



HAL
open science

Plasmonique classique et quantique sous pointe optique par microscopie en champ proche

Martin Berthel

► **To cite this version:**

Martin Berthel. Plasmonique classique et quantique sous pointe optique par microscopie en champ proche. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAY001 . tel-01303740

HAL Id: tel-01303740

<https://theses.hal.science/tel-01303740>

Submitted on 18 Apr 2016

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **PHYSIQUE / NANOPHYSIQUE**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Martin BERTHEL

Thèse dirigée par **Serge HUANT** et
Co-encadrée par **Aurélien DREZET**

préparée au sein de l'**Institut Néel (CNRS)**
dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

Plasmonique classique et quantique sous pointe optique par microscopie en champ proche

Thèse soutenue publiquement le **vendredi 4 mars 2016**,
devant le jury composé de :

Dr Christian GIRARD

Directeur de recherche, CEMES Toulouse, Rapporteur et Président du jury

Dr Yannick DE WILDE

Directeur de recherche, Institut Langevin Paris, Rapporteur

Dr Éric LE MOAL

Chargé de recherche, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay,
Examineur

Dr David FERRAND

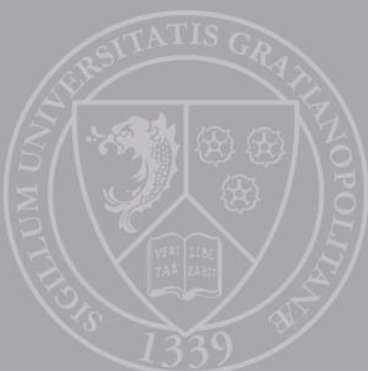
Maître de conférences, Université Grenoble Alpes, Examineur

Dr Serge HUANT

Directeur de recherche, Institut Néel Grenoble, Co-directeur de thèse

Dr Aurélien DREZET

Chargé de recherche, Institut Néel Grenoble, Co-directeur de thèse



Remerciements

Ce manuscrit présente une synthèse de trois années de travail de thèse, réalisées au sein de l'Institut Néel (CNRS). Pour cela, je tiens à remercier Alain Schuhl qui m'y a accueilli, ainsi que Étienne Bustarret, qui a pris la relève à la direction.

Je remercie sincèrement Christian Girard que me fit l'honneur de présider le jury lors de ma soutenance de thèse. Je remercie ce même Christian et Yannick de Wilde d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse, en étudiant en profondeur le contenu de ce manuscrit. Mes remerciements vont également à Éric Le Moal et David Ferrand pour leur présence à ma soutenance, ainsi que pour leur juste jugement et la pertinence de leurs remarques.

Ma gratitude est, en particulier, destinée à mes co-directeurs de thèse, Serge Huant et Aurélien Drezet. Ils m'ont accueilli très chaleureusement dans l'équipe Champ Proche (depuis refondée et re-baptisée Nano-Optique et Force) pour me proposer la réalisation d'un travail expérimental et théorique aussi stimulant qu'intéressant. Serge, maintenant directeur du département PLUM (Physique Lumière et Matière) de l'Institut Néel, a toujours veillé à ce que mon projet se déroule dans les meilleures conditions possibles, au travers des visites presque quotidiennes malgré son emploi du temps très chargé. Aurélien, maintenant responsable de l'équipe NOF, a toujours su, du point de vue scientifique, me redonner la motivation et l'enthousiasme lors des moments difficiles, simplement en me transmettant la passion qu'il a de la physique, et de la plasmonique notamment. Son engouement pour le projet expérimental et ses résultats potentiels, étant contagieux, m'a permis, à de nombreuses reprises, de relever la tête lorsqu'il le fallait. Mes deux directeurs, de manière très différente, ont été des soutiens essentiels durant ces trois années, mais m'ont également nourri de leur savoir scientifique inépuisable. Pour tout cela, je les remercie beaucoup. Je remercie dans le même temps Oriane Mollet, qui m'a précédé sur le montage expérimental, a su m'apporter le savoir nécessaire pour continuer l'utilisation du microscope de manière autonome, malgré le peu de temps de recouvrement de nos projets respectifs. Elle a su m'apporter toutes les techniques expérimentales, ainsi que les bases théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Au laboratoire, nous avons la chance d'avoir à notre disposition différents pôles techniques. En premier lieu, je tenais à remercier le pôle Nanofab, dirigé par Thierry Fournier durant la majeure partie de ma thèse, notamment au travers de Jean-François Motte, qui depuis dirige le pôle. Jeff, doucement remplacé par Gwennaëlle Julie à l'élaboration des pointes optiques, mêlant efficacité redoutable et humeur toujours enjouée, a véritablement permis aux expériences de champ proche, notamment, de n'être jamais perturbées par un problème technique, donc un grand merci à toi. L'une des pierres angulaires de mon projet étant l'utilisation de centres colorés dans des nanodiamants, je remercie donc Géraldine Dantelle et Thierry Gacoin, du LPN, pour la synthèse de ces nano-cristaux. Géraldine, arrivée au laboratoire durant ma thèse, a toujours été disponible pour répondre à mes interrogations concernant les nanodiamants et leur synthèse. Je remercie également le pôle électronique, par le biais de Sylvain Dumont et Olivier Exshaw, et le pôle informatique, au travers de Julien Michel et Patrick Belmain, pour leur gentillesse et leur disponibilité au moindre besoin exprimé.

Durant mon projet, j'ai eu la chance, par les collaborations de mes directeurs, de travailler sur des sujets un peu plus éloignés par rapport au contenu de ce manuscrit, avec deux chercheurs venus apporter leur projet scientifique et désirant profiter des capacités du microscope du laboratoire. J'ai donc pu travailler avec Aurélien Cuche, du CEMES, prédécesseur de Oriane Mollet, sur des nanostructures métalliques balayées avec une sonde active. Je remercie donc Aurélien C. de m'avoir apporté son savoir faire et ses connaissances, durant cette campagne de mesures, et de m'avoir intégré à ce projet très intéressant qui débouchera, on l'espère, sur une belle publication. J'ai également pu travailler avec Makoto Naruse, chercheur japonais du NICT à Tokyo, sur l'utilisation de la fluorescence quantique du centre NV appliquée à des expériences complexes de prise de décision et de théorie des jeux. Je suis également ravi d'avoir été intégré à ce projet qui a déjà porté ses fruits, et qui continuera. Je remercie également l'équipe de l'UTT de Troyes, au travers de Sylvain Blaize notamment, avec qui nous avons pu réfléchir, par le biais de réunions ANR et de contacts récurrents, à une application pratique du microscope en champ proche et de la sonde active. J'espère fortement que ce projet pour aboutir à un joli résultat.

Enfin, pour terminer sur l'aspect scientifique, j'aimerais remercier toutes les personnes que j'ai pu croiser au fil de ma thèse, collègues doctorants, stagiaires ou chercheurs permanents. En particulier, je remercie Eleanor Kettleborough, Felix Outlaw, Christophe Lardon, Camille Chartrand et Aline Pham, que j'ai pu encadrer pendant ma thèse, et qui ont été d'un soutien expérimental remarquable. Je remercie Aline, nouvellement doctorante, et Quanbo Jiang, mon voisin de salle de manip' et de projet plasmonique, pour ces discussions scientifiques, ou footballistiques, et pour l'entre-aide qui a été de mise durant ces trois ans. Merci également à Logi et Jean-Baptiste qui ont été mes alliés thésards les plus importants, et qui ont chacun depuis suivi leur route. Merci aussi aux membres de l'équipe NOF, avec qui les échanges scientifiques et extra-scientifiques ont toujours été enrichissants. Je me dois également de remercier Sabine Gadaal et Florence Pois, pour les questions administratives, et Nathalie Alfred et Mathilde Mauro, pour la gestion financière, et les nombreux problèmes qu'il aura fallu résoudre.

Enfin, je vous remercie, vous mes amis, mes proches, qui êtes venus assister à ma soutenance, de loin ou de moins loin. Vous vouliez une liste, alors la voici (par ordre alphabétique, comme ça pas de jaloux). Merci à : Adrien, Anicet, Antoine, Bleuenn, Castou, Étienne TB, Eve-Marie, Jessica, Louison, Marcus, Matt, Mélanie, Pi peu, Pij, Servane. Je n'oublie évidemment pas ceux qui n'ont pas pu venir...Fiaux, Roland, Juliette, Julie, Tanguy, Tiphaine, Fab, Guillaume, et tous les INSALIENS (Maros X). Votre présence a été, durant la soutenance ou pendant ma thèse, d'un grand soutien pour moi, donc un grand merci à vous. Merci à ma famille, mon papa, ma maman et mes soeurs, (et Christine) qui ont toujours été là, et qui le seront toujours. Merci beaucoup de vous être déplacé pour le grand jour, (sauf ma petite soeur, à qui je pardonne). Merci également à Myriam et Sébastien pour leur présence et leur participation aux victuailles post-soutenance.

Enfin, merci à toi, ma Lulu d'amour, qui a su être une épaule, une oreille attentive, et un coeur plein d'amour et de soutien dont j'ai pu avoir besoin. Merci de ta patience et de ta générosité. Je t'aime.

Ce manuscrit est dédié à Yannick Sonnefraud, que j'ai eu la chance de connaître et d'apprécier. Les quelques mois passés à ses côtés m'ont suffi à me faire une idée de ses grandes qualités, tant humaines que scientifiques. Merci à toi.

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	1
1 Le centre coloré NV dans le diamant : un émetteur quantique	5
1.1 Concepts de l'optique quantique	6
1.1.1 Statistique de photons	7
1.1.2 Fonction de corrélation	9
1.1.3 Fonction $g^{(2)}$ et statistique de photons	14
1.1.4 Mesure de fonction $g^{(2)}(\tau)$ et système à deux niveaux	15
1.1.5 Différentes sources quantiques	18
1.2 Les centres NV dans le diamant	19
1.2.1 Synthèse	20
1.2.2 Caractéristiques spectrales et temporelles	21
1.2.3 Corrections des courbes mesurées par montage HBT	23
1.2.4 Modèle à 3 niveaux électroniques	28
1.2.5 Photochromisme	32
1.3 Photophysique du centre NV	35
1.3.1 Mesures de fonctions $g^{(2)}(\tau)$ à différentes puissances d'excitation	35
1.3.2 Extraction des paramètres photophysiques k_{ij}	37
2 Les plasmons de surface	47
2.1 Le champ proche optique	48
2.1.1 Réflexion et transmission d'un champ à une interface	50
2.1.2 Réflexion totale interne : champs évanescents	53
2.1.3 Représentation spectrale angulaire	54
2.2 Propriétés optiques des métaux nobles	57
2.2.1 Modèle de Drude-Sommerfeld	57
2.2.2 Transitions inter-bandes	57
2.3 Plasmons aux interfaces métal-diélectrique	59
2.3.1 Cas d'une interface unique	59
2.3.2 Cas d'une double interface	64
2.3.3 Particules métalliques	67
2.4 Modes d'excitation	68
2.5 Modes d'observation	70
3 Instrumentation	73
3.1 Microscopie et limite de diffraction	74
3.2 Microscope confocal	76
3.2.1 Dispositif expérimental	76

3.2.2	Imagerie des centres NV	79
3.2.3	Imagerie de structures métalliques	81
3.3	Microscope optique en champ proche	83
3.3.1	Fabrication des pointes optiques	84
3.3.2	Balayage en champ proche	85
3.3.3	Imagerie et topographie	88
3.3.4	Élaboration d'une sonde active	90
3.4	Microscope à fuites radiatives	95
3.4.1	Plan de Fourier	95
3.4.2	Imagerie des plasmons	96
3.5	Corrélateur spatial	100
3.5.1	Dispositif expérimental	100
3.5.2	Calibration des portes-fibre motorisés	102
4	Plasmonique classique et quantique	105
4.1	Aberrations optiques dans l'imagerie des plasmons de surface	106
4.1.1	L'imagerie cohérente à travers un objectif à grande ouverture numérique	107
4.1.2	LRM et aberrations	109
4.2	Couplage à travers différentes structures gravées dans l'or	118
4.2.1	Figures d'interférences dans le plan de Fourier	118
4.2.2	Cavités plasmoniques	122
4.3	Corrélation spatiale	127
4.3.1	Principe de l'expérience	128
4.3.2	Résultats	129
4.4	Densité locale d'états (LDOS) plasmonique	133
4.4.1	Théorie et principe de la mesure	134
4.4.2	Mise en évidence d'un point chaud pour une structure para- bolique par mesure de LDOS plasmonique partielle	136
4.4.3	Mesures de LDOS plasmonique sur diverses structures	138
4.4.4	LDOS plasmonique quantique	139
	Conclusions et perspectives	141
	Annexe A Démonstration de la formule du $g^{(2)}(\tau)$ pour N émetteurs quantiques incluant du bruit	145
	Annexe B La pointe à ouverture : dipôle vertical, dipôle horizontal ?	147
	Bibliographie	149

Introduction

Dans un métal et à sa surface, les électrons libres décrits par le modèle de Drude forment un *plasma*. Ce gaz d'électrons, par différents moyens, est susceptible d'osciller longitudinalement au travers de sa densité de charge, ce qui crée un champ électromagnétique. À l'intérieur du métal, la quantification du plasma est appelée *plasmon de volume*. À la surface, l'interface avec un milieu diélectrique tel que l'air ou le verre peut accueillir des *plasmons de surface*, associés à un champ électromagnétique ayant des composantes longitudinale et transverse dans la direction de propagation [1]. Il est possible de les exciter de manière électronique [2] ou par des ondes électromagnétiques [3]. Ces plasmons sont évanescents dans les directions perpendiculaires à l'interface, et possèdent une longueur de propagation de quelques dizaines de μm le long de celle-ci.

Les applications envisageables de cet objet quantique sont déjà très nombreuses. Par exemple, dans le domaine de la biologie, les plasmons étant très sensibles à l'état électromagnétique de la surface sur laquelle ils sont confinés, il est dès lors tout à fait possible de les utiliser pour observer l'efficacité d'accroche de certaines molécules à des anticorps [4]. Ou encore, les plasmons peuvent être utilisés pour améliorer l'efficacité d'émission d'un fluorophore [5], puisque ces modes de surface sont capables d'augmenter considérablement le champ électromagnétique de manière locale. Enfin, et c'est ce qui nous intéressera en général dans ce manuscrit, les plasmons de surface peuvent propager un signal lumineux à deux dimensions, sur le modèle des cartes micro-électroniques, et à des régimes spatiaux sub-longueurs d'onde [6].

En effet, l'une des applications phares des plasmons est leur utilisation dans le transfert et le traitement de l'information. Aujourd'hui, la lumière est un vecteur de transmission largement utilisé à grande échelle, *via* l'utilisation des fibres optiques dans le domaine proche infrarouge. Par contre, la manipulation des données à échelle nanométrique est le plus souvent faite de manière électronique, au sein des microprocesseurs composant tous nos appareils électroniques. Cependant, les technologies de micro-nano-électroniques font déjà face à des limites en terme de miniaturisation, de pertes électriques (qui causent des températures de travail très élevées) ou de bande passante. L'utilisation de la lumière paraît alors une alternative puissante.

Une des principales limitations de la lumière comme vecteur d'information à petite échelle est la limite de diffraction, qui empêche d'accéder au domaine sub-longueur d'onde. C'est dans ce cadre que la plasmonique de surface entre en jeu. En effet, le développement croissant de dispositifs à deux dimensions uniquement plasmoniques, comme des portes logiques ou des commutateurs [7], ouvre la voie à des échanges et transferts d'informations qui seraient purement optiques. De plus, excités de manière quantique, les plasmons conservent les propriétés quantiques de

la lumière, ce qui permettrait de les utiliser dans le cadre de protocoles de cryptage démontrés comme étant théoriquement inviolable. [8, 9].

Avant d'arriver à ces applications qui paraissent pour le moment très lointaines, il faut étudier, de manière fondamentale et pratique, le comportement et la physique des plasmons dans les domaines classique et quantique. Pour ce faire, durant mon projet, j'ai utilisé un microscope optique en champ proche (SNOM), couplé avec un système d'imagerie de plasmons, le microscope à fuites radiatives (LRM). Le SNOM est composé d'une pointe optique qui confine la lumière et qui est approchée à des distances nanométriques d'échantillons donnés. Il permet donc, entre autres, de pouvoir exciter des plasmons, et la méthode LRM permet de les imager. Ces outils combinés à l'utilisation de centres colorés azote-lacune (NV) dans des nanocristaux de diamant, qui sont des émetteurs quantiques, permettent de travailler dans le domaine de la plasmonique quantique.

Le manuscrit, présentant de manière (presque) exhaustive les travaux effectués durant ma thèse, sera articulé autour de quatre chapitres :

1. **Le centre coloré NV dans le diamant** Dans ce premier chapitre, je présenterai l'émetteur quantique largement utilisé pendant ma thèse, le centre coloré NV, présent dans le diamant. Après avoir introduit les concepts théoriques de l'optique quantique, notamment avec la notion de fonction de corrélation, je ferai une description du centre NV, allant de ses caractéristiques spectrales et temporelles jusqu'à la modélisation de sa photo-dynamique. Je décrirai ensuite comment extraire les paramètres de ce modèle à partir de données expérimentales, et présenterai une étude expérimentale que j'ai réalisée sur l'évolution photo-physique des centres NV en fonction du régime d'excitation.
2. **Les plasmons de surface** Ce deuxième chapitre sera consacré aux plasmons de surface. En commençant par une présentation de concepts physiques tels que le champ proche optique et ou la représentation spectrale angulaire, j'introduirai mathématiquement les plasmons en partant du modèle de Drude de la réponse optique des métaux nobles. Un modèle théorique du plasmon sera comparé à des données expérimentales (tirées de [10]). Je parlerai enfin, de manière plus pratique, des différentes manières dont il est possible d'exciter et d'observer les plasmons de surface.
3. **Instrumentation** Le troisième chapitre est dédié à la présentation de l'instrumentation utilisée durant mon projet. Après une rapide description théorique de la microscopie optique, j'exposerai l'utilisation de base du microscope, à savoir le mode confocal. Nous verrons que c'est une méthode très simple et efficace pour imager, avec une bonne résolution, les centres NV ou des structures métalliques nanométriques. Ensuite, j'aborderai le cas du SNOM, de la

fabrication des pointes optiques à l'élaboration d'une sonde active. Je présenterai ensuite le système servant à imager les plasmons, la LRM, avant de finir avec un montage de corrélateur spatial.

4. **Plasmonique classique et quantique** Ce quatrième et dernier chapitre est consacré à mes résultats obtenus en plasmonique classique et quantique. La première partie présente une étude théorique et expérimentale complète du dispositif d'imagerie des plasmons et des aberrations géométriques qui peuvent survenir dans certains cas. Ensuite, je proposerai des premiers résultats du couplage des plasmons avec différentes nano-structures gravées dans le métal, dans les modes de diffraction et LRM, et dans les régimes classique et quantique. Par la suite, j'exposerai des mesures de corrélation spatio-temporelle de plasmons de surface excités par des centres NV réalisées grâce à un montage expérimental dédié. Enfin, je terminerai le chapitre par des premières mesures de densité locale d'états plasmonique partielle, reprenant le système expérimental du corrélateur spatial, en le couplant avec le balayage de structures telles que des miroirs paraboliques.

Le centre coloré NV dans le diamant : un émetteur quantique

Abstract : In this first part, several basic concepts of quantum optics are introduced : the photon statistics of a light beam is considered and is brought into direct relation with the second order correlation function. It is shown that a particular source showing a photon antibunching has a sub-poissonian statistics. Then, a general introduction to the nitrogen-vacancy center (NV) in diamond is followed by a detailed study of the NV center photodynamics, specifically showing the increase of the spontaneous decay rate with the excitation power [11].

Résumé : Dans cette première partie sont introduits plusieurs concepts de base d'optique quantique : la statistique de photons d'un faisceau lumineux est étudiée et est mise en relation directe avec la fonction de corrélation du second ordre. Il est notamment montré qu'une source montrant un dégroupement de photons possède une statistique sous-poissonienne. Ensuite, une introduction générale sur le centre NV (*nitrogen-vacancy* : azote-lacune) dans le diamant laisse place à une étude détaillée de la photo-dynamique du centre NV, démontrant spécifiquement l'augmentation avec la puissance d'excitation du taux d'émission spontanée [11].

Sommaire

1.1 Concepts de l'optique quantique	6
1.1.1 Statistique de photons	7
1.1.2 Fonction de corrélation	9
1.1.3 Fonction $g^{(2)}$ et statistique de photons	14
1.1.4 Mesure de fonction $g^{(2)}(\tau)$ et système à deux niveaux	15
1.1.5 Différentes sources quantiques	18
1.2 Les centres NV dans le diamant	19
1.2.1 Synthèse	20
1.2.2 Caractéristiques spectrales et temporelles	21
1.2.3 Corrections des courbes mesurées par montage HBT	23
1.2.4 Modèle à 3 niveaux électroniques	28
1.2.5 Photochromisme	32
1.3 Photophysique du centre NV	35
1.3.1 Mesures de fonctions $g^{(2)}(\tau)$ à différentes puissances d'excitation	35
1.3.2 Extraction des paramètres photophysiques k_{ij}	37

Dans ce premier chapitre, nous allons étudier et caractériser l'émetteur fluorescent utilisé expérimentalement dans le cadre de cette thèse, à savoir le centre NV. C'est un centre coloré présent naturellement dans le diamant : NV signifie, en anglais, *nitrogen-vacancy*, il s'agit donc de l'union d'un atome d'azote et d'une lacune

au sein de la matrice d'atomes de carbone [12]. Ce centre coloré, en plus d'avoir des propriétés très intéressantes en matière de magnétométrie, comme le temps de cohérence de son spin [13], est un émetteur quantique, c'est à dire qu'il émet un rayonnement photon par photon. Dans cette perspective, ce chapitre reviendra dans une premier temps sur les concepts de base de l'optique quantique, donc l'étude de la lumière comme flux quantique, composé de particules individuelles et distinctes. Puis nous introduirons le centre NV en présentant ses caractéristiques principales et les avantages qu'il présente, dans le domaine optique, par rapport à d'autres émetteurs du même genre (comme les molécules ou les boîtes quantiques). En troisième sous-partie sera présentée l'étude que j'ai menée sur la dynamique interne du centre NV dont le but sera d'en déterminer les paramètres photo-physiques intrinsèques.

1.1 Concepts de l'optique quantique

Entre la fin du XVII^e siècle et le début du XVIII^e siècle, un débat houleux anima la communauté scientifique concernant la nature physique de la lumière. D'un côté, Christian Huygens établit une théorie complète de la lumière en tant que phénomène ondulatoire [14], composé d'onde lumineuses pouvant interférer entre elles, comme le démontrera Thomas Young. Quelques années plus tard, Isaac Newton, contemporain de Huygens, éclipsa la théorie de ce dernier en proposant une définition corpusculaire de la lumière : selon Newton, la lumière se déplace dans sous forme de grains lumineux [15]. Il parvint à expliquer, non sans complications, les différents phénomènes connus à l'époque, comme la réflexion contre un miroir ou la réfraction à travers un prisme. Cette représentation fut acceptée par la majorité pendant un siècle, la notoriété et le prestige de Newton l'ayant aidé à imposer sa vision.

Cependant, le début du XIX^e siècle et les expériences de diffraction et d'interférences de Thomas Young [16] et la théorie d'Augustin Fresnel [17] mettent en lumière le caractère ondulatoire cher à Huygens, et le consensus se fera peu à peu autour de cette théorie, approuvée par d'autres expériences et modèles théoriques, comme la description électromagnétique de la lumière par James Clerk Maxwell [18].

Il faudra attendre le début du XX^e siècle et les travaux de Max Planck sur la quantification du rayonnement [19] pour remettre en cause cette vision. Les travaux postérieurs d'Albert Einstein et son effet photoélectrique [20], et de Louis de Broglie [21] notamment, ont prouvé que non seulement la lumière est bien composée de grains lumineux, que Einstein appellera *quanta de lumière* (et qui seront rebaptisés plus tard, en 1926 par Gilbert Lewis, *photons*), mais également que ces grains se comportent comme des ondes dans certaines situations. Cette dualité onde-particule, maintenant démontrée et observée, a, d'une certaine façon, rendu obsolète le débat historique ayant eu lieu trois siècles plus tôt et donné finalement raison aux deux protagonistes.

En 1930, le physicien britannique Paul Dirac formule, dans son ouvrage *Les Principes de la mécanique quantique* [22], une théorie quantique de la lumière ma-

thématiquement cohérente et reposant notamment sur les idées de Erwin Schrödinger et Werner Heisenberg. Il a en effet apporté un nouveau formalisme simplifiant considérablement la description quantique du champ et de la matière.

Le développement du Laser dans les années 1960 [23] dynamisa à nouveau le thème de l'optique quantique. En 1963, Roy J. Glauber établit une théorie de la photo-détection [24] et discuta intensivement de la cohérence et de la corrélation de la lumière. Plus tard, Leonard Mandel commence à s'intéresser à la statistique d'un faisceau lumineux qui serait émis par un système quantique [25]. J'ai choisi ici d'aborder le sujet de l'optique quantique par le biais de la statistique de photons.

1.1.1 Statistique de photons

Imaginons un faisceau lumineux quelconque [26] pris à un certain instant t , que l'on subdivise en un certain nombre de sections d'une longueur L , comme montré sur la figure 1.1. Dans chacun de ces tronçons se trouveront en moyenne \bar{n} photons, si l'on considère l'intensité moyenne I de ce faisceau constante et qu'elle inclut de légères variations spatiales notées $\Delta I(x)$. Nous avons donc :

$$I(x) = I + \Delta I(x), \quad (1.1)$$

ce qui, si l'on parle en terme de nombre de photons n , peut être écrit sous la forme

$$n_m = \bar{n} + \Delta n_m. \quad (1.2)$$

n_m représente le nombre de photons dans le tronçon m , \bar{n} la moyenne du nombre de photons dans chaque tronçon et Δn_m la déviation par rapport à la moyenne dans le tronçon m . En utilisant ce formalisme pour un grand nombre de sections dans un histogramme, nous pouvons obtenir la distribution de probabilités du nombre de photons se trouvant dans une section autour de la moyenne \bar{n} . De cette distribution nous pouvons déduire l'écart type $\Delta n = \sqrt{n^2 - \bar{n}^2}$. La valeur de cet écart type par rapport à la moyenne nous permet de classer la lumière selon sa distribution : les distributions poissonniennes, sous-poissonniennes et super-poissonniennes. Ces catégories respectent les rapports suivants entre \bar{n} et Δn :

- distribution sous-poissonnienne : $\sqrt{\bar{n}} > \Delta n$;
- distribution poissonnienne : $\sqrt{\bar{n}} = \Delta n$;
- distribution super-poissonnienne : $\sqrt{\bar{n}} < \Delta n$.

La distribution poissonnienne peut être attribuée au cas classique d'un faisceau lumineux qui serait parfaitement cohérent, avec un temps de cohérence supposé infini, le laser étant un exemple proche de cet idéal [27]. Dans ce cas, la probabilité $P(n)$ de trouver n photons dans chaque section dont la longueur tendrait vers 0 est la suivante :

$$P(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}}. \quad (1.3)$$

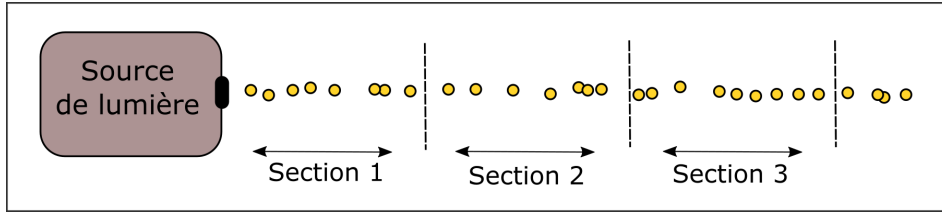


FIGURE 1.1 – Illustration d’un faisceau lumineux composé de particules émises par une source quelconque, divisé en différentes sections de même longueur.

Cela correspond à une distribution de Poisson, bien connue en statistiques. Un laser, même très atténué, possède toujours une distribution poissonnienne. De ce fait, si l’on applique l’équation (1.3), on remarque que $P(0) = e^{-\bar{n}}$, $P(1) = \bar{n}e^{-\bar{n}}$ et $P(2) = \bar{n}^2 e^{-\bar{n}}/2$. La puissance du laser peut définir le nombre moyen \bar{n} .

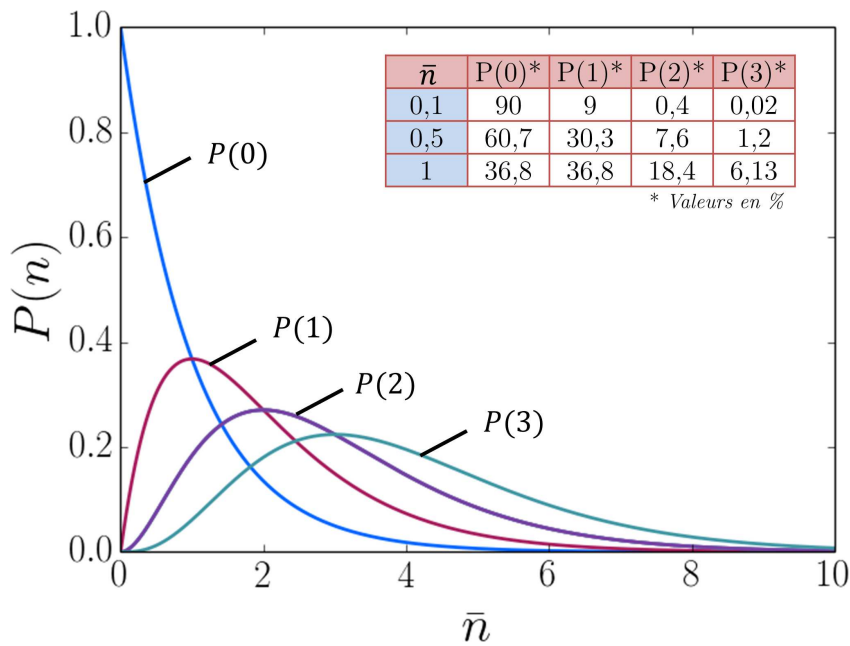


FIGURE 1.2 – Probabilité $P(n)$ d’obtenir $n = \{0, 3\}$ photons selon la loi de Poisson (1.3), en fonction de la moyenne \bar{n} . Encart : valeurs de $P(n)$ pour des moyennes \bar{n} de 0.1, 0.5 et 1.

Nous avons tracé sur la figure 1.2 les valeurs des probabilités de trouver 0 à 3 photons en fonction de la moyenne \bar{n} définie ci-dessus. Dans l’encart de la figure, nous avons mis en avant quelques valeurs qui montrent bien le problème du laser atténué. On voit que plus la valeur moyenne est faible, donc moins la puissance est élevée, plus la probabilité de trouver 0 photon augmente et plus celle d’en trouver 1 ou plus diminue. Cependant, on voit que par exemple pour $\bar{n} = 0.1$, la probabilité

de trouver deux photons est de 0.4%. Nous pouvons ajouter que, avec une moyenne $\bar{n} = 1$, la probabilité $P(2)$ monte à 18.4%. Ceci ne constitue donc pas une réelle source quantique car tant que $\bar{n} \geq 0$, la probabilité d'obtenir 2 photons ou plus n'est pas nulle. En fait, le rapport $P(2)/P(1) = \bar{n}/2$ tend vers 0 si l'on baisse l'intensité, mais dans ce cas $P(1)$ tend également vers 0 car $P(0)$ tend vers 1.

Le cas super-poissonien a également son équivalent en optique classique, qui correspond à la lumière partiellement cohérente, ou que l'on peut appeler également *lumière chaotique*. Une telle lumière est produite, par exemple, par les lampes à décharge, dans lesquelles le nombre d'atomes produisant la lumière est tellement important que les fluctuations de l'intensité au cours du temps sont très élevées, ce qui leur confère un temps de cohérence fini [28].

Enfin, la distribution sous-poissonienne n'a pas d'équivalent classique. Elle implique une distribution du nombre de photons beaucoup plus fine que dans le cas poissonien. C'est un phénomène purement quantique [25] dans lequel chaque section, comme défini précédemment, devrait contenir typiquement le même nombre de photons. C'est ce type de lumière qui nous intéressera tout au long de ce manuscrit, puisqu'il implique d'utiliser une source de photons uniques. Nous verrons plus loin que, concrètement, la mesure expérimentale de la statistique de photons d'une source lumineuse implique l'utilisation de compteurs de photons (photodiodes à avalanche par exemple) et d'un montage qui entraîne forcément des pertes et donc une dégradation de la statistique [29]. Ceci fait qu'une source intrinsèquement sous-poissonienne donnera une distribution qui tend à être poissonnienne lors de la mesure.

La lumière sous-poissonienne est très souvent associée au phénomène appelé *antibunching* en anglais, ou *dégrouperement de photons* [30], mesuré à l'aide de la fonction de corrélation du 2^{ème} ordre.

1.1.2 Fonction de corrélation

Fonction de corrélation du 1^{er} ordre

Avant de présenter la fonction de corrélation du 2nd ordre, il paraît nécessaire d'introduire la fonction de corrélation du 1^{er} ordre, notée $g^{(1)}(\tau)$ [24]. Elle est appelée ainsi car elle met en lumière les propriétés du champ électrique à la puissance 1, contrairement à la fonction $g^{(2)}(\tau)$ qui, comme nous le verrons, est basée sur le champ électrique élevé à la puissance 2, donc sur l'amplitude. Cette fonction permet en particulier d'expliquer les interférences d'une onde avec elle-même. De manière très générale, et en se plaçant dans le régime stationnaire, la fonction $g^{(1)}$ est définie par :

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle}{\langle |E(t)|^2 \rangle}, \quad (1.4)$$

où $E(t)$ et $E^*(t)$ représentent respectivement le champ électrique et son complexe conjugué, et le symbole $\langle \dots \rangle$ indique une moyenne temporelle sur un intervalle de temps T :

$$\langle E^*(t)E(t+\tau) \rangle = \frac{1}{T} \int_T E^*(t)E(t+\tau) dt. \quad (1.5)$$

On remarque que si l'on se place à délai nul $\tau = 0$, on obtient :

$$g^{(1)}(0) = \frac{\langle E^*(t)E(t) \rangle}{\langle |E(t)|^2 \rangle} = 1. \quad (1.6)$$

Cette fonction caractéristique de la lumière rend compte de la cohérence de celle-ci, et est intimement liée à la cohérence temporelle τ_c [31]. Cette quantité propre à chaque source de lumière décrit le temps qu'il faudra pour que l'on ne puisse plus connaître la phase de l'onde à une position donnée. Par exemple, prenons la phase d'une onde à la position z et aux temps t_1 et $t_2 > t_1$, si $|t_2 - t_1| \ll \tau_c$, on pourra prédire la phase à t_2 avec un très haut degré de certitude. Au contraire, lorsque $|t_2 - t_1| \gg \tau_c$, ce degré de certitude sera très faible. En fait, le temps de cohérence est inversement proportionnel à la largeur spectrale de la source lumineuse :

$$\tau_c \propto 1/\Delta\omega. \quad (1.7)$$

De plus, on peut démontrer que pour un champ quasi monochromatique de fréquence centrale ω_0 variant dans le temps de cette manière :

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega_0 t} e^{i\phi(t)}, \quad (1.8)$$

où $\phi(t)$ représente les variations de la phase dans le temps, la fonction de corrélation du 1^{er} ordre peut être définie par [26] :

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-i\omega_0 \tau} K(\tau/\tau_c). \quad (1.9)$$

$K(\tau/\tau_c)$ est une fonction dépendant de la forme du spectre. Dans le cas extrême d'un faisceau qui serait parfaitement monochromatique, donc avec un temps de cohérence infini, on voit que $|g^{(1)}(\tau)| = 1$ pour tout τ [24]. À l'opposé, une source totalement incohérente possède un $g^{(1)}(\tau)$ nul. Entre ces deux cas limites, une source possédant un temps de cohérence fini et non nul, une source chaotique par exemple, verrait sa fonction $g^{(1)}(\tau)$ décroître de 1 vers 0, la vitesse de cette décroissance étant donnée par la valeur caractéristique τ_c .

On voit qu'il est possible, avec cette fonction, de classer les lumières en différents types, en fonction de leur cohérence. Ce classement peut-être directement relié avec celui établi en section 1.1.1 : une lumière incohérente ou chaotique possède une distribution super-poissonienne et une lumière cohérente possède une distribution poissonienne. On voit cependant qu'il n'y a pas de manière de discriminer une source quantique sous-poissonienne d'une source cohérente avec la fonction $g^{(1)}(\tau)$. De ce fait, nous allons utiliser la fonction de corrélation du 2nd ordre.

Fonction de corrélation du 2nd ordre

Comme dit précédemment, cette fonction est basée sur la deuxième puissance du champ électrique, à savoir l'intensité : $|E(t)|^2 = I(t)$ [32]. Si l'on appréhende dans un premier temps la fonction $g^{(2)}(\tau)$ de manière classique, on peut la définir comme suit, par analogie avec la définition donnée à $g^{(1)}(\tau)$ dans l'équation (1.4) [24] :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau)E(t) \rangle}{\langle E^*(t)E(t) \rangle \langle E^*(t+\tau)E(t+\tau) \rangle} = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle}. \quad (1.10)$$

De cette formule peuvent être tirées deux inégalités fondamentales valables dans le domaine classique. L'inégalité de Cauchy-Schwartz [33] implique $\langle I(t)I(t+\tau) \rangle \leq \langle I^2(t) \rangle$. Cela nous donne donc ces deux inégalités :

$$g^{(2)}(0) \geq 1, \quad (1.11)$$

$$g^{(2)}(0) \geq g^{(2)}(\tau). \quad (1.12)$$

Maintenant, lorsque l'on pense l'intensité d'un champ de manière quantique, la définition du $g^{(2)}$ est à revoir. L'étude d'un champ quantifié en nombre de photons n implique de coupler le champ lui-même avec le système de photo-détection [25]. En effet, on peut poser le problème simplement. Soit un champ composé de n photons. Si un photon est détecté, le champ ne compte plus que $n - 1$ photons, et donc le produit $\langle I(t)I(t+\tau) \rangle$ peut être vu de manière quantique comme la moyenne de $n(n-1)$. Pour trouver une formule quantique du $g^{(2)}$ convenable, il faut revenir à la définition du champ électrique, qui maintenant est un opérateur quantique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, qui donne :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}^{(+)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} (\mathcal{E}_{\alpha}(\mathbf{r})a_{\alpha}(t) + \mathcal{E}_{\alpha}^*(\mathbf{r})a_{\alpha}^{\dagger}(t))\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{2}}. \quad (1.13)$$

Nous avons séparé le champ total entre les fréquences négatives et positives, puis découpé en une somme discrète de modes α , $\mathcal{E}_{\alpha}(\mathbf{r})$ et ω_{α} correspondant à la forme spatiale et à la fréquence du mode α , respectivement. Les opérateurs a^{\dagger} et a sont les opérateurs de création et d'annihilation [34]. Le produit entre ces deux quantités donne l'opérateur "nombre de photons" n :

$$\langle a^{\dagger}a \rangle = n. \quad (1.14)$$

a^{\dagger} fait passer le système d'un état quantique $|n\rangle$ à l'état $|n+1\rangle$ et a fait passer l'état $|n\rangle$ à $|n-1\rangle$, $|n\rangle$ étant appelé état de Fock à N photons. Si l'on injecte cette nouvelle définition quantique du champ dans l'équation (1.10), et que l'on prend en compte la théorie de la photo-détection développée par Glauber [24], on obtient, après quelques manipulations :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \mathbf{E}^{(-)}(t) \mathbf{E}^{(-)}(t + \tau) \mathbf{E}^{(+)}(t + \tau) \mathbf{E}^{(+)}(t) \rangle}{\langle \mathbf{E}^{(-)}(t) \mathbf{E}^{(+)}(t) \rangle \langle \mathbf{E}^{(-)}(t + \tau) \mathbf{E}^{(+)}(t + \tau) \rangle}. \quad (1.15)$$

En remplaçant les opérateurs champ par les opérateurs création et annihilation, et si l'on se place dans la configuration monomode, tous les termes de l'équation (1.18) s'annulent sauf les opérateurs dépendant du temps et l'on obtient :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle a^\dagger(t) a^\dagger(t + \tau) a(t + \tau) a(t) \rangle}{\langle a^\dagger(t) a(t) \rangle^2}. \quad (1.16)$$

En particulier, à délai τ nul, et à temps t nul (régime stationnaire) on a :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle a^\dagger a^\dagger a a \rangle}{\langle a^\dagger a \rangle^2} = \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} \quad (1.17)$$

On retrouve bien le terme moyen $\langle n(n-1) \rangle$ que nous avons anticipé ci dessus pour le passage à la formulation quantique.

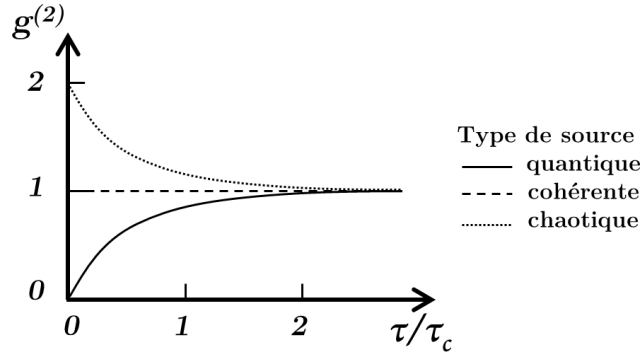


FIGURE 1.3 – Fonction de corrélation du second ordre, pour différentes sources, supposées avoir le même temps de cohérence τ_c .

L'équation (1.16) est plus générale que l'équation (1.10) car elle s'applique à la fois aux descriptions classiques et quantiques du champ. La fonction $g^{(2)}$ peut être interprétée simplement par le fait qu'elle donne la probabilité que deux photons du champ soient détectés à deux instants séparés par un intervalle τ . Plus précisément :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{P(t + \tau|t)}{P(t)} = \frac{P(\tau|0)}{P(0)}. \quad (1.18)$$

où $P(t + \tau|t)$ est la probabilité conditionnelle de détecter un photon à l'instant $t + \tau$ sachant qu'un photon a été détecté à l'instant t . Puisque nous sommes en régime

stationnaire, cette probabilité est égale à $P(\tau|0)$.

On peut alors présumer que quelque soit le champ étudié, sa fonction $g^{(2)}$ tendra vers 1 pour des τ suffisamment grands. Cependant, pour des valeurs plus faibles de τ , il est possible de classer les champs, comme nous l'avons fait en étudiant la statistique de photons, selon trois catégories, qui montrent trois comportements de fonction $g^{(2)}$ bien distincts, illustrés en figure 1.3 :

- **Source cohérente** : une lumière cohérente est décrite en mécanique quantique par un état cohérent $|\alpha\rangle$, qui est un état propre de l'opérateur annihilation a tel que $a|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle$. Ceci implique que, pour tout champ cohérent, un laser par exemple, $g^{(1)}(\tau) = g^{(2)}(\tau) = 1$ pour tout τ . Ce type de source est décrit par une statistique poissonnienne et c'est un état dans lequel les détections des photons paraissent totalement décorrelées, donc chaque intervalle de temps τ possède la même probabilité de séparer deux détections.
- **Source chaotique** : Elle correspond à une distribution super-poissonnienne abordée précédemment, et il peut être montré que, pour une telle lumière, $g^{(2)}(\tau) = 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2$ ce qui entraîne $g^{(2)}(0) = 2$. Dans ce cas, la fonction $g^{(2)}$ décroît de 2 vers 1 en suivant une loi qui dépend de son élargissement spectral [35]. Par exemple, pour une lampe à décharge où l'élargissement est dû aux collisions entre les différents émetteurs, la raie d'émission est lorentzienne et on a $g^{(2)}(\tau) = 1 + e^{-\gamma^2\tau^2}$, où γ est la largeur de la raie. La probabilité de détecter deux photons avec un intervalle de temps très courts est donc plus élevée. On appelle ce phénomène le *bunching*, en anglais, ou *groupement de photons*. Les photons sont émis et détectés par petits paquets, ce qui augmente la valeur de $g^{(2)}$ près de $\tau = 0$.
- **Source quantique** : c'est avec l'étude d'une source quantique que la fonction $g^{(2)}$ prend tout son intérêt. En effet, une source quantique est en général représentée par un système de type atomique à deux états électroniques : un état fondamental et un état excité. Pour émettre un photon, l'émetteur doit être élevé à son niveau excité par un photon de plus haute énergie. En revenant dans son état fondamental, il émet un photon unique, d'énergie plus basse. Ce processus est répété lorsque l'émetteur est excité de manière continue, cela forme alors une source de photons uniques. Il est aisé d'imaginer, dès lors, que deux photons ne seront jamais émis, et donc détectés, en même temps. Ceci fait qu'une source quantique possède une probabilité plus faible que deux de ses photons soient détectés avec un intervalle de temps τ proche de 0. En allant un peu plus loin, on peut dire qu'elle aura une probabilité nulle d'émettre deux photons en même temps. On a alors :

$$g^{(2)}(0) = 0. \tag{1.19}$$

Nous étudierons plus en détails la dynamique d'un tel émetteur quantique,

mais on peut remarquer que l'équation (1.19) est en totale contradiction avec l'équation (1.11), critère de validité d'un champ classique. Ce résultat permet d'illustrer le phénomène de dégroupement de photons [36], qui décrit un faisceau lumineux dans lequel les photons sont isolés et espacés d'un intervalle de temps régulier, comme le seraient des balles tirées par un fusil.

Dans la suite, j'expose la manière de mesurer et de calculer précisément la fonction $g^{(2)}$ pour un système à deux niveaux.

1.1.3 Fonction $g^{(2)}$ et statistique de photons

Une source quantique possède une distribution sous-poissonienne. J'ai pensé nécessaire de prouver cette affirmation car la démonstration n'est pas triviale, et cette question est peu abordée dans la littérature [25].

Si l'on repart de l'équation (1.19), et que nous l'appliquons à délai τ nul, nous obtenons, en nous servant du fait que $aa^\dagger - a^\dagger a = 1$, et en considérant de nouveau le cas mono-mode :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\langle (a^\dagger a)^2 - a^\dagger a \rangle}{\langle a^\dagger a \rangle^2} = \frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle}{\langle n \rangle^2}. \quad (1.20)$$

En faisant l'analogie avec la sous section 1.1.1, on peut dire que $\langle n \rangle$ représente la moyenne du nombre de photons. De même, on définit l'écart-type comme étant $\Delta n^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2$. On a alors :

$$g^{(2)}(0) = \frac{\Delta n^2 - \langle n \rangle}{\langle n \rangle^2} + 1. \quad (1.21)$$

Nous avons vu que l'on peut classer, en fonction de la valeur de la fonction $g^{(2)}$ à délai nul, la lumière en types cohérent, partiellement cohérent ou quantique. Nous allons démontrer qu'il est possible de relier directement ces critères avec ceux utilisés dans le cas de la statistique de photons :

- Source cohérente : La fonction $g^{(2)}(\tau) = 1$ implique, d'après (1.21), que $\Delta n^2 - \langle n \rangle = 0$ et donc $\Delta n^2 = \langle n \rangle$, critère d'une statistique poissonienne.
- Source chaotique et groupement : Le groupement de photons implique $g^{(2)}(0) > 1$, donc, de la même manière, on obtient $\Delta n^2 > \langle n \rangle$ démontrant une statistique super-poissonienne.
- Source quantique et dégroupement : Le dégroupement de photons implique $g^{(2)}(0) < 1$, et on obtient ici $\Delta n^2 < \langle n \rangle$, critère vérifiant la statistique sous-poissonienne d'une source quantique. De manière plus précise, si l'on pose

$g^{(2)}(0) = 0$, dans le cas d'un émetteur unique, on obtient :

$$\Delta n = \sqrt{\langle n \rangle} \sqrt{1 - \langle n \rangle} \quad (1.22)$$

Nous pouvons alors déduire que $0 < \Delta n^2 < \langle n \rangle < 1$. Ceci nous montre que la statistique est bien sous-poissonienne mais également que le système contient au maximum un photon en moyenne.

Nous verrons en détail le comportement de la fonction $g^{(2)}$ pour plusieurs émetteurs quantiques (voir annexe B), mais l'on peut dire ici que pour deux émetteurs, on obtient $g^{(2)}(0) = 1/2$ [37], ce qui nous donne $0 < \Delta n^2 < \langle n \rangle < 2$. Ainsi, pour N émetteurs, nous verrons que $g^{(2)}(0) = 1 - 1/N$, ce qui donne $0 < \Delta n^2 < \langle n \rangle < N$.

1.1.4 Mesure de fonction $g^{(2)}(\tau)$ et système à deux niveaux

La fonction $g^{(2)}$ peut être mesurée expérimentalement grâce à un montage Hanbury-Brown et Twiss (HBT). Ces scientifiques ont mis au point, dans les années 50, un interféromètre mesurant les corrélations spatiales du signal provenant de l'étoile Sirius dans le but de mesurer précisément le diamètre de celle-ci [38, 39, 40]. Il s'agissait, comme illustré sur la figure 1.4.(a), de deux tubes photo-multiplieurs (PM) séparés par une certaine distance d . La source étant étendue (l'étoile possède un certain diamètre), l'augmentation ou la réduction de d provoque des variations dans les corrélations d'intensités entre les deux PM. Cela permit à leurs concepteurs de calculer très précisément le diamètre de Sirius.

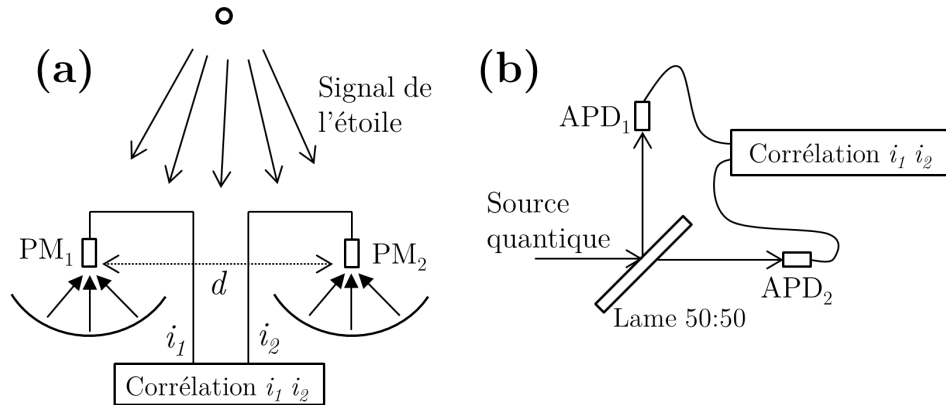


FIGURE 1.4 – Principe expérimental du montage Hanbury- Brown and Twiss dans sa version historique pour les corrélations spatiales (a) et dans sa version appliquée aux corrélations temporelles (b). Figures adaptées de [26].

Cette configuration historique a depuis été adaptée pour effectuer des mesures de corrélations temporelles [41, 42]. La figure 1.4.(b) donne ainsi une illustration de ce montage. Le signal à étudier est envoyé vers une lame séparatrice, qui envoie le

faisceau vers deux compteurs de photons, des photodiodes à avalanche (APD) dans notre cas.

Si ces APDs sont capables d'une mesure au photon près, on est en droit de se demander pourquoi une APD ne suffirait-elle pas pour déterminer la statistique et mesurer la fonction $g^{(2)}$. En effet, si ce détecteur était parfait, il pourrait enregistrer tous les photons quelque soit le temps qui les sépare. Mais ce n'est pas le cas, et, pour les meilleurs d'entre elles, les APDs comportent un temps mort dans la détection d'une dizaine de ns , donc tous les photons sont invisibles pour l'APD pendant cette durée après chaque détection. Le temps de vie des émetteurs étudiés étant du même ordre de grandeur, il serait alors impossible de voir quelconque effet aux temps courts. Avec ce montage HBT, on élimine ce temps mort avec l'utilisation d'une deuxième APD. En effet, il fonctionne de la manière suivante : l'APD 1 sert de *Start* et l'APD 2 sert de *Stop*. Lorsque l'APD 1 détecte un photon, un chronomètre est mis immédiatement en route puis est stoppé à la détection d'un nouveau photon par l'APD 2. Le temps relevé sur ce chronomètre est alors enregistré dans un histogramme et la même mesure est répétée un certain nombre de fois. De cette manière, il n'y a plus de limite inférieure pour le délai mesuré (en réalité, l'électronique gérant ces détections comportent des limites intrinsèques, mais négligeables). L'histogramme final donne la fonction délai $N(\tau)$, faisant apparaître le nombre de coïncidences ayant été mesurées dans un certain intervalle $\tau + \delta\tau$ en fonction du délai. Cet intervalle correspond à la résolution temporelle des détecteurs. L'histogramme obtenu nécessite une correction, comme nous allons le voir, pour remonter à la fonction $g^{(2)}$.

Étudions maintenant les dynamiques d'excitation et d'émission d'une source quantique. Pour la plupart des systèmes (boîtes quantiques [43], molécules [44], atomes [41], centres colorés [45]), le problème peut se réduire à un simple système à deux niveaux électroniques (figure 1.5) : un état fondamental $|g\rangle$ et un état excité $|e\rangle$.

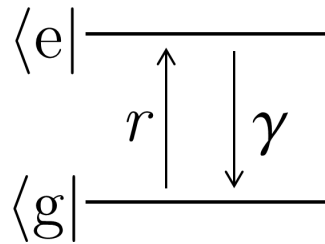


FIGURE 1.5 – Diagramme de Jablonski d'un système à deux niveaux électroniques $|g\rangle$ et $|e\rangle$.

Nous considérons ici que l'émetteur est pompé en régime continu par une source laser. La probabilité d'excitation est donnée par le taux de pompage r , et la probabilité d'émission, une fois dans l'état excité, est donnée par le taux d'émission

spontanée γ . L'équation (1.18) mettait en jeu la probabilité conditionnelle de détecter un photon à un temps $t + \tau$ sachant qu'un photon a été préalablement détecté à un temps t . Si l'on se met maintenant du côté de l'émetteur, on peut écrire la fonction $g^{(2)}$ de la manière suivante :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{p(e, t + \tau | g, t)}{p(e, t)} = \frac{p(e, \tau | g, 0)}{p(e, 0)}, \quad (1.23)$$

avec $p(e, t + \tau | g, t)$ la probabilité conditionnelle de trouver le système à l'état excité au temps $t + \tau$, donc susceptible d'émettre un photon, sachant qu'il se trouvait à l'état fondamental au temps t , donc venant d'émettre un photon. $p(e, t)$ est la probabilité de normalisation de trouver le système à l'état excité à l'instant t . Pour simplifier le problème, on pose $t = 0$, car on considère que le cycle excitation-relaxation se répète de façon invariante dans le temps. Si l'on suppose que le système est à l'état fondamental à $t = 0$, donc que $p_g(0) = 1$ et $p_e(0) = 0$, $p_g(t)$ et $p_e(t)$ étant la probabilité que le système soit dans son état fondamental et excité, respectivement, on a alors $p(e, \tau | g, 0) = \eta \gamma p_e(\tau)$, avec η le taux de collection du système de détection. La fonction $g^{(2)}$ devient alors :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\eta \gamma p_e(\tau)}{\eta \gamma p_e(\infty)} = \frac{p_e(\tau)}{p_e(\infty)}. \quad (1.24)$$

$p_e(\infty)$ est la population du niveau excité à l'état stationnaire. Pour expliciter $p_e(\infty)$ et $p_e(\tau)$, il faut résoudre les équations de population d'Einstein [46] inhérentes au système à deux niveaux. Nous négligeons les effets de cohérence couplant les deux niveaux électroniques et le champ électrique, qui nécessiteraient de développer les équations de Bloch optiques [47]. Comme nous travaillons sur des sources solides et à température ambiante, nous pouvons nous contenter de résoudre les équations d'Einstein pour le système à deux niveaux considéré. Avec p_i la population de l'état i ($i = \{e, g\}$) et sa dérivée \dot{p}_i , le système d'équations différentielles pour un système à deux niveaux est le suivant :

$$\begin{aligned} \dot{p}_g &= -r p_g + \gamma p_e, \\ \dot{p}_e &= r p_g - \gamma p_e, \\ 1 &= p_g + p_e. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Pour déterminer les populations à l'état stationnaire, il suffit d'annuler les dérivées et nous obtenons donc :

$$p_e(\infty) = \frac{r}{r + \gamma}. \quad (1.26)$$

Pour déterminer $p_e(\tau)$, il faut repartir du système d'équations (1.25) et substituer la troisième équation dans la deuxième :

$$\dot{p}_e = -p_e(r + \gamma) + r. \quad (1.27)$$

Cette équation différentielle du premier ordre avec second membre peut être facile-

ment résolue et l'on obtient, en posant $p_e(0) = 0$:

$$p_e(\tau) = -\frac{r}{r + \gamma}(1 - e^{-(r+\gamma)\tau}). \quad (1.28)$$

Finalement, pour le système idéal d'un oscillateur à deux niveaux, la fonction de corrélation du second ordre est la suivante :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-(r+\gamma)\tau} \quad (1.29)$$

La fonction s'annule comme prévu à délai nul, et elle tend vers 1 à $\tau \gg 1/(r + \gamma)$. Le système à deux niveaux présente donc bien un dégroupement de photons.

1.1.5 Différentes sources quantiques

Historiquement, H.G. Kimble, M. Dagenais et L. Mandel furent les premiers à présenter une mesure expérimentale de dégroupement, en 1977 [41]. À l'aide d'un montage HBT, ils parvinrent à étudier la corrélation du second ordre de l'émission fluorescente d'atomes de sodium à l'état gazeux et à observer un dégroupement, comme on le voit sur la figure 1.6(a). On voit que la courbe présente également une décroissance à grands temps, nous serons amenés à expliquer ce phénomène dans la prochaine section. Dix ans plus tard, Frank Diedrich and Herbert Walther conçurent la première source quantique solide [48], consistant en un ion de magnésium Mg^+ refroidi et isolé dans un piège à fréquences radio dans une chambre ultra-vide. Malgré le dispositif expérimental très lourd de l'opération, la durée moyenne du piégeage des ions était d'une dizaine de minutes. En 1992, Th. Basché *et al.* furent les premiers à reporter l'utilisation de molécules comme émetteurs quantiques (figure 1.6(b)) [42]. Sous certaines conditions, de refroidissement notamment, ils parvinrent à rendre stable une molécule de pentacène au sein d'un cristal de *p*-terphenyl. Le problème majeur de ce type de molécule est le phénomène appelé photo-blanchiment. En effet, lorsque la molécule absorbe un photon et se retrouve dans l'état excité, elle peut être engagée dans une réaction photo-chimique qui va rendre impossible son retour à un état excitable. La probabilité d'obtenir ce phénomène augmente constamment avec la durée d'exposition et la puissance d'excitation.

Le développement des boîtes quantiques, dans les années 1990, a permis à plusieurs groupes de mettre au point des sources solides, stables et manipulables à température ambiante [51, 52]. Les nanocristaux de CdSe (séléniure de cadmium) implantés dans une matrices de ZnS (sulfure de zinc) en sont un exemple majeur [53]. Mis aux point par différents groupes en 2000 [54, 55, 49] (un exemple de dégroupement de photons par Lounis *et al.* est montré en figure 1.6(c)), ces boites semi-conductrices sont limitées spatialement sur quelques dizaines de *nm*, ce qui discrétise les niveaux d'énergie, et donc limite le nombre de transitions en leur sein. Les propriétés optiques dépendant de la taille de la structure [53] et leur facilité d'utilisation en font de très bons candidats pour toute sortes d'applications, des

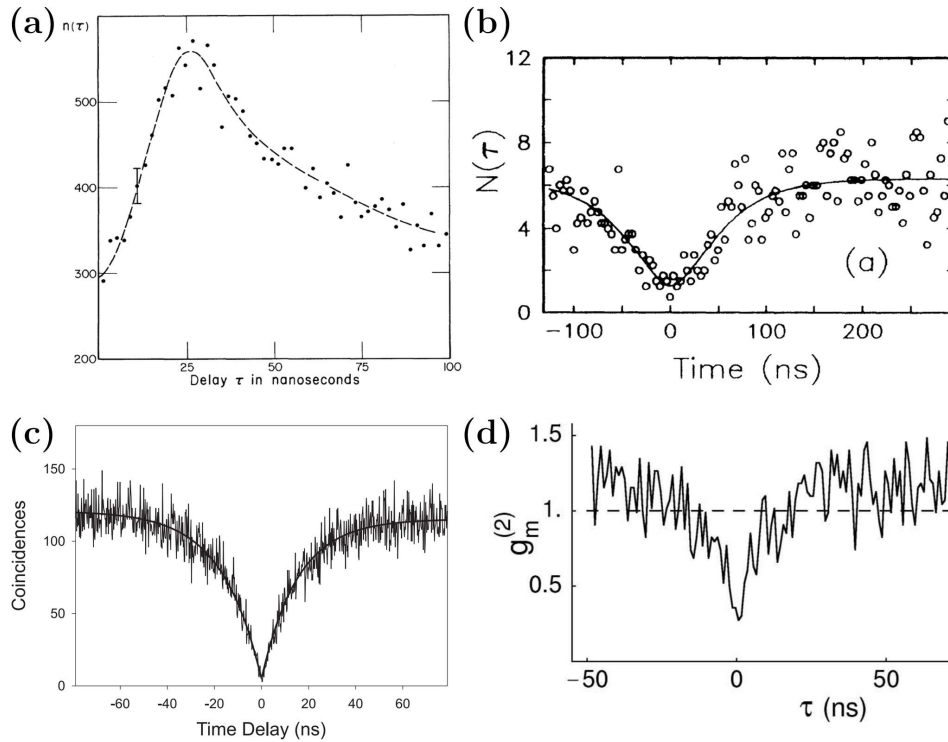


FIGURE 1.6 – Courbes d'autocorrélation historiques montrant un dégroupement de photons pour différents émetteurs. (a) atomes de sodium à l'état gazeux [41] (b) molécule de pentacène [42] (c) boîte quantique CdSe(ZnS) [49] (d) centre NV dans le diamant [50]. Chaque graphique est tiré de la publication correspondante.

marqueurs biologiques fluorescents à l'électronique nanométrique. Cependant, ces sources solides présentent un problème de clignotement [56]. L'objet peut aléatoirement passer d'un état *on* à un état *off*, dans lequel il n'émet plus de photons. Ce phénomène paraît donc être une limite de l'usage des quantum dots pour une utilisation comme source quantique. Durant cette même année 2000 ont été observés des dégroupements de photons sur un nouveau type de source solide, le centre coloré dans le diamant [50, 37] (figure 1.6(d)). C'est précisément ce type de source dont nous allons parler, et que nous utilisons au laboratoire.

1.2 Les centres NV dans le diamant

Le diamant présente naturellement une centaine de types de défauts dans sa maille cristalline [57]. Dans la majorité d'entre eux, un atome d'azote est impliqué car cet élément constitue l'impureté la plus répandue dans le diamant. Lorsque l'atome d'azote est adjacent à une lacune, on obtient un centre NV, *nitrogen-vacancy* : un centre coloré qui présente une grande photo-stabilité, des propriétés très intéressantes de spin dans son niveau électronique fondamental [58], et surtout, c'est un

émetteur quantique très efficace à température ambiante. Le centre NV peut se trouver dans le diamant massif. Mais les centres NV sont en général implantés dans des nano-cristaux de diamants [59]. Les nanodiamants (NDs) utilisés dans le cadre de ma thèse ont été synthétisés par Géraldine Dantelle et Thierry Gacoin, au laboratoire LPMC (École Polytechnique, Palaiseau).

1.2.1 Synthèse

Le diamant est très souvent divisé en différentes classes en fonction de ses propriétés physiques dont le taux d'impuretés, comprenant majoritairement l'azote. Le diamant utilisé dans notre cas est de type Ib, dans lequel les atomes d'azote sont dispersés, isolés, et situés sur des sites carbone et en haute concentration [60] (environ 200 atomes d'azote pour 10^6 atomes de carbone). Ils s'agit donc au départ de NDs commerciaux qui sont obtenus par broyage de diamant massif à haute température et haute pression. Ces NDs bruts sont ensuite irradiés par des électrons de haute énergie (13.6 MeV). Cette opération crée des lacunes dans la maille de carbone. Un recuit à 800°C sous vide permet la migration de ces lacunes vers les impuretés d'azote, formant les centres NV. Une dernière opération chimique permet de nettoyer la surface de toutes les impuretés liées à l'oxydation. Enfin, après sonification, une solution colloïdale aqueuse est obtenue [61]. La haute maîtrise de cette synthèse permet une grande liberté sur la taille des NDs et le nombre de centres NV qu'ils contiennent, malgré une certaine dispersion évidente de ces deux paramètres au sein d'une même solution de NDs.

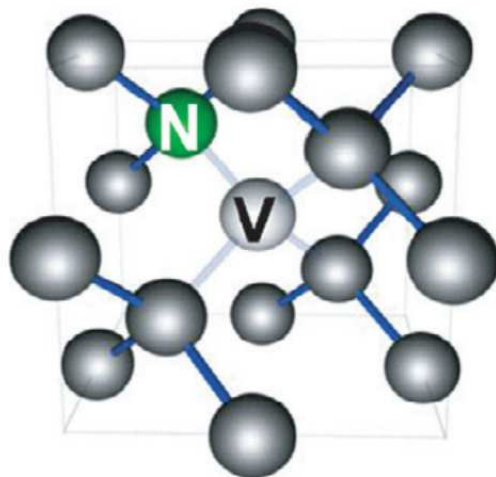


FIGURE 1.7 – Illustration de la structure atomique d'une maille de diamant intégrant un centre NV. Les boules grises correspondent aux atomes de carbone. N : atome d'azote. V : lacune. Figure tirée de [62]

Comme on le voit sur la figure 1.7, la liaison N-V est située sur l'axe diagonal

[1,1,1] de la maille de diamant, et présente une symétrie trigonale C_{3v} . Ce centre forme un système pseudo-atomique isolé dans la matrice de carbone, et sa structure électronique dépend de la combinaison des orbitales non liées des atomes de carbones adjacents à la lacune. Je vais maintenant présenter les caractéristiques spectrales qui en résultent.

1.2.2 Caractéristiques spectrales et temporelles

Le centre NV peut se présenter sous deux formes : la version ionisée NV^- qui présente une charge négative en excès, et la forme neutre NV^0 [63]. Dans le diamant massif est surtout présente la forme négative du centre NV. Cependant, quand le centre est proche de la surface du diamant, il a été montré que les centres NV ont tendance à être sous la forme neutre [64], la charge excessive étant attirée et piégée par les nombreuses impuretés se trouvant sur la surface proche. Les propriétés concernant le temps de cohérence du spin, par exemple, sont plus intéressantes dans le cas du NV^- [65]. Cependant, les deux types de NV sont tous deux des émetteurs de photons uniques. Ils possèdent chacun un spectre d'émission qui leur est propre. Pour analyser et comprendre ce spectre, il est nécessaire d'illustrer la structure électronique des deux types de centres NV. La figure 1.8 montre la structure électronique (simplifiée, tirée de [66]) de chaque centre, représentée par un diagramme simplifié de Jablonski, ainsi qu'un exemple de spectre, mesuré au laboratoire, pour chaque cas.

Dans une première approximation, on peut décrire les deux types de centre comme

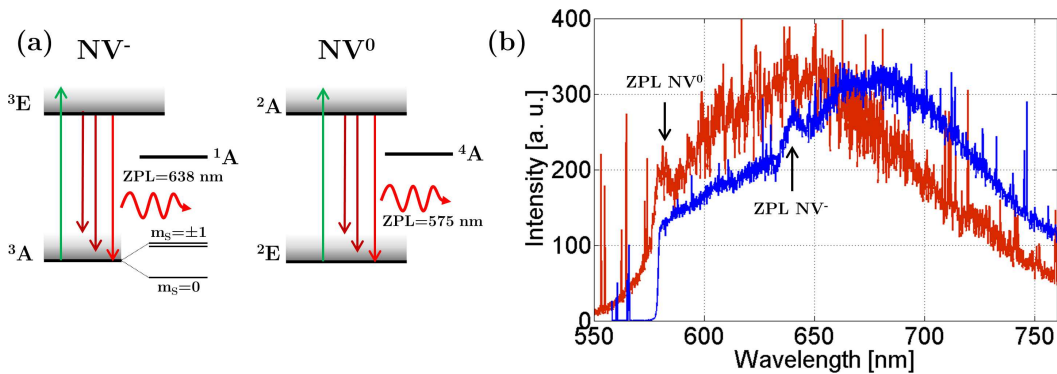


FIGURE 1.8 – Caractéristiques spectrales du centre NV dans ses deux états de charge. (a) diagramme de Jablonski pour les centres NV^0 et NV^- . (b) spectres d'intensité de fluorescence des centres NV^0 et NV^- .

un système électronique à deux niveaux. Ils présentent tous deux une ligne à zéro phonon (ou ZPL en anglais : *zero phonon line*) qui correspond à la résonance entre l'état fondamental et l'état excité. Le centre NV étant situé au sein d'une matrice de carbone, de nombreux phénomènes liés aux phonons entrent en jeu [67], dont un élargissement de la bande spectrale vers les grandes longueurs d'onde, du fait que le niveau fondamental comporte un continuum de niveaux d'énergies supérieures.

La ZPL du NV^- se situe à 638 nm (figure 1.8.(b)) et l'émission est élargie jusqu'à 750-800 nm. La décroissance résonante est due à la transition ${}^3A \rightarrow {}^3E$. Pour le NV^0 , la ZPL est à 575 nm, et on constate également un élargissement. La fluorescence vient ici de la transition ${}^2A \rightarrow {}^2E$. Le pic de la ZPL est, comme on le voit, assez limité en intensité par rapport à la bande des phonons car les mesures sont faites à température ambiante. À basse température, l'intensité relative de la ZPL augmente considérablement [68].

De plus, dans le cas du NV^- , la structure fine du moment de spin m_S de l'état fondamental 3A est représentée. Cette structure a des applications très intéressantes, notamment en matière d'information quantique, le temps de cohérence de spin étant de quelques microsecondes à température ambiante [13]. Il est alors aisé de faire du centre NV un "qubit", une unité d'information quantique [69]. En plus de l'excitation laser, un signal micro-ondes est nécessaire pour faire passer le centre NV d'un état de spin à l'autre. Comme dit précédemment, je n'irai pas plus loin dans la description et l'étude de l'état de spin, mais je trouvais pertinent d'en dire quelques mots. La structure fine du centre NV^0 est encore relativement mal connue. Ce que l'on sait, c'est que pour les deux types de centre, un troisième état métastable peut jouer le rôle de piège à électron et la transition *via* cet état n'est pas radiative [70].

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, un système à deux niveaux électroniques isolés représente une source quantique. En première approximation, et à basse puissance d'excitation, que ce soit pour le NV^0 comme pour le NV^- , le centre NV se comporte comme un système à deux niveaux. L'émetteur est pompé en régime continu hors de la résonance à 532 nm (son spectre d'excitation s'étend à peu près de 450 nm à 600 nm, c'est en fait l'exact symétrique du spectre de fluorescence par rapporte à la ZPL), il passe de l'état fondamental à une énergie légèrement au-dessus de l'état 3E ou 2A . Quasi instantanément, il redescend au niveau excité en émettant des phonons dans la maille carbonique. Après un temps γ^{-1} , il émet un photon, ce qui le fait décroître à l'état fondamental. Durant le processus, il n'a pas pu émettre d'autres photons. Ce cycle se répète ce qui fait que le centre NV émet un train de photons séparés par un temps $(\gamma + r)^{-1}$.

En guidant la fluorescence dans un montage HBT, il est alors possible de mesurer sa fonction délai et donc d'obtenir un dégroupement. Sur la figure 1.9.(b), on observe bien le dégroupement de photons attendu, avec un creux à délai nul dont la pente est liée à $(\gamma + r)^{-1}$. La mesure a été effectuée sur un centre NV^0 dans un ND de 50 nm de diamètre, excité à basse puissance $P=200 \mu\text{W}$. En ajustant la courbe avec l'équation (1.29), on peut extraire la durée de vie radiative du système : $\gamma^{-1}=29 \text{ ns}$. Cela correspond typiquement aux durées de vie reportées dans la littérature [59, 37]. L'ajustement théorique est représenté par la courbe bleue (voir équation (1.29)).

Sur les courbes (b) de la figure 1.9, on voit que la fonction $g^{(2)}$ comporte des délais négatifs. Cela ne paraît pas vraiment physique au premier abord. En fait, sur le montage HBT, un délai électronique Δ est ajouté sur le voie 2 du HBT. Ce délai est variable, et peut aller de 100 à 300 ns dans notre cas. De ce fait, si deux photons sont détectés au même instant sur les deux APDs, donc à $\tau = 0$, le module de

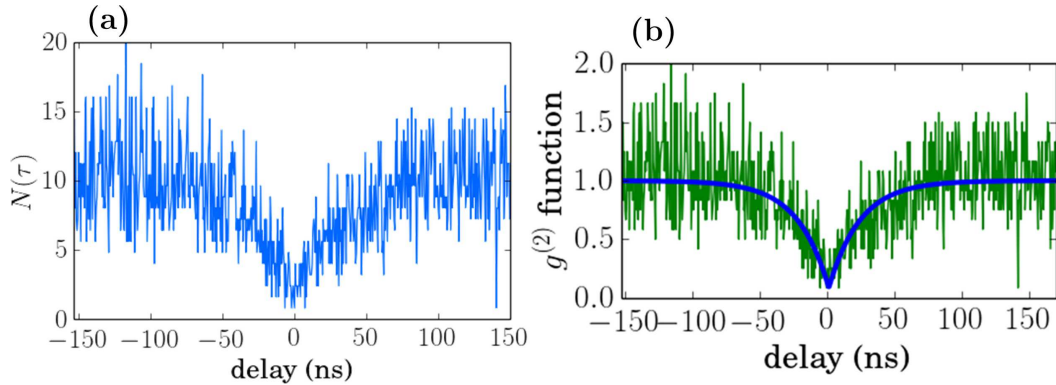


FIGURE 1.9 – Mesures d'autocorrélation d'un centre NV^0 implanté dans un ND de 50 nm, excité à $P=200 \mu W$. (a) fonction délais correspondant à (a), représentant les données brutes. (b) fonction de corrélation $g^{(2)}(\tau)$ expérimentale, ajustée avec un modèle de système à deux niveaux (courbe bleue).

comptage va enregistrer cette coïncidence sur le canal $\tau + \Delta = \Delta > 0$. Par contre, si un photon $P2$ est détecté sur l'APD2, puis un autre photon $P1$ sur l'APD1, séparés par un temps $\tau_- \leq \Delta$, le retard sur la voie 2 implique que $P1$ soit tout de même détecté avant $P2$, et cela est enregistré au délai $\Delta - \tau_-$, qui est positif. Ensuite, il s'agit seulement de décaler l'axe du délai sur la courbe de $g^{(2)}$ par un temps Δ pour que le 0 du délai se trouve sur le vrai 0 sur la fonction $g^{(2)}$. Le délai négatif, en fait, représente la situation où c'est l'APD2 qui fait office de *Start* et l'APD1 de *Stop*. De ce fait, la courbe de $g^{(2)}$ est plus lisible, lorsque les deux "bras" du creux du dégroupement sont visibles. Cette technique prend plus d'importance lorsque des filtres sélectifs différents sont ajoutés aux branches du HBT. Dans ce cas, on peut obtenir une courbe dissymétrique contenant beaucoup d'informations recueillies en une seule mesure. On parle de corrélations croisées. Nous verrons ce cas de figure dans la partie Photochromisme ci-après.

1.2.3 Corrections des courbes mesurées par montage HBT

Le graphique de la figure 1.9.(b) ne correspond pas aux données brutes mesurées. En effet, il a été vu plus tôt que la fonction délai a besoin d'être corrigée pour obtenir la fonction $g^{(2)}$ [71].

Normalisation

Dans un premier temps, il est nécessaire de normaliser la courbe. L'histogramme brut correspondant à fonction $g^{(2)}$ précédente est présentée sur la figure 1.9.(a). Il s'agit là du nombre d'évènements ayant eu lieu dans un certain intervalle de temps. On voit qu'il y a eu en général environ 10 coïncidences dans chaque intervalle durant le temps d'acquisition, et que ce nombre descend à 0 si le délai s'annule. Plus

précisément, on voit que $N(\tau)$ ne s'annule pas tout à fait, cela est dû au bruit de fond incohérent qui est détecté par les APDs et qui donc limite le dégroupement.

Pour faire le lien avec la fonction de corrélation du second ordre, il faut revenir à sa définition de base, qui fait intervenir le taux de comptage des APDs :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\frac{1}{T} \int_t \frac{dN_{12}(t+\tau, t)}{dt d\tau} dt}{\left(\frac{1}{T} \int_t \frac{dN_1(t)}{dt} dt \right)^2}, \quad (1.30)$$

où T est le temps total de la mesure, $dN_{12}(t+\tau, t)/dt d\tau$ est le taux de coïncidences à délai τ et $dN_1(t)/dt$ est le taux de comptage sur les APDs, c'est à dire le nombre de détections par unité de temps. On considère que ce taux est le même pour les deux APDs. Puisque nous travaillons dans le régime stationnaire, nous pouvons approximer que le taux de comptage est égal à une constante R :

$$\frac{1}{T} \int_t \frac{dN_1(t)}{dt} dt = R. \quad (1.31)$$

Les histogrammes, nous l'avons vu, sont divisés en intervalles temporels de 512 ps (ce paramètre est réglable, mais il s'agit de faire un compromis entre résolution de l'histogramme et temps d'acquisition). Il faut donc passer de l'intégrale de l'équation (1.30) à une somme discrète. Si l'on pose W la largeur d'un canal temporel, on obtient :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\frac{1}{T} \sum W \frac{\delta N_{12}(t+\tau, t)}{W^2}}{R^2} = \frac{\sum \delta N_{12}(t+\tau, t)}{TWR^2}. \quad (1.32)$$

On a donc pu ici faire apparaître la fonction délais $N(\tau)$, qui est divisée par le produit TWR^2 . Il est donc aisé, puisque l'on connaît les paramètres de la mesure, de normaliser la fonction délai et donc d'obtenir la fonction $g^{(2)}$, tout en étant assuré que $g^{(2)}(\infty) = 1$.

Correction aux temps longs

Cependant, cette dernière affirmation peut ne pas être vraie dans certain cas où l'émetteur observé possède un taux d'émission très élevé, donc typiquement à haute puissance d'excitation. Dans ce cas, la fonction délai mesurée s'éloigne, dans sa définition même, de la fonction de corrélation du second ordre. En effet, cette dernière établit la probabilité qu'un certain intervalle τ sépare deux détections, et cela même si une ou plusieurs autres détections ont eu lieu dans cet intervalle. En résumé, la fonction $g^{(2)}$ mesure la probabilité d'avoir un intervalle τ entre deux photons, sans se soucier de la présence d'un ou de plusieurs autres photons dans cet intervalle. La fonction $g_{\text{exp}}^{(2)}$ mesurée ($g_{\text{exp}}^{(2)}$ est la fonction délai $N(\tau)$ normalisée), par contre, ne prend en compte que les intervalles de temps entre deux détections

consécutives. De ce fait, plus l'intervalle en question est grand, plus la fonction $g_{\text{exp}}^{(2)}$ est éloignée de la fonction $g^{(2)}$, car plus τ est grand, plus la probabilité de ne trouver aucun autre photon dans l'intervalle est faible.

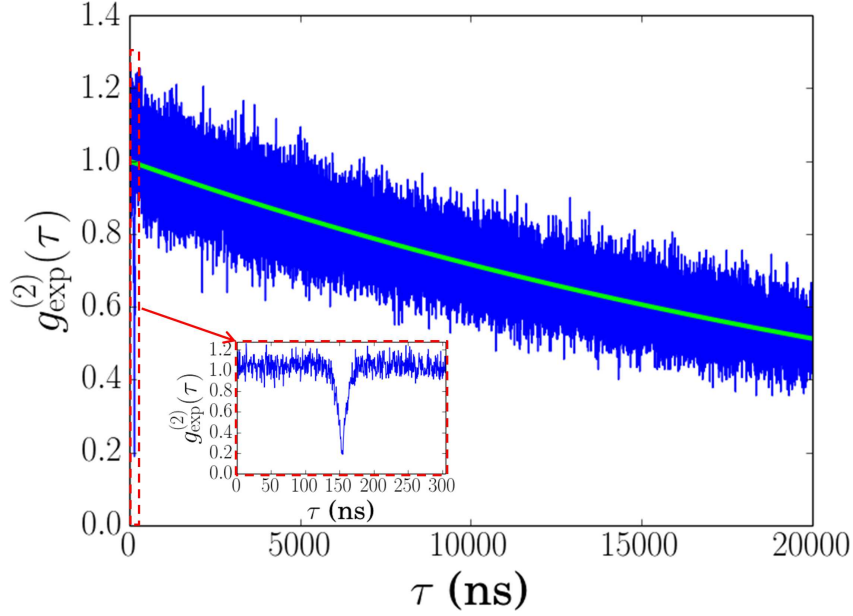


FIGURE 1.10 – Mesure de $g_{\text{exp}}^{(2)}$ d'un centre NV^0 implanté dans un ND de 50 nm excité à $P = 3$ mW, ajustée avec une exponentielle décroissante (courbe verte). L'encart correspond à un zoom de la courbe aux temps courts (carré rouge pointillé).

La figure 1.10 présente une fonction $g_{\text{exp}}^{(2)}$, qui correspond à une mesure effectuée sur le même centre NV^0 que précédemment, mais cette fois excité à plus haute puissance $P = 3$ mW. Les délais τ sont volontairement étirés vers les longs temps, jusqu'à $20 \mu\text{s}$. L'encart de la figure 1.10 montre la courbe sur les temps plus courts, jusqu'à 300 ns, et on voit que le dégroupement n'a pas l'air très affecté par cette décroissance, les deux phénomènes étant situés à des échelles de temps très différentes. Cependant, pour être certain d'obtenir une courbe non biaisée aux temps courts, il est nécessaire de corriger ce problème de décroissance, qui peut être très dommageable si l'émetteur est très brillant. En effet, à partir d'un taux de comptage d'une centaine de kHz, la décroissance est tellement forte qu'elle peut être visible sur les temps courts qui nous intéressent et donc les paramètres extraits du dégroupement en question seront déviés de leur valeurs réelles. Pour résoudre le problème, il faut repartir d'une définition de base de la fonction $g^{(2)}$, en invoquant la stationnarité du problème :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{P(\tau|0)}{P(0)}. \quad (1.33)$$

Il s'agit de l'équation (1.18) prise à temps t nul. $P(0)$ est équivalent au taux de comptage R . Définissons la fonction $K(\tau|0)$, qui est la probabilité de détecter un

photon à l'instant τ sachant qu'un photon a été détecté à l'instant 0, mais aussi qu'aucun photon n'a été détecté entre les deux. C'est typiquement la fonction que l'on mesure avec le montage HBT. On va exprimer $K(\tau|0)$ en fonction de $P(\tau|0)$. Dans un premier temps, on pose :

$$P(\tau|0) = K(\tau|0) + \int_0^\tau d\tau' K(\tau - \tau'|0)P(\tau'|0). \quad (1.34)$$

Cette équation intuitive vient du fait qu'il faut ajouter à $K(\tau|0)$ toutes les détections possibles ayant lieu entre 0 et τ , et cela prend la forme d'une intégrale qui inclut le terme $P(\tau'|0)$, qui est la détection conjointe de deux photons aux temps 0 et τ' . Cela donne une somme infinie de probabilités, mais que l'on peut calculer en utilisant les transformées de Laplace. En effet, l'équation (1.34) donne :

$$\bar{P}(s) = \bar{K}(s) + \bar{K}(s)\bar{P}(s), \quad (1.35)$$

avec s une fréquence complexe de la forme $s = \eta + i\omega$. $\bar{K}(s)$ et $\bar{P}(s)$ sont les transformées de Laplace de $K(\tau|0)$ et $P(\tau|0)$, respectivement. On a donc :

$$\bar{K}(s) = \frac{\bar{P}(s)}{1 + \bar{P}(s)}. \quad (1.36)$$

Si l'on se met dans le cas d'une source cohérente, où $g^{(2)}(\tau) = 1$, on a $P(\tau|0) = P(0) = R$. La transformée de Laplace de $P(\tau|0)$ est définie comme :

$$\bar{P}(s) = \int_0^{+\infty} d\tau e^{-s\tau} P(\tau|0). \quad (1.37)$$

On peut donc trouver une formule explicite pour $\bar{P}(s)$ en résolvant cette intégrale :

$$\bar{P}(s) = R \int_0^{+\infty} d\tau e^{-s\tau} = \frac{R}{s}. \quad (1.38)$$

D'où, en se référant à l'équation (1.39), et en appliquant une transformée de Laplace inverse, on obtient :

$$\bar{K}(s) = \frac{R}{R + s} \implies K(\tau|0) = R e^{-R\tau}, \quad (1.39)$$

qui, normalisée, donne $e^{-R\tau}$. C'est avec cette formule qu'à été ajustée la courbe sur le graphique 1.10.

Cependant, ce calcul a été fait pour le cas d'une source cohérente, et ne s'adapte donc pas parfaitement à notre système. Si l'on prend le cas d'un système à deux niveaux qui donne, pour rappel, $g^{(2)}(\tau) = 1 - e^{-\Gamma\tau}$, on obtient $P(\tau|0) = R(1 - e^{-\Gamma\tau})$, avec $\Gamma = \gamma + r$ (équation (1.29)). En utilisant l'équation (1.40), la transformée de

Laplace de $P(\tau|0)$ est :

$$\bar{P}(s) = R \int_0^{+\infty} d\tau e^{-s\tau} (1 - e^{-\Gamma\tau}) = \frac{R\Gamma}{s(s+\Gamma)}. \quad (1.40)$$

Et, en utilisant (1.39), on obtient :

$$\bar{K}(s) = \frac{R\Gamma}{s^2 + sR + R\Gamma}. \quad (1.41)$$

En utilisant la transformée de Laplace inverse suivante :

$$\frac{\omega}{(s+\alpha)^2 + \omega^2} \implies e^{-\alpha t} \sin(\omega t), \quad (1.42)$$

on obtient, par identification, la formule suivante pour $K(\tau|0)$:

$$K(\tau|0) = \frac{R\Gamma}{\sqrt{R\Gamma - \Gamma^2/4}} e^{-\frac{\Gamma}{2}\tau} \sin(\tau\sqrt{R\Gamma - \Gamma^2/4}). \quad (1.43)$$

Pour simplifier cette formule, nous pouvons effectuer un développement limité à l'ordre 2 avec la condition que $R \ll \Gamma$, qui implique $R/\Gamma \rightarrow 0$. En effet, le taux de comptage détecté par les APDs est très inférieur à ce que le centre NV émet réellement (typiquement, $R \sim 10^4 s^{-1}$ et $\Gamma \sim 10^8 s^{-1}$). En utilisant le développement limité au premier ordre $\sqrt{1-\omega} = 1 - \omega/2$ quand $\omega \rightarrow 0$, on peut développer la racine carrée à l'intérieur du sinus :

$$\sqrt{R\Gamma - \Gamma^2/4} = i\frac{\Gamma}{2} \sqrt{1 - 4R/\Gamma} \cong i\Gamma/2 - iR. \quad (1.44)$$

En injectant ce développement dans l'équation (1.43), et en développant le facteur seulement à l'ordre 1 (la partie du sinus, la phase, est plus critique que le facteur multiplicatif), on peut obtenir :

$$K(\tau|0) = \frac{2R}{i} e^{-\frac{\Gamma}{2}\tau} \left(\frac{e^{-\frac{\Gamma}{2}\tau} e^{R\tau} - e^{\frac{\Gamma}{2}\tau} e^{-R\tau}}{2i} \right), \quad (1.45)$$

ce qui implique :

$$K(\tau|0) = R e^{-R\tau} (1 - e^{-(\Gamma+R)\tau}) \cong R e^{-R\tau} (1 - e^{-\Gamma\tau}). \quad (1.46)$$

Nous obtenons enfin :

$$g_{\text{exp}}^{(2)}(\tau) = \frac{K(\tau|0)}{R} = e^{-R\tau} (1 - e^{-\Gamma\tau}) = g^{(2)}(\tau) e^{-R\tau}. \quad (1.47)$$

On obtient bien d'une part, pour les temps courts, le dégroupement de photons qui domine, et de l'autre, à temps longs, la décroissance exponentielle en $-R\tau$. De ce fait, la correction de la courbe expérimentale requiert une multiplication par $e^{R\tau}$ de $g_{\text{exp}}^{(2)}$ pour retrouver la fonction $g^{(2)}$ réelle.

Prise en compte du bruit

Lors d'une mesure, les détecteurs ne reçoivent pas seulement le signal provenant de l'émetteur quantique : du bruit peut survenir de la fluorescence du substrat de verre, de l'extérieur du montage, etc. Il faut donc prendre en compte cette lumière chaotique classique dans la formulation du $g^{(2)}$. Il peut être montré (voir thèse [71]) en posant $\rho = S/(S + B)$, S étant le signal utile et B le bruit, que :

$$g_{S+B}^{(2)}(\tau) = \rho^2 g^{(2)}(\tau) - \rho^2 + 1, \quad (1.48)$$

ce qui donne, pour un système à deux niveaux :

$$g_{S+B}^{(2)}(\tau) = 1 - \rho^2 e^{-\Gamma\tau}. \quad (1.49)$$

La plupart du temps, ce bruit ne sera pas soustrait aux mesures, ce qui fait que le dégroupement $g^{(2)}(0)$ ne descendra jamais tout à fait à 0. Il sera simplement pris en compte dans l'ajustement des courbes pour extraire les bons paramètres.

1.2.4 Modèle à 3 niveaux électroniques

En augmentant la puissance d'excitation d'un centre NV^- , on voit non seulement un dégroupement $g^{(2)}(0) < 1$ mais également un groupement $g^{(0)}(\tau) > 1$ à délais courts non nuls. Cet effet est illustré par la figure 1.11 : un ND de 25 nm de diamètre contenant un centre NV^- est excité à faible puissance $P=200 \mu W$ (1.11(a)) puis à plus haute puissance $P=5 \text{ mW}$ (1.11(b)). On obtient à faible puissance le dégroupement vu jusqu'ici, puis la courbe qui remonte vers 1. À plus haute puissance, par contre, une montée de la courbe au dessus de 1 s'ajoute au dégroupement.

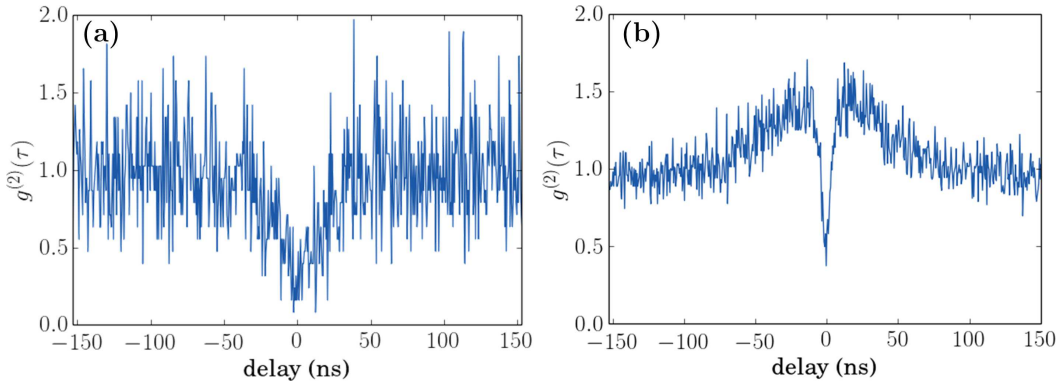


FIGURE 1.11 – Mesures expérimentales de la fonction de corrélation $g^{(2)}$ d'un centre NV^- implanté dans un ND de 25 nm de diamètre à $P=200 \mu W$ (a) et $P=5 \text{ mW}$ (b)

Ce phénomène est dû au niveau métastable. On va donc être contraint de modéliser l'émetteur comme un système à 3 niveaux électroniques. Lorsque la puissance d'excitation est augmentée, l'émetteur décroît plus souvent par ce niveau, de ma-

nière non radiative. De ce fait, non seulement les photons sont émis un par un avec un certaine durée entre eux, correspondant à γ^{-1} , mais ces photons sont émis en sous-groupes séparés par la durée de vie de l'état métastable, que l'on nomme Γ^{-1} . Cette valeur représente en fait la durée de vie non radiative de l'émetteur. De ce fait, la probabilité $P(t + \tau|t)$ n'est plus équilibrée pour tous les temps comme à basse puissance (en dehors du dégroupement), mais le temps de vie de l'état métastable aura une probabilité un peu plus élevée que tous les autres temps de séparer deux détections. Ce phénomène est schématisé sur la figure 1.12.

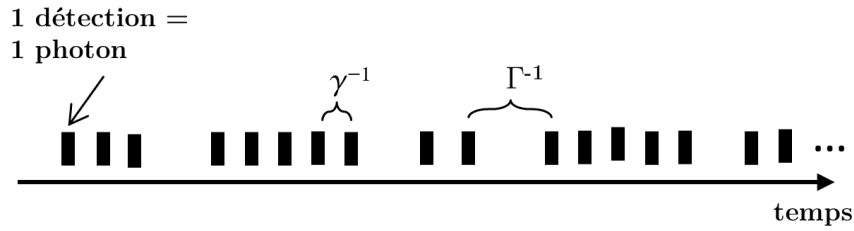


FIGURE 1.12 – Illustration d'un train de photons présentant un groupement de photons caractérisé par le temps Γ^{-1} et un dégroupement caractérisé par γ^{-1} .

Pour illustrer le nouveau modèle, nous avons schématisé le diagramme de Jablonski du système à trois niveaux sur la figure 1.13. Nous retrouvons le taux d'excitation k_{12} et le taux d'émission spontanée k_{21} rencontrés précédemment (appelés respectivement r et γ jusqu'ici). Avec la présence du niveau métastable, le niveau $|3\rangle$, deux canaux s'ajoutent : la désexcitation du niveau $|2\rangle$ au niveau $|3\rangle$ est faite via le taux k_{23} (appelé Γ précédemment) et la décroissance du niveau $|3\rangle$ au niveau $|1\rangle$ possède un taux k_{31} . Contrairement à d'autres modèles utilisés [72, 50], nous avons choisi de ne pas négliger le taux k_{31} . En effet, ces modèles impliquent que l'efficacité quantique Q du centre NV, qui est égale au nombre de photons absorbés sur le nombre de photons émis par fluorescence, est égale à l'unité. Or, il fut démontré ces dernières années que $Q \leq 0.7$ [73, 74]. Nous avons par contre négligé les canaux $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ et $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$, car le système n'est pas sensé être excité à ces énergies de transition.

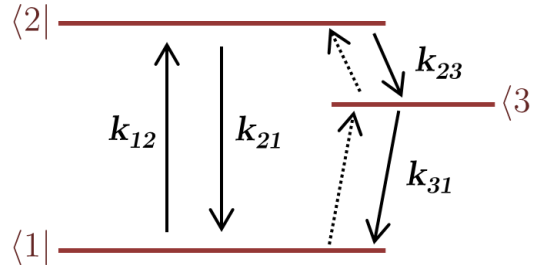


FIGURE 1.13 – Diagramme de Jablonski d'un système à trois niveaux électroniques $|1\rangle$, $|2\rangle$ et $|3\rangle$. Un canal de transition $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ est représenté par le taux k_{ij} . Les voies en pointillées $|1\rangle \rightarrow |3\rangle$ et $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$ seront négligées.

Le taux k_{23} représente donc une décroissance non-radiative du système, et provoque un piège dans lequel le centre NV ne peut plus émettre de photons, et donc présente un groupement de photons. Comme cela a été fait pour le système à deux niveaux, il faut donc calculer la fonction $g^{(2)}$ pour un tel système, en partant des équations de population d'Einstein, avec p_i , $i = \{1, 2, 3\}$, la population de l'état i :

$$\begin{aligned}\dot{p}_1 &= -k_{12}p_1 + k_{21}p_2 + k_{31}p_3, \\ \dot{p}_2 &= k_{12}p_1 - (k_{21} + k_{23})p_2, \\ \dot{p}_3 &= k_{23}p_2 - k_{31}p_3, \\ 1 &= p_1 + p_2 + p_3,\end{aligned}\tag{1.50}$$

où \dot{p}_i est la dérivée temporelle de $p_i(t)$. Rappelons, d'après l'équation (1.23), que $g^{(2)}(\tau) = p_2(\tau)/p_2(\infty)$. Il faut donc résoudre le système d'équations précédent pour déterminer $p_2(\tau)$ et $p_2(\infty)$. Le détail du calcul peut être trouvé dans notre article [11], et on obtient, pour un système à trois niveaux :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 - \beta e^{-\gamma_1 \tau} + (\beta - 1)e^{-\gamma_2 \tau},\tag{1.51}$$

où les paramètres γ_1 , γ_2 et β sont définis par les relations :

$$\gamma_1 \simeq k_{12} + k_{21},\tag{1.52}$$

$$\gamma_2 \simeq k_{31} + \frac{k_{12}k_{23}}{k_{12} + k_{21}},\tag{1.53}$$

$$\beta \simeq 1 + \frac{k_{12}k_{23}}{k_{31}(k_{12} + k_{21})}.\tag{1.54}$$

Des approximations importantes ont été faites pour obtenir ces expressions. Précisément, on a supposé que :

$$\{k_{21}, k_{12}\} \gg \{k_{23}, k_{31}\}.\tag{1.55}$$

Ceci peut être justifié dans un premier temps par le fait que, même si le troisième niveau est considéré, les taux qui y sont associés sont supposés très faibles devant k_{21} et k_{12} . Nous étudierons ci-après les valeurs que prennent ces paramètres et nous verrons que, même si elles vont à l'encontre de cette inégalité, pour le NV⁻ en particulier, ce modèle reste robuste. L'équation (1.51), présente une somme de deux exponentielles, pondérées par le paramètre $\beta \geq 1$. La première exponentielle correspond au dégroupement, celle qui fait tendre la fonction $g^{(2)}$ vers 0 à délais nul. La deuxième correspond au groupement, qui rend la fonction supérieure à 1 à des temps plus long. β est donc un paramètre clé qui va déterminer et quantifier le groupement et donc l'importance relative du niveau métastable. Dans le cas extrême où $\beta = 1$, la formule se ramène à celle d'un système à deux niveaux. Pour donner un exemple, nous avons ajusté les courbes de la figure 1.11 avec la formule (1.51). Le résultat présenté figure 1.14.

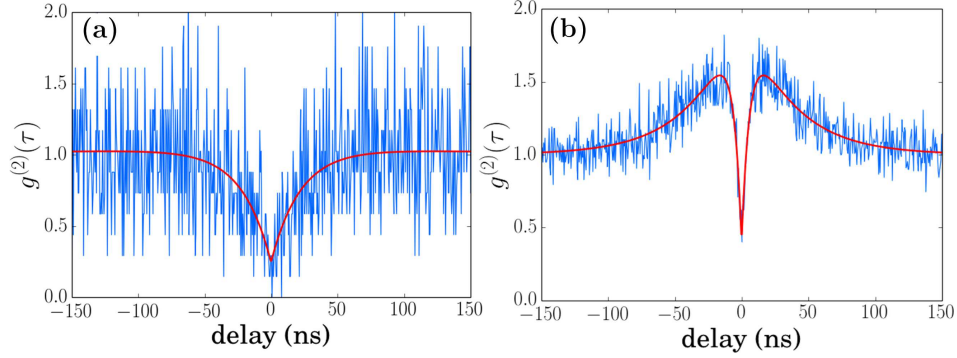


FIGURE 1.14 – Courbes expérimentales de la fonction de corrélation $g^{(2)}$ d'un centre NV⁻ implanté dans un ND de 25 nm de diamètre, à $P=200 \mu\text{W}$ (a) et $P=5 \text{ mW}$ (b). les deux courbes ont été ajustées à l'aide de 1.56.

Pour la courbe à basse puissance d'excitation $P = 0.2 \text{ mW}$, 1.11.(a), on voit qu'il n'y pas de remontée de la courbe au dessus de 1, donc pas de groupement. Ceci est confirmé par l'ajustement de la courbe qui donne $\beta = 1.06 \approx 1$, et $\gamma_1^{-1} = 22 \text{ ns}$. β étant très proche de 1, la deuxième exponentielle est négligeable et donc la valeur de γ_2 n'est pas à prendre en compte. Le système s'apparente donc à un système à deux niveaux, où $\gamma_1 = k_{12} + k_{21} \simeq k_{21}$. Nous sommes à basse puissance, on peut donc négliger le taux d'excitation k_{12} , la durée de vie de l'émission spontanée est donc de 22 ns. Si maintenant on analyse la deuxième courbe en 1.11.(b), qui correspond à une puissance d'excitation plus haute $P = 5 \text{ mW}$, on voit clairement du groupement apparaître. Dans ce cas l'ajustement nous donne $\beta = 2.9$, la deuxième exponentielle de l'équation 1.51 est donc non nulle. Pour les facteurs de phase dans les exponentielles, on obtient $\gamma_1^{-1} = 6.1 \text{ ns}$ et $\gamma_2^{-1} = 35 \text{ ns}$. Cette fois-ci, le lien avec les paramètres k_{ij} du système est moins évident car l'état métastable joue un rôle non négligeable. La formule d'ajustement doit prendre également en compte le bruit induit par la fluorescence parasite de la maille de diamant et du substrat, surtout à haute puissance d'excitation, et la limite de résolution du système de détection (détecteurs et électronique). De ce fait, la formulation complète de la fonction $g^{(2)}$ est la suivante :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + [-\beta e^{-\gamma_1 \tau} + (\beta - 1)e^{-\gamma_2 \tau}] \cdot \rho^2 \cdot \frac{1 - e^{-W \gamma_1}}{W \gamma_1}, \quad (1.56)$$

avec, pour rappel, W la largeur temporel d'un canal de détection. Ces deux paramètres impliquent donc $g^{(2)}(\tau = 0) > 0$ pour un émetteur unique (voir annexe A). Nous verrons, dans la prochaine section, comment remonter aux paramètres k_{ij} , intrinsèques au centre NV, à partir de ces paramètres d'ajustement. Il sera question notamment d'inverser le système d'équations (1.63)-(1.65).

Nous venons de voir que, dans certaines conditions, le centre NV se comporte comme un système complexe à trois niveaux. L'effet du troisième niveau métastable,

nous le verrons, est plus important pour la version négative du centre NV que pour le NV^0 . Cette caractéristique nous permet de mettre en lumière un autre phénomène inhérent à certains centres NV, le photochromisme.

1.2.5 Photochromisme

Le centre NV, nous l'avons vu, peut se présenter sous deux états de charge possibles : la forme ionisée NV^- et la forme neutre NV^0 . Ces deux états possèdent des spectres de fluorescence différents, leur ZPL étant séparés de 63 nm en longueur d'onde, chacun émet donc une *couleur* différente. Dans certain cas, le centre NV peut manifester une alternance entre les deux états de charge, sur des échelles de l'ordre de la μs , ce qui conduit à une signature spectrale hybride entre les deux états, on appelle ce phénomène le photochromisme [75, 76]. Qu'elle soit naturelle ou induite, cette manifestation a été observée et étudiée sur un grand nombre de molécules et d'atomes luminescents [77]. Dans le cas du centre NV, la compréhension du phénomène n'est pas encore totale. Cependant, de nombreuses études effectuées dans le diamant massif [75, 76] ou dans des nano-cristaux [78], à excitation continue ou pulsée, permettent d'avoir une vision générale du photochromisme. On sait donc que le centre NV, soumis à certaines conditions d'excitation lumineuse ou électrique, peut voir son état charge passer de NV^0 à NV^- et vice versa. Ceci peut être expliqué par le fait que, comme nous l'avons dit, le diamant possède de nombreux défauts, dont des atomes d'azote isolés. Ces atomes constituent des donneurs d'électrons, qui peuvent apporter une charge négative à un NV^0 pour donner un NV^- . Le champ d'excitation peut alors entraîner une transition d'un état à l'autre. Ces transitions peuvent être contrôlées et étudiées lorsque le centre coloré est soumis à des excitations laser pulsées [75] ou à des manipulations électroniques de son environnement [79].

Nous avons pu étudier ce phénomène dans le cas de centres NV dans des NDs de 25 nm de diamètre, à différentes puissances d'excitation continue [11]. Aléatoirement, on peut trouver un centre NV qui montre du photochromisme sans qu'il n'ait, *a priori*, de pré-dispositions particulières pour en montrer. Sur la figure 1.15.(a), on peut voir le spectre d'émission d'un de ces centres, pour différentes puissances d'excitation $P = 0.5 \text{ mW}$ (courbe rouge), $P = 1 \text{ mW}$ (courbe verte) et $P = 2 \text{ mW}$ (courbe bleue). On constate la présence des ZPL correspondant aux deux états de charges. Elles sont, de plus, présentes à toutes les puissances.

Pour être sûr que l'on excite un seul centre NV, on réalise une mesure de la fonction $g^{(2)}$. La figure 1.15.(b) montre la mesure de corrélation. Elle révèle clairement un dégroupement, et, si l'on tient compte du bruit lors de la mesure, on a bien $g^{(0)} = 0$, preuve qu'un centre NV unique produit ce spectre hybride. La courbe montre également du groupement de photons. En fait, cette fonction mesurée reflète une moyenne des dynamiques temporelles des deux états de charge. Nous avons donc tenté d'extraire la courbe de $g^{(2)}$ propre à chacun. Pour cela, nous avons détourné le montage HBT original, en ajoutant, devant chaque APD, un filtre passe bande. Le montage est schématisé sur la figure 1.16, sous deux configurations possibles. Dans

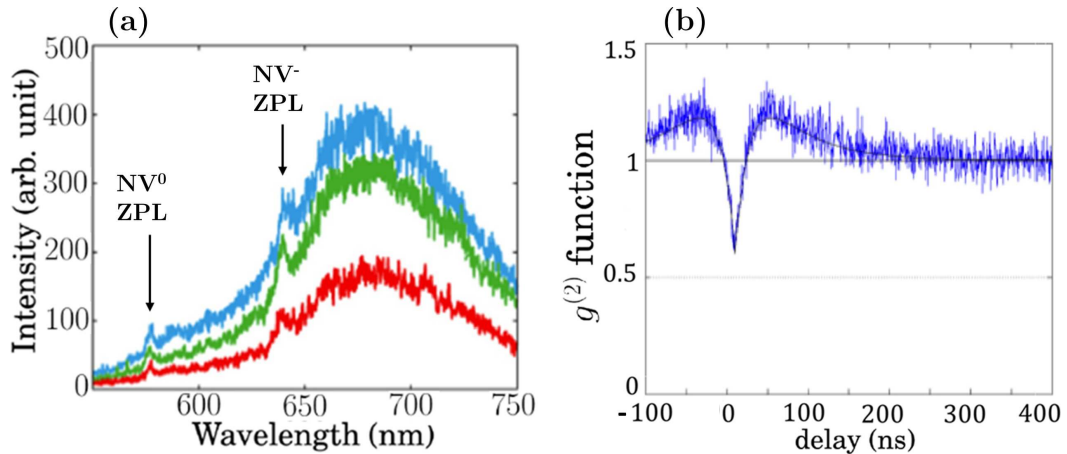


FIGURE 1.15 – (a) Spectres de fluorescence du centre NV photochromique enregistrés à différentes puissances d’excitation 0.5 mW, 1 mW et 2 mW, du bas vers le haut, respectivement. (b) Courbe de dégroupement aux délais courts et pour une puissance d’excitation de 5 mW.

la première configuration appelée $NV^{-/0}$ (1.16.(a)), un filtre passe-bande ne laisse passer que la fluorescence provenant d’un NV^{-} dans le bras *Start* de l’interféromètre, et un filtre différent ne laissant passer que la fluorescence du NV^0 est placé sur la branche *Stop*. De ce fait, le montage n’est plus symétrique et durant la mesure, c’est un photon provenant d’un NV^{-} qui active le signal *Start* pour le module de comptage et un photon provenant d’un NV^0 qui active le *Stop*. La configuration $NV^{0/-}$ présentée en figure 1.16.(b) fonctionne de manière complémentaire.

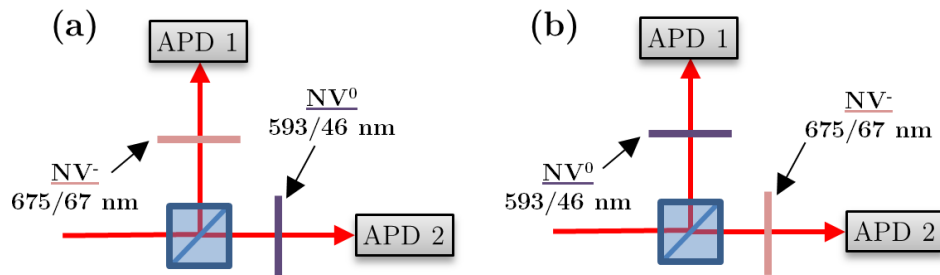


FIGURE 1.16 – Configurations HBT pour l’étude du photochromisme. (a) configuration $NV^{-/0}$ où un filtre passe-bande (longueur d’onde centrale : 675 nm, largeur spectrale : 67 nm) adapté au centre NV^{-} est inséré dans la branche *Start* du corrélateur, et où un filtre passe-bande (longueur d’onde centrale : 593 nm, largeur spectrale : 46 nm) adapté au centre NV^0 est inséré dans la branche *Stop*. (b) correspond à la configuration $NV^{0/-}$ où les deux filtres sont inter-changés

Les photons arrivant dans chaque branche sont de natures différentes, nous réalisons donc ici une mesure de corrélation croisée. Des techniques similaires ont été

utilisées avec succès pour étudier le photochromisme, que ce soit pour les centres NV, mais également pour d'autres émetteurs comme les boîtes quantiques, même si il reste de nombreuses zones d'ombre.

Nous montrons sur la figure 1.17 des mesures de corrélations croisées effectuées à une excitation $P = 3 \text{ mW}$. Avant d'analyser les résultats, il est nécessaire de réfléchir à l'implication de cette mesure, analytiquement. En utilisant un formalisme équivalent à l'équation (1.23), on peut écrire :

$$g_{-/0}^{(2)}(\tau) = \frac{p(e, NV^0, t + \tau | g, NV^-, t)}{p(e, NV^-, t)}, \quad (1.57)$$

où $p(e, NV^0, t + \tau | g, NV^-, t)$ est la probabilité conditionnelle que le centre NV soit excité au niveau $|e\rangle$ dans l'état de charge NV^0 au temps $t + \tau$ sachant qu'il se trouvait au niveau fondamental $|g\rangle$ dans l'état de charge NV^- à un temps précédent t . Plus simplement, on mesure ici la probabilité qu'un photon NV^0 soit détecté au temps $t + \tau$ sachant qu'un photon NV^- a été détecté au temps t . De la manière complémentaire, pour la configuration $NV^{0/-}$, on a :

$$g_{0/-}^{(2)}(\tau) = \frac{p(e, NV^-, t + \tau | g, NV^0, t)}{p(e, NV^0, t)}. \quad (1.58)$$

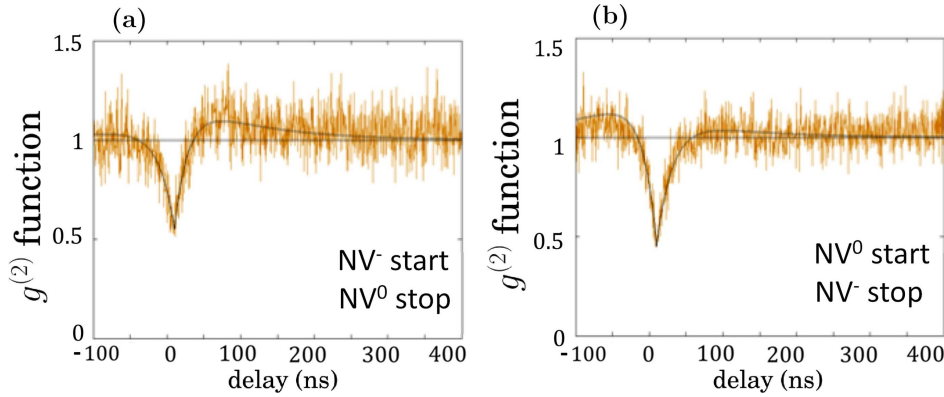


FIGURE 1.17 – Fonctions $g^{(2)}$ mesurées pour le centre NV photochromique dans les deux différentes configurations HBT $NV^{-/0}$ (a) et $NV^{0/-}$ (b), et pour une puissance d'excitation de 3mW.

Si l'on revient à la figure 1.17, on voit que les courbes ne sont plus symétriques : comme discuté dans la section 1.2.2, le fait d'ajouter un délai électronique supplémentaire à l'APD nous permet de sonder à la fois la configuration $APD1 \rightarrow Start / APD2 \rightarrow Stop$, donc $NV^{-/0}$, mais aussi la configuration opposée $APD2 \rightarrow Start / APD1 \rightarrow Stop$, donc $NV^{0/-}$, dans la limite du délai électronique appliqué, en une seule mesure. On voit en effet, sur la figure 1.17 que les deux configurations nous donnent des résultats qui sont symétriques par rapport à délai nul.

Le résultat important de ces courbes est qu'elles ne sont plus symétriques, comme

toutes les courbes de $g^{(2)}$ vues jusqu'ici. Cela nous prouve que les deux états de charge NV^- et NV^0 possèdent leur photo-dynamique interne qui leur est propre, mais qui surtout sont différentes. On voit que, pour 1.17.(a), le trace du NV^- s'étalant sur les temps positifs montre un groupement assez prononcé. Ce groupement, on le voit, l'est beaucoup moins dans le cas du NV^0 . Nous avons donc réussi à discriminer la dynamique propre à chaque état de charge.

L'analyse plus complète de ces résultats obtenus par Oriane Mollet, qui m'a précédé sur ce projet, peut être trouvée en référence [11]. Nous avons vu jusqu'ici que les états de charge NV^- et NV^0 avaient des tendances différentes quant à l'influence de leur niveau métastable. On a donc réalisé une étude complète, sur chaque type de centre NV, sur la dynamique interne en fonction de la puissance d'excitation.

1.3 Photophysique du centre NV

Le but de mon projet, nous le verrons, est *a fortiori* de coupler des centres NV avec différentes structures pouvant potentiellement modifier leur photophysique interne. De ce fait, il est nécessaire d'étudier et de comprendre cette dynamique avant tout couplage avec un environnement actif. J'ai donc réalisé une étude complète sur les centres NV, présentée dans cette section. Pour cela, il aura fallu sélectionner un NV^- et un NV^0 , mesurer leurs fonctions $g^{(2)}$ pour différentes puissances d'excitation et enfin extraire les paramètres k_{ij} pour en connaître l'évolution en fonction de la puissance d'excitation.

1.3.1 Mesures de fonctions $g^{(2)}(\tau)$ à différentes puissances d'excitation

J'ai sélectionné deux centres représentatifs NV^0 et un NV^- . Le NV^0 est implanté dans un ND d'environ 50 nm de diamètre et le NV^- dans un ND de 25 nm de diamètre environ. Nous considérons ces exemples comme représentatifs car ils conservent chacun leur état de charge sur toute la gamme de puissance. Pour chaque centre, nous avons effectué les mesures de $g^{(2)}$ pour des puissances d'excitation P_{exc} allant de 200 μW à 10 mW. Une partie des courbes obtenues est présentée sur la figure 1.18. Le partie gauche de la figure (courbes vertes) correspond aux mesures faites sur le centre NV^0 , et celle de droite aux mesures faites sur le NV^- (courbes rouges).

Les ajustements, en bleu sur les figures, ont été réalisés avec la formule d'un système à trois niveaux (1.51), en incluant le bruit de fond grâce à l'équation (1.48). On obtient alors :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + [-\beta e^{-\gamma_1 \tau} + (\beta - 1)e^{-\gamma_2 \tau}] \rho^2, \quad (1.59)$$

avec, pour rappel, ρ le rapport signal sur bruit. Le principe du microscope confocal utilisé pour l'excitation des NDs et la collection de la fluorescence sera détaillé dans la partie Instrumentation. En quelques mots, un faisceau laser à 514 nm est focalisé

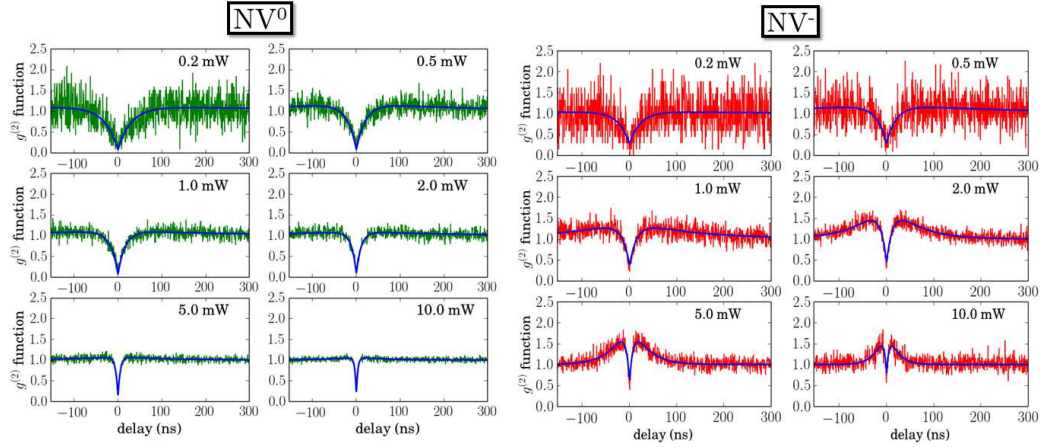


FIGURE 1.18 – Fonctions $g^{(2)}$ pour un centre NV^0 implanté dans un ND de 50 nm (courbes vertes) et pour un centre NV^- implanté dans un ND de 25 nm (courbes rouges). La puissance d’excitation est variée de 0.2 mW à 10 mW. Les courbes ont été ajustées avec un modèle à trois niveaux électroniques (équation 1.51).

sur un substrat de verre où sont déposés les NDs, via un objectif de microscope. La fluorescence est collectée par ce même objectif avant d’être séparée de l’excitation par un miroir dichroïque. Le signal peut ensuite être envoyé vers un spectromètre, une caméra CCD ou, et c’est la partie qui nous intéressera ici, vers un montage HBT. On peut donc facilement mesurer le bruit en excitant un endroit sans ND, pour connaître le rapport ρ .

Si l’on analyse les courbes de la figure 1.18, on peut voir directement que, à haute puissance, le centre NV^- présente un groupement en plus du dégroupement contrairement au NV^0 , qui présente des $g^{(2)} < 1$ sur toute la gamme de puissance. Par contre, le dégroupement, dans les deux cas, s’amincit à mesure que la puissance augmente. La figure 1.19 présente les paramètres γ_1 (a), γ_2 (b) et β (c) obtenus par la routine d’ajustement pour chaque puissance et chaque état de charge. Les courbes rouges et vertes correspondent au NV^- et au NV^0 , respectivement. La tendance observée sur les courbes de la figure 1.19 est confirmée par l’évolution de γ_1 avec la puissance. En effet, nous avons vu plus tôt que γ_1 est associé à la contribution du dégroupement de photons, et on voit bien que celui-ci augmente pour le NV^0 et le NV^- . Cela nous rappelle l’équation du $g^{(2)}$ pour un système à deux niveaux (1.29), qui nous dit que la largeur du dégroupement est due à la somme $r + \gamma$ (ou $k_{12} + k_{21}$). En augmentant la puissance d’excitation, donc r , le creux du dégroupement s’amincit. Ceci est évidemment une première approximation et il va falloir extraire les paramètres k_{ij} pour décrire la physique du phénomène.

On voit que γ_2 augmente également de manière importante, surtout pour le NV^- , preuve de l’implication du troisième niveau d’énergie. Enfin, le paramètre β reste très proche de 1 pour le NV^0 , et augmente jusqu’à 7 pour le NV^- . Cela est en accord avec la définition du $g^{(2)}$ pour un système à trois niveaux électroniques (équation (1.51)) :

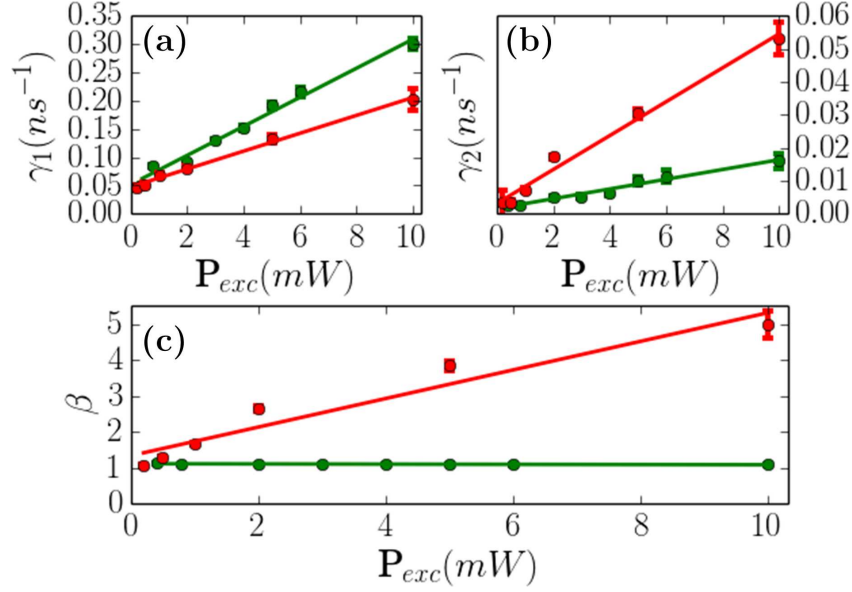


FIGURE 1.19 – Évolution des paramètres γ_1 (a), γ_2 (b) et β (c) en fonction de P_{exp} . Les points rouges (verts) obtenus correspondent aux ajustements effectués sur les courbes rouges (vertes) de la figure 1.18 pour le NV^- (NV^0). Les barres d'erreur sont montrées lorsqu'elles dépassent la taille des symboles. Elles représentent l'écart-type donné par la matrice de covariance calculée par la routine d'ajustement.

lorsque β est proche de 1, le groupement n'est pas significatif, alors que quand β augmente avec la puissance d'excitation, un groupement significatif apparaît. Cela dit, on ne peut toujours rien conclure sur la physique interne des deux états de charge du centre NV à ce stade. En effet, le système d'équations (1.63)-(1.65) montrait que les paramètres extraits du fit γ_1 , γ_2 et β dépendaient de manière assez complexe des coefficients physiques k_{ij} . Nous allons donc tenter d'extraire ces paramètres k_{ij} et d'analyser leur évolution avec P_{exp} .

1.3.2 Extraction des paramètres photophysiques k_{ij}

Le but va être de remonter aux paramètres k_{ij} en se servant du système d'équations (1.63)-(1.65). Le système comporte trois équations et nous avons quatre inconnues : k_{12} , k_{21} , k_{23} et k_{31} . De ce fait, nous avons besoin d'une quatrième équation qui ferait apparaître l'un de ces quatre paramètres. Nous pouvons exprimer la formule mettant en jeu le taux de radiation, c'est à dire le nombre de photons que les APDs détectent en moyenne. Ce taux est connu lors des expériences et est défini comme :

$$R = \eta p_2(\infty) k_r = \eta p_2(\infty) k_{21}, \quad (1.60)$$

avec η le taux de collection du montage expérimental, et $p_2(\infty)$ la population du niveau $|2\rangle$ à l'état stationnaire (voir figure 1.13). k_r est le taux radiatif du système et

dans notre cas, la seule voie radiative est représentée par k_{21} . $p_2(\infty)$ peut être calculé en annulant les \dot{p}_i dans le système (1.63)-(1.65). En développant ce paramètre, on obtient donc la quatrième équation qui va permettre de déterminer les k_{ij} :

$$R = \frac{\eta k_{31} k_{21}}{-k_{21} + k_{31} + (k_{21} + k_{23})(1 + k_{31}/k_{12})}, \quad (1.61)$$

Cependant, cette équation met en jeu le taux d'efficacité de collection du système η , c'est à dire le nombre de photons arrivant aux APDs sur le nombre de photons émis par le centre NV. Le calcul des paramètres étant très sensible à la valeur de η , on ne peut pas simplement l'estimer et l'injecter dans les équations. De ce fait, dans un premier temps, nous allons considérer que le taux d'émission spontanée, k_{21} , est constant sur toute la gamme de puissance. Cette considération est justifiable par le fait que le le taux d'émission spontanée k_{21} est gouverné par la règle d'or de Fermi, et donc soumis seulement à l'environnement électromagnétique de l'émetteur. Dans un premier temps, nous allons donc extraire les autres paramètres k_{12} , k_{23} et k_{31} en considérant que k_{21} est constant.

Paramètre k_{21} constant

Pour déterminer la valeur de cette constante, on va utiliser l'équation 1.63, et le fait que, à puissance d'excitation nulle, on a $k_{12} = 0$. Donc :

$$\gamma_1(P_{exc} = 0) = k_{12}. \quad (1.62)$$

La régression linéaire des courbes $\gamma_1(P)$ (figure 1.19) nous donne pour le NV^- , $\gamma_1(0)^{(-)} = k_{21}^{(-)} = 0.046 \text{ ns}^{-1}$, et pour le NV^0 cela donne $\gamma_1(0)^{(0)} = k_{21}^{(0)} = 0.052 \text{ ns}^{-1}$. Nous utiliserons à partir d'ici les exposants (0) et (-) au dessus des paramètres en référence au NV^0 et au NV^- , respectivement, pour plus de clarté. Ces taux de radiation correspondent à des durées de vie de $\tau_{21}^{(-)} = 21.7 \text{ ns}$ et $\tau_{21}^{(0)} = 19.2 \text{ ns}$, avec $\tau_{21} = 1/k_{21}$. Ces valeurs sont consistantes avec les valeurs de durée de vie généralement mesurées sur les centres NV.

En manipulant le système d'équations (1.63)-(1.65), on peut isoler les paramètres manquant en fonction de k_{21} seulement et des paramètres de l'ajustement. Nous obtenons alors :

$$k_{12} = \gamma_1 - k_{21}, \quad (1.63)$$

$$k_{23} = \frac{\gamma_1 \gamma_2 (\beta - 1)}{\beta k_{12}}, \quad (1.64)$$

$$k_{31} = \frac{\gamma_2}{\beta}. \quad (1.65)$$

Nous pouvons alors nous passer, pour le moment, de l'équation (1.62) mettant en jeu le taux de collection η . L'évolution des paramètres k_{ij} , avec la condition de taux k_{21} constant, est montrée sur la figure 1.20. Les deux graphiques en (a) correspondent au

cas du NV^0 et les graphiques en (b) correspondent au NV^- . La première observation que l'on peut faire est que le coefficient k_{12} augmente linéairement avec la puissance d'excitation, et devient plus grand que k_{21} aux alentours de $P_{exc} \approx 2\text{mW}$. Ensuite, pour le NV^0 , le coefficient k_{23} est constant et k_{31} augmente mais reste très faible. Ces deux coefficients ont des valeurs en accord avec l'approximation faite en (1.55). De plus, il paraît assez logique, au vu des courbes de $g^{(2)}$, que k_{23} reste très faible et donc que l'effet du troisième état métastable soit peu marqué.

Par contre, pour le NV^- , k_{31} reste assez faible mais on voit que k_{23} augmente fortement. Cela est en accord avec les groupements associés aux dégroupements sur les courbes de corrélation du NV^- pour les hautes puissances. Cependant, k_{23} dépasse même la valeur de k_{21} à environ $P_{exc} > 6\text{mW}$. Cela n'est plus en accord avec l'approximation (1.55) selon laquelle $k_{21} \gg k_{23}$, notamment.

Jusqu'ici, nous avons supposé que k_{21} était constant. C'est une hypothèse qui, même si elle paraît naturelle, limite les conclusions que l'on peut tirer de ce modèle. Nous allons pour cela ne plus fixer k_{21} et nous servir de l'équation 1.62 pour

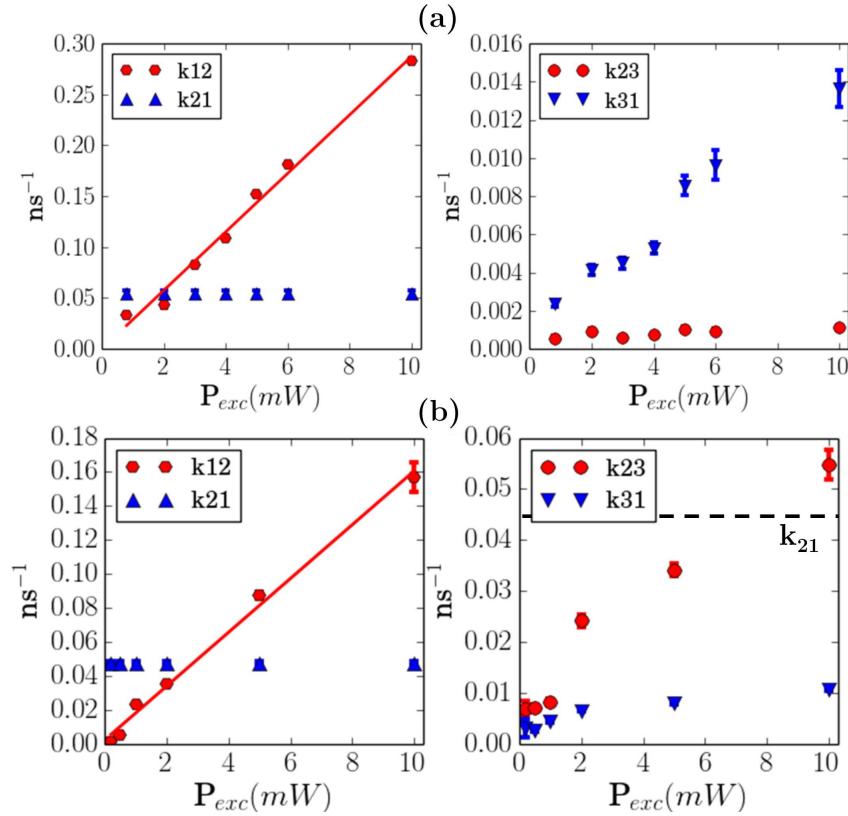


FIGURE 1.20 – Évolution des paramètres k_{ij} avec la puissance P_{exp} lorsque k_{21} est fixé pour le NV^0 (a) et le NV^- (b). Les barres d'erreur sont montrées lorsqu'elles dépassent la taille des symboles. Elles sont estimées à partir de celles de γ_1 , γ_2 et β (voir figure 1.19).

déterminer les quatre paramètres en modulant la valeur du taux de collection η .

Modulation du taux d'efficacité de collection η

Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous ne connaissons pas exactement le coefficient de collection du montage. Nous pouvons seulement l'estimer : par exemple, nous pouvons avoir une idée du taux de l'intensité de fluorescence totale capté dans l'échantillon puis l'objectif, les pertes liées aux optiques comme les lentilles, etc. Mais ce ne serait qu'une approximation. De plus, de petites variations de η entraînent des changements significatifs des k_{ij} . De ce fait, nous avons modulé ce taux, et calculé durant cette modulation les évolutions de la pente et de l'ordonnée à l'origine des régressions linéaires faites sur les courbes $k_{21}(P_{exc})$ obtenues. La pente devrait se rapprocher de 0, car l'intuition nous fait envisager une émission spontanée k_{21} constante, et l'ordonnée à l'origine devrait atteindre la valeur obtenue précédemment, à savoir $\gamma_1(P_{exc} = 0)$.

Avant cela, il faut reprendre en compte l'équation (1.62) qui va nous servir à déterminer les quatre paramètres. Comme on l'a vu dans l'équation (1.65), k_{31} est déjà indépendant des autres paramètres k_{ij} ($k_{31} = \gamma_2/\beta$). Les paramètres k_{21} et k_{23} dépendent chacun seulement de k_{12} (voir equations (1.63) et (1.64)). On peut donc injecter les trois équations du système (1.63)-(1.65) dans l'équation (1.62) pour isoler k_{12} :

$$R = \eta \frac{k_{12}^2(\gamma_1 - k_{12})k_{31}}{k_{12}(\gamma_1 k_{31} + X) + k_{31}X}, \quad (1.66)$$

avec $X = \gamma_1\gamma_2(\beta - 1)/\beta$. k_{31} est laissé tel quel car il est indépendant. Cela nous donne donc un polynôme du troisième degré en k_{12} :

$$k_{12}^3 - \gamma_1 k_{12}^2 + \frac{R}{\eta} \left(\gamma_1 + \frac{X}{k_{31}} \right) k_{12} + \frac{RX}{\eta} = 0. \quad (1.67)$$

Ce calcul de racines implique une résolution numérique en utilisant l'algorithme de Cardan [80]. Parmi les trois racines, une seule est physiquement viable et l'on peut donc remonter aux autres paramètres via les équations (1.63) et (1.64).

On peut alors tracer l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire de $k_{21}(P_{exc})$, ainsi que sa pente. Les résultats sont présentés sur la figure 1.21. Le graphique 1.21.(a) (respectivement 1.21.(b)) correspond au NV^0 (respectivement NV^-). Les courbes horizontales représentent les valeurs à atteindre par la pente et l'ordonnée à l'origine. Pour le NV^0 , on trouve en effet une valeur de η pour laquelle sont atteintes ces valeurs présumées, celle-ci est représentée par la ligne verticale bleue. On obtient $\eta^{(0)} = 0.77 \cdot 10^{-3}$, ce qui est dans le bon ordre de grandeur si l'on fait une estimation grossière du taux de collection du montage en prenant en compte les différents composants optiques. Cependant, pour le NV^- , on voit que les valeurs à atteindre ne le sont jamais. Par contre, un optimum est atteint à $\eta^{(-)} = 1.6 \cdot 10^{-3}$ (ligne verticale bleue). $\eta^{(0)}$ et $\eta^{(-)}$ diffèrent seulement d'un facteur 2. Cela paraît donc consistant et la légère variation entre les deux valeurs est due au fait que les

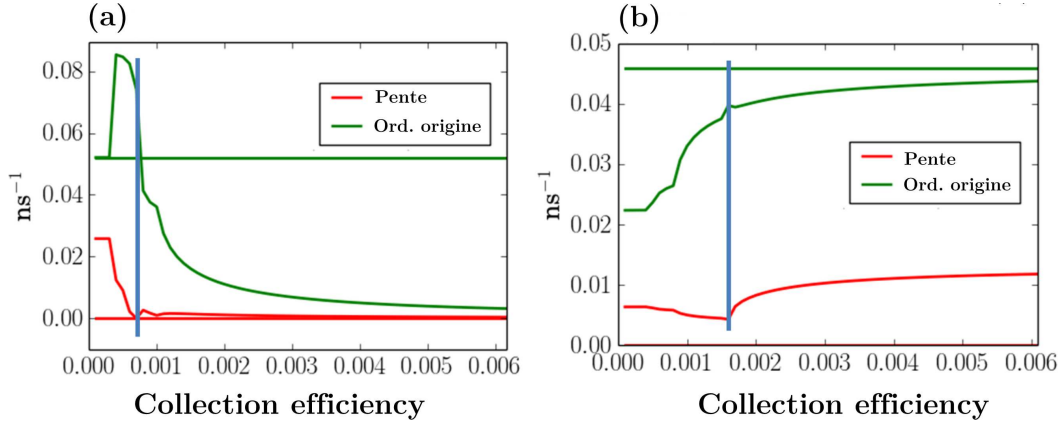


FIGURE 1.21 – Évolution de la pente et de l’ordonnée à l’origine de l’ajustement linéaire de $k_{21}(P_{exc})$ avec le coefficient de collection η pour le NV^0 (a) et le NV^- (b). Les lignes droites correspondent aux valeurs obtenues précédemment avec k_{21} fixé

mesures effectuées sur chaque centre NV n’ont pas été effectuées le même jour, donc les conditions d’alignement et donc de collection pouvaient être différentes. De plus, le centre NV peut-être vu comme un dipôle radiatif dont l’orientation par rapport au plan du substrat peut impliquer des taux d’injection dans l’objectif différents. L’orientation des dipôles nous étant inconnue, il est fort possible que le couplage de chaque NV avec le substrat soit différent.

Nous allons maintenant analyser l’évolution des nouveaux paramètres k_{ij} en appliquant la bonne valeur de η pour chaque état de charge.

Paramètre k_{21} variable

La figure 1.22, de la même manière que la figure 1.20, illustre les courbes $k_{ij}(P_{exp})$ avec le paramètre η optimisé. On voit tout d’abord que les ordres de grandeur sont, pour tous les paramètres, à peu près les mêmes que lorsque l’on avait fixé k_{21} . En particulier, k_{31} n’a pas varié car, comme on l’a vu, celui-ci dépend seulement des paramètres de sortie de l’ajustement des courbes de corrélation. De plus, comme précédemment, les taux d’excitation $k_{12}^{(0)/(-)}$ s’annulent tous les deux à excitation nulle et augmentent linéairement avec la puissance d’excitation. Cependant, ce sont les taux k_{21} et k_{23} qui différencient clairement les comportements respectifs des deux états de charge.

Pour le NV^0 , les paramètres k_{23} et k_{31} restent très faibles par rapport à k_{21} , les deux taux augmentant très légèrement sur la gamme de puissance. Ces valeurs faibles confirment le fait que le troisième niveau joue un rôle mineur dans la photodynamique du centre NV^0 . Il est par contre important de constater que ce troisième niveau est bien présent car k_{23} , même s’il est très faible, reste non nul (les barres

d'erreur sont limités à la taille du symbole lorsqu'il n'apparaît pas sur la courbe). En résumé, pour le NV^0 , la voie radiative $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ est largement favorisée sur toute la gamme de puissance étudiée ce qui implique une absence de groupement sur les courbes de $g^{(2)}$. En première approximation, le système s'apparente donc à un système à deux niveaux [81]. L'évolution de ces courbes fait seulement apparaître un amincissement du dégroupement dû à l'augmentation du taux d'excitation.

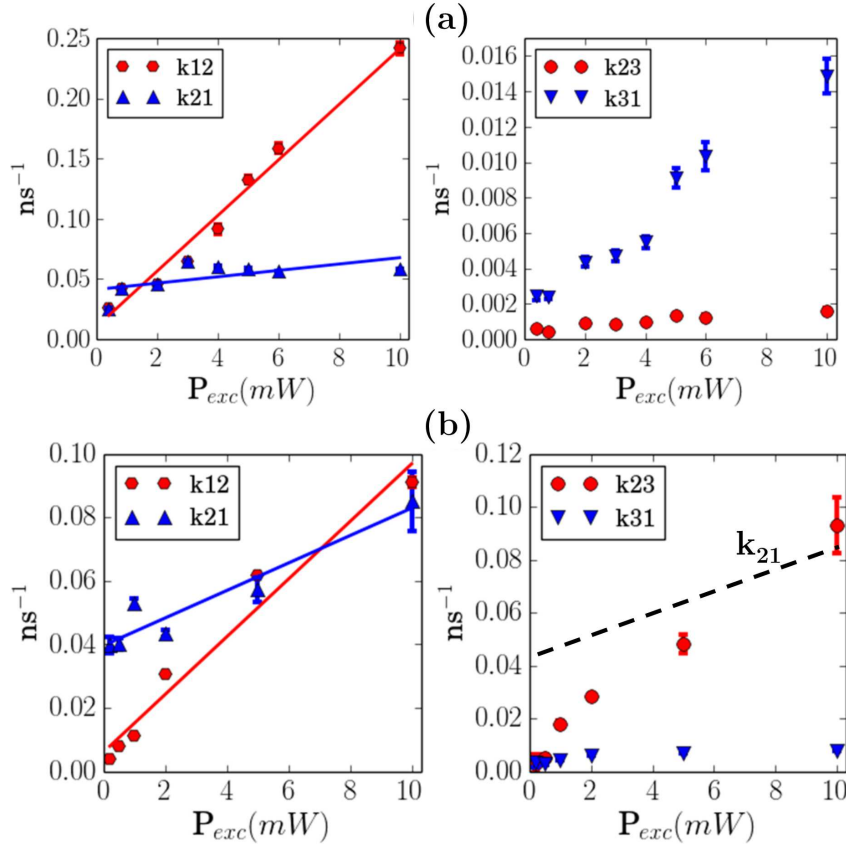


FIGURE 1.22 – Évolution des paramètres k_{ij} avec la puissance P_{exp} en prenant en compte η pour le NV^0 (a) et le NV^- (b). Les barres d'erreur sont montrées lorsqu'elles dépassent la taille des symboles. Elles sont estimées de la même manière que pour la figure 1.20.

L'analyse des mêmes paramètres dans le cas du NV^- est un peu plus complexe. On peut voir que, comme dans le cas on l'on avait fixé la valeur de k_{21} , k_{23} augmente très rapidement, et dépasse même le taux k_{21} à environ $P_{exc} \approx 8mW$ (k_{21} est reporté en pointillé sur le graphique de droite en 1.22.(b)) alors que l'on a, à puissance nulle, $k_{21}^{-1} \simeq 24ns$ et $k_{23}^{-1} \simeq 500ns$. k_{23} étant associé aux transitions non radiatives, cela explique l'apparition de groupements sur les courbes de $g^{(2)}$ dès 2mW. À cette puissance, k_{21} et k_{23} deviennent du même ordre de grandeur. La signification physique

du phénomène va au delà de l'étude phénoménologique que nous en avons faite. Cependant nous pouvons présumer que cette augmentation de k_{21} et de k_{23} avec la puissance d'excitation est due à un changement local de l'énergie dans l'environnement des centres NV à haute puissance. En particulier, ils se couplent efficacement avec le *bain de phonons* de la matrice de diamant qu'on peut supposer très sensible à la température. Or, une augmentation de la puissance d'excitation entraîne une augmentation locale de la température, donc ceci peut modifier la dynamique intrinsèque du centre NV.

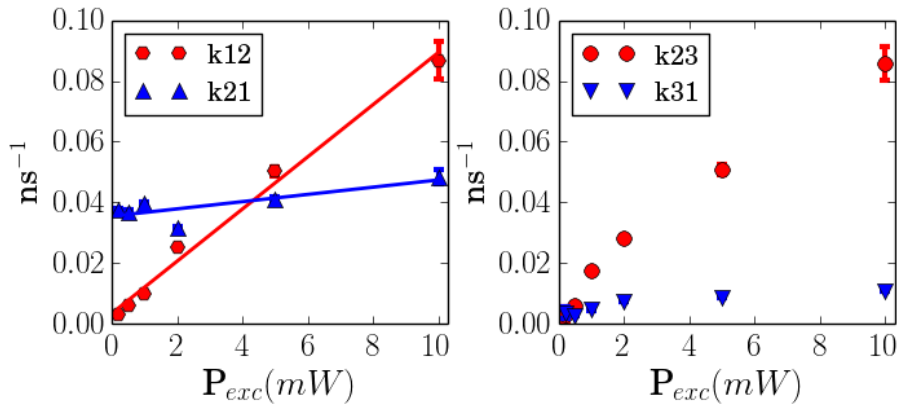


FIGURE 1.23 – Évolution des paramètres k_{ij} avec la puissance P_{exp} en prenant en compte η pour le NV^- et dans le modèle des équations de population sans approximation. Les barres d'erreur sont montrées lorsqu'elles dépassent la taille des symboles. Elles sont estimées de la même manière que pour la figure 1.20.

Comme cela était le cas précédemment, les résultats obtenus pour le NV^- contredisent l'hypothèse de base du raisonnement, à savoir $\{k_{21}, k_{12}\} \gg k_{23}$. Nous avons vu que ces trois paramètres deviennent du même ordre de grandeur assez rapidement en augmentant la puissance. Il serait donc légitime, *a priori*, de douter de la robustesse de l'étude menée, qui donne des résultats en contradiction avec les hypothèses qui y ont mené. Pour retirer ce doute, nous avons repris les calculs, qui s'avéraient plus complexes, en nous passant de la contrainte de l'équation (1.55). Le calcul détaillé est développé dans notre publication [11]. Cependant, le résultat final obtenu avec ce nouveau modèle est montré sur la figure 1.23. Le cas du NV^- est présenté, et l'on voit que l'évolution des différents taux est très proche de celle obtenue dans le modèle avec approximations. Une différence notable serait le paramètre k_{21} qui semble augmenter moins rapidement dans ce nouveau modèle. Quoiqu'il en soit, ceci confirme les précédents résultats et les conclusions que nous en avons tirés restent légitimes.

Enfin, pour compléter et terminer l'analyse, nous avons représenté l'évolution de

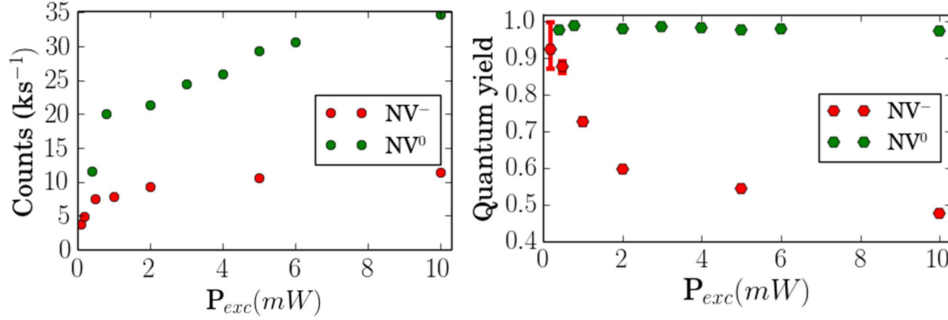


FIGURE 1.24 – Évolution du taux de fluorescence (gauche) et de l’efficacité quantique Q (droite) en fonction de P_{exc} pour le NV^0 et le NV^- . Q a été calculé selon le modèle sans approximation. Les barres d’erreur sont montrées lorsqu’elles dépassent la taille des symboles, et sont estimées à partir des courbes de k_{ij}

l’efficacité quantique Q mentionnée précédemment, que l’on définit comme :

$$Q = \frac{k_{21}}{k_{21} + k_{23}}. \quad (1.68)$$

Dans cette approche le troisième niveau est censé absorber toutes les transitions non-radiatives et le taux k_{21} représenter l’unique transition radiative du système. L’évolution de ce taux Q est comparée avec celle du taux d’émission R des centres NV en fonction de la puissance d’excitation sur la figure 1.24.

Le graphique de gauche représente le taux R , le nombre de *Counts*, en anglais, montrés ici en milliers de coups par secondes. Comme reporté largement dans la littérature, on voit que les deux centres NV montrent le phénomène de saturation. Le graphique de droite montre l’évolution de l’efficacité quantique (*quantum yield*). On voit que, pour le NV^0 , il reste très proche de l’unité sur toute la gamme de puissance, ce qui paraît consistant avec le reste de l’étude car le troisième niveau est censé jouer un très faible rôle, donc le système NV^0 se désexcite radiativement à chaque photon absorbé. Par contre, pour le NV^- , Q décroît rapidement de l’unité vers $Q \simeq 0.5$. Cela confirme le fait que la dynamique du centre NV^- dépend fortement de la puissance d’excitation.

Une description précise du centre NV dans le diamant a été faite et nous avons présenté une étude des paramètres photo-dynamiques de celui-ci. Par la suite, nous verrons que des centres NV ont été utilisés comme source de photons uniques dans un certain nombre de configurations. Celles-ci impliquent systématiquement un couplage, c’est à dire un rapprochement spatial, entre le centre NV et une structure métallique. Ce couplage permet d’une part de comprendre d’une manière plus précise la dynamique de l’émetteur et de l’utiliser pour réaliser des preuves de principe d’optique fondamentale, et de l’autre d’améliorer cette émission pour réaliser une source à photons uniques efficace. Toutes ces utilisations mettent en jeu un autre champ scientifique en développement depuis une dizaine d’année : la plasmonique.

Nous allons donc présenter ce thème dans la seconde partie de ce mémoire.

Les plasmons de surface

Abstract : In this second chapter, I present the surface plasmon-polariton, a surface eigenmode located at the interface between a metal and a dielectric. I begin this description by introducing the physical concepts of near field and angular spectrum. Then, I carry out a theoretical presentation of surface plasmons to determine its dispersion relations in the case of gold, by comparing them to experimental measurements [10]. I noticed that theoretical model and experiments are in a very good agreement in the wavelength regime we are interested in. Afterwards I present the case of the double interface to approach the experimental conditions, before concluding with practical methods to excite and image surface plasmons, especially the leakage radiation microscopy.

Résumé : Dans ce deuxième chapitre, je présente le plasmon-polariton de surface, un mode propre de surface situé à l'interface entre un métal et un diélectrique. Je commence cette description en introduisant les concepts physiques de champ proche et de spectre angulaire. Je réalise ensuite une description théorique du plasmon de surface pour déterminer ses relations de dispersion sur l'or en les comparant à des mesures expérimentales [10]. J'ai pu constater que modèle et expérience convergent bien dans le régime de longueurs d'onde qui nous intéresse. Je présente ensuite le cas d'une double interface pour s'approcher des conditions expérimentales, avant de terminer par les méthodes pratiques pour exciter et imager les plasmons, notamment la microscopie à fuites radiatives.

Sommaire

2.1	Le champ proche optique	48
2.1.1	Réflexion et transmission d'un champ à une interface	50
2.1.2	Réflexion totale interne : champs évanescents	53
2.1.3	Représentation spectrale angulaire	54
2.2	Propriétés optiques des métaux nobles	57
2.2.1	Modèle de Drude-Sommerfeld	57
2.2.2	Transitions inter-bandes	57
2.3	Plasmons aux interfaces métal-diélectrique	59
2.3.1	Cas d'une interface unique	59
2.3.2	Cas d'une double interface	64
2.3.3	Particules métalliques	67
2.4	Modes d'excitation	68
2.5	Modes d'observation	70

La description théorique des plasmons de surface fut historiquement introduite avant leur découverte. En effet, dans les années trente, le physicien américain K. A. Norton tenta d'expliquer comment les ondes radio émises depuis un point de la Terre peuvent se propager à des points très éloignées malgré la rotondité de la planète. En s'appuyant sur les études de Arnold Sommerfeld et Jonathan Zenneck sur le sujet [82, 83], il attribua ce fait à une propagation surfacique des ondes, dont une partie

serait en effet confinée à l'interface entre la Terre et l'air [84, 85]. Le problème est que, plus tard, ce phénomène fut expliqué par la réfraction et la réflexion des ondes radio dans les différentes couches de l'ionosphère. Le modèle de Norton-Sommerfeld était donc irréaliste dans le cas de ces ondes radio. Par contre, celui-ci proposa une vision plutôt réaliste, d'un point de vue classique, des plasmons de surface, et cela avant même leur découverte expérimentale.

D'un point de vue quantique cependant, le plasmon est l'oscillation des électrons d'un plasma. Comme le photon est une quantification de la vibration du champ électromagnétique, le plasmon est une quantification de l'oscillation d'un plasma [86, 87, 88]. Dans un métal, les électrons libres formant un "gaz d'électrons" peuvent être excités et répondre par une oscillation commune pour former un plasmon. Comme dans notre cas, ces oscillations peuvent se situer à des fréquences optiques. L'application d'un champ électromagnétique sur un métal permet d'obtenir une vibration de la densité de charge volumique et surfacique. Nous nous intéresserons ici particulièrement aux plasmons de surface qui, couplés avec des photons donnent la quasi-particule appelée le plasmon-polariton de surface, abrégé généralement SPP (en anglais, *surface plasmon polariton*) [88]. Le polariton correspond au couplage entre un photon et une oscillation de la matière (plasmon, phonon, etc..). Ces champs plasmons provoquent également une augmentation très importante du champ proche optique à deux dimensions, dans le cas des plasmons de surface, ou à trois dimensions, dans le cas des plasmons localisés. La plasmonique est donc l'étude des phénomènes optiques liés à la réponse électromagnétique des métaux.

Dans cette partie, nous introduisons donc dans un premier temps le champ proche optique, concept physique nécessaire pour présenter les plasmons de surface. Après avoir décrit les propriétés optiques des métaux nobles, nous donnerons un descriptif mathématique et physique des plasmons de surface à l'interface entre un métal et un diélectrique. Enfin, nous décrirons les différentes manières d'exciter et de détecter ces plasmons de surface.

2.1 Le champ proche optique

Avant d'entrer dans le vif du sujet, il paraît nécessaire de présenter le formalisme lié au champ électromagnétique et son interaction avec à une interface plane entre deux milieux.

Nous l'avons vu, la lumière se manifeste à la fois sous la forme d'ondes et de particules. Nous avons exploré pour le moment principalement la nature corpusculaire que peut avoir la lumière, lorsqu'elle est émise par des systèmes quantiques isolés. Cependant, la radiation lumineuse doit en général être décrite, en nano-optique, par sa nature ondulatoire et vectorielle. En effet, excepté si l'on étudie clairement le champ émis par une particule émettant une statistique non classique (dégrouperment), on peut adopter une description ondulatoire de la lumière couplée avec une description quantique de la matière. Cette approche est appelée semi-classique. Pour décrire la lumière, on pourra alors se baser sur les équations du champ électroma-

gnétique de Maxwell [18]. Les équations de Maxwell macroscopiques, en unités SI (système international), sont de la forme :

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t), \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.4)$$

\mathbf{E} représente le champ électrique, \mathbf{H} le champ magnétique, \mathbf{D} le déplacement électrique, \mathbf{B} l'induction magnétique, \mathbf{j} la densité de courant et ρ la densité de charge. Ces équations définissent les champs générés par des courants et des charges au sein de la matière. Ces champs sont moyennés spatialement sur les champs microscopiques associés aux charges discrètes, d'où l'appellation d'équation macroscopiques.

Il existe une version microscopique des équations de Maxwell, mais qui ne nous intéressera pas ici, puisque l'on considérera les densités de courant et de charge comme des fonctions continues de l'espace. Nous allons maintenant tenter de simplifier les équations écrites en (2.7)-(2.10). Nous pouvons poser ces deux relations constitutives [89], qui lient \mathbf{D} avec \mathbf{E} et \mathbf{H} avec \mathbf{B} :

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad (2.5)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mu_0^{-1} \mu^{-1} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t). \quad (2.6)$$

ε et μ sont respectivement la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique (le 0 en indice correspond au vide). La première décrit la réponse d'un milieu à un champ électrique et la deuxième décrit l'influence que peut avoir un milieu sur un champ magnétique. En injectant ces relations dans les équations (2.7)-(2.10), on obtient :

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.7)$$

$$\nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \mu \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mu_0 \mu \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{\varepsilon_0 \varepsilon}, \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.10)$$

Si l'on considère un milieu linéaire, isotrope et homogène, ε est un nombre scalaire. Ces équations sont à la base de nombreux développements possibles. Notre but est maintenant de comprendre la physique d'un champ à une interface.

2.1.1 Réflexion et transmission d'un champ à une interface

On peut appliquer les conditions aux limites des équations de Maxwell pour déterminer cette physique. Ceci se traduit par l'utilisation des théorèmes de Gauss et Stokes. On obtient alors les coefficients de Fresnel, quantifiant la réflexion et la transmission du champ au travers d'une interface. Nous considérons donc ces coefficients comme acquis. Il faut alors, en premier lieu, poser les conditions initiales.

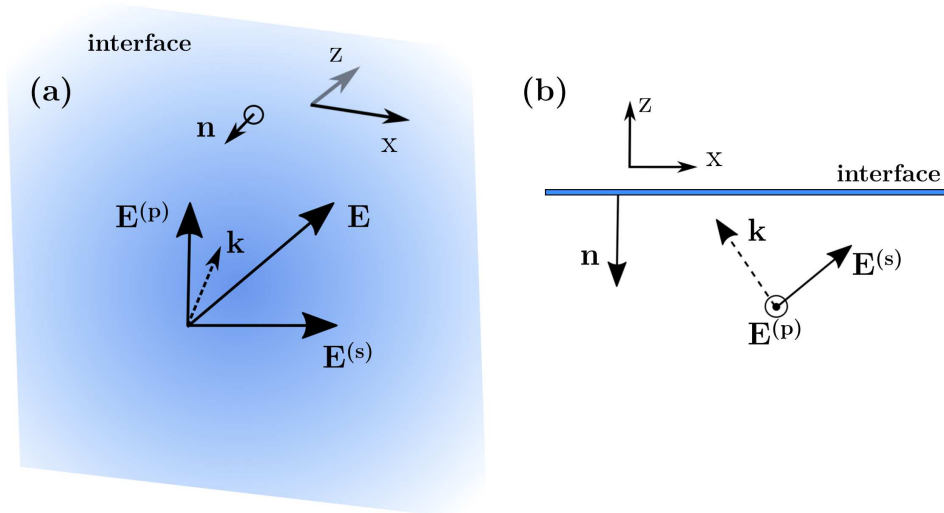


FIGURE 2.1 – Définition du champ $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ par rapport à une interface. La polarisation p du champ $\mathbf{E}^{(p)}$ est parallèle à l'interface et perpendiculaire à la normale à l'interface \mathbf{n} , et la polarisation s du champ $\mathbf{E}^{(s)}$ est perpendiculaire à \mathbf{k} et à $\mathbf{E}^{(p)}$. (a) Vue en trois dimensions. (b) Vue en deux dimensions, perpendiculairement à l'interface.

Définissons une onde plane polarisée arbitrairement :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (2.11)$$

avec \mathbf{k} le vecteur d'onde. Une onde plane est une vision théorique d'un champ qui se déplace selon une seule direction, \mathbf{k} dans notre cas, et sous une fréquence unique ω . Il doit être souligné que toute onde réelle peut être décrite comme une somme infinie d'ondes planes. Comme un vecteur qui peut être décomposé selon deux directions perpendiculaires arbitraires, l'onde plane définie en 2.11 peut être écrite comme la superposition de deux ondes planes polarisées perpendiculairement. Ces deux nouvelles polarisations sont en général parallèle et perpendiculaire, respectivement, au plan d'incidence défini par \mathbf{k} et \mathbf{n} , le vecteur normal à l'interface. On décompose alors \mathbf{E} de cette manière :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{(s)} + \mathbf{E}^{(p)}. \quad (2.12)$$

$\mathbf{E}^{(p)}$ (onde transverse magnétique TM) est parallèle à l'interface et $\mathbf{E}^{(s)}$ (onde trans-

verse électrique TE) est perpendiculaire à \mathbf{k} et à $\mathbf{E}^{(p)}$, comme illustré sur la figure 2.12. De ce fait, $\mathbf{E}^{(s)}$ est perpendiculaire au plan d'incidence ((s) pour *senkrecht* qui signifie perpendiculaire en allemand) et $\mathbf{E}^{(p)}$ est parallèle au plan d'incidence ((p) pour *parallel* en allemand). Cette décomposition est effectuée car ces deux nouvelles polarisations (p) et (s) restent inchangées après réflexion et transmission à l'interface.

Nous avons représenté cette configuration sur la figure 2.1 sous deux vues différentes. L'onde arrive avec un angle $[\mathbf{k}, \mathbf{n}]$ non nul sur l'interface. L'interface est choisie parallèle à l'axe x , pour limiter l'étude à deux dimensions. Le vecteur d'onde peut être décomposé en ses composantes scalaires $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = (k_x, k_z)$ car k_y est nul, comme nous venons de le voir. L'interface sépare un milieu d'incidence 1 et un milieu de transmission 2 de constantes diélectriques ε_1 et ε_2 , respectivement, et de perméabilités magnétiques μ_1 et μ_2 , respectivement. La différence entre ces paramètres est responsable de la réfraction et donc de la modification de l'onde électromagnétique à l'interface. Appelons alors \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 le vecteur d'onde dans le milieu d'incidence et de transmission, respectivement. Lors de la réflexion, \mathbf{k}_1 est conservé car le milieu est inchangé mais lors de la transmission, seule sa composante parallèle à l'interface, donc k_x , est conservée. Par contre, sa partie longitudinale est modifiée $k_{z1} \neq k_{z2}$. Pour résumer, on a :

$$\mathbf{k}_1 = (k_x, k_{z1}) \quad (2.13)$$

$$\mathbf{k}_2 = (k_x, k_{z2}). \quad (2.14)$$

Ceci est également illustré sur la figure 2.2. Le vecteur d'onde dépend donc de

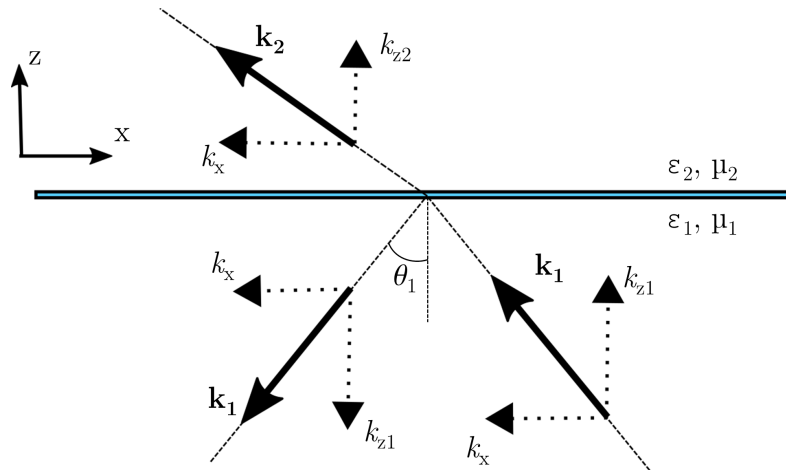


FIGURE 2.2 – Représentation des composantes (k_x, k_{zj}) , avec $j=1,2$, à l'interface entre deux milieux 1 et 2, de constante diélectrique ε_j et de perméabilité diélectrique μ_j . La composante k_x est conservée lors de la transmission.

la nature du milieu. Plus précisément, on peut écrire :

$$|\mathbf{k}_1| = k_1 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_1 \mu_1}, \quad (2.15)$$

$$|\mathbf{k}_2| = k_2 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_2 \mu_2}. \quad (2.16)$$

On peut exprimer la composante longitudinale du vecteur d'onde comme suit :

$$k_{z1} = \sqrt{k_1^2 - k_x^2}, \quad (2.17)$$

$$k_{z2} = \sqrt{k_2^2 - k_x^2}. \quad (2.18)$$

k_x peut donc être défini en fonction de l'angle d'incidence θ_1 :

$$k_x = k_1 \sin \theta_1. \quad (2.19)$$

En injectant (2.19) dans (2.17) et (2.18), k_{zi} peut être également exprimé en fonction θ_1 :

$$k_{z1} = k_1 \cos \theta_1, \quad (2.20)$$

$$k_{z2} = k_2 \sqrt{1 - \frac{k_1^2}{k_2^2} \sin^2 \theta_1}. \quad (2.21)$$

Ce résultat obtenu simplement est très intéressant. On voit que si $\theta > \sin^{-1}(k_2/k_1)$, k_{z2} devient alors un nombre imaginaire pur. Nous verrons les significations physiques de ce résultat ci-après. L'amplitude des champs électriques transmis $E_2^{(s)}$ et $E_2^{(p)}$ et des champs réfléchis $E_{1r}^{(s)}$ et $E_{1r}^{(p)}$ peuvent être écrites de cette manière :

$$E_2^{(s)} = T^{(s)} E_1^{(s)}, \quad (2.22)$$

$$E_2^{(p)} = T^{(p)} E_1^{(p)}, \quad (2.23)$$

$$E_{1r}^{(s)} = R^{(s)} E_1^{(s)}, \quad (2.24)$$

$$E_{1r}^{(p)} = R^{(p)} E_1^{(p)}, \quad (2.25)$$

où $T^{(\cdot)}$ et $R^{(\cdot)}$ sont les coefficients de Fresnel de transmission et de réflexion, respectivement. Ces paramètres dépendent de la polarisation de l'onde incidente, et sont calculés en appliquant les conditions aux limites sur les équations de Maxwell vues précédemment. Ils sont définis comme :

$$T^{(s)} = \frac{2\mu_2 k_{z1}}{\mu_2 k_{z1} + \mu_1 k_{z2}}, \quad T^{(p)} = \frac{2\varepsilon_2 k_{z1}}{\varepsilon_2 k_{z1} + \varepsilon_1 k_{z2}} \sqrt{\frac{\mu_2 \varepsilon_1}{\mu_1 \varepsilon_2}}, \quad (2.26)$$

$$R^{(s)} = \frac{\mu_2 k_{z1} - \mu_1 k_{z2}}{\mu_2 k_{z1} + \mu_1 k_{z2}}, \quad R^{(p)} = \frac{\varepsilon_2 k_{z1} - \varepsilon_1 k_{z2}}{\varepsilon_2 k_{z1} + \varepsilon_1 k_{z2}}. \quad (2.27)$$

Les coefficients dépendent de k_{z1} et k_{z2} , et donc, selon (2.20) et (2.21), seulement de l'angle d'incidence θ_1 et des propriétés du matériau. On peut donc déduire l'amplitude des champs transmis et réfléchis en fonction de ces paramètres.

L'équation (2.21) nous a montré que, au dessus d'un certain angle d'incidence, la partie longitudinale du vecteur d'onde devient imaginaire pure. La propagation dans cette direction est alors dite évanescente, c'est à dire que l'amplitude du champ décroît exponentiellement dans cette direction.

2.1.2 Réflexion totale interne : champs évanescents

Le domaine de réflexion totale interne est atteint lorsque $\theta > \sin^{-1}(k_2/k_1)$, comme nous l'avons vu. Comme son nom l'indique, il signifie que l'onde propagative est totalement réfléchi. Cependant, elle est maintenue dans le milieu 2 sous la forme d'une onde évanescente. Un tel comportement est caractérisée par le fait qu'au moins une composante de son vecteur d'onde \mathbf{k} est imaginaire pure. Dans la direction de cette composante, l'onde est donc non-propagative. Dans le cas d'une interface, on appelle θ_c l'angle critique à partir duquel est atteint ce domaine.

En reprenant le formalisme de la section précédente, définissons l'onde transmise à travers l'interface :

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_2 e^{i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}} e^{-i\omega t} = \mathbf{E}_2 e^{ik_x x + ik_{z2} z} e^{-i\omega t}. \quad (2.28)$$

On peut exprimer l'angle critique en fonction des caractéristiques du matériau, selon les définitions (2.15) et (2.16) :

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2 \mu_2}}{\sqrt{\varepsilon_1 \mu_1}} \right). \quad (2.29)$$

En définissant \tilde{n} l'indice de réfraction relatif comme :

$$\tilde{n} = \frac{\sqrt{\varepsilon_1 \mu_1}}{\sqrt{\varepsilon_2 \mu_2}}, \quad (2.30)$$

on obtient alors :

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{1}{\tilde{n}} \right). \quad (2.31)$$

Lorsque $\theta_1 > \theta_c$, k_{z2} devient imaginaire :

$$k_{z2} = k_2 \sqrt{1 - \tilde{n}^2 \sin^2 \theta_1} = ik_2 \sqrt{\tilde{n}^2 \sin^2 \theta_1 - 1}. \quad (2.32)$$

Le champ électromagnétique transmis devient alors :

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_2 e^{i \sin \theta_1 k_1 x} e^{-\gamma z} e^{-i\omega t}. \quad (2.33)$$

où γ est le paramètre qui va atténuer exponentiellement l'onde dans la direction z est qui est défini comme :

$$\gamma = k_2 \sqrt{\tilde{n}^2 \sin^2 \theta_1 - 1}. \quad (2.34)$$

Un onde plane atteignant une interface avec un angle $\theta_1 > \theta_c$ va donc créer une onde évanescente. Cette onde va se propager le long de l'interface (le long de x) mais être atténuée très rapidement le long de z . Donnons un exemple quantitatif de ce type d'atténuation. Prenons une interface entre le verre, le milieu 1, et l'air, le milieu 2. On a donc, pour les longueurs d'onde optiques, $\varepsilon_1 = 2.25$, $\mu_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 1$ et $\mu_2 = 1$. L'angle critique dans ce cas précis est $\theta_c = \sin^{-1}(1/1.5) = 41.8^\circ$. Pour un angle d'incidence de 45° , la constante d'atténuation est de $\gamma = 2.22/\lambda$. Cela signifie que, à une distance de $\lambda/2.22$ au dessus de l'interface, l'amplitude du champ est diminuée d'un facteur e . Au bout de quelques centaines de nanomètres, le champ évanescent est négligeable. Plus l'angle d'incidence sera grand, plus l'atténuation sera rapide. Pour observer et mesurer expérimentalement un tel phénomène, il faut alors placer dans le champ proche de l'interface un autre milieu, de préférence le même que le milieu 1, et alors le champ évanescent peut se coupler de nouveau en onde propagative, par le processus inverse.

Ce phénomène fut observé expérimentalement pour la première fois par Newton. La réflexion totale interne était déjà connue à l'époque. Newton parvint cependant à enrichir le modèle théorique en découvrant qu'un signal subsistait tout de même dans le milieu de transmission. Il éclaira un prisme sur l'une de ses faces rectangulaires et obtint donc une interface verre/air. Il vint alors placer une lentille à très grand rayon de courbure en contact sur le prisme, à l'endroit de l'excitation lumineuse, comme on le voit sur la figure 2.3.(b). Il s'attendait donc à obtenir, pour le faisceau transmis (respectivement le faisceau réfléchi), une tâche brillante (respectivement une tâche sombre) correspondant à la taille du point de contact entre le prisme et la lentille. Cependant il a constaté que la tâche était plus grande que cette surface de contact, et a pu estimer assez précisément jusqu'à quelle distance entre le prisme et la lentille le signal continuait à être transmis.

Ce signal évanescent n'est donc accessible qu'en sondant le champ proche de l'interface. En remplaçant la lentille de Newton par une fibre optique effilée en verre, on peut réaliser des cartographies du champ évanescent grâce au couplage de la lumière dans la fibre.

Avant de passer à l'introduction des plasmons de surface, il paraît nécessaire d'introduire une représentation mathématique très utile dans le cadre du champ proche optique, il s'agit de la représentation spectrale angulaire.

2.1.3 Représentation spectrale angulaire

Comme il a été dit plus tôt, un champ quelconque peut être décomposé en une somme d'ondes propagatives et évanescentes. Dans ce contexte, la représentation spectrale angulaire est très puissante pour représenter la propagation d'un faisceau laser par exemple, ou la focalisation d'une lumière. Son domaine de validité va même au delà de la limite paraxiale, c'est à dire la limite où les angles pris par la lumière par rapport à la direction de propagation ne sont plus négligeables.

La représentation angulaire spectrale est une re-formulation du champ considéré dans "l'espace des \mathbf{k} ", c'est à dire que pour chaque \mathbf{k} , donc pour chaque direction de

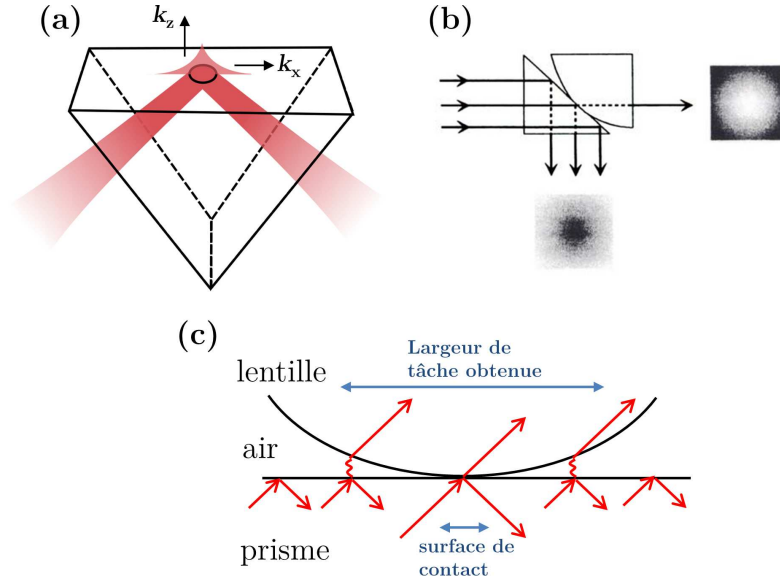


FIGURE 2.3 – Expériences de création d’ondes évanescentes. (a) Phénomène de réflexion totale interne, créant des ondes évanescentes sur la surface d’un prisme de verre. (b) Expérience historique de Newton, image tirée de [90] (c) Schéma de l’expérience de Newton. Le faisceau d’excitation créé des ondes évanescentes qui se couplent à la lentille sur une surface supérieure à la surface de contact.

l’espace sera associée une certaine amplitude. Cela revient donc à une superposition en séries d’ondes planes et évanescentes.

Considérons le champ $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ solution d’un problème optique quelconque. Il est courant de séparer la composante temporelle d’un problème d’optique en considérant, et c’est une bonne approximation pour les problèmes que nous allons traiter, que le champ optique est temporellement harmonique. De ce fait, on peut écrire :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}\}, \quad (2.35)$$

et donc étudier indépendamment la partie spatiale de \mathbf{E} . On considère donc un champ quelconque $\mathbf{E}(\mathbf{r})$, et l’on définit arbitrairement l’axe z . Si l’on émet l’hypothèse que le milieu de propagation de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est linéaire, isotrope et homogène, ce champ doit satisfaire l’équation de Helmholtz suivante :

$$(\nabla^2 + k^2)\mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.36)$$

avec k le nombre d’onde défini par $k = (\omega/c)n$ où n est l’indice de réfraction du milieu $n = \sqrt{\varepsilon_r}$. Ensuite, nous pouvons évaluer la transformée de Fourier du champ $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ sur un plan $z = \text{const.}$ arbitraire lui aussi. On obtient alors :

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \frac{1}{4\pi^2} \iint_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(x, y, z) e^{-i(k_x x + k_y y)} dx dy, \quad (2.37)$$

où k_x et k_y sont les fréquences spatiales et les variables réciproques de x et y , respectivement. En utilisant le fait que $k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}$, et en injectant la représentation de Fourier de $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ (2.37) dans l'équation de Helmholtz (2.38), on obtient :

$$\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; z) = \hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0)e^{ik_z z}, \quad (2.38)$$

en prenant en compte les ondes qui se propagent vers les z positifs. De ce fait, le spectre de Fourier dans un plan image arbitraire situé à $z = \text{const.}$ peut être facilement calculé en multipliant le plan objet $\hat{\mathbf{E}}(k_x, k_y; 0)$ par le facteur multiplicateur $e^{ik_z z}$, appelé le *propagateur* de l'espace réciproque. En définissant la transformation de Fourier inverse :

$$\mathbf{E}(k_x, k_y; z) = \iint_{-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{E}}(x, y, z) e^{i(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y, \quad (2.39)$$

on peut écrire :

$$\mathbf{E}(k_x, k_y; z) = \iint_{-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{E}}(x, y, 0) e^{i(k_x x + k_y z + k_y z)} dk_x dk_y. \quad (2.40)$$

Ceci est la représentation spectrale angulaire d'un champ \mathbf{E} se propageant vers les z positifs. On remarque donc que si k_z est réel, le propagateur est une fonction oscillante et l'onde va se propager telle une onde plane. Par contre, si k_z est imaginaire, le propagateur est une fonction exponentiellement décroissante, comme vu précédemment, et l'onde est évanescence dans le direction z . En reprenant la définition $k_z = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}$, on peut établir une condition sur le couple (k_x, k_y) qui va définir la limite entre les domaines propagatifs et évanescents. Une onde plane correspond alors à la condition $k_x^2 + k_y^2 \leq k^2$. Une onde évanescence remplit la condition opposée $k_x^2 + k_y^2 > k^2$. De ce fait, selon la valeur de (k_x, k_y) par rapport à k , la représentation spectrale (2.40) est une superposition d'ondes planes et d'ondes évanescences.

Cette représentation s'applique également pour une source dipolaire qui émet un champ d'ondes sphériques. Par exemple, le centre NV présenté dans la première partie, peut être vu comme une somme de deux dipôles oscillants perpendiculaires qui émettent des ondes de manière sphérique, préférentiellement dans la direction de leur orientation. De ce fait, pour décrire parfaitement un tel émetteur, la représentation spectrale nous dit qu'il faut non seulement prendre en compte le champ émis au champ lointain, donc les ondes propagatives, mais également le champ émis en champ proche et qui décroît exponentiellement dans la direction de propagation, donc des ondes évanescences. Nous verrons dans la partie Instrumentation que cette caractéristique limite la capacité de résolution des microscopes optiques en champ lointain.

Il est maintenant nécessaire de présenter les propriétés d'interaction des métaux nobles, comme l'or ou l'argent, avec un champ électromagnétique. Cette interaction peut, dans certaines conditions que nous verrons, créer des plasmons.

2.2 Propriétés optiques des métaux nobles

Dans un milieu diélectrique comme l'air, si l'on néglige les pertes, la permittivité ε_r est un nombre réel, qui dépend très peu de la longueur d'onde. Dans un métal, cette constante est fortement dépendante de la longueur d'onde du champ incident, mais également se trouve être un nombre complexe. En effet, la lumière ne circule librement dans un métal comme elle le fait dans un diélectrique. Deux phénomènes principaux entrent en jeu pour décrire l'interaction d'un champ avec un métal : la réponse des électrons libres, théorisée par le modèle de Drude-Sommerfeld, et les transitions interbandes du métal. Ces deux effets nous permettent de calculer et de comprendre l'évolution de la permittivité diélectrique avec la longueur d'onde d'excitation.

2.2.1 Modèle de Drude-Sommerfeld

La théorie de Drude-Sommerfeld tient compte des électrons libres circulant à l'intérieur et à la surface d'un métal. Un champ d'amplitude \mathbf{E}_0 et de fréquence ω agit sur chaque électron du métal en lui conférant un déplacement \mathbf{r} . Dans le cas d'un gaz d'électrons libres, le modèle de Drude-Sommerfeld [89] généralise ce déplacement comme cela :

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = e \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (2.41)$$

avec e la charge de l'électron et m_e sa masse effective. Γ est le coefficient d'amortissement, inversement proportionnel au libre parcours moyen des électrons. La résolution de cette équation permet de déterminer l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence dans ce modèle :

$$\varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (2.42)$$

avec $\omega_p^2 = ne^2/(m_e\varepsilon_0)$ appelée fréquence plasma. L'évolution de $\text{Re}(\varepsilon_{\text{Drude}})$ et $\text{Im}(\varepsilon_{\text{Drude}})$ est tracée sur la courbe 2.4.a, pour $\omega_p = 1.36 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$ et $\Gamma = 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Ces paramètres correspondent au cas de l'or [89]. On peut noter que la partie réelle de la permittivité est très élevée dans le négatif, ce qui entraîne une partie imaginaire élevée de l'indice de réfraction. Cela a pour conséquence, notamment, qu'une onde lumineuse possède une longueur de pénétration très faible dans le métal. La partie imaginaire représente la dissipation d'énergie liée au mouvement des électrons dans le métal. Cependant, ce modèle n'est pas réaliste pour les plus hautes énergies ($\lambda < 600 \text{ nm}$).

2.2.2 Transitions inter-bandes

Pour compléter le modèle des électrons libres, la réponse des électrons liés du métal doit être pris en compte. En effet, si le champ incident possède une énergie assez élevée, les électrons de la bande de valence peuvent être promus sur la bande

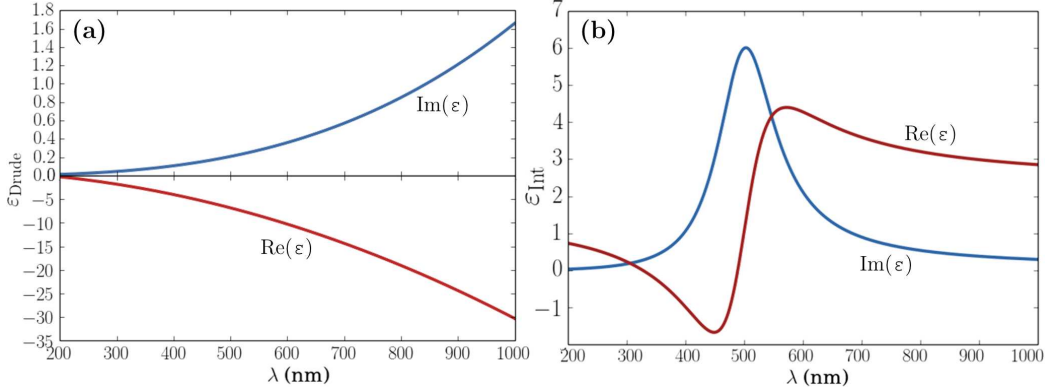


FIGURE 2.4 – Évolution de la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique ε en fonction de la longueur d'onde λ , selon le modèle de Drude-Sommerfeld (2.42) (a) et le modèle des transitions interbandes (2.44) (b), dans le cas de l'or.

de conduction et participer au mouvement de charge global. De la même manière que précédemment, on peut écrire l'équation de mouvement des électrons liés :

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m\gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + \alpha \mathbf{r} = e \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (2.43)$$

avec, par analogie avec le cas des électrons libres, m la masse effective des électrons liés et γ leur taux d'amortissement. α représente une constante de ressort qui garde l'électron en place. On peut alors déterminer la contribution des électrons liés à la constante diélectrique :

$$\varepsilon_{\text{Int}}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega}, \quad (2.44)$$

avec $\tilde{\omega}_p^2 = \tilde{n}e^2/(m\varepsilon_0)$. Les parties réelles et imaginaires de la contribution des transitions interbandes sont tracées sur la figure 2.4.b, avec $\tilde{\omega}_p = 4.5 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$, $\omega_0 = 4.2 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$ et $\gamma = 8.9 \cdot 10^{14} \text{s}^{-1}$, dans le cas de l'or. La partie imaginaire montre clairement un effet de résonance dont la position est déterminée par la valeur de la constante de ressort α . Les mesures expérimentales de la constante diélectrique [10] effectuées par Johnson et Christy sur différents métaux montrent que ces deux modèles sont compatibles, celui de Drude-Sommerfeld reproduisant bien le comportement à hautes longueurs d'onde et celui des électrons de valence le comportement à basses longueurs d'onde, dont l'effet de résonance. Nous avons donc ajouté les composantes (2.42) et (2.44), en additionnant une constante réelle $\varepsilon_\infty = 6$ pour tenir compte des autres transitions interbandes. On a tracé les valeurs obtenues, pour le cas de l'or, pour la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique dans ce modèle plus réaliste, et l'avons superposé avec les valeurs expérimentales de Johnson et Christy pour l'or. Ceci est présenté sur la figure 2.5. Les courbes bleue et rouge représentent la partie réelle et la partie imaginaire de ε , respectivement, calculées

avec le modèle complet. Les valeurs expérimentales [10] sont représentées par les points noirs. On voit que le modèle reproduit bien les valeurs expérimentales pour les basses énergies. Par contre, à haute énergie (au dessus de la résonance interbande à 450 nm), le modèle n'est plus fiable. On peut attribuer cela à d'autres transitions interbandes se produisant à plus hautes énergies. Le modèle est donc limité aux énergies assez basses. Cette affirmation sera confirmée par l'étude suivante.

Nous avons vu précédemment que la valeur de k_z , dépendait de celle de la constante diélectrique. Comme nous venons de le voir, elle peut avoir une partie imaginaire très élevée dans le métal, et cela est en partie nécessaire à l'existence des plasmons de surface.

2.3 Plasmons aux interfaces métal-diélectrique

2.3.1 Cas d'une interface unique

Les plasmons de surface sont des excitations collectives d'électrons à la surface d'un métal. Ce sont en fait des quantifications du gaz d'électrons, ou du plasma, d'où leur nom de plasmon. Ils sont parfois nommés plasmons polaritons car ils se couplent naturellement aux ondes électromagnétiques. Cette quasi-particule à cela d'intéressant qu'elle est réellement confinée à deux dimensions le long d'une interface (or/air par exemple), car le champ décroît exponentiellement dans les deux directions perpendiculaires à cette interface. Cela en fait un mode propre d'interface. Le but dans cette partie sera de déterminer la relation de dispersion d'un plasmon entre un métal et un diélectrique.

Une approche classique est suffisante pour mettre en lumière les propriétés des plasmons. Considérons une interface entre deux milieux semi-infinis (1) métallique et (2) diélectrique non magnétiques (donc $\mu_1 = \mu_2 = 1$) et de fonctions diélectriques ε_1

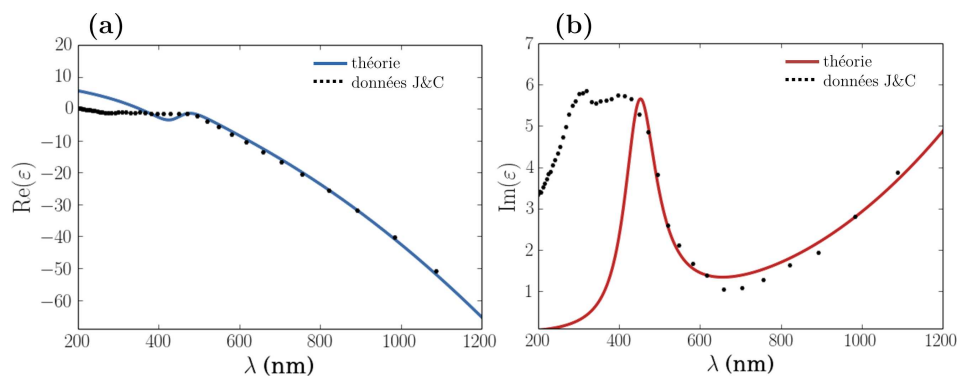


FIGURE 2.5 – Évolution de la partie réelle (a) et imaginaire (b) de la constante diélectrique ε en fonction de la longueur d'onde λ , selon le modèle théorique désigné dans le texte, comparativement aux données expérimentales de Johnson et Christy [10], dans le cas de l'or

et ε_2 . Les plasmons de surface comportent seulement une composante magnétique \mathbf{H} (mode TM) parallèle à l'interface $z = 0$ [91]. On écrit \mathbf{H}_1 ou \mathbf{H}_2 suivant le milieu considéré, comme illustré sur la figure 2.6. Nous considérerons également que \mathbf{H}_i est aligné avec l'axe y , et donc que \mathbf{k}_i sur situe sur le plan $(x - z)$. On a alors $\mathbf{H}_i = [0, H_{yi}, 0]$. Pour une fréquence ω , le champ \mathbf{H} peut s'écrire, pour chaque milieu [92] :

$$H_{y1} = \alpha e^{ik_x x} e^{ik_{z1} z} e^{-i\omega t} \quad (2.45)$$

$$H_{y2} = e^{ik_x x} e^{ik_{z2} z} e^{-i\omega t}. \quad (2.46)$$

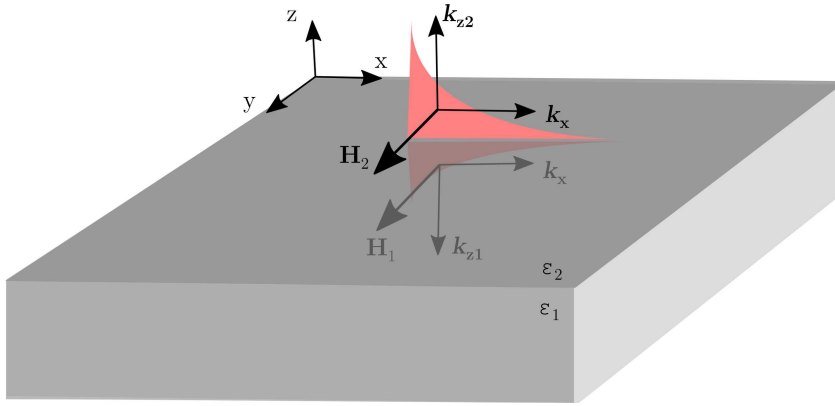


FIGURE 2.6 – Définition des composantes de champ du plasmon à une interface entre deux milieux 1 et 2.

Le coefficient α est arbitraire. Comme vu précédemment, la composante transverse k_x du vecteur d'onde est conservée à travers l'interface. L'amplitude du vecteur d'onde est définie, comme précédemment, par $k_i = (\omega/c)\sqrt{\varepsilon_i}$. La composante longitudinale k_{zi} peut donc s'écrire :

$$k_{zi} = \pm \sqrt{k_i^2 - k_x^2}. \quad (2.47)$$

k_{z1} (resp. k_{z2}) est défini négatif (resp. positif), comme le montre la figure 2.6. Les conditions aux limites imposent que \mathbf{H} soit continu donc $H_{y1}(z = 0) = H_{y2}(z = 0)$, et donc $\alpha = 1$. En utilisant (2.45) et (2.46) et en appliquant les conditions aux limites aux équations de Maxwell, on déduit que :

$$\frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} - \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} = 0. \quad (2.48)$$

Cette équation se retrouve également si l'on pose que le coefficient de réflexion de Fresnel R_{12} établi précédemment tende vers l'infini. En effet, un plasmon est défini

par les conditions de réflexions totales internes. Elle implique :

$$k_x = \pm \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (2.49)$$

$$k_{zi} = \pm \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_i^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (2.50)$$

Ces équations constituent les relations de dispersion du plasmon. Les conventions de signes dépendent des valeurs des ε_i et du sens physique à donner à ces équations. Par exemple, on peut attendre une décroissance du plasmon dans la direction de x à cause des pertes ohmiques. Cette condition est remplie si $k'_x \cdot k''_x \geq 0$ [93] avec $k_x = k'_x + ik''_x$. Cela peut aisément se comprendre si l'on considère une onde proportionnelle à $\exp(ikx) = \exp(ik'x) \exp(-k''x)$: il faut que k'_x et k''_x aient le même signe pour que l'onde décroisse dans la direction considérée. On a ε_2 réel et $\varepsilon_1 = \varepsilon'_1 + i\varepsilon''_1$, comme vu précédemment. On peut déterminer le produit $k'_x \cdot k''_x$ en séparant partie réelles et imaginaires de la racine de l'équation (2.49), ce qui nous donne $k_x = \pm \sqrt{a + ib}$. On peut alors démontrer que $k'_x \cdot k''_x = b/2$. Cela donne :

$$k'_x \cdot k''_x = \frac{1}{2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \frac{\varepsilon_1^2 \varepsilon_2''}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2')^2 + (\varepsilon_2'')^2}. \quad (2.51)$$

Ce produit est en effet positif car $\varepsilon_2'' > 0$ (figure 2.5). En prenant en compte un plasmon se propageant dans la direction des x positifs, on obtient donc :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2.52)$$

Pour la composante en z du plasmon, nous voulons également une décroissance, et ce dans les deux directions $z-$ et $z+$. De la même manière on peut calculer les produits $k'_{z1} \cdot k''_{z1}$ et $k'_{z2} \cdot k''_{z2}$:

$$k'_{z1} \cdot k''_{z1} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \varepsilon_1'' + k'_{z1} \cdot k''_{z1} = -k'_x \cdot k''_x. \quad (2.53)$$

Premièrement, on peut en conclure que $k'_{z1} \cdot k''_{z1} \leq 0$. Deuxièmement, le signe de $k'_{z2} \cdot k''_{z2} \leq 0$ dépend de celui de l'expression $(\omega/4c)^2 \varepsilon_1'' - k'_x \cdot k''_x$. On peut démontrer qu'il est positif si $\varepsilon_2' \geq -|\varepsilon_2|^2 / (2\varepsilon_1)$. Cela est en effet le cas pour l'or et l'argent, sur quasiment toute la région visible du spectre. On a donc $k'_{z2} \cdot k''_{z2} \geq 0$. On peut conclure que les vecteurs k_{z1} et k_{z2} sont dirigés tous deux vers les $z-$, et donc que :

$$k_{zi} = -\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_i^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (2.54)$$

Maintenant que l'on a l'expression des vecteurs d'onde dans les deux directions x et z , nous pouvons analyser leur évolution en fonction de ω . La fonction $\text{Re}(k_x) = f(\omega)$ représente la relation de dispersion du plasmon. Nous pouvons la tracer pour le cas

de l'or en utilisant le modèle de $\varepsilon_2(\omega)$ présenté sur la figure 2.5, et dans le cas d'une interface or-air, donc $\varepsilon_1 = 1$. Cette courbe est représentée en bleu sur la figure 2.7. La courbe noire en pointillés est calculée avec les valeurs expérimentales de $\varepsilon_2(\omega)$ de Johnson et Christy (figure 2.5) et la courbe verte correspond à la propagation de la lumière dans le vide, soit $k_0 = \omega/c$. La figure 2.7.b est un zoom de la courbe en 2.7.a limité au spectre visible de la lumière. On voit que la courbe théorique reproduit bien l'expérience dans les basses énergies, dont la résonance aux alentours de $\hbar\omega = 2.4$ eV due à la transition interbande. Par contre, au delà de 3 eV (en dessous de 400 nm), le modèle n'est plus fiable. On peut cependant s'en contenter car nous ne travaillerons pas sous les 550 nm lors de nos expériences. En général, les plasmons sont excités à la longueur d'onde de 632.8 nm (ligne spectrale typique d'un laser Helium-Neon), ou par la fluorescence des centres NV (575-750 nm).

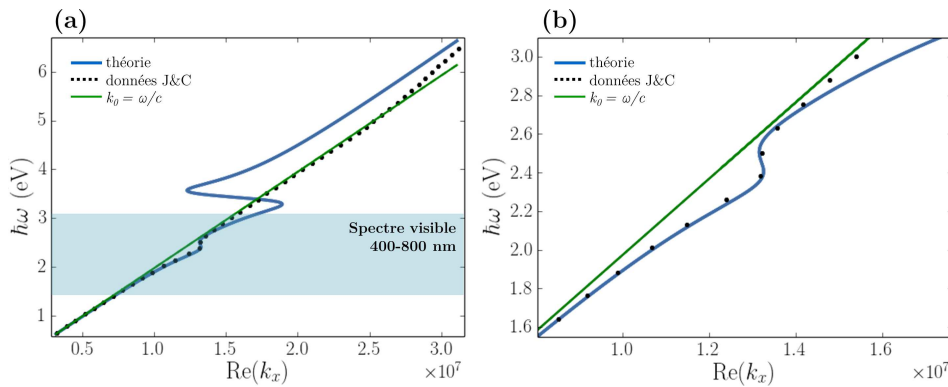


FIGURE 2.7 – Relation de dispersion du plasmon, décrivant la partie réelle de k_x en fonction de $\hbar\omega$ sur une grande gamme de fréquence. Comparaison du modèle théorique établi dans le texte avec les données expérimentales de Johnson et Christy pour la cas de l'or. La ligne verte correspond à la propagation de la lumière dans le vide $k_0 = \omega/c$. Le graphique (b) présente un agrandissement de (a) autour des longueurs d'onde du visible (400-800 nm)

Nous pouvons maintenant nous demander ce que signifie ces courbes d'un point de vue physique. La droite $k_0 = \omega/c$ représente le cône de lumière autorisée. De ce fait, tous les photons ayant un vecteur d'onde inférieur ou égal à ω/c peuvent se propager librement dans l'air. Par contre, la partie à droite de cette courbe signifie que la propagation libre dans l'air est impossible. De ce fait, la courbe $k'_x(\omega)$ étant située à droite du cône de lumière, la propagation des plasmons dans l'air est interdite. Ceci a deux conséquences importantes : la première est qu'il est impossible de créer un plasmon de surface à l'aide un simple faisceau propagatif, et la deuxième est que l'on ne peut pas observer ce plasmon de manière classique (avec un microscope optique par exemple), pour peu qu'il soit créé, car il reste confiné à l'interface. On peut, pour outrepasser ces deux faits, utiliser différentes méthodes que l'on présentera dans la partie suivante.

De la partie imaginaire il est possible d'extraire la longueur de propagation du

plasmon le long de l'axe x . Le champ, dans cette direction, peut être écrit comme $\alpha \exp(ik_x x) = \alpha \exp(ik'_x x) \exp(-k''_x x)$, α étant une constante arbitraire. Son amplitude est donc proportionnelle à $\alpha^2 \exp(-2k''_x x)$. La longueur de propagation d'un champ est défini comme la longueur qu'il faut pour que l'amplitude du champ soit divisé par un facteur e . On écrit donc :

$$\alpha^2 e^{-2k''_x L_{SPP}} = \frac{\alpha^2 e^{-2k''_x * 0}}{e}, \quad (2.55)$$

avec L_{SPP} la longueur de propagation du plasmon. Celle-ci est donc égale à :

$$L_{SPP} = \frac{1}{2k''_x}. \quad (2.56)$$

On a donc tracé cette valeur en fonction de ω , toujours pour une interface or-air. La courbe est présentée sur la figure 2.8.a. Comme pour les autres paramètres, on présente également la courbe en prenant en compte les résultats expérimentaux. On voit, comme sur les autres courbes, que théorie et expérience se reproduisent bien dans les basses énergies. On retrouve bien cette courbure à la fréquence correspondant à la transition interbande. Nous disions plus tôt que les plasmons sont expérimentalement excités, dans notre cas, à 633 nm. Cela correspond à une longueur de propagation typique de 10 μm . Dans le cas de l'argent, on peut obtenir une longueur de propagation d'environ 60 μm .

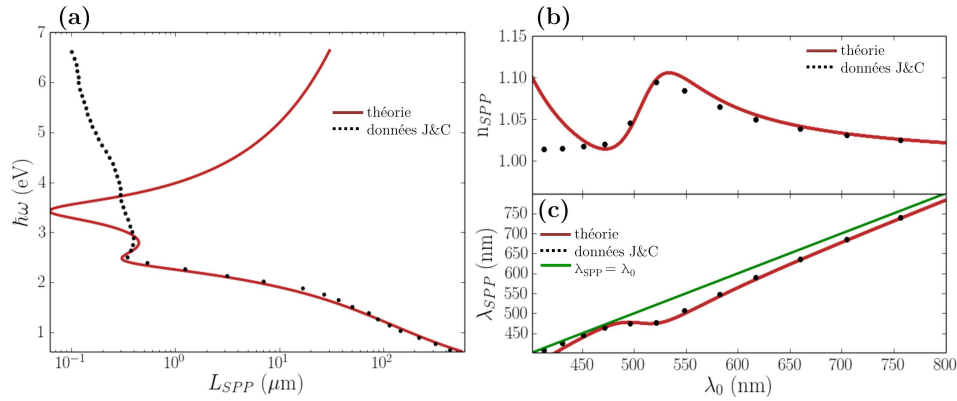


FIGURE 2.8 – Évolution de la longueur de propagation des plasmons L_{SPP} (a), de l'indice plasmon n_{SPP} et de la longueur d'onde plasmon λ_{SPP} en fonction de la fréquence d'excitation $\hbar\omega$ ou λ_0 . Comparaison du modèle théorique établi dans le texte avec les données expérimentales de Johnson et Christy pour la cas de l'or. La ligne verte en (c) correspond à la propagation de la lumière dans le vide $\lambda_{SPP} = \lambda_0$.

La même information, mais dans la direction normale à l'interface, en z , peut être extraite de k_{z1} et k_{z2} . Nous ne ferons pas le développement complet mais nous pouvons mentionner que la longueur de décroissance du champ dans la partie air est de 421 nm et de 23 nm seulement dans la partie or (on retrouve le même ordre

de grandeur dans le cas de l'argent). Donc, le champ plasmonique s'étend beaucoup plus loin du côté diélectrique que du côté métal, mais, en comparaison avec la longueur de propagation de long de x , ces valeurs sont dérisoires ce qui montre un fort confinement du champ à la surface. On a en effet un rapport de 20 entre la longueur de propagation selon x et celle selon z .

Nous pouvons extraire de k'_x d'autres paramètres intéressants, à savoir l'indice de réfraction des plasmons, n_{SPP} , et la longueur d'onde des plasmons λ_{SPP} . Nous avons tracé ces deux paramètres sur les figures 2.8.b et 2.8.c, respectivement, en fonction de la longueur d'onde du champ exciteur λ_0 , avec le modèle de ϵ établi plus tôt (courbe rouge continue) et avec les données de Johnson et Christy (points noirs). On peut déterminer ces paramètres grâce aux formules suivante :

$$n_{SPP} = \frac{k'_x}{k_0} \quad ; \quad \lambda_{SPP} = \frac{2\pi}{k'_x}. \quad (2.57)$$

Pour $\lambda_0 = 633$ nm, on obtient $n_{SPP} \simeq 1.05$ et $\lambda_{SPP} \simeq \lambda_0/1.05 = 603$ nm. De ce fait, lorsque l'on observe expérimentalement des interférences plasmoniques par exemple, il faut prendre en compte cette longueur d'onde plasmon, et non la longueur d'onde d'excitation.

2.3.2 Cas d'une double interface

Nous avons donc défini le plasmon de surface et ses différentes propriétés lorsqu'il existe de manière idéale sur une interface entre un diélectrique et un métal. Dans ces conditions, il reste un objet difficile à créer et observer. L'expérience du prisme de Newton, décrite précédemment, nous a donné un élément de réponse quant à la manière qu'il faut adopter pour exciter et/ou observer les plasmons. En effet, il faut un troisième milieu dans le champ proche de l'interface (quelques centaines de nanomètres) qui puisse récolter ou créer ces plasmons. La manière la plus simple d'aborder le problème est d'imaginer l'ajout d'un troisième milieu, donc d'une deuxième interface. De ce fait, le métal est maintenant "pris en sandwich" entre deux matériaux diélectriques. Il s'agit alors de choisir le troisième matériau de sorte que le vecteur d'onde du plasmon soit, dans ce milieu, propagatif. Concrètement, nous utilisons un substrat de verre ($n_v = 1.5$, $\epsilon_v = 2.25$). Sur la figure 2.9, nous avons retracé la relation de dispersion du plasmon, le cône de lumière autorisée dans l'air mais également celui de lumière autorisée dans le verre, avec $k_0 = \omega.n_v/c$, en pointillés. Nous voyons donc que chaque k_{SP} se trouve à l'intérieur du cône de lumière pour le verre, ce qui fait que la lumière issue des plasmons peut théoriquement se propager dans ce milieu. En fait, n'importe quel milieu diélectrique ayant $n > 1$ pourrait servir d'extracteur de lumière plasmonique. Pour calculer la courbe de dispersion de ce système à deux interfaces, il faut revenir aux coefficients de Fresnel, abordés dans la partie précédente. En effet, il serait possible, numériquement, de calculer ces relations de dispersion en partant des équation de Maxwell, mais une méthode plus simple [94] consiste à trouver les pôles du coefficient de réflexion du système à trois milieux.

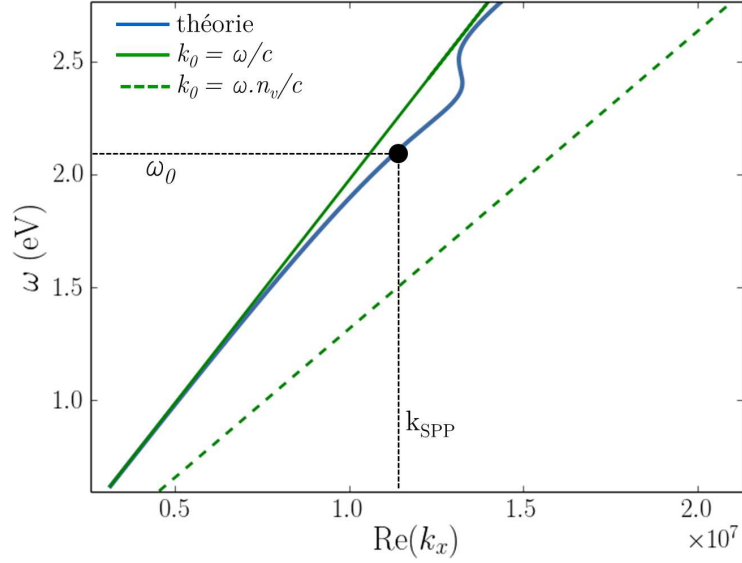


FIGURE 2.9 – Courbe de dispersion du plasmon entre 400 et 800 nm pour l’or en utilisant le modèle théorique établi dans le texte. La ligne verte correspond à la propagation de la lumière dans le vide $k_0 = \omega/c$. La ligne pointillée correspond à la propagation de la lumière dans le verre $k_0 = \omega.n_v/c$.

Soit une onde de polarisation TM E_0^{TM} , elle subit dans cette couche mince de multiples réflexions et transmissions (voir figure 2.10) qui impliquent un coefficient de réflexion total r_{012} (0 correspond au troisième système ajouté, le verre donc) du système donné par :

$$r_{012} = \frac{E_r^{\text{TM}}}{E_0^{\text{TM}}} = \frac{r_{21} + r_{10}e^{2ik_{z1}d}}{1 + r_{21}r_{10}e^{2ik_{z1}d}}, \quad (2.58)$$

avec d l’épaisseur du film métallique, k_{z1} comme défini par l’équation (2.48), et r_{ij} , par analogie à la définition donnée en (2.27), est le coefficient de réflexion d’une onde polarisée TM entre un milieu i et j :

$$r_{ij}^{\text{TM}} = \frac{\varepsilon_j k_{zi} - \varepsilon_i k_{zj}}{\varepsilon_j k_{zi} + \varepsilon_i k_{zj}} \quad (2.59)$$

Nous ne rentrerons pas dans les détails de la résolution de ce système. On peut cependant donner les résultats finaux des relations de dispersion. L’évolution de la partie réelle et imaginaire de k_x dans ces nouvelles conditions est présentée sur la figure 2.11 (tirée de [92]). La partie réelle de k_x est présentée en figure 2.11.a et la longueur de propagation en figure 2.11.b. Pour les deux graphiques, les résultats pour différentes épaisseurs de métal sont présentés. Plus la couche de métal est épaisse, plus le système se rapproche du comportement obtenu avec une seule interface. Lorsque l’épaisseur diminue, la longueur de propagation des plasmons diminue également et la résonance subie par la partie réelle de k_x diminue. Finalement, trois

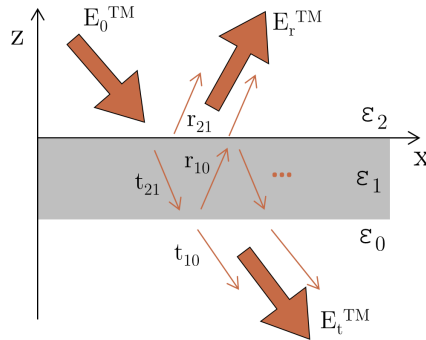


FIGURE 2.10 – Représentation graphique du champ incident \mathbf{E}_0^{TM} , réfléchi \mathbf{E}_r^{TM} et transmis \mathbf{E}_t^{TM} à une double interface entre trois milieux 1,2 et 3. Définition des coefficients de réflexion et de transmission r_{ij} et t_{ij} .

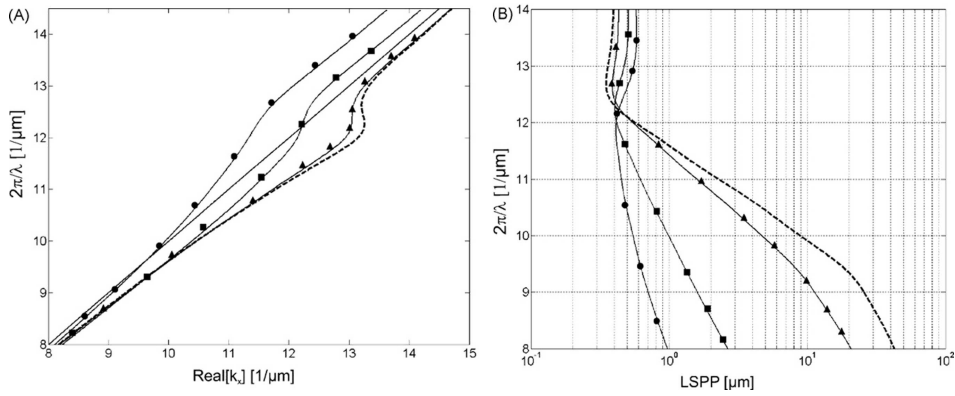


FIGURE 2.11 – Courbe de dispersion (a) et longueur de propagation (b) des plasmons à la surface du couche d’or de 70 nm (ligne pointillée), 50 nm (ligne continu avec marqueurs triangulaire), 20 nm (ligne continu avec marqueurs carrés) et 10 nm (ligne continu avec marqueurs circulaires), entre du verre et de l’air, utilisant les données expérimentales de Johnson et Christy. Figure tirée de [95].

régimes de propagation peuvent apparaître lorsque l’on modifie l’épaisseur du substrat. Lorsque celui-ci est très fin (10 à 20 nm), le mode d’interface verre-or se couple avec celui de l’interface air-or, ce qui modifie grandement le système et complexifie le problème. Lorsque l’épaisseur est supérieur à 100 nm, le système se comporte comme si il n’y avait qu’une seule interface. Par contre, quand l’épaisseur est entre ces deux régimes, le mode plasmon en lui même n’est pas influencé par la présence de la seconde interface. Cependant, l’indice du verre ($n_v=1.5$) étant supérieur à celui du plasmon ($n_{SPP} \simeq 1.05$), une partie de l’onde plasmonique fuit, par effet tunnel, à travers la couche de métal, et est donc libre de se propager ensuite dans le verre, puisque son vecteur d’onde est inscrit dans le cône de lumière autorisée du verre, comme nous l’avons vu. Ce phénomène est à la base du système d’imagerie de plasmons que nous utilisons, à savoir la microscopie à fuite radiative (Chapitre

3).

2.3.3 Particules métalliques

Nous venons de décrire les plasmons de surface lorsqu'ils sont créés sur des films métalliques supposés infinis en $x - y$, et c'est la configuration qui constituera, nous le verrons, la majeure partie de mon travail sur la plasmonique. Cependant, lorsque l'objet plasmonique devient une nanoparticule ayant des dimensions bien plus faibles que la longueur d'onde d'excitation dans les trois directions de l'espace, on parle alors de plasmons de surface localisés, ou LSP en anglais (*localized surface plasmons*).

Pour le cas d'une particule parfaitement sphérique, le phénomène est assez simple à illustrer. Lorsque celle-ci est soumise à un rayonnement électromagnétique, à certaines fréquences, les électrons de conduction, et les électrons de valence qui sont excités dans la bande de conduction, vont se mettre à osciller de manière cohérente. Ceci fait que le nuage électronique de la particule oscille avec le champ lumineux appliqué. Ces fréquences de résonance dépendent de la densité d'électrons et de leur masse effective. Mais également, et surtout, ces fréquences dépendent de la forme de la particule. De plus, ces modes cohérents de surface entraînent de grandes modifications dans l'absorption et la diffusion de la lumière, donc dans la réponse optique de la particule. De ce fait, de légères modifications sur la taille ou la forme d'une particule impliquent des changements de réponses optiques. Par exemple, des nanosphères en or n'émettront pas la même couleur que des nano-bâtonnets.

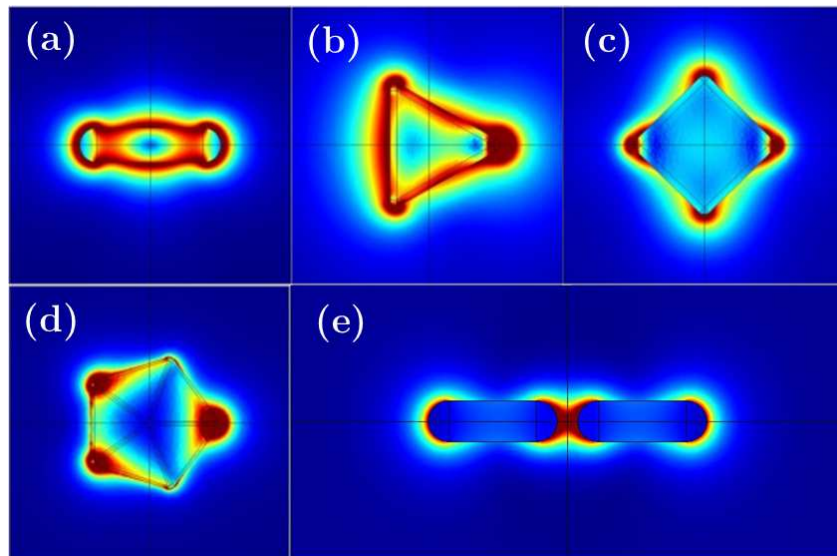


FIGURE 2.12 – Évolution spatiale du champ plasmon pour différentes nanostructures d'or. (a) bâtonnet (b) prisme (c) carré (d) hexagone (e) double-bâtonnet. Merci à Guillaume Bachelier pour cette figure.

De plus, comme on l'a dit, la résonance entraîne une oscillation du nuage électronique. De ce fait, pour une sphère, qui est la forme la plus simple, le nuage électronique oscille entre deux positions pour un champ exciteur fixe, la particule plasmonique forme donc un dipôle, avec deux zones de part et d'autre de la sphère, alignées avec le champ incident polarisé. Par contre, pour un autre type de particule, par exemple un prisme, on aura trois "points chauds" sur chaque coin de prismes, comme on le voit sur la figure 2.12, où différentes géométries sont représentées, associées à leurs résonances plasmoniques. Chaque forme aura sa propre répartition du champ plasmonique. Ces nanostructures sont particulièrement à l'étude car ces résonances impliquent une forte exaltation du champ électromagnétique couplé à un très grand confinement de ce champ, sur les points chauds des particules.

On voit, sur la figure 2.12, que c'est particulièrement intéressant dans le cas (e), où deux bâtonnets se font face en formant une antenne optique : la champ entre les deux objets peut alors être très exalté.

2.4 Modes d'excitation

Jusqu'ici, nous avons parlé des caractéristiques intrinsèques du plasmon. Cependant, dans les exemples pris jusqu'à présent, nous avons considéré le plasmon comme existant, *ab initio*, à l'interface. De ce fait, nous allons maintenant présenter les différentes manières de créer ce mode propre d'interface. Comme nous l'avons vu sur la figure 2.9, il n'est pas possible d'exciter un plasmon avec une onde plane dans l'air, car le vecteur d'onde k_x de cette onde plane sera toujours inférieur à celui du plasmon. A partir de là, plusieurs techniques s'offrent à nous pour créer des plasmons. Il y a deux stratégies générales pour exciter un plasmon. La première est d'exciter le plasmon non par l'air mais par le verre, puisque la courbe de dispersion du plasmon est située à l'intérieur du cône de lumière autorisée pour le verre, comme nous l'avons vu. De ce fait, et dans des conditions bien particulières, une onde plane lancée dans le verre sur un film d'or fin peut créer une onde plasmonique à l'interface or-air. La deuxième stratégie est d'exciter le plasmon par l'air mais à l'aide d'une onde évanescente. En effet, une onde évanescente se couple aux plasmons car dans ce cas $k_x > k_0$ (figure 2.13.a), comme nous l'avons vu précédemment. De ce fait, si une onde évanescente est créée dans le champ proche d'un film métallique, des plasmons seront excités.

La première stratégie fut adoptée pour la première fois en 1968 par Kretschmann et Raether [96]. Sur l'une des faces des prisme de quartz ($n=1.46$) était vaporisée une mince couche d'argent (voir figure 2.13.c). On doit atteindre le régime $k_x > k_0$, donc $k_0 n \sin \phi > k_0$, avec ϕ l'angle d'incidence de l'onde plane d'excitation. Cela nous donne $\phi > 43^\circ$. On doit donc se placer en régime de réflexion totale interne (vu précédemment). Dans ce cas, une onde évanescente est créée à l'interface quartz/Ag et elle pénètre à travers le métal, pour une épaisseur optimale de celui-ci, et atteint l'interface air-métal. Le régime plasmonique est atteint pour un certain angle d'incidence, puisque $k_{SPP} = k_0 n \sin \phi$, comme on peut le voir sur la figure

2.13.b. Cet angle peut être déterminé en étudiant la réflexion du système : à l'angle plasmon, l'intensité réfléchie s'annule. En effet, les plasmons créés s'atténuent et sont renvoyés de manière radiative dans le verre et interfèrent destructivement avec les photons directement réfléchis par le film.

À l'origine, Kretschmann a repris l'idée introduite par Andreas Otto en 1968 [3], qui consistait à exciter un prisme de verre dans le régime de réflexion totale interne pour créer des ondes évanescentes. Celui-ci approchait ensuite une surface métallique suffisamment proche de la surface du prisme pour que les ondes évanescentes se couplent aux plasmons. De ce fait, même si les deux configurations sont très proches, cette dernière utilise en fait la deuxième stratégie que nous avons citée plus haut : ce sont les ondes évanescentes créées dans l'air qui se couplent directement aux plasmons. La méthode d'Otto était assez contraignante à l'époque car elle implique le contrôle précis de la séparation spatiale entre le prisme et la surface métallique, qui doit être de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cependant, ce principe est maintenant utilisé largement pour générer des plasmons, que ce soit à l'aide de

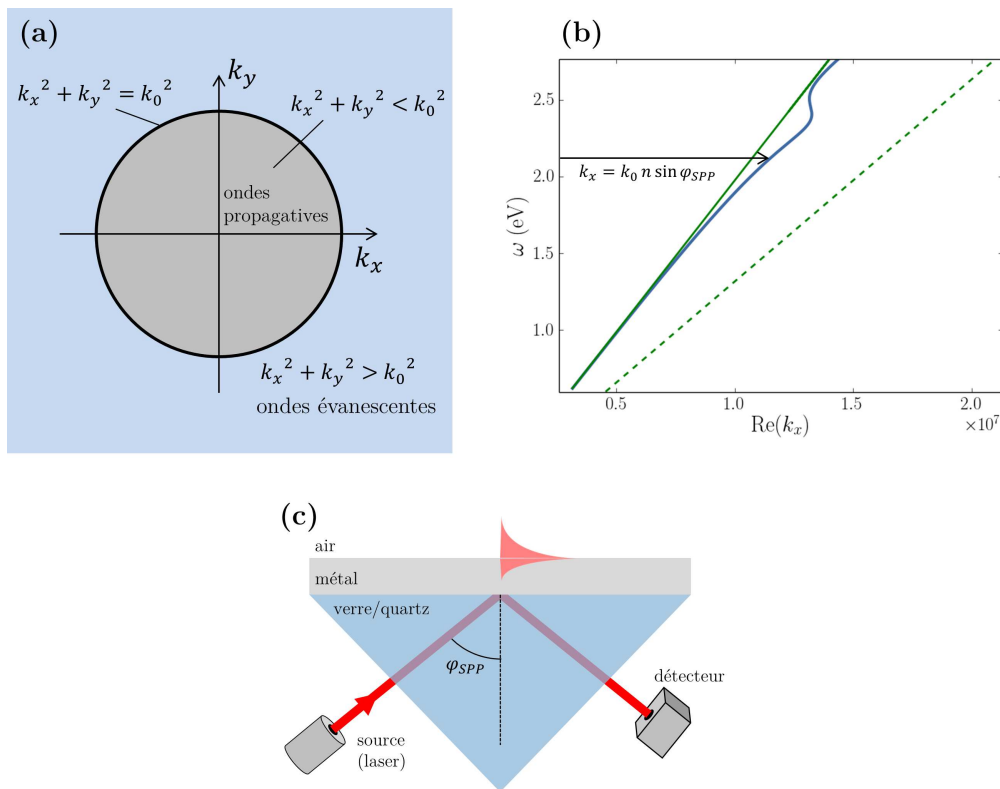


FIGURE 2.13 – (a) Définition des ondes propagatives et évanescentes dans le plan $k_x - k_y$. (b) Courbe de dispersion du plasmon et définition du vecteur d'onde k_x dans la configuration de Kretschmann. (c) Configuration de Kretschmann : un laser excite une couche de métal à la surface d'un prisme, ce qui crée des plasmons sur l'interface métal-air, pour un angle d'incidence suffisant.

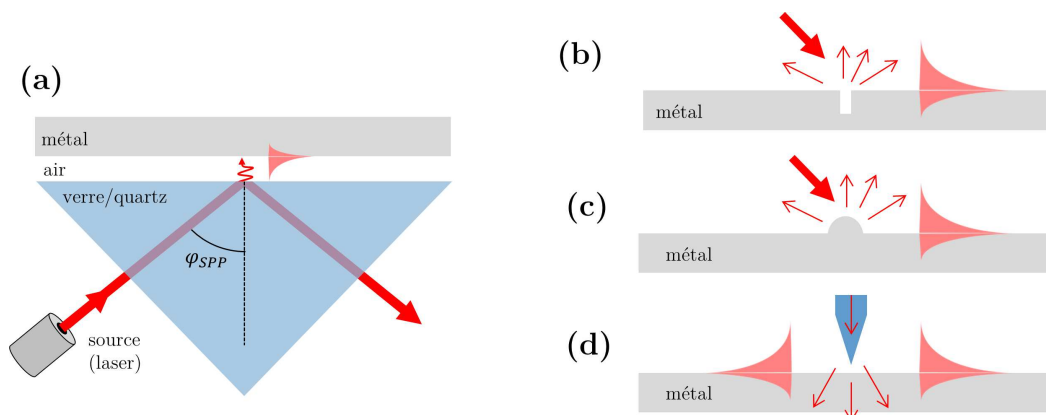


FIGURE 2.14 – (a) Configuration de Otto. Les ondes évanescentes créées par la réflexion totale interne se couplent au métal situé au champ proche pour créer des plasmons. (b-d) Différentes configurations de création de plasmons via une aspérité (b) ou un trou (c) dans le métal, ou avec une pointe optique qui confine le champ et crée des ondes évanescentes au champ proche du métal.

défauts nanométriques générés sur la surface métallique (un trou ou une bosse), ou une pointe optique. Les défauts sur la surface, lorsqu'ils sont éclairés par une onde plane, diffusent la lumière sur une large bande spectrale (espace des k) et créent en particulier des ondes évanescentes, qui se couplent directement aux plasmons. La pointe optique, nous le verrons plus en détails dans le chapitre suivant, est une fibre optique effilée dans laquelle est injectée de la lumière par le bout non effilé. Lorsque la lumière sort par l'apex, elle contient également des ondes évanescentes qui, lorsque la pointe est placée au champ proche du film métallique, peuvent générer des ondes plasmoniques. Cette technique, utilisant une pointe optique, est appelée le SNOM, ou microscopie optique en champ proche (*scanning near field optical microscopy*).

Nous pouvons citer une dernière manière d'exciter les plasmons : ce sont des objets hybrides mêlant champ électromagnétique et oscillation électronique, on peut donc les exciter de manière électronique, soit par un faisceau d'électrons [97] ou par une pointe STM (microscope à effet tunnel) [98]. Cette manière d'exciter des plasmons fut prédite par R.H. Ritchie en 1957 [88].

2.5 Modes d'observation

Maintenant que nous avons listé les principales techniques pour générer des plasmons, intéressons nous aux différentes manières pour les observer et les imager. À vrai dire, il y a autant de façon d'exciter les plasmons que de les collecter. En effet, tout processus optique est théoriquement réversible, si l'on néglige les pertes : par exemple, une lumière blanche diffractée dans un prisme donnant tout le spectre lumineux peut, théoriquement, être retrouvée si l'on injecte tout le spectre lumineux, en respectant les angles d'incidence des différentes longueurs d'onde, dans un

prisme. Il en est de même pour l'excitation et la collection des plasmons.

Il a été vu plus tôt que l'on pouvait exciter des plasmons en envoyant un faisceau, dans certaines conditions à respecter, sur une surface d'or. Si l'on reprend la configuration de Kretschmann (figure 2.13.c), les plasmons sont créés pour un angle d'incidence supérieur à 43° . Si l'on considère des plasmons créés *a priori* sur le métal, et que la surface d'or est suffisamment fine pour leur conférer une certaine probabilité de fuite à travers le métal, ces plasmons vont alors se coupler en photons dans le verre qui vont fuir à un certain angle bien déterminé, en suivant le processus inverse de celui mentionné précédemment. Les plasmons vont fuir alors à l'angle θ_{LR} défini par $k_{SPP} = k_0 n \sin \theta_{LR}$. Or, on a vu que, pour $\lambda_{exc} = 633 \text{ nm}$, on a $n_{SPP} = k_{SPP}/k_0 \simeq 1.05$. Cela correspond à un angle de fuite d'environ 44° , soit juste supérieur à l'angle critique θ_C , comme on peut le voir sur la figure 2.15.a. L'indice *LR* vient de l'acronyme LRM, *leakage radiation microscopy* (microscopie à fuites radiatives). Ce type d'imagerie, que j'ai largement utilisé durant ma thèse, permet d'avoir une projection du champ électromagnétique sur la surface du métal, donc des plasmons, dans un plan au delà de l'objectif de collection. On voit que, pour une propagation des plasmons le long de l'axe x , l'angle de fuite va être le même partout, puisque celui-ci est dépendant du vecteur d'onde k_{SPP} . De ce fait, il est clair que, en imageant, expérimentalement, la représentation angulaire du champ fuyant, donc l'espace des k , ou autrement appelé l'espace de Fourier, les plasmons devraient représenter seulement un point dans cette représentation, situé à $k_0 n_{SPP}$, pour une propagation à une dimension. À deux dimensions, on obtiendrait donc un cercle de rayon $k_0 n_{SPP}$. Ce principe est largement utilisé pour étudier les plasmons de surface, et nous le développerons dans la chapitre Instrumentation qui suit.

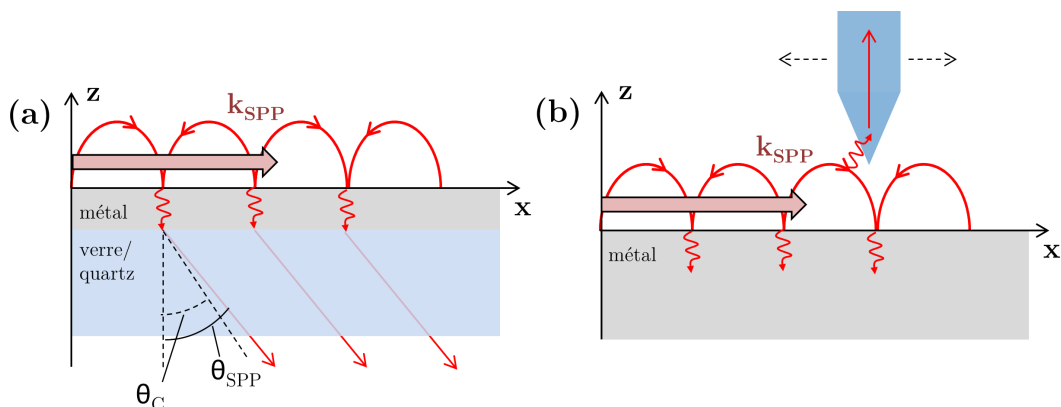


FIGURE 2.15 – Deux modes de collection des plasmons. (a) Leakage radiation microscopy : le plasmon fuit dans le métal par effet tunnel puis est extrait dans le verre à un angle défini $\theta_{SPP} > \theta_c$. (b) Collection par une pointe optique : la pointe sonde le champ plasmon, l'intensité mesurée est proportionnelle à ce champ plasmon.

Discutons maintenant d'une autre méthode pour détecter les plasmons. Nous avons vu plus tôt qu'en amenant une source nanométrique près du métal, comme

une pointe optique, des plasmons peuvent être créés. Le principe est le même dans l'autre sens : si une pointe optique est amenée suffisamment proche de plasmons de surface, une partie du signal plasmonique peut fuir dans la sonde, et être mesurée à l'autre extrémité de la fibre, c'est ce qu'on voit sur la figure 2.15.b. Cette technique pour laquelle le SNOM est majoritairement utilisée permet donc de sonder le champ électromagnétique formé par les plasmons à la surface d'un métal [99]. Le même principe est également faisable avec une pointe de STM, où ce sont les charges électroniques qui sont sondées [100, 101].

Nous avons établi, dans ces deux premiers chapitres, les bases théoriques sur lesquelles se sont appuyés mes travaux de recherche. En effet, un des buts premiers de ma thèse fut de coupler les deux domaines présentés que sont l'optique quantique et la plasmonique, pour entrer celui de la plasmonique quantique. En 2007, Akimov *et al* démontrèrent qu'il est possible de générer des plasmons à l'aide d'une source quantique [102]. Il s'agissait, dans leur expérience, d'un nanocristal de CdSe situé à proximité d'une extrémité d'un nanofil d'argent. Le cristal était excité optiquement, une partie de la fluorescence était couplée aux plasmons dans le fil d'argent, qui étaient guidés jusqu'à l'autre extrémité puis re-couplés en photons propagatifs. Le signal diffusé à la seconde extrémité montrait de manière spectaculaire que la propagation via les plasmons n'avait pas altéré la distribution quantique du signal. Il est donc possible, en utilisant le couplage aux plasmons de surface, de guider à deux dimensions, et de manière sub-longueur d'onde, des signaux quantiques.

Instrumentation

Abstract : This third chapter is dedicated to a description of the experimental tools used during my PhD. In a first place, I introduce the optical microscopy and its main features, before presenting the confocal microscope used in the laboratory, for the imaging of NV centers or metallic structures. Afterwards, the SNOM (scanning optical near field) and LRM (leakage radiation) microscopies are presented. In particular, I describe the process of the making of an active probe, which is an optical tip hosting a single fluorescent nanodiamond at the apex. Finally, I present the experimental setup of spatio-temporal correlation I developed with the help of different internship students I have supervised.

Résumé : Ce troisième chapitre est dédié à la description des outils expérimentaux utilisés durant mon projet. J'introduis dans un premier temps la microscopie optique et ses principales caractéristiques, avant de présenter le microscope confocal utilisé au laboratoire, pour l'imagerie des centres NV ou de structures métalliques. Ensuite, les microscopies SNOM (optique en champ proche) et LRM (à fuites radiatives) sont présentées. Notamment, je décris la méthodologie utilisée pour confectionner une sonde active, c'est à dire une pointe optique incluant un nanodiamant fluorescent en son apex. Je présente enfin le montage expérimental de corrélation spatio-temporelle mis en place avec l'aide de différents stagiaires que j'ai encadrés.

Sommaire

3.1	Microscopie et limite de diffraction	74
3.2	Microscope confocal	76
3.2.1	Dispositif expérimental	76
3.2.2	Imagerie des centres NV	79
3.2.3	Imagerie de structures métalliques	81
3.3	Microscope optique en champ proche	83
3.3.1	Fabrication des pointes optiques	84
3.3.2	Balayage en champ proche	85
3.3.3	Imagerie et topographie	88
3.3.4	Élaboration d'une sonde active	90
3.4	Microscope à fuites radiatives	95
3.4.1	Plan de Fourier	95
3.4.2	Imagerie des plasmons	96
3.5	Corrélateur spatial	100
3.5.1	Dispositif expérimental	100
3.5.2	Calibration des portes-fibre motorisés	102

Dans cette partie, je vais présenter le dispositif expérimental utilisé lors de mon projet de thèse. Les techniques d'imagerie utilisées s'appuient toutes sur la base d'un microscope inversé, dans lequel un objectif à grande ouverture numérique,

dirigé vers le haut, image un échantillon en verre ou en quartz. À partir de cela, certains changements dans l'optique d'excitation et d'imagerie permettent de réaliser de la microscopie confocale, de la microscopie optique en champ proche et de la microscopie à fuite radiative. Ces trois techniques seront présentées dans cette partie. Le système, au début de ma thèse, permettait ces trois types de microscopie. Je présenterai en fin de chapitre un dispositif de corrélateur spatial, mis en place durant mon projet.

3.1 Microscopie et limite de diffraction

L'Homme a toujours voulu observer au delà de son champ de vision, dépasser à chaque fois les limites physiques et expérimentales auxquelles il fait face. Que ce soit pour l'infiniment grand, avec l'invention de télescopes toujours plus puissants, ou pour l'infiniment petit. L'inventeur premier du microscope reste encore un mystère historique, mais l'on sait que son invention date de la fin du XVI^e siècle (ou début du XVII^e). Le microscope optique, de manière simplifiée, est composé d'un couple de lentilles, la première, celle située devant l'objet que l'on observe étant appelée objectif, et la deuxième appelée lentille tube. L'objectif a pour but de projeter le plan objet, donc situé à la distance focale f_1 de l'objectif, à l'infini, et la lentille tube re-focalise le signal à sa distance focale f_2 . Ceci est schématisé sur la figure 3.1.a. Le grossissement de l'objet étudié est alors défini par le rapport des focales des deux lentilles f_2/f_1 . Cette approche par l'optique géométrique est en fait inefficace lorsque l'on cherche à imager des objets de dimensions de plus en plus petites. En effet, expérimentalement, une source que l'on peut qualifier de ponctuelle (c'est à dire bien plus petite que la longueur d'onde de travail) verra son image avoir une taille minimale définie par la limite de diffraction. On peut définir cette limite par l'aptitude d'un système optique à distinguer deux objets très proches. Lorsque deux objets ponctuels sont trop proches, le système optique ne peut pas les distinguer et l'on obtient une tâche incluant l'information des deux sources. La tâche obtenue lorsqu'une source ponctuelle est imagée est appelée tâche d'Airy, du nom du physicien anglais Georges Biddell Airy [103]. Il découvrit ce phénomène en étudiant la diffraction de la lumière par une petite ouverture circulaire, la tâche obtenue sur l'écran étant plus grande que l'ouverture. L'observation de cette limite fut ensuite faite dans un microscope par Abbe en 1873 [104]. Il mesura que la réponse impulsionnelle du microscope, ou *Point Spread Function* en anglais, qui est la réponse d'un système à une impulsion (une source ponctuelle dans le cas d'un système optique), est égale à :

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \theta}, \quad (3.1)$$

où d est le diamètre de la réponse, n est l'indice du milieu de propagation, λ est la longueur d'onde et θ est l'angle maximale avec lequel la lumière entre dans l'objectif (voir figure 3.1.a).

Le diamètre d est celui de la tâche centrale dans la figure de diffraction d'Airy

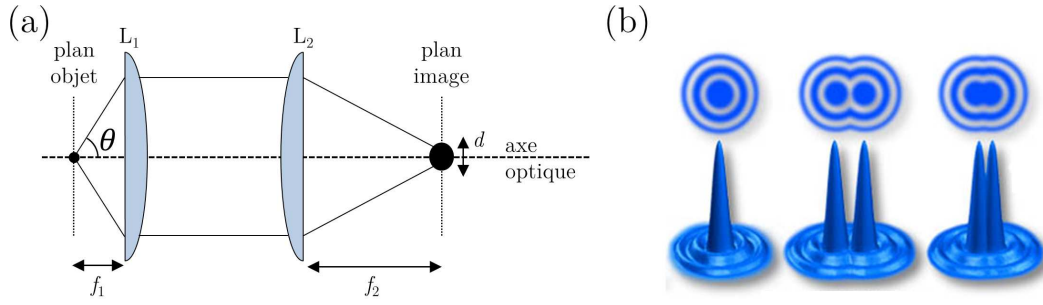


FIGURE 3.1 – Principe général de la microscopie confocale. (a) Schéma de la propagation du signal entre le plan objet et le plan image, à travers une lentille objectif L_1 de focale f_1 et une lentille tube L_2 de focale f_2 . (b) Fonction d’Airy à deux dimensions (haut) et à trois dimensions (bas), tiré de [105]

(figure 3.1.b). La formulation complète de la figure de diffraction fait intervenir une fonction de Bessel du premier ordre, et peut être obtenue en utilisant la théorie de la diffraction de Fraunhofer [106]. Plusieurs critères de résolution ont été formulés depuis, et celui énoncé par Lord Rayleigh en 1896 reste l’un des plus utilisés : la limite de résolution d’un système optique correspond à la distance séparant deux objets ponctuels lorsque le centre de la tâche d’Airy du premier se confond avec le premier minimum de la tâche d’Airy du second. Si l’on considère les deux tâches identiques (ce qui est vrai dans le cas de deux objets ponctuels), cette limite correspond alors à la distance d_R entre le centre de la tâche centrale et le premier minimum. Elle est égale à :

$$d_R = 0.61 \cdot \frac{\lambda}{n \sin \theta}. \quad (3.2)$$

Le but, pour gagner en résolution et en restant dans le domaine de l’optique visible (400 à 800 nm), est de diminuer le produit $n \sin \theta$, qui définit l’ouverture numérique (NA , *numerical aperture*) d’un objectif. Pour donner un exemple, nous utilisons au laboratoire un objectif à immersion, qui implique l’insertion d’une couche d’huile entre l’objectif et l’échantillon qui augmente l’indice de réfraction du milieu à environ 1.5, ce qui nous donne une ouverture numérique de 1.4. De ce fait, un objet dont la dimension est très inférieure à la longueur d’onde apparaît comme une tâche d’environ 230 nm, pour $\lambda = 633$ nm.

Cette limitation qui semble intrinsèque à la lumière peut être démontrée et comprise par le principe d’incertitude de Heisenberg. En effet, la lumière étant composée de particules quantiques, les photons, on ne peut connaître précisément leur position x et leur quantité de mouvement $\hbar k_x$ de manière simultanée, le produit de leur incertitude étant limité par :

$$\Delta x \Delta \hbar k_x \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (3.3)$$

En considérant seulement les ondes propagatives, on a $k_x = [0, k_{x,max}] = [0, k_0 n \sin \theta]$,

et donc $\Delta k_x = NA * 2\pi/\lambda$. En injectant ceci dans (3.3), on obtient :

$$\Delta x \geq \frac{\lambda}{4\pi \cdot NA}, \quad (3.4)$$

ce qui est, à un facteur près, le résultat obtenu précédemment. On peut réfléchir de manière qualitative à une explication de ce phénomène de limitation de la résolution. Un microscope ne capte qu'une partie des rayons émis par un objet. En effet, certaines ondes propagatives émises par l'objet n'entrent pas dans le microscope, puisque l'objet émet dans toutes les directions (en réalité, lorsqu'un dipôle émetteur est posé sur un substrat de verre, son émission a tendance à être dirigée vers le milieu de plus haut indice, à savoir le verre [89], donc une grande majorité du signal propagatif est capté par l'objectif). De plus, nous avons vu dans la partie précédente qu'un objet émet également des ondes évanescentes, qui restent confinées au champ proche de l'émetteur. De ce fait, puisque l'on ne capte pas tout le signal émis par l'objet, il est impossible de le reconstituer fidèlement à la sortie d'un microscope.

Pour augmenter la résolution et l'efficacité du microscope, il faut donc complexifier celui-ci. Au laboratoire, nous utilisons un microscope confocal, couplé à un microscope optique en champ proche.

3.2 Microscope confocal

3.2.1 Dispositif expérimental

Le microscope confocal, ou microscope confocal à balayage laser, est une méthode d'excitation et de collection locales.

Imaginée dans les années 50 (voir figure 3.2.a) et réalisée expérimentalement 30 ans plus tard, cette microscopie a pour principe général l'excitation locale d'un échantillon, avec un spot laser fortement focalisé par exemple, et la collection également localisée du même endroit grâce à un *pinhole*, qui ne laisse passer à la détection qu'une partie spatialement restreinte du signal. Le taux de signal collecté pour cette position est enregistré sur un ordinateur. Ensuite, l'échantillon est scanné dans le plan $x - y$ de sorte que chaque point scanné renverra à un certain signal mesuré, et la reconstruction de ce signal en chaque point peut donner une image, où chaque point imagé est représenté par un pixel. Dans la version historique, un simple trou dans une plaque opaque joue le rôle de *pinhole*. Dans notre montage, le signal est récolté par une fibre optique, dont le coeur correspond au *pinhole*. Dans les deux cas, le principe général est le même.

Une source excitatrice est transmise ou réfléchi par un miroir dichroïque MD (qui laisse passer la lumière sur une certaine gamme de longueur d'onde et réfléchit le reste), puis est focalisée, par l'objectif, sur la surface d'un échantillon, fixé sur un support susceptible d'être déplacé. L'objectif O est représenté sur la figure 3.2.b par une simple lentille, il s'agit en réalité d'une succession de lentilles pour corriger les aberrations optiques pouvant survenir (le problème des aberrations sera étudié plus loin). Le signal utile créé par l'échantillon grâce à l'excitation (le plus souvent, la

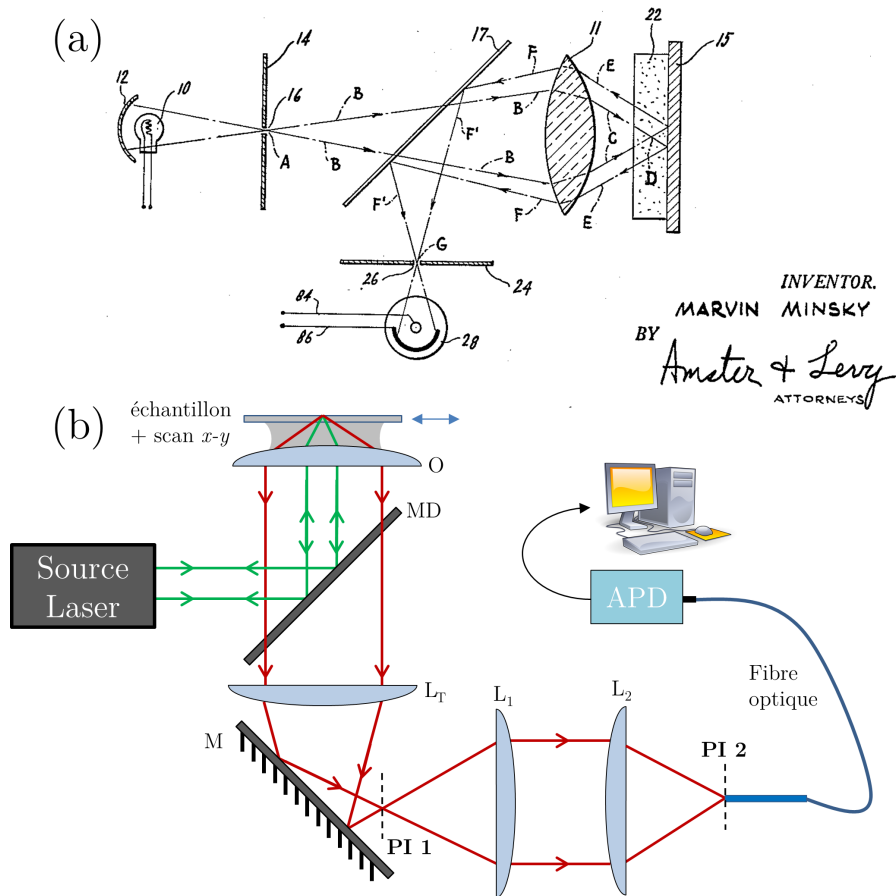


FIGURE 3.2 – Le microscope confocal dans sa première conception (a) et au laboratoire (b). Le signal d'excitation est envoyé sur l'échantillon à travers l'objectif O grâce à un miroir dichroïque MD. La fluorescence de l'objet étudiée est transmise à travers MD puis réfléchi après la lentille tube L_T pour obtenir une propagation horizontale du signal. Un couple de lentille L_1 - L_2 focalise le faisceau dans une fibre optique, qui le conduit à une APD (photo-diode à avalanche). Le comptage de photons se fait ensuite via un PC. On reproduit le plan image PI 1 en PI 2.

fluorescence d'émetteurs) est collecté à travers le même objectif. Comme ce signal possède une longueur d'onde différente de l'excitation, il peut être détourné de celle-ci grâce au MD, qui va séparer les deux signaux, car une partie du signal d'excitation est également réfléchi sur l'échantillon. Le signal utile est alors envoyé dans une lentille tube L_T qui va refocaliser le signal sur une petite zone de collection. À ce stade, un signal résiduel d'excitation peut traverser le miroir dichroïque, on ajoute alors un filtre passe-haut F pour enlever tout signal dans le vert. Dans notre cas, le signal est défocalisé et refocalisé une seconde fois par un couple de lentilles L_1 - L_2 , car le couple objectif-lentille tube est situé au sein d'un microscope commercial, sorte de boîte noire dans laquelle la liberté d'action est très restreinte. Le plan image PI

apparaît donc deux fois dans notre montage. Le couple objectif-lentille tube possède un grossissement de 100 et le couple L_1 - L_2 n'a pas d'effet (les deux lentilles possèdent la même focale). Ensuite, le signal est envoyé par la fibre à une APD, qui l'envoie à l'ordinateur via une électronique de traitement (Nanonis). Dans le montage utilisé au laboratoire, la partie échantillon-O- L_T est montée verticalement puis le signal est envoyé, via le miroir M, vers l'optique de collection qui est horizontale. Sur le deuxième plan image, on peut également placer une caméra CCD pour simplement imager l'échantillon.

L'intérêt du microscope confocal est que la résolution n'est pas limitée par la diffraction liée aux émetteurs étudiés mais à la taille du spot d'excitation. Nous l'avons vu, on étudiera particulièrement les centres NV que l'on excite à 515/532 nm et qui émettent dans le rouge (à partir d'environ 600 nm). De ce fait, une source ponctuelle pourra être vue comme une tâche de taille équivalente celle du spot d'excitation, limitée par la diffraction. Cette taille ne peut être calculée à l'aide de la simple approximation paraxiale, car une ouverture numérique de 1,4 entraîne un angle maximale de 67° . Il faut donc prendre en compte la divergence du faisceau, et pour cela, repartir des équation de Maxwell. Cela est fait dans la référence [89]. Nous ne reporterons pas le détail des calculs ici, mais on peut dire que la focalisation intense d'un faisceau laser sur une interface n'est pas un phénomène trivial. Nous avons effectué l'imagerie d'un tel spot réfléchi à une interface verre-air (figure 3.3.b-c) et à une interface verre-or (figure 3.3.e-f), et avons comparé ces images aux simulations reportées dans [89] (figure 3.3.a-d). Un faisceau laser à 532 nm est envoyé sur l'échantillon et il est imagé par réflexion avec la caméra CCD, en enlevant le filtre passe-haut F. Pour l'interface verre-air (figure 3.3.b), on obtient un spot central entouré de franges issues d'aberrations venant du fait que l'indice de l'air est inférieur à l'indice du verre. Une autre raison est que le miroir dichroïque ne se comporte pas de la même manière avec les polarisations s et p. [89].

L'onde incidente étant un mélange de ces deux polarisations, la partie transmise dans le miroir subit certaines aberrations. Dans le cas de l'or (figure 3.3.e), nous obtenons simplement une tâche brillante. Dans les deux cas, on voit que la tâche centrale est un peu étirée verticalement sur les images expérimentales. Ceci peut être dû à un léger défaut expérimental au niveau de l'alignement du faisceau. Des ajustements de type gaussien des coupes horizontales et verticales ont été effectués dans chaque cas (figure 3.3.c-f). La largeur à mi-hauteur de ces courbes nous donne une taille moyenne de spot de 547 nm pour l'air et 421 nm pour l'or. Ces images sont confirmées par les simulations tirées de [89].

En remplaçant le filtre passe-haut, et en scannant l'échantillon sous l'excitation laser, on peut reconstruire une image de l'échantillon. Le scanner est composé de platines piezo-électriques x , y et z , contrôlées électroniquement, précises au nm près et ayant une course d'une trentaine de μm . La platine comporte également des molettes grossières pour sélectionner préalablement la zone voulue de l'échantillon sous l'objectif.

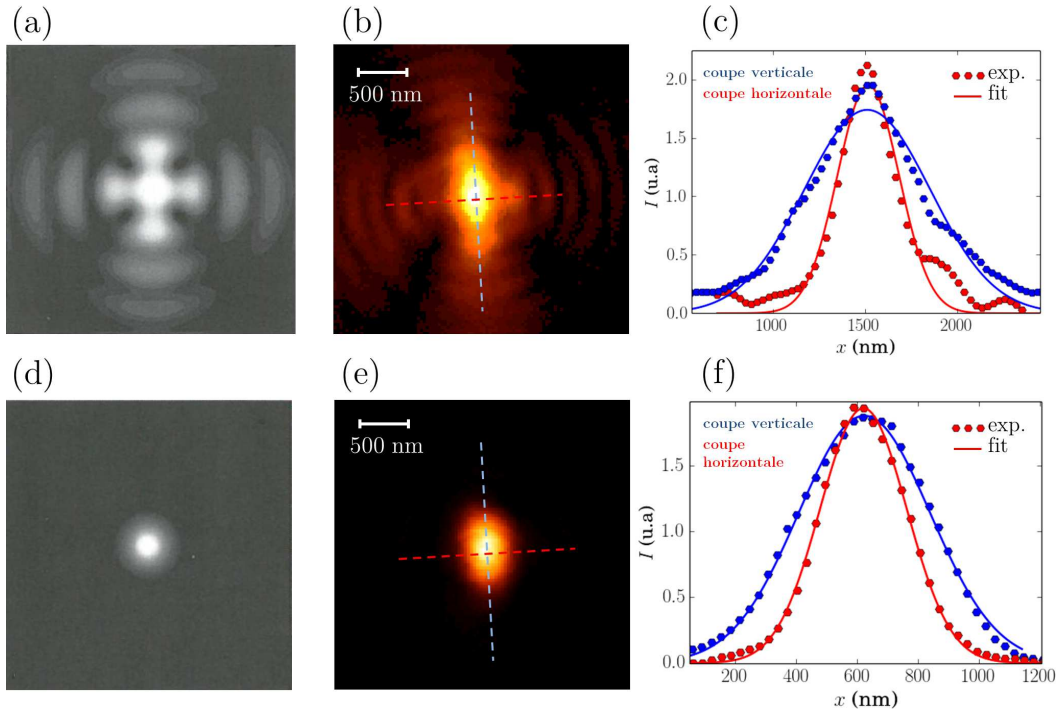


FIGURE 3.3 – Focalisation d’un laser à travers un objectif à grande ouverture numérique sur une interface verre-air (a-b-c) et verre-or (d-e-f). (a) et (d) sont des images théoriques tirées de [89]. (b) et (e) sont des images expérimentales. Les coupes en (c) (respectivement (f)) correspondent aux lignes pointillées sur (b) (respectivement (e)). L’ajustement est réalisé avec une fonction gaussienne.

3.2.2 Imagerie des centres NV

Comme cela a été vu dans le 1^{er} chapitre, les nanodiamants contenant les centres NV sont conservés en solution aqueuse. La concentration de ceux-ci dans l’eau a due être optimisée pour avoir une concentration surfacique optimale des NDs sur la lame de verre. En effet, une goutte de la solution est simplement déposée, l’eau s’évapore et il reste seulement les NDs. Une bonne concentration surfacique de NDs est montrée sur la figure 3.4.a-b.

Ces images ont été acquises en mode confocal, avec des diamants de 80 nm de diamètre déposés sur une lame de verre. Ils peuvent contenir un ou plusieurs centres NV. Comme on le voit sur la figure 3.4.a, le signal peut monter jusqu’à plusieurs MHz, donc l’APD reçoit plusieurs millions de photons par seconde. Généralement, ce sont des amas de plusieurs ND contenant chacun plusieurs centres NV qui émettent autant de signal. Nous sommes habituellement intéressés par les objets émettant moins de signal, qui sont supposés avoir une signature quantique visible (dégrouper sur la mesure de fonction $g^{(2)}$). La figure 3.4.b montre un zoom de l’image 3.4.a (cadre blanc pointillé). On peut maintenant repérer des NDs émettant un signal plus faible. On a réalisé la coupe d’un des NDs (ligne pointillée blanche),

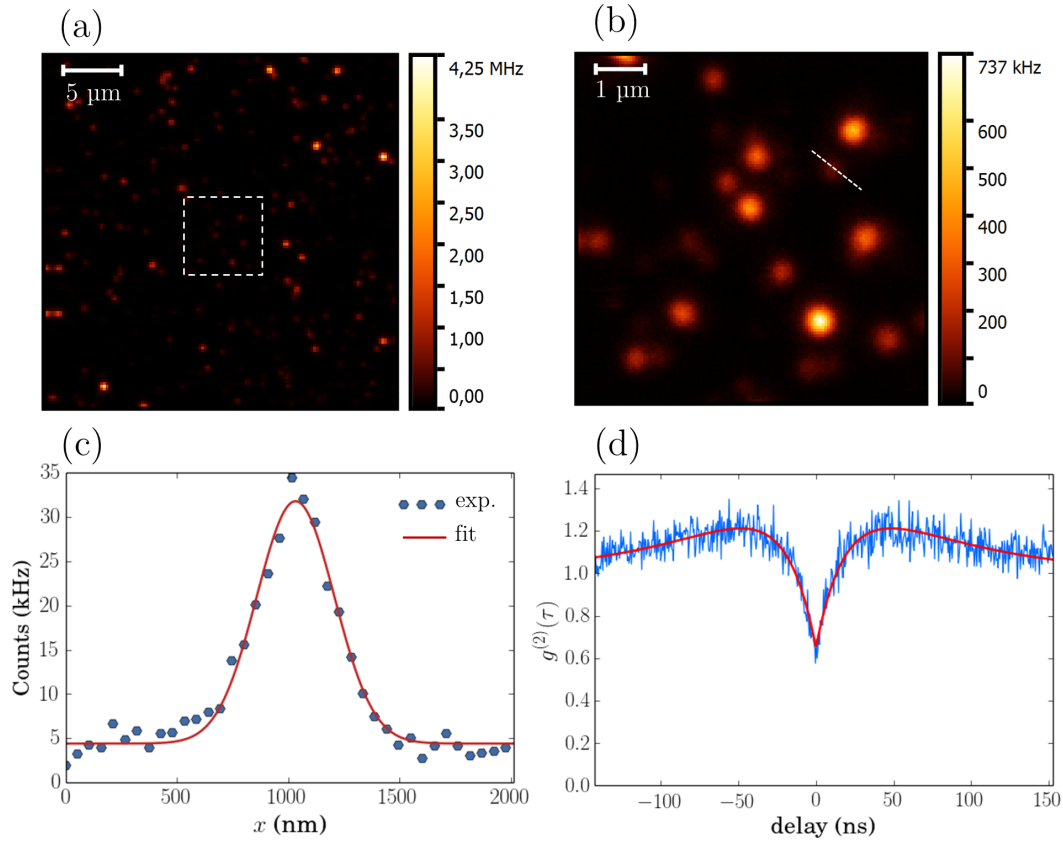


FIGURE 3.4 – Imagerie confocale de NDs de 80 nm sur une lame de verre, excités à 532 nm. (a) Balayage d’une zone de $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$. Le carré blanc pointillé correspond à un zoom montré en (b). La courbe expérimentale en (c) est une coupe d’un ND de (b) (ligne blanche pointillée sur (b)). L’ajustement est fait avec une fonction gaussienne. (d) fonction de corrélation du second ordre du même ND. La courbe rouge est un ajustement utilisant un modèle à trois niveaux électroniques.

représentée sur la figure 3.4.c. La largeur à mi-hauteur nous donne une résolution de 410 nm, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées précédemment pour la taille du spot d’excitation. La mesure de $g^{(2)}$ du ND est également montrée en 3.4.d, et montre que celui-ci contient deux centres NV.

La taille du coeur de la fibre optique de collection est importante. En effet, plus celui-ci est petit, plus le signal sera coupé du bruit mais faible, et inversement si il est grand. Pour ce genre de mesure, nous avons choisi une fibre multi-mode de $50 \mu\text{m}$ de coeur, ce qui représente, à l’échelle du plan objet, un diamètre de collection de $50 \mu\text{m}/100=500 \text{ nm}$. Cela est donc environ équivalent à la taille du spot d’excitation. Nous avons ainsi suffisamment de signal pour observer des émetteurs uniques, comme on l’a vu, mais un bruit de fond suffisamment faible (environ 4000 photons par secondes, figure 3.4.d). C’est dans cette configuration qu’a été effectuée l’étude des paramètres photophysiques du centre NV détaillée dans le 1^{er} chapitre,

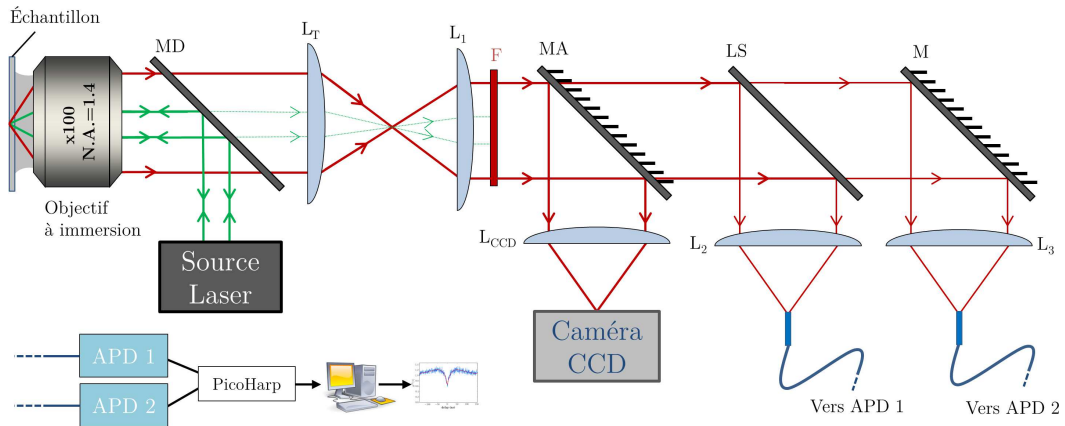


FIGURE 3.5 – Reprise du schéma précédent, avec mise en place d’un miroir amovible MA pour envoyer le signal sur une caméra CCD, ou sur un montage HBT incluant une lame séparatrice LS. Chaque fibre de collection envoie le signal vers une APD. Le module PicoHarp fait les corrélations de ces signaux et les envoie au PC.

et dans notre publication [107]. Un schéma plus complet du montage est présenté sur la figure 3.5. Cette fois, la partie échantillon-objectif est placée à l’horizontale pour simplifier le dessin. Le faisceau est collimaté par la lentille L_1 , de focale 75 mm. On peut donc placer de multiples sorties à l’aide de différents miroirs pour obtenir des mesures complètes. De ce fait, après le filtre F , nous avons un miroir amovible MA, qui peut envoyer le signal vers une caméra CCD pour avoir une image totale du plan, vient la focalisation dans une lentille L_{CCD} de focale 150 mm. C’est de cette manière qu’ont été prises les images sur la figure 3.3. Derrière ce miroir amovible, on a reconstitué un montage HBT, vu au chapitre 1, pour mesurer les corrélations temporelles du signal intéressant. Une lame séparatrice LS sépare le faisceau en deux, de manière égale, et chaque sortie est envoyée sur une lentille (L_2 et L_3 de focales identiques 75 mm) puis injectée dans une fibre optique. La partie transmise par la lame est tout de même déviée par un miroir avant la lentille pour plus de confort dans les réglages et l’alignement optique. Le signal des deux fibres est envoyé à des APDs, qui transmettent électroniquement chaque *coup* reçu à un matériel de comptage de photons (PicoHarp). On peut enfin tracer des courbes de corrélation.

3.2.3 Imagerie de structures métalliques

Cette configuration est donc principalement utile au repérage et à la sélection d’objets intéressants pour l’étude et les résultats que l’on présentera par la suite. On peut également réaliser des études spectrales car une des fibres de collection peut être branchée sur un spectromètre. On peut aussi utiliser le mode confocal en réflexion, comme sur la figure 3.4, pour repérer et imager des structures métalliques. Celles-ci peuvent être gravées sur un film métallique au FIB (*focused ion beam*, faisceau

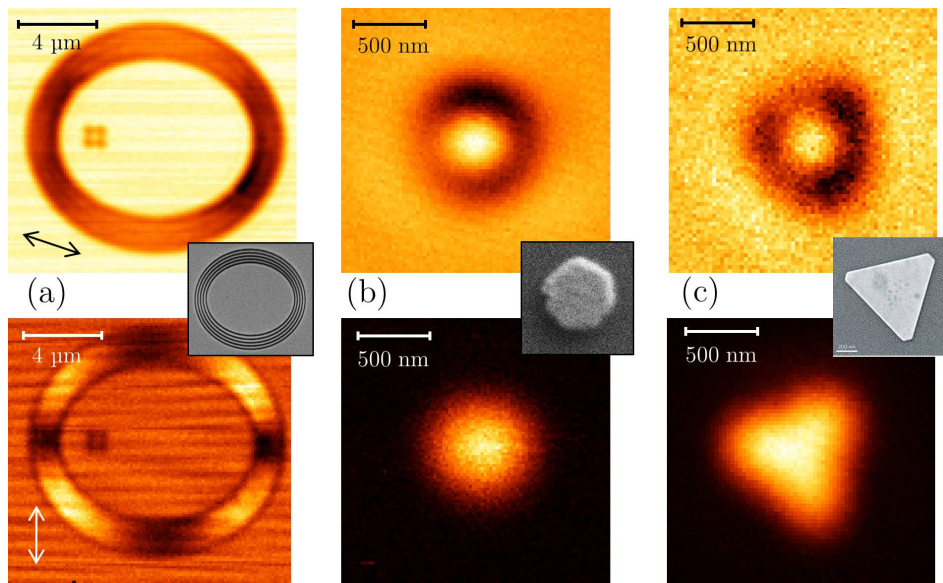


FIGURE 3.6 – Imagerie de structures gravées dans l’or (a), lithographiées (b) et colloïdales (c). (a) imagerie en réflexion en modifiant la polarisation du faisceau incident, représenté par la double flèche. En (b) et (c), les images du haut sont des images en réflexion, et celles du bas sont des images de fluorescence. Dans chaque cas, l’encart montre une image MEB de la structure (pour le prisme, image MEB tirée de [108]).

d’ions focalisé), ou des nanostructures métalliques réalisées chimiquement ou par lithographie électronique. Sur la figure 3.6.a, il s’agit de cinq sillons gravés au FIB dans une couche d’or de 50 nm sous la forme d’ellipses confocales, observées en réflexion. Ce genre de structure sera étudié plus en détails dans la suite du mémoire mais une étude en confocal nous permet d’imager les structures et d’observer des effets liés à la polarisation du faisceau incident (les deux doubles flèches en figure 3.6.a montrent la direction de polarisation incidente). Sur les figures 3.6.b-c sont montrées des images en réflexion (haut) et en fluorescence (bas) de nanostructures d’or lithographiées et colloïdales, respectivement. En réflexion, on peut dans les deux cas voir un mode propre des structures qui apparaît sous forme d’un spot brillant au centre de l’objet. De plus, on constate qu’ils sont très fluorescents. Ce phénomène, nous le verrons, sera très handicapant dans la suite de l’étude. Il est dû aux transitions interbandes ayant lieu dans l’or.

Cette technique d’imagerie est très rapide et efficace pour imager un échantillon et faire des mesures de corrélations temporelles sur des objets quantiques. Il prend son importance lorsqu’il est couplé avec un microscope optique en champ proche.

3.3 Microscope optique en champ proche

Le microscope optique en champ proche à balayage (SNOM, *scanning near field optical microscope*), comme le STM cité précédemment et le microscope à force atomique (AFM), fait partie de la famille des microscopes à sonde locale. Dans ce type de microscopie, une source localisée au champ proche d'un échantillon, dans la plupart du temps une pointe, sonde une propriété particulière de la surface étudiée : la force mécanique dans le cas de l'AFM, la densité d'états électroniques dans le cas du STM, et enfin le champ proche optique (ondes évanescentes) dans le cas du SNOM. Le développement de ces trois types de microscopie fut rendu possible en grande partie grâce à l'émergence des moteurs piezoélectriques, permettant des déplacements nanométriques de la sonde dans les trois directions de l'espace. La direction en z est particulièrement critique puisqu'il s'agit d'amener la pointe à quelques dizaines de nanomètres de la surface, voire en quasi-contact dans certaines situations.

La première mise en place expérimentale d'un SNOM fut réalisée en 1984 par Pohl *et al.* [109], où l'objectif atteint était d'arriver à imager une structure optique fine avec une résolution de $\lambda/20$.

Durant ma thèse, deux types de sondes ont été utilisés. Dans les deux cas, il s'agit d'une fibre optique mono-mode effilée à une des extrémités. Un faisceau laser est injecté à l'extrémité non effilée, guidé et confiné l'apex de la pointe. Dans le premier type de pointe, l'apex est métallisé. Dans ce cas, le métal laisse une ouverture nanométrique dans laquelle le champ est encore plus confiné (figure 3.7.a). Une partie du signal transmis est évanescente. De ce fait, on s'approchant suffisamment d'une surface métallique, ce champ évanescent peut générer des plasmons qui seront observés en champ lointain. Le deuxième type de sonde utilisé ne nécessite pas de couche de métal, ce qui rend le champ incident moins confiné. Cependant, un émetteur quantique nanométrique est accroché au bout de la pointe (figure 3.7.b). De ce fait, c'est l'émetteur, dans ce cas, qui forme la sonde active. Cette sonde peut être déplacée sur une structure métallique quelconque pour créer des plasmons ou pouvoir observer l'évolution de la dynamique d'émission de l'émetteur quantique. Le champ d'émission est donc limité par la taille de l'objet, à savoir quelques dizaines de nanomètres. En effet, dans le cas du centre NV, l'émetteur en lui-même est composé du couple azote-lacune, mais c'est la coquille de diamant l'accueillant qui définit la taille de l'émetteur.

Nous sommes dans ce travail moins dans la recherche d'une résolution toujours meilleure mais dans une utilisation de ces sondes pour l'étude des plasmons et particulièrement dans le domaine quantique. De plus, contrairement à d'autres emplois, nous utilisons le SNOM exclusivement pour exciter la surface en champ proche, la collection étant faite en champ lointain (bien que des études complémentaires avec une collection en champ proches seraient très intéressantes).

Nous allons maintenant présenter le dispositif expérimental utilisé au laboratoire, ainsi que les techniques mises en place pour la fabrication et l'utilisation du SNOM.

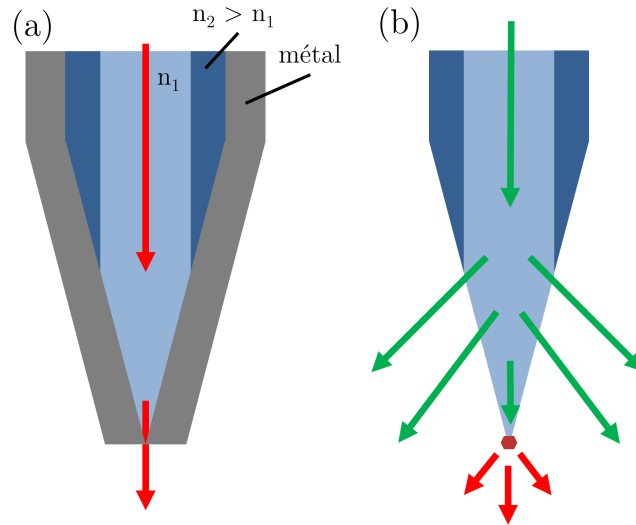


FIGURE 3.7 – Schéma d’une pointe métallisée à ouverture (a) et non métallisée comprenant un émetteur optique en son apex (b). Dans chaque cas, le cœur de la fibre, d’indice n_1 , est entouré d’un manteau d’indice n_2 .

3.3.1 Fabrication des pointes optiques

Nous bénéficions au laboratoire d’un service de nano-fabrication, Nanofab, qui s’occupe, entre autres, de la fabrication des pointes optiques, au travers de Jean-François Motte et Gwénaëlle Julie. Le protocole détaillé peut être trouvé dans la thèse de Aurélien Cuche [81], ou dans la référence [110].

La technique utilisée est celle de l’attaque chimique. La fibre optique étant composée de verre (SiO_2), il est possible de la graver chimiquement avec de l’acide fluorhydrique (HF), qui peut rompre les liaisons O-Si-O de la silice. Lorsque la fibre est plongée dans la solution de HF, un ménisque se forme autour de celle-ci. La hauteur du ménisque étant proportionnelle au diamètre de la pointe, il suffit de laisser "trempé" la fibre dans le HF pour obtenir une extrémité effilée (voir figure 3.8.a). Cette simple configuration requiert cependant des conditions expérimentales très précises, la position de la fibre par rapport à la surface de la solution de HF par exemple. De ce fait, le cœur de la fibre peut facilement être désaligné avec l’apex gravé. L’alternative que nous avons choisie est d’utiliser la gaine plastique entourant la fibre. En dénudant la fibre d’une certaine manière, la gaine peut ainsi protéger la partie supérieure de la fibre, et laisser seulement la partie en contact avec le liquide être gravée, comme on le voit sur la figure 3.8.b. On appelle ce procédé le *tube etching*.

Ce type de pointe non métallisée (figure 3.7.b) sera donc utile pour créer une sonde active. Si l’on veut un champ très confiné à l’apex, il est cependant nécessaire d’ajouter une couche métallique. Cette technique, également développée au laboratoire et mise au point par Jean-François Motte, a pour objectif de réaliser un dépôt métallique sur la pointe en laissant une ouverture la plus petite possible

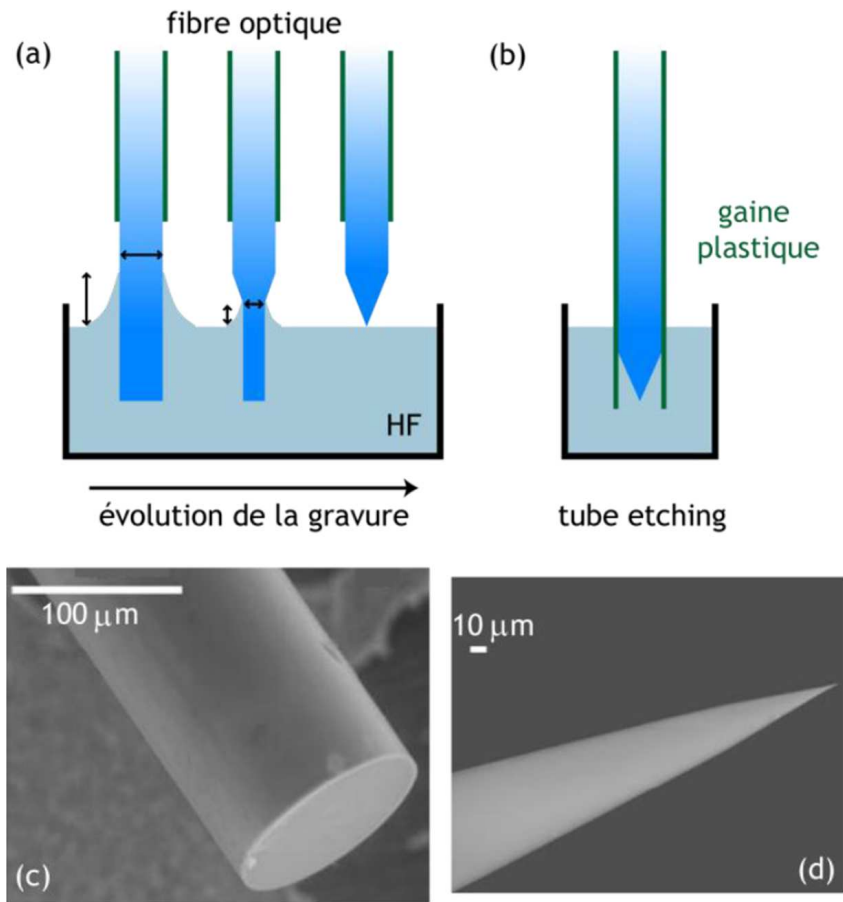


FIGURE 3.8 – Gravure classique (a) et dite de *tube etching* (b). Image MEB d'une fibre avant (c) et après gravure (d). Figure tirée de [71]

à l'apex. Pour cela, la fibre est placée dans un évaporateur. Le métal utilisé est l'aluminium, car il possède un haut facteur d'absorption. Le dépôt se fait dans un évaporateur standard, mais la pointe est montée avec un angle de $90+\theta^\circ$ par rapport à la direction d'évaporation. En faisant tourner la pointe sur elle-même pendant l'évaporation, le dépôt se fait partout sauf à l'extrémité. Les détails de ce protocole complexe peuvent être trouvés dans la thèse de Oriane Mollet [71]. On obtient alors des ouvertures de 100 à 300 nm. Sur figure 3.9 est présenté un exemple de pointe métallisée présentant une ouverture d'environ 200 nm, observée au microscope électronique à balayage (MEB).

3.3.2 Balayage en champ proche

La pointe optique étant réalisée, il faut maintenant monter celle-ci sur un système capable de la scanner au dessus d'un échantillon. La partie sensible de cette mise en place réside dans le fait que la pointe doit approcher le champ proche de l'échantillon,

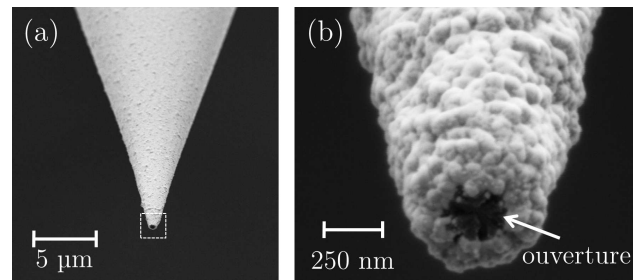


FIGURE 3.9 – Image MEB d’une pointe métallisée réalisée au laboratoire, ayant une ouverture d’environ 200 nm. (b) zoom sur l’ouverture.

typiquement quelques dizaines de nm, sans endommager l’un ou l’autre, donc éviter le contact. En 1995, Karrai et Grober eurent l’idée de fixer la pointe sur un diapason de quartz, un matériau piézoélectrique [111].

Le diapason

En musique, le diapason est connu pour avoir une fréquence de résonance mécanique particulière. Dans notre cas, nous utilisons des diapasons de tailles millimétriques qui ont une résonance d’environ 33 kHz. Comme ils sont en quartz piézoélectrique, ils peuvent vibrer mécaniquement sous l’application d’une différence de potentiel, et ce processus fonctionne dans l’autre sens. Pour que le mouvement des branches induise correctement une différence de potentiel, le diapason est muni de deux électrodes.

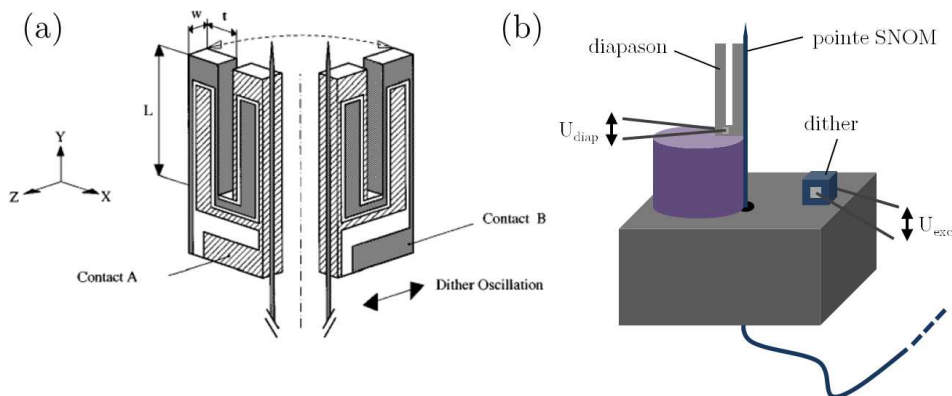


FIGURE 3.10 – Principe d’implémentation du diapason pour l’asservissement du système. (a) vues détaillées du diapason et des deux électrodes le parcourant. (b) support de pointe utilisé au laboratoire.

En lui même, le diapason peut être vu comme un oscillateur mécanique possédant une masse m et une constante de raideur k . Ces deux paramètres déterminent la fréquence de résonance du diapason f_0 et le facteur de qualité Q , qui est en général

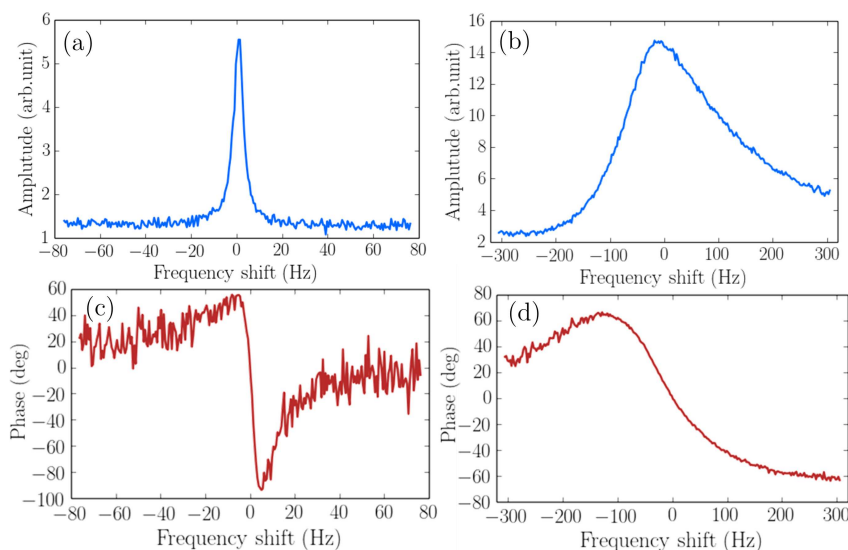


FIGURE 3.11 – Courbes de résonance d’un diapason autour de la fréquence de résonance avant (a)-(c) et après (b)-(d) le collage de la pointe. L’amplitude est représentée en bleu (a)-(b) et la phase en rouge (c)-(d).

assez élevé (quelques milliers). Ensuite, l’idée est de fixer la pointe, comme on le voit sur la figure 3.10.a, sur une des branches du diapason. Le principe est de faire dépasser l’apex de la pointe de 1-2 mm des branches du diapason. Une colle ultra-forte est utilisée et cela modifie fortement la résonance, puisque la masse m du système évolue. Le facteur de qualité passe alors à quelques centaines, en fonction des conditions du collage de la pointe (température, quantité de colle, etc.).

Sur le même support est posé un petit composé piézoélectrique en céramique, un «dither». Via celui-ci, le système est excité mécaniquement, en lui envoyant une certaine différence de potentiel U_{exc} . Ce dither étant lié physiquement au système pointe-diapason, il se met à vibrer et envoyer une certaine tension U_{diap} aux bornes du diapason. Cette tension est envoyée dans un préamplificateur, pour la filtrer et l’amplifier. Enfin, une détection synchrone permet de mesurer ce signal, car celui-ci est de l’ordre de quelques μV et se trouve noyé dans du bruit. La détection synchrone se sert de la fréquence d’excitation comme référence pour extraire le signal utile.

L’excitation et la détection se font toutes deux grâce à l’électronique Nanonis, évoquée plus tôt. Sur la figure 3.11, on a tracé l’amplitude et la phase du diapason à la résonance avant collage de la pointe (a-c) et après collage de la pointe (b-d), pour $U_{exc} = 10$ mV . La fréquence centrale est de 33.4 kHz et le facteur de qualité passe de 6628 à 362. Nous avons ici choisi volontairement un exemple où le collage affecte fortement la résonance du diapason. La calibration de l’amplitude du diapason fut réalisée avec un interféromètre optique fibré, décrit dans la thèse de Oriane Mollet [71]. Il fut démontré que le diapason, et donc la pointe, vibre de manière transverse avec une amplitude d’environ 0.26 nm.

Asservissement du système

Le support du système diapason-pointe est fixé sur un socle qui peut être déplacé en $x - y - z$ grâce à des moteurs de translation piézoélectriques. Pour descendre la pointe au champ proche, on utilise à la fois le moteur déplaçant la pointe, pour une descente grossière, et la platine bougeant l'échantillon. Lorsque la pointe n'est pas couplée avec la surface, à une distance supérieure à 100 nm, le système n'est pas perturbé et la résonance n'est pas modifiée. Par contre, lorsque la pointe arrive au champ proche, la fréquence de résonance se décale légèrement, mais surtout, l'amplitude à la résonance diminue fortement. Cet effet de friction hors contact est dû aux forces dissipatives entre la pointe et la surface. Plusieurs hypothèses sont à l'heure actuelle toujours défendues pour expliquer ces forces incluant, de manière non exhaustive, des fluctuations diélectriques [112], le transfert de chaleur radiatif [113] et la présence de charges statiques et dynamiques [114]. Cependant, malgré le flou sur l'origine de ce phénomène, le système est très robuste car la modification de la résonance est proportionnelle aux forces ressenties par le système.

Nous allons décrire brièvement le fonctionnement de la mise en asservissement du système, composé de deux boucles PLL (*Phase locked loop*). Le détail peut être trouvé dans la thèse de Oriane Mollet [71]. La pointe est approchée de la surface, le plus doucement possible, grâce à la platine piézoélectrique. On a préalablement fixé l'excitation du dither pour obtenir, en sortie du diapason, une valeur consigne U_{C1} , grâce à une boucle électronique PID (proportionnel intégral dérivé). À ce stade, l'excitation, pour obtenir U_{C1} en sortie, est de U_{exc0} . Lorsque le système commence à sentir les effets surfaciques, l'amplitude de résonance diminue, alors la boucle PID agit en rétro-action sur l'excitation pour garder la valeur de sortie à U_{C1} . Une deuxième boucle bloque l'augmentation de U_{exc} à une valeur consigne U_{C2} . De cette manière, en fonction du choix de U_{C2} , on peut approcher la pointe à n'importe quelle distance souhaitée de la surface. Par exemple, une valeur de $U_{C2} = U_{exc0}(1 + 0.1)$ correspond à une distance de 40 nm. Pour $U_{C2} = U_{exc0}(1 + 0.2)$, on a 20 nm [71].

Lorsque le système est asservi, la distance pointe-surface est fixée et donc le balayage d'une zone de l'échantillon peut nous donner, en plus de l'information optique, la topographie de la zone. C'est là une caractéristique essentielle de notre dispositif qui est utilisée assez systématiquement lorsqu'il s'agit de corrélérer information optique locale et topographie.

Nous avons dit plus haut que le support de la pointe était posé sur un socle motorisé dans les trois directions. Dans un premier temps, il faut aligner la pointe avec l'objectif et la collection grâce aux moteurs $x - y$. Le moteur z sert à avancer grossièrement la pointe près de l'échantillon.

3.3.3 Imagerie et topographie

Le système d'asservissement et la pointe optique étant en place, on peut maintenant obtenir l'image optique et la topographie d'un échantillon.

Dans un premier temps, donnons l'exemple vu précédemment de structures el-

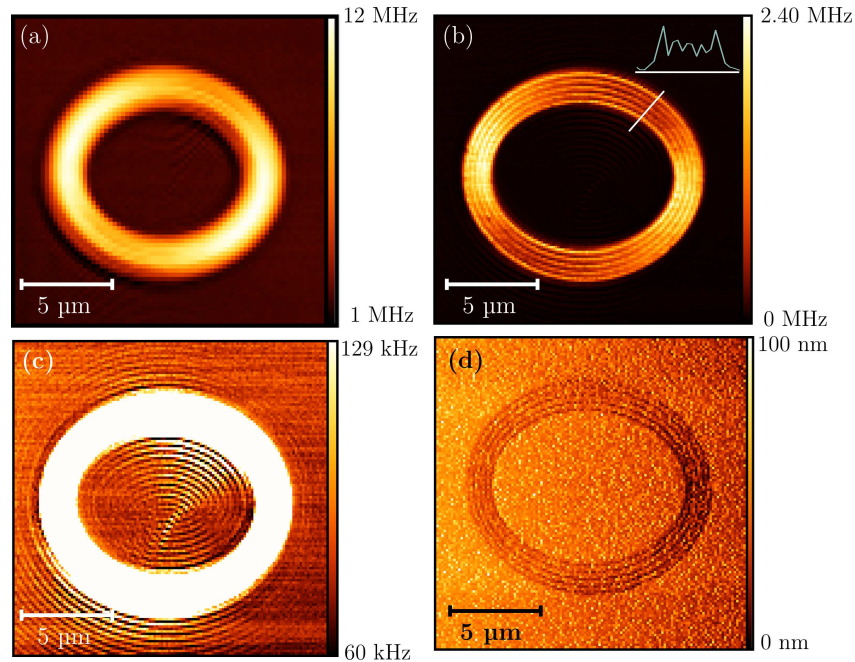


FIGURE 3.12 – Imagerie en SNOM à ouverture d’un réseau elliptique gravé dans une couche de 50 nm d’or, de pas 300 nm. (a) balayage en champ lointain. (b-d) balayage en champ proche. La courbe insérée en (b) correspond à la ligne blanche tracée en travers de la structure. (c) correspond à une saturation de l’image (b). (d) correspond à la topographie.

liptiques gravées dans une couche d’or de 50 nm. Pour rappel, il s’agit d’un réseau de 5 sillons en forme d’ellipses possédant les mêmes foyers. Le pas de ce réseau est de 300 nm. On utilise une pointe à ouverture, et on excite l’échantillon à une longueur d’onde de 633 nm. Préalablement, on peut scanner rapidement l’échantillon lorsque la pointe est rétractée en champ lointain et se situe typiquement à 500 nm de la surface. Cela revient à la configuration confocale vu précédemment. Cependant, le faisceau d’excitation vient maintenant du dessus de l’échantillon.

Les endroits percés seront donc plus brillants que les endroits non percés. C’est ce que l’on voit sur la figure 3.12.(a). On voit la structure mais on ne peut pas distinguer les différents sillons qui la composent, nous sommes limités par la diffraction. Par contre, si l’on scanne l’échantillon en champ proche à une distance de 40 nm en suivant la procédure décrite précédemment, on obtient l’image sur la figure 3.12.(b). On peut maintenant distinguer facilement les cinq sillons. Une coupe de l’image (ligne blanche) est présentée en encart. On voit bien cinq pics correspondant aux cinq sillons. La résolution est donc bien meilleure en excitation champ proche.

La figure 3.12.(c) correspond à une saturation de la figure 3.12.(b) (l’échelle de l’intensité passe de 0-2.40 MHz à 60-129 kHz). De ce fait, on peut voir au centre de la structure, et à l’extérieur, des franges d’interférence. La pointe à ouverture balaye une surface d’or, en champ proche, des plasmons sont donc excités. Les franges

représentent l'interférence des plasmons avec eux-même lorsqu'ils sont réfléchis par la structure. Cela forme un motif dépendant de la forme de la structure réfléchissante. En fait, cette dernière agit ici comme une cavité plasmonique. La pointe étant située au champ proche, le dipole émetteur est dépendant de la composition physique du matériau imagé (verre, or) mais également de l'environnement électromagnétique. On peut donc voir les oscillation du champ plasmonique à l'intérieur, mais aussi à l'extérieur de la cavité, qui modulent l'intensité mesurée lors du balayage.

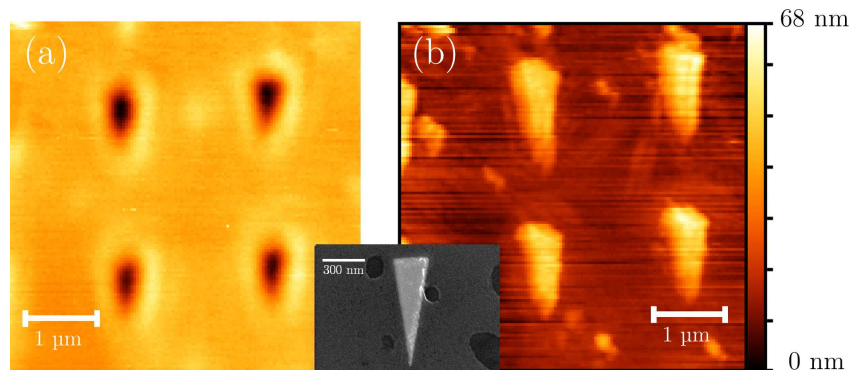


FIGURE 3.13 – Imagerie en SNOM à ouverture de nanotriangles ($250 \text{ nm} \times 600 \text{ nm}$) en champ proche en transmission (a) et en topographie (b). Une image MEB d'un triangle est montré en insert.

Il est également possible d'imager des nanostructures métalliques sur le verre dans cette configuration de pointe à ouverture. Sur la figure 3.13, des nano-triangles en or sont imagés. Ceux-ci ont été réalisés par Rafael Salas du LNIO (UTT Troyes). Comme on peut le voir dans l'encart de la figure (image MEB), ce sont des triangles isocèles assez étirés (base de 250 nm et hauteur de 600 nm). L'idée de ce genre de structure et de créer une forte exaltation du champ électromagnétique à l'apex du triangle. Sur l'image optique (3.13.a), on mesure la transmission du système, on a donc moins de signal lorsque la pointe est au dessus du triangle, car l'or absorbe une partie de l'intensité émise. En 3.13.b se trouve la topographie correspondante.

3.3.4 Élaboration d'une sonde active

Imagerie des NDs

Il est également possible d'imager des centre NV. Nous avons vu au premier chapitre que ceux-ci émettent de la fluorescence dans le rouge, sous excitation verte. De ce fait, en utilisant une pointe non métallisée (le champ n'a plus de raison d'être confiné au bout de la pointe), en injectant un laser vert (515 nm ou 532 nm) et en filtrant le signal vers les grandes longueurs d'onde, comme nous l'avons fait pour le mode confocal, on peut acquérir une image d'un échantillon de NDs. En balayant la pointe en champ lointain (typiquement à 500 nm de la surface), on peut construire une image rapide, où la résolution est à peu près équivalente au mode confocal (300-

400 nm). Lorsque le point brillant est plus étendu, c'est souvent qu'il s'agit d'un amas de NDs que l'on ne peut pas résoudre.

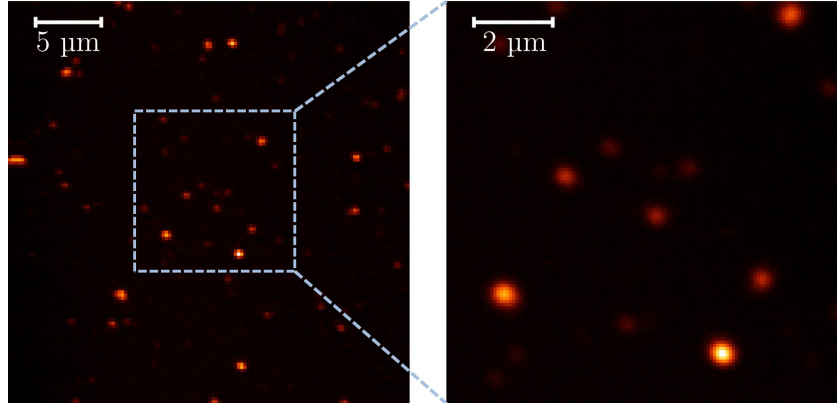


FIGURE 3.14 – Imagerie SNOM avec une pointe non métallisée de centres NV dans les NDs.

Cela nous permet de faire un second repérage (si un premier à été fait en mode confocal), et ajuster les réglages avec la pointe. Une fois que l'on a repéré le ND qui nous intéresse, on peut passer à l'accroche pour élaborer une sonde active.

Accroche d'un ND

Cette configuration pointe SNOM + ND a été réalisée pour la première fois en 2001 par Kühn *et al.* [115], avec des NDs de grande taille (plus d'une centaine de nms) et contenant un grand nombre de centres NV. Dans mon équipe, c'est Aurélien Cuche (aujourd'hui au CEMES, Toulouse) qui a mis en place et réalisé en premier cette technique [116]. Elle commence par la réalisation d'un dépôt, au bout de la pointe, d'une couche de polymère transparente sur la pointe diélectrique. En effet, la surface des NDs est chargée négativement. Le polymère utilisé est la poly-L-lisine, un peptide chargé positivement. De ce fait, ce polymère va nous servir de colle pour accrocher les NDs. Le dépôt de polymère se fait simplement en trempant la pointe dans le liquide pendant quelques minutes.

L'accroche des NDs est effectuée directement sur l'échantillon. Cela est très pratique car sur une lame de microscope où des structures métalliques auraient été fabriquées, l'ajout d'une goutte de NDs permet de réaliser une étude complète sans changer d'échantillon.

La technique utilisée par Aurélien Cuche et Oriane Mollet est la suivante. Le ND est repéré préalablement par des balayages effectués en champ lointain. Lorsqu'il est repéré, on réduit la zone de balayage autour de lui, et on démarre un scan en asservissement, pour atteindre le champ proche. Dans un premier temps, l'asservissement est "léger", c'est à dire que l'on reste à 50 nm de la surface environ. Lorsque l'on passe au dessus du ND sélectionné, on force l'asservissement, la pointe

descend (plus exactement, l'échantillon monte) de quelques 20 à 30 nm. Le contact s'établit entre la pointe et le ND, et la colle fait son effet : le ND reste accroché. Il faut alors remonter la pointe pour éviter que le ND ne se décroche, ou qu'un autre ND ne s'accroche de manière non contrôlée. Ceci est schématisé sur la figure 3.15, tirée de la thèse de A. Cuche.

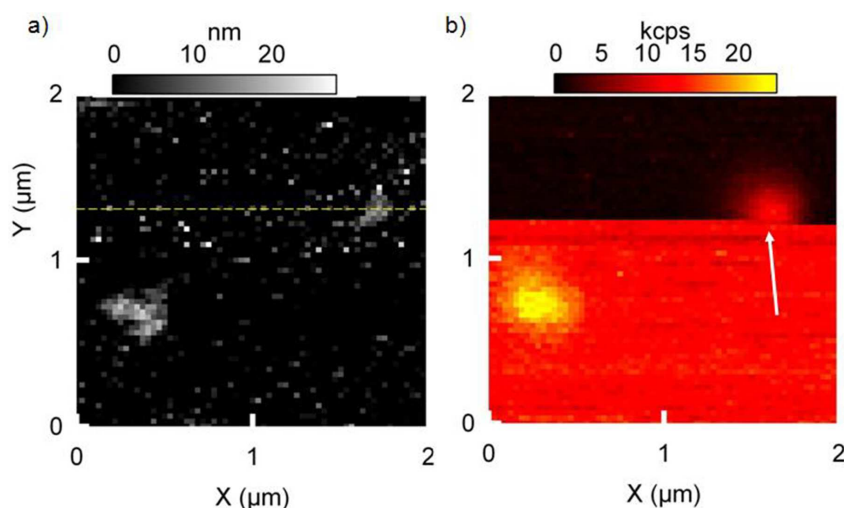


FIGURE 3.15 – Topographie (a) et fluorescence (b) d'un balayage menant à l'accroche d'un ND, avec une pointe non métallisée. Tiré de [81].

La figure 3.15.a représente la topographie et la figure 3.15.b le signal optique. Sur la topographie, on voit que la zone balayée contient deux objets, de 30 nm de hauteur environ. L'image optique correspondante nous montre qu'il s'agit de NDs. Le scan est effectué de haut en bas. Au début, on voit que le signal de fond est assez faible. Lorsqu'il n'y a rien sous la pointe, le système de collection ne reçoit que très peu de photons. La descente et l'accroche du ND sont effectuées lorsque la pointe est au centre de la tâche correspondant à celui-ci, pour être sûr qu'elle soit "physiquement" au dessus de lui. Lorsque le ND est accroché, le signal de fond devient très intense : le ND, fixé au bout de pointe, continue d'émettre son signal. On a donc une sonde active.

La technique que j'utilise diffère quelque peu de celle-ci. On l'a vu, l'accroche se faisait pendant le balayage automatique de la surface. Le logiciel lié à la Nanonis qui contrôle la platine de l'échantillon permet également de le déplacer "à la main", avec la souris de l'ordinateur. Je peux alors déplacer manuellement la pointe au dessus de l'échantillon. De ce fait, l'idée est de faire un premier balayage de repérage en champ lointain. Sur la figure 3.16, cela correspond à l'étape 1 mentionnée. On voit qu'il y a 3 NDs, je m'intéresse à celui de droite. Il faut alors simplement approcher la pointe en champ proche à proximité du ND, puis balayer une ligne à travers celui-ci, de manière assez rapide, et remonter la pointe. Enfin, un deuxième balayage en champ lointain est nécessaire pour vérifier que le point brillant correspondant au

ND a disparu et que le signal de fond mesuré est supérieur. C'est ce qu'on voit sur la troisième étape de la figure 3.16. Il se peut que l'étape 2 soit répétée plusieurs fois, dans des directions différentes, pour parvenir à accrocher le ND. Elle peut se faire sur des NDs allant de 20 à 100 nm de diamètre (elle est plus aisée pour ceux de 100 nm).

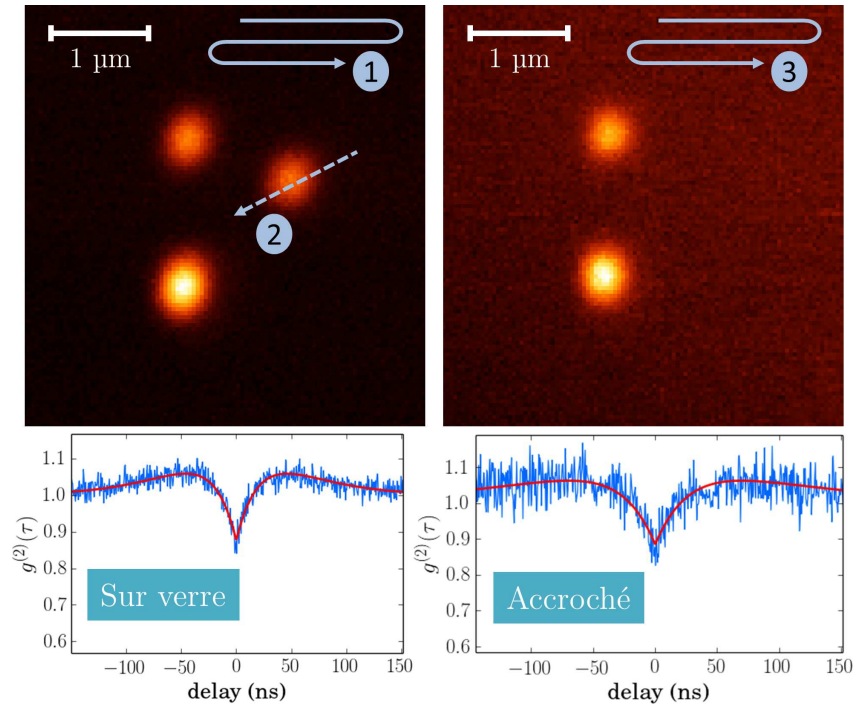


FIGURE 3.16 – Méthode d'accroche adoptée durant mon projet. (1) Balayage de la zone en champ lointain, repérage du ND de 80 nm. (2) accroche manuelle du ND. (3) Second balayage pour vérification. Courbe de bas : fonctions $g^2(\tau)$ du ND avant accroche (gauche) et après accroche (droite).

Pour s'assurer que le ND est bien au bout de la pointe, on peut effectuer une mesure de corrélation du signal de fond. La fonction $g^{(2)}$ du ND avant l'accroche est montrée sur la figure 3.16, ainsi que la mesure du signal de fond après l'accroche. On retrouve un dégroupement de photons à peu près similaire, montrant que le ND contient 6 centres NV. On peut cependant se demander si le signal étudié avant et après l'accroche ne correspond-il pas à un amas de NDs (au moins deux) contenant au total 6 NVs, plutôt qu'à un seul ND. Or, la probabilité d'accrocher tous les NDs d'un amas paraît assez faible. On peut alors réaliser des études de plasmonique et d'optique quantique avec ce genre de sonde, puisque l'on peut étudier l'évolution des paramètres photo-dynamiques en fonction de la position de la sonde dans un environnement électromagnétique complexe.

L'étape de dépôt d'une couche de polymère, citée précédemment, peut parfois être évitée. En effet, lorsque la pointe n'est pas recouverte de "colle", la manipula-

tion des NDs peut s'en trouver facilitée. Certaines applications nécessitent soit de re-déposer le ND à un endroit précis après l'accroche, soit seulement un déplacement de celui-ci. Dans ce cas, le "décrochage" et le déplacement sont plus faciles sans polymère, mais l'accroche reste possible grâce aux simples interactions électrostatiques entre la pointe et le ND. Ces processus sont présentés dans notre revue sur l'élaboration de sondes actives [117]

Nanomanipulations : déplacement et dépôt du ND

En général, si l'on applique le procédé d'accroche cité précédemment, le ND est simplement déplacé dans la direction de la ligne de balayage, en suivant le déplacement de la pointe le long de cette ligne. De ce fait, si l'on veut réellement accrocher le ND, il faut insister un peu plus longtemps (i.e, effectuer plusieurs lignes de balayage au dessus du ND). Mais on veut parfois simplement déplacer le ND, près d'une structure plasmonique par exemple. Sur la figure 3.17, j'ai établi une preuve de principe en alignant 8 NDs de 80 nm de diamètre se situant préalablement dans une même zone.

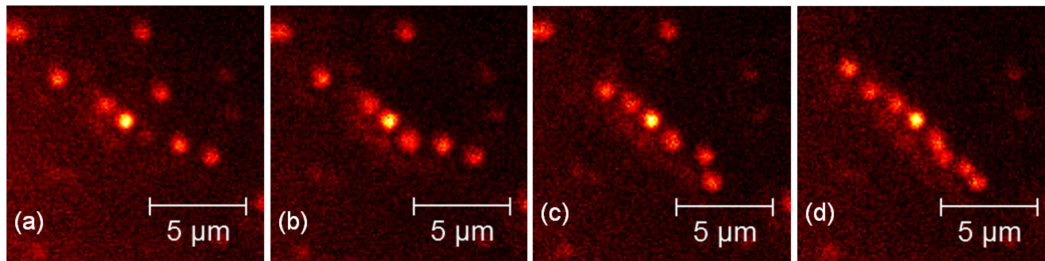


FIGURE 3.17 – Images en champ lointain de NDs de 80 nm, quelques NDs sont déplacés entre chaque balayage.

Enfin, parfois le simple déplacement ne suffit pas, on veut pouvoir accrocher le diamant, puis le décrocher à un endroit très éloigné, qui nécessite de déplacer l'échantillon à la main. La technique du décrochage ressemble finalement beaucoup à celle de l'accroche : la pointe accueillant le ND est amenée en champ proche, elle est déplacée assez rapidement sur une ligne droite de 1 ou 2 μm , pour forcer le contact entre le ND et la surface, puis remontée. La rugosité de la surface fait que le ND a une grande chance de frôler celle-ci, et se décrocher, car le lien entre la pointe et le ND est seulement dû aux forces électrostatiques, donc assez faible.

On a vu comment élaborer une sonde active, et la manière dont je manipule les NDs pour les déplacer et les décrocher. Il est temps de voir comment, expérimentalement, on peut détecter les plasmons lorsqu'ils sont générés sur une surface métallique, que ce soit avec une pointe à ouverture ou une sonde active.

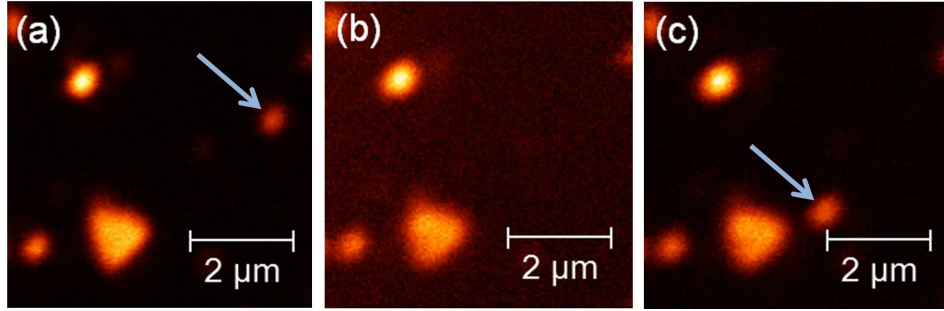


FIGURE 3.18 – Accroche puis relâche d’un ND. (a) repérage du ND puis accroche. (b) balayage de la zone, ND au bout de pointe. (c) relâche du ND près du prisme d’or (forme triangulaire) puis balayage de la zone.

3.4 Microscope à fuites radiatives

Nous l’avons vu dans le chapitre précédent, plusieurs solutions sont possibles pour détecter les plasmons de surface. Dans notre configuration (excitation par la pointe, collection en transmission, en champ lointain), la technique la plus efficace est la microscopie à fuites radiatives ou LRM. La couche métallique doit être de quelques dizaines de nanomètres, les plasmons peuvent alors être extraits dans le substrat de verre en fuyant à travers le métal. Nous avons également vu qu’ils fuyaient dans le substrat de verre avec un angle donné. Avant d’entrer dans le détail du dispositif expérimental nécessaire, il paraît pertinent d’introduire l’espace de Fourier.

3.4.1 Plan de Fourier

Tout champ électromagnétique se propageant dans la direction z peut être décrit par ses fréquences spatiales $[k_x, k_y]$, comme nous l’avons vu. Nous avons également déterminé la fréquence spatiale particulière k_{SPP} propre aux plasmons, liée directement à leur angle de fuite dans le verre lorsqu’ils traversent le métal. En trouvant un moyen d’imager cet "espace des k ", on pourrait alors discriminer la lumière plasmonique de la lumière directe. En fait, le plan focal arrière (ou *back focal plane* en anglais) d’une lentille, ou appelé généralement plan de Fourier, permet d’obtenir la distribution angulaire du champ se propageant à travers l’objectif. En effet, comme on le voit sur la figure 3.19, les rayons entrant avec le même angle dans l’objectif arriveront au même point dans le plan de Fourier. On peut donc, de cette manière, établir un spectre angulaire du champ. Cela revient à faire une transformée de Fourier du champ pour passer des coordonnées spatiales $x - y$ aux fréquences spatiales $k_x - k_y$, d’où le nom de plan de Fourier. Sur la figure 3.19, seule la coordonnée x est utilisée pour simplifier graphiquement le problème. Le plan focal arrière, étant situé à une certaine distance f' de l’objectif, s’étend de $-k_0NA_O$ à k_0NA_O , cette valeur correspondant à l’angle maximal (plus précisément, le k_x maximal) que peut prendre un rayon pour entrer dans l’objectif, puisque $k_x = k_0n_v \sin \theta_{max} = k_0NA_O$,

avec n_v l'indice de réfraction du substrat et NA_O l'ouverture numérique de l'objectif. De ce fait, des rayons entrant dans l'objectif avec un angle α négatif (figure 3.19.(a)), seront focalisés sur le plan de Fourier à la valeur $k_0 n_v \sin \alpha$ négative.

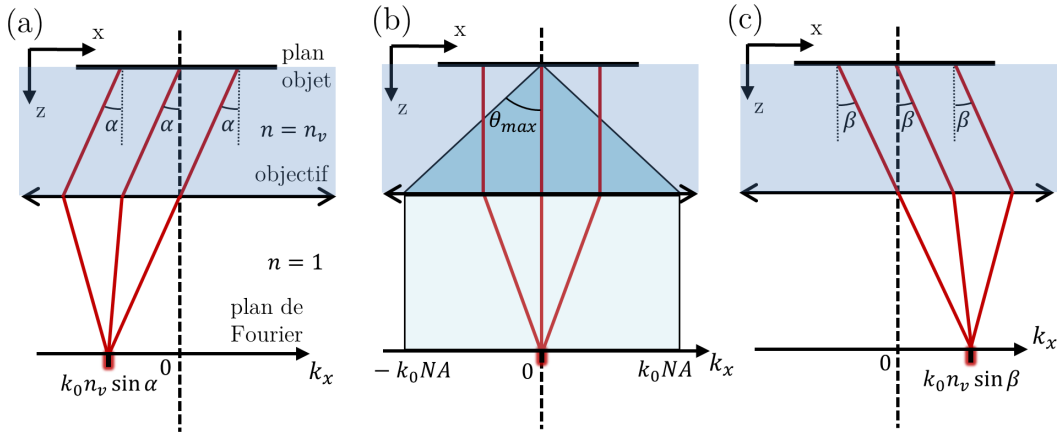


FIGURE 3.19 – Schéma de principe du plan de Fourier. Les faisceaux partent du plan objet avec un certain angle ($\alpha < 0$ pour (a), angle nul pour (b), et $\beta > 0$ pour (c)). La zone bleue sur (b) correspond à l'intervalle angulaire maximal pouvant être capté par l'objectif.

Ce plan de Fourier à une dimension forme donc un segment limité par $|k_0 NA_O|$. À deux dimensions, le plan de Fourier est défini par un cercle de rayon $|k_0 NA_O|$. L'unité que l'on utilisera pour représenter le plan de Fourier est $k_x/k_0 = NA$, qui est équivalent à un angle ($NA = n_v \sin \theta$). La limite $NA < 1$ (donc $k_x < k_0$) correspond à la valeur maximale que peuvent prendre les ondes propagatives dans le plan de Fourier, $NA = 1$ correspondant à l'angle critique θ_c .

3.4.2 Imagerie des plasmons

Les plasmons, nous l'avons vu, sont émis à un angle particulier d'environ 44° pour l'or à 633 nm. De ce fait, leur fuite dans le métal correspond à un cercle dans le plan de Fourier de $1.05 NA$ de rayon, environ. Cela est schématisé sur la figure 3.20. De ce fait, en approchant une pointe SNOM suffisamment proche d'un film métallique assez fin, les plasmons créés peuvent être imagés dans le plan de Fourier.

Expérimentalement, nous avons vu que le système objectif+lentille tube nous était inaccessible, on ne peut donc pas imaginer le plan focal arrière se situant juste après l'objectif. De ce fait, puisqu'on défocalise le faisceau pour faciliter la collection, on a une deuxième formation du plan de Fourier après la lentille L_1 (voir figure 3.21). On peut donc placer une lentille L_F amovible à une distance équivalente à sa focale du plan de Fourier. Par l'ajout ou le retrait de la lentille de Fourier, le passage du plan direct au plan de Fourier est alors très simple. Sur ce plan, nous pouvons ajouter un masque, que l'on appelle filtre de Fourier (FF), qui servira à bloquer spatialement la lumière non désirée.

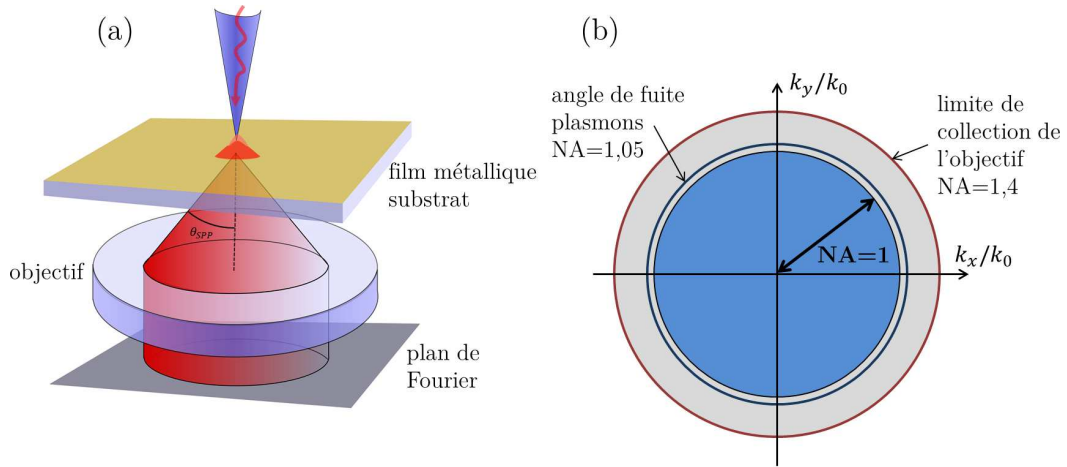


FIGURE 3.20 – Principe de la microscopie à fuites radiatives. (a) Dessin de la LRM, la pointe crée des plasmons qui fuient dans le substrat de verre à un angle particulier, cela dessine un cône. L’objectif collimate ce signal qui forme un anneau dans le plan focal arrière, ou plan de Fourier. (b) Plan de Fourier avec les limites caractéristiques $NA = 1$ (lumière autorisée), $NA = 1.05$ (plasmons), et $NA=1.4$ (objectif).

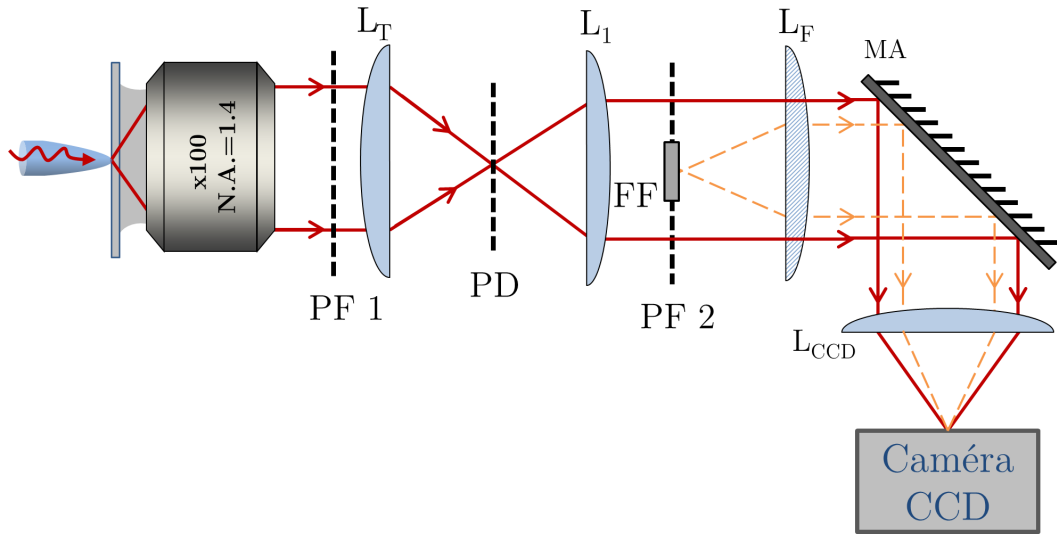


FIGURE 3.21 – Dessin du montage pour réaliser de la LRM. Une lentille de Fourier L_F est ajoutée pour imagier le plan de Fourier sur la caméra CCD via la lentille L_{CCD} . Un filtre de Fourier FF peut également être ajouté pour supprimer la lumière directe. Le plan de Fourier principal PF1 est reformé sur le plan PF2.

Des images expérimentales sont montrées sur la figure 3.22. Une pointe à ouverture est utilisée sur un film d’or de 50 nm d’épaisseur. Lorsque la pointe est en champ lointain, on peut seulement voir la lumière traversant directement le film. Sur

le plan direct (figure 3.22.a), la tâche centrale correspond à la position de la pointe sur l'échantillon. Sur le plan de Fourier (figure 3.22.c), on peut voir un disque, assez homogène, représentant ces ondes propagatives traversant directement le métal. Le rayon de ce disque nous permet de calibrer les images du plan de Fourier car on sait que $k_x = k_0$ à l'angle critique, la barre d'échelle sur la figure correspond donc à $NA = 1$.

Lorsque l'on avance la pointe en champ proche, on voit sur le plan direct que la lumière s'étend plus loin de la source qu'auparavant (3.22.d). Sur le plan de Fourier, on remarque l'apparition d'un anneau brillant, situé à $NA \approx 1.05$ (car $NA = n \sin \theta_{LR} = n_{SPP} \approx 1.05$). Cet anneau correspond aux plasmons, et à leur mesure après leur fuite à travers le métal à un angle donné. On remarque que ce cercle plasmonique a une épaisseur non nulle, correspondant à l'amortissement des plasmons, et donc leur longueur de propagation finie. En effet, un plasmon se dirigeant dans la direction x possède une intensité I_{PF} dans le plan de Fourier de :

$$I_{PF}(k_x) = \frac{I_0}{(k_x - k'_{SPP})^2 + (k''_{SPP})^2} \quad (3.5)$$

La largeur de cette lorentzienne k''_{SPP} peut donc nous donner, comme vu précédemment, la longueur de propagation des plasmons. De plus, la distribution angulaire des plasmons n'est pas homogène, on peut voir sur le plan direct et le plan de Fourier qu'ils sont émis dans une direction privilégiée. En fait cette direction correspond à la polarisation de la lumière incidente : les plasmons se propagent seulement dans la direction du champ électrique. La pointe à ouverture représente donc un dipôle horizontal orienté dans la direction de polarisation de la lumière incidente. La distribution angulaire est modulée en $\cos^2(\Theta)$, avec Θ l'angle entre la direction du dipôle et la direction mesurée.

On voit que le signal dû aux plasmons sur la figure 3.22.d est bien plus important que le signal de fond. Cela filtre donc naturellement la lumière inutile pour l'expérience. Cependant, il arrive que le signal de fond soit relativement plus important. De ce fait, on peut le bloquer grâce à un filtre de Fourier (figure 3.21). Les faisceaux entrant dans l'objectif avec $k_x < k_0$ sont donc bloqués et ne reste que le signal plasmonique, comme on le voit sur la figure 3.23.a, où un filtre à été ajouté à l'expérience de la figure 3.22. En conservant le filtre et en repassant dans le plan direct, on peut voir le champ plasmonique à la surface de l'échantillon, sans le bruit dû à la lumière directement transmise. Nous verrons, dans le chapitre suivant, d'où viennent les franges observées.

On peut cependant utiliser ces images pour calculer la longueur de propagation. J'ai effectué un ajustement d'une coupe du cercle plasmonique (ligne blanche pointillée sur la figure 3.23.a), avec l'équation (3.5). La longueur de propagation, on le rappelle, est de $L_{SPP} = 1/(2k''_{SPP})$. De ce fait, plus l'anneau plasmonique est épais, plus la longueur de propagation est faible. Dans ce cas, on trouve à peu près $L_{SPP} = 11 \mu\text{m}$, ce qui est légèrement plus faible que la théorie. En effet, le film d'or n'étant pas parfait, la granularité entraîne des pertes supplémentaires, donc une

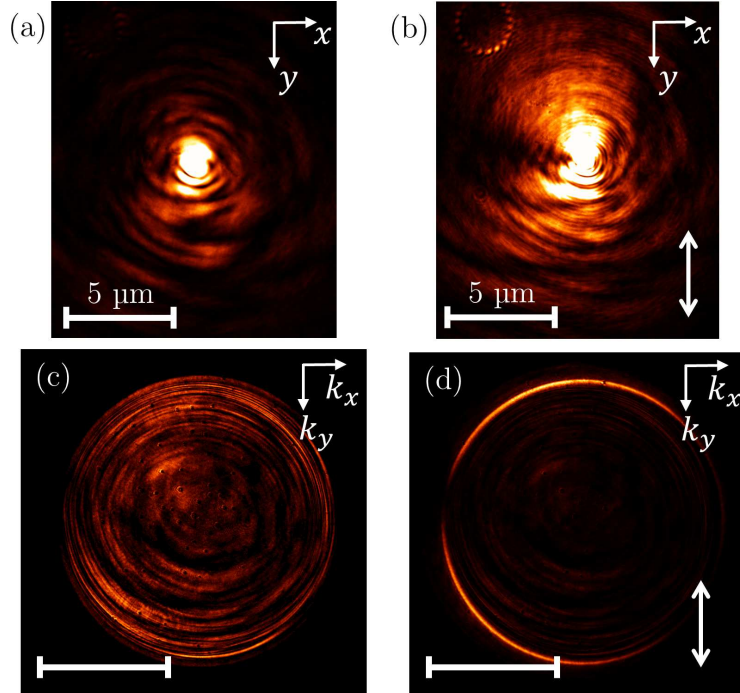


FIGURE 3.22 – Images LRM avec une pointe métallisée, à 633 nm. La pointe est placée en champ lointain ((a) et (c)) puis en champ proche ((b) et (d)). (a) et (b) sont des images prises dans le plan direct et (c) et (d) sont prises dans le plan de Fourier. La barre d'échelle des plans de Fourier correspond à $NA = 1$. Les doubles flèches correspondent à la direction de polarisation de la lumière d'excitation.

diminution de la longueur de propagation.

On peut également réaliser un ajustement dans le plan direct (figure 3.23.b). Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'un champ plasmon à 1D créé par un dipole est proportionnel à $\exp(ik_{SP}r)$. À deux dimensions, il est nécessaire de diviser cette valeur par \sqrt{r} pour la conservation de l'énergie. On obtient donc le profil d'intensité dans le plan direct I_{PD} :

$$I_{PD}(r) \propto \left| \frac{e^{ik_{SP}r}}{\sqrt{r}} \right|^2 = \frac{e^{-r/L_{SP}}}{r}. \quad (3.6)$$

L'ajustement de la coupe présentée figure 3.23.b (ligne pointillée blanche) nous donne une longueur de propagation de $9.5 \mu\text{m}$, ce qui est du bon ordre de grandeur.

Ces seules images de plasmons permettent un certain nombre de mesures de propriétés des plasmons. Nous verrons, dans la partie suivante, comment exploiter cette configuration pour faire différentes mesures et observer l'interaction des plasmons avec des structures gravées dans l'or.

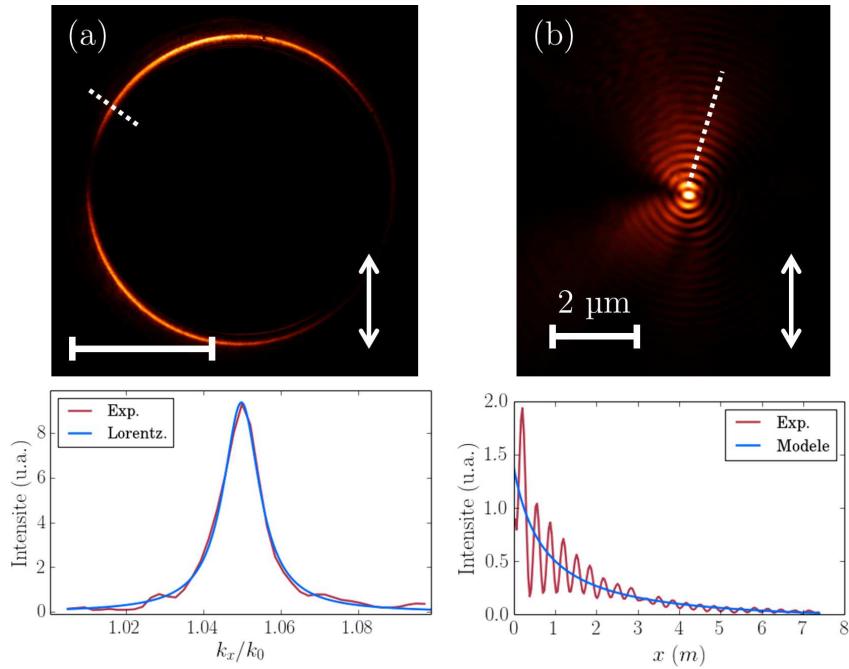


FIGURE 3.23 – Images en LRM avec filtre de Fourier dans le plan de Fourier (a) et la plan direct (b). Des coupes sont réalisées dans chaque cas selon la ligne blanche pointillée et montrée sous l’image. L’ajustement (a) est fait par l’équation (3.5), et dans (b) par (3.6).

3.5 Corrélateur spatial

Le montage, comme présenté jusqu’ici, permet de réaliser des corrélations temporelles. Les deux fibres de collection collectent des photons provenant de la même source (un même centre NV lors d’une mesure sur le verre comme vu précédemment par exemple) et la corrélation temporelle de ce flux peut être faite. Durant ma thèse, j’ai mis en place, avec l’aide de stagiaires (Eleanor Kettleborough, Christophe Lardon et Camille Chartrand), un système de corrélateur spatial : grâce à ce système, on peut mesurer la corrélation entre des signaux ne venant pas du même endroit dans l’espace, que ce soit dans le plan direct ou dans le plan de Fourier. L’intérêt particulier de ce montage, qui a mené à des résultats qui seront exposés plus loin, est de réaliser des corrélations entre des plasmons dans le plan de Fourier venant de deux endroits différents du cercle plasmonique. Ceci implique évidemment que la source soit quantique, donc que les plasmons soient créés non plus avec une pointe à ouverture mais avec une sonde active quantique.

3.5.1 Dispositif expérimental

Le montage expérimental est décrit précisément par les figures 3.24 et 3.25. Le point clé est que les fibres de collection sont montées sur un support motorisé,

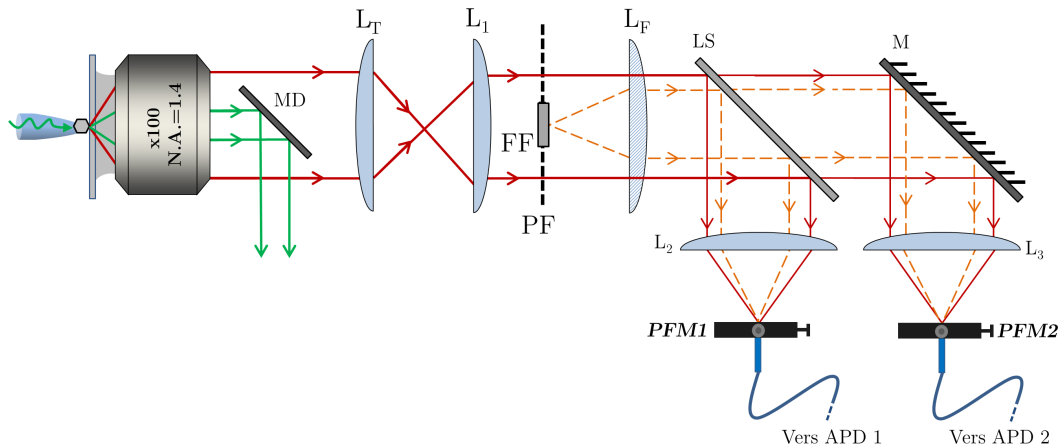


FIGURE 3.24 – Vue complète du corrélateur spatial. Les fibres de collections sont maintenant sur des porte-fibre motorisés (PFM 1 et PFM 2) pour changer spatialement de zone de collection.

capable de scanner le plan $x-y$ en effectuant un certain nombre de pas. Ces moteurs sont contrôlables par ordinateur, on peut donc facilement balayer le plan imagé, et placer les deux fibres de collection à deux endroits différents. Sur la figure 3.25, nous prenons l'exemple d'un plan de Fourier dans lequel est imagé un cercle plasmonique. Deux endroits différents de ce cercle peuvent être facilement collectés par les fibres grâce aux PMF (porte-fibre motorisé).

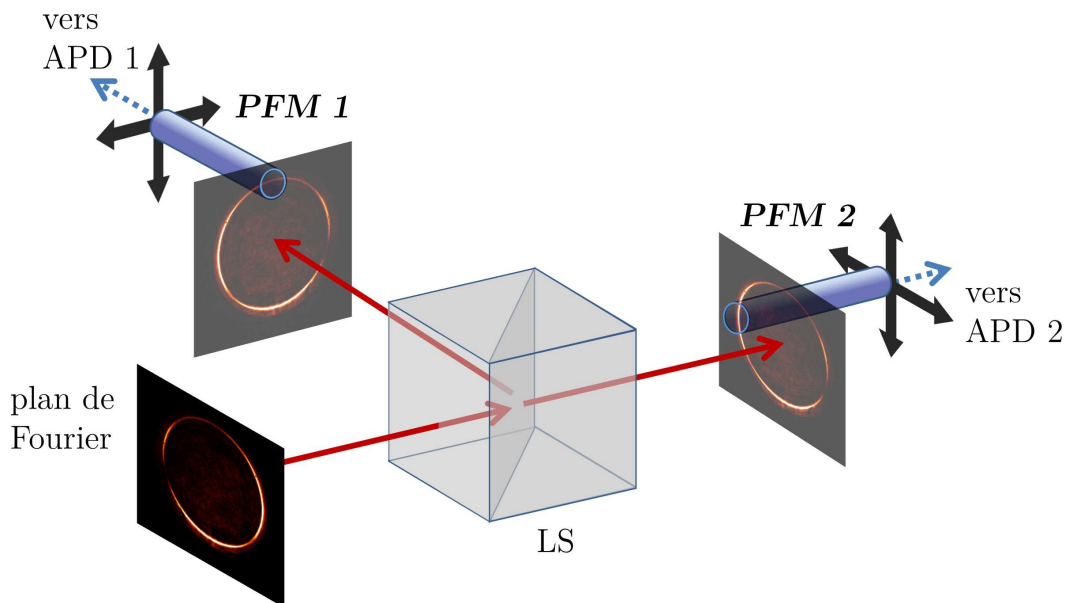


FIGURE 3.25 – Vue spécifique au corrélateur spatial en lui-même, dans le cas d'un anneau plasmonique dans le plan de Fourier.

3.5.2 Calibration des portes-fibre motorisés

Il a fallu, avant d'installer les PMF, les calibrer. Ceux-ci fonctionnent de cette manière : une certaine tension est envoyée à chaque moteur contrôlant les translations x et y qui permet au support d'effectuer un pas et donc de se translater dans la direction voulue d'une certaine distance. Cette distance nominale n'est pas donnée par le constructeur, elle est annoncée inférieure à 30 nm. Elle est spécifique à chaque moteur de chaque PMF. Pour calibrer le système, on a utilisé une règle transparente comprenant différentes graduations. Un laser collimaté est envoyé sur la règle puis le faisceau est grossi quatre fois grâce à deux lentilles (figure 3.26.a). Dans un premier temps, une caméra est placée à la sortie du système pour imager les graduations. Une image est représentée sur la figure 3.26.b.

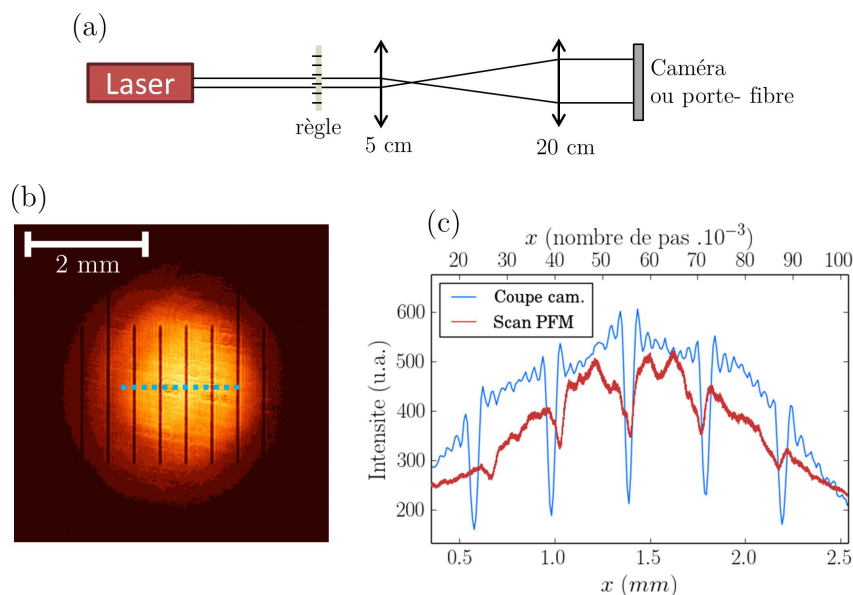


FIGURE 3.26 – Calibration des PFM. (a) Montage optique pour réaliser les mesures : un laser collimaté est envoyé sur une règle micrométrique. Le faisceau est agrandi grâce à deux lentilles puis envoyé sur une caméra dans un premier temps, puis sur un PFM dans un second temps. (b) Image à la caméra obtenue grâce au montage en (a). (c) Coupe correspondant à la ligne pointillée tracée sur (b) (courbe bleue, axe inférieur). La courbe rouge est l'intensité entrant dans la fibre durant le balayage du PFM. L'abscisse correspond à l'axe supérieur, mesuré en nombre de pas effectués par le moteur (en milliers).

La caméra est remplacée par le positionneur de fibre et différents balayages verticaux et horizontaux sont réalisés, pour calibrer les deux moteurs et leurs deux directions opposées. Un de ces balayages est présenté sur la figure 3.26.c. La courbe bleue est une coupe de l'image de la caméra (ligne pointillée bleue sur l'image 3.26.b), et la courbe rouge correspond au balayage du PFM, son abscisse étant affichée sur l'axe supérieur. La distance est notée en nombre de pas effectués par le moteur.

En faisant correspondre les distances entre les minima, on peut déterminer à quelle distance correspond un pas, pour chaque moteur.

On a conclu que chaque moteur réalisait bien des pas de 30 ± 5 nm, la valeur exacte dépendant du moteur. La calibration étant faite, on a pu installer les PFM sur le montage expérimental comme montré sur la figure 3.24. Un paramètre très important de ce montage est le diamètre des fibres amovibles qui collectent la lumière. On a vu jusqu'ici que l'on utilisait des fibres de $50 \mu\text{m}$ de diamètre, pour le mode confocal par exemple. Nous verrons, au chapitre suivant, qu'il peut être nécessaire d'augmenter la zone de collection pour avoir plus de signal, donc de changer pour une fibre de plus grand diamètre (on utilisera typiquement des fibres de $200 \mu\text{m}$ de coeur). On pourrait également augmenter la zone de collection en changeant le grossissement du signal, donc utiliser une lentille de plus courte focale.

Finalement, on pourra, dans le plan direct ou dans le plan de Fourier, sonder un endroit voulu. Dans le chapitre suivant, nous verrons l'utilisation de ce système à deux reprises, les deux fois dans le cas du plan de Fourier. Nous pouvons souligner que de nombreuses mesures très intéressantes pourraient également être faites dans le plan direct (corrélation spatiale, etc.).

Plasmonique classique et quantique

Abstract : This fourth and final chapter is devoted to the main results I obtained in classical and quantum plasmonics that led to several publications. In the first place, I present a complete theoretical and experimental study about LRM imaging system [107]. Then, I present some experiments of plasmon coupling in different structures milled in the metal, in diffraction and LRM regimes. Afterwards, a spatio-temporal correlation measurement of surface plasmons using LRM is described [118]. In particular, these results show the wave-particle duality for plasmons. Finally, the very first measurements of partial plasmonic local density of states (LDOS-PP) are shown, especially within parabolic cavities, highlighting a hot spot where the probed intensity is very high.

Résumé : Ce quatrième et dernier chapitre est consacré aux principaux résultats obtenus en plasmonique classique et quantique, ayant mené à plusieurs publications. Dans un premier temps, je présente une étude théorique et expérimentale complète sur le système d'imagerie LRM [107]. Je présente ensuite des expériences de couplage de plasmons avec différentes structures gravées dans le métal, en régimes de diffraction et LRM. Par la suite, une expérience de corrélations spatio-temporelles de plasmons de surface, en utilisant la LRM, est décrite [118]. On a notamment montré grâce à ces résultats la notion fondamentale de dualité onde-particule portée par les plasmons. Enfin, des premières mesures de densité locale d'états plasmonique partielle (LDOS-PP) sont montrées au sein de cavités paraboliques notamment, mettant en évidence un point chaud où l'intensité mesurée est maximale.

Sommaire

4.1	Aberrations optiques dans l'imagerie des plasmons de surface	106
4.1.1	L'imagerie cohérente à travers un objectif à grande ouverture numérique	107
4.1.2	LRM et aberrations	109
4.2	Couplage à travers différentes structures gravées dans l'or	118
4.2.1	Figures d'interférences dans le plan de Fourier	118
4.2.2	Cavités plasmoniques	122
4.3	Corrélation spatiale	127
4.3.1	Principe de l'expérience	128
4.3.2	Résultats	129
4.4	Densité locale d'états (LDOS) plasmonique	133
4.4.1	Théorie et principe de la mesure	134
4.4.2	Mise en évidence d'un point chaud pour une structure parabolique par mesure de LDOS plasmonique partielle	136
4.4.3	Mesures de LDOS plasmonique sur diverses structures	138
4.4.4	LDOS plasmonique quantique	139

Après avoir décrit les outils théoriques nécessaires à la compréhension du sujet et présenté le montage expérimental et les différents dispositifs qui ont été mis en place, je vais maintenant présenter les principaux résultats obtenus durant ma thèse. Dans un premier temps, je présenterai une étude menée sur l'imagerie des plasmons de surface, où un modèle théorique a été développé et confronté à des études expérimentales. Cette étude est détaillée dans la référence [107]. En particulier, la propagation du champ à travers un objectif à immersion sera calculée, et appliquée au cas de la fuite des plasmons et de leur diffraction à travers des structures gravées dans le métal. Ensuite, j'exposerai des résultats en SNOM à ouverture et en sonde active, lorsque les plasmons sont excités au sein de différentes cavités gravées. En troisième section, j'aborderai les expériences de corrélations spatio-temporelles que j'ai effectuées, ayant mené à la publication [118], utilisant le montage de corrélation spatiale décrit précédemment. Enfin, je parlerai du concept de densité d'états locale plasmonique, avant de présenter des résultats préliminaires obtenus dans les régimes classiques et quantiques. Une section de conclusions et de perspectives fermera ce chapitre et le manuscrit. Dans cette partie, la plupart des exemples expérimentaux que je montrerai seront soit la configuration "pointe SNOM à ouverture", c'est à dire le régime où les plasmons sont excités à la longueur d'onde de travail par une pointe à ouverture alimentée par un laser à 633 nm, et la configuration "sonde active", régime où un ND est situé au bout de la pointe et excité par un laser vert à 532 nm et où les plasmons sont excités par la fluorescence du ND.

4.1 Aberrations optiques dans l'imagerie des plasmons de surface

L'étude de la fluorescence des centres NV implique de travailler dans des conditions où le bruit est limité. De ce fait, notre équipe a privilégié, pendant une période, les substrats de quartz (silice fondue) et non de verre. En effet, dans la configuration expérimentale dans laquelle j'ai débuté ma thèse, les substrats de verre produisaient beaucoup de fluorescence parasite sous excitation lumineuse, masquant ainsi la fluorescence utile des centres NV. Le quartz, par contre, est caractérisé par une absence presque totale de cette fluorescence parasite.

Cependant, l'apparition d'aberrations lors de l'imagerie des plasmons de surface dans des conditions particulières nous a poussé à mener une étude du système d'imagerie plus approfondie, et à nous rendre compte que les aberrations observées sont, en fait, dues au léger désaccord entre l'indice de l'huile à immersion (accordée avec celui du quartz, $n_{qu} = 1.46$) et l'indice de l'objectif de microscope en verre, donc $n_{obj} = 1.52$.

Seules quelques études ont porté sur le développement d'une théorie rigoureuse de la LRM. Une approche généralement utilisée [2, 119] est de considérer le champ électromagnétique créé par une source dipolaire, placée dans le champ proche d'une

couche métallique, en utilisant le formalisme de la fonction de Green dyadique et la méthode de la matrice de transfert. Or ces méthodes ne prennent pas forcément en compte le caractère non paraxial de la LRM à travers un objectif à grande ouverture numérique : les plasmons sont émis à grand angle dans un régime où l'approximation paraxiale (le chemin transverse parcouru par la lumière est négligeable face à la longueur parcourue longitudinalement, donc les angles sont très petits) ne tient plus. Une étude de fond fut récemment réalisée [120] concernant l'analyse physique et les mécanismes ayant un rôle dans la LRM.

Je vais alors, dans un premier temps, présenter l'analyse théorique de la LRM à travers un objectif à grande ouverture numérique faite en [107], puis introduire dans ce modèle des conditions d'aberrations pour le comparer avec nos expériences.

4.1.1 L'imagerie cohérente à travers un objectif à grande ouverture numérique

Le formalisme mathématique de l'analyse ne sera pas détaillé ici. Il est seulement à préciser que l'on a utilisé l'approche se basant sur les potentiels scalaires de Whittaker [121]. Elle est très bien adaptée à l'imagerie et réduit la description vectorielle à deux fonctions scalaires Ψ_{TE} et Ψ_{TM} , associées aux ondes TE et TM.

Le microscope est représenté par les conventions fixées par la figure 4.1. L'interface air-métal représente l'origine de l'axe optique z et l'interface métal-substrat est placée à $z = d$. Les milieux de l'air, du métal et du substrat sont identifiés par les indices $j = 1, 2$ et 3 , respectivement. Les ondes fuyantes sont émises à travers le métal vers les z positifs. L'objectif à grande ouverture numérique est souvent défini par une sphère de référence de rayon f associé à sa focale. Cette approche efficace ne prend pas en compte la propagation physique des rayons au sein de l'objectif, qui est une sorte de boîte noire, contenant différentes lentilles.

Le centre de cette sphère appelée Σ_1 est placé sur le plan $z = d$. Le plan Π correspond au plan objet du microscope. Entre Π et Σ_1 , le front d'onde est sphérique et est transformé en ondes planaires par l'objectif dans le plan focal arrière, noté Π_1 . Le but est, dans un premier temps, d'obtenir la valeur du champ en un point M_1 , de coordonnées $\mathbf{X}_1 = [\mathbf{x}_1, z_1]$ situé sur Σ_1 , en fonction du champ en M , de coordonnées $\mathbf{X} = [\mathbf{x}, z = d]$, situé sur le plan objet. Nous considérons le déplacement de Maxwell $\mathbf{D} = \varepsilon_3 \mathbf{E}$. Les calculs peuvent être trouvés dans notre référence [107]. On trouve donc :

$$\mathbf{D}_{\Sigma_1}(\mathbf{X}_1) \simeq \frac{2\pi}{if} e^{ik_0 n f} k_0 n \cos \theta_1 \tilde{\mathbf{D}}_{\Pi} \left[\frac{k_0 n \mathbf{x}_1}{f}, d \right], \quad (4.1)$$

avec $n^2 = \varepsilon_3$, θ_1 l'angle de déviation par rapport à l'axe optique et $\tilde{\mathbf{D}}_{\Pi}[\frac{k_0 n \mathbf{x}_1}{f}, d]$ la transformée de Fourier de $\mathbf{D}_{\Pi}(\mathbf{X})$. Ceci correspond à une onde sphérique multipliée par une transformée de Fourier. Ensuite la lumière se propage dans la lentille tube, représentée par les plans Π_2 et Σ_2 , pour atteindre le plan image Π' conjugué au plan objet. Pour passer de l'onde sphérique à l'onde plane entre Σ_1 et Π_1 , on utilise la « projection sinusoidale ». Selon cette méthode, chaque morceau de l'angle solide, représenté par un cône, intersecte la sphère de référence par un élément de surface

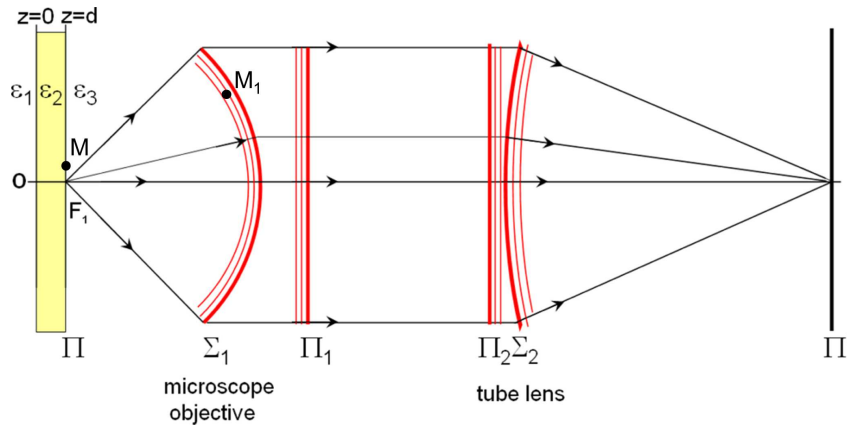


FIGURE 4.1 – Dessin du microscope optique incluant un objectif à grande ouverture numérique. Les rayons provenant du point de focalisation F_1 sont collimatés le long de l'axe optique après transmission à travers la sphère de référence Σ_1 . Le plan Π est transformé en Π' . Π_1 est le plan focal arrière de l'objectif et Π_2 - Σ_2 font office de lentille tube, par analogie avec Π_1 - Σ_1 pour l'objectif. La couche métallique d'épaisseur d est située entre les plans $z = 0$ et d (plan objet Π).

dS_1 est transformé en un cylindre de section $\cos\theta dS_1 = d^2\mathbf{x}_1$. Il faut également prendre en compte la fonction pupille de l'objectif (la lumière transmise est limitée à la taille de la pupille de l'objectif). Cette fonction pupille $P_{NA}(\rho_1)$ est définie telle que $P_{NA}(\rho_1) = 1$ si $\rho_1 \leq f \sin\theta_{max} = fNA/n$ et $P_{NA}(\rho_1) = 0$ sinon. ρ_1 est le module de $\overrightarrow{MM_1}$ projeté sur le plan $x - y$ (voir figure 4.2).

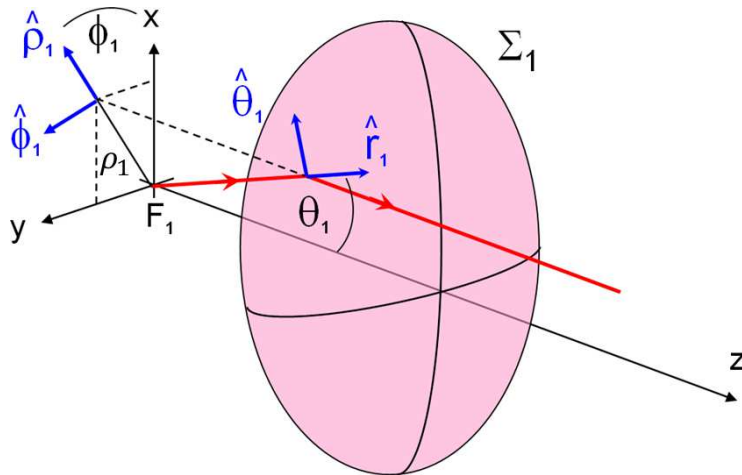


FIGURE 4.2 – Dessin illustrant la manière dont sont transférés les rayons provenant de F_1 à travers la sphère de référence Σ_1 . Les vecteurs unitaires utilisés dans le texte sont indiqués.

Le plan de Fourier est alors défini par :

$$\mathbf{E}_{\Pi_1}(\mathbf{x}_1, z_{\Pi_1}) = \frac{T_1}{\sqrt{n^3 \cos \theta_1}} \{ [\mathbf{D}_{\Sigma_1}(\mathbf{X}_1) \cdot \hat{\theta}_1] \hat{\rho}_1 + [\tilde{\mathbf{D}}_{\Sigma_1}(\mathbf{X}_1) \cdot \hat{\varphi}_1] \hat{\varphi}_1 \} P_{NA}(\rho_1). \quad (4.2)$$

Cette équation inclut la transmission imparfaite de l'objectif, représentée par son coefficient de Fresnel de transmission $T_1 = \sqrt{t_1} e^{i\tau_1}$ et le fait qu'il est limité par la taille de sa lentille par la fonction $P_{NA}(\rho_1)$ définie plus tôt.

En reprenant le procédé inverse pour le passage dans la lentille tube puis la re-focalisation, on peut déterminer la valeur du champ dans le plan image. Pour un point M' de coordonnées $\mathbf{X}' = [\mathbf{x}', z']$ se situant dans le plan image, le champ est évalué, après quelques calculs :

$$\mathbf{E}_{\Pi'}(\mathbf{x}') = N' \int_{|\mathbf{k}| \leq k_0 \text{NA}} d^2 \mathbf{k} \sqrt{k_3(k)} e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{x}'}{M}} \times \{ (\tilde{\mathbf{D}}_{\Pi}[\mathbf{k}, d] \cdot \hat{\theta}_1) \hat{\rho}_1 + (\tilde{\mathbf{D}}_{\Pi}[\mathbf{k}, d] \cdot \hat{\varphi}_1) \hat{\varphi}_1 \}, \quad (4.3)$$

avec $N' = \frac{N f^2}{(k_0 n)^{5/2}}$ et, pour rappel, k_3 la composante z du vecteur d'onde dans le milieu 3. Les ondes TE satisfont déjà les conditions de symétrie pour une projection d'une onde sphérique sur une onde plane, et ne sont donc pas modifiées par l'objectif, contrairement aux ondes TM. Les plasmons étant des ondes TM émises à grand angle θ , on ne peut ignorer les effets induits par l'objectif.

4.1.2 LRM et aberrations

4.1.2.1 Modèle théorique de la LRM

En utilisant l'étude sur la LRM et ses principes physiques sous-jacents menée en [120], le champ plasmonique ayant fuit à travers le métal puis s'étant propagé à travers le système optique peut être calculé. Dans cet article, les potentiels scalaires de Whittaker sont utilisés pour décrire le champ généré par une source dipolaire et transmis à travers deux interfaces (air-métal et métal-verre). Nous reporterons seulement les expressions finales, le détail du calcul pouvant être trouvé en [107].

L'important est dans un premier temps de séparer le champ en ondes TE et TM, représentées par les potentiels de Whittaker Ψ_{TE} et Ψ_{TM} . En effet, nous venons de voir que l'objectif ne répondait pas de la même manière pour ces deux composantes du champ. Pour chaque milieu j , on peut écrire :

$$\mathbf{D}_j = \nabla \times \nabla \times [\hat{\mathbf{z}} \Psi_{\text{TM},j}] + i k_0 \varepsilon_j \nabla \times [\hat{\mathbf{z}} \Psi_{\text{TE},j}], \quad (4.4)$$

$$\mathbf{B}_j = \nabla \times \nabla \times [\hat{\mathbf{z}} \Psi_{\text{TE},j}] - i k_0 \nabla \times [\hat{\mathbf{z}} \Psi_{\text{TM},j}], \quad (4.5)$$

les deux potentiels obéissant à l'équation de Helmholtz :

$$[\nabla^2 + k_0^2 \varepsilon_j] \Psi_{\text{TM},\text{TE},j} = 0. \quad (4.6)$$

La transformée de Fourier du champ \mathbf{D} donne, après quelques manipulations :

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{D}}[\mathbf{k}, z] &= -\{\mathbf{k}k_3 - k^2\hat{\mathbf{z}}\}\tilde{\Psi}_{\text{TM}}[\mathbf{k}, z] \\ &\quad - k_0n^2\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{z}}\tilde{\Psi}_{\text{TE}}[\mathbf{k}, z],\end{aligned}\tag{4.7}$$

en supposant que le champ se propage dans la direction des z positifs. On peut alors décomposer le champ en ses composantes TM et TE :

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{D}}_{\text{TM}}[\mathbf{k}, z] &= -\{\mathbf{k}k_3 - k^2\hat{\mathbf{z}}\}\tilde{\Psi}_{\text{TM}}[\mathbf{k}, z] \\ &= -k_0nk\tilde{\theta}_1\tilde{\Psi}_{\text{TM}}[\mathbf{k}, z], \\ \tilde{\mathbf{D}}_{\text{TE}}[\mathbf{k}, z] &= -k_0n^2\mathbf{k} \times \hat{\mathbf{z}}\tilde{\Psi}_{\text{TE}}[\mathbf{k}, z] \\ &= +k_0n^2k\tilde{\varphi}_1\tilde{\Psi}_{\text{TE}}[\mathbf{k}, z].\end{aligned}\tag{4.8}$$

Ensuite, les potentiels de Whittaker peuvent être déterminés en calculant leur transformée de Fourier. Leur définition finale peut être trouvée dans [107], mais ceux-ci dépendent essentiellement des coefficients de Fresnel du système à deux interfaces. Finalement, en appliquant ce déplacement aux formules du champ trouvées précédemment, on obtient la formule du champ sur le plan de Fourier :

$$\mathbf{E}_{\Pi_1}(\mathbf{x}_1, z_{\Pi_1}) = \frac{2\pi e^{ik_0nf}}{if} \frac{T_1\sqrt{k_0k_3(k)}}{n} \times \{k_0n\mathbf{k}\tilde{\Psi}_{\text{TM}}[\mathbf{k}, d] + k_0n^2k\tilde{\varphi}_1\tilde{\Psi}_{\text{TE}}[\mathbf{k}, d]\}.\tag{4.9}$$

Et on a, pour le plan direct :

$$\mathbf{E}_{\Pi'}(\mathbf{x}') = N' \int_{|\mathbf{k}| \leq k_0\text{NA}} d^2\mathbf{k} \sqrt{k_3(k)} e^{-i\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{x}'}{M}} \times \{k_0n\mathbf{k}\tilde{\Psi}_{\text{TM}}[\mathbf{k}, d] + k_0n^2k\tilde{\varphi}_1\tilde{\Psi}_{\text{TE}}[\mathbf{k}, d]\}.\tag{4.10}$$

Nous avons donc déterminé le champ imagé dans le plan de Fourier (équation (4.9)) et dans le plan direct (équation (4.10)). Pour illustrer ceci, nous avons tracé ces champs pour un dipôle électrique purement vertical (figures 4.3.a-c) et purement horizontal (figure 4.3.b-d). La longueur d'onde définie pour ces simulations est de 633 nm, l'épaisseur du film d'or est de 50 nm et le dipôle est placé à 20 nm de la surface d'or. Sur les plans directs, l'encart montre un agrandissement de la zone centrale (carré blanc pointillé). On observe, premièrement, que le cas du dipôle vertical montre un minimum d'intensité en son centre, représentant une projection du dipôle sur le plan $x - z$. Cela est attendu car un dipôle vertical n'émet pas dans la direction z . De plus, à cause des symétries, le champ émis est radial. Dans le cas de l'orientation horizontale, on observe un motif en lobes caractéristique d'une source dipolaire, les lobes étant dirigés selon l'orientation du dipôle. On retrouve ce motif dans l'image expérimentale de LRM (figure 3.23), ce qui montre bien que

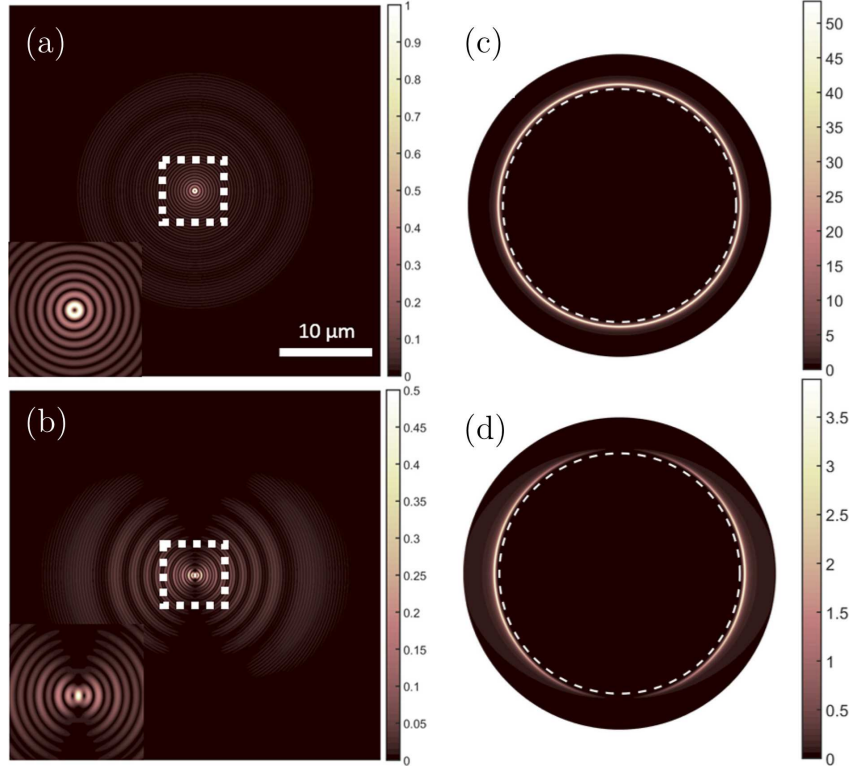


FIGURE 4.3 – Simulation du champ plasmonique imagé sur le plan Π' (a-b) et Π_1 (c-d) pour, respectivement, un dipôle vertical (a-c) et un dipôle horizontal aligné avec la direction x (b-d) et situé à $h = 20$ nm d'une couche d'or de 50 nm. La longueur d'onde est $\lambda_0 = 633$ nm et les constantes optiques de l'or sont tirées de [10]. Les encarts montrent des agrandissements des régions centrales. Les cercles pointillés sur les plans de Fourier (Π_1) représentent le cercle unité $NA = 1$.

les pointes métallisées utilisées produisent le plus souvent un dipôle horizontal (voir annexe B). Au contraire, les pointes STM, par exemple, se comportent comme des dipôles verticaux [2].

La deuxième observation que l'on peut faire concerne des franges radiales observées dans le plan direct. On retrouve en effet deux types de franges, les unes ayant une plus courte périodicité que les autres. Les premières correspondent à la réponse de l'objectif au champ plasmonique fuyant : comme un point source est imagé avec une fonction de diffraction d'Airy, le champ plasmon est lui aussi modulé par l'objectif. Si l'on se réfère une fois de plus à la figure expérimentale 3.23, on voit qu'on retrouve bien les petite franges, séparées par environ $\lambda_{SPP}/2$. Par contre, les franges de plus grande périodicité n'apparaissent pas. Ceci peut être dû au fait que notre modèle sera toujours simplifié par rapport à la réalité de la pointe et du système optique.

On a également tracé la carte du champ dans le plan de Fourier (figures 4.3.c-d). Le cercle blanc pointillé correspond à la limite $NA=1$. L'anneau plasmonique se

trouve juste en deçà de ce cercle, et on retrouve la symétrie radiale dans le cas du dipôle vertical, et le motif en lobes dans le cas du dipôle horizontal. Ce dernier est également reproduit par les images expérimentales (figure 3.23).

4.1.2.2 Défocalisation et aberrations géométriques

Comme cela a été dit en introduction, le travail sur les centres NV nous a contraint à utiliser des substrats de quartz (avec l'huile à immersion adaptée) d'indice $n_q = 1.46$. L'objectif de microscope, lui-même, est fait de verre donc possède un indice de $n_g = 1.52$. De ce fait, dans cette configuration, il y a une discontinuité de l'indice optique au niveau de l'interface entre l'huile à immersion et l'objectif. Cette discontinuité correspond à un changement d'indice optique de 0.06 ($\simeq 4\%$ de n_g). Ce changement, que l'on peut penser faible au premier abord, a des effets très prononcés dans les cas de la LRM, à cause de la très haute cohérence spatiale des plasmons.

L'analyse détaillée de ces effets d'aberration peut être trouvée dans notre publication [107]. Cependant, je vais en donner les grandes lignes car ce fut un travail théorique très intéressant et qui a fait émerger un modèle représentant bien la réalité des expériences.

Dans un premier temps, notons n_3 l'indice des milieux substrat et huile à immersion, et il est nécessaire d'ajouter un quatrième milieu $j = 4$ d'indice n_4 représentant le verre de l'objectif. De plus, nous travaillons toujours à travers un film d'or déposé sur le substrat. L'analyse implique les potentiels de Whittaker qui caractérisent la lumière transmise à travers le métal. Ceux-ci peuvent être écrits comme :

$$\Psi_{\text{TM,TE}}(\mathbf{x}, z) = \int d^2\mathbf{k} \tilde{\Psi}_{\text{TM,TE}}[\mathbf{k}, d] e^{ik_3(z-d)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \quad (4.11)$$

où d est toujours la distance de la source à l'origine (interface métal-air), et $z > d$. Maintenant, si l'on considère que l'objectif est non plus focalisé sur le plan Π $z = 0$ mais sur un plan légèrement décalé Π_F $z = z_F$, l'expression (4.11) peut être réécrite :

$$\Psi_{\text{TM,TE}}(\mathbf{x}, z) = \int d^2\mathbf{k} \tilde{\Psi}_{\text{TM,TE}}[\mathbf{k}, d] e^{-ik_3(d-z_F)} \times e^{ik_3(z-z_F)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad (4.12)$$

$$\simeq \frac{2\pi k_3(\theta_3)}{if} e^{ik_0 n_3 f} \tilde{\Psi}_{\text{TM,TE}}[\mathbf{k}, d] e^{-ik_3(\theta_3)(d-z_F)}. \quad (4.13)$$

θ_3 est l'angle entre l'axe optique z et le rayon considéré FM originaire du point de focalisation F à $[x_F = y_F = 0, z_F]$ atteignant le point d'observation M situé à $[\mathbf{x}, z]$ (voir figure 4.4.a). Dans la première ligne, on a simplement ajouté et soustrait la phase $k_3 z_F$. Dans la seconde, la "méthode de la descente rapide" [120] est utilisée pour calculer l'intégrale en champ lointain, donc pour $z - z_F \gg \lambda$.

Maintenant, si l'on inclut la nouvelle interface 3-4, située à $z_1 \gg d$, et en définissant $D = z_1 - d$, les potentiels de Whittaker deviennent :

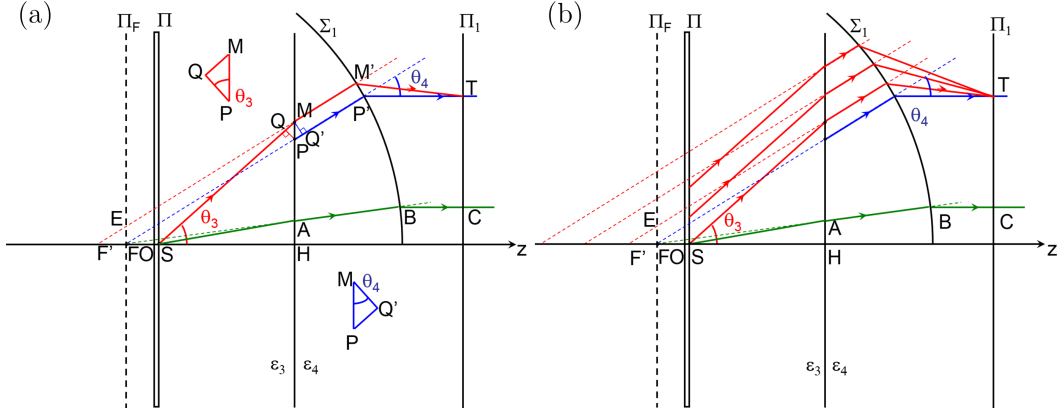


FIGURE 4.4 – (a) Dessin des rayons géométriques et des interfaces impliqués dans le modèle d'aberrations sphériques. (b) Dessin des aberrations géométriques subies en LRM quand un désaccord d'indices optiques modifie la réfraction de la lumière à l'interface huile-objectif.

$$\Psi_{\text{TM,TE}}(x, z) = \int d^2\mathbf{k} \tilde{\Psi}_{\text{TM,TE}}[\mathbf{k}, d] e^{-i(k_3 - k_4)D} \times \tilde{T}_{34}^{\text{TM,TE}}(k) e^{ik_4(z-D)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}, \quad (4.14)$$

où $\tilde{T}_{34}^{\text{TM,TE}}(k)$ est le coefficient de transmission de Fresnel pour l'interface 3-4. En utilisant la même méthode que précédemment et en ajoutant et soustrayant la phase $k_4 z_F$, on obtient pour le champ lointain :

$$\Psi_{\text{TM,TE}}(x, z) \simeq \frac{2\pi k_4(\theta_4)}{if} e^{ik_0 n_4 f} \tilde{\Psi}_{\text{TM,TE}}[\mathbf{k}, d] e^{-ik_4(\theta_4)(d - z_F)} e^{i[k_3(\theta_3) - k_4(\theta_4)]D}. \quad (4.15)$$

θ_4 définit l'angle entre l'axe z et le rayon FP originaire du point focal de l'objectif F qui atteint un point d'observation P . Les angles θ_3 et θ_4 sont liés par la loi de Snell-Descartes $n_4 \sin(\theta_4) = n_3 \sin(\theta_3)$. Les exponentielles contiennent la phase additionnelle induite par cette configuration géométrique :

$$\delta\Phi = [k_3(\theta_3) - k_4(\theta_4)]D - k_4(\theta_4)(d - z_F). \quad (4.16)$$

Ces aberrations, qui sont représentées par cette différence de phase, peuvent être visualisées et interprétées grâce à la figure 4.4.a. Un rayon émis depuis le plan focal est censé être inchangé à l'interface huile-objectif, puis être envoyé à l'infini (parallèlement à z) après l'objectif. Or, ce n'est pas le cas dans cette configuration. Considérons une source S émettant une somme d'ondes planes à travers le milieu 3. En considérant l'une de ces ondes, la phase accumulée entre la source S et le point M permet d'obtenir la phase $\Phi(M)$ de l'onde en M , $\Phi(M) = k_0 n_3 SM = k_0 n_3 D / \cos(\theta_3)$. En utilisant le triangle QPM montré sur la figure 4.4.a, la phase

au point P , égalant celle au point Q , est $\Phi(P) = \Phi(M) - k_0 n_3 QM = \Phi(M) - k_0 n_3 PM \sin(\theta_3)$. Ensuite l'onde est réfractée à l'interface et l'angle passe de θ_3 à θ_4 . La phase au point P' sur la sphère de référence Σ_1 est $\Phi(P') = \Phi(P) + k_0 n_4 PP'$. La différence de phase $\delta\Phi$ induite par cette interface est donc, après quelques calculs, $\delta\Phi = \Phi(P) - k_0 n_4 FP$. En prenant en compte la loi de Snell-Descartes et la définition de $\Phi(P)$ donnée précédemment, on arrive directement à la relation (4.16).

De plus, on peut interpréter à partir de la figure 4.4.a qu'un rayon émis de la source S est, pour un observateur situé en M' , émis virtuellement du point de focalisation F' . La localisation de ce point F' dépend fortement de l'angle d'émission du rayon θ_3 . De ce fait, un rayon émis à petit angle et un rayon à grand angle devront, expérimentalement, être imagés sur deux plans de focalisation différents. Pour un dipôle situé à 20 nm d'une surface métallique de 50 nm, le maximum d'intensité est obtenu pour une distance FS de 14.5 μm . Expérimentalement, cela signifie que lorsque l'on se focalise sur un dipôle émetteur dans ces conditions de désaccord d'indices optiques, seuls les petits angles sont imagés, les grands angles se focalisant beaucoup plus loin sur l'axe z .

En appliquant ces aberrations à l'émission très spécifique des plasmons de surface à un angle donné, on peut analyser leurs effets dans le plan direct. En effet, le plan de Fourier n'est pas altéré par ces aberrations car le facteur de phase $e^{i\delta\Phi}$ ne contribue pas à l'intensité dans le plan de Fourier. On a représenté sur la figure 4.4.b des rayons émis au même grand angle θ_3 , et des rayons à petits angles correspondant à la lumière émise directement par le dipôle émetteur à travers le métal. La diffraction à l'interface 3-4 provoque un décalage du champ plasmonique, et fait que ce champ n'est imagé qu'au delà du rayon FE repéré sur la figure 4.4.b. On peut observer ce phénomène en simulant le champ émis par un dipole situé à 20 nm d'une surface d'or de 50 nm en champ lointain, dans le plan direct. Ceci est montré sur la figure 4.5.a dans le cas d'un dipôle horizontal orienté dans la direction de la double flèche blanche. On peut voir une tâche d'Airy, représentant la lumière directe, ainsi que deux lobes de chaque côté de l'émetteur situés à une distance de 10-15 μm . Les aberrations provoquent donc l'apparition d'une zone noire située autour du spot central, ce qui différencie grandement cette configuration d'une configuration "normale", où le signal plasmonique décroît depuis la source.

Sur la figure 4.5.b, on peut voir une image expérimentale d'une pointe à ouverture à 40 nm d'un film d'or de 50 nm déposé sur un substrat de quartz. L'image principale est filtrée dans le plan de Fourier, et l'encart nous montre l'image non filtrée. On retrouve cette structure en lobes, ainsi que le signal plasmonique qui apparaît seulement à une dizaine de μm de la pointe. On retrouve également le spot central sur l'image non filtrée. Cette image expérimentale est qualitativement en bon accord avec la simulation.

L'effet mis en lumière par les différentes études (géométriques, théoriques et expérimentales) menées parallèlement montre qu'il est impératif de le prendre en compte lorsque l'on acquiert des images de LRM dans le plan direct dans une configuration impliquant un désaccord d'indice optique.

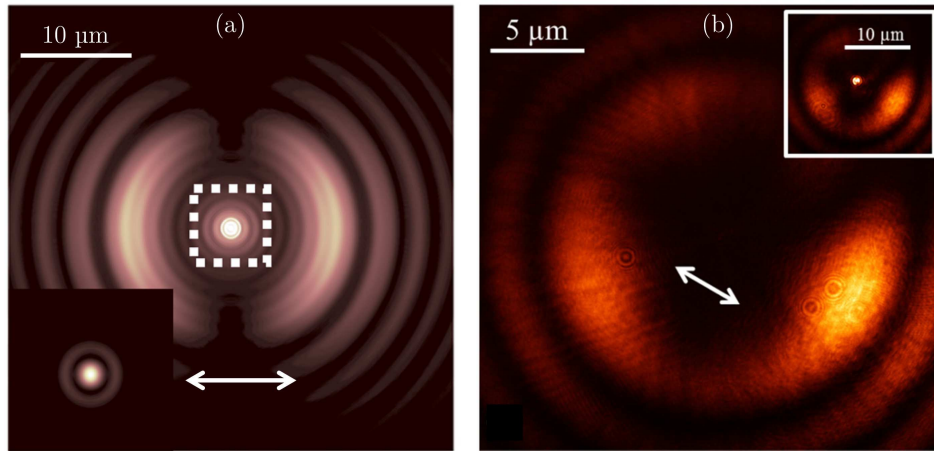


FIGURE 4.5 – Images de LRM incluant des aberrations dans le plan direct Π' dues au désaccord d'indices optiques à l'interface huile-objectif (a) Simulation. Les conditions sont les mêmes que sur la figure 4.3.b. L'encart montre un agrandissement non saturé de la zone centrale. (b) Image expérimentale prise à la CCD lorsqu'une pointe à ouverture est située à 40 nm d'une couche d'or de 50 nm excitée à 633 nm. Plan direct filtré dans le plan de Fourier. L'encart montre le plan direct non filtré correspondant.

4.1.2.3 Diffraction des plasmons de surface

Nous nous sommes rendu compte des effets très importants de ce désaccord d'indice en étudiant des effets de diffraction de plasmons. Certaines images obtenues, ne collant pas avec les prédictions, nous ont poussé à réfléchir au fonctionnement intrinsèque de l'objectif, et donc à réaliser l'étude précédente. L'expérience de base, présentée dans la publication [122] effectuée par Oriane Mollet, avait pour principe d'exciter des plasmons, avec une pointe à ouverture, à l'intérieur d'un anneau circulaire gravé dans une couche d'or épaisse (200 nm). Cette couche suffisamment épaisse a comme propriété d'être totalement opaque aux plasmons, interdisant leur fuite à travers le métal. Une partie des plasmons excités par la pointe est alors diffractée le long de l'ouverture. Chaque point de cette fente circulaire peut être décrit comme un dipôle horizontal perpendiculaire à la fente. Dans le plan de Fourier, cela donne des interférences de type Young (la lumière émise par deux endroits opposés du cercle gravé est modulée par des interférences). Cela donne, dans le plan de Fourier, un motif d'interférences circulaires dont l'interfrange dépend du rayon de l'anneau gravé, et dont la forme dépend de la position de la pointe au sein de la structure.

Par contre, dans le plan direct, la fuite des plasmons dans le métal étant interdite, la lumière est censée n'apparaître que le long du sillon circulaire. Mais, dans la configuration avec le désaccord d'indice, et à cause de la haute cohérence des plasmons, ce n'est pas le cas. En effet, sur la figure 4.6, nous présentons des images CCD de deux configurations, une où la pointe est au centre d'une structure annulaire de

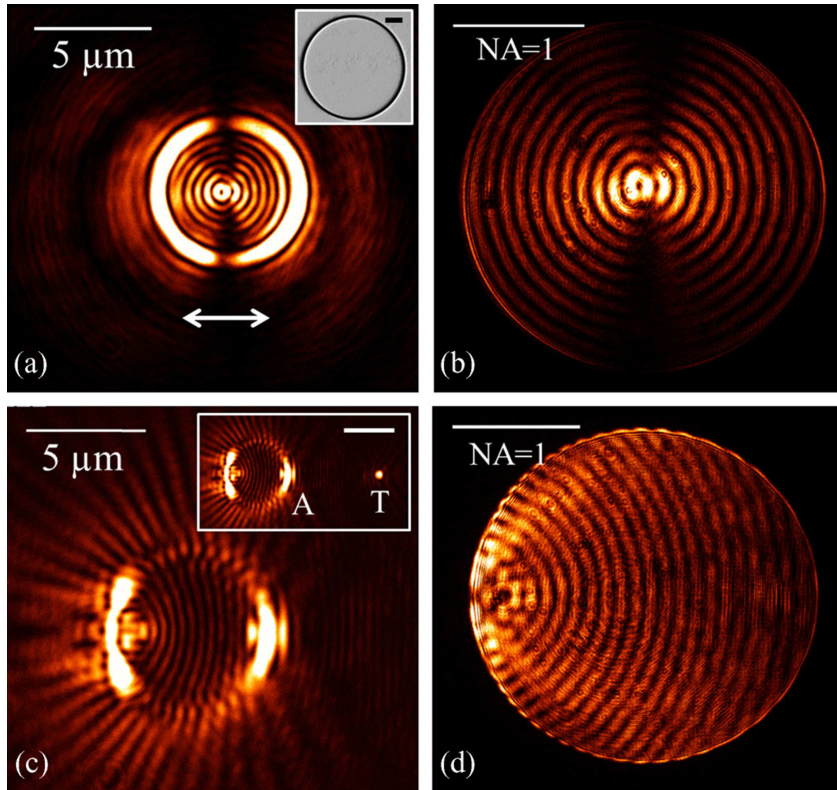


FIGURE 4.6 – Images expérimentales de la diffraction des plasmons par un sillon circulaire ($6 \mu\text{m}$ de diamètre) gravé dans un film d'or épais de 200 nm . Les plasmons sont excités par une pointe SNOM à ouverture placée au centre de la structure (a-b) ou à $12 \mu\text{m}$ du centre, en dehors de la cavité (c-d). Les plans directs (a-c) et les plans de Fourier associés (b-d) sont imagés. L'encart en (a) montre une image MEB de la structure (barre d'échelle $1 \mu\text{m}$). La double flèche blanche indique la direction de polarisation du dipôle. La position de la pointe T est visible dans l'encart de (c) avec la distance $AT = 9 \mu\text{m}$. (barre d'échelle $5 \mu\text{m}$)

$6 \mu\text{m}$ de diamètre (figures 4.6.a-b), et une où elle se situe à l'extérieur, à $12 \mu\text{m}$ du centre (figures 4.6.c-d). Les plans directs (4.6.a et c) montrent des franges brillantes, d'intensité relativement proche du signal sortant directement du sillon. Dans une configuration normale, ces franges ne sont pas censées être présentes, puisque le film est opaque. Elles sont en fait causées par les mêmes aberrations que précédemment. Dans ces images, nous sommes focalisés sur les petits angles, pour avoir un maximum d'intensité sur l'anneau. Les grands angles, par contre, se focalisent à un autre endroit sur l'axe z , mais interfèrent dans le plan de focalisation ce qui donne ces franges. Lorsque l'on voit les plans de Fourier associés (figures 4.6.b et d), on remarque qu'une partie de l'information qui y est contenue se retrouve en fait dans le plan direct.

En considérant que chaque point du sillon est un dipôle électrique horizontal et

en utilisant les mêmes méthodes que dans la partie précédente, on peut simuler les plans directs et de Fourier avec les paramètres expérimentaux (dipôle émetteur au centre et à $12 \mu\text{m}$ du centre, film d'or de 200 nm, sillon de largeur 150 nm).

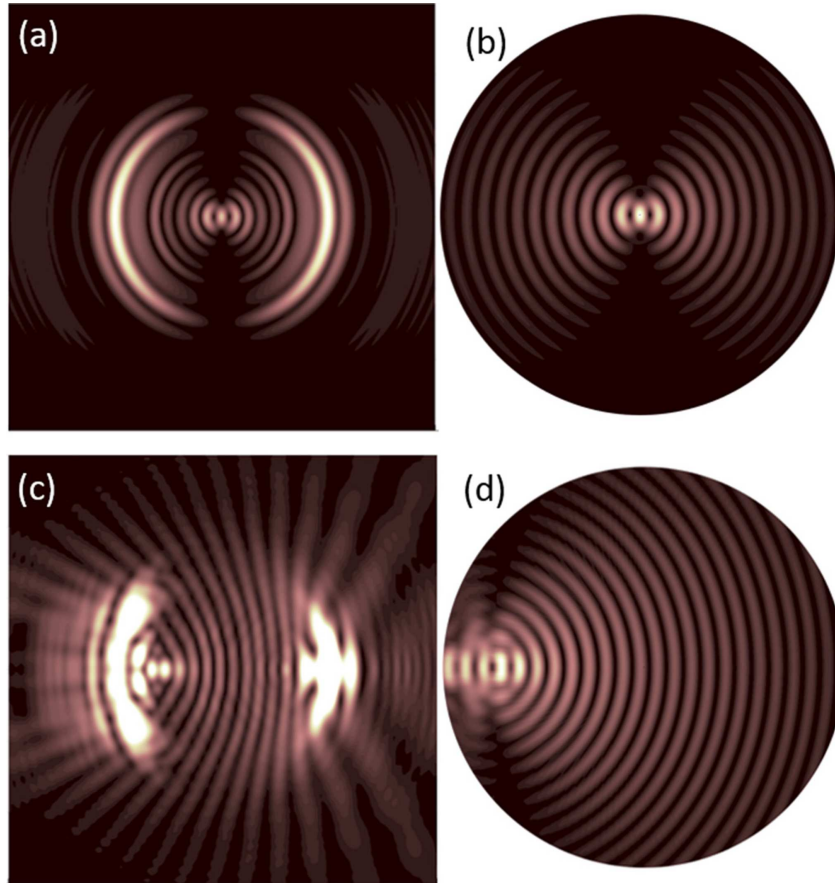


FIGURE 4.7 – Simulations des images obtenues en 4.6, en utilisant la théorie développée dans le texte. (a-c) sont les plans directs et (b-d) les plans de Fourier associés. Les paramètres sont les mêmes que pour la figure 4.6.

On retrouve ces franges d'interférence dans le plan direct, ce qui montre que notre modèle est une bonne approximation du fonctionnement réel du microscope.

Ces aberrations peuvent être retrouvées avec des formes plus simples d'interféromètres, comme la double fente éprouvée par l'expérience historique de Thomas Young. Nous avons fait l'expérience en gravant deux fentes sur $5 \mu\text{m}$ de long et 150 nm de large, à $8 \mu\text{m}$ l'une de l'autre, sur un film d'or opaque. Lorsque la pointe est entre les deux fentes, celles-ci diffractent toutes deux les plasmons, et on retrouve donc des interférences dans le plan de Fourier (figure 4.8.b), dont l'interfrange $\delta(n \sin \theta) = \lambda/d$, avec d la distance entre les deux sillons. On trouve également des franges dans le plan direct, issues directement des aberrations étudiées précédemment, comme on le voit sur la figure 4.8.b.

Lorsqu'il n'y a pas de désaccord d'indice, donc typiquement lorsque nous travaillons avec un substrat de verre et l'huile à immersion adaptée, ces problèmes dans le plan direct disparaissent. On peut alors faire des études quantitatives, dans le régime classique ou dans le régime quantique, pour différentes structures diffractantes. En effet, durant ma thèse, j'ai pris en charge le déplacement et le ré-aménagement de l'expérience dans une autre salle. Cela m'a permis, entre autres, de pouvoir la monter de manière optimale. De ce fait, nous avons pu travailler à nouveau avec des substrats de verre, les nouvelles configurations expérimentales ayant supprimé la fluorescence parasite. En effet, j'ai effectué un ré-alignement complet de chaque composant optique en cherchant à optimiser le système.

4.2 Couplage à travers différentes structures gravées dans l'or

L'intérêt majeur de l'utilisation du SNOM en plasmonique est de pouvoir étudier et comprendre les interactions entre une source d'excitation locale et un environnement plasmonique complexe. Le fait de pouvoir contrôler précisément cette source locale, donc la pointe optique, ouvre la voie à de nombreuses études d'interférométrie plasmonique. De plus, ayant l'opportunité de graver de multiples structures au FIB sur nos films d'or évaporés, nous avons pu observer l'interaction des plasmons avec des structures de notre choix. J'ai choisi ici de montrer trois exemples représentatifs : les structures circulaires, elliptiques et paraboliques. Il est possible d'observer deux types d'interférences. Les premières que l'on va étudier sont celles du plan de Fourier, que nous venons de voir et qui sont dues à la diffraction des plasmons dans les sillons d'une structure plasmonique. Les deuxièmes sont les interférences proprement plasmoniques, que l'on peut voir seulement sur un film fin en LRM, où ce sont les plasmons qui interfèrent entre eux sur la surface métallique après réflexion sur une structure gravée.

4.2.1 Figures d'interférences dans le plan de Fourier

On l'a vu dans la partie précédente, il est possible, en observant le plan de Fourier du signal diffracté par une structure gravée dans le métal, d'obtenir des figures d'interférences. Le but de ces expériences est d'étudier les motifs obtenus en fonction de la position de la pointe et de la structure. Par exemple, il est possible, avec une pointe STM, d'obtenir un mode de Bessel (faisceau cylindrique) dans le plan de Fourier [98] avec des anneaux concentriques gravés dans le métal. Travailler sur différentes structures permet d'étudier le comportement des plasmons lors de la diffraction et d'observer la mise en forme du faisceau dans le plan de Fourier. Sur la figure 4.9, des images complémentaires à ce qui a été montré plus haut sont présentées, dans le cas d'un anneau de $4.5 \mu\text{m}$ gravé dans une couche d'or de 200 nm, déposée cette fois-ci sur du verre. Pour chaque position de la pointe optique 1 à 6 sur la figure 4.9.a, chaque plan de Fourier est enregistré à la caméra CCD. La figure

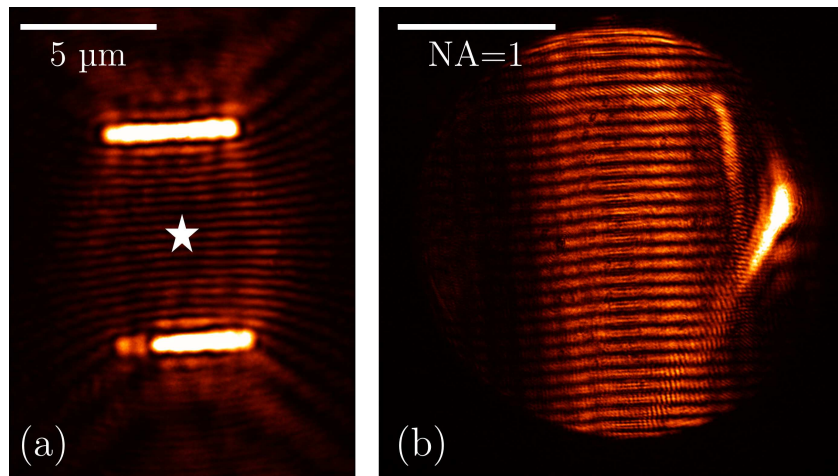


FIGURE 4.8 – Images expérimentales recueillies sur une CCD d'une pointe SNOM à ouverture située (au niveau de l'étoile) entre deux sillons ($5 \mu\text{m} \times 150 \text{nm}$) gravés dans un film d'or de 200nm déposé sur un substrat de quartz. Le plan direct (a) et le plan de Fourier (b) sont imagés.

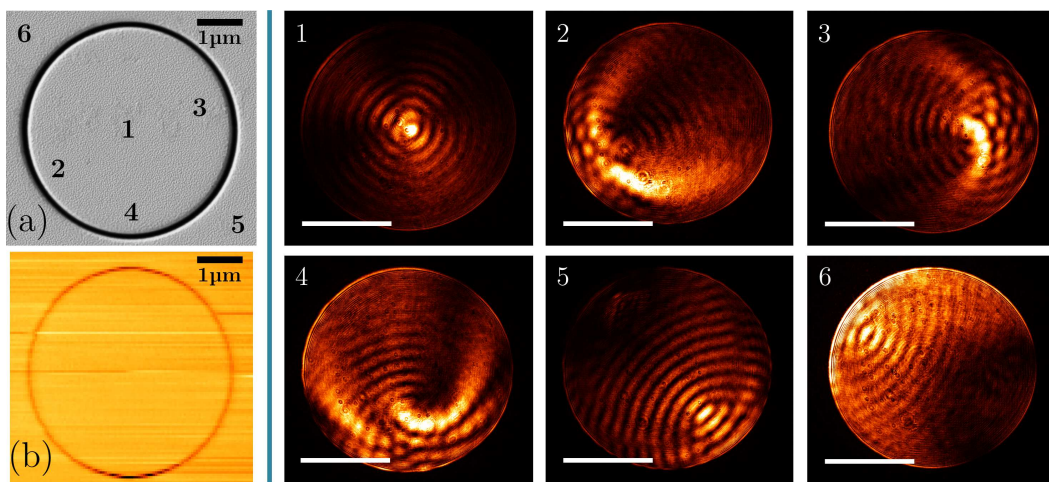


FIGURE 4.9 – Image MEB (a) et topographie SNOM (b) d'un sillon circulaire de diamètre $4.5 \mu\text{m}$ gravé dans une couche d'or de 200nm . Les plans de Fourier imagés à la CCD lorsque la pointe à ouverture est située aux positions 1 à 6 sur (a) sont montrés sur la partie droite (barres d'échelle $NA = 1$).

4.9.b correspond à la topographie enregistrée avec la pointe SNOM. On retrouve le spot central et les franges circulaires lorsque la pointe est située au centre de la structure. L'image se complique fortement lorsque la pointe est décentrée (2-3-4). Les images sont également très intéressantes lorsque la pointe est située à l'extérieur de la structure (5-6). Avec ce seul anneau gravé dans l'or, une mise en forme très complexe du faisceau dans le plan de Fourier est déjà possible.

J'ai également effectué la même expérience, mais avec une sonde active portant un ND. Ce genre de manipulation est particulièrement compliqué, car le signal émis par un ND est très faible, ce qui rend les acquisitions d'images très longues. C'est pourquoi il faut, avant de passer au centre NV unique, utiliser un ND contenant un certain nombre de centres NV. C'est le cas dans l'expérience présentée figure 4.10, où le ND contient 15 centres NV (voir encart de la figure 4.10, et Annexe A pour la détermination mathématique de la fonction $g^{(2)}$ en fonction du nombre d'émetteurs uniques). La sonde est approchée d'un anneau de $3 \mu\text{m}$ de diamètre gravé sur une couche épaisse d'or. La figure 4.10 montre le plan de Fourier (a) et le plan direct (b) lorsque la pointe est au centre de l'anneau. Même si le contraste est moins bon qu'avec une pointe à ouverture, on retrouve bien les interférences dans le plan de Fourier. Cette expérience a été faite sur du quartz, comme précédemment, on retrouve alors les aberrations donnant des franges dans le plan direct. On peut expliquer le relatif flou des interférences du plan de Fourier par le fait que la lumière diffractée n'est pas filtrée. Tout le signal des NVs construit l'image, mais nous avons vu au premier chapitre que le spectre des NV était très large, ce qui brouille les interférences du champ émis avec lui même. On voit tout de même des franges, ce qui est une première étape dans la confirmation que le plasmon conserve le caractère dualiste onde-particule du photon. En effet, la fonction de corrélation a été acquise avant l'expérience, lorsque le ND était posé sur le substrat.

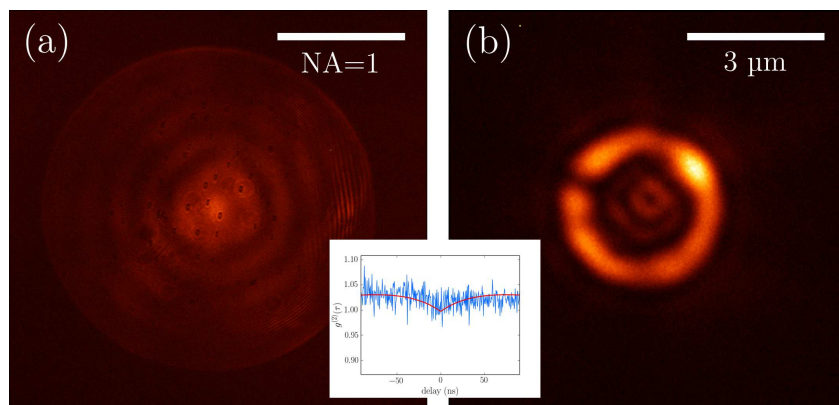


FIGURE 4.10 – Diffraction des plasmons créés par une sonde active (ND contenant 15 centres NV, voir courbe de corrélation en encart) située au centre d'un sillon circulaire de $3 \mu\text{m}$ de diamètre gravé dans un film d'or de 200 nm déposé sur un substrat de quartz. (a) Plan de Fourier. (b) Plan direct.

Une autre structure qui m'a particulièrement intéressé est l'ellipse. Nous verrons dans la partie suivante son intérêt pour la focalisation des plasmons sur la surface du métal, mais on peut regarder, par curiosité, la forme du faisceau diffracté par une telle structure, dans le plan de Fourier. Nous avons gravé une série de 5 sillons elliptiques confocaux (les deux foyers de chaque ellipse sont au même endroit) séparés par une distance d'environ 300 nm . Cette structure a été présentée au chapitre

précédent. La figure 4.11.a montre une image MEB du réseau d'ellipses et la figure 4.11.b une topographie SNOM. Sur la figure 4.11.c, la pointe est placée au centre (sur le numéro 2 sur 4.11.a) et on observe à la CCD le plan direct. On voit que le substrat est ici du verre, car il n'y a plus d'aberrations, le signal se trouve seulement au niveau des sillons. On peut également observer la nature dipolaire de l'émission des plasmons par la pointe.

La figure 4.11 présente les plans de Fourier pour les positions 1-3 correspondant aux deux foyers des ellipses (1 et 3) et à leur centre (2). Les images 1 et 3 ne sont pas tout à fait symétriques, du fait que l'émission de la pointe optique n'est pas symétrique non plus par rapport au petit axe des ellipses. Elles montrent cependant le même comportement, c'est à dire une convergence des franges d'interférences vers un point précis plus brillant. Lorsque la pointe est au centre, il semble y avoir deux points de convergence, et une structure complexe d'interférences au centre du plan de Fourier.

Ce sont des résultats encore préliminaires, qui n'ont pas été analysés en profondeur. Je trouvais cependant cohérent de les inclure dans ce manuscrit, pour montrer la capacité de tels systèmes, assez simples, à produire des motifs très complexes dans le plan de Fourier.

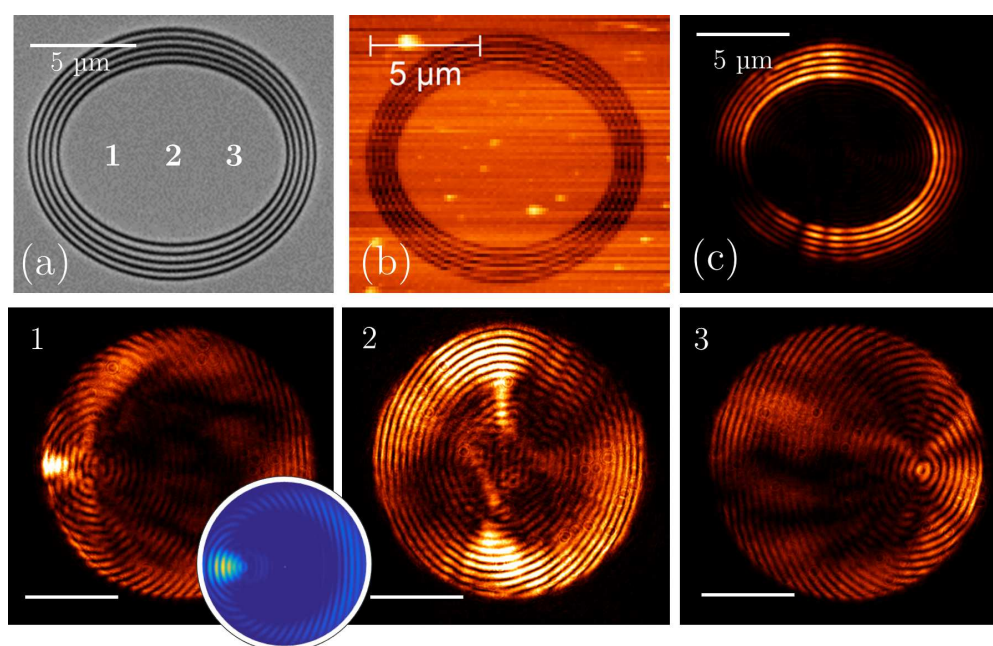


FIGURE 4.11 – Réseau de cinq ellipses confocales gravées dans un film d'or de 200 nm déposé sur substrat de verre. (a) Image MEB. (b) Topographie SNOM. (c) Image CCD du plan direct lorsque la pointe SNOM à ouverture est située au centre de la structure (position '2' sur (a)) excitée à 633 nm. Bas : Images CCD des plans de Fourier pour les positions 1-2-3 de la pointe visibles sur la figure (a). (Barres d'échelle $NA = 1$). Encart : simulation du plan de Fourier lorsque la pointe est en 1 réalisée pour le cas d'une pointe STM.

4.2.2 Cavités plasmoniques

On l'a vu, il est possible d'imager le champ plasmonique grâce à l'imagerie LRM. Avec des éléments optiques à 2D adaptés, comme des miroirs de Bragg, il est possible de "modeler" la propagation des plasmons. Un défaut dans le métal, comme un trou [123] ou une protubérance, peut provoquer la réflexion du plasmon, plus ou moins efficacement. Lorsque le plasmon rencontre un trou nanométrique, une partie du signal est réfléchi, une autre est diffractée et une autre est transmise. Ceci est schématisé sur la figure 4.12.a-b, où un plasmon E_{inc} entre en interaction avec un trou (a) et une protubérance (b). La grande différence est que, pour le trou, une partie du signal est diffracté vers l'objectif, alors que la protubérance montre un phénomène d'absorption (présent également pour le trou, mais en moindre mesure). Durant mon projet, nous avons utilisé des sillons, car ils sont plus simples à réaliser, et même si la réflectivité paraît inférieure à celle des protubérances, elle reste très correcte, comme nous le verrons.

Réflexion des plasmons

Pour augmenter cette réflectivité, nous pouvons construire des réseaux de fentes, équivalents à des miroirs de Bragg. Un tel miroir est schématisé sur la figure 4.12.c, comprenant deux sillons (nous utilisons en général cinq sillons, comme nous l'avons vu sur l'ellipse précédemment). Le plasmon incident Ψ_{inc} , représenté par une onde plane, arrive sur les fentes avec un angle θ par rapport à la normale. Le champ total réfléchi est égal à la somme de la partie réfléchi par le premier sillon $\Psi_1 = e^{ik_{SP}x}$ et de celle réfléchi par le deuxième $\Psi_2 = Ke^{ik_{SP}(x+\delta x)}$, avec K complexe et δx le chemin supplémentaire parcouru. Le champ total réfléchi Ψ_R est donc :

$$\Psi_R = \Psi_1 + \Psi_2 = e^{ik_{SP}x} + Ke^{ik_{SP}(x+\delta x)}. \quad (4.17)$$

L'intensité correspondante, donc le module élevé au carré de ce champ, donne donc :

$$|\Psi_R|^2 = (e^{ik_{SP}x} + Ke^{ik_{SP}(x+\delta x)}).(e^{-ik_{SP}x} + K^*e^{-ik_{SP}(x+\delta x)}) \quad (4.18)$$

$$= 1 + |K|^2 + 2|K| \cos(k_{SP}\delta x). \quad (4.19)$$

L'intensité maximale revient donc à avoir un cosinus qui vaut 1, et donc le produit $k_{SP}\delta x$ doit valoir 2π . Cela correspond, pour tout angle θ , à une distance inter-fentes optimale de $e = \cos\theta\lambda_{SP}/2 \simeq \cos\theta\lambda_0/2$. Pour un angle d'incidence nul, on a $e = \lambda_{SP}/2 \simeq \lambda_0/2$. Il faut donc que le chemin supplémentaire parcouru par le champ réfléchi par la n -ième fente (avec $n > 1$) soit un multiple de λ_0 pour que les interférences soient constructives.

Cette configuration simple représente le cas d'une onde plane réfléchi sur un miroir plan. En général, les plasmons sont émis de manière circulaire par les pointes, et les miroirs ne sont plus plans, mais le principe reste le même.

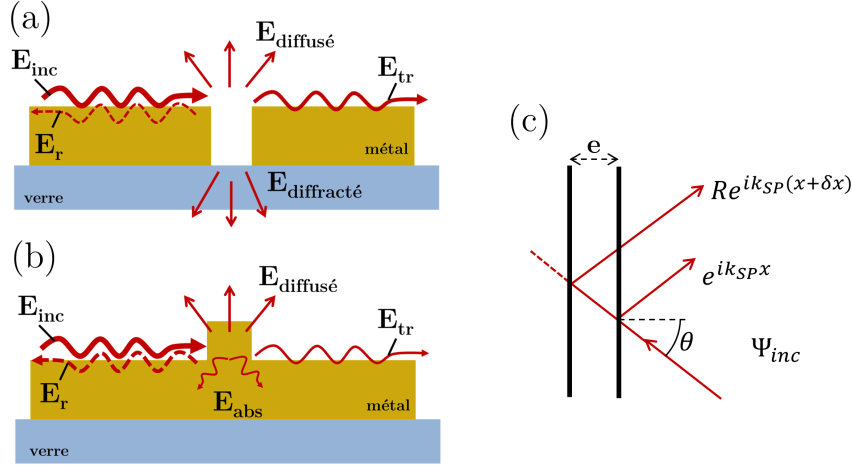


FIGURE 4.12 – Interaction d'un champ plasmonique incident E_{inc} avec un trou (a) et une protubérance (b) dans le métal. Dans les deux cas, une partie du signal est transmise E_{tr} , une partie est réfléchi E_r et une autre est diffusée $E_{diffusé}$. De plus, pour (a) une partie importante est diffractée vers l'observateur $E_{diffracté}$, et pour (b) une partie est absorbée dans le métal E_{abs} . (c) Réflexion d'un onde plane Ψ_{inc} sur un miroir de Bragg composé de deux sillons séparés par une distance e .

Interférences des plasmons

Une onde plasmonique pouvant être réfléchi, on peut observer des interférences entre un plasmon incident et un plasmon réfléchi. Mathématiquement, nous pouvons analyser ce problème en terme d'onde planes incidentes Ψ_i et réfléchies Ψ_r , avec le champ total Ψ_t :

$$\Psi_t = \Psi_i + \Psi_r = e^{ik_{SP}x} + Re^{-ik_{SP}x - \varphi}, \quad (4.20)$$

avec R le coefficient de réflexion et φ le déphasage accumulé lors de cette réflexion. Le calcul de l'intensité, similaire au précédent, donne directement :

$$|\Psi_t|^2 = 1 + |R|^2 + 2|R| \cos(2k_{SP}x - \varphi). \quad (4.21)$$

La période de cette fonction sinusoïdale est de $\lambda_{SP}/2$. Ces interférences plasmoniques ont été observées [124]. Cependant, nous avons vu au précédent chapitre que notre configuration optique induisait des franges lorsqu'on image des plasmons en LRM dans le plan direct. Sans connaître parfaitement leur nature et leur origine, nous savons que leur période est également d'environ $\lambda_0/2$. La période des franges dues aux interférences entre deux ondes plasmons est donc très proche de celle inhérente au système d'imagerie. On a donc deux canaux différents induisant des franges très proches en période. L'effet principal que nous verrons sera alors une déformation du motif des franges due à l'interaction des plasmons incidents avec les plasmons réfléchis. La figure 4.13 montre un exemple d'interaction des plasmons avec une structure gravée dans un couche d'or de 50 nm, qui sont deux réseaux de trois

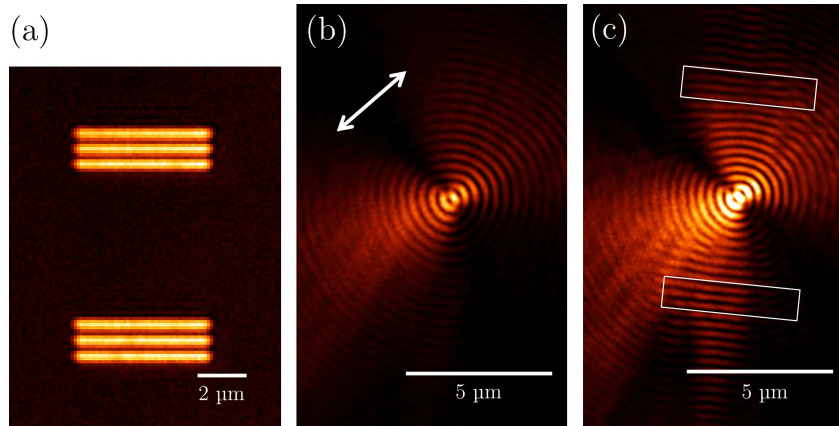


FIGURE 4.13 – Interaction des plasmons lancés par une pointe SNOM à ouverture avec deux réseaux de triple-sillons gravés dans une film d’or de 50 nm sur substrat de verre, séparés de $6 \mu\text{m}$, et les sillons dans chaque réseau sont séparés de 600 nm. (a) Balayage SNOM optique en champ lointain de la structure. (b) Image CCD du plan direct filtré de la pointe à ouverture loin de la structure. La double-flèche blanche montre l’orientation du dipôle émetteur. (c) Image CCD du plan direct filtré lorsque la pointe est entre les deux réseaux, représentés par les rectangles blancs, saturée par rapport à (b).

sillons se faisant face. La structure est illustrée sur la figure 4.13.a, qui montre l’intensité lumineuse lors d’un balayage effectué en SNOM à ouverture à 500 nm de la surface. Les trois sillons de chaque réseau sont séparés par une distance de 600 nm, qui est environ égale à λ_{SPP} (à la base, ces structures ont été dessinées pour la diffraction des plasmons, l’écartement optimal pour une réflexion serait $\lambda_{SPP}/2$). La figure 4.13.b est une image CCD du plan direct filtré lorsque la pointe est dans le champ proche de l’or (20-30 nm de la surface), loin de la structure. On peut voir les caractéristiques vues précédemment, notamment l’aspect dipolaire de l’émission plasmonique. Lorsque la pointe est placée entre les deux réseaux (figure 4.13.c), on peut voir que la forme circulaire des franges est altérée par la présence des réseaux, et qu’elles deviennent droites à leur proximité. Cela est dû à la réflexion des plasmons sur les sillons qui interagissent avec les plasmons incidents.

J’ai effectué le même type de mesure avec une sonde active. Le ND accroché en bout de pointe contient une quinzaine de centres NV, et les deux réseaux sont distancés de $4 \mu\text{m}$. Cette expérience est résumée sur la figure 4.14. En 4.14.a et b, il s’agit du plan direct non filtré lorsque la pointe est rétractée dans le champ lointain (a) et lorsqu’elle est en champ proche (b). Les plans de Fourier correspondants sont en (c) et (d). En champ proche, on voit des franges sur le plan de Fourier dues aux interférences en champ lointain, qui sont tout de même faibles. En insérant le filtre de Fourier, on peut voir le signal plasmonique isolé de tout autre contribution dans le plan direct. Sur l’image (c), la pointe est au milieu des deux réseaux, et en (d) elle est un peu décalée (au niveau de l’étoile sur 4.14.b). On voit le même phénomène, de

manière atténuée, que dans le cas classique : les franges sont circulaires au voisinage de la pointe, mais lorsque les plasmons approchent les structures, on commence à voir des franges planes.

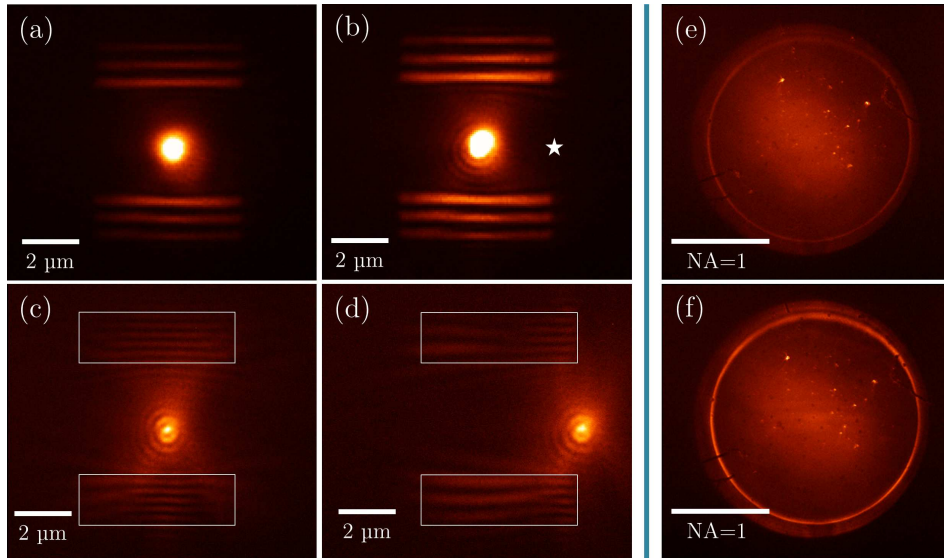


FIGURE 4.14 – Interaction des plasmons lancés par une sonde active contenant une quinzaine de centres NV avec deux réseaux de triple-sillons gravés dans un film d'or de 50 nm sur substrat de verre, séparés de $4 \mu\text{m}$, et les sillons dans chaque réseau sont séparés de 600 nm. (a-b) Images CCD du plan direct (non filtré) en champ lointain (a) et en champ proche (b) quand la sonde est située entre les deux réseaux. (c-d) Images CCD du plan direct filtré quand la pointe est en champ proche au centre de la cavité (c) et décalée au niveau de l'étoile dans b (d). (e-f) Images CCD du plan de Fourier (non filtré) en champ lointain (e) et en champ proche (f) quand la sonde est située entre les deux réseaux.

L'effet est évidemment assez faible (il est tout de même présent), pour la même raison que celle évoquée précédemment. La bande spectrale du centre NV est assez large, ce qui fait que deux plasmons issus de la fluorescence du NV peuvent difficilement interférer.

Revenons maintenant au réseau elliptique. Ces cinq sillons en forme d'ellipse forment un miroir elliptique, dans lequel tous les rayons partant d'un foyer se rencontrent, après réflexion sur la structure, de manière constructive au second foyer. De ce fait, on peut reconstruire un point source sur un autre point distant de quelques microns. De plus, les cinq ellipses étant confocales, la distance qui les sépare ($\lambda_{SPP}/2$ le long du grand axe) renforce l'effet de réflexion (voir le dessin de principe dans l'encart de la figure 4.15, et pour plus de détails voir [125]).

De ce fait, en plaçant la sonde à l'un des foyers, les plasmons doivent former un point de focalisation à l'autre foyer, c'est ce qu'on voit sur la figure 4.15, pour le cas d'une pointe à ouverture à 633 nm (a) et pour une pointe à ND (b-c). La

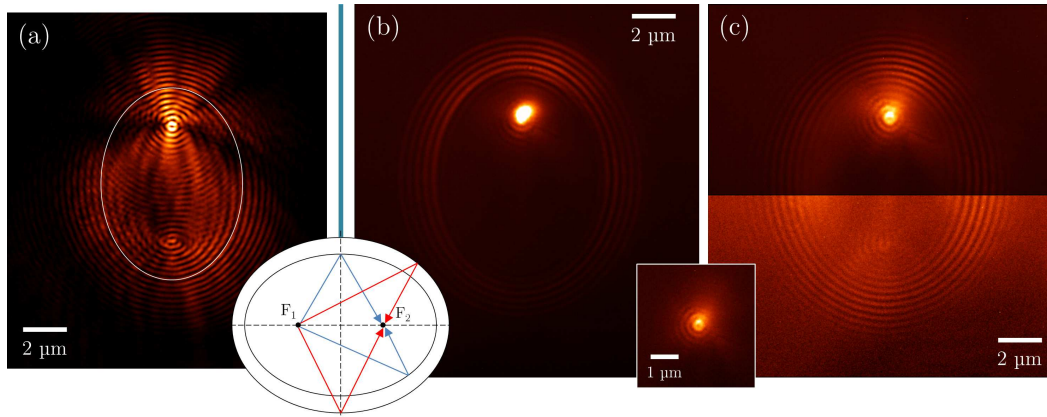


FIGURE 4.15 – Interaction des plasmons lancés par une pointe à ouverture (a) et par une sonde active contenant une quinzaine de centres NV (b-c) avec un réseau de cinq ellipses confocales gravées dans un film d’or de 50 nm sur substrat de verre. La pointe est située sur le foyer du haut dans les deux cas. (a) Image CCD du plan direct filtré (pointe à ouverture) quand la pointe est au champ proche. La plus petite ellipse est représentée en blanc. Encart 1 : principe du réseau elliptique, les chemins empruntés par deux rayons partant d’un même foyer sont de même longueur. (b-c) Images CCD du plan direct non filtré (b) et filtré (c) quand la pointe est en champ proche (sonde active). La moitié inférieure de (c) est volontairement surexposée par rapport à la partie supérieure. Encart 2 : plan direct filtré de la sonde active en champ proche loin de la structure.

pointe à ouverture utilisée est la même que sur la figure 4.13, on voit donc que le motif plasmonique est largement déformé par la structure, et que tout le signal reste confiné à l’intérieur (l’ellipse intérieure est illustrée par la ligne blanche). La pointe est placée au foyer du haut, où le signal est le plus important, et on voit que les plasmons se focalisent sur le foyer du bas.

La même pointe avec le même ND que sur les triples sillons (figure 4.13) a été utilisée pour l’ellipse. La figure 4.15.b montre une image non filtrée lorsqu’elle est en champ proche, au foyer supérieur. On peut voir la lumière directement émise par la pointe à travers l’or (spot brillant) et les sillons éclairés par les plasmons émis par la pointe. Lorsque l’on filtre dans le plan de Fourier (4.15.c), on voit que les plasmons interagissent avec la structure (en encart, plan direct filtré de la sonde active loin de la structure). La partie inférieure de l’image est volontairement surexposée pour montrer le (très faible) point de focalisation des plasmons au second foyer. Le miroir étant adapté pour une longueur d’onde précise, seule une partie minime du signal plasmonique émis par les centres NV peut interférer constructivement en ce second foyer, d’où la faiblesse du signal. Mais on peut imaginer qu’en filtrant spectralement le signal, et en optimisant les réglages de l’expérience, nous pourrions augmenter le contraste de ces images expérimentales.

Le troisième exemple de structure que je vais présenter est celui de la parabole.

Une parabole a pour propriété d'envoyer tous les rayons à l'infini lorsqu'ils sont émis de manière circulaire depuis son foyer. En plaçant une sonde au foyer d'une parabole, on peut donc diriger tous les plasmons émis dans une direction privilégiée. Cette caractéristique est très intéressante et elle l'est d'autant plus lorsque l'on observe le plan de Fourier, car les plasmons étant dirigés dans la même direction, cela forme une zone très restreinte d'émission dans l'espace des k . La structure reprend le même principe que l'ellipse, à savoir qu'il s'agit d'un réseau de cinq paraboles confocales gravées dans l'or. Elle est représentée sur la figure 4.16.a, qui est une image CCD de la structure prise en transmission, éclairée par une lumière blanche. Le foyer se situe au niveau de l'étoile blanche. La pointe à ouverture utilisée pour cette structure montre une émission dipolaire de plasmons, comme on le voit sur l'image du plan direct filtré (b) et du plan de Fourier, filtré également (d). Sur le plan direct, il semble qu'il y ait une forme de *donut* au niveau de la pointe, avec un minimum au centre, caractéristique d'un dipôle vertical. Ceci est discuté dans l'annexe B : il peut y avoir une composante dipolaire verticale pour certaines pointes, dépendant de leur forme et de la polarisation injectée. J'ai ensuite placé la pointe au foyer du réseau parabolique et enregistré des images CCD du plan direct filtré (c) et du plan de Fourier filtré (e). Dans le plan direct, on peut voir de nombreuses interférences entre les plasmons incidents et les plasmons réfléchis par la structure, ce qui donne un motif particulier au champ plasmonique recueilli en LRM. On voit de nombreuses franges aller vers la gauche, dans la direction où les plasmons sont censés être envoyés par la structure.

Et effet, lorsque l'on regarde le plan de Fourier, on voit que le signal est très intense sur une partie restreinte, à gauche, du cercle plasmonique. Cela signifie que, dans cette configuration, les plasmons détectés en LRM le sont le plus souvent dans la direction $-k_x$, ce qui montre qu'ils sont très bien réfléchis par la structure plasmonique. L'intérêt de cette structure est qu'elle peut collimater un maximum de signal provenant d'un point source, que l'on peut ensuite traiter de différentes manières. Le plan de Fourier montre à quel point cette structure est efficace. Nous verrons, un peu plus loin, comment on peut le démontrer également en faisant des balayages de la structure en collectant une partie du plan de Fourier (LDOS plasmonique partielle).

4.3 Corrélacion spatiale

Durant sa thèse, Oriane Mollet a prouvé que la statistique d'émission photon-plasmon, acquise grâce au corrélateur temporel HBT couplé au montage optique SNOM/LRM, était entièrement conservée durant les conversions photon/plasmon et plasmon/photon. Elle avait pour cela accroché un ND contenant 5 centres NV au bout d'une pointe optique, qu'elle a amené ensuite au champ proche d'un film d'or de 30 nm d'épaisseur. Elle a pu extraire une partie du cercle plasmonique du plan de Fourier dans une fibre optique, qu'elle a envoyée sur un montage HBT. Elle a alors retrouvé la même fonction de corrélation du second ordre sur le verre et après couplage en plasmons [126]. Nous avons décidé d'avancer encore d'un pas dans cette

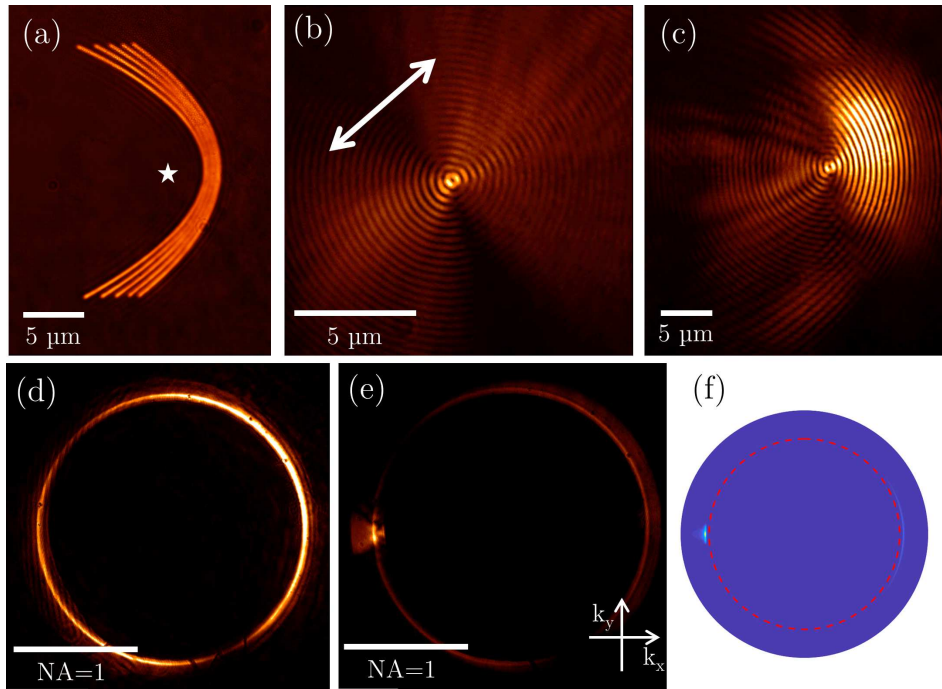


FIGURE 4.16 – Interaction des plasmons lancés par une pointe SNOM à ouverture avec un réseau de 5 paraboles focales gravé dans un film d’or de 50 nm sur substrat de verre (a) Image CCD de la structure en transmission éclairée par une lumière blanche. (b) Image CCD du plan direct filtré de la pointe à ouverture loin de la structure. La double-flèche blanche montre l’orientation du dipôle émetteur. (c) Image CCD du plan direct filtré lorsque la pointe est au foyer des paraboles (position de l’étoile sur (a)). (b) et (c) ont le même temps d’exposition (100 ms) (d-e) Images CCD du plan de Fourier quand la pointe est en champ proche loin de la structure (d) et au foyer (e). Sur (e) les vecteurs unités k_x et k_y sont représentés (Temps d’exposition : (d) 100 ms, (e) 10 ms). (f) Simulation du plan de Fourier lorsque la pointe est au foyer des paraboles. Le cercle rouge représente $NA = 1$.

direction en démontrant comment mesurer la cohérence, non seulement temporelle, mais spatio-temporelle des plasmons $g^{(2)}(\tau, \mathbf{k}_A, \mathbf{k}_B)$ émis par quelques centres NV dans deux directions différentes \mathbf{k}_A et \mathbf{k}_B . Par là même, j’ai pu démontrer une preuve de principe et une manière originale de réaliser des mesures de corrélations quantiques en combinant SNOM et LRM. Ceci a mené à la publication [118].

4.3.1 Principe de l’expérience

Le principe de cette expérience est le suivant. Un ND est accroché au bout d’une pointe non métallisée. Le choix de ce ND est très important. En effet, celui-ci doit être assez brillant pour pouvoir acquérir suffisamment de données durant l’expérience, mais il ne doit pas contenir trop de centres NV si l’on veut obtenir

une signature quantique claire *via* la fonction de corrélation. Il faut donc faire un compromis entre ces deux paramètres. J'ai alors choisi un ND contenant 10 centres NV. Ce nombre peut être retrouvé en ajustant la courbe du $g^{(2)}$ du ND, et en utilisant la formule démontrée en annexe A.

De plus, j'ai opté pour un film d'argent évaporé de 50 nm pour réaliser la mesure. En effet, l'or, bien que très stable, émet une fluorescence parasite lorsqu'il est excité dans le vert (voir plans de Fourier figure 4.14). Cette fluorescence s'avère très gênante lorsque l'on fait des expériences d'optique quantique avec des temps d'acquisition qui sont très longs (quelques heures parfois). L'argent montre beaucoup moins de cette fluorescence parasite. Il est par contre très instable chimiquement lorsqu'il est utilisé à l'air ambiant. C'est pour cela que l'on ne l'utilise que très rarement et spécifiquement.

Dans un premier temps, le ND sélectionné est accroché en bout de pointe et une fonction $g^{(2)}$ est acquise grâce au montage HBT classique. La courbe est montrée figure 4.18.a, notée G (pour *glass*, verre). La sonde active est ensuite amenée sur le film d'argent hors asservissement à 500 nm de la surface (figure 4.17.a), puis asservie par le système pour atteindre le champ proche (figure 4.17.b). On voit l'apparition du cercle plasmonique. On peut alors ajouter le filtre de Fourier, les plasmons sont coupés de toute lumière parasite. Ceci est encore plus visible sur les courbes de la figure 4.17, qui correspondent aux coupes des trois plans de Fourier a-b-c selon le diamètre horizontal. La figure 4.17.d montre le plan direct filtré, où on retrouve ce motif en "donut", typique du dipôle vertical.

Lorsque l'on est sur le verre, on réalise les mesures de corrélation avec des fibres de collection de 50 μm de coeur, celles que l'on utilise habituellement pour l'imagerie confocale et SNOM. Ici, il s'agit de collecter le signal plasmonique du plan de Fourier, en plaçant les fibres sur le cercle plasmonique. Or, sur la figure 4.17, le cercle blanc noté "50" indique la taille d'une fibre de 50 μm par rapport à la taille du cercle plasmonique, en prenant en compte le grossissement du système optique. En utilisant une telle fibre, le signal récupéré serait trop faible, et la mesure serait très difficile. On va donc plutôt utiliser une fibre de 200 μm de coeur, également dessinée sur la figure. On augmente alors le signal collecté, tout en limitant la zone de collection sur un certain \mathbf{k}_A ou \mathbf{k}_B .

Le placement précis des fibres de collection dans le plan de Fourier est fait grâce au montage de corrélateur spatial décrit dans le chapitre précédent. Il est possible de scanner le plan de Fourier pour placer les fibres à notre guise. Notons qu'il est également possible d'utiliser ce principe dans le plan direct.

4.3.2 Résultats

Les résultats expérimentaux ont donc été obtenus avec un ND contenant 10 centres NV. Ce serait un challenge important de descendre sous ce nombre, car ce type de mesure implique des signaux plasmoniques très faibles. En effet, un centre NV lui-même est assez brillant lorsqu'il est étudié sur le verre (taux de comptage d'environ 10-20 kHz). Mais ces mesures de corrélation spatiale impliquent de nom-

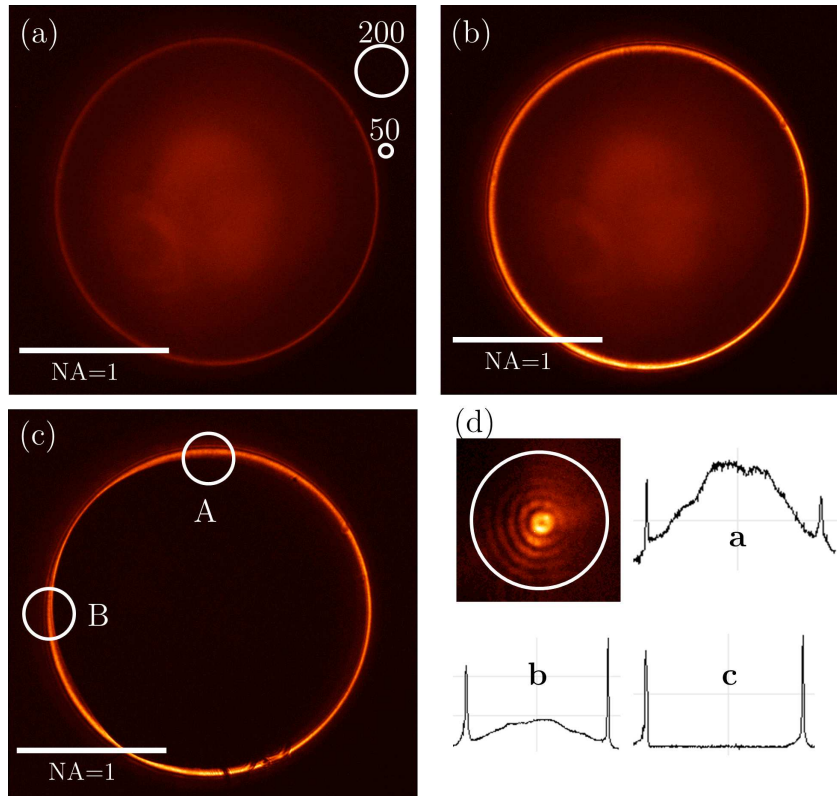


FIGURE 4.17 – Sonde active contenant 10 centres NV face à l'argent. (a-b-c) Images CCD de la sonde active en champ lointain (a) et en champ proche (b-c). Sur l'image (c), le filtre de Fourier est ajouté. (a) Les cercles blancs "200" et "50" montrent la taille relative des fibres de collection de $200\ \mu\text{m}$ et $50\ \mu\text{m}$, respectivement. (c) Les cercles blancs montrent les positions A et B choisies pour mesurer la corrélation spatiale. (d) Image CCD du plan direct filtré de la sonde en champ proche. Le cercle blanc représente la taille de la fibre de collection de $200\ \mu\text{m}$ (équivalent à $2\ \mu\text{m}$ au niveau du plan objet). Courbes en encart : coupes le long du diamètre horizontal des trois plans de Fourier (a), (b) et (c).

breuses pertes sur le trajet des photons/plasmons. D'abord, une fraction seulement de la fluorescence des centres NV est couplée aux plasmons ; ensuite, la plupart du signal est absorbée par le film d'argent durant la propagation. Enfin, une très petite partie des plasmons fuyants est détectée par les fibres de collection amovibles (environ 7% du signal plasmonique, que l'on peut estimer par le rapport entre le diamètre de la zone de collection de la fibre et le périmètre du cercle plasmonique). Au final, pour un ND contenant 10 centres NV, le taux de comptage sur chaque APD est de 5-10 kHz.

Sur la figure 4.17.c, les cercles blancs A et B désignent les positions auxquelles ont été effectuées les mesures de corrélations spatiales. On voit encore la taille relative des fibres de collection par rapport au plan de Fourier dans le plan image et au

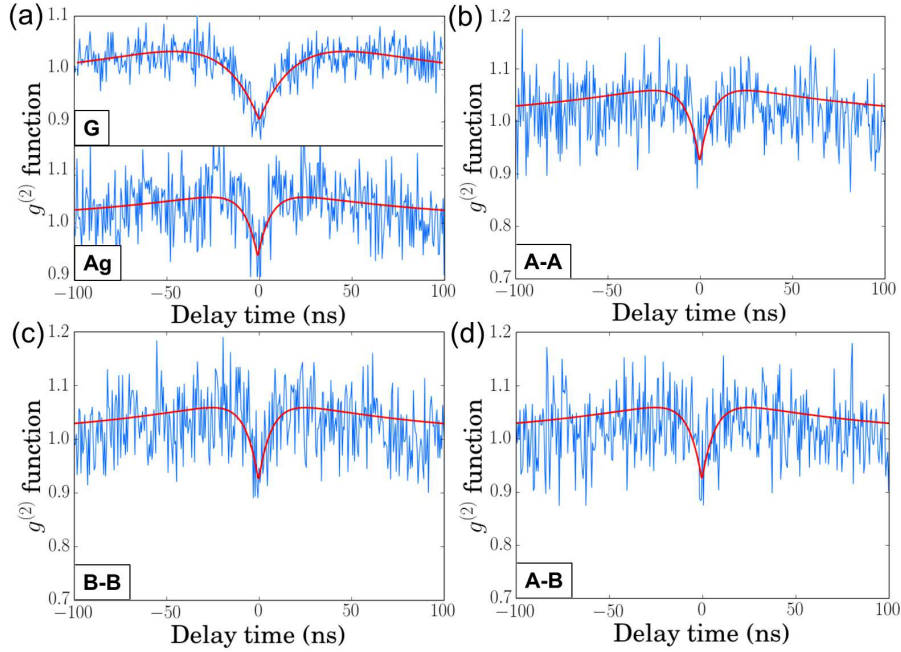


FIGURE 4.18 – Fonctions de corrélation du second ordre dans cinq configurations différentes. (a) G, sonde active au-dessus du verre, Ag, sonde au-dessus du film d'argent. (b-c) Courbes d'auto-corrélation dans le plan de Fourier pour les configurations A-A et B-B. (d) Courbe de corrélation croisée dans le plan de Fourier où les deux fibres de collection sont aux deux positions différentes A et B. Les courbes rouges correspondent à un ajustement par le modèle à trois niveaux développé au chapitre 1.

cerle plasmonique. La taille de la fibre est également reproduite dans le plan direct sur la figure 4.17.d.

La dernière étape est donc d'enregistrer la corrélation quantique du second ordre, pour différentes configurations. Dans un premier temps, j'ai fait la mesure usuelle $g^{(2)}(\tau, x, x) = g^{(2)}(\tau)$ dans le plan direct filtré. On voit en effet avec la figure 4.17.d que l'on collecte une grande part du signal plasmonique qui fuit, car il s'atténue assez vite. La courbe obtenue est représentée sur la figure 4.18.a, noté "Ag". On retrouve un dégroupement de photons, et l'ajustement avec la fonction théorique nous donne $N = 10$. L'aspect quantique de la lumière est donc bien conservé lors du couplage en plasmons. Ensuite, j'ai réalisé des mesures de corrélations spatiales dans le plan de Fourier, avec chaque fibre de collection aux points A ou B de la figure 4.17.c. Les mesures d'auto-corrélation (les deux fibres en A ou en B) correspondent aux fonctions $g^{(2)}(\tau, \mathbf{k}_A, \mathbf{k}_A)$ et $g^{(2)}(\tau, \mathbf{k}_B, \mathbf{k}_B)$, et la mesure de corrélation croisée (une fibre en A et une fibre en B) correspond à $g^{(2)}(\tau, \mathbf{k}_A, \mathbf{k}_B)$. Ces courbes sont tracées sur la figure 4.18.

Le premier point à souligner est que toutes les courbes montrent un dégroupement

ment à $\tau = 0$, ce qui est une signature claire de la nature quantique de la lumière. De plus, les courbes acquises sur le métal sont plus bruitées que celle sur le verre (malgré des temps d'acquisition de l'ordre de l'heure), étant donné que le signal est beaucoup plus faible dans cette configuration.

De manière qualitative, on voit que le dégroupement est bien plus fin pour les mesures sur métal que sur le verre. Ceci peut être dû soit à une augmentation de la puissance d'excitation, soit une augmentation du taux d'émission spontanée des centres NV. Les courbes ont été ajustées avec un modèle à trois niveaux, introduit au chapitre 1. On peut alors en tirer les paramètres photophysiques k_{ij} , qui sont reportés sur le tableau 4.1, sous la forme des temps de vie $\tau_{ij} = 1/k_{ij}$. On calcule également l'efficacité quantique $Q = k_{21}/(k_{21} + k_{23})$.

Configuration	τ_{21} (ns)	τ_{12} (ns)	τ_{23} (ns)	τ_{31} (ns)	Q (%)
Face au verre	60	51	23	300	27
Face à l'argent	9.7	27	27.4	102	74

TABLE 4.1 – Paramètres photophysiques extraits des courbes de corrélation de la figure 4.18. La première ligne correspond à la mesure de $g^{(2)}$ face au verre. La seconde ligne est une valeur moyenne pour chaque paramètre de toutes les mesures faites face à l'argent.

La première ligne de ce tableau montre les valeurs obtenues lorsque la pointe est au dessus du verre. Lorsque la pointe est au dessus de l'argent (deuxième ligne du tableau), j'ai calculé la valeur moyenne pour chaque paramètre dans les différentes configurations décrites plus haut. Ce choix vient du fait que toutes les mesures effectuées sur l'argent montrent à peu près le même dégroupement, et donc les paramètres qui en ressortent sont très proches. C'est ce que l'on voit sur la figure 4.18, où toutes les courbes correspondant à l'argent sont ajustées avec ces paramètres moyens et montrent un bon accord entre l'expérience et le modèle. Le fait principal à mettre en avant est que τ_{21} est six fois plus faible face à l'argent que face au verre. On pourrait dans un premier temps présumer que cela est dû à l'augmentation de la puissance d'excitation. Dans le chapitre 1, j'avais démontré que l'augmentation de la puissance d'excitation entraîne l'augmentation de ce paramètre τ_{21} . Des effets de réflexion du laser de pompe sur l'argent pourraient modifier le régime d'excitation du ND. Cependant, si l'on regarde l'évolution de l'efficacité quantique Q , on voit qu'elle passe de 27% sur le verre à 74% en moyenne sur l'argent. Or, on a vu au chapitre 1 que ce taux diminue avec l'augmentation de la puissance d'excitation, pour un centre NV unique posé sur un substrat de verre. De ce fait, il est raisonnable de penser que la présence de l'argent dans l'environnement proche des émetteurs a modifié leur comportement, et même amplifié leur émission. Étant en régime d'excitation assez haut, on obtient $Q = 27\% \ll 1$ sur le verre. Dans ce régime, le couplage aux plasmons sur l'argent est donc bénéfique puisque Q augmente et le taux d'émission spontanée diminue significativement.

Revenons sur l'interprétation physique de telle mesures de $g^{(2)}(\tau, \mathbf{k}_A, \mathbf{k}_B)$ et leur implication. Deux points importants doivent être soulignés. Premièrement, puisque les courbes d'auto-corrélation (A-A et B-B) et celle de corrélation croisée (A-B) sont identiques, l'isotropie de l'émission photon/plasmon est démontrée. Ceci est attendu car le nombre important d'émetteurs, $N = 10$, supprime toute possible anisotropie dans la probabilité d'émission et de corrélation dans l'espace des k . Ce n'est pas nécessairement le cas si l'on conçoit une antenne ou une structure plasmonique qui sélectionnerait des directions de propagation particulières des plasmons. Cependant, la méthodologie que l'on a mis en place offre de grandes possibilités pour de futurs développements et de très intéressantes expériences de cohérence spatio-temporelle, dans le plan direct ou de Fourier. Deuxièmement, de manière plus fondamentale, cette expérience peut être vue comme un test quantitatif de dualité onde-particule impliquant des plasmons quantifiés. Puisque $g^{(2)}(\tau, \mathbf{k}_A, \mathbf{k}_B) < 1$, les corrélations observées dans le plan de Fourier ne peuvent être expliquées par une approche purement ondulatoire des plasmons (mais qui est nécessaire pour expliquer les franges dues à la fonction réponse du microscope du plan direct filtré 4.17.d ainsi que le cercle plasmonique du plan de Fourier 4.17.b-c). On a donc besoin de l'explication dualiste pour comprendre les corrélations croisées observées dans le plan de Fourier et les caractéristiques ondulatoires visibles sur la figure 4.17. De plus, on travaille avec de véritables observables conjuguées canoniques que sont le moment k et la position x des plasmons. On est alors très proche des discussions fondamentales développées pour illustrer la pierre angulaire du principe de complémentarité de Bohr qui dit que l'on ne peut pas mesurer, en une seule expérience et pour les mêmes particules, deux observables quantiques incompatibles, c'est à dire non-commutatives.

On remarque, de plus, que contrairement aux exemples habituels où les franges d'interférences sont imagées dans le plan de Fourier et l'information sur le chemin optique dans le plan direct, ici c'est la situation inverse : les franges plasmoniques sont observées dans le plan direct, alors que l'information *which-path* (en français "quel chemin") est sondée dans le plan de Fourier.

Je vais maintenant présenter, pour terminer ce chapitre, des mesures préliminaires qui utilisent le même système de corrélateur spatial utilisé pour ces expériences.

4.4 Densité locale d'états (LDOS) plasmonique

Je vais, pour cette dernière partie, présenter des résultats encore préliminaires, mais je crois prometteurs, concernant des mesures de densité locale d'états (LDOS : local density of states) plasmonique partielle. Après avoir introduit théoriquement le concept, j'expliquerai le principe de la mesure et montrerai les résultats les plus démonstratifs obtenus, notamment au sein d'une cavité parabolique.

4.4.1 Théorie et principe de la mesure

Quel que soit le matériau, une limite physique à la surface d'un objet solide en modifie localement les propriétés physiques. À ces endroits apparaissent alors nombres de phénomènes, bien identifiés ou encore mal compris. Les microscopies en champ proche donnent accès à de multiples propriétés en champ proche de manière de plus en plus efficace. Notamment, le STM peut donner accès, dans une configuration de couplage faible, à la LDOS électronique. Ceci correspond à la variation locale des modes propres électroniques dans un environnement électronique complexe. Cette propriété a déjà été sondée expérimentalement [127] et elle a été calculée en utilisant la fonction de Green dyadique [128].

Par analogie à cette LDOS électronique, la LDOS photonique (ou optique) a été calculée et mesurée [129]. Elle représente la variation locale de la densité des modes électromagnétiques à la surface ou à proximité d'une nanostructure métallique. Il est maintenant connu que la fluorescence des atomes et des molécules dépend fortement de la LDOS optique. Il serait alors théoriquement possible de contrôler les propriétés photo-physiques d'un émetteur en le plaçant dans un environnement électromagnétique complexe dont la LDOS optique est connue.

La LDOS optique $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ est définie comme la probabilité de détecter l'intensité du champ électrique associée aux photons d'énergie $\hbar\omega$ à une position donnée \mathbf{r} [130] :

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \sum_n \delta(k_0^2 - k_n^2) |E_n(\mathbf{r}, \omega_n)|^2, \quad (4.22)$$

avec $k_0 = \omega/c$ et $E_n(\mathbf{r}, \omega_n)$ est l'amplitude du champ électrique normalisé associé avec le n-ième mode électromagnétique. Dans le cas des photons, le champ est souvent relié à la susceptibilité du champ $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)$ (ou fonction de Green dyadique). Après quelques manipulations, et pour une fonction de Green définie comme dans la référence [130], on obtient :

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{4\pi^2 k_0^2} \text{Im}\{\text{Tr}\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)\}. \quad (4.23)$$

$\text{Im}\{\dots\}$ représente la partie imaginaire. Il faut savoir qu'il y a d'autres manières de définir mathématiquement la LDOS [129, 89]. On peut enfin définir la LDOS "partielle" grâce au caractère vectoriel des champs électromagnétiques :

$$\rho_j(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{4\pi^2 k_0^2} \text{Im}\mathbf{G}_{jj}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega), \quad (4.24)$$

avec :

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{j=x,y,z} \rho_j(\mathbf{r}, \omega). \quad (4.25)$$

On peut se demander maintenant ce que cette LDOS signifie physiquement. On peut considérer avec une bonne approximation une pointe optique (pointe à ouverture ou

sonde active) comme un dipôle quasi ponctuel oscillant de fréquence ω . La LDOS optique ne doit pas être vue comme la champ émis par la pointe au champ proche de la surface. Elle décrit plutôt comment l'environnement électromagnétique (bords, défauts, sillons, etc..) modifie la radiation du dipôle émetteur lors du balayage, et est donc une mesure de la capacité du dipôle à émettre dans un environnement donné. Une mesure de LDOS requiert donc d'être capable de collecter l'énergie ou la puissance émise par le dipôle et de pouvoir étudier les variations de cette quantité en fonction de la position de la source. Dans la pratique on se contentera de mesurer une LDOS partielle tenant compte du fait que le système de détection n'a accès qu'à un nombre restreint de canaux d'émission. Ce sera le cas dans notre étude comme nous allons le montrer plus bas en se focalisant sur la LDOS plasmonique.

Par analogie avec la LDOS optique, la LDOS plasmonique décrit les phénomènes de transfert d'énergie entre les plasmons et le champ électromagnétique. Elle représente donc la capacité qu'a un dipôle à se coupler à des modes plasmoniques. Notons que cette LDOS a été simulée et imagée dans le cas de nano-prismes [108] ou de chaînes de nano-plots en or [131]. Dans ces cas il s'agit plutôt de modes localisés, mais dans notre étude nous allons considérer des modes propagatifs associés à des plasmons de surface dans une cavité bidimensionnelle.

Grâce à l'utilisation du montage de corrélateur spatial décrit précédemment, j'ai pu mener à bien des mesures de LDOS plasmonique partielle. Le principe est le suivant. Une pointe à ouverture ou une sonde active est balayée en champ proche d'une surface métallique structurée (paraboles, sillons, cercles, ellipses). Au lieu de collecter l'intensité recueillie dans le plan direct, comme on le fait habituellement, on collecte une partie du cercle plasmonique situé dans le plan de Fourier, comme on l'a fait pour les mesures de corrélations spatiales. On peut alors observer spatialement l'évolution de l'émission des plasmons dans une certaine direction. On a accès alors à des cartes décrivant $k_A(x, y)$, où k_A décrit la norme du vecteur d'onde des plasmons ayant fuit dans la direction A , et (x, y) est le plan de l'échantillon. Ce type de mesure a déjà été effectué [132]. Dans notre cas, nous sélectionnons une partie beaucoup plus restreinte du signal plasmonique. En effet, contrairement aux mesures de plasmonique quantique précédentes, le signal est collecté avec des fibres amovibles de 50 μm de diamètre de coeur ce qui représente une part de 1.7% du cercle plasmonique (cela équivaut à un angle de 6°).

Une autre approche théorique de la LDOS que l'on peut faire, pour clarifier encore ce concept, est d'utiliser le théorème de Fermi, en disant que l'intensité totale reçue $W(r)$ dépend de la LDOS totale $\rho(r)$:

$$W(r) \propto \mu^2 \rho(r), \quad (4.26)$$

avec μ le dipôle émetteur. Si l'on sonde seulement une partie des canaux k_i , la variation du signal mesuré correspond à la variation de la LDOS partielle $\rho(r, k_i)$:

$$W(r, k_i) \propto \mu^2 \rho(r, k_i). \quad (4.27)$$

4.4.2 Mise en évidence d'un point chaud pour une structure parabolique par mesure de LDOS plasmonique partielle

La structure la plus intéressante que nous avons observée dans cette configuration est la structure parabolique, présentée précédemment. En effet, nous avons vu que lorsque la pointe se situe au foyer de celle-ci, une grande partie des plasmons est réfléchi et envoyée dans la même direction. Les deux types de structures paraboliques que l'on a utilisés pour ces expériences sont des réseaux de 5 paraboles continues, comme précédemment, et de 5 paraboles discontinues (voir figures 4.19.a et b), dont les sillons sont formés par des points espacés de 600 nm. Un trou isolé, causé par le contact de la surface avec une pointe optique (un *crash*, en fait), est présent sous la structure discontinue (voir figure 4.19.b).

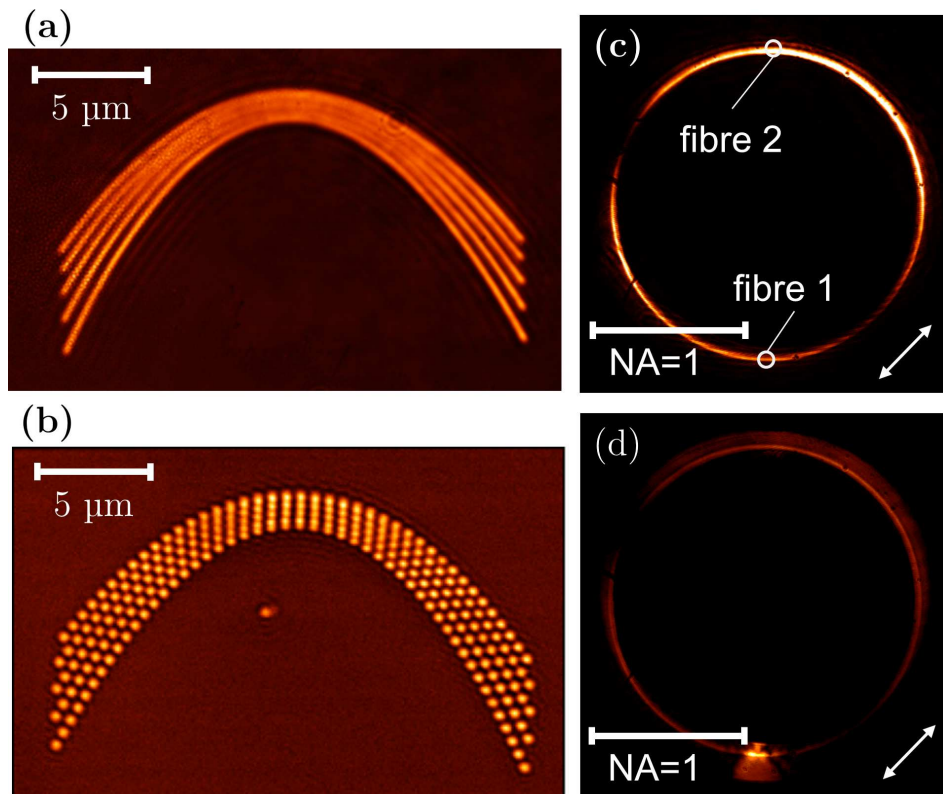


FIGURE 4.19 – (a-b) Balayage SNOM en champ proche avec une pointe à ouverture au dessus d'un réseau de cinq ellipses continues (a) et discontinues (b) gravées dans un film d'or de 50 nm sur substrat de verre. Un défaut (trou) est présent près de la structure (b). (c-d) Images CCD du plan de Fourier quand la pointe SNOM est loin de toute structure (c) et quand elle est au foyer de l'ellipse continue (d). Sur (c) sont indiquées les positions des fibres 1 et 2 pour la mesure de LDOS effectuée. La taille des cercles représente la taille relative des fibres de collection.

La pointe optique à ouverture utilisée montre une émission plasmonique dipolaire, comme on le voit sur la figure 4.19.c, qui représente le plan de Fourier filtré

lorsque la pointe est isolée de toute structure. La double flèche blanche représente l'orientation du dipôle horizontal. Quand la pointe est au foyer de la parabole 4.19.a, on obtient une collimation des plasmons vers le bas, comme on le voit sur le plan de Fourier figure 4.19.d. On place donc une fibre de collection sur le point du cercle plasmonique correspondant aux plasmons fuyant dans la direction $-y$, et une fibre à l'opposée, comme cela est schématisé figure 4.19.d.

Les LDOS plasmoniques partielles (LDOS-PP) sur les deux types de structures paraboliques sont montrées sur la figure 4.20. Les figures 4.20.a-b et 4.20.c-d correspondent aux paraboles continues et discontinues, respectivement, et la flèche blanche indique la direction des plasmons recueillis \mathbf{k}_A , correspondant à un placement précis des fibres de collection. Deux directions peuvent être sondées lors d'un même balayage puisqu'une lame séparatrice envoie le plan de Fourier sur deux fibres de collection amovibles reliées à deux APDs.

Les deux directions sondées montrent des comportements très différents. Les plasmons $-\mathbf{k}_y$, pour les deux structures, montrent un point chaud au niveau du foyer. Ceci est logique car le système réfléchit une grande partie des plasmons vers les y négatifs. On remarque également la présence d'un motif assez complexe de franges autour de ce foyer qui est dû aux interférences constructives ou destructives entre les plasmons incidents et réfléchis. En effet, la distance interfrange est d'environ $\lambda_{SPP}/2$. Les sillons ou les trous formant les paraboles ne sont pas visibles, donc l'intensité totale entre les plasmons excités et la lumière diffractée à grand angle lorsque la pointe est au dessus des structures est bien inférieure à l'intensité recueillie lorsque la pointe est au foyer. Cela montre le fort pouvoir réflecteur de la structure, et les motifs de tailles sub-longueur d'onde qui composent le motif au foyer montrent à quel point les paraboles sont précisément dessinées et gravées. Le dernier point à mettre en avant sur ces images est que l'on retrouve le caractère dipolaire de l'émetteur, car le motif montre deux lobes, situés dans la même direction que l'orientation du dipôle (voir plan de Fourier figure 4.19.c).

Les images de LDOS-PP pour le vecteur d'onde $+\mathbf{k}_y$ sont très différentes. Les sillons continus des paraboles sont bien visibles, car aucun phénomène ne prend le pas sur le signal créé lorsque la pointe est au dessus de ceux-ci. Pour les paraboles discontinues, les trous apparaissent au contraire sombres, ce qui semble indiquer que lorsque la pointe est juste au dessus d'un trou nanométrique, l'excitation des plasmons est altérée. Ceci est également visible sur le trou isolé. Ce trou montre d'ailleurs une sorte d'effet d'ombrage, de forme hyperbolique, qui est de nouveau un phénomène dû aux interférences entre plasmons incidents et réfléchis par le défaut. Le dernier point que l'on peut souligner est le fait que, sous la structure, l'intensité collectée paraît plus élevée que celle de la zone balayée au dessus des structures. On peut interpréter cela de la façon suivante : lorsque la pointe est située sur la partie basse, une partie des plasmons excités vers le haut sont diffractés par les trous. La diffraction se faisant notamment aux grands angles, la fibre de collection située à l'angle plasmon en reçoit une partie et cela augmente l'intensité totale recueillie. Le structure discontinue paraît alors moins efficace pour réfléchir les plasmons. Cette interprétation méritera d'être validée par des simulations.

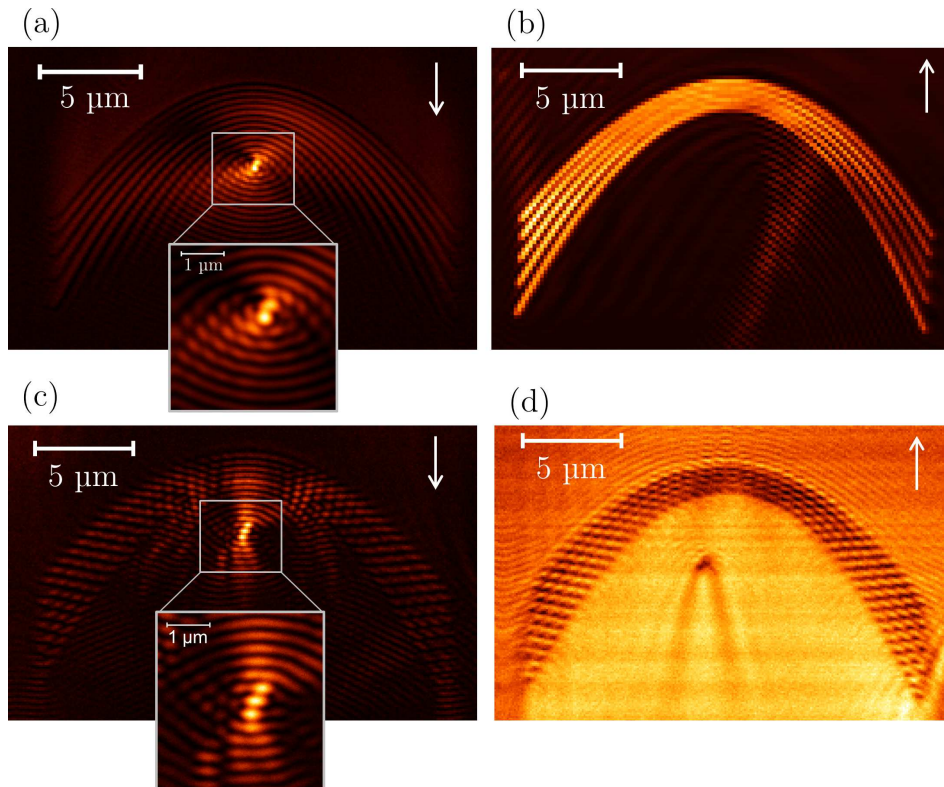


FIGURE 4.20 – Mesures de LDOS plasmonique partielle pour le réseau d’ellipses continues (a-b) et discontinues (c-d) de la figure 4.19. La flèche blanche indique la direction k_x sondée dans chaque cas. Les encarts des figures (a) et (c) représentent des agrandissements du point chaud au niveau du foyer.

4.4.3 Mesures de LDOS plasmonique sur diverses structures

La même expérience a été reproduite pour plusieurs structures : un couple de sillons droits espacés de $5 \mu\text{m}$ (figure 4.21.a), un anneau unique de $4.5 \mu\text{m}$ de diamètre (figure 4.21.b), et le réseau de 5 ellipses confocales déjà étudié (figures 4.21.c-d). Les résultats sont présentés sur la figure 4.21, où une flèche blanche montre dans chaque cas la direction dans laquelle sont collectés les plasmons. Un effet est constant sur toutes les images : le phénomène d’ombrage, caractérisé par une intensité très faible lorsque la pointe se situe du côté de la structure opposé à celui où sont détectés les plasmons. Ceci est dû au fait que les plasmons sont réfléchis en grande partie par la structure, ce qui diminue fortement le nombre de plasmons fuyant dans la direction sondée. Le phénomène est bien visible sur la partie droite pour le couple de sillons droits (figure 4.21.a) ou sur la partie haute dans le cas des ellipses (figure 4.21.c). Le sillon apparaît très brillant pour les sillons simples, contrairement aux autres structures. Cela est dû au fait que, pour les ellipses, et pour le cercle dans une moindre mesure, la courbure des réflecteurs crée un point où un maximum de plasmons sont réfléchis dans la direction mesurée. C’est ce phé-

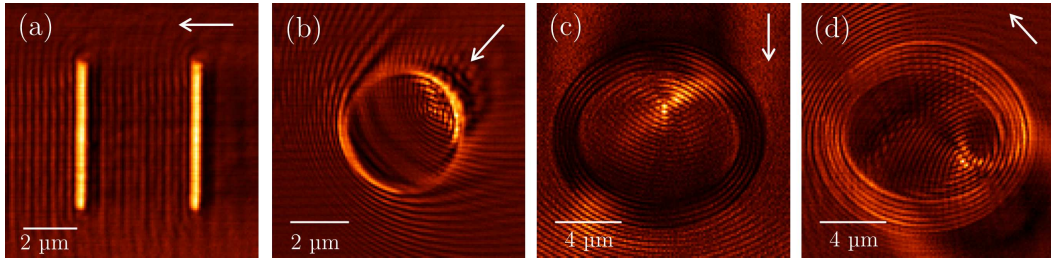


FIGURE 4.21 – Mesures de LDOS plasmonique partielle pour deux sillons (a), un cercle (b) et un réseau d'ellipses (c-d) gravés dans un film d'or de 50 nm. La flèche blanche indique la direction k_x sondée dans chaque cas.

nomène qui est recherché dans le cas de la parabole vu précédemment. Ceci est très intuitif géométriquement, et plus le miroir est courbé, plus ce point chaud se situera proche du miroir.

Ces mesures de LDOS-PP nous permettent de mesurer des caractéristiques insondables dans la configuration SNOM classique, puisque ne sont collectés ici que les plasmons émis dans une certaine direction.

Pour aller encore plus loin dans cette direction prometteuse, j'ai réalisé des mesures avec une sonde active, dans le domaine quantique.

4.4.4 LDOS plasmonique quantique

Après avoir accroché un ND contenant 18 centres NV, j'ai balayé cet émetteur au champ proche de la structure parabolique continue, en sondant les plasmons fuyant dans la direction de collimation des paraboles, par analogie avec la figure 4.20.a. Le résultat est montré sur la figure 4.22. La figure 4.22.a présente un balayage en SNOM classique (intensité du plan direct collectée) lorsque la pointe est à 500 nm de la surface. On peut voir le signal des NV diffracté dans la structure. La figure 4.22.b montre la courbe de corrélation de second ordre correspondant à l'émetteur utilisé (enregistrée sur le verre). Les plans de Fourier non filtrés lorsque la pointe est en dehors de la structure (figure 4.22.c) et au foyer de la structure (4.22.d) sont montrés.

On constate, comme pour la pointe à ouverture, mais avec un effet atténué, une zone brillante dans la direction $-k_y$ quand la pointe est au foyer, ce qui montre qu'une partie des plasmons excités par le ND sont bien réfléchis. Le signal étant beaucoup plus faible, et donc la mesure plus compliquée, j'ai placé les deux fibres au même endroit, où les plasmons sont collimatés par la structure, pour augmenter les chances d'obtenir un bon résultat. Les images obtenues sont montrées en figure 4.22.e-f. Sur les deux images, on retrouve ce point chaud au foyer des ellipses, l'image e étant plus contrastée que la f. On retrouve également de manière assez faible un motif d'interférences entre le foyer et les ellipses.

Pour aller plus loin dans le domaine quantique, il paraît nécessaire de réaliser des

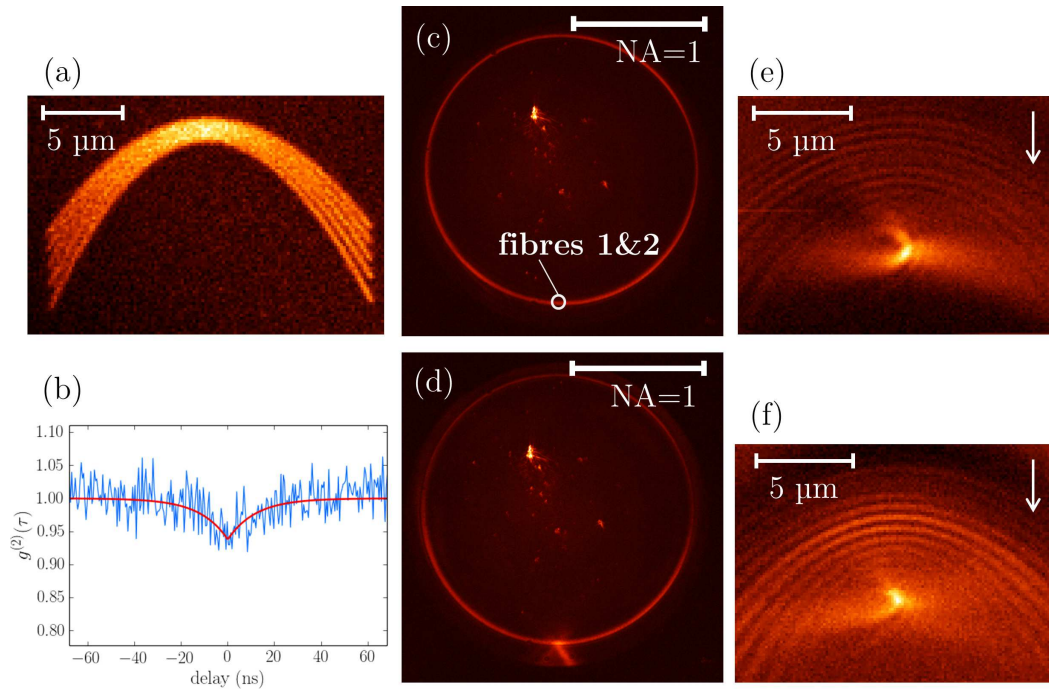


FIGURE 4.22 – Mesures de LDOS plasmonique partielle sur un réseau d’ellipses gravées dans un film d’or de 50 nm avec une sonde active contenant 18 centres NV. (a) Mesure SNOM dans le plan direct de la structure lorsque la pointe est à 500 nm de la surface. (b) Fonction de corrélation du second ordre du ND (enregistrée sur le verre) (c-d) Images CCD du plan de Fourier quand la pointe est loin de la structure (c) et au foyer des ellipses (d). La figure (c) indique le placement des fibres de collection pour la mesure de LDOS. (e-f) Mesures de LDOS plasmonique partielle enregistrées dans le plan de Fourier quand les fibres de collection sont situées comme indiqué en (c).

mesures supplémentaires. En combinant ces mesures de LDOS-PP aux mesures de corrélations spatio-temporelles présentées précédemment, on pourrait sonder l’évolution de la photo-dynamique des centres NV en fonction de leur position au sein de la structure et de la direction de mesure des plasmons. Cette méthode paraît donc être un formidable outil pour étudier à la fois la propagation des plasmons au sein d’une structure, mais également le couplage d’un émetteur quantique avec son environnement électromagnétique.

Conclusions et perspectives

La travail de ma thèse a consisté en l'étude conjointe des problématiques de plasmonique et d'optique quantique. Le lien unifiant ces deux domaines est l'utilisation expérimentale d'une sonde active quantique, constituée d'un ou plusieurs centres NV accrochés à l'apex d'une pointe optique, et l'utilisation d'un microscope optique en champ proche. Mes études ont donné des réponses mais ont aussi soulevé des questions, que ce soit au niveau de la dynamique du centre NV que du couplage des plasmons uniques avec des environnements métalliques structurés.

Concernant les centres NV, l'étude menée sur l'évolution de ses paramètres photo-physiques k_{ij} en fonction de la puissance d'excitation continue, à travers la fonction $g^{(2)}$, nous a appris notamment que le taux d'émission spontanée k_{21} pouvait varier avec la puissance excitatrice. Cela suppose donc l'existence de phénomènes sous-jacents et d'une réalité autrement plus complexe que le modèle à trois niveaux électroniques utilisé. Des mesures en excitations pulsées nous permettraient de compléter le modèle, et de le modifier si il le fallait.

Car en effet, connaître précisément le comportement des centres NV seuls, isolés de toute perturbation électromagnétique (mis à part le substrat sur lequel ils sont posés), est capital si l'on veut ensuite les étudier dans des environnements complexes. L'étude effectuée et le modèle à trois niveaux établi nous ont tout de même permis de faire ressortir un fait important lors du couplage de centres NV avec une surface d'argent : l'augmentation du taux d'émission spontanée lors du couplage est dû à la présence de la surface d'argent. Ensuite, le grand avantage de ce système est de pouvoir déplacer de manière très contrôlée cette source de photons uniques. De ce fait, on peut facilement imaginer balayer un centre NV au dessus de nanostructures métalliques en régime pulsé pour éliminer efficacement toute fluorescence parasite, et observer l'évolution de son temps de vie en fonction de sa position. Cela nous donnerait directement la LDOS photonique de la structure. Cela a été fait, entre autres, avec une nano-source classique balayant un nano-fil d'or [133].

Nous avons également vu que le processus d'imagerie de plasmons, lié à l'utilisation d'un objectif à grande ouverture numérique, était très sensible aux différences d'indices optiques qui peuvent être insérées dans la propagation du signal. La fuite et la diffraction des plasmons se faisant à très grands angles, il faut connaître précisément les éléments du système d'imagerie pour pouvoir interpréter les images enregistrées, et accorder du mieux possible les indices de réfraction. Il reste cependant beaucoup à apprendre dans les processus d'excitation et de diffraction des plasmons. En effet, certaines images enregistrées nous montrent des comportements encore inexpliqués, notamment lorsque la pointe optique excite des plasmons au dessus d'un sillon gravé dans le métal, comme montré sur l'image 4.23. En augmentant

notre compréhension expérimentale de l'imagerie et de la création des plasmons par une pointe optique, nous pourrions appréhender de nouveaux problèmes, et élargir le champ d'utilisation du système (voir par exemple l'annexe B).

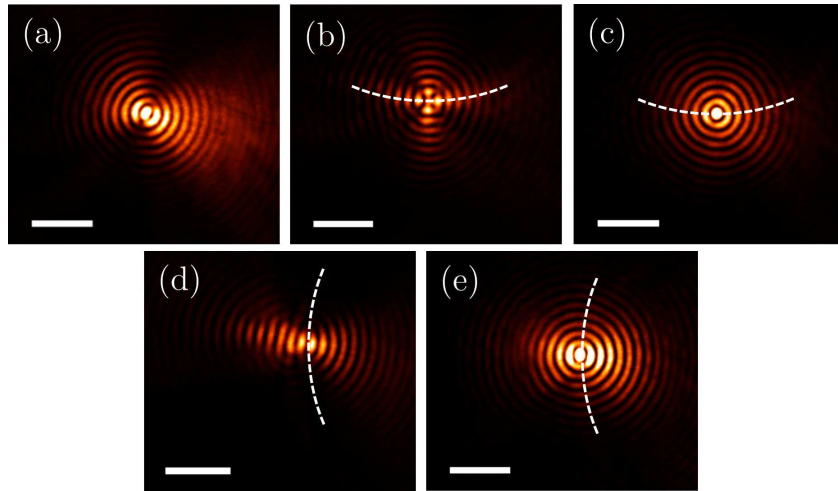


FIGURE 4.23 – Images CCD de plans directs filtrés de plasmons excités par une pointe à ouverture sur un film d'or de 50 nm. (a) la pointe est en champ proche, isolée de toute structure. (b-c) La pointe est en champ lointain (b) ou en champ proche (c) au dessus d'un sillon horizontal issu d'un anneau gravé dans le métal (ligne blanche pointillée). (d-e) La pointe est en champ lointain (d) ou en champ proche (e) au dessus d'un sillon vertical issu d'un anneau gravé dans le métal (ligne blanche pointillée). Les barres d'échelle représentent $2 \mu\text{m}$.

Le développement du montage corrélateur spatial, dans la continuité de la thèse de Oriane Mollet, s'est fait avec l'aide de Eleanor Kettleborough, Christophe Lardon et Camille Chartrand. Ce montage m'a permis de réaliser deux expériences très intéressantes. La première est une mesure des corrélations spatio-temporelles dans le plan de Fourier de plasmons excités par un ND contenant 10 centres NV sur un film fin d'argent. Cela a confirmé certaines attentes théoriques (le plasmon, comme le photon, a un caractère dualiste onde-particule), mais fait également office de preuve de principe. En améliorant le système, on peut imaginer diminuer le nombre de centres NV pour observer une certaine anisotropie de l'émission des plasmons (dans l'intensité ou les paramètres photo-physiques), ce qui conférerait une source d'information supplémentaire pour comprendre l'émission du centre NV et son couplage aux plasmons.

Le deuxième type de mesures, encore préliminaires, que j'ai pu réaliser avec ce système est l'imagerie de la LDOS plasmonique partielle. Elle permet de mettre en évidence, sur une surface de métal structurée, la manière dont les plasmons se propagent et interagissent avec l'environnement (réflexion, diffraction, etc..). Sur les

structures paraboliques, nous avons pu voir que la collimation des plasmons était très efficace. Des études sont en cours au laboratoire, opérées par les doctorants Quanbo Jiang et Aline Pham, pour adapter ces mesures à des structures chirales, de type spirales d'Archimède par exemple.

Une perspective intéressante serait de relier ces deux expériences pour réaliser des mesures de corrélation spatio-temporelles en différents endroits d'une structure gravée dans le métal. On pourrait alors rendre anisotrope la fluorescence émise par le ND et observer des différences (ou des similarités) en matière de durée de vie et d'efficacité quantique, selon l'endroit sondé dans le plan de Fourier. Il faudrait peut être, pour ce faire, travailler avec des films d'argent pour limiter la fluorescence parasite, et donc trouver une solution pour en passiver la surface et limiter l'oxydation sans altérer le couplage optique.

Démonstration de la formule du $g^{(2)}(\tau)$ pour N émetteurs quantiques incluant du bruit

La formule du $g^{(2)}$, pour un seul émetteur quantique, et se basant sur un modèle à 3 niveaux électroniques, peut être écrite de cette manière :

$$g_1^{(2)}(\tau) = 1 - \beta e^{-\gamma_1 \tau} + (\beta - 1)e^{-\gamma_2 \tau}, \quad (\text{A.1})$$

γ_1 , γ_2 et β , étant les paramètres variants à déterminer en ajustant une courbe de $g^{(2)}$.

La formule du $g^{(2)}$ plus générale, $g_N^{(2)}$, étant valable pour un système un N émetteurs, et fonction de $g_1^{(2)}$, est la suivante :

$$g_N^{(2)}(\tau) = \frac{\sum_i g_i^{(2)}(\tau) + \sum'_{i,j} g_i^{(1)}(\tau)(g_j^{(1)}(\tau))^* + N(N+1)}{N^2}. \quad (\text{A.2})$$

Le terme central du numérateur représente les effets de cohérence inter-émetteurs. Ces corrélations du premier ordre sont nulles au delà d'un temps très court, de l'ordre de quelques ps (pour les émetteurs que l'on étudie), donc peuvent être négligées. Puisque tous les émetteurs sont supposés être identiques, étant des systèmes quantiques élémentaires, la première somme est donc factorisable, et il reste alors :

$$g_N^{(2)}(\tau) = \frac{1}{N} g_1^{(2)}(\tau) + 1 - \frac{1}{N}. \quad (\text{A.3})$$

Et, lorsqu'on intègre l'équation A.1 dans celle-ci :

$$g_N^{(2)}(\tau) = 1 - (\beta e^{-\gamma_1 \tau} + (\beta - 1)e^{-\gamma_2 \tau}) * \frac{1}{N}. \quad (\text{A.4})$$

Finalement, la prise en compte du bruit est faite grace à cette équation :

$$g_{N+B}^{(2)}(\tau) = \rho^2 g_N^{(2)}(\tau) + 1 - \rho^2, \quad (\text{A.5})$$

avec $\rho = \frac{S}{S+B}$, le rapport signal sur bruit. En intégrant l'équation A.4 dans cette

dernière, on obtient finalement :

$$g_{N+B}^{(2)}(\tau) = 1 + (-\beta e^{-\gamma_1 \tau} + (\beta - 1)e^{-\gamma_2 \tau}) \frac{\rho^2}{N}. \quad (\text{A.6})$$

Finalement, on voit que le bruit et le nombre d'émetteur jouent le même rôle dans la fonction de corrélation du second ordre, soit de remonter la fonction à $\tau = 0$. De ce fait, en ajustant les courbes expérimentales, on peut remonter aux paramètres γ_1 , γ_2 et β , mais aussi au nombre de centres NV N . La figure A.1 montre l'évolution du dégroupement de photons avec le nombre d'émetteurs uniques.

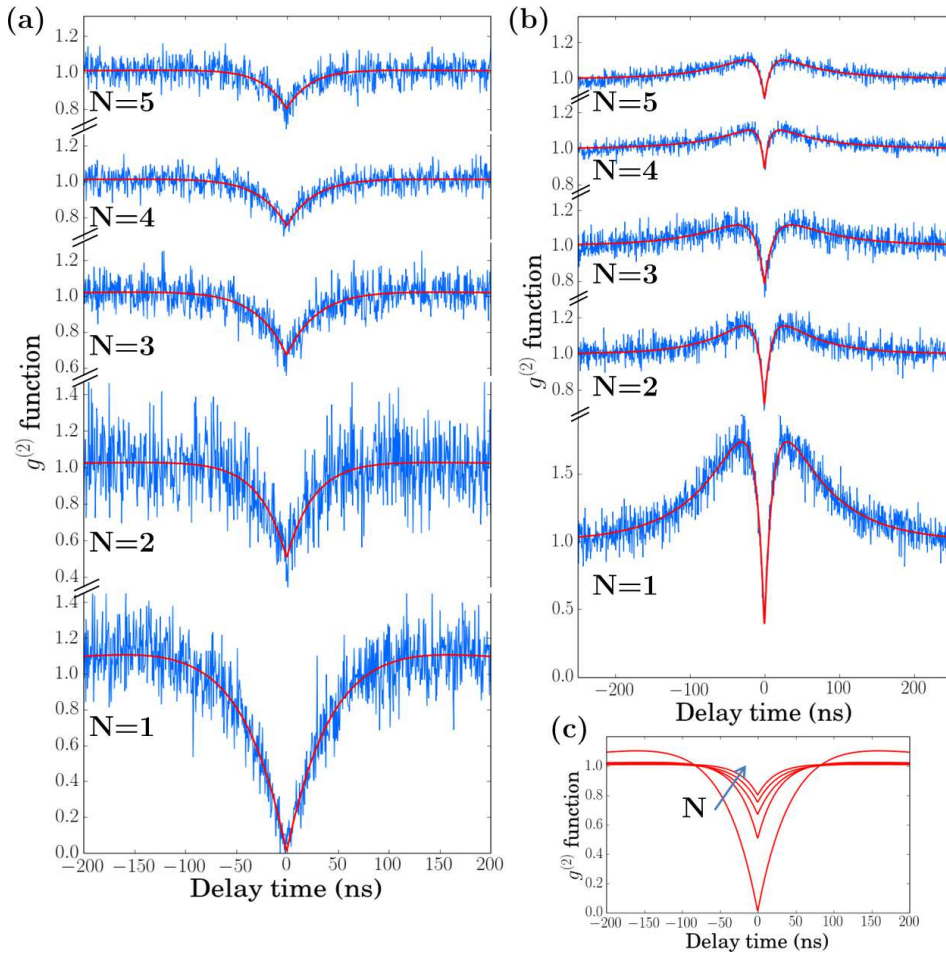


FIGURE A.1 – Fonctions de corrélation du second ordre pour différents NDs contenant de 1 à 5 centres NV. Les mêmes cinq NDs sont excités à basse puissance (a) et à haute puissance (b). Le graphique en (c) regroupe les 5 ajustements pour l'excitation à basse puissance.

La pointe à ouverture : dipôle vertical, dipôle horizontal ?

En général, une pointe optique métallisée avec une ouverture nanométrique à son apex agit comme une source dipolaire horizontale, dont l'orientation du dipôle (donc l'orientation des lobes d'émission des plasmons) dépend de la polarisation du laser incident. Cependant, nous avons vu un exemple dans le texte, la pointe peut parfois montrer une émission caractéristique du dipôle vertical, avec un forme annulaire et un minimum au centre du motif d'émission. J'ai donc étudié l'évolution du motif de LRM en changeant la direction de polarisation linéaire du signal excitateur entrant dans la fibre optique. Les résultats sont montrés sur la figure B.1, sous la forme des plans directs filtrés laissant voir seulement le signal plasmonique.

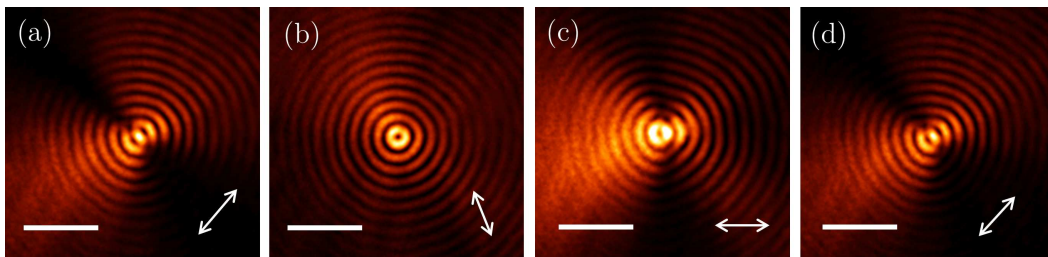


FIGURE B.1 – Images CCD d'une pointe à ouverture située à 30 nm d'un film d'or de 50 nm. Plans directs filtrés. Un polariseur et une lame demi-onde sont ajoutés avant l'injection du laser d'excitation dans la pointe optique. Pour chaque image, la polarisation incidente est indiquée par la double flèche blanche. Entre (a) et (d), la polarisation est tournée de 180°

On voit que, en position initiale (figure B.1.a), le motif paraît parfaitement horizontal. Lorsque la polarisation est tournée de 90° (figure B.1.b), l'émission devient radialement symétrique et laisse apparaître un minimum au centre. Le motif redevient dipolaire lorsque l'on atteint 180° (figure B.1.d). On voit, entre 90° et 180° (figure B.1.c), que l'émission a une forme intermédiaire entre ces deux régimes. Il faudrait réaliser une étude complète, répétée sur plusieurs pointe optique pour comprendre le phénomène, mais on peut proposer une explication.

Une pointe parfaite, sans défaut (protubérance, déformation), se comporte théoriquement comme un dipôle horizontal. Par contre, si l'ouverture n'est pas parfaitement circulaire, ou si l'apex contient un défaut, on peut présumer que cela peut

induire une composante verticale au dipôle. Il suffit que cette composante verticale "parasite" soit même très faible pour qu'elle prenne le pas sur la composante horizontale (un dipôle vertical se couple 13 fois plus efficacement aux plasmons qu'un dipôle horizontal [107]).

Ce n'est pour l'instant qu'une tentative d'interprétation. Cependant, si l'on arrivait à contrôler cet effet, nous serions en mesure de pouvoir utiliser facilement les deux types de dipôles avec une même pointe optique.

Bibliographie

- [1] D. Courjon and C. Bainier. *Le champ proche optique : Théorie et applications*. Springer Science & Business Media, 2001.
- [2] P. Bharadwaj, A. Bouhelier, and L. Novotny. Electrical excitation of surface plasmons. *Physical Review Letters*, 106(22) :226802, 2011.
- [3] A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift fur Physik*, 216 :398–410, 1968.
- [4] J. Homola. Present and future of surface plasmon resonance biosensors. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 377(3) :528–539, 2003.
- [5] Y. Fu, J. Zhang, and J. R. Lakowicz. Plasmon-Enhanced fluorescence from single fluorophores End-Linked to gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 132(16) :5540–5541, April 2010.
- [6] William L. Barnes, Alain Dereux, and Thomas W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(6950) :824–830, 2003.
- [7] Y. Fu, X. Hu, C. Lu, S. Yue, H. Yang, and Q. Gong. All-Optical logic gates based on nanoscale plasmonic slot waveguides. *Nano Letters*, 12(11) :5784–5790, 2012.
- [8] C. H. Bennett. Quantum cryptography using any two nonorthogonal states. *Physical Review Letters*, 68(21) :3121–3124, 1992.
- [9] Fu-Guo Deng, Hong-Yu Zhou, and Gui Lu Long. Bidirectional quantum secret sharing and secret splitting with polarized single photons. *Physics Letters A*, 337(4–6) :329–334, 2005.
- [10] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, 1972.
- [11] M. Berthel, O. Mollet, G. Dantelle, T. Gacoin, S. Huant, and A. Drezet. Photophysics of single nitrogen-vacancy centers in diamond nanocrystals. *Physical Review B*, 91(3), 2015.
- [12] J.H.N. Loubser and J.A. van Wyk. Electron spin resonance in the study of diamond. *Reports on Progress in Physics*, 41(8), 1978.
- [13] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, and J. Wrachtrup. Observation of coherent oscillation of a single nuclear spin and realization of a Two-Qubit conditional quantum gate. *Physical Review Letters*, 93(13), 2004.
- [14] Christian Huygens. *Traité de la lumière, où sont expliquées les causes de ce qui luy arrive dans la réflexion et dans la réfraction et particulièrement dans l'étrange réfraction du cristal d'Islande, avec un discours de la cause de la pesanteur*. 1690.
- [15] Isaac Newton. *Opticks or, a Treatise of the reflexions, refractions, inflexions and colours of light . Also two treatises of the species and magnitude of curvilinear figures*. 1704.
- [16] Thomas Young. The bakerian lecture : Experiments and calculations relative to physical optics. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 94 :1–16, 1804.
- [17] Augustin Fresnel. Premier mémoire sur la diffraction de la lumière, 1815.
- [18] J. Clerk Maxwell. A dynamical theory of the electromagnetic field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 155 :459–512, 1865.

- [19] Max Planck. On the law of the energy distribution in the normal spectrum. *Ann. Phys*, 4(553) :90, 1901.
- [20] Albert Einstein. On a heuristic point of view about the creation and conversion of light. *The Old Quantum Theory : The Commonwealth and International Library : Selected Readings in Physics*, page 91, 1905.
- [21] Louis De Broglie. *Recherches sur la théorie des Quanta*. Manuscrit de thèse, 1924.
- [22] Paul Dirac. *The Principles of Quantum Mechanics*. 1930.
- [23] Mario Bertolotti. *The History of the Laser*. IOP Publishing, 2004.
- [24] Roy J. Glauber. The quantum theory of optical coherence. *Physical Review*, 130(6) :2529–2539, 1963.
- [25] L. Mandel. Sub-Poissonian photon statistics in resonance fluorescence. *Optics Letters*, 4(7) :205, 1979.
- [26] Mark Fox. *Quantum Optics : An Introduction*. OUP Oxford, 2006.
- [27] A. L. Schawlow. Laser light. *Scientific American*, 1968.
- [28] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss. Correlation between photons in two coherent beams of light. *Nature*, 177(4497) :27–29, 1956.
- [29] R. Alléaume, F. Treussart, J.-M. Courty, and J.-F. Roch. Photon statistics characterization of a single-photon source. *New Journal of Physics*, 6(1) :85, 2004.
- [30] J. Peřina, V. Peřinová, and J. Kořoušek. On the relations of antibunching, sub-poissonian statistics and squeezing. *Optics Communications*, 49(3) :210–214, 1984.
- [31] S. Mallick. Measurement of the degree of coherence in nonmonochromatic light. *Applied Optics*, 8(12) :2501, 1969.
- [32] E. Jakeman, C. J. Oliver, E. R. Pike, M. Lax, and M. Zwanziger. The intensity fluctuation distribution of laser light. *Journal of Physics A : General Physics*, 3(6) :L52, 1970.
- [33] A.-L. Cauchy. *Oeuvres complètes d’Augustin Cauchy. Série 2, tome 3*. 1821.
- [34] E. Lifchitz and L.D. Landau. *Physique quantique. Tome 3, Mécanique quantique*. 1975.
- [35] B. L. Morgan and L. Mandel. Measurement of photon bunching in a thermal light beam. *Physical Review Letters*, 16(22) :1012–1015, 1966.
- [36] D. Stoler. Photon antibunching and possible ways to observe it. *Physical Review Letters*, 33(23) :1397–1400, 1974.
- [37] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier. Nonclassical radiation from diamond nanocrystals. *Physical Review A*, 64(6), 2001.
- [38] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss. A test of a new type of stellar interferometer on sirius. *Nature*, 178(4541) :1046–1048, 1956.
- [39] R. Hanbury Brown and Richard Q. Twiss. Interferometry of the intensity fluctuations in light. i. basic theory : the correlation between photons in coherent beams of radiation. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 242, page 300–324. The Royal Society, 1957.
- [40] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss. Interferometry of the intensity fluctuations in light II. an experimental test of the theory for partially coherent light. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 243, page 291–319. The Royal Society, 1958.

-
- [41] H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel. Photon antibunching in resonance fluorescence. *Physical Review Letters*, 39(11) :691, 1977.
- [42] Th Basché, W. E. Moerner, M. Orrit, and H. Talon. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Physical review letters*, 69(10) :1516, 1992.
- [43] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, and A. E. Wetsel. Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure. *Physical Review Letters*, 60(6) :535–537, 1988.
- [44] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny. Enhancement and quenching of Single-Molecule fluorescence. *Physical Review Letters*, 96(11) :113002, 2006.
- [45] J. N. Farahani, D. W. Pohl, H.-J. Eisler, and B. Hecht. Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna : A tunable superemitter. *Physical Review Letters*, 95(1) :17402, 2005.
- [46] A. Einstein. Zur quantentheorie der strahlung. *Physikalische Zeitschrift*, 18 :121–128, 1917.
- [47] A. S. Sanz, H. Han, and P. Brumer. Aspects of quantum coherence in the optical bloch equations. *The Journal of Chemical Physics*, 124(21) :214106, 2006. arXiv : quant-ph/0604082.
- [48] F. Diedrich and H. Walther. Nonclassical radiation of a single stored ion. *Physical Review Letters*, 58(3) :203–206, 1987.
- [49] B. Lounis and H. A. Bechtel. Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence. *Chemical Physics Letters*, 329(5-6) :399–404, 2000.
- [50] Christian Kurtsiefer, Sonja Mayer, Patrick Zarda, and Harald Weinfurter. Stable solid-state source of single photons. *Physical Review Letters*, 85(2) :290, 2000.
- [51] S. Mahamuni, Ali A. Khosravi, M. Kundu, A. Kshirsagar, A. Bedekar, D. B. Avasare, P. Singh, and S. K. Kulkarni. Thiophenol-capped ZnS quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 73(10) :5237–5240, 1993.
- [52] E.M. Wong and P.C. Searson. ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition. *Applied Physics Letters*, 74(20) :2939–2941, 1999.
- [53] B. O. Dabbousi, J. RodriguezViejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi. (CdSe)ZnS core-shell quantum dots : Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(46) :9463–9475, 1997.
- [54] Charles Santori, Matthew Pelton, Glenn Solomon, Yseulte Dale, and Yoshihisa Yamamoto. Triggered single photons from a quantum dot. *Physical Review Letters*, 86(8) :1502, 2001.
- [55] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto. Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature. *Nature*, 406(6799) :968–970, 2000.
- [56] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, and M. G. Bawendi. Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots. *Physical Review B*, 63(20) :205316, 2001.
- [57] F. Jelezko and J. Wrachtrup. Single defect centres in diamond : A review. *physica status solidi (a)*, 203(13) :3207–3225, 2006.

- [58] D.A. Redman, S. Brown, R..H. Sands, and S.C. Rand. Spin dynamics and electronic states of N-V centers in diamond by epr and 4-Wave-Mixing spectroscopy. *Physical Review Letters*, 67(24) :3420–3423, 1991.
- [59] Y. Sonnefraud, A. Cuche, O. Faklaris, J.-P. Boudou, T. Sauvage, J.-F. Roch, F. Treussart, and S. Huant. Diamond nanocrystals hosting single nitrogen-vacancy color centers sorted by photon-correlation near-field microscopy. *Optics Letters*, 33(6) :611–613, 2008.
- [60] A. M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond : A Data Handbook*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [61] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Grosshans, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Peruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, and J.-F. Roch. Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds. *Physical Review B*, 82(11), 2010.
- [62] P. Neumann, R. Kolesov, V. Jacques, J. Beck, J. Tisler, A. Batalov, Lachlan Rogers, N. B. Manson, G. Balasubramanian, F. Jelezko, and J. Wrachtrup. Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance. *New Journal of Physics*, 11(1) :013017, 2009.
- [63] J. A. Larsson and P. Delaney. Electronic structure of the nitrogen-vacancy center in diamond from first-principles theory. *Physical Review B*, 77(16) :165201, 2008.
- [64] C. Santori, P.E. Barclay, K.-M. C. Fu, and R.G. Beausoleil. Vertical distribution of nitrogen-vacancy centers in diamond formed by ion implantation and annealing. *Physical Review B*, 79(12) :125313, 2009.
- [65] S. Felton, A. M. Edmonds, M. E. Newton, P. M. Martineau, D. Fisher, D. J. Twitchen, and J. M. Baker. Hyperfine interaction in the ground state of the negatively charged nitrogen vacancy center in diamond. *Physical Review B*, 79(7) :075203, 2009.
- [66] N. B. Manson, J. P. Harrison, and M. J. Sellars. Nitrogen-vacancy center in diamond : Model of the electronic structure and associated dynamics. *Physical Review B*, 74(10), 2006.
- [67] A. Gali, E. Janzén, P. Deák, G. Kresse, and E. Kaxiras. Theory of Spin-Conserving excitation of the NV center in diamond. *Physical Review Letters*, 103(18) :186404, 2009.
- [68] C. Bainier, P. E. Barclay, K.-M. C. Fu, R. G. Beausoleil, S. Spillane, and M. Fisch. Nanophotonics for quantum optics using nitrogen-vacancy centers in diamond. *Nanotechnology*, 21(27) :274008, 2010.
- [69] G. D. Fuchs, G. Burkard, P. V. Klimov, and D. D. Awschalom. A quantum memory intrinsic to single nitrogen-vacancy centres in diamond. *Nature Physics*, 7(10) :789–793, 2011.
- [70] K. Y. Han, S. K. Kim, C. Eggeling, and S. W. Hell. Metastable dark states enable ground state depletion microscopy of nitrogen vacancy centers in diamond with diffraction-unlimited resolution. *Nano letters*, 10(8) :3199–3203, 2010.
- [71] Oriane Mollet. *Sondes actives en champ proche pour la plasmonique et la plasmonique quantique*. PhD thesis, Institut Néel, 2012.
- [72] Alexios Beveratos. *Realisation experimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colores individuels dans le diamant ; application a la cryptographie quantique*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2002.

-
- [73] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers. *Science*, 276(5321) :2012–2014, 1997.
- [74] Eva Rittweger, Kyu Young Han, Scott E. Irvine, Christian Eggeling, and Stefan W. Hell. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution. *Nature Photonics*, 3(3) :144–147, 2009.
- [75] T. Gaebel, M. Domhan, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, A. Greentree, S. Praver, E. Trajkov, P.R. Hemmer, and J. Wrachtrup. Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond. *Applied Physics B*, 82(2) :243–246, 2006.
- [76] N.B. Manson and J.P. Harrison. Photo-ionization of the nitrogen-vacancy center in diamond. *Diamond and Related Materials*, 14(10) :1705–1710, 2005.
- [77] H. Dürr and H. Bouas-Laurent. *Photochromism : Molecules and Systems*. Gulf Professional Publishing, 2003.
- [78] C. Bradac, T. Gaebel, N. Naidoo, M. J. Sellars, J. Twamley, L. J. Brown, A. S. Barnard, T. Plakhotnik, A. V. Zvyagin, and J. R. Rabeau. Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 5(5) :345–349, 2010.
- [79] B. Grotz, M. V. Hauf, M. Dankerl, B. Naydenov, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, and J. A. Garrido. Charge state manipulation of qubits in diamond. *Nature Communications*, 3 :729, 2012.
- [80] N. Jacobson. *Basic Algebra I : Second Edition*. Dover Publications, second edition edition, 2009.
- [81] Aurélien Cuche. *Sondes actives pour l’optique en champ proche à base de nanoparticules isolantes ou de nanodiamants fluorescents*. PhD thesis, Institut Néel, 2009.
- [82] A. Sommerfeld. Über die ausbreitung der wellen in der drahtlosen telegraphie. *Annalen der Physik*, 386(25) :1135–1153, 1926.
- [83] J. A. W. Zenneck. *Wireless telegraphy*. McGraw-Hill Book Company, inc., 1915.
- [84] K.A. Norton. The physical reality of space and surface waves in the radiation field of radio antennas. *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, 25(9) :1192–1202, 1937.
- [85] K.A. Norton. The propagation of radio waves over the surface of the earth and in the upper atmosphere. *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, 25(9) :1203–1236, 1937.
- [86] D. Pines and D. Bohm. A collective description of electron interactions : II. collective vs individual particle aspects of the interactions. *Physical Review*, 85(2) :338–353, 1952.
- [87] D. Bohm and D. Pines. A collective description of electron interactions : III. coulomb interactions in a degenerate electron gas. *Physical Review*, 92(3) :609–625, 1953.
- [88] R. H. Ritchie. Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical Review*, 106(5) :874–881, 1957.
- [89] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2 edition, 2012.
- [90] F. de Fornel. *Evanescant Waves : From Newtonian Optics to Atomic Optics*. Springer Science & Business Media, 2001.

- [91] J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Reports on Progress in Physics*, 70(1) :1, 2007.
- [92] A. Drezet, A. Hohenau, J.R. Krenn, M. Brun, and S. Huant. Surface plasmon mediated near-field imaging and optical addressing in nanoscience. *Micron*, 38(4) :427–437, 2007.
- [93] J. J. Burke, G. I. Stegeman, and T. Tamir. Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal films. *Physical Review B*, 33(8) :5186–5201, 1986.
- [94] H. Raether. Surface plasmons on smooth surfaces. In *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, number 111 in Springer Tracts in Modern Physics, pages 4–39. Springer Berlin Heidelberg, 1988.
- [95] A. Drezet, A. Hohenau, D. Koller, A. Stepanov, H. Ditlbacher, B. Steinberger, F.R. Aussenegg, A. Leitner, and J.R. Krenn. Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons. *Materials Science and Engineering : B*, 149(3) :220–229, 2008.
- [96] E. Kretschmann and H. Raether. Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 23(12) :2135–2136, 1968.
- [97] M. V. Bashevoy, F. Jonsson, A. V. Krasavin, N. I. Zheludev, Y. Chen, and M. I. Stockman. Generation of traveling surface plasmon waves by free-electron impact. *Nano letters*, 6(6) :1113–1115, 2006.
- [98] S. Cao, E. Le Moal, E. Boer-Duchemin, G. Dujardin, A. Drezet, and S. Huant. Cylindrical vector beams of light from an electrically excited plasmonic lens. *Applied Physics Letters*, 105(11) :111103, 2014.
- [99] B. Vohnsen and S. I. Bozhevolnyi. Characterization of Near-Field optical probes. *Applied Optics*, 38(9) :1792, 1999.
- [100] J. R. Krenn, W. Gotschy, D. Somitsch, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Investigation of localized surface plasmons with the photon scanning tunneling microscope. *Applied Physics A*, 61(5) :541–545, 1995.
- [101] J. R. Krenn, A. Dereux, J. C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J. P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F. R. Aussenegg, et al. Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles. *Physical Review Letters*, 82(12) :2590–2593, 1999.
- [102] A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park, and M. D. Lukin. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature*, 450(7168) :402–406, November 2007.
- [103] G. B. Airy. *On the Diffraction of an Object-glass with Circular Aperture*. Transactions of the cambridge philosophical society edition, 1834.
- [104] E. Abbe. Ueber einen neuen beleuchtungsapparat am mikroskop. *Archiv für mikroskopische Anatomie*, 9(1), 1873.
- [105] Olympus. Olympus microscopy resource center, anatomy of a microscope - numerical aperture and resolution. <http://www.olympusmicro.com/primer/anatomy/numaperture.html>, 2015.
- [106] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon press edition, 1970.
- [107] Martin Berthel, Quanbo Jiang, Camille Chartrand, Joel Bellessa, Serge Huant, Cyrilaque Genet, and Aurélien Drezet. Coherence and aberration effects in surface plasmon polariton imaging. *Physical Review E*, 92(3) :033202, 2015.

-
- [108] S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet, and E. Du-jardin. Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms. *Nature Materials*, 12(5) :426–432, 2013.
- [109] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters*, 44(7) :651–653, April 1984.
- [110] N. Chevalier, Y. Sonnefraud, J. F. Motte, S. Huant, and K. Karrai. Aperture-size-controlled optical fiber tips for high-resolution optical microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 77(6) :063704, 2006.
- [111] K. Karrai and R. D. Grober. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes. *Applied Physics Letters*, 66(14), 1995.
- [112] S. Kuehn, R. F. Loring, and J. A. Marohn. Dielectric fluctuations and the origins of noncontact friction. *Physical Review Letters*, 96(15) :156103, 2006.
- [113] A. I. Volokitin and B. N. J. Persson. Near-field radiative heat transfer and noncontact friction. *Reviews of Modern Physics*, 79(4) :1291–1329, 2007.
- [114] A. Siria, T. Barois, K. Vilella, S. Perisanu, A. Ayari, D. Guillot, S.T. Purcell, and P. Poncharal. Electron fluctuation induced resonance broadening in nano electromechanical systems : The origin of shear force in vacuum. *Nano Letters*, 12(7) :3551–3556, 2012.
- [115] S. Kühn, C. Hettich, C. Schmitt, J. P. Poizat, and V. Sandoghdar. Diamond colour centres as a nanoscopic light source for scanning near-field optical microscopy. *Journal of Microscopy*, 202(Pt 1) :2–6, 2001.
- [116] Aurélien Cuche, Aurélien Drezet, Yannick Sonnefraud, Orestis Faklaris, François Treussart, Jean-François Roch, and Serge Huant. Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip. *Optics express*, 17(22) :19969–19980, 2009.
- [117] A. Drezet, Y. Sonnefraud, A. Cuche, O. Mollet, M. Berthel, and S. Huant. Near-field microscopy with a scanning nitrogen-vacancy color center in a diamond nanocrystal : A brief review. *Micron*, 70 :55–63, 2015.
- [118] M. Berthel, S. Huant, and A. Drezet. Spatio-temporal second-order quantum correlations of surface plasmon polaritons. *Optics Letters*, 41(1) :37, 2016.
- [119] R. Marty, C. Girard, A. Arbouet, and G. Colas des Francs. Near-field coupling of a point-like dipolar source with a thin metallic film : Implication for STM plasmon excitations. *Chemical Physics Letters*, 532 :100–105, 2012.
- [120] A. Drezet and C. Genet. Imaging surface plasmons : From leaky waves to Far-Field radiation. *Physical Review Letters*, 110(21), 2013.
- [121] E. T. Whittaker. On an expression of the electromagnetic field due to electrons by means of two scalar potential functions. *Proceedings of the London Mathematical Society*, s2-1(1) :367–372, 1904.
- [122] O. Mollet, G. Bachelier, C. Genet, S. Huant, and A. Drezet. Plasmonic interferometry : Probing launching dipoles in scanning-probe plasmonics. *Journal of Applied Physics*, 115(9) :093105, 2014.
- [123] C. Sönnichsen, A. C. Duch, G. Steininger, M. Koch, G. Von Plessen, and J. Feldmann. Launching surface plasmons into nanoholes in metal films. *Applied Physics Letters*, 76(2) :140–142, 2000.
- [124] A. Drezet, A. Hohenau, A. L. Stepanov, H. Ditlbacher, B. Steinberger, N. Galler, F. R. Aussenegg, A. Leitner, and J. R. Krenn. How to erase surface plasmon fringes. *Applied Physics Letters*, 89(9) :091117, 2006.

- [125] A. Drezet, A. L. Stepanov, H. Ditlbacher, A. Hohenau, B. Steinberger, F. R. Aussenegg, A. Leitner, and J. R. Krenn. Surface plasmon propagation in an elliptical corral. *Applied Physics Letters*, 86(7) :074104, 2005.
- [126] O. Mollet, S. Huant, G. Dantelle, T. Gacoin, and A. Drezet. Quantum plasmonics : Second-order coherence of surface plasmons launched by quantum emitters into a metallic film. *Physical Review B*, 86(4), 2012.
- [127] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. *Science*, 262(5131) :218–220, 1993.
- [128] S. Crampin and O. R. Bryant. Fully three-dimensional scattering calculations of standing electron waves in quantum nanostructures : The importance of quasiparticle interactions. *Physical Review B*, 54(24), 1996.
- [129] R. Carminati, A. Cazé, D. Cao, F. Peragut, V. Krachmalnicoff, R. Pierrat, and Y. De Wilde. Electromagnetic density of states in complex plasmonic systems. *Surface Science Reports*, 70(1) :1–41, 2015.
- [130] G. Colas des Francs, C. Girard, J.-C. Weeber, C. Chicane, T. David, A. Dereux, and D. Peyrade. Optical analogy to electronic quantum corrals. *Physical Review Letters*, 86(21) :4950–4953, 2001.
- [131] V. Krachmalnicoff, D. Cao, A. Cazé, E. Castanié, R. Pierrat, N. Bardou, S. Collin, R. Carminati, and Y. De Wilde. Towards a full characterization of a plasmonic nanostructure with a fluorescent near-field probe. *Optics Express*, 21(9) :11536, 2013.
- [132] A. Bouhelier, Th. Huser, H. Tamaru, H.-J. Güntherodt, D. W. Pohl, Fadi I. Baida, and D. Van Labeke. Plasmon optics of structured silver films. *Physical Review B*, 63(15) :155404, 2001.
- [133] M. Frimmer, Y. Chen, and A. F. Koenderink. Scanning emitter lifetime imaging microscopy for spontaneous emission control. *Physical Review Letters*, 107(12) :123602, 2011.

Plasmonique classique et quantique sous pointe optique par microscopie en champ proche

À la surface d'un métal, la lumière visible peut se coupler avec les électrons libres pour engendrer une quasi-particule particulièrement intéressante, le plasmon-polariton de surface. Cet objet a pour propriété d'être évanescent dans les directions perpendiculaires à la surface, ce qui en fait un support idéal pour transporter l'information lumineuse à deux dimensions, et sur des échelles sub-longueur d'onde. S'il est excité par une source quantique, il conserve cet aspect quantique du signal, même si des millions d'électrons sont impliqués dans sa propagation.

Dans ce manuscrit, je présente les résultats expérimentaux et théoriques obtenus en plasmonique de surface durant mon doctorat. En associant l'utilisation de centres colorés azote-lacune (NV) dans les nanodiamants, qui sont des émetteurs de photons uniques, et d'un microscope optique en champ proche (SNOM), j'ai pu étudier de nombreuses propriétés du centre NV et des plasmons de surface dans les domaines classique et quantique.

Notamment, j'ai réalisé une étude complète de la photo-dynamique interne du centre NV, dans différents régimes d'excitation. De plus, j'ai étudié le mode d'imagerie des plasmons de surface qu'est la microscopie à fuites radiatives, en mettant en lumière certaines aberrations optiques pouvant survenir dans des conditions de désaccord d'indices optiques. J'ai ensuite effectué des mesures de corrélations spatio-temporelles de plasmons de surface excités par des centres NV, grâce à un système expérimental spécifique que j'ai mis en œuvre.

Enfin, je décris dans ce manuscrit les toutes premières études de l'interaction des plasmons avec différentes cavités elliptiques et paraboliques gravées dans le métal, qui ont mené notamment à des mesures de densité locales d'états (LDOS) plasmonique.

Classical and quantum plasmonics by near field optical microscopy

On a metal surface, visible light can couple with surface free electrons to form a very interesting quasi-particle, the surface plasmon-polariton. The main property of this object is to be evanescent in the directions perpendicular to the surface. This feature makes the plasmon ideally suited to transport electromagnetic information in two dimensions and on a sub-wavelength scale. If it is excited by a quantum source, it retains this quantum aspect of the signal, even if millions of electrons are involved in its propagation.

In this manuscript, I present the experimental and theoretical results obtained during my PhD in surface plasmonics. By combining the use of nitrogen vacancy (NV) color centers in nanodiamonds, which are single photon emitters, and of a scanning near field optical microscope (SNOM), I was able to study numerous properties of the NV center and surface plasmons, both in the classical and quantum regimes.

In particular, I have performed a complete study of the internal photo-dynamics of the NV center in different excitation regimes. Moreover, I have studied the leakage radiation microscopy, a dedicated imaging mode in plasmonics, by highlighting some optical aberrations that can arise in conditions of optical index mismatch. Furthermore, I have ran spatio-temporal correlation measurements on surface plasmons excited by NV centers with a specific experimental system I implemented.

Finally, I describe in the manuscript the very first studies of the interaction between plasmons and different elliptical and parabolic cavities milled in the metal. This has led to the measurements of the plasmonic local density of states.