



HAL
open science

Contrôle de l'émission dans des nanostructures plasmoniques : nanoantennes multimères et plasmons long-range.

Julien Paparone

► **To cite this version:**

Julien Paparone. Contrôle de l'émission dans des nanostructures plasmoniques : nanoantennes multimères et plasmons long-range.. Optique / photonique. Université Lyon 1 - Claude Bernard, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1178 . tel-01390498v2

HAL Id: tel-01390498

<https://theses.hal.science/tel-01390498v2>

Submitted on 23 Jan 2017 (v2), last revised 2 Feb 2017 (v3)

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

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



N° d'ordre NNT : 2016LYSE1178

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

École Doctorale ED52
Physique et d'Astrophysique
Soutenue publiquement le 05/10/2016, par :
Julien Paparone Fusillier

Contrôle de l'émission dans des nanostructures plasmoniques : nanoantennes multimères et plasmons long-range.

Devant le jury composé de :

Del Fatti Natalia, Professeur des universités, Université Lyon 1

Présidente

Adam Pierre-Michel, Professeur des universités, Univ. Tech. de Troyes
Coolen Laurent, Maître de conférences - HDR, Université Paris 5
Callard Ségolène, Professeur des universités, École Centrale Lyon
Felbacq Didier, Professeur des universités, Université Montpellier

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur

Bellessa Joel, Professeur des universités, Université Lyon 1
Laverdant Julien, Maître de Conférence, Université Lyon 1

Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

RÉSUMÉ

L'objet de cette thèse est le couplage entre des nanocristaux luminescents et des nanostructures métalliques. Ces structures présentent nombre d'intérêts dans un large panel d'applications de par l'apparition de modes de modes électromagnétiques de surface (dénommés plasmons) que l'on contrôle via la géométrie de ces structures. Dans cette thèse, j'étudie deux types de nanostructures métalliques différentes : les plasmons « long-range » et les nanoantennes plasmoniques.

Dans un premier temps je me suis intéressé à une géométrie qui couple deux plasmons propagatifs en deux modes hybrides au travers d'une fine couche de métal pour former des plasmons à forte longueur de propagation. En couplant des nanocristaux luminescents à ces modes, la répartition en énergie de l'émission dans les différents canaux de désexcitation disponibles a été étudiée. J'ai aussi montré que le métal pouvait augmenter leur taux d'émission spontanée d'un facteur 1,7. La contribution non négligeable des modes de guide conventionnels à l'émission dans ces structure a également été mise en évidence.

Dans un second temps, j'ai étudié la potentielle utilisation de nanoparticules métalliques comme nanoantennes pour exalter et rediriger l'émission spontanée. La structure sera composée d'un dimère métallique créant un « point chaud » placé à proximité d'un plot métallique permettant la redirection. Des calculs FDTD montrent qu'une géométrie en pilier permet à la fois des pertes faibles ($<10\%$), une forte augmentation de la cadence d'émission ($> \times 80$), une redirection de la lumière et ouvre la possibilité de multiplexage directif en longueur d'onde de l'information. Ces structures présentent l'avantage d'être compatibles avec les techniques modernes d'élaboration en couche mince. Des réalisations préliminaires ont alors été présentées.

ABSTRACT

The object of this thesis is the coupling between luminescent nanocrystals and metallic nanostructures. These structures show numerous interest in a large variety of applications thanks to the apparition of electromagnetic surface wave known as plasmons whose properties are tailored with the geometry of these structures. In this thesis, two types of geometry will be adressed : the long-range plasmons, and plasmonic nanoantennas.

In a first time, the study focuses on a geometry in which two propagative surface plasmons are coupled through a thin metal film ; creating a new type of plasmons with extended propagation lengths. By coupling the emission of nanocrystals in such a geometry, the energy repartition in the different desexcitation channels available has been adressed. The vicinity of the metal has also proved to increase the spontaneous decay rate up to 1.7. The non trivial contribution of conventional waveguide modes has also been demonstrated.

In a second time, the potential of using metallic nanoparticles in a pillar geometry as nanoantennas to enhance and redirect the spontaneous emission has been investigated. The structure is composed of a metallic dimer creating a hotspot on top of which another metallic nanoparticles has been placed. FDTD simulations has shown that this kind of geometry can lead to few loss ($<10\%$), a strong enhancement of the emission rate ($>x80$), a redirection of the emission and paves the way to wavelength multiplexing possibilities. Besides, these structures present the advantage to be compatible with modern thin film elaboration techniques. Preliminary realisations have then been introduced.

REMERCIEMENTS

There is an art, it says, or rather, a knack to flying. The knack lies in learning how to throw yourself at the ground and miss. Pick a nice day, [The Hitchhiker's Guide to the Galaxy] suggests, and try it. The first part is easy. All it requires is simply the ability to throw yourself forward with all your weight, and the willingness not to mind that it's going to hurt. That is, it's going to hurt if you fail to miss the ground. Most people fail to miss the ground, and if they are really trying properly, the likelihood is that they will fail to miss it fairly hard. Clearly, it is the second part, the missing, which presents the difficulties.

— Douglas ADAMS

Cette thèse a été la source d'enrichissements édifiants dans de nombreux domaines. Ces quatre ans d'interaction avec les membres du laboratoire m'ont beaucoup appris et ont fourni une expérience dont je ressors grandi.

Je souhaiterais remercier tout d'abord Julien Laverdant et Joel Bellessa pour m'avoir accueilli dans l'équipe en tant que stagiaire puis thésard et pour avoir littéralement partagé leur science avec moi. Cette expérience a été la source de nombreux enseignements, et pour cela ils ont toute ma gratitude. Leur présence et leur implication tout au long du projet ont été primordiaux, et rien n'aurait pu être accompli sans eux.

Un grand merci à Natalia Del Fatti pour avoir accepté de présider mon jury, à Pierre-Michel Adam et Laurent Coolen pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit, ainsi qu'à l'intégralité du jury pour s'être déplacé et avoir assisté à ma soutenance.

Je tiens ensuite à remercier les membres de l'équipe Matériaux et Nanostructures Photoniques avec qui le travail a été un plaisir. En particulier, je souhaiterais remercier Jean-Michel Benoit pour son dynamisme, sa bienveillance et son aide en tant que collègue de recherche mais également

d'enseignement, ainsi que Clémentine Simmonds et Stéphane Vignoli pour les conseils prodigués et la disponibilité et la gentillesse dont ils font montre au cours de mon passage dans l'équipe. Un grand merci à Sylvie Le Floch pour son aide, ainsi qu'à Rémi Fulcrand pour l'élaboration des antennes.

Mes collègues d'enseignement ont également mes amitiés, en particulier Corinne Augier, Stéphan Guy, Christophe Bonnet et Alexandre Tamion, avec qui j'ai eu un sincère plaisir à interagir.

Un laboratoire ne saurait fonctionner sans son personnel technique pour tenir la barre, et l'ILM ne fait pas exception. À ce titre, j'aimerais remercier Ruben Mascart, Fabio Rampoldi, Agnes Piednoir, Rémi Fulcrand, Fabien Toth et Clément Albin pour le temps passé à fournir une aide tant précieuse qu'efficace.

J'aimerais également remercier le personnel administratif de l'ILM pour son aide rapide et toujours amicale, en particulier Christelle Macheboeuf, Delphine Kervela et Aline Maitrias.

Bien évidemment, une thèse n'en serait pas une sans les collègues thésards, que je tiens à remercier également. En particulier Loic, Christophe, Anthony, Ghassan, Kakoli et Guillaume, pour les moments fléchettes-café du midi, leur gentillesse, et avoir supporté mes roulement de batterie intempetifs pendant trois ans. Je tiens aussi à souhaiter bonne chance à Samir et Kévin, fraîchement émoulus thésards, à qui échouera fatalement le flambeau <insérer citation dramatique ici>. Amaury, tu n'es bien évidemment pas laissé pour compte, ne serait-ce que pour tous ces moments passés à râler sur la déliquescence du monde moderne, discuter d'une structure aux dénominateurs plus improbables que leurs numérateurs, ou d'un nouveau compresseur, le tout en entretenant notre dépendance mutuelle à la caféine, au houblon, et/ou aux cacahuètes.

Je tiens à embrasser goulûment tous ceux qui ont été à mes côtés au long de ces quatre ans (et ça vaut pour les retardataires également!). Parmi lesquels figurent Les Gagne Deniers, pour leur soutien, leurs rires, leur bê-

tise crasse absolument nécessaire et les nombreuses nuits passées à refaire le monde à la lumière des torches avec hypocras et saucisson en rêvant d'hélicoptères chimériques. J'aimerais aussi chaleureusement remercier les membres de Lampray, pour tous ces moments IRC/IRL passés et à venir à s'engueuler/se réconcilier/faire du dougoudoum. L'écriture, la production, et maintenant la mise en scène de Récif Écho Rail font partie des aventures humaines les plus fortes auxquelles j'ai eu la chance de participer, et pour cela j'ai pour vous une gratitude et une affection immenses. Un gros bisous à la Fonderie enfin, pour leur gentillesse, leur accueil, et avoir fourni le meilleur endroit pour rédiger de Lyon.

Un grand merci également au CRCM de Lyon pour avoir participé à la tâche de me garder en vie jusque là... En espérant que ça dure !

Je salue également Alexandra, qui a rejoint les rivages blancs trop tôt pour assister à la soutenance, et dont l'absence a été fort remarquée ce jour-là.

Je souhaiterais remercier mon père, pour m'avoir communiqué son amour de la science et sa curiosité, ainsi que ma mère, pour son amour, son soutien et son support inconditionnels. Et bien sûr le reste de ma famille, en particulier ma sœur et ma grand-mère.

Enfin, pour finir, merci à Jeanne, ma compagne, pour sa présence, sa compréhension et son amour pendant les moments les plus difficiles, au cours desquels elle m'a porté à bout de bras. En attendant de te rendre la pareille le moment venu, je te dédie ces travaux.

Et merci bien entendu à tous ceux qui sont venus assister à la soutenance ce 5 Octobre 2016 !

TABLE DES MATIÈRES

i	OPTIQUE DU PLASMON	5
1	OPTIQUE DU PLASMON	7
	Introduction	7
1	Propriétés optiques des métaux	9
1.1	Modèle de Drude	9
1.2	Une limite du modèle : les contributions interbandes .	11
1.3	Cas de l'argent	12
2	Du plasmon au Long-Range	13
2.1	Contexte	13
2.2	Le Plasmon propagatif	15
2.3	Le plasmon Long-Range	19
2.4	Transmission d'un milieu stratifié	25
3	Le plasmon Localisé	29
3.1	Polarisabilité d'une nanoparticule métallique	29
3.2	Sections efficaces de diffusion et absorption	33
4	Couplage d'un émetteur à son environnement	33
4.1	Contexte : émission spontanée	33
4.2	Émission spontanée en espace libre	34
4.3	Effet Purcell	36
	Conclusion	38
ii	COUPLAGE AU PLASMON LONG-RANGE	41
2	ÉLABORATION ET OPTIMISATION D'UNE GÉOMÉTRIE LONG-RANGE	43
	Introduction	43
1	Description des échantillons	45
1.1	La couche d'accroche : le PDAC	45
1.2	Le PVA	46
1.3	Dépôt d'argent par pulvérisation cathodique	52

2	Optimisation numérique des paramètres d'élaboration	53
2.1	Influence de l'épaisseur d'argent	56
2.2	Optimisation du couplage	58
3	Les Nanocristaux luminescents	62
3.1	Contexte	63
3.2	Effets du confinement	65
3.3	Les dépôts	66
	Conclusion	68
3	COUPLAGE AU PLASMON LONG-RANGE	71
	Introduction	71
1	Techniques de couplage au plasmon	73
2	Présentation des montages optiques	74
2.1	Imagerie et détection	75
2.2	Couplage par prisme	78
2.3	Optique de Fourier	80
2.4	Reconstructions informatiques	83
2.5	Caractérisation temporelle	87
2.6	Montages finaux	89
3	Résultats expérimentaux	94
3.1	Modification du temps de vie des nanocristaux	94
3.2	Relation de Dispersion	99
3.3	Extraction de l'émission sélective en vecteur d'onde	101
3.4	Longueur de propagation	103
3.5	Comparaison des contributions	106
	Conclusion	108
iii	NANOANTENNES PLASMONIQUES	111
4	ANTENNES PLASMONIQUES ET PILIERS MULTIMÈRES	113
	Introduction	113
1	Des antennes et des plasmons	115
2	Contexte des simulations	119
2.1	Les éléments finis	119
2.2	La FDTD	120
2.3	Modèle de Drude-Lorentz	124

2.4	Démarche globale	126
3	Résultats Théoriques	129
3.1	Piliers dimères dans le vide	129
3.2	Redirection de l'émission par un cylindre	134
3.3	Pilier trimères dans le vide	139
3.4	Piliers sur un substrat	147
	Conclusion	153
5	ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANOANTENNES PLAS-	
	MONIQUES	155
	Introduction	155
1	Principe d'élaboration	157
1.1	Dépôt de métal par évaporation thermique	157
1.2	Polymères et émetteurs	158
1.3	Dip-coating et sol-gel	159
1.4	Gravure par faisceau d'ions focalisés	160
2	Premières élaborations	162
2.1	Recette	162
2.2	Gravure au FIB	163
2.3	Fabrication d'antennes	164
3	Premières observations optiques	166
3.1	Champ Sombre : Principe	166
3.2	Montage optique	167
3.3	Taille d'excitation	169
3.4	Premières mesures	170
	Conclusion	172
A	UN CODE EN MEEP	179
B	TRACÉ DU DIAGRAMME DE RAYONNEMENT VIA MATLAB	183
C	DÉGROUPEMENT DE PHOTONS	189
	BIBLIOGRAPHIE	191

INTRODUCTION

Les plasmons de surface se forment à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ils consistent en des ondes supportées par le champ électromagnétique associées à des oscillations cohérentes d'électrons du métal. Leur forte localisation spatiale les rend extrêmement sensibles à des paramètres tels que la composition chimique ou la géométrie de l'interface considérée.

Largement étudiés dans la fin des années 60 [1], ils ont suscité un regain d'intérêt grâce à l'émergence de la nanostructuration qui a permis d'élaborer des dispositifs dont les dimensions sont de l'ordre de celles auxquelles ces derniers sont sensibles. Il est ainsi possible de trouver leur utilisation dans des domaines variés, parmi lesquels on pourra citer le confinement et l'optoélectronique sub-longueur d'onde [2, 3, 4], l'amélioration de dispositifs photovoltaïques [5] ou encore la détection de phénomènes chimiques[6] et biologiques [7, 8, 9].

Cette thèse s'est basée sur deux axes de la plasmonique : la propagation et les nanoantennes. Dans un premier cas, nous nous sommes intéressés au couplage de nanocristaux à des plasmons présentant une grande longueur de propagation (long-range). En effet, cette grandeur, souvent de l'ordre du micromètre aux longueurs d'onde visible/proche infrarouge[10], est une limite pour l'exploitation des plasmons. Nous avons étudié un mode né de l'hybridation de deux plasmons au sein d'une couche de métal. Ce dernier, plus étendu dans le diélectrique, est moins sensible aux pertes du métal[11], ce qui lui confère des propriétés de propagation accrues. Ce mode a été largement étudié depuis les années 80 [12, 13, 14] de nombreuses façons, mais jamais à notre connaissance à l'aide de nanocristaux. La présente thèse se proposera d'étudier certains aspects du couplage entre nanocristaux et plasmons long-range.

Les nanocristaux présentent par ailleurs de nombreux intérêts. Déjà utilisés comme marqueurs en biologie, ils peuvent aussi être exploités en tant

qu'émetteurs de photons uniques dans des dispositifs d'information quantique. Une collection efficace de leur émission est alors nécessaire. Pour exalter et surtout rediriger cette émission, l'usage de nanoantennes est une des voies les plus explorées; le domaine des nanoantennes ayant en effet déjà fourni de nombreuses réalisations[15, 16, 17, 18, 19]. Néanmoins, des problèmes importants subsistent. Premièrement, ces dernières, intégrant un métal dans leur élaboration, subissent les pertes inhérentes à ce métal, ce qui nuit à l'efficacité d'extraction. Une seconde difficulté vient de la position de l'émetteur. En effet, ces antennes reposent sur un fort confinement du champ électromagnétique, ce qui entraîne une très petite taille de zone active. La position de l'émetteur devient alors critique. Nous avons proposé une configuration basée sur un empilement de piliers conçue de sorte à ce que les paramètres géométriques clés pour la localisation de l'émetteur puissent être contrôlés facilement en utilisant des procédés d'élaboration standards et ce tout en limitant les pertes (de l'ordre de 10 %).

Dans le [chapitre 1](#), on décrira le cadre théorique dans lequel cette thèse s'inscrira. Après une présentation du modèle de Drude, on fera émerger des équations de Maxwell des solutions particulières aux interfaces : les plasmons propagatifs et localisés. Le calcul de réflectivité par matrice de transfert sera alors introduit. Enfin, une courte introduction au couplage faible et à l'effet Purcell sera faite.

La seconde partie de cette thèse s'intéressera au couplage entre un émetteur et le plasmon "long-range", issu de l'hybridation de deux plasmons propagatifs au travers d'une fine épaisseur de métal.

Dans le [chapitre 2](#), l'élaboration de dispositifs permettant l'observation du plasmon long-range ainsi que l'optimisation par calculs de matrices de transfert des divers paramètres géométriques seront présentés. Les émetteurs fluorescents dont le couplage sera utilisé, des nanocristaux luminescents, seront aussi introduits.

Le [chapitre 3](#) sera centré sur la mise en place de deux dispositifs de caractérisation et la mise en évidence expérimentale du couplage de nanocristaux au long-range. Le premier montage, basé sur la microscopie à mode de

fuite, permettra d'observer la relation de dispersion des modes présents sur l'échantillon, puis d'extraire la fluorescence de nanocristaux de manière sélective en vecteur d'onde, ce qui nous permettra de mesurer la longueur de propagation de chaque mode isolé séparément. Le second montage consistera en un bâti de caractérisation temporelle dont le but sera d'observer une exaltation de l'émission de nanocristaux en présence du long-range par une mesure de durée de vie. Une analyse qualitative sur le couplage relatif au long-range et aux modes guidés conclura ce chapitre.

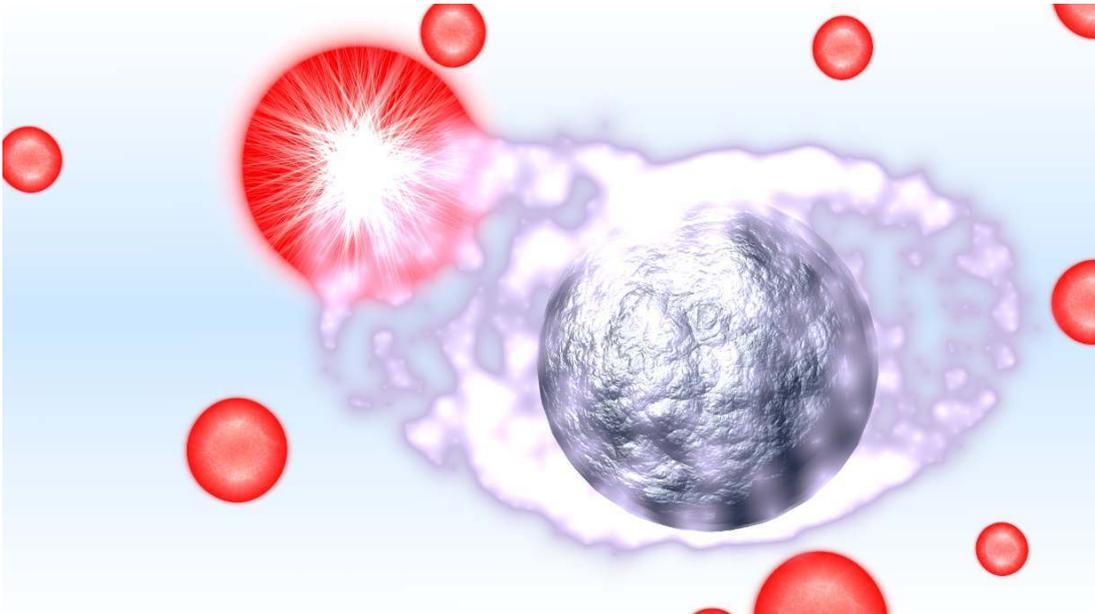
La dernière partie de cette thèse s'intéressera à l'exaltation et à la redirection de l'émission d'une source lumineuse incluse dans une nanostructure métallique dont la géométrie sera une superposition de piliers nanométriques.

Dans le [chapitre 4](#), on introduira les calculs FDTD qui nous ont permis d'étudier l'influence de chaque paramètre géométriques dans des antennes à deux puis trois nanopiliers métalliques sur le facteur de Purcell, l'efficacité d'extraction et le diagramme de rayonnement de la structure. Des géométries optimisées selon ces paramètres seront proposées.

Le [chapitre 5](#) enfin présentera les premières élaborations d'antennes réalisées ainsi que le montage optique mis en place pour leur caractérisation. Ces résultats, préliminaires, feront apparaître les points clés de l'élaboration et de la caractérisation de tels dispositifs. Des perspectives seront alors présentées.

Première partie

OPTIQUE DU PLASMON



OPTIQUE DU PLASMON

Introduction	7
1 Propriétés optiques des métaux	9
1.1 Modèle de Drude	9
1.2 Une limite du modèle : les contributions interbandes	11
1.3 Cas de l'argent	12
2 Du plasmon au Long-Range	13
2.1 Contexte	13
2.2 Le Plasmon propagatif	15
2.3 Le plasmon Long-Range	19
2.4 Transmission d'un milieu stratifié	25
3 Le plasmon Localisé	29
3.1 Polarizabilité d'une nanoparticule métallique	29
3.2 Sections efficaces de diffusion et absorption	33
4 Couplage d'un émetteur à son environnement	33
4.1 Contexte : émission spontanée	33
4.2 Émission spontanée en espace libre	34
4.3 Effet Purcell	36
Conclusion	38

INTRODUCTION

Ce chapitre a pour objet l'introduction de certains outils théoriques employés tout au long de cette thèse. Il sera en premier lieu question du modèle de Drude, par lequel le comportement électronique peut être approché. Dans ce contexte, il est possible de faire émerger des équations de Maxwell le plasmon propagatif. Ce dernier est une onde présente à l'interface entre un métal et un diélectrique dont une particularité est d'être

évanescence selon la normale à cette interface. Une géométrie particulière permet de coupler deux plasmons identiques pour aboutir à deux modes hybrides. L'un d'eux, le plasmon long-range, sera alors présenté.

Lorsqu'une particule métallique possède une taille inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente, une autre oscillation cohérente des électrons apparaît : le plasmon localisé. Celui-ci sera également introduit.

Des émetteurs de lumière (tels que des molécules fluorescentes ou des nanocristaux) peuvent voir leurs propriétés d'émission altérées lors du couplage à un environnement électromagnétique différent de l'espace libre. Lorsque le contexte le permet, ils peuvent alors se coupler à des modes de type plasmonique. La dernière partie de ce chapitre s'attachera à présenter le régime de couplage faible, et une de ses conséquences : l'effet Purcell.

1 PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES MÉTAUX

1.1 *Modèle de Drude*

Le comportement optique d'un métal noble¹ peut être expliqué en première approximation par le modèle de Drude. Dans ce dernier, on considère les électrons des couches supérieures comme un gaz de particules libres en interaction faible avec le réseau cristallin.

En préambule, on supposera que notre système est non magnétique (permittivité relative unitaire), sans densité de courant ni accumulation de charge. Donnons nous les outils suivants :

Le vecteur champ électrique \vec{E} exprime la force électrique subie par une particule chargée dans le vide.

Le vecteur polarisation électrique \vec{P} rend compte de l'inhomogénéité locale des charges dans le milieu, et de manière plus générale de l'influence de l'environnement local sur leur comportement électrique². En posant \vec{x} la distance entre les barycentres de charge, e la valeur d'une charge locale et n le nombre de charges, on peut alors définir :

$$\vec{P} = ne\vec{x} \quad (1.1)$$

Le vecteur induction électrique \vec{D} , qui rend compte de l'environnement électrique réel en intégrant les contributions des deux vecteurs sus-cités.

Ces champs sont liés par les équations constitutives suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \\ \vec{P} &= \epsilon_0 \chi \vec{E} \\ \vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \end{aligned}$$

1. Tel que l'or, l'argent, le platine...

2. La non-accumulation de charge supposée assure en effet la présence d'autant de charges négatives que positives au niveau global, d'où la nécessité de définir une quantité d'influence locale.

où ϵ_0 et ϵ_r correspondent respectivement aux permittivités diélectriques du vide et du matériau, et χ est la susceptibilité du matériau.

Des équations précédentes, il vient :

$$\vec{D} = \epsilon_0(1 + \chi)\vec{E}$$

D'où :

$$\epsilon_r = 1 + \chi$$

Dans le modèle de Drude, les électrons libres du métal sont considérés comme des particules de charge $-e$ et de masse m soumises à un frottement fluide correspondant aux collisions inter-électroniques de taux γ . Pour un métal, dans les longueurs d'onde visibles, on a $\gamma \sim 10^{14}\text{Hz}$.

Appliquer les équations du mouvement newtonien dans un tel modèle aboutit à l'équation différentielle suivante :

$$m\vec{x}'' + \gamma\vec{x}' = -e\vec{E} \quad (1.2)$$

Considérons un champ harmonique appliqué à ce système $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ où i correspond à la constante complexe racine du polynôme $X^2 + 1$.

La résolution de l'équation 1.2 en régime permanent aboutit alors à exprimer la position x de l'électron en fonction du temps t :

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m\omega(\omega + i\gamma)}\vec{E}(t) \quad (1.3)$$

En injectant cette expression dans 1.1, il vient :

$$\vec{P}(t) = -\frac{ne^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega(\omega + i\gamma)}\vec{E}(t) \quad (1.4)$$

Soit d'après 1.1

$$\epsilon_r = 1 - \frac{ne^2}{m\epsilon_0} \cdot \frac{1}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.5)$$

On définit alors la pulsation plasma :

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0}$$

On obtient alors :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right) \vec{E}$$

En séparant les termes de partie réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de l'équation 1.5, on a alors :

$$\epsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}$$

Remarque : Il apparaît ici que la permittivité diélectrique d'un matériau va directement être liée à sa réponse optique. En effet, ϵ'' est associée à l'amplitude du champ et va donc caractériser les pertes au sein du matériau tandis que ϵ' y conditionnera la propagation d'ondes électromagnétiques. Ce lien sera encore plus explicite lors de l'écriture de l'équation de Maxwell-Gauss 1.6 page 14. L'intérêt de l'utilisation d'un métal noble, au cours de notre étude, réside dans le fait qu'aux longueurs d'ondes optiques on a $\epsilon' < 0$ et $\epsilon'' > 0$.

1.2 Une limite du modèle : les contributions interbandes

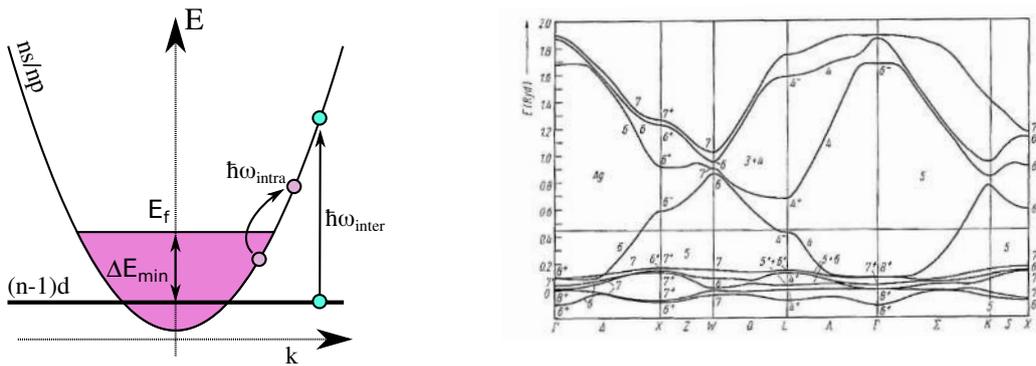


FIGURE 1.1 – Structures de bande de l'argent. a) Principe. b) Cas réel. Source : [20]

Le modèle de Drude présuppose que les électrons sont des particules d'un gaz chargé soumis aux frottements fluides. Il ne tient donc pas compte de la structure de bande électronique du matériau considéré. En effet, en

s'intéressant aux électrons des couches supérieures, il apparaît que si les électrons des couches de type s et p présentent une dispersion en énergie parabolique, ceux des couches de type d peuvent s'en échapper pour remplir une couche si un photon fournit une énergie supérieure à ΔE_{\min} comme on peut le voir dans le schéma [figure 1.1](#). Cette énergie correspond à la transition entre une couche d et le premier état disponible (niveau de Fermi). Sur cette figure, à gauche, un schéma de principe illustre les deux dernières couches électroniques. On séparera les transitions intra-(prises en compte dans le modèle de Drude) et inter-bandes (contribution ajoutée). À droite, on voit la structure de bande de l'argent prise suivant les axes de symétrie du cristal. On constate une concordance du modèle et de la théorie dans une gamme restreinte autour de $k = 0$.

Dans notre cas, cela voudra dire que le modèle de Drude doit subir des corrections dans la définition de la constante diélectrique $\epsilon_m(\omega)$ au delà d'une certaine pulsation correspondant à ΔE_{\min} . Pour pallier ce problème, on considère que la constante diélectrique de notre matériau peut s'écrire comme :

$$\epsilon_r = \epsilon_{\text{Drude}} + \epsilon_b$$

où ϵ_b correspond aux contributions inter-bandes du matériau.

1.3 Cas de l'argent

En fonction des outils disponibles, différentes approches peuvent être envisagées pour rendre compte de la constante diélectrique des matériaux utilisés, dans notre cas, l'argent. Les calculs présentés dans ce chapitre reposent sur l'approximation que la constante diélectrique des métaux étudiés peut s'exprimer dans notre gamme d'étude par un développement limité en longueur d'onde λ dont les coefficients sont extraits de résultats expérimentaux présents dans la littérature.

On supposera donc que la fonction diélectrique sera de la forme :

$$\epsilon'(\lambda) = \sum_{i=0}^4 a_i \lambda^i \quad \text{et} \quad \epsilon''(\lambda) = \sum_{i=0}^4 b_i \lambda^i$$

Une autre approche, dite de Drude Lorentz, sera proposée au [chapitre 4](#).

i	α_i
0	-14,46336
1	0,13725
2	-3,9114510 ⁻⁴
3	3,3107810 ⁻⁷
4	-1,1301210 ⁻¹⁰

i	b_i
0	2,80407
1	-0,01862
2	4,7323310 ⁻⁵
3	-4,9374510 ⁻⁸
4	1,8327410 ⁻¹¹

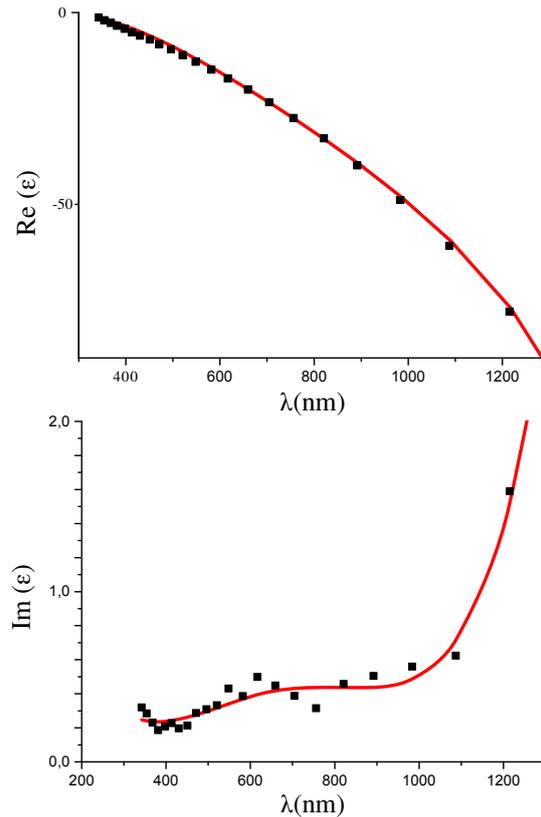


FIGURE 1.2 – Confrontation entre les valeurs expérimentales de Johnson et Christie [21] et le développement limité des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique de l'argent.

On trouve [figure 1.2](#) le développement limité de la constante diélectrique de l'argent confronté avec les valeurs expérimentales de Johnson et Christie [21].

2 DU PLASMON AU LONG-RANGE

2.1 Contexte

Les équations de Maxwell permettent la propagation d'une onde de surface à l'interface d'un diélectrique et d'un métal considéré dans le modèle de Drude. Cette onde est donc physiquement associée aux oscillations des électrons libres du métal.

En supposant que l'on se trouve dans un milieu isotrope non magnétique sans accumulation de charge ni densité de courant, les équations de Maxwell décrivant le champ électromagnétique s'écrivent :

$$\operatorname{div}(\vec{D}) = 0 \quad (1.6) \quad \operatorname{div}(\vec{B}) = 0 \quad (1.8)$$

$$\operatorname{rot}(\vec{E}) = -\partial_t \vec{B} \quad (1.7) \quad \operatorname{rot}(\vec{H}) = \partial_t \vec{D} \quad (1.9)$$

En combinant les équations précédentes il vient :

$$\Delta \vec{E} - \frac{\epsilon_r}{c_0^2} \cdot \partial_t^2 \vec{E} = 0$$

avec $c_0 = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ la célérité de la lumière dans le vide.

La linéarité des équations 1.6 à 1.9 nous permet [22] de nous placer dans l'hypothèse harmonique, dans laquelle le champ électrique est défini comme une somme d'ondes planes. Considérer un milieu stratifié selon l'axe (Oz) et une onde se propageant selon (Ox) conditionne le champ électrique sous la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(z) e^{-ik_x x} \cdot e^{i\omega t} \quad (1.10)$$

Ce qui implique l'équation de Helmholtz :

$$\partial_z^2 \vec{E} + (\epsilon_r k_0^2 - k_x^2) \vec{E} = \vec{0}$$

Expliciter les équations de Maxwell-Faraday 1.7 et Maxwell-Ampère 1.9 permet de faire émerger deux ensembles découplés d'équations :

Le mode Transverse Électrique (TE) dans lequel les quantités H_x , H_z et E_y sont liées.

Le mode Transverse Magnétique (TM) dans lequel les quantités E_x , E_z et H_y sont liées.

L'équation de Helmholtz 2.1 dans les cas TE et TM pourra s'écrire sous la forme :

$$\partial_t^2 \Phi + (\epsilon_r k_0^2 - k_x^2) \Phi = \vec{0}$$

avec $\Phi = E_y$ en TE et $\Phi = H_y$ en TM.

2.2 Le Plasmon propagatif

Le plasmon consiste en une onde de surface présente à l'interface entre un métal et un diélectrique. Il s'agit d'une solution particulière des équations de Maxwell dans le modèle de Drude. Il est donc associé aux oscillations cohérentes du plasma d'électrons présent à la surface du métal. Les conditions de passage permettent de faire apparaître des paramètres clés dans l'étude de sa propagation.



FIGURE 1.3 – Interface métal/diélectrique considérée dans le cas du plasmon propagatif.

Nous nous intéressons à un mode propagatif selon (Ox) et évanescents selon (Oz) soit de la forme :

$$\Phi^{(d)}(x, z) = A_d e^{-ik_x x} e^{-\alpha_d z} \text{ dans le diélectrique.} \quad (1.11)$$

$$\Phi^{(m)}(x, z) = A_m e^{-i\beta x} e^{\alpha_m z} \text{ dans le métal.} \quad (1.12)$$

où les constantes $\alpha_{d,m}$ définies comme réelles et positives représentent respectivement le facteur d'atténuation dans le diélectrique et le métal . et la constante k_x définie comme complexe rend compte de la propagation de l'onde.

Remarquons qu'exprimer termes à termes les équations de Maxwell-Ampère 1.9 et Maxwell-Faraday 1.7 mène (entre autres) aux relations :

$$H_x = \frac{i}{\omega\mu_0} \partial_z E_y \quad \text{et} \quad E_x = \frac{1}{i\omega\epsilon_0\epsilon_r} \partial_z H_y \quad (1.13)$$

La continuité de H_x et E_x implique donc celle de $\partial_z E_y$ et $\partial_z H_y/\epsilon$. Considérer la continuité des quantités $E_{x,y}$ et $H_{x,y}$ à l'interface ($z = 0$) revient alors à écrire :

$$E_y^{(d)}|_{z=0} = E_y^{(m)}|_{z=0} \quad (1.14)$$

$$\partial_z E_y^{(d)}|_{z=0} = \partial_z E_y^{(m)}|_{z=0} \quad (1.15)$$

pour le champ électrique, et :

$$H_y^{(d)}|_{z=0} = H_y^{(m)}|_{z=0} \quad (1.16)$$

$$\frac{1}{\epsilon_d} \partial_z H_y^{(d)}|_{z=0} = \frac{1}{\epsilon_m} \partial_z H_y^{(m)}|_{z=0} \quad (1.17)$$

pour le champ magnétique.

Dans le cas TE, les conditions 1.14 et 1.15 imposent :

$$\begin{aligned} A_d &= A_m \\ -\alpha_d A_d &= \alpha_m A_m \end{aligned}$$

Ce qui implique que $\alpha_d = -\alpha_m$, chose impossible par construction. Il ne peut donc pas exister de mode guidé TE à une interface entre deux diélectriques.

Dans le cas TM, les conditions 1.16 et 1.17 imposent :

$$\begin{aligned} A_d &= A_m \\ -\frac{\alpha_d}{\epsilon_d} A_d &= \frac{\alpha_m}{\epsilon_m} A_m \end{aligned}$$

soit :

$$-\frac{\alpha_d}{\epsilon_d} = \frac{\alpha_m}{\epsilon_m} \quad (1.18)$$

Remarque : On observe que cette fois, en supposant que les constantes diélectriques ϵ_d et ϵ_m soient de signes opposés, l'équation 1.18 peut être satisfaite. Notons que la partie réelle de la constante diélectrique des métaux est négative sur une large plage en longueur d'onde incluant le visible et le proche infra-rouge. Un mode propagatif à l'interface entre un diélectrique et un métal peut donc exister à la condition expresse qu'il présente un caractère TM. On appellera ce mode *Surface Plasmon Polariton* abrégé en plasmon (SPP).

À titre d'exemple, pour une interface Ag/air, les profondeurs de pénétrations à $\lambda = 600$ nm sont respectivement de $\alpha_m = 39$ nm et $\alpha_{\text{air}} = 260$ nm. Physiquement, ces longueurs caractérisent l'étendue spatiale du mode plasmon ; elles délimitent l'espace dans lequel il est possible d'interagir avec ce dernier.

En ré-exprimant les relation issues des équations d'Helmoltz dans l'équation 1.18, on peut exprimer la relation de dispersion du plasmon suivante :

$$k_{\text{spp}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (1.19)$$

En réalité, puisque ϵ_m possède une partie complexe, cela implique que le vecteur d'onde k_x également. Le plasmon ne s'étend donc pas à l'infini, son énergie étant peu à peu dissipée par effet Joule dans le métal. On définit la longueur de propagation L_{spp} telle que l'intensité soit divisée par la constante d'exponentielle e en $x=L_{\text{spp}}$. On a donc si l'on se tient aux conventions de notation définies pour la constante diélectrique :

$$L_{\text{spp}} = \frac{1}{2k''_{\text{spp}}}$$

2.2.1 Conséquences de la relation de dispersion

Comme l'indique la relation de dispersion en figure 1.4, pour une même pulsation ω , les plasmons existent à des vecteurs d'onde supérieurs à celui de la lumière dans le diélectrique. Il est donc impossible de s'y coupler par un éclairage direct. Il faut alors avoir recours à des dispositifs optiques permettant, pour une même pulsation, d'accéder à un vecteur d'onde d'amplitude supérieure. Une des méthodes les plus utilisées repose sur l'emploi

Par la suite, on n'utilisera plus la pulsation ω mais la longueur d'onde $\lambda = c/\omega$, paramètre plus accessible dans nos dispositifs.

d'un prisme d'indice $n > n_d$. La [figure 1.4](#) retrace les relations de dispersion du plasmon Ag/air et Ag/diélectrique. On voit que l'utilisation d'un prisme a pour effet "d'abaisser" la droite de lumière, et l'intersection des deux courbes nous donne un couple (ω, k) pour lequel ce couplage est possible.

Dans la pratique, on sélectionnera un couple (λ, k) à l'aide d'un montage reposant sur l'optique de Fourier.

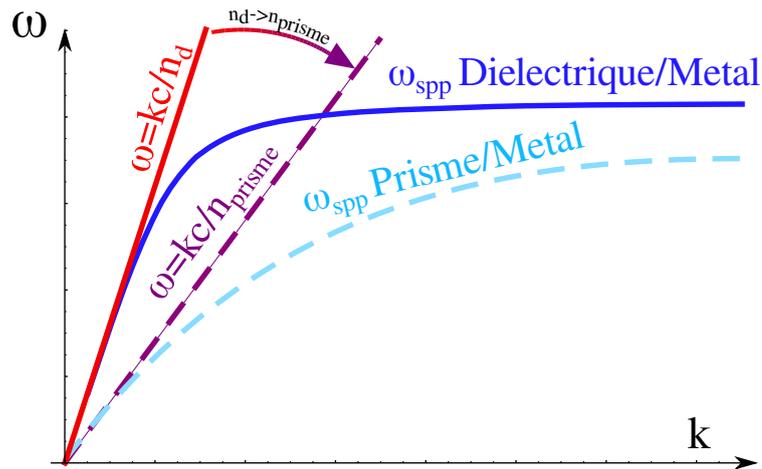


FIGURE 1.4 – L'utilisation d'un prisme permet, en "abaissant" la droite de lumière, de l'intersecter avec les relations de dispersion des plasmons ce qui définit un couple (ω, k) pour lequel le couplage est possible.

2.2.2 Configurations d'Otto et Kretschmann

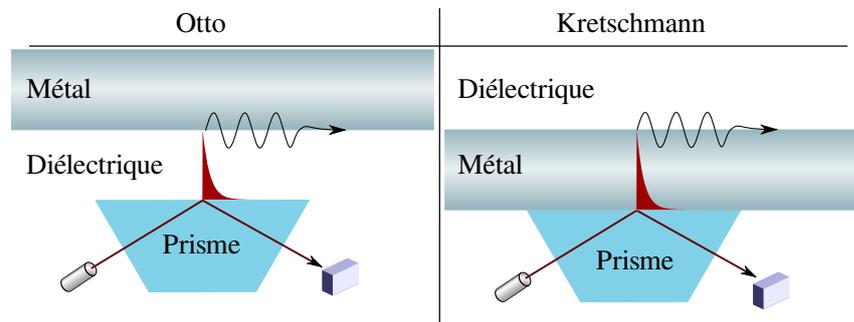


FIGURE 1.5 – Illustration des montages d'Otto et Kretschmann dans le cadre de l'étude d'un plasmon métal/diélectrique.

À la fin des années 60, deux méthodes d'observation des plasmons, baptisées d'après les premiers à les avoir décrites, ont été proposées. Ces configurations, dites d'Otto [23] et de Kretschmann [24], sont illustrées figure 1.5. Elles reposent sur l'utilisation de l'onde évanescente créée lors d'une réflexion totale due à un changement de milieu d'indice décroissant. L'onde est totalement réfléchiée en vertu des conditions imposées par la relation de Snell-Descartes et s'atténue exponentiellement dans le matériau.

Toutefois, si des modes transverses peuvent exister avec le même couple (λ, k_x) que la lumière incidente, sous réserve que l'onde incidente n'ait pas été totalement atténuée dans la couche, un couplage va avoir lieu, et une baisse en réflectivité notable va s'en suivre alors que l'énergie lumineuse "fuit" dans le mode, ce qui vaut à ce type d'excitation la dénomination de microscopie à mode de fuite ou *leakage*.

2.3 Le plasmon Long-Range

2.3.1 Définition

Intéressons nous à une couche métallique entourée de deux diélectriques d'épaisseur $2a$. Un plasmon peut être défini pour chaque interface. Supposons que l'épaisseur de la couche métallique soit de l'ordre de grandeur de leur étendue dans le métal, un couplage peut alors apparaître. Donnons nous la géométrie suivante décrite figure 1.6 :

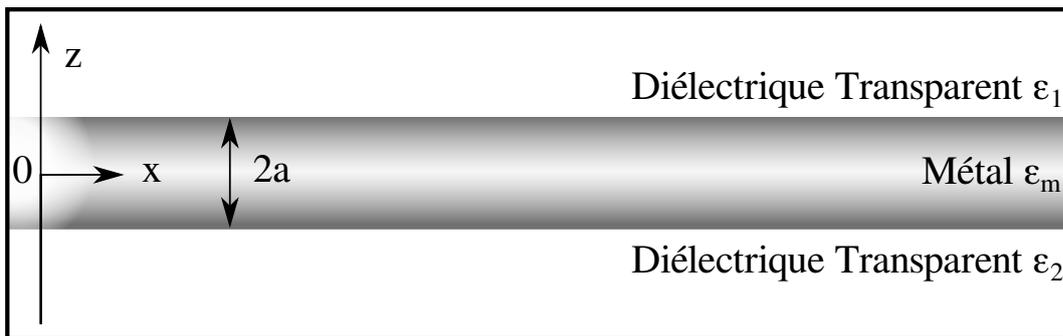


FIGURE 1.6 – Géométrie diélectrique/métal/diélectrique considérée dans le cas du plasmon long-range

Pour les raisons expliquées au paragraphe précédent, on ne considère que des modes TM associés respectivement aux interfaces métal/diélectrique 1 et diélectrique 2 / métal. D'après la relation 1.13, les champs dans les diélectriques peuvent se décrire comme suit :

$$z \geq a : \quad \begin{aligned} H_y &= A_1 e^{-\alpha_1 z} e^{ik_x x} \\ E_x &= i \frac{A_1 \alpha_1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} e^{-\alpha_1 z} e^{ik_x x} \end{aligned}$$

$$z \leq -a : \quad \begin{aligned} H_y &= A_2 e^{-\alpha_2 z} e^{ik_x x} \\ E_x &= -i \frac{A_2 \alpha_2}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{\alpha_2 z} e^{ik_x x} \end{aligned}$$

Le champ dans le métal est quant à lui composé de la contribution des champs correspondant à chaque interface. On l'écrira donc sous la forme :

$$z \in [-a; a] : \quad \begin{aligned} H_y &= (A_m e^{-\alpha_m z} + B_m e^{\alpha_m z}) e^{ik_x x} \\ E_x &= i \frac{\alpha_m}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m} (A_m e^{-\alpha_m z} - B_m e^{\alpha_m z}) e^{ik_x x} \end{aligned}$$

En reprenant les conditions de continuité du paragraphe précédent que l'on exprime maintenant en $z = \pm a$, il vient :

$$z = a : \quad A_1 e^{-\alpha_1 a} = (A_m e^{-\alpha_m a} + B_m e^{\alpha_m a}) \quad (1.20)$$

$$\frac{A_1 \alpha_1}{\epsilon_1} e^{-\alpha_1 a} = \frac{\alpha_m}{\epsilon_m} (A_m e^{-\alpha_m a} - B_m e^{\alpha_m a}) \quad (1.21)$$

et de même :

$$z = -a : \quad A_2 e^{\alpha_2 a} = (A_m e^{\alpha_m a} + B_m e^{-\alpha_m a}) \quad (1.22)$$

$$\frac{A_2 \alpha_2}{\epsilon_2} e^{\alpha_2 a} = \frac{\alpha_m}{\epsilon_m} (A_m e^{\alpha_m a} - B_m e^{-\alpha_m a}) \quad (1.23)$$

Injecter l'équation 1.20 dans 1.21 nous donne :

$$\frac{\alpha_1}{\epsilon_1} (A_m e^{-\alpha_m a} + B_m e^{\alpha_m a}) = \frac{\alpha_m}{\epsilon_m} (A_m e^{-\alpha_m a} - B_m e^{\alpha_m a})$$

Soit :

$$A_m e^{-\alpha_m a} \left(\frac{\alpha_m}{\epsilon_m} - \frac{\alpha_1}{\epsilon_1} \right) = B_m e^{\alpha_m a} \left(\frac{\alpha_m}{\epsilon_m} + \frac{\alpha_1}{\epsilon_1} \right)$$

D'où :

$$\frac{A_m}{B_m} = \frac{\alpha_m/\epsilon_m + \alpha_1/\epsilon_1}{\alpha_m/\epsilon_m - \alpha_1/\epsilon_1} \cdot e^{2\alpha_m a}$$

De la même manière, 1.22 et 1.23 mènent à :

$$\frac{B_m}{A_m} = \frac{\alpha_m/\epsilon_m + \alpha_2/\epsilon_2}{\alpha_m/\epsilon_m - \alpha_2/\epsilon_2} \cdot e^{2\alpha_m a}$$

D'où :

$$e^{-4\alpha_m a} = \frac{\alpha_m/\epsilon_m + \alpha_1/\epsilon_1}{\alpha_m/\epsilon_m - \alpha_1/\epsilon_1} \cdot \frac{\alpha_m/\epsilon_m + \alpha_2/\epsilon_2}{\alpha_m/\epsilon_m - \alpha_2/\epsilon_2} \quad (1.24)$$

Remarque : On notera que pour $a \cdot \alpha_m \gg 1$, $e^{-4\alpha_m a} \rightarrow 0$, ce qui implique qu'au moins un des deux termes du produit est nul. On aboutit alors à deux formules découplées correspondant aux relations de dispersion de deux plasmons distincts dont l'interaction est nulle.

Supposons dès à présent que les deux diélectriques soient identiques. On aura alors $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_d$ et donc :

$$e^{-4\alpha_m a} = \left(\frac{\alpha_m/\epsilon_m + \alpha_d/\epsilon_d}{\alpha_m/\epsilon_m - \alpha_d/\epsilon_d} \right)^2$$

Soit :

$$e^{-2\alpha_m a} = \pm \frac{\alpha_m/\epsilon_m + \alpha_d/\epsilon_d}{\alpha_m/\epsilon_m - \alpha_d/\epsilon_d} \quad (1.25)$$

Dans le cas positif, on a :

$$e^{-2\alpha_m a} = \frac{\alpha_m/\epsilon_m + \alpha_d/\epsilon_d}{\alpha_m/\epsilon_m - \alpha_d/\epsilon_d}$$

Ce qui mène à :

$$\frac{\alpha_m}{\epsilon_m} (e^{-2\alpha_m a} - 1) = \frac{\alpha_d}{\epsilon_d} (e^{-2\alpha_m a} + 1)$$

D'où :

$$\tanh(\alpha_m a) = \frac{\alpha_d}{\epsilon_d} \cdot \frac{\epsilon_m}{\alpha_m} \quad (1.26)$$

De même, dans le cas négatif, on obtient :

$$\tanh(\alpha_m a) = \frac{\alpha_m}{\epsilon_m} \cdot \frac{\epsilon_d}{\alpha_d} \quad (1.27)$$

Revenons maintenant un peu en arrière. Au vu de la symétrie du système, par principe de Curie, on sait que les champs électriques ou magnétiques présenteront une symétrie selon (Oz). En se rappelant que d'une symétrie du champ magnétique résulte une anti-symétrie du champ électrique, il ressort que le champ électrique présentera une symétrie ou une anti-symétrie. Autrement écrit, $E(-z) = \pm E(z)$, ce qui revient¹ à $A_m = \pm B_m$. On vient donc de retrouver l'équation 1.25 par une autre approche.

De fait, la première relation, 1.26, décrit un mode présentant une anti-symétrie de la fonction $E_x(z)$, ce qui, on peut le montrer [25], a pour effet de localiser l'amplitude du champ en grande partie dans le diélectrique. Dans le cas d'un plasmon propagatif simple, l'atténuation du champ selon

1. les familles de types $\{e^{nx}\}_{n \in \mathbb{Z}}$ sont libres, ce qui permet l'identification terme à terme.

l'axe de propagation est principalement attribuée aux pertes dans le métal, de plusieurs ordres de grandeur plus importantes que dans le diélectrique. Il s'ensuit donc de plus faibles pertes, et, de fait, des propriétés de propagation étendues pour ce mode antisymétrique, alors dénommé *Long-Range Surface Plasmon Polariton* (LRSPP) abrégé en long-range.

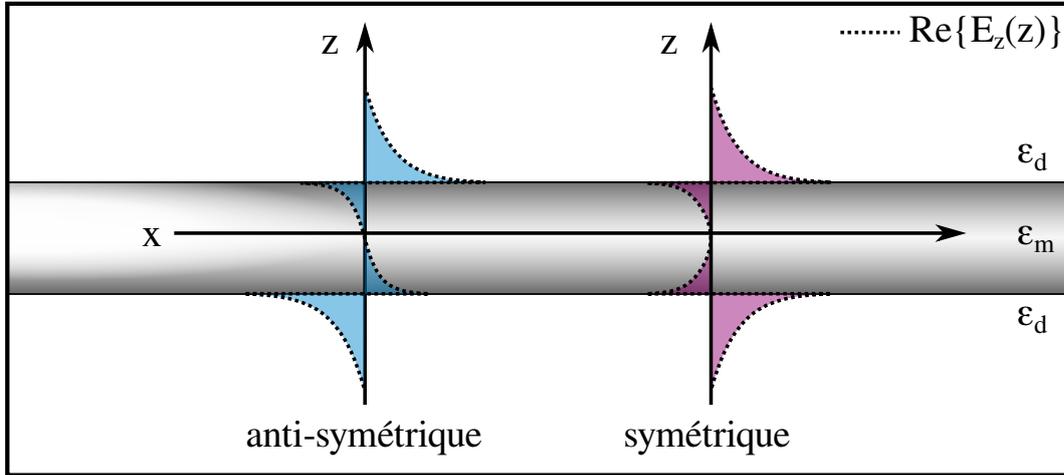


FIGURE 1.7 – Amplitude de la partie réelle du champ $E_z(z)$ dans notre structure. Figure inspirée de [25].

Par opposition, la relation 1.27 décrit un mode essentiellement localisé dans le métal, donc présentant une forte atténuation selon l'axe de propagation, d'où sa dénomination de *short-range*.

On trouve figure 1.7 une illustration de la partie réelle du champ pour les modes long-range (antisymétrique) et short-range (symétrique) présents dans notre géométrie.

La figure 1.8 retrace les différentes relations de dispersion du plasmon classique et des plasmons long- et short-range pour des épaisseurs d'argent de 100 (pour le plasmon) et de 20 nm (pour les autres) ainsi que la droite de lumière $\omega = kc/n_d$. On peut constater qu'une fois que l'épaisseur d'argent est assez grande, les plasmons ne se "voient" plus et les relations de dispersion se confondent en la relation de dispersion du plasmon métal/diélectrique classique. La solution notée k_+ correspond à la solution positive de l'équation 1.25, que l'on attribue au long-range¹. Pour une même pulsation

1. De fait, le short-range est associé à k_-

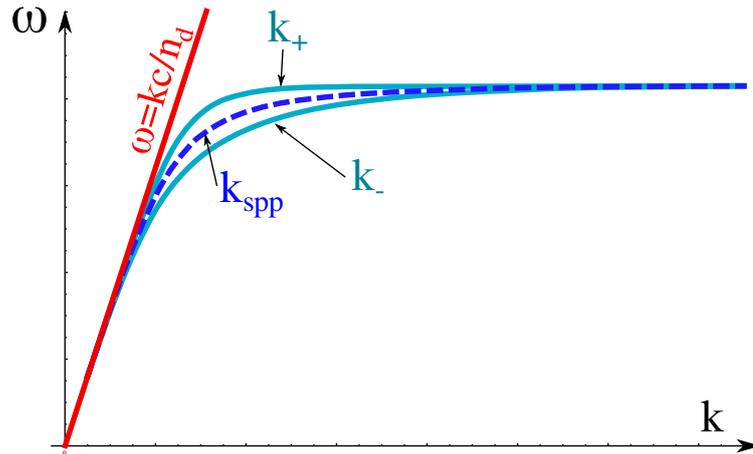


FIGURE 1.8 – Comparaison entre la relations de dispersion de la lumière $\omega = k_x c/n_d$ (rouge) et celle correspondant aux différentes solutions k_+ et k_- (bleu) pour $a = 20\text{nm}$. En pointillés, les solutions k_+ et k_- pour $a = 100\text{nm}$.

(\sim longueur d'onde) ω , $k_+(\omega) < k_-(\omega)$. Ainsi, dans un dispositif sélectif en vecteur d'onde, on trouvera le long-range à un vecteur d'onde plus petit que le short-range.

2.3.2 Couplage au long-range

Se coupler au long-range peut se faire par une configuration de type Otto. À noter que l'on n'utilise pas un coin d'air comme de coutume pour propager l'onde évanescente, mais une des couches diélectriques dans laquelle s'étend l'enveloppe du plasmon long-range. La [figure 1.9](#) illustre le principe du couplage au long range par l'onde incidente créée par réflexion totale. Une onde évanescente possédant la même composante transverse k_x est générée et se couple au plasmon sous réserve que $k_x = k_{\text{LRSP}}$.

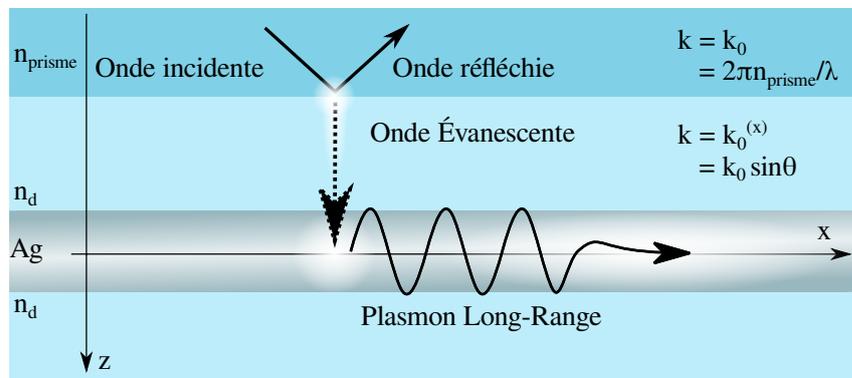


FIGURE 1.9 – Couplage par leakage au plasmon long range.

2.4 Transmission d'un milieu stratifié

Les géométries dans lesquelles le plasmon long-range peut être étudié présentent un caractère stratifié. Le formalisme des matrices de transfert permet l'étude en réflectivité de telles configurations en fonction de paramètres maîtrisables expérimentalement. Cette méthode, par sa grande versatilité, permet d'accorder les variables d'élaboration en vue d'observer et caractériser le mode plasmon long-range. Nous verrons dans cette partie les bases théoriques de ce calcul.

2.4.1 Matrice de transfert d'une couche diélectrique

Ce formalisme est la généralisation de l'approche employée au paragraphe précédent dans le traitement optique d'une superposition de couches diélectriques, à ceci près qu'il ne s'agit plus d'étudier des modes particuliers, mais bien de tracer la réflectivité globale de l'empilement. Cette démarche a pour intérêt de se rapprocher de l'expérience : on peut obtenir la réponse théorique du système vis à vis de paramètres tels que la longueur d'onde ou l'angle d'incidence d'une excitation lumineuse, ce qui se révélera d'une aide précieuse lors de la caractérisation des échantillons.

Le principe est le suivant : chaque couche de l'échantillon est représentée par une matrice de passage M_i . La matrice produit de toutes les matrices de passage M_{tot} est représentative du comportement optique de l'empilement, et l'on peut extraire de ses éléments les coefficients de transmission et de réflexion de l'échantillon considéré. On définira M_{tot} pour un empilement à n couches par :

$$M_{\text{tot}} = M_n \times \dots \times M_2 \times M_1$$

De même qu'en page 16, il nous suffit de deux équations pour décrire notre mode. Pour une onde polarisée TM se propageant dans une couche d'indice n , on peut écrire les quantités H_y et E_x comme suit :

$$H_y(x, z, t) = U(z)e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (1.28)$$

$$E_x(x, z, t) = V(z)e^{i(k_x x - \omega t)} \quad (1.29)$$

Notons ici que si les valeurs des éléments de matrices diffèrent selon la polarisation supposée de la lumière, le reste de la démarche est invariante en TE ou en TM.

Comme vu en page 14, les quantités $U(z)$ et $V(z)$ satisfont à l'équation de Helmholtz 2.1, soit pour $\Phi(z)$ une fonction représentant au choix $U(z)$ ou $V(z)$:

$$d_z^2 \Phi(z) + k_0^2 (\epsilon_r - \beta_x^2) \Phi(z) = 0$$

où $\beta_x = k_x/k_0 = n \sin \theta$ avec θ l'angle entre la direction de propagation et la normale (Oz)

Ce qui a pour solution :

$$\Phi(z) = A_\Phi \cos(k_0 \sqrt{\Delta} z) + B_\Phi \sin(k_0 \sqrt{\Delta} z) \quad \text{avec } \Delta = \epsilon_r - \beta_x^2$$

En utilisant les équations de Maxwell-Ampère 1.9 et Faraday 1.7, on peut également lier $U(z)$ et $V(z)$ par :

$$U'(z) = ik_0 c \epsilon_0 \epsilon_r V(z) \quad (1.30)$$

$$V'(z) = \frac{ik_0}{c \epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \Delta \cdot U(z) \quad (1.31)$$

Nous permettant ainsi de connecter les amplitudes $A_{U,V}$ et $B_{U,V}$ afin de ne se retrouver plus qu'avec deux termes A_U et A_V comme suit :

$$U(z) = A_U \cos(k_0 \sqrt{\Delta} z) + i \frac{c \epsilon_0 \epsilon_r}{\sqrt{\Delta}} A_V \sin(k_0 \sqrt{\Delta} z) \quad (1.32)$$

$$V(z) = A_V \cos(k_0 \sqrt{\Delta} z) + i \frac{\sqrt{\Delta}}{c \epsilon_0 \epsilon_r} A_U \sin(k_0 \sqrt{\Delta} z) \quad (1.33)$$

Fixons une origine à $z = 0$. On a $U_0 = U(0) = A_U$ et $V_0 = V(0) = A_V$. $U(z)$ et $V(z)$ s'expriment via la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} U_0 \\ V_0 \end{pmatrix} = M \cdot \begin{pmatrix} U(z) \\ V(z) \end{pmatrix} \quad (1.34)$$

avec :

$$M = \begin{pmatrix} \cos(k_0 \sqrt{\Delta} z) & -i \frac{\epsilon_0 \epsilon_r c}{\sqrt{\Delta}} \sin(k_0 \sqrt{\Delta} z) \\ -i \frac{\sqrt{\Delta}}{\epsilon_0 \epsilon_r c} \sin(k_0 \sqrt{\Delta} z) & \cos(k_0 \sqrt{\Delta} z) \end{pmatrix} \quad (1.35)$$

2.4.2 Coefficients de transmission et réflexion

Considérons un empilement de couches diélectriques dont la matrice de transfert est notée M_{tot} et notons m_{ij} chacun de ses éléments. Supposons que le système joue le rôle d'interface entre deux diélectriques homogènes a et b, a étant le milieu d'où provient la lumière.

Notons respectivement E_i, E_r et E_t l'amplitude des champs électriques des rayons Incidents, Réfléchis et Transmis. Pour plus de commodité, considérons des ondes complexes. On pourra alors pour une amplitude de champ $\Phi(z)$ écrire :

$$\begin{aligned}\Phi(z) &= \Phi_0 e^{ik_0 \sqrt{\Delta} z} && \text{pour une onde propagative selon (Oz).} \\ \Phi(z) &= \Phi_0 e^{-ik_0 \sqrt{\Delta} z} && \text{pour une onde contra-propagative selon (Oz).}\end{aligned}$$

Dans ce contexte, la dérivation selon z d_z devient une multiplication par $\pm ik_0 \sqrt{\Delta}$ selon le sens de propagation de l'onde considérée.

En reprenant les conventions du paragraphe précédent, on a alors :

$$\begin{aligned}V_0 &= E_i + E_r && \text{avant l'empilement.} \\ V(d) &= E_t && \text{après l'empilement.}\end{aligned}$$

Et, en raison des arguments précédents :

$$\begin{aligned}U_0 &= q_a (E_i - E_r) && \text{avant l'empilement.} \\ U(d) &= q_b E_t && \text{après l'empilement.}\end{aligned}$$

Avec :

$$q_a = -\frac{c\epsilon_0\epsilon_a}{\sqrt{\epsilon_a - \beta_x^2}} \text{ et } q_b = -\frac{c\epsilon_0\epsilon_b}{\sqrt{\epsilon_b - \beta_x^2}} \quad (1.36)$$

et $\beta = \sqrt{\epsilon_a} \sin \theta$, θ étant l'angle d'incidence de la lumière avec la normale au plan de stratification dans le matériau a.

Posons $M = (m_{ij})_{(i,j) \in \llbracket 1,2 \rrbracket^2}$ telle que :

$$\begin{pmatrix} U(0) \\ V(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U(d) \\ V(d) \end{pmatrix} \quad (1.37)$$

On obtient alors le système :

$$\begin{cases} q_a(I - R) &= (q_b m_{11} + m_{12})T \\ I + R &= (q_b m_{21} + m_{22})T \end{cases} \quad (1.38)$$

On peut alors exprimer les coefficients $r = E_r/E_i$ et $t = E_t/E_i$ dits de réflexion et transmission en fonction de ceux de la matrice M de la façon suivante (convention SI) :

$$r = \frac{(m_{22} + m_{21}q_b)q_a - (m_{12} + m_{11}q_b)}{(m_{22} + m_{21}q_b)q_a + (m_{12} + m_{11}q_b)} \quad (1.39)$$

$$t = \frac{2q_a}{(m_{22} + m_{21}q_b)q_a + (m_{12} + m_{11}q_b)} \quad (1.40)$$

Notons que mener les calculs dans la convention d'unité CGS et non SI comme présentement mène à l'utilisation de coefficients plus légers d'utilisation et aboutit à une formule différente que l'on trouve en général dans la littérature [22], à savoir (convention CGS) :

$$r = \frac{(m_{11} + m'_{12}q'_b)q'_a - (m'_{21} + m_{22}q'_b)}{(m_{11} + m'_{12}q'_b)q'_a + (m'_{21} + m_{22}q'_b)}$$

$$t = \frac{2q'_a}{(m_{11} + m'_{12}q'_b)q'_a + (m'_{21} + m_{22}q'_b)}$$

En redéfinissant ainsi les paramètres suivant :

$$q'_a = -\frac{c\epsilon_0}{q_a} = \frac{\sqrt{\Delta}}{\epsilon_a} \quad m'_{12} = -\epsilon_0 c m_{12}$$

$$q'_b = -\frac{c\epsilon_0}{q_b} = \frac{\sqrt{\Delta}}{\epsilon_b} \quad m'_{21} = -\frac{m_{21}}{\epsilon_0 c}$$

Finalement, les valeurs accessibles expérimentalement de transmittivité et réflexivité T et R sont définies par : $R = |r|^2$ et $T = \frac{q_b}{q_a} |t|^2$

Dans un contexte d'étude en réflectivité, le couplage à un mode par leakage se traduira par une chute de la réflectivité. Ce phénomène sera largement utilisé dans la simulation du système et son optimisation au [chapitre 2](#), puis dans sa caractérisation au [chapitre 3](#).

3 LE PLASMON LOCALISÉ

Les oscillations électroniques que l'on vient d'aborder se produisent dans une superposition de plans infinis. Dans le cadre de cette thèse, d'autres géométries dans lesquelles le comportement des électrons donne naissance à des modes optiques d'intérêt sont étudiées. Parmi elles on peut retrouver les nanoparticules, grâce auxquelles apparaît le plasmon dit *localisé*, qui constitue la base des dispositifs présentés aux deux derniers chapitres. La partie qui suit en présentera les principales caractéristiques.

3.1 *Polarisabilité d'une nanoparticule métallique*

Les objets nanométriques, du fait de leur taille, entretiennent une relation toute particulière avec la lumière visible et infra-rouge. En effet, les effets ondulatoires, non perceptibles directement à notre échelle, prédominent alors. La théorie de la diffraction et de l'absorption par de tels objets a été l'objet d'études poussées par Mie au début du XX^{ème} siècle [26] et régulièrement actualisées [27].

Nous en présenterons ici des aspects simplifiés dans un contexte qui permet de rendre compte du phénomène clé de voûte des dispositifs décrits en [chapitre 4](#).

3.1.1 *Résonance d'une sphère métallique*

Lorsque l'on étudie des objets dont la taille est inférieure à la longueur d'onde, on peut observer une oscillation cohérente des électrons à la surface de ces objets. En supposant une polarisation uniforme de la particule, le mode résultant est également dénommé en tant que plasmon, à ceci près que celui-ci se verra qualifié de *localisé*, en opposition avec le plasmon propagatif. On se placera dans un régime dans lequel la longueur d'onde de la lumière est suffisamment grande devant la taille de la nanoparticule pour que le champ électrique soit considéré comme homogène. Il est alors possible, nous allons le montrer, d'assimiler la sphère à un dipôle rayonnant et d'observer une résonance du nuage électronique à une fréquence particu-

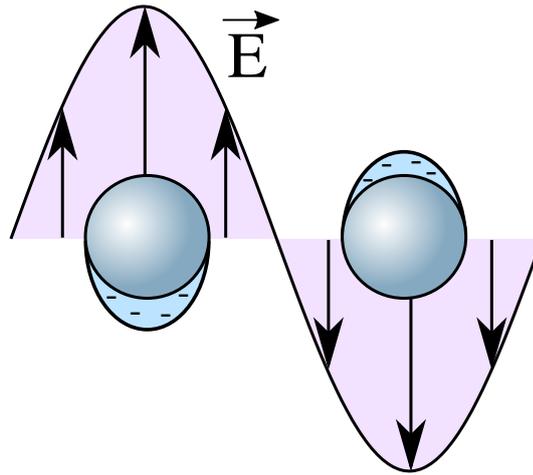


FIGURE 1.10 – Illustration de la résonance plasmon localisé.

lière. La [figure 1.11](#) présente la géométrie du système : une nano-particule métallique de rayon a et de constante diélectrique $\epsilon_m(\omega)$ est plongée dans un milieu de constante ϵ soumise à un champ constant \vec{E}_0 .

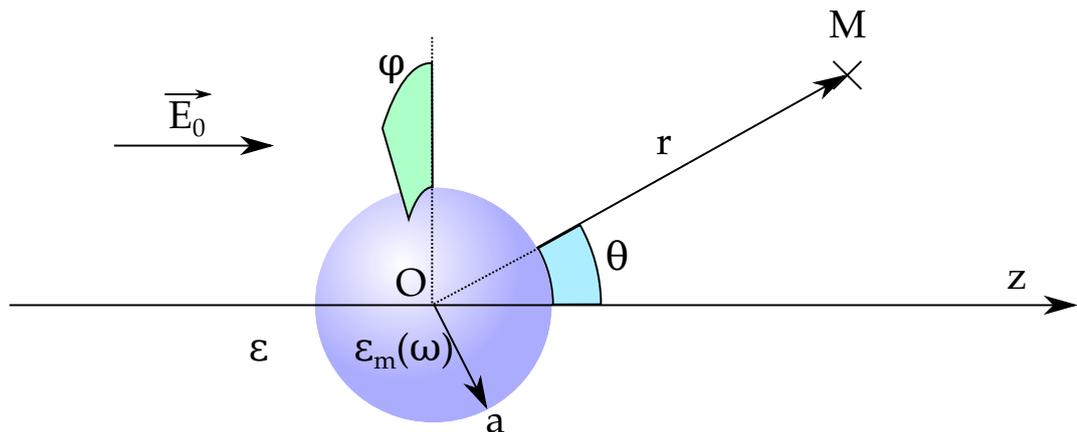


FIGURE 1.11 – Géométrie du système.

Le système de coordonnées choisi sera (r, θ, ϕ) comme présenté sur la [figure 1.11](#). Dû à la symétrie azimutale (selon ϕ), les fonctions employées seront de la forme $f(r, \theta)$. On s'intéressera aux potentiels électrostatiques V_{in} et V_{out} respectivement à l'intérieur et l'extérieur de la particule.

Les conditions aux limites nous indiquent que le potentiel doit rester fini en $r = 0$ et que l'influence de la boule ne doit pas être perçue à l'infini. Cela se traduit en équation par :

$$V_{\text{in}}(0) < \infty \quad (1.41)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} (V_{\text{out}}) = V_0 = E_0 r \cos \theta \quad (1.42)$$

En se plaçant en $r=a$, les relations de passages dérivées de l'application des théorèmes de Green Ostrogradski et Stokes aux équations de Maxwell imposent les conditions de continuité suivantes :

$$\begin{aligned} V_{\text{in}}(a) &= V_{\text{out}}(a) \\ \epsilon \partial_r V_{\text{in}}(a) &= \epsilon_m(\omega) \partial_r V_{\text{out}}(a) \end{aligned}$$

La famille de polynômes de Legendre de premier et second type est génératrice de l'espace des solutions du système ainsi présenté. La résolution complète du problème peut être trouvée en [28]. Appliquer les conditions précédentes à notre système aboutit à l'expression du potentiel électrostatique suivante :

$$\begin{aligned} V_{\text{in}}(r) &= -\frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta \\ V_{\text{out}}(r) &= -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_d} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \end{aligned}$$

Soit :

$$V_{\text{out}}(r) = -E_0 z + \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_d} \cdot \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^3}$$

en posant :

$$\begin{aligned} \vec{p} &= 4\pi\epsilon_0\epsilon_d a^3 \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_d} \vec{E}_0 \\ &= \alpha \vec{E}_0 \end{aligned} \quad (1.43)$$

Ce jeu d'écriture correspond physiquement à montrer que l'on peut considérer notre sphère comme polarisée uniformément et assimiler son rayonnement en champ lointain à celui d'un dipôle de polarisabilité α .

Dans le cas de métaux, $|\text{Im}(\epsilon_m)| < |\text{Re}(\epsilon_m)|$, ce qui rend possible, lorsque $\text{Re}(\epsilon_m(\omega)) = -2\epsilon_d$, l'observation d'une résonance prononcée de la polarisabilité. Cette relation est dite de *Clausius-Mossotti* et la fréquence associée la *résonance plasmon localisé*.

En supposant un faible amortissement et en négligeant les transitions inter-bandes, la résonance plasmon localisé s'obtient pour une particule sphérique à :

$$\omega_{\text{SPR}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_d}}$$

On remarque que cette fréquence ne dépend pas de la taille de la nanoparticule, pour peu que l'on reste dans une gamme inférieure à la longueur d'onde.¹

3.1.2 Résonance d'un ellipsoïde

Ceci étant dit, la résonance plasmon d'une nanoparticule est fonction du facteur de forme de la nanoparticule. En supposant que cette dernière est de forme ellipsoïdale, de demi-axes $a_{i \in \{x,y,z\}}$, et que le métal peut être décrit par $\epsilon(\omega) + \epsilon_b = \omega_p^2/\omega^2$ sa résonance plasmon localisée selon l'axe i aura lieu à :

$$\omega_{\text{SPR},i}^2 = \omega_p^2 \sqrt{\frac{L_i}{\epsilon_d - L_i(\epsilon_d - \epsilon_b)}} \quad (1.44)$$

où L_i correspond au facteur de forme calculé par [27] :

$$L_i = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^{+\infty} \frac{dq}{(a_i^2 + q) \sqrt{(q + a_x^2)(q + a_y^2)(q + a_z^2)}} \quad (1.45)$$

Nous verrons au chapitre [chapitre 4](#) que la modification de ce facteur de forme permet d'accorder directement la résonance d'une nanoparticule. On peut déjà prédire grâce à l'[équation 1.44](#) que cette dernière se décalera vers les hautes longueurs d'onde avec l'élongation de la nanoparticule.

1. $a \in [10, 50]$ nm. En effet, l'intervalle est limité d'un côté par les effets du confinement quantique et de l'autre par ceux des modes multipolaires de la théorie de Mie.

3.2 Sections efficaces de diffusion et absorption

En reprenant l'expression de la polarisabilité $\alpha(\omega)$ de l'équation 1.43 et en divisant la puissance rayonnée par la sphère par celle de l'onde incidente, on peut exprimer la surface efficace de diffusion σ_{diff} par :

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{k^4}{6\pi\epsilon_0} |\alpha(\omega)|^2 \quad (1.46)$$

Toutefois, retrancher la puissance rayonnée par le dipôle de l'onde incidente ne permet pas de rendre compte totalement de l'extinction causée par la présence de la nanoparticule. Une partie de l'énergie optique est en effet convertie à cause des pertes.

Utiliser le théorème de Poynting¹ aboutit à l'expression de la section efficace d'absorption :

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{k}{\epsilon_0} \text{Im}(\alpha(\omega)) \quad (1.47)$$

Remarque : l'équation 1.43 montre que $\alpha \propto V$. Il apparaît alors que $\sigma_{\text{diff}} \propto V^2$ tandis que $\sigma_{\text{abs}} \propto V$. Les pertes par absorption deviennent de fait prépondérantes sur la diffusion de la lumière à mesure que le volume de la particule diminue.

4 COUPLAGE D'UN ÉMETTEUR À SON ENVIRONNEMENT

4.1 Contexte : émission spontanée

L'émission spontanée, a contrario de l'émission stimulée, toutes deux proposées par Planck et Einstein [29], consiste en la relaxation optique d'un système quantique excité *sans stimulation extérieure* autre que les fluctuations quantiques du vide².

1. Conséquence directe des équations de Maxwell, ce théorème établit un lien entre l'énergie électromagnétique, l'effet Joule et le flux du vecteur de Poynting, porteur de la puissance d'une onde électromagnétique.

2. Il a en effet été montré que l'explication de ce phénomène ne pouvait se faire qu'à l'aide de la mécanique quantique [30].

On se place dans un système (ou *émetteur*) à deux niveaux a et b possédant chacun leur énergie $E_a < E_b$ en interaction faible avec son environnement électromagnétique. Lorsque celui-ci est porté à E_b , il aura naturellement tendance à "relâcher" de l'énergie sous forme lumineuse de sorte à atteindre un niveau plus bas, ici E_a . Par anglicisme, on dira qu'il "relaxe".

La probabilité P que l'énergie reste à E_b au bout d'un temps t s'exprime comme suit :

$$P(t) = e^{-\Gamma t} \quad (1.48)$$

avec Γ défini comme le taux d'émission spontanée de l'émetteur.

Remarque : On pourra aussi définir la *durée de vie* T de l'émetteur avec : $T = \Gamma^{-1}$.

4.2 Émission spontanée en espace libre

4.2.1 Le couplage faible

Lorsqu'un émetteur est placé dans un environnement électromagnétique, sa réponse optique peut s'en trouver modifiée. Si l'interaction voit son influence suffisamment réduite, le contexte dans lequel on se place est celui dit de *couplage faible* : l'hamiltonien décrivant le système consiste en celui du système non couplé H_0 auquel on ajoute un terme perturbatif $H_p = \hat{\vec{E}} \cdot \hat{\vec{D}}$. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$i\hbar d_t |\Phi(t)\rangle = (H_0 + H_p) |\Phi(t)\rangle \quad (1.49)$$

Plaçons nous dans le cas où H_0 décrit la transition entre deux états propres $|\phi_a\rangle$ et $|\phi_b\rangle$ où $E_b - E_a = \hbar\omega_0$. Si l'émetteur est porté à l'état $|\phi_b\rangle$, sa probabilité de présence dans cet état évoluera alors en fonction du temps selon $e^{-\Gamma t}$. La résolution de l'équation 1.49, faite en [31] conduit à exprimer Γ selon la formule suivante nommée *Règle d'Or de Fermi* :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_a | \hat{\vec{E}} \cdot \hat{\vec{D}} | \phi_b \rangle \right|^2 \rho(\hbar\omega_0) \quad (1.50)$$

où ρ rend compte de la densité d'état dans $|\phi_a\rangle$. On le définit de manière générale par :

$$\rho(E) = \frac{dN(E)}{dE} \quad (1.51)$$

en supposant que $dN(E)$ associe à une énergie E le nombre de modes accessibles à cette énergie entre E et $E + dE$.

Il existe donc une relation très forte entre une émission et l'environnement électromagnétique dans lequel se trouve plongée sa source .

4.2.2 Émission en espace libre

On se place à présent dans un volume V cubique de côté L dont les dimensions sont grandes devant celles du système considéré. On s'intéresse aux modes respectant des conditions aux limites périodiques. En supposant que le trièdre $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ soit une base de l'espace réel, cela impose aux ondes planes de posséder un vecteur d'onde \vec{k} tel que :

$$\exists(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3, \vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x \vec{e}_x + n_y \vec{e}_y + n_z \vec{e}_z) \quad (1.52)$$

Incidentement, la quantification décompose l'espace réciproque en sous ensembles où chaque mode occupe un volume $V_k = (2\pi/L)^3$.

Plaçons nous au centre O de la sphère des états correspondant à $\vec{k} = \vec{0}$ et intéressons nous à une portion infinitésimale placée entre \vec{k} et $\vec{k} + d\vec{k}$ centrée en M et occupant l'angle solide $d\Omega$ depuis O . Le volume occupé est alors de $dV = k \cdot k \cdot d\Omega dk$. Le nombre d'état présents dans cette portion est alors $dN = dV/V_k$, ce qui permet d'écrire :

$$dN(\vec{k}, O\vec{M}) = \frac{k^2 dk d\Omega}{V_k} \quad (1.53)$$

En rappelant les relations de dispersion de la lumière en espace libre $\omega = kc/n$ et la relation de Planck $E = \hbar\omega$, on peut appliquer maintenant la règle d'Or 1.50. On suppose que le dipôle (émetteur) est orienté selon l'axe (Oz) . Du fait de l'orthogonalité \vec{k}/E , la seule participation à cet effet

sera donc celle de modes polarisés orthogonalement à (Oz). Définissons $d = |\langle a|D|b\rangle|$. Un calcul non détaillé ici aboutit à la formule suivante [30] :

$$\Gamma^n = \frac{n\omega^3 d^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (1.54)$$

4.3 Effet Purcell

Intéressons nous maintenant au cas d'un émetteur placé dans une cavité dont la largeur spectrale est plus grande que celle de l'émetteur. Ce dernier voit alors la cavité comme un continuum de modes, ce qui permet d'appliquer la règle d'or de Fermi.

La densité de mode de notre cavité est alors :

$$\rho(\omega) = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\Delta\omega_c}{\Delta\omega_c^2 + 4(\omega - \omega_c)^2} \quad (1.55)$$

où $\Delta\omega_c = \omega_c/Q$, Q étant le facteur de qualité de la cavité. Il quantifie la capacité du mode à "stocker" l'énergie, ou encore le nombre moyen d'aller-retour que fait un photon à l'intérieur de cette dernière.

Dans le paradigme de la seconde quantification, on peut définir deux opérateurs \hat{a}^\dagger et \hat{a} respectivement de création et d'annihilation tels que pour tout état de Fock $|n\rangle$ "contenant" n photons :

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad \text{et} \quad \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$$

Le champ électrique peut ainsi être décrit [32] :

$$\vec{E} = i \left(\vec{u}(\vec{r})\hat{a}^\dagger - \vec{u}(\vec{r})^*\hat{a} \right) \quad (1.56)$$

où $\vec{u}(\vec{r})$ rend compte de la dépendance spatiale de l'amplitude du champ.

La transition à laquelle on s'intéresse consiste en une désexcitation d'un état b vers un état a qui aboutit à la création d'un photon. Les deux états en question seront donc $|\phi_a, 1\rangle$ et $|\phi_b, 0\rangle$. Le taux d'émission spontanée de l'émetteur de pulsation ω_0 dans la cavité de pulsation ω_c s'exprime alors :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \phi_a, 1 | i \left(\vec{u}(\vec{r})\hat{a}^\dagger - \vec{u}(\vec{r})^*\hat{a} \right) \cdot \hat{D} | \phi_b, 0 \rangle \right|^2 \rho(\hbar\omega_c)$$

Une quantité apparaissant par la suite comme d'intérêt est souvent appelée volume du mode. Il s'agirait du volume d'une boîte dans laquelle régnerait un champ constant $u_{\max} = \max(\|\vec{u}(\vec{r})\|^2)$ telle que l'intégrale du champ prise sur la boîte soit égale à celle prise sur tout l'espace. Ce "volume" permet donc d'évaluer le confinement du champ. Plus ce dernier est petit, plus cela voudra dire que le mode auquel on s'intéresse est localisé. Cela revient à poser :

$$V = \frac{\iiint \epsilon_0 \epsilon_r \|\vec{u}(\vec{r})\|^2 d\vec{r}^3}{\epsilon_0 \epsilon_r u_{\max}}$$

Ce qui, injecté dans l'équation 1.50 [33] mène à :

$$\Gamma_{\text{cav}} = \frac{2Q}{\epsilon_0 \hbar V} \cdot \left(\frac{|\vec{u}(\vec{r}) \cdot \vec{d}|}{n u_{\max}} \right)^2 \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{2Q}{\omega_c}\right)^2 (\omega_0 - \omega_c)^2}$$

Le ratio entre ce taux d'émission spontanée et celui calculé à l'équation 1.54 correspondant à l'émission dans un milieu homogène d'indice n s'exprime après calculs :

$$\frac{\Gamma_{\text{cav}}}{\Gamma^n} = \left(\frac{|\vec{u}(\vec{r}) \cdot \vec{d}|}{u_{\max} d} \right)^2 \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{2Q}{\omega_c}\right)^2 (\omega_0 - \omega_c)^2} F_p \quad (1.57)$$

où F_p est une quantité caractéristique de la structure nommé *Facteur de Purcell* d'après les travaux de Purcell sur l'émission en cavité [34]. Il quantifie la capacité maximale de la cavité à exalter une émission et s'écrit :

$$F_p = \frac{\Gamma_{\text{cav}}}{\Gamma^n}(\omega_0) = \frac{3}{4\pi^2} \frac{Q\lambda^3}{Vn^3} \quad (1.58)$$

Il faut donc pour obtenir une forte accélération de la cadence d'émission combiner une forte localisation du champ (faible volume) et un grand facteur de qualité (résonance piquée).

Remarque : Puisque l'on parle de photons à la même énergie, le rapport des cadences d'émission est égal à celui des puissances rayonnées. Il est donc possible de mesurer le facteur de Purcell d'une cavité en intégrant le flux du vecteur de Poynting sur une même surface avec et sans la présence de la cavité. Par abus de langage, on parlera de facteur de Purcell dans le

cadre du couplage d'un émetteur à un continuum comme dans le cas des nano-antennes plasmoniques décrites en [chapitre 4](#) bien que ces dernières ne consistent pas littéralement en une cavité.

Il est à noter que la quantité sensible à optimiser ici est le rapport Q/V . Fort de plusieurs degrés de libertés, le problème permet alors d'adopter plusieurs approches différentes pour un résultat comparable en terme d'exaltation de l'émission. Par exemple, on peut améliorer le facteur de qualité en insérant un émetteur dans une cavité diélectrique [35, 36], ou réduire le volume effectif à l'aide de modes localisés tels que dans l'entourage de nanoparticules [37] ou de films aléatoires [38].

Cette dernière approche, reposant sur le faible volume de mode associé au plasmon, sera privilégiée dans la suite de cette thèse.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Ce chapitre introductif a permis de présenter le contexte dans lequel cette thèse s'inscrit.

Le modèle de Drude, rendant compte du comportement optique d'un métal en considérant la participation des électrons comme celle d'un plasma en interaction fluide a été introduit dans un premier temps, ainsi que son application au cas de l'argent.

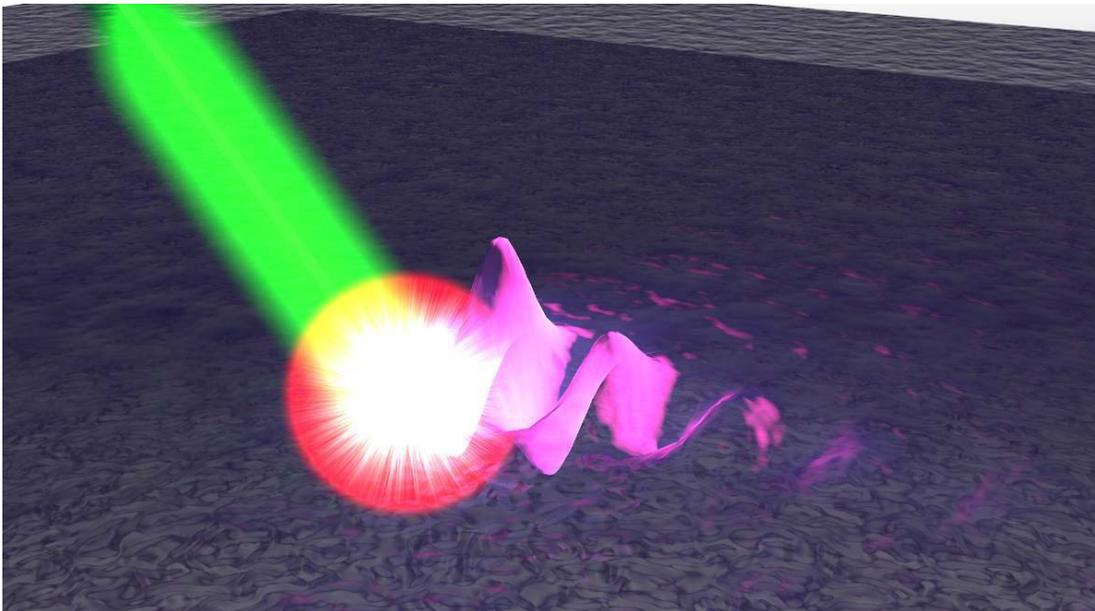
Il a ensuite été question du **plasmon de surface**, mode de surface issu de l'oscillation cohérente des électrons à l'interface entre un métal et un diélectrique dont les principales caractéristiques ont été présentées. L'analyse de son comportement dans une géométrie de type isolant/métal/isolant a permis de faire émerger une solution particulière : le *plasmon long-range*, dont l'étude sera l'objet du [chapitre 2](#) et [3](#).

Un autre type d'oscillation électronique cohérente, le **plasmon localisé**, a ensuite été traité dans le cas d'une nanoparticule sphérique et ellipsoïdale. Une étude de son application, les *nano-antennes plasmoniques*, sera l'objet du [chapitre 4](#) et [5](#).

Enfin, le **couplage** mode/émetteur, fil d'Ariane de cette thèse, a été abordé dans le cas d'un *couplage faible* et les outils pour le caractériser développés.

Deuxième partie

COUPLAGE AU PLASMON LONG-RANGE



ÉLABORATION ET OPTIMISATION D'UNE GÉOMÉTRIE LONG-RANGE

Introduction	43
1 Description des échantillons	45
1.1 La couche d'accroche : le PDAC	45
1.2 Le PVA	46
1.3 Dépôt d'argent par pulvérisation cathodique	52
2 Optimisation numérique des paramètres d'élaboration	53
2.1 Influence de l'épaisseur d'argent	56
2.2 Optimisation du couplage	58
3 Les Nanocristaux luminescents	62
3.1 Contexte	63
3.2 Effets du confinement	65
3.3 Les dépôts	66
Conclusion	68

INTRODUCTION

La réalisation d'un échantillon permettant l'observation du plasmon long-range n'est pas triviale. Il s'agit en effet d'enchâsser une couche fine de métal entre deux couches diélectriques ; chaque paramètre d'élaboration possédant son influence propre. Les buts de cette élaboration sont de permettre dans un premier temps une observation du plasmon long-range en tant que tel en s'intéressant à sa relation de dispersion ou sa longueur de propagation, puis d'étudier son couplage avec des émetteurs lumineux tels que des nanocristaux.

Ce chapitre décrira tout d'abord le protocole d'élaboration étape par étape afin de présenter le système que l'on caractérisera au chapitre sui-

vant. Ce système a vu ses paramètres géométriques optimisés grâce à des calculs numériques reposant sur les matrices de transfert présentées au [chapitre 1](#). Enfin, les émetteurs déposés dans la couche, des nanocristaux semiconducteurs, seront présentés.

1 DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS

On souhaite élaborer un échantillon permettant l'observation par réflexion totale atténuée du mode long-range d'une part, et de l'autre son couplage aux nanocristaux. On déposera donc sur une lamelle à haut indice¹ une première couche de polymère dans laquelle l'onde évanescente s'atténuera partiellement, avant d'atteindre une couche d'argent pulvérisée sur laquelle sera étalée une deuxième couche du même polymère dans laquelle auront été inclus des nanocristaux.

Le protocole final consiste en un dépôt d'une couche d'accroche de Poly (diallyldiméthylammonium chloride) (PDAC) suivi par un spin-coating de Poly (Vinyle Alcool) (PVA), un recuit, un dépôt d'argent et enfin un deuxième spin-coating de PVA. La présente partie s'attachera à décrire ces étapes. Les connaissances acquises par l'équipe au fil des ans [39, 10, 40] dans l'étude d'émetteurs à l'aide de ces matériaux ont justifié le choix de leur utilisation.

Le verre utilisé comme substrat est une lame de 15x15x2mm taillée dans du verre de type LASF45HT de chez Schott² d'indice 1,8. L'eau utilisée dans cette thèse est de l'eau pure préparée par une machine Merck Millipore Direct-Q[®].

1.1 La couche d'accroche : le PDAC

Pour plus de modularité dans le choix des substrats à utiliser et afin d'assurer une meilleure adhérence du PVA sur la surface, une couche dite *d'accroche* en PDAC a été déposée. Cette dernière, épaisse de quelques nanomètres, [41], n'a aucun rôle optique, mais permet d'assurer une continuité des conditions de dépôt du PVA.

1. justification optique au [chapitre 3](#)

2. http://www.schott.com/advanced_optics/english/knowledge-center/technical-articles-and-tools/abbe-diagramm.html#

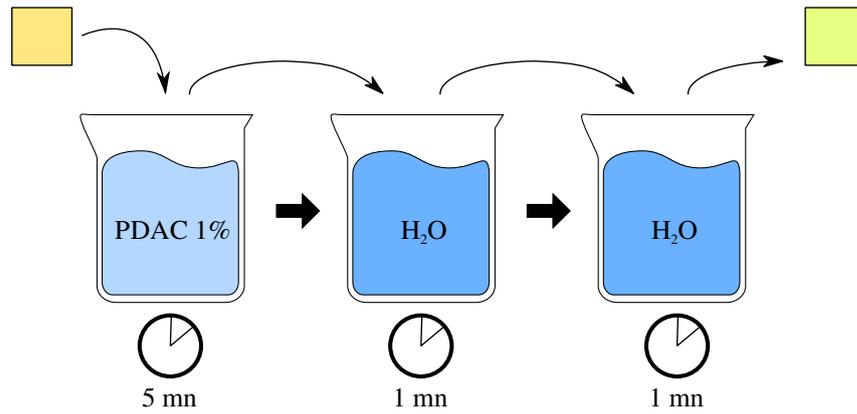


FIGURE 2.1 – Protocole de dépôt de PDAC.

Le protocole de dépôt du PDAC, présenté en [figure 2.1](#), consiste à plonger la lame dans un bain de PDAC¹ dilué à 1% en masse dans de l'eau pure, et deux bains successifs d'eau pure. Les temps de bain sont respectivement de cinq minutes, une minute et une minute.

1.2 Le PVA

1.2.1 Dissolution du PVA dans l'eau

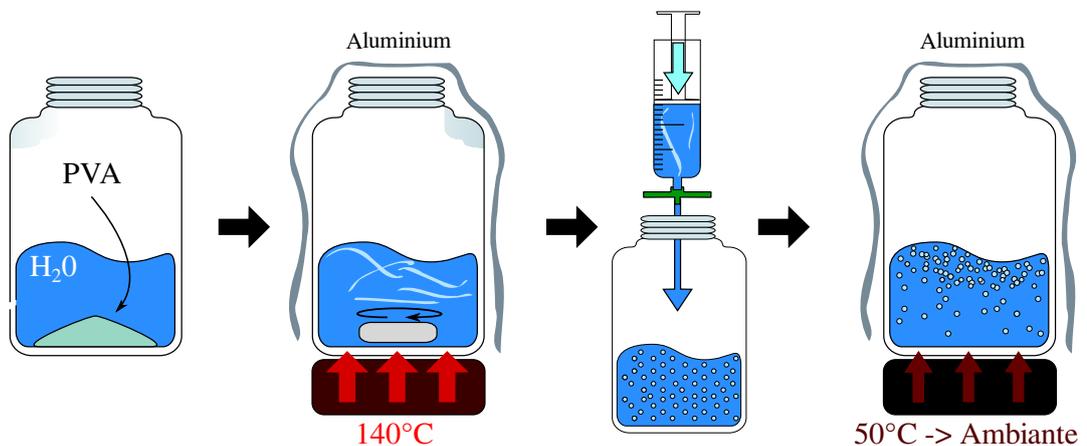


FIGURE 2.2 – Résumé des différentes étapes de la dissolution du PVA.

1. Aldrich Poly(diallyldimethylammonium chloride), Faible poids Moléculaire, 20% de fraction massique dans de l'eau.

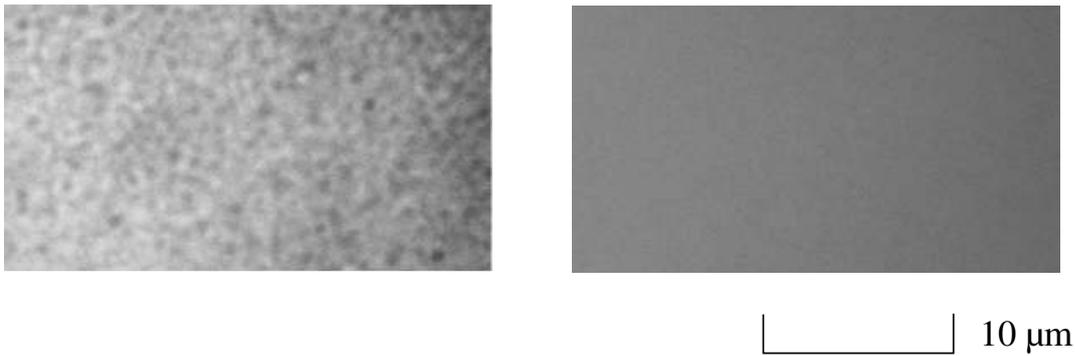


FIGURE 2.3 – Images au microscope optique (objectif x50) d'un de deux dépôts du même polymère avant et après la phase de repos.

Le PVA est un polymère soluble dans l'eau. Après de nombreux essais de dépôt, il a été possible de développer un protocole permettant d'obtenir une couche dont l'épaisseur est de l'ordre de 1400nm (cf 2.3 p. 49). Pour ce faire, 3,6g. de poudre de PVA¹ ont été mélangés à 20mL d'eau afin d'obtenir une solution concentrée en masse à 18% que l'on porte à 140°C pendant 5 heures enveloppée dans de l'aluminium pour favoriser une répartition homogène de la température dans la fiole. La figure 2.2 retrace ces différentes étapes.

À ce stade, le polymère est majoritairement dissout, mais des chaînes plus longues inhomogénéisent la solution. Deux étapes de filtrage, utilisant respectivement des filtres millipores de diamètres de pores respectifs 5 et 0,8µm, sont nécessaires pour arriver à un résultat satisfaisant.

À cause de la viscosité de la solution considérée, il faut alors la laisser redescendre lentement en température afin de permettre aux bulles engendrées par le passage au travers des filtres de remonter à la surface. Cette étape est particulièrement sensible, car la couche déposée se révèle tapissée de bulles microscopiques si elle n'est pas respectée, comme on peut le voir en figure 2.3.

1.2.2 Dépôt par *spin-coating*

Le *spin-coating* (ou *enduction centrifuge* en français) illustré en figure 2.4 est une technique couramment utilisée pour le dépôt de couches de po-

1. Aldrich Poly(vinyl alcohol) average Mw 13.000-23.000, 98% hydrolyzed

lymères. Son principe repose sur l'utilisation de la force centrifuge pour aplanir de manière homogène un liquide à déposer. Cette dernière étire une goutte et évacue l'excédent de matière pour ne laisser qu'une couche plane de polymère.

En pratique, il s'agit de maintenir l'échantillon sur lequel se fera le dépôt par le dessous à l'aide d'un vide primaire, puis de déposer une goutte sur ledit échantillon avant de le faire tourner à des vitesses de l'ordre du millier de tours par minute. La vitesse de rotation de l'échantillon et son accélération seront des paramètres cruciaux dans le dépôt. Dans notre cas particulier, celui permettant la meilleure reproductibilité des dépôts a été obtenu pour une accélération de 1s à 2200 trs/mn/s suivie d'un palier en vitesse à 2200 trs/mn. de durée une minute.

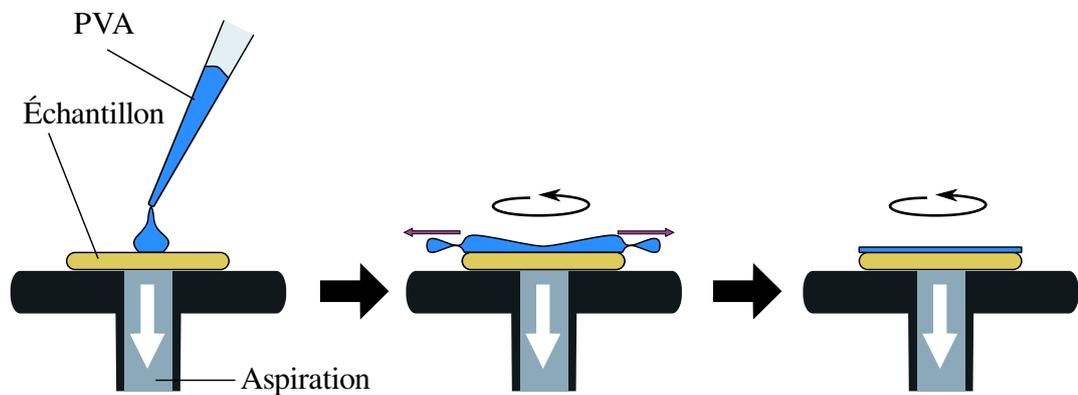


FIGURE 2.4 – Principe du spin-coating de PVA.

1.2.3 Mesure d'épaisseur

La valeur des épaisseurs déposées est critique dans l'optimisation du protocole de dépôt. Une mesure en transmission permet un contrôle étape par étape du processus d'élaboration.

A l'aide de mesures spectrométriques en transmission de nos échantillons, il est possible, en supposant que l'on se trouve dans un dispositif de type Fabry-Pérot, d'évaluer l'épaisseur de la couche considérée. Cette évaluation pourra être corroborée plus tard par des simulations de type matrices de transfert.

Une cavité Fabry-Pérot est une cavité résonnante dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière considérée. Les conditions électromagnétiques permettent alors l'établissement de modes stationnaires dont l'influence sur la transmission de la couche sera des oscillations en longueur d'onde. Dans ce contexte, les oscillations vérifient la loi suivante :

$$\exists p \in \mathbb{N}, 2ne = p\lambda_p \quad (2.1)$$

où n correspond à l'indice diélectrique du milieu composant la cavité¹, e est l'épaisseur de la cavité et λ la longueur d'onde d'excitation de la lumière. La différence entre deux ordres d'interférence p et $p+1$ donnera alors la formule suivante :

$$p + 1 - p = 2ne \left(\frac{1}{\lambda_{p+1}} - \frac{1}{\lambda_p} \right) \quad (2.2)$$

Soit :

$$e = \frac{1}{2n \left(\frac{1}{\lambda_{p+1}} - \frac{1}{\lambda_p} \right)} \quad (2.3)$$

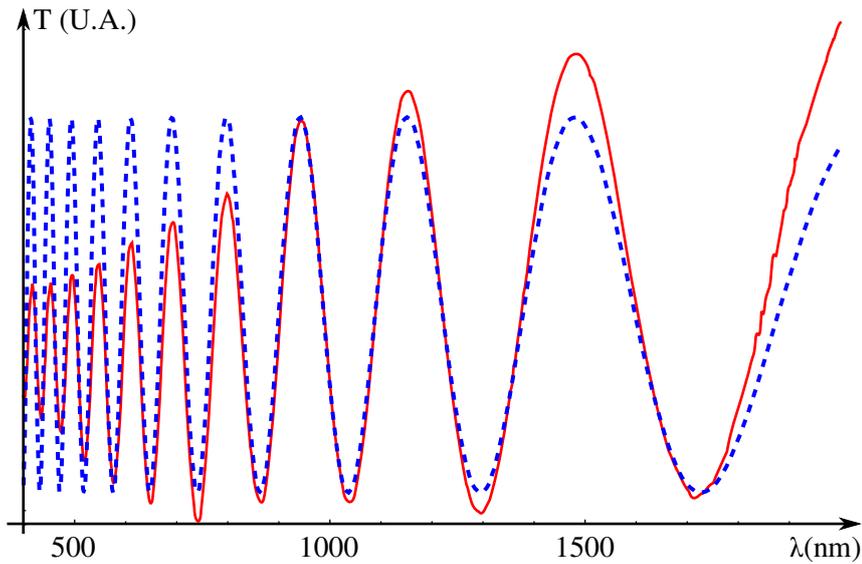


FIGURE 2.5 – Spectre en transmission d'une couche de PVA (trait plein) comparé à la transmission théorique d'une cavité Fabry-Pérot en PVA d'épaisseur 1738 nm (pointillé)

1. On le supposera invariant en longueur d'onde.

Cette méthode, très simple, permet un contrôle de l'épaisseur entre chaque étape d'élaboration. La [figure 2.5](#) montre un spectre en transmission d'une couche de PVA (trait plein) comparé à la transmission théorique d'une cavité Fabry-Pérot en PVA d'épaisseur 1738 nm (pointillé). Le calcul [équation 2.3](#) peut s'appliquer en notant la longueur d'onde de pics d'oscillation successifs pour une estimation rapide de l'épaisseur de la couche.

1.2.4 Recuit

La géométrie dans laquelle nous nous plaçons est l'empilement d'une couche de diélectrique, une couche d'argent et une nouvelle couche du même diélectrique. L'étude du long-range impose que l'épaisseur d'argent soit faible, de l'ordre de la vingtaine de nanomètres. Or, à ces échelles-là, le film métallique n'est pas continu : il s'approche du régime dit de *percolation* dans lequel il peut ressembler à une assemblée de nanoparticules coalescentes. [42]

Le problème pratique est le suivant : lors du dépôt de la seconde couche de PVA, ce dernier, encore en solution, voit alors son solvant s'infiltrer au travers des pores de l'argent et dissout la première couche superficiellement. Le spin-coating éjecte alors la couche superficielle, l'argent, et la deuxième couche diélectrique, ce que l'on peut voir illustré en [figure 2.6](#).

La physique du plasmon long range impose que les indices des deux couches diélectriques soient très proches [43], de sorte à ce qu'il est très difficile de permettre à deux polymères différents de remplir ces conditions. Il nous faut donc traiter notre PVA de sorte à ce qu'il soit moins soluble dans l'eau, mais que son indice soit très peu modifié par le procédé.

Une solution a toutefois été trouvée grâce à la physique des polymères. Ces derniers, constitués de longues chaînes carbonées entremêlées, présentent la particularité de pouvoir se réorganiser en un réseau plus dense sous l'action d'un chauffage, par exemple. Cette transition de phase est dénommée *réticulation* (illustrée [figure 2.7](#)) du polymère. [44] En recuisant la couche inférieure de l'échantillon, il est alors possible d'entraîner une réti-

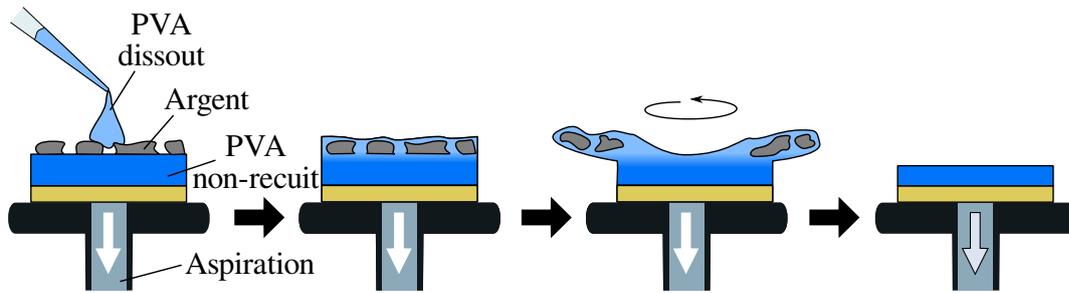


FIGURE 2.6 – Éjection de la couche d'argent poreuse à cause de la dissolution du PVA.

culation du PVA suffisante pour que ce dernier ne soit plus soluble lors du dépôt d'eau à sa surface sans que son indice optique n'en soit trop modifié.

Afin de déterminer les paramètres de cuisson optima, deux études parallèles ont été menées pour déterminer l'influence de la température sur l'indice et la réticulation du PVA dans notre cas.

Il s'est d'abord agi de déterminer la modification apportée à l'indice du PVA en fonction de la température à laquelle il a été exposé. Cet indice a alors été mesuré après exposition à la température ambiante, 60°C et 150°C, ce qui a permis d'estimer la variation de l'indice au cours du recuit. Les indices du PVA ont été mesurés avant et après cuisson par une technique dite de *m-line* [45] à respectivement $n = 1,4768$, $1,4768$ et $1,4994$, ce qui correspond à une variation de 1,5% pour des valeurs extrêmes. Un calcul de matrice de transfert a confirmé que cette variabilité était acceptable pour obtenir des plasmon long range.

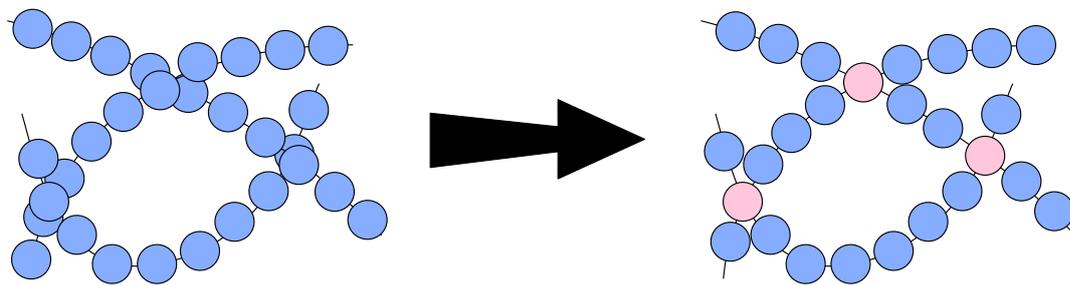


FIGURE 2.7 – Principe de réticulation.

Dans un second temps, des couches déposées selon la même recette ont vu leur épaisseur mesurée avant d'être mises à l'étuve à $T=120^{\circ}\text{C}$ pendant

différents temps de cuisson. La température de 160°C causait en effet un jaunissement rapide des échantillon. On a alors opté pour une cuisson plus lente, mais moins "traumatisante" pour l'échantillon. Une goutte d'eau a ensuite été déposée dessus par spin coating, et une seconde mesure d'épaisseur a été alors opérée. Le plus petit temps de recuit après lequel la différence d'épaisseur avant/après étalement de l'eau n'est plus mesurable (Comprendre que les courbes en transmission sont superposables) est choisi comme minimum requis pour obtenir une réticulation qui nous convient.

La donnée de ces deux résultats permet d'évaluer le temps nécessaire au PVA pour réticuler suffisamment pour ne plus se dissoudre lors du dépôt de la seconde couche et ce sans pour autant trop modifier son indice. Il est à noter que le temps de cuisson est clairement dépendant de la concentration du PVA déposé. Si une couche de PVA 20% n'a que besoin de 5 heures, un dépôt de PVA 18% nécessite quant à lui 13 heures.

On dispose maintenant d'un protocole de dépôt de polymère sur lequel on va pouvoir pulvériser de l'argent.

1.3 Dépôt d'argent par pulvérisation cathodique

Les dépôts métalliques des échantillons présentés dans cette partie ont été faits par pulvérisation cathodique (*sputtering*). Une autre méthode de dépôt, l'évaporation thermique, sera présentée au [chapitre 5](#)

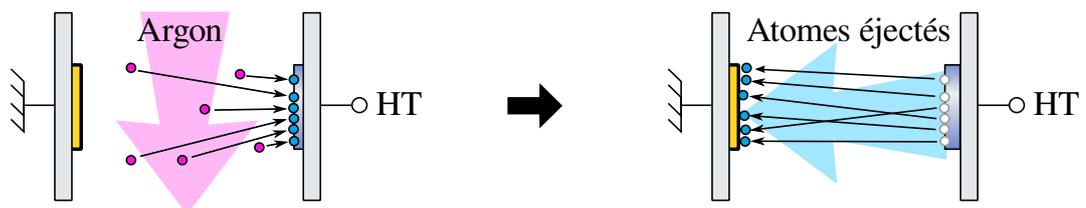


FIGURE 2.8 – Principe de la pulvérisation cathodique.

Dans une chambre à atmosphère raréfiée (pression autour du mTorr), on introduit un échantillon que l'on présente en face d'une cible. Entre ces derniers est introduit un plasma d'Argon. Une différence de potentiel est alors induite entre l'échantillon et la cible, ce qui crée un bombardement

des ions Ar^+ sur la cible. Les atomes de la cible sont alors arrachés à cause de l'énergie cinétique communiquée, et, n'étant pas soumis aux interactions de Coulomb du fait de leur neutralité, sont éjectés dans l'espace. Une partie entre alors en interaction avec l'échantillon et se dépose à sa surface. Cette méthode a fourni une meilleure continuité du film d'argent à épaisseurs égales en comparaison de l'évaporation, et a donc été choisie pour les élaboration d'échantillon long-range.

2 OPTIMISATION NUMÉRIQUE DES PARAMÈTRES D'ÉLABORATION

Les présentes simulations sont des applications du formalisme des matrices de transfert présentées en [chapitre 1](#) page 26. Dans ce chapitre, la constante diélectrique de l'argent sera approximée par son développement limité comme décrit au [paragraphe 1.3](#) page 12.

2.0.1 Première confrontation au système

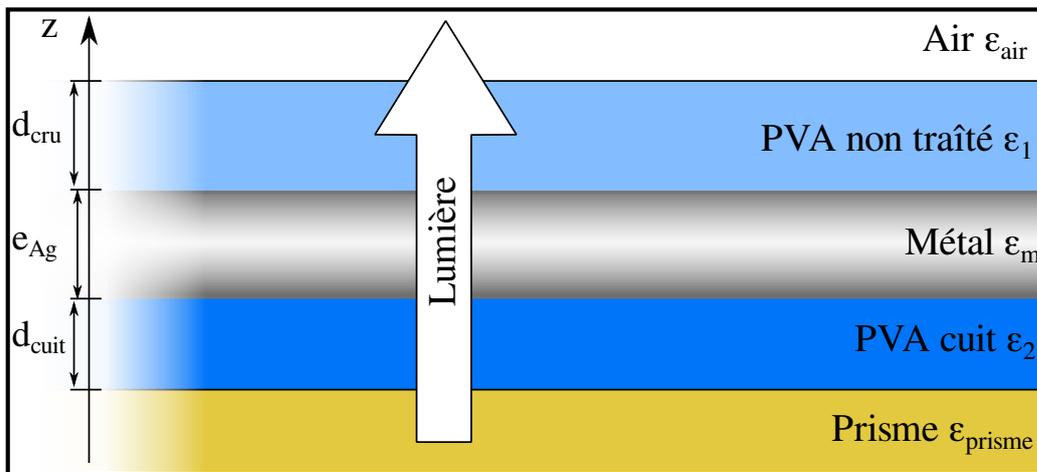


FIGURE 2.9 – Géométrie du système simulé.

Le contexte dans lequel nous nous plaçons est le suivant : dans la géométrie schématisée [figure 2.7](#) on considère le milieu incident comme un milieu d'indice $n = 1,8$ correspondant au prisme sur lequel est enchâssé l'échantillon, et le milieu sortant comme un milieu d'indice 1 correspondant

à l'air. Le PVA non traité a vu son indice optique mesuré à $n_{\text{NT}} = 1,4768$ tandis que celui ayant subi un recuit a été mesuré à $n_{\text{Recuit}} = 1,4994$.

La matrice de transfert totale est alors de :

$$M_{\text{tot}}(\lambda) = M_{\text{Recuit}} \cdot M_{\text{Ag}}(\lambda) \cdot M_{\text{NT}} \quad (2.4)$$

Les études que nous feront se porteront sur la réflectivité de la couche à des angles supérieurs à la réflexion totale. Une chute en réflectivité sera témoin de la présence d'un mode. Toutefois, pour adresser la nature de chaque mode, de nombreuses analyses des paramètres seront nécessaires.

La subtilité dans l'utilisation de cette méthode réside dans le fait qu'elle n'est pas modale : on obtient la réponse optique théorique totale de l'échantillon, et ce sans discrimination quant à la nature des modes possibles dans la géométrie. La [figure 2.10](#) présente la réflectivité d'un empilement comme décrit précédemment à la longueur d'onde $\lambda = 633$ nm avec une épaisseur d'argent très grande (>200 nm) ou faible (50 nm). L'échantillon type "plasmon classique" ne présente qu'un mode, qu'on associe au plasmon propagatif classique. Dans l'autre cas, on peut distinguer de nombreux modes, parmi lesquels :

Les modes plasmoniques, présents de part et d'autre de la position angulaire du plasmon classique, ils présentent deux profils distincts. Celui à plus faible θ présente un profil marqué et plus piqué que le plasmon classique. À l'inverse, celui à plus grand angle est plus large et moins marqué. Ces deux modes tirent leurs propriétés de la couche de métal. Lorsque celle-ci s'affine, les modes plasmons présents aux deux interfaces diélectrique/Ag se couplent et se séparent en deux modes, présentés comme respectivement *short-* et *long-range*, comme illustré au chapitre précédent page [24](#) par les relations de dispersion correspondantes. La longueur de propagation des modes est inversement liée à leur largeur d'absorption en angulaire. Ici, on voit que notre géométrie permet un couplage efficace (pic prononcé) au mode long-range, de faible largeur, et un couplage moindre au mode short range, plus étendu angulairement ; le plasmon "classique" présentant des propriétés médianes.

Les modes de guide présents dans la couche diélectrique comprise entre l'argent et l'air. Ils sont plus fins et plus marqués que les modes plasmoniques. Les nombreuses analyses qui viennent à la suite permettent d'étayer de manière certaine l'hypothèse selon laquelle ces modes sont bien à associer aux guides d'onde, et non pas à un comportement plasmonique plus complexe que prévu. À noter que ce ne sont pas des artefacts de simulation et se retrouvent bien lors d'une caractérisation réelle de l'échantillon.

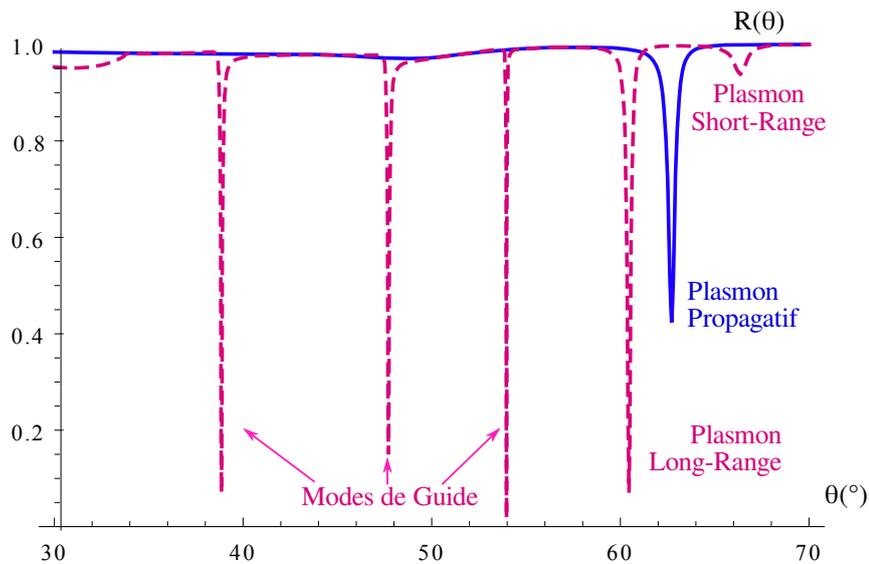


FIGURE 2.10 – Réflectivité calculée d'une géométrie type "plasmon propagatif" comparée à la réflectivité d'une géométrie "plasmon long-range".

La première information qui ressort des calculs est que le plasmon n'est pas le seul mode accessible en configuration Otto dans cette géométrie, contrairement à ce que l'on observe classiquement, comme on peut le constater en [figure 2.10](#). En effet, la couche de PVA supérieure, prise entre l'argent et l'air, constitue un guide d'onde. La présence de ces modes peut influencer grandement sur les analyses à venir.

La seconde information d'intérêt est que l'on observe bien une séparation angulaire du plasmon propagatif en deux modes, l'un plus piqué et l'autre moins. Le mode plasmonique le plus piqué (se propageant plus loin) apparaît à un angle plus faible que les autres, ce qui est en accord avec ce que l'on avait pressenti lors du tracé de la relation de dispersion de ces modes [page 24](#).

Au vu de la multitude de modes accessibles, il apparaît que le couplage au long-range ne peut se résoudre à une "simple" injection de l'énergie dans l'échantillon¹. Les différentes simulations présentées ci-après ont pour objet de s'assurer de la concordance du calcul théorique avec cette étude en réflexion, et de statuer sur la faisabilité expérimentale d'un tel paradigme de caractérisation. Toutes les figures présentées dans cette partie consisteront en une illustration de l'étendue des modes dans diverses géométries à côté d'une étude en réflectivité type $R(\theta, \alpha)$ où l'on s'intéresse à la variation de la réflectivité angulaire (horizontal) par rapport à un paramètre géométrique α (vertical).

2.1 *Influence de l'épaisseur d'argent*

Il est ressorti des calculs analytiques du [chapitre 1](#) que l'épaisseur d'argent était un paramètre clé dans l'hybridation du plasmon propagatif aboutissant aux plasmons short- et long-range. C'est donc le premier paramètre dont l'influence sur la réponse optique de l'échantillon va être étudiée dans cette thèse. Le point de départ de cette analyse a été inspiré par les travaux présentés en [12].

La [figure 2.11](#) présente une simulation dans laquelle l'épaisseur de diélectrique de couplage est suffisamment grande pour que l'onde évanescente puisse injecter son énergie dans les modes plasmoniques présents. Diminuer l'épaisseur de la couche d'argent entraîne bien la séparation d'un mode (associé au plasmon propagatif PVA/Ag classique) en deux modes (associés au short et long-range).

Cette première simulation indique que si l'on veut observer un plasmon long-range bien défini, la première étape est de se placer dans un régime où la séparation short/long-range est très prononcée, ce qui se fait à des épaisseurs de métal faibles. Cette séparation s'accompagne d'un affinement angulaire du long range en opposition avec un élargissement du

1. que ce soit par leakage ou par end-fire [46]

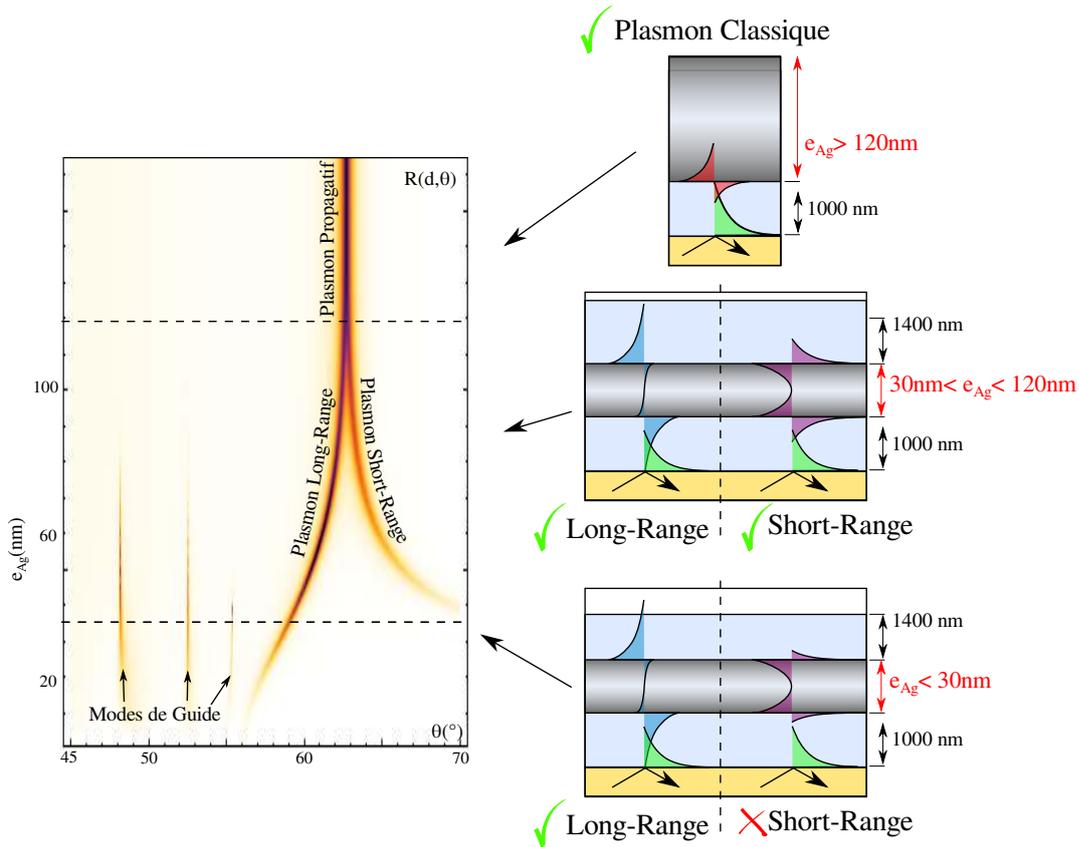


FIGURE 2.11 – Tracé de la réflectivité d'un échantillon pour une onde polarisée TM en fonction de l'angle d'incidence (horizontal) et l'épaisseur d'argent (vertical) dans le cas d'un fort couplage à l'onde incidente.

short-range, ce qui indique¹ une augmentation de la longueur de propagation du long-range au détriment de celle du short-range. La diminution de l'épaisseur de métal est donc à associer à des propriétés de propagation accrues pour le long range. L'étude numérique menée [figure 2.11](#) conforte le calcul analytique [page 22](#) sur l'apparition d'une forte séparation des modes antisymétriques et symétriques lorsque l'épaisseur d'argent passe de 50 à 20 nm. Il apparaît donc qu'une faible épaisseur d'argent est nécessaire pour séparer efficacement les modes short et long-range, et ainsi amener à un mode se propageant loin.

1. Le lien entre longueur de propagation d'un mode évanescent et la largeur de son pic d'absorption en imagerie angulaire vient de la transformée de Fourier. La TF d'une exponentielle de constante a est une lorentzienne de largeur $\propto 1/a$. Ainsi, plus le pic associé est fin, plus le mode se propage loin.

Cependant, on sait de par la littérature [38, 47] qu'en deçà de 20 nm, le comportement optique de l'argent déposé sur verre est modifié par des effets dus à la rupture de continuité du film métallique. En conséquence de quoi, le choix sur le quel on se portera par la suite sera d'une épaisseur d'argent autour des 20 nm.

2.2 *Optimisation du couplage*

2.2.1 *L'épaisseur de couplage*

De la proximité des deux interfaces avec le métal dépendent directement des propriétés des modes long- et short-range décrits précédemment. Plus l'épaisseur d'argent est faible, plus l'hybridation est prononcée, plus le long-range se propage loin dans le plan du métal et s'étend selon la normale audit plan dans le diélectrique. Inversement, le short-range se localise plus dans le métal et se propage donc moins loin à cause des pertes.

Notre but étant de se coupler uniquement au long-range, l'épaisseur de diélectrique entre l'argent et le prisme, que l'on appellera épaisseur de couplage pour la différencier de la seconde couche de polymère, doit être ajustée de sorte à ce que l'onde évanescente dans cette couche se couple efficacement au long-range sans le perturber outre mesure. Puisque l'épaisseur d'argent conditionne l'extension du long-range dans le diélectrique, à chaque épaisseur d'argent correspond une épaisseur de polymère adéquate.

La [figure 2.12](#) dépeint la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence à $\lambda = 633$ nm d'un échantillon dans lequel l'épaisseur de couplage varie. On voit apparaître les modes de guides de la couche de guidage, ainsi que des modes Fabry-Pérot de toute la couche. À droite, les modes long et short range sont également présents.

L'épaisseur de PVA se situant entre le prisme et le métal se révèle donc cruciale pour un couplage correct au long-range. En effet, plus celle-ci est fine, plus l'amplitude du champ transmis est grande. Toutefois, les modes

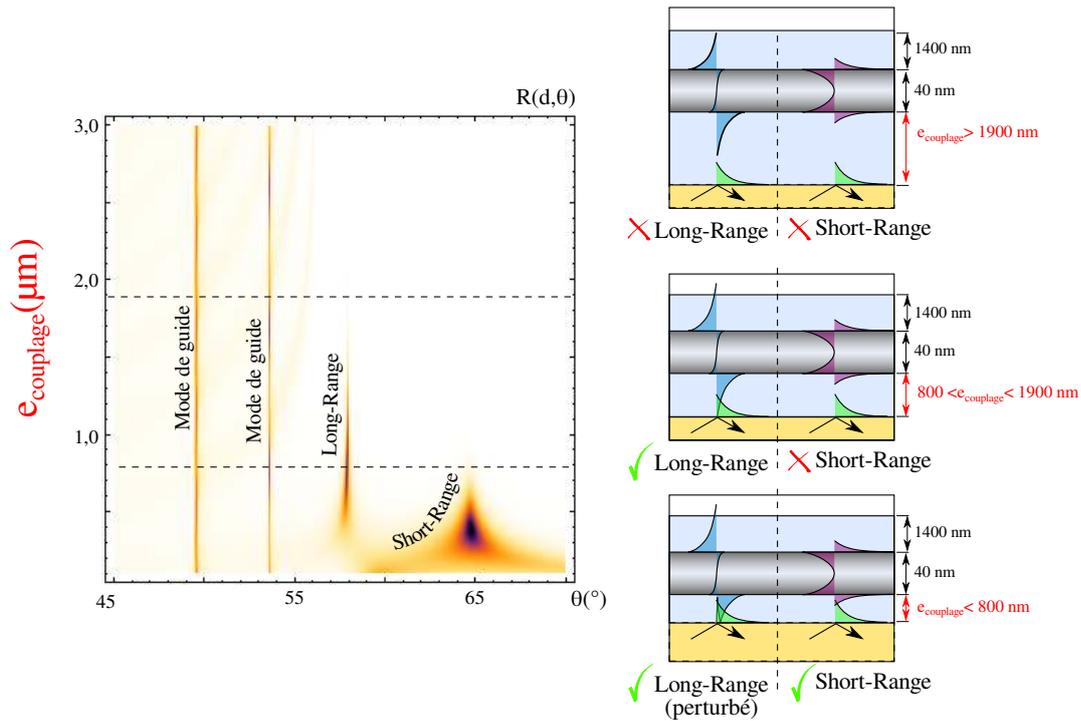


FIGURE 2.12 – Tracé de la réflectivité d'un échantillon pour une onde polarisée TM en fonction de l'angle d'incidence (horizontal) et l'épaisseur de PVA cuite (vertical).

"voient" également le canal radiatif de manière plus importante, ce qui altère leur réponse. Un couplage idéal est donc celui dans lequel le vecteur d'onde du mode long-range ne change plus en fonction de cette épaisseur. En effet, cela veut alors dire que le rapport entre l'énergie que perd le mode en émettant dans le canal radiatif et l'énergie injectée dans ce dernier est suffisamment petit pour que l'on considère que l'on étudie le mode non perturbé.

A contrario, si cette épaisseur est trop grande, on se trouve dans le cas où l'onde évanescente incidente est atténuée, et aucune énergie ne parvient au mode.

On constate [figure 2.12](#) que le couplage au mode Long-Range sans perturbation par le canal radiatif n'est possible que dans un certain intervalle : si e_{couplage} est trop petite, l'extension spatiale du long-range atteint la surface : il "voit" un canal de fuite, et est perturbé. Si en revanche e_{couplage} est trop grande, l'onde évanescente incidente s'atténue totalement dans le diélectrique, et l'énergie ne parvient pas au mode long-range. Il faut donc

manifestement fixer pour e_{couplage} une valeur entre 1200 et 1800 nm pour une épaisseur de métal de 18 nm.

Remarque : Connaissant $k_x = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n_{\text{prisme}} \cdot \sin(\theta_{\text{LR}})$ par nos simulations et $|\vec{k}| = n \frac{\omega}{c}$ dans la couche de couplage¹, on peut déduire k_z par la formule suivante :

$$|\vec{k}|^2 = k_x^2 + k_z^2$$

On obtient alors $k_z^{-1} = i \cdot 1200 \mu\text{m}$, ce qui est du même ordre de grandeur que les quantités observées ici. Fixons maintenant e_{couplage} à $1 \mu\text{m}$, et faisons à nouveau varier l'épaisseur d'argent pour observer si le couplage se fait encore à tous les modes plasmoniques.

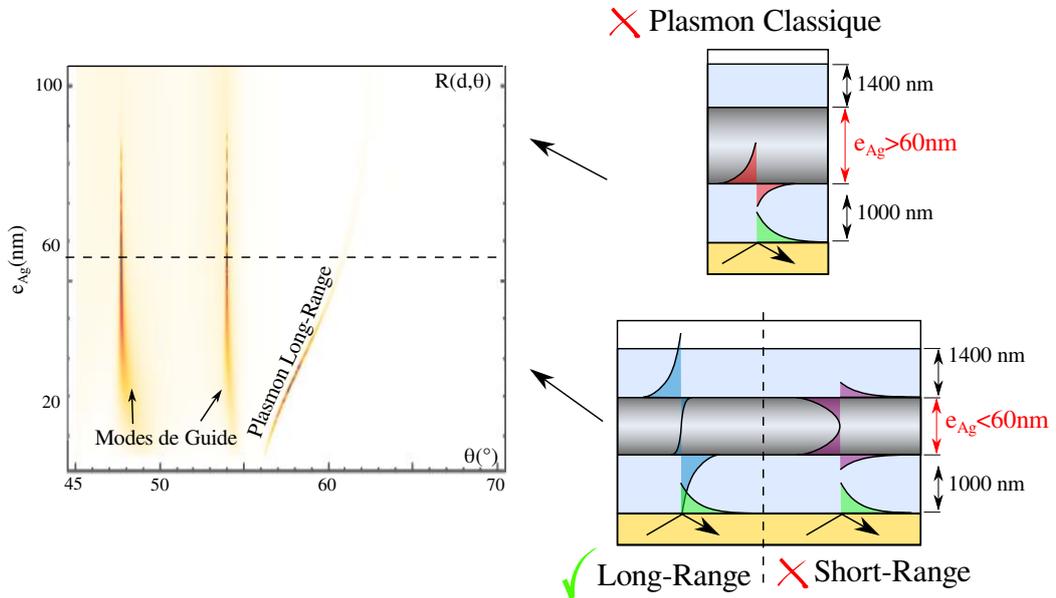


FIGURE 2.13 – Tracé de la réflectivité d'un échantillon pour une onde polarisée TM en fonction de l'angle d'incidence (horizontal) et l'épaisseur d'argent (vertical) dans le cas d'un faible couplage à l'onde incidente.

La [figure 2.13](#) présente une géométrie où l'épaisseur d'argent varie, mais où la couche de PVA de couplage est suffisamment épaisse pour qu'un "simple" plasmon propagatif ou un plasmon short range ne s'étende pas assez dans le diélectrique pour que l'onde évanescente provenant du prisme ne l'atteigne. À $e_{\text{Ag}} > 60 \text{ nm}$, on voit qu'on ne se couple à aucun mode

1. cf [chapitre 1](#)

plasmonique. Il faut descendre en épaisseur d'argent, et donc augmenter l'étendue du plasmon long-range dans le diélectrique, pour qu'un couplage avec ce dernier, et ce dernier uniquement, apparaisse.

Nous avons donc caractérisé notre couche de guidage et vu qu'à chaque épaisseur d'argent correspond une épaisseur de PVA idoine pour observer le mode long-range.

2.2.2 L'épaisseur de guidage

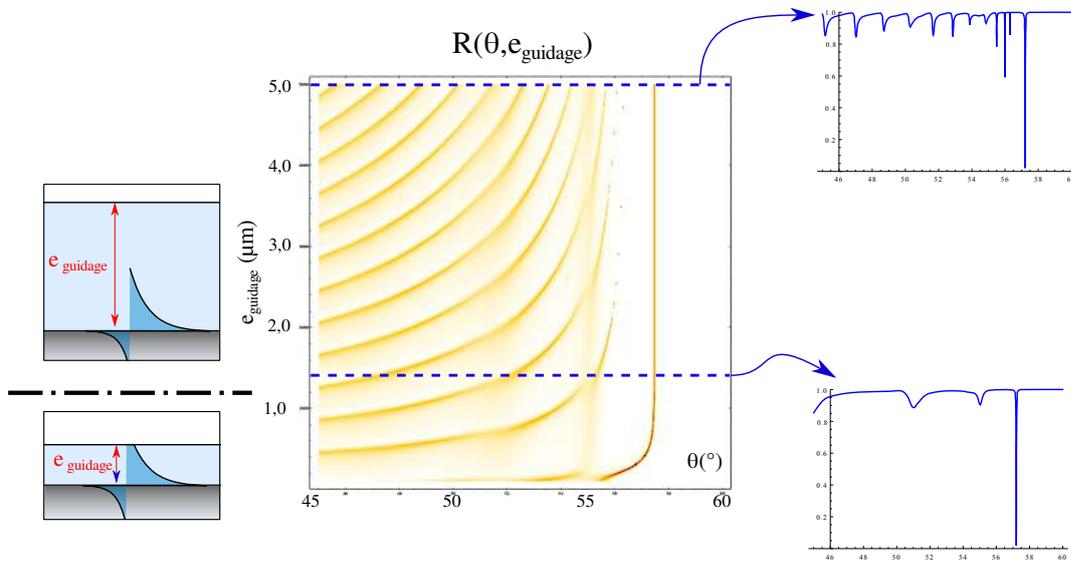


FIGURE 2.14 – Tracé de la réflectivité d'un échantillon pour une onde polarisée TM en fonction de l'angle d'incidence (horizontal) et l'épaisseur de guidage (vertical) avec $e_{\text{Ag}} = 20\text{nm}$.

La [figure 2.14](#) retrace l'influence sur la réflectivité angulaire de l'épaisseur de la couche de PVA non traitée située entre l'argent et l'air, dénommée épaisseur de guidage dans notre géométrie, ainsi que deux coupes à différentes e_{guidage} . Celle-ci n'a pas d'influence directe sur le couplage au plasmon long-range. Elle doit cependant être assez épaisse pour ne pas l'affecter. Cela apparaît nettement sur la courbe par le fait que le long range n'est plus altéré à partir du moment où e_{guidage} dépasse un certain seuil. On voit en revanche que les modes non plasmoniques varient fortement en fonction de cette épaisseur, comme attendu. Il est intéressant de voir que

le dimensionnement de cette couche influera en revanche sur le nombre de modes présents dans la structure.

Il faut donc s'assurer d'une part que le long range n'est pas perturbé par l'interface PVA/air¹ ce qui se vérifie pour $e_{\text{guidage}} > 1\mu\text{m}$ d'après la simulation [figure 2.14](#), et d'autre part que cette épaisseur n'est pas trop épaisse pour limiter le nombre de modes² ce qui aura une influence cruciale sur l'émission des nanocristaux insérés à cet endroit.

2.2.3 Bilan de l'optimisation de la structure

Tout nos paramètres ont donc été analysés séparément. Au vu des simulations précédentes, nous sommes en mesure de fixer la géométrie de l'échantillon comme un empilement de :

- une épaisseur de PVA traité thermiquement d'épaisseur entre 1400 et 1800 nm.
- une épaisseur d'argent entre 18 et 20 nm.
- une épaisseur de PVA non traité supérieure à 800 nm.

Les échantillons élaborés par la suite présenteront des épaisseurs de 1400, 18 et 1400 nm respectivement.

3 LES NANOCRISTAUX LUMINESCENTS

Il est intéressant de déposer en surface du métal des émetteurs lumineux afin d'étudier non seulement la longueur de propagation des long-range, mais aussi le couplage faible d'émetteurs à tous les modes présents dans la géométrie. En effet, étant caractérisés par ailleurs, ils peuvent faire office de sonde pour certaines propriétés de l'environnement électromagnétique, et en particulier, la densité locale d'état (LDOS) qui intervient au cœur de l'effet Purcell présenté [chapitre 1](#). Le couplage du plasmon long-range à des émetteurs a déjà été obtenu dans le cas d'un effet SERS [\[48\]](#), mais pas à notre connaissance à des nanocristaux. À noter que cependant,

1. dernière interface de la simulation du point de vue de la lumière incidente.

2. Ces modes sont en effet autant de canaux de desexcitation potentiels pour des émetteurs.

le couplage du plasmon "classique" avec des nanocristaux a déjà été largement étudié et même employé pour en mesurer des propriétés, comme la cohérence [49].

3.1 *Contexte*

La synthèse de nanoparticules métalliques est un processus dont l'origine remonte aux temps anciens, où ils étaient utilisés dans la coloration des verres [50]. Il a toutefois fallu attendre les années 90 pour que soit développée une méthode stable d'élaboration de nanocristaux semi-conducteurs présentant une faible dispersion en taille, paramètre extrêmement influent sur leur réponse optique [51]. Le caractère monochromatique de leur émission et leur possibilité de fonctionnalisation chimique en font des marqueurs de choix non seulement en optique, mais également en biologie. [52]

Ils tirent leurs propriétés des effets du confinement quantique des électrons à l'intérieur d'un cristal semi-conducteur. Le choix du matériau dépend de la longueur d'onde d'émission souhaitée. En effet, le confinement quantique peut réduire la taille du gap, mais certainement pas l'augmenter¹. On peut donc utiliser des nanocristaux de CdSe ou CdS aux longueurs d'ondes visibles [53], CdTe ou CdSeTe à la limite visible/infrarouge [54], PbS dans l'infrarouge [55]...

Dans un semi-conducteur massif, dans l'approximation de la fonction enveloppe, il est possible de décrire la structure des couches électroniques par des bandes d'énergie. À la température de $T = 0\text{K}$ la première bande vide est appelée *bande de conduction* et la dernière bande pleine *bande de valence*. En supposant que chaque électron acquière une masse effective dépendante de la bande dans laquelle il se trouve, la relation de dispersion de chaque bande électronique devient une relation parabolique telle que l'on peut voir en [figure 2.15](#).

Lorsque le nanocristal est soumis à un apport d'énergie (lumière, chaleur...), un électron de la bande de conduction peut passer de la bande de

1. se référer [figure 2.16](#)

valence à la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence. L'interaction coulombienne entre l'électron et le trou donne naissance à une quasi-particule nommée *exciton*. Cette particule étant instable, elle peut au choix se recombiner en un photon (recombinaison radiative) soit, grâce à des processus impliquant des phonons, transmettre en partie son énergie à une autre paire électron-trou (recombinaison non-radiative).

Il est possible de montrer [56] que grâce à l'effet Auger, une grande partie des excitons créés dans le cristal de se recombinent non-radiativement jusqu'à arriver à une énergie minimale à laquelle seule la recombinaison optique est possible comme schématisé en [figure 2.15](#). Cela explique la large absorption et le caractère monochromatique de l'émission dans un semi-conducteur.

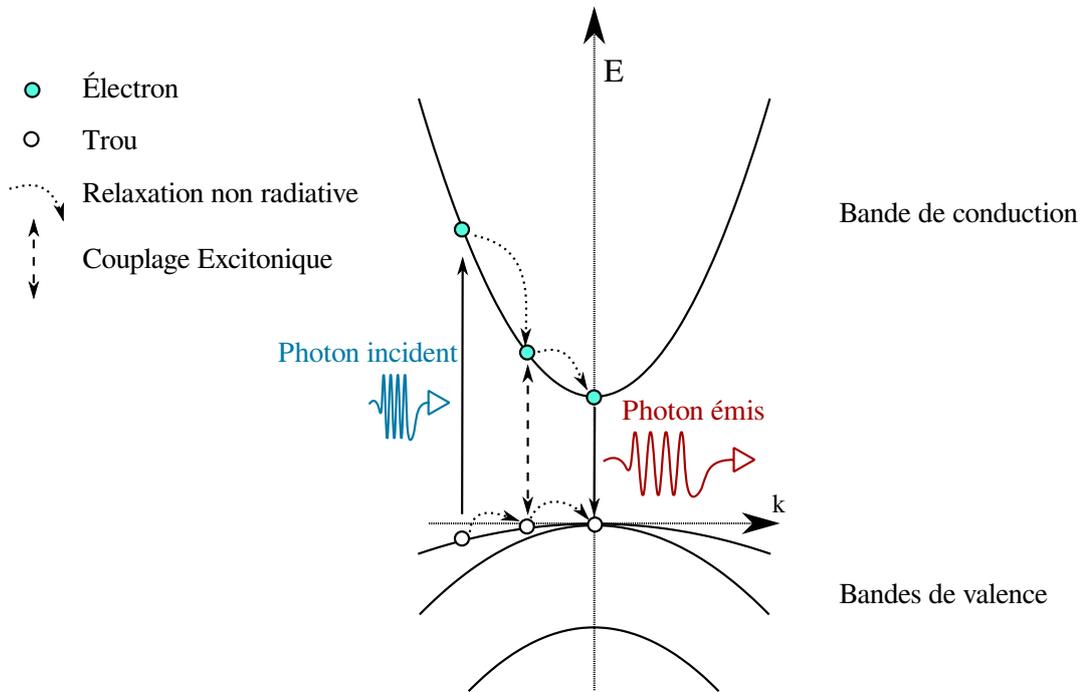


FIGURE 2.15 – Structure de bande du CdSe massif telle que décrite en [57] et illustration la dynamique excitonique à l'intérieur d'un nanocristal.

3.2 Effets du confinement

L'exciton, par sa nature, est un système hydrogénoïde. Dans ce contexte, il est possible par analogie d'attribuer un *rayon de Bohr* rendant compte de l'extension spatiale de sa fonction d'onde.

Lorsque les dimensions du nanocristal sont inférieures au rayon de Bohr de l'exciton, on entre dans un régime de confinement dit *fort* en ce sens que ses effets sur les porteurs de charges sont prépondérants dans le nanocristal. [58]

L'énergie d'interaction coulombienne s'exprime en effet proportionnellement au produit des inverses des rayons du nanocristal et du rayon de Bohr de l'exciton ($1/rR_B$) tandis que celle du confinement quantique s'exprime en ($1/r^2$).

Entendu qu'en confinement fort, $r < R_b$, on traite alors l'interaction coulombienne perturbativement. En attribuant des masses effectives m_e^* aux électrons et $m_h^* (< 0)$ aux trous, on peut écrire l'énergie totale de l'exciton en première approximation [59] :

$$E_{exc} = E_g - \overbrace{1,8 \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r a}}^{V_{Coul}} + \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar n \pi}{a} \right)^2 \left(\frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.5)$$

L'énergie de l'exciton est donc directement modifiée par le rayon du nanocristal. Ainsi est-il possible, en maîtrisant cette quantité, d'influer sur la longueur d'onde du photon émis.

À cause des impuretés de surface, on peut assister à de nombreuses recombinaisons non-radiatives, ce qui nuit au rendement quantique $\Gamma = \Gamma_r / (\Gamma_r + \Gamma_{nr})$ de la structure. La solution adoptée est d'envelopper le cristal par une coquille qui permet de passiver les pièges de surface, faisant passer le rendement quantique de la structure de 10% à 85% [60]. L'élaboration de nanocristaux apparaît alors comme présentant une difficulté de taille : il faut en effet tout d'abord trouver deux cristaux semiconducteurs dont les paramètres de maille sont suffisamment proches pour que la croissance

puisse se faire, et ensuite s'assurer que le nombre de pièges de surface dus au désaccord de cristallographie soit faible. Ces deux cristaux doivent de plus présenter des paramètres de gap suffisamment disparates pour que le confinement soit efficace, ce qui réduit la liste des candidats.

Les nanocristaux sont également enveloppés d'une couche de ligands organiques qui permet une bonne dispersion dans les solutions aqueuses, une limitation de l'oxydation et une fonctionnalisation dépendant de leur utilisation.

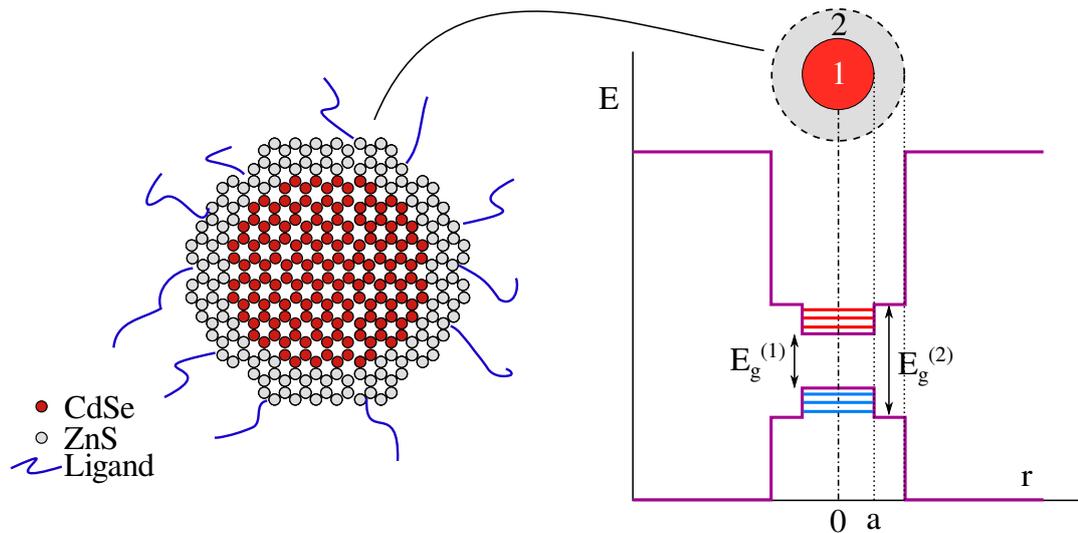


FIGURE 2.16 – Schéma de structure d'un Nanocristal de CdSe et allure des profils de potentiels électroniques en fonction de la position dans le nanocristal. Le confinement induit de nouvelles énergies accessibles, ce qui permet d'accorder la longueur d'onde de fluorescence du nanocristal.

3.3 Les dépôts

Les nanocristaux utilisés dans cette partie sont commercialisés par la firme Invitrogène. Il s'agit de Cadmiure de Tellure Sélénium (CdTeSe) enrobé de ZnS Qdot® ITK™ Carboxyl Quantum Dots émettant à $\lambda = 705$ nm de concentration $8\mu\text{M}$ diluée dans du Borate. Ce choix est motivé par la relation de dispersion du plasmon long-range mesurée en [figure 2.4.2](#), qui montre que la longueur d'onde $\lambda = 705$ nm est un choix pertinent dans notre paradigme.

La solution commerciale a été diluée à $C_0/10$ dans une solution de PVA à 2% en masse avant d'être déposée par spin-coating sur l'argent. Un autre dépôt a été fait sur un wafer de Silicium afin de caractériser l'émission de fluorescence des nanocristaux, donnée dans la [figure 2.17](#).

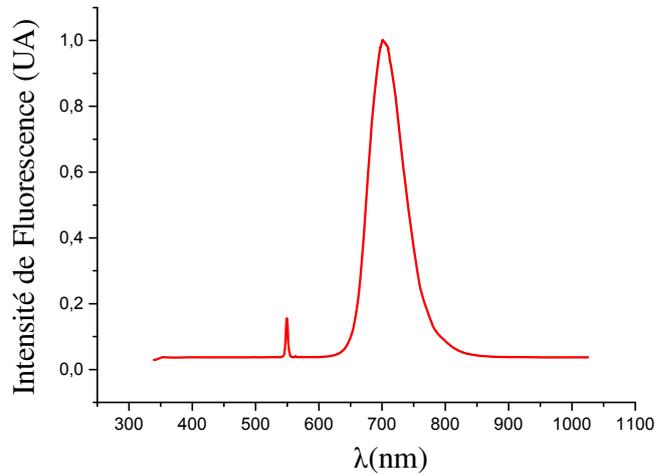


FIGURE 2.17 – Fluorescence d'une goutte de nanocristaux émettant à $\lambda = 705$ nm. Le pic correspondant à $\lambda = 550$ nm est à attribuer à une partie du signal d'excitation non filtré par le microscope.

Des nanocristaux ont été insérés dans la couche de guidage de plusieurs échantillons à différentes positions. Il ont été dans un cas déposés très proches du métal, afin de voir majoritairement l'influence du plasmon long-range, et dans un autre, disséminés dans la couche entière. Les dilutions ont été adaptées de sorte à ce que la concentration moyenne de nanocristaux dans toute la couche soit inchangée. De plus, la solution a été suffisamment diluée pour que l'indice optique de la couche soit altéré de manière négligeable. On trouvera [figure 2.18](#) un schéma récapitulant ces deux géométries.

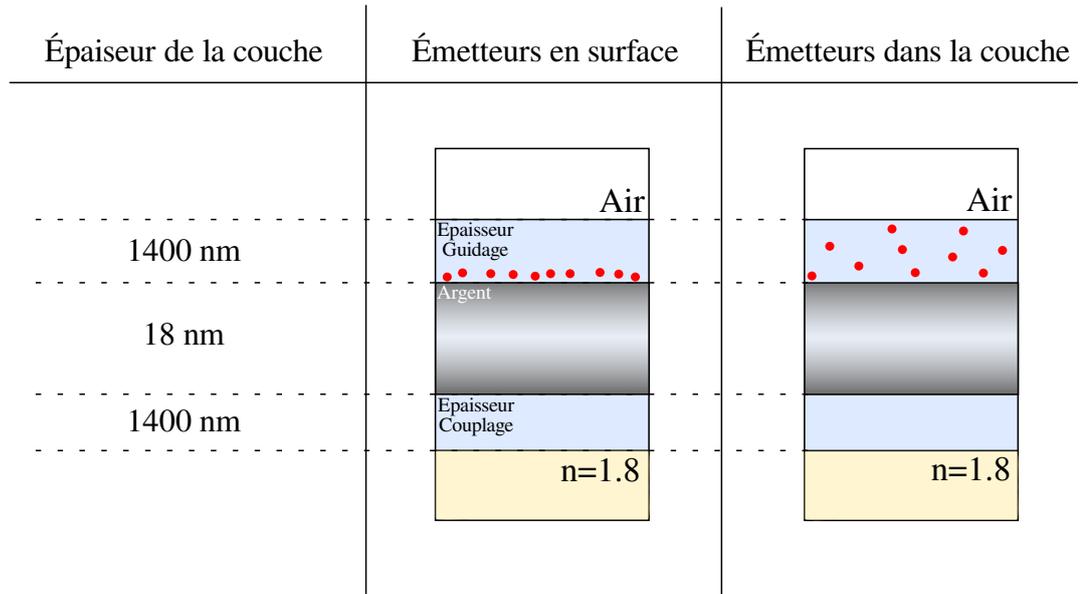


FIGURE 2.18 – Deux types d'échantillons élaborés.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Le plasmon long-range, issu du couplage de deux plasmons au travers d'une couche métallique fine, n'est observable expérimentalement que sous certaines conditions géométriques et optiques. L'objet de ce chapitre était d'une part de déterminer des protocoles de dépôt aboutissant à des quantités et une reproductibilité satisfaisantes, puis d'utiliser la simulation numérique pour dresser de manière précise le cahier des charges à respecter. Nous disposons maintenant de connaissances permettant l'élaboration d'un système optimisé pour observer le plasmon long-range.

Les émetteurs fluorescents qui seront utilisés pour le couplage, des nanocristaux de CdSeTe, ont également été présentés. Utilisés fréquemment dans le couplage faible, ces derniers possèdent l'avantage de présenter une petite taille. La modification de leur réponse optique vis à vis de leur distance à la couche d'argent fournira une information intéressante.

Le prochain chapitre présentera les dispositifs de caractérisation mis en place pour analyser ces échantillons, puis détaillera les résultats obtenus.

 COUPLAGE AU PLASMON LONG-RANGE

Introduction	71
1 Techniques de couplage au plasmon	73
2 Présentation des montages optiques	74
2.1 Imagerie et détection	75
2.2 Couplage par prisme	78
2.3 Optique de Fourier	80
2.4 Reconstructions informatiques	83
2.5 Caractérisation temporelle	87
2.6 Montages finaux	89
3 Résultats expérimentaux	94
3.1 Modification du temps de vie des nanocristaux	94
3.2 Relation de Dispersion	99
3.3 Extraction de l'émission sélective en vecteur d'onde	101
3.4 Longueur de propagation	103
3.5 Comparaison des contributions	106
Conclusion	108

 INTRODUCTION

L'objectif de nos études est d'observer le couplage de l'émission des nanocristaux avec les modes présents à la surface de l'échantillon. On cherche à mesurer d'une part la longueur de propagation des plasmons long-range, mais aussi le ratio entre le couplage au long-range et celui aux autres modes. De plus, ce couplage aux modes peut être caractérisé par des mesures en temps de vie. Pour ce faire, deux montages ont été mis en place : un premier, basé sur une configuration Otto, dont la fonction est d'étudier la réflectivité et la séparation angulaire des contri-

butions des différents modes, et un second consistant en un dispositif de mesure de temps de vie.

Le premier montage a pour objectif de mesurer en configuration type *leakage* la **réflectivité** d'un échantillon à plusieurs longueurs d'onde afin de déterminer la **relation de dispersion** des modes en présence. Combinée aux simulations numériques présentées au chapitre précédent, cette mesure offre une information sans équivoque sur la nature des modes en présence. Dans un second temps, à l'aide des connaissances apportées par la réflectivité, ce montage offre la possibilité d'une deuxième étude. Cette fois ci, on envoie sur l'échantillon un laser dont on filtre la lumière après réflexion. Les nanocristaux présents émettent leur **fluorescence** dans les modes disponibles dans leur environnement proche. Le filtrage angulaire d'une telle émission permet alors de sélectionner les contributions qui nous intéressent et de mesurer la longueur de propagation des modes individuellement par analyse de Fourier et par imagerie directe. Dans le **second montage**, l'échantillon est illuminé en éclairage large par un laser impulsionnel. La lumière est filtrée spectralement en aval afin de ne récupérer que la fluorescence des nanocristaux, et analysée par un dispositif de comptage de photons qui mesure la durée de vie des nanocristaux. Plusieurs échantillons dans lesquels les conditions de dépôt des nanocristaux diffèrent ont été analysés ainsi afin de fournir une mesure des facteurs de Purcell en présence.

À l'aide de toutes ces données, il est alors possible d'estimer le couplage des nanocristaux avec chacun des modes présents dans cette géométrie, dont le plasmon long range. Dans ce chapitre, on détaillera tout d'abord séparément le principe de chaque élément des montages avant d'explicitier par le détail la composition des dispositifs de caractérisation. Les résultats alors produits seront ensuite présentés.

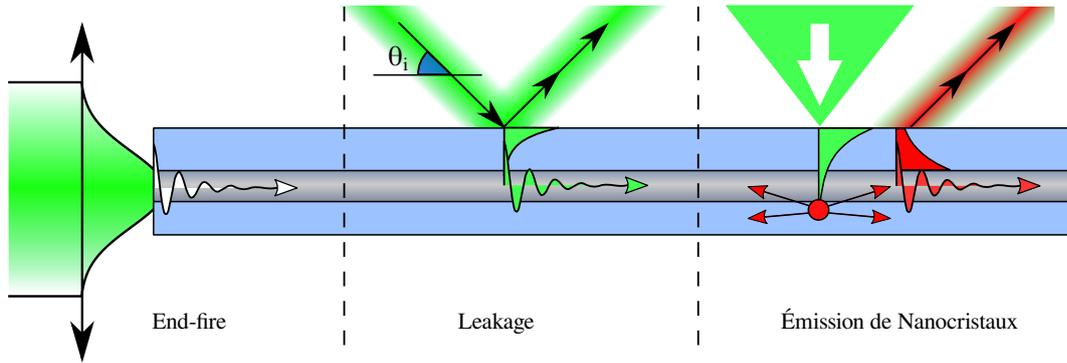


FIGURE 3.1 – Illustration des différentes possibilités de couplage aux modes locaux.

1 TECHNIQUES DE COUPLAGE AU PLASMON

Il est possible de se coupler de différentes manières aux modes de surface des échantillons. La [figure 3.1](#) illustre trois façons de se coupler aux modes de surface dans cette géométrie. La première, inspirée par l'optique guidée [61], est fréquemment utilisée dans l'excitation de ce type de géométrie [46, 62, 63]. Dite de **end-fire**, elle consiste à focaliser la lumière sur la tranche de l'échantillon, ce qui résout le problème d'ajustement des vecteurs d'onde¹, puisque toute l'énergie est injectée directement sans passer par une onde évanescente. Toutefois, on perd alors tout contrôle en vecteur d'onde, et nous avons précédemment vu que ce dernier s'avérait crucial dans la sélection d'un seul mode. L'énergie est en effet par ce biais injectée dans tous les modes disponibles sans possibilité de discrimination. En particulier, il est très difficile de séparer les contributions de l'émission au long-range et aux modes de guide. De plus, cette observation nécessite une découpe très précise de la facette latérale de l'échantillon, ce qui n'est pas une mince affaire aux échelles auxquelles on parle.

La seconde méthode, précédemment décrite, et dénotée comme **leakage**, consiste à "lancer" une onde évanescente possédant le même vecteur d'onde planaire que le mode d'intérêt en utilisant la réflexion totale qui apparaît au delà d'un certain angle lors d'un changement d'indice optique décroissant. Sachant que la quantité $k_x = n \cdot \sin\theta$ est conservée, un contrôle de l'angle

1. La loi de Snell-Descartes peut en effet se lire comme une conservation du k_{planaire} , et aucunement du \vec{k} global.

incident¹ confère un contrôle du vecteur d'onde d'intérêt. Cette méthode permet de sonder les modes de surface de l'échantillon ainsi qu'une mesure de la relation de dispersion, mais rend une analyse de la longueur de propagation délicate dans notre montage.

Une autre possibilité, retenue, est de placer des **émetteurs fluorescents** : des nanocristaux. Ces derniers, situés au sein de l'étendue du plasmon, permettent tout d'abord de mesurer la longueur de propagation des modes sans que l'on soit gêné par le laser excitateur, qui est filtré. On pourra également dans un second temps quantifier le couplage à ces modes par effet Purcell.

Ainsi, la caractérisation se fera sur deux fronts : par un montage à modes de fuite, on va observer le couplage de nanocristaux dans les différents modes supportés par la structure. Une analyse de Fourier de la réflectivité de l'échantillon à plusieurs longueurs d'onde permettra de situer les modes observés dans le contexte des simulations par matrices de transfert, ce qui aboutira à l'identification de chaque mode. Une fois que cela sera fait, on pourra séparer les contributions de l'émission de nanocristaux mode par mode et mesurer par là même la propagation du mode plasmon long-range seul. En parallèle, à l'aide d'un second montage optique, les temps de vie de nanocristaux placés à différents endroits de la géométrie "long-range" seront mesurés.

2 PRÉSENTATION DES MONTAGES OPTIQUES

Afin de caractériser le mode plasmon long-range, il a été choisi de se placer dans une configuration de type Otto dans laquelle on se couple en leakage aux modes de surface. Une perte de réflectivité est constatée aux angles correspondants aux vecteurs angulaires idoines. Cette méthode est souvent référencée comme une mesure dite de *réflexion totale atténuée* (ou Attenuated Total Reflection en anglais). À noter que la configuration de Kretschmann est en général préférée en raison de sa plus grande faisabilité expérimentale, le milieu de bas indice nécessité par le montage Otto étant

*pour plus de
détails sur le
couplage en
leakage, se référer
paragraphe 1.5
page 18*

1. contrôle accessible par l'optique de Fourier

souvent une lame d'air. On est en présence d'un rare cas où la configuration de Kretschmann n'est pas utilisable pour caractériser le mode. [64]

L'analyse de tels modes requiert un contrôle combiné en imagerie directe et en vecteur d'onde. À l'aide d'un système de sélection angulaire, il est possible d'éclairer l'échantillon¹ en agissant sur ces vecteurs. Associer à cela un monochromateur ou une source laser permet alors de limiter la lumière à un couple (λ, k) . La réponse du système à ce stimulus est alors analysée en aval de la ligne de lumière. La présente partie détaille le couplage par prisme utilisé, puis présente le montage de Fourier de sélectivité angulaire avant de finir par décrire les méthodes de caractérisation employées dans le montage final.

2.1 *Imagerie et détection*

En fonction des besoins, plusieurs sources lumineuses peuvent présenter un intérêt. Toutefois, il est préférable de s'assurer que changer de source ne rende pas les réglages des optiques en aval obsolètes. Recourir à des fibres optiques permet de décorréler la source de lumière de son alignement. En effet, poser un coupleur de fibre à l'entrée du montage permet de "fibrer" la source ; la lumière suit alors en tout point le même trajet à partir de l'instant où elle franchit le coupleur de fibre optique, par ailleurs très stable en position et standardisé de sorte à avoir une faible déviation.

2.1.1 *Monochromateur*

Afin de sonder la nature des modes présents, on peut s'intéresser à leur comportement en longueur d'onde. À ce titre, notre première source lumineuse est une lampe à incandescence de large étendue spectrale. La lumière émise par cette dernière est diffractée par un réseau, ce qui sépare spatialement le signal en longueur d'onde. Il suffit alors de ne laisser passer la lumière qu'au travers d'une fente placée à l'endroit correspondant à la longueur d'onde d'intérêt pour avoir une source sélective en longueur d'onde. En asservissant non pas la position de la fente, mais la rotation du réseau,

1. Ou d'en récupérer la lumière !

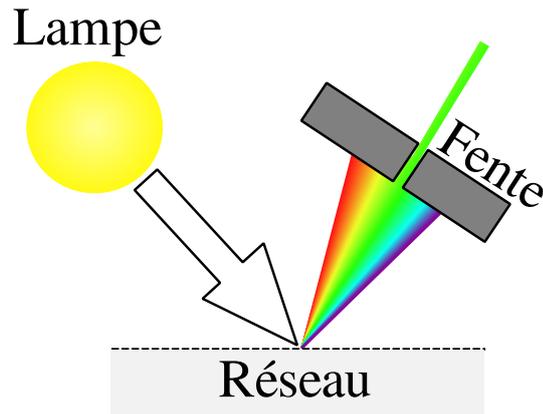


FIGURE 3.2 – Principe d'un monochromateur.

il est alors possible de contrôler précisément par ordinateur la longueur d'onde d'émission, d'où le nom donné à ce dispositif de *monochromateur* schématisé [figure 3.2](#).

La fente de sortie du monochromateur est imagée à l'entrée d'une fibre multimode Thorlabs de référence M42Lo2 de diamètre de cœur $50\mu\text{m}$. Cette dernière est alors couplée au dispositif d'éclairage de notre échantillon détaillé au paragraphe précédent, et des observations en plan de Fourier et en espace réel sont opérées.

Outre la possibilité d'interchanger monochromateur et laser (présenté ci-après) sans dérégler la ligne de lumière aval, le fait de fibrer le monochromateur permet de ne pas imager la fente du monochromateur sur l'échantillon, mais le cœur de la fibre, qui présente un profil bien plus petit et moins générateur de diffraction parasite. La fibre a été prise multimode afin de récupérer le maximum de signal de la part d'une source décohérente.

Observer le plan de Fourier en variant la longueur d'onde par petits pas permet, après reconstruction informatique, de tracer la relation de dispersion (λ, k_x) présentée en [figure 3.21](#)

2.1.2 Laser

Un laser est un système où le flux lumineux est amplifié dans un milieu à gain via le mécanisme d'émission stimulée. La lumière produite possède

un caractère monochromatique, une très grande cohérence, ainsi qu'une intensité conséquente. Nous utilisons ici du matériel de chez Thorlabs consistant en une diode laser DJ532-40 émettant à $\lambda = 532 \text{ nm}$ couplée à une alimentation asservie en courant et température LTC100.

Ce laser a été couplé à une fibre monomode Thorlabs de référence SM600 de diamètre de cœur $10\mu\text{m}$ qui peut être inter-changée sur le coupleur avec la fibre du monochromateur si le besoin se présente.

2.1.3 Imagerie

La caméra utilisée pour faire nos images est une caméra CCD Nikon Digital Sight noir et blanc 12 bits refroidie par effet Peltier. La barrette de capteurs est une matrice de 1600×1200 pixels, chaque pixel correspondant à un carré de $4,5 \times 4,5 \mu\text{m}^2$. La lentille d'imagerie est maintenue par un tube à sa distance focale $10,0 \text{ cm}$.

Une réglette de mire lithographiée a été mise en remplacement du prisme afin de calibrer l'imagerie directe. On obtient qu'un pixel de la caméra correspond à $3,5 \mu\text{m}$, ce qui correspond à ce que l'on aurait obtenu en faisant le rapport des focales. Le dispositif induit donc peu de déformation.



FIGURE 3.3 – La caméra avec et sans son tube de focale.

2.2 Couplage par prisme

Le prisme est l'élément central du montage présenté. C'est grâce à lui qu'il est possible d'avoir une lumière incidente avec un vecteur d'onde suffisamment élevé pour observer les modes étudiés. On présentera ici l'intérêt de l'utilisation d'un prisme à géométrie sphérique, ainsi que d'huile à adaptation d'indice pour enfin détailler son intégration au montage final.

2.2.1 Le prisme sphérique

En raison de la grande différence d'indice entre l'air et le verre du prisme ($n = 1 \rightarrow 1,8$), il faut tenir compte de la réfraction et en limiter les effets. On sait que celle-ci déforme un rayon lumineux i en un rayon t suivant la loi de Snell-Descartes $n_i \sin(\theta_i) = n_t \sin(\theta_t)$. On remarque alors que pour un angle incident nul, il n'y a pas de réfraction. Un second principe fondateur de l'optique est que pour observer un point de l'échantillon, la lumière afférente doit être focalisée. La relation de Fourier $\Delta x \cdot \Delta k > 2\pi$ implique en effet qu'il est nécessaire d'avoir une grande ouverture numérique pour résoudre correctement un petit détail. Si le prisme présente une surface plane, cette condition ne peut être satisfaite puisque tous les rayons ne peuvent être normaux à la surface du prisme, et la lumière ne peut donc correctement converger. En revanche, si l'on considère maintenant une demi-sphère, il est possible, en ajustant correctement la lentille de focalisation de la lumière, de s'affranchir des effets de la réfraction comme l'on peut le voir en [figure 3.4](#).

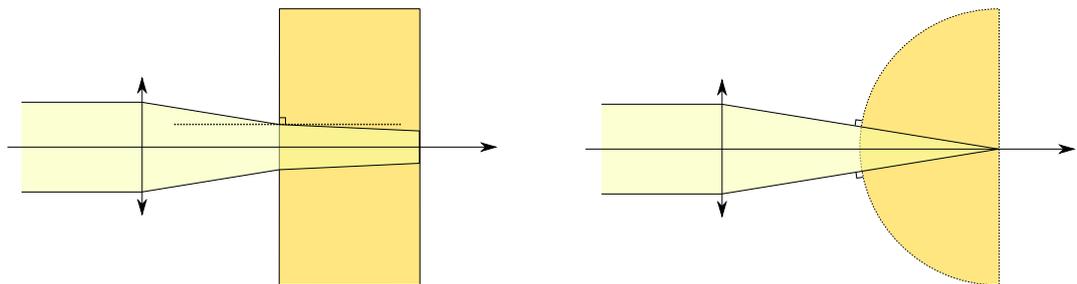


FIGURE 3.4 – L'utilisation d'un prisme sphérique permet un changement d'indice ainsi qu'une bonne focalisation.

Le prix à payer est alors bien évidemment le soin particulier à apporter à la focalisation et l'alignement des systèmes optiques, les aberrations géométriques apparaissant de fait très vite. Toutefois, le prisme restant fixe dans le montage, on observe une relative stabilité du montage une fois qu'il est correctement calibré.

2.2.2 *L'huile d'adaptation d'indice*

Afin de ne pas avoir à changer de prisme à chaque nouvel échantillon, la géométrie de ce dernier est légèrement adaptée : on le définit maintenant comme une demi sphère à laquelle sont ôtés deux millimètres de verre ainsi que présenté en [figure 3.5](#). Ce manque à gagner est compensé par une lame taillée dans le même verre que le prisme de même épaisseur. C'est sur cette lame que seront effectués les dépôts.

On insère alors entre le prisme et la lame une huile dont la fonction est d'une part de maintenir l'échantillon grâce à l'adhésion de surface et d'autre part de garantir la continuité de l'indice. Ainsi le système reste-t-il optiquement équivalent à une demi-sphère, mais il est même temps possible de changer d'échantillon sans modifier le système optique ni toucher au prisme.

La [figure 3.5](#) présente le principe du collage optique : la demi-sphère est tronquée d'une certaine épaisseur de son verre, ce qui permet, en apposant une lamelle de cette même épaisseur, de recréer la demi-sphère tout en disposant d'une partie amovible. L'huile d'adaptation d'indice sert à assurer la continuité de l'indice optique et donc à empêcher une réfraction parasite.

L'huile employée est une huile Cargille Series M $n_D = 1,8000 \pm 0,0005$ composée de Diiodométhane, de Souffre et de Iodure d'Étain.

2.2.3 *Intégration dans le montage*

On installe le prisme sur un banc optique dans un montage de sorte à ce que la lumière forme un angle avec la surface de l'échantillon de l'ordre des 55° , comme prévu dans nos simulations. Deux lentilles achromatiques de chez Thorlabs de focale 75mm sont placées de chaque côté de la ligne

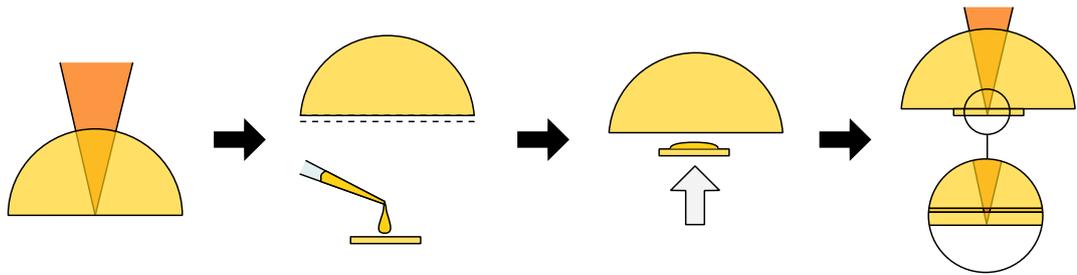


FIGURE 3.5 – Principe du collage optique dans le cas de notre prisme.

de lumière ainsi que décrit dans la [figure 3.6](#). La lumière incidente est complètement réfléchie, à l'exception des angles correspondant à des vecteurs d'onde de modes de surface.

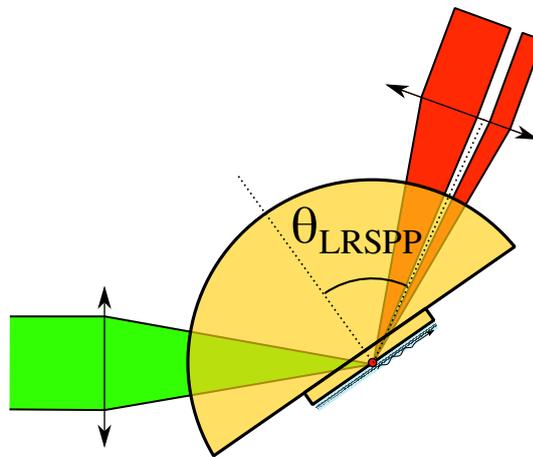


FIGURE 3.6 – Prisme intégré dans le montage.

2.3 *Optique de Fourier*

De par la nature du mode présenté, il ressort que le contrôle du vecteur d'onde, et à travers ce dernier, de l'angle d'incidence de la lumière, va être un paramètre clé. Une grande sélectivité est rendue possible par l'optique de Fourier, qui repose sur l'analogie avec la transformée mathématique. On présente ici le principe de ce paradigme pour en détailler par la suite son implémentation dans notre montage.

2.3.1 Principe

L'optique de Fourier s'intéresse à la transformation d'un rayon lumineux opérée par une lentille, et en particulier aux intersections de ce rayon avec les plans focaux de la lentille. Mathématiquement, les deux plans apparaissent comme conjugués [65] en ce sens que l'information de position dans l'un correspondra à une information angulaire dans l'autre : tous les rayons issus d'un même point dans le plan focal objet ressortiront de la lentille parallèles (donc posséderont le même angle) comme illustré figure 3.7.

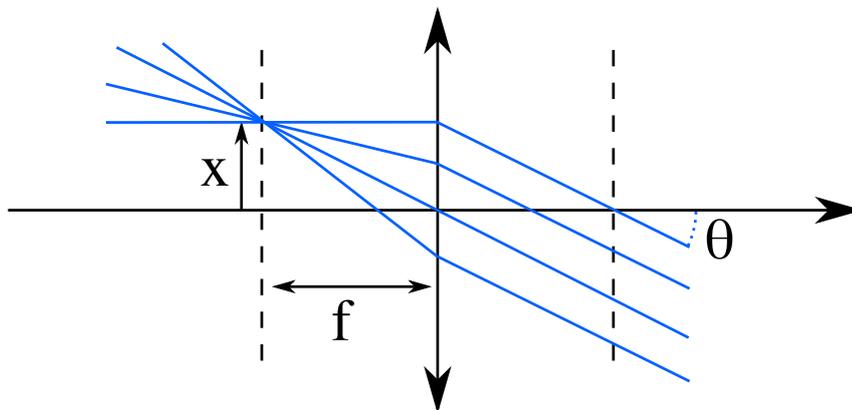


FIGURE 3.7 – Illustration du couplage position/angle opéré par une lentille sur un rayon lumineux.

Cela veut dire que la lumière extraite de notre échantillon par un dispositif optique contient non seulement des informations sur la surface de l'échantillon -que l'on peut imager à l'aide d'une autre lentille placée en aval- mais également des informations de type angulaire qui peuvent nous être précieuses dans notre observation des modes de la surface.

En plaçant une lentille L_1 pour récupérer la lumière provenant de l'échantillon, on peut alors au choix imager la surface de l'échantillon (espace dit *réel*) à l'aide d'une caméra et d'une lentille L_{cam} ou sa transformée de Fourier (espace dit *de Fourier*) en rajoutant une troisième lentille L_{F0} . La figure 3.8 illustre ce principe dans notre montage à prisme. On peut accéder à deux types d'observation. Dans la première, en **observation réelle**, les rayons provenant de deux points distincts (rouge ou bleu) se recourent en

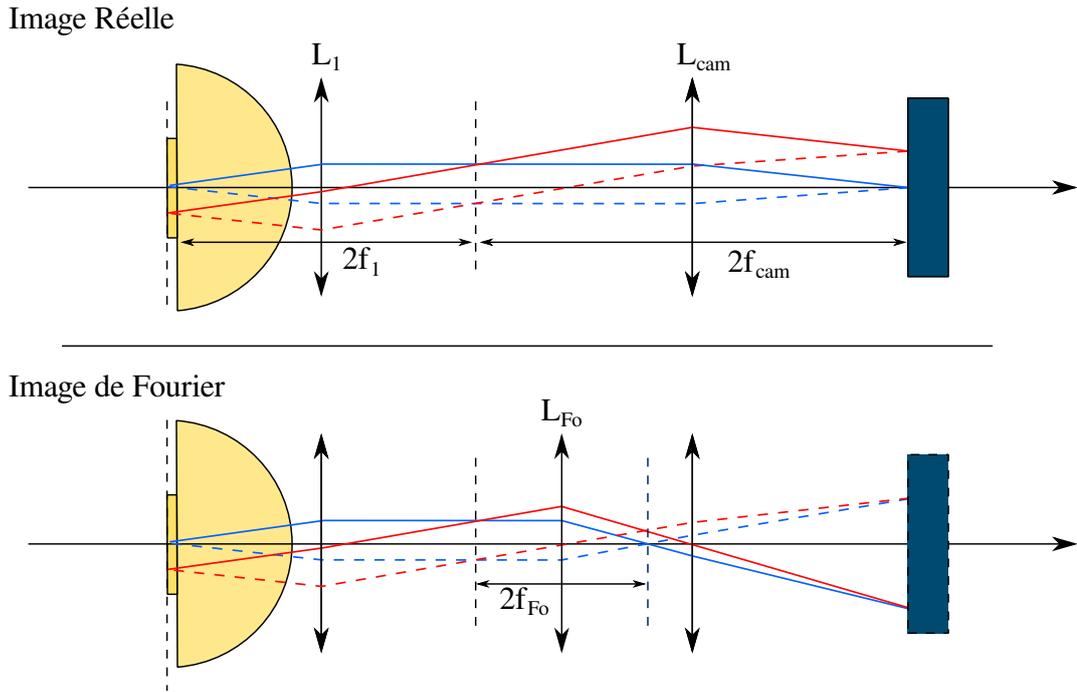


FIGURE 3.8 – Illustration du principe d'observation des espaces réels et de Fourier.

un même point image sur la caméra. En revanche, en **observation de Fourier**, les rayons émis au même angle (trait plein ou pointillé) se recoupent en un même point image sur la caméra, et ce indépendamment de l'origine de leur émission.

Ainsi est-il possible de résoudre angulairement l'émission¹ de notre échantillon. En projetant l'image du plan de Fourier dans des plans intermédiaires, agir dans ces plans par le biais de caches permet d'observer l'image réelle en ayant au préalable sélectionné les angles (donc les vecteurs d'onde) qui nous intéressaient. Cette technique rend possible la séparation et donc une caractérisation plus précise des modes de surfaces supportés par la structure uns à uns.

2.3.2 Observation du plan de Fourier

Notre échantillon est stratifié suivant l'axe (Oz). On les suppose invariants selon le plan de stratification (xOy). Du fait de cette isotropie, les conditions exprimées précédemment sur la quantité k_x le sont alors sur la

^{1.} et de manière analogue, en agissant sur le plan de Fourier de la lentille en amont du prisme, l'excitation

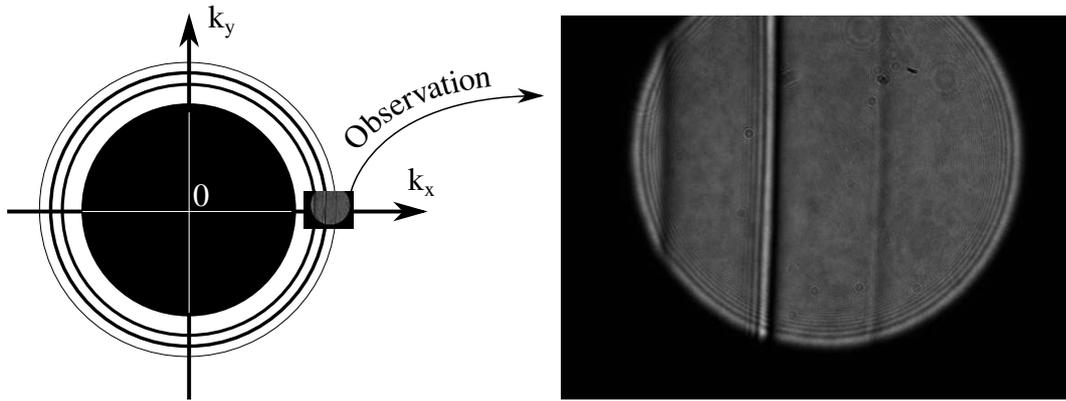


FIGURE 3.9 – Observation d'une partie de l'espace de Fourier.

norme du vecteur k_{plan} tel que $k_{\text{plan}}^2 = k_x^2 + k_y^2$, ce qui définit l'équation d'un cercle. Aussi l'observation du plan de Fourier dans ce cadre s'attache-t-elle à étudier le rayon de cercles concentriques.

En raison de la grandeur des angles en question, il est préférable de s'excentrer et de n'observer qu'une petite partie du plan de Fourier, comme on peut le voir en [figure 3.9](#). L'écart à la normale à l'échantillon (qui correspond à $k_{\text{plan}} = 0$) est en fait tel que les cercles voient leur courbure augmenter jusqu'à donner l'impression de segments de droites. L'observation que l'on fait peut donc se limiter à une petite partie du plan de Fourier.

2.4 Reconstructions informatiques

2.4.1 Plan de Fourier

L'espace de Fourier observé peut s'avérer limité : un compromis doit être fait sur la plage angulaire d'une prise. Si elle est trop grande, il est possible de ne pas résoudre correctement un pic d'absorption, si elle est trop petite, on ne balaie pas une étendue suffisamment grande pour voir assez de modes pour conclure quoi que ce soit. Il peut alors être intéressant "d'étendre" l'imagerie de Fourier en translatant la lentille qui permet de l'observer.

Pour valider cette méthode, il faut toutefois jauger de la déformation induite par celle là. Du papier transparent gradué a été placé dans le plan de

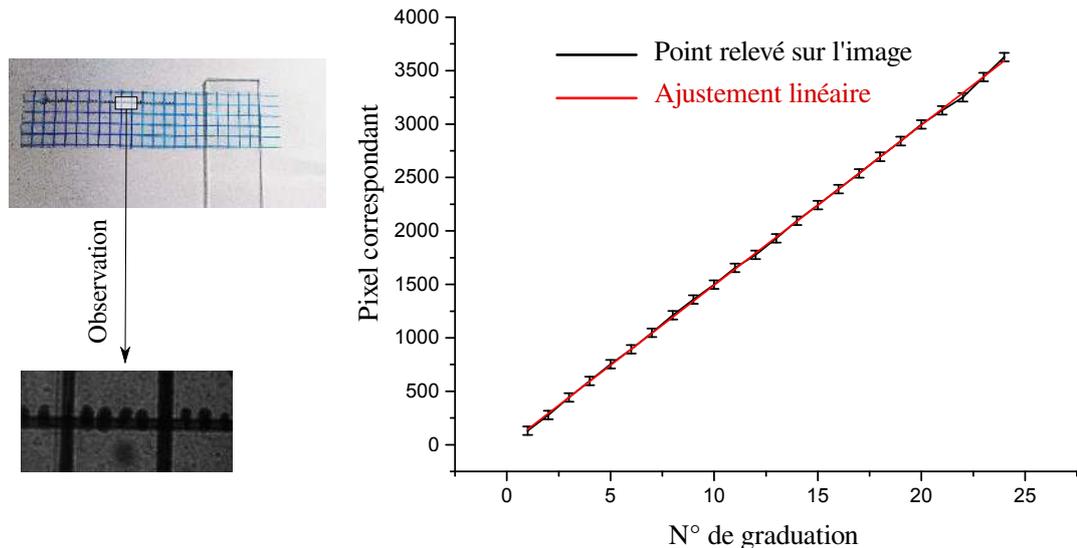


FIGURE 3.10 – Relevé de l'imagerie dans le plan de Fourier après reconstruction.

Fourier, et à l'aide d'un actuateur Thorlabs ZST225B, la lentille de Fourier de focale $F_{F0} = 150\text{mm}$ a été translaturée par pas constant, un cliché étant pris à chaque étape. A l'aide d'une reconstruction informatique via le logiciel propriétaire Matlab©, les images sont ensuite découpées et collées de sorte à faire correspondre deux points représentant la même marque. Enfin, un relevé de la position de chaque marque est opéré. La courbe ainsi tracée permet de jauger la déformation opérée par l'action de translation de la lentille sur l'image réelle. Comme on peut le constater en [figure 3.10](#), qui présente le collage tel qu'opéré informatiquement et le report des points sur un axe, la distorsion opérée par la translation de la lentille est d'ordre linéaire.

Remarque : Si la mire et le plan de la lentille forment un angle θ , les distances sont divisées par $\cos \theta$, ce qui veut dire que cette erreur systématique ne corrige rien.

Il est donc possible de prendre plusieurs images du plan de Fourier et de les "recoller" numériquement pour obtenir une plus grande étendue observée tout en préservant une certaine résolution.

On peut donc opérer plusieurs prises à différentes positions, et, pour peu qu'un repère commun persiste, accoler plusieurs images. À noter que certains programmes d'acquisition induisent une distorsion (linéaire) de la

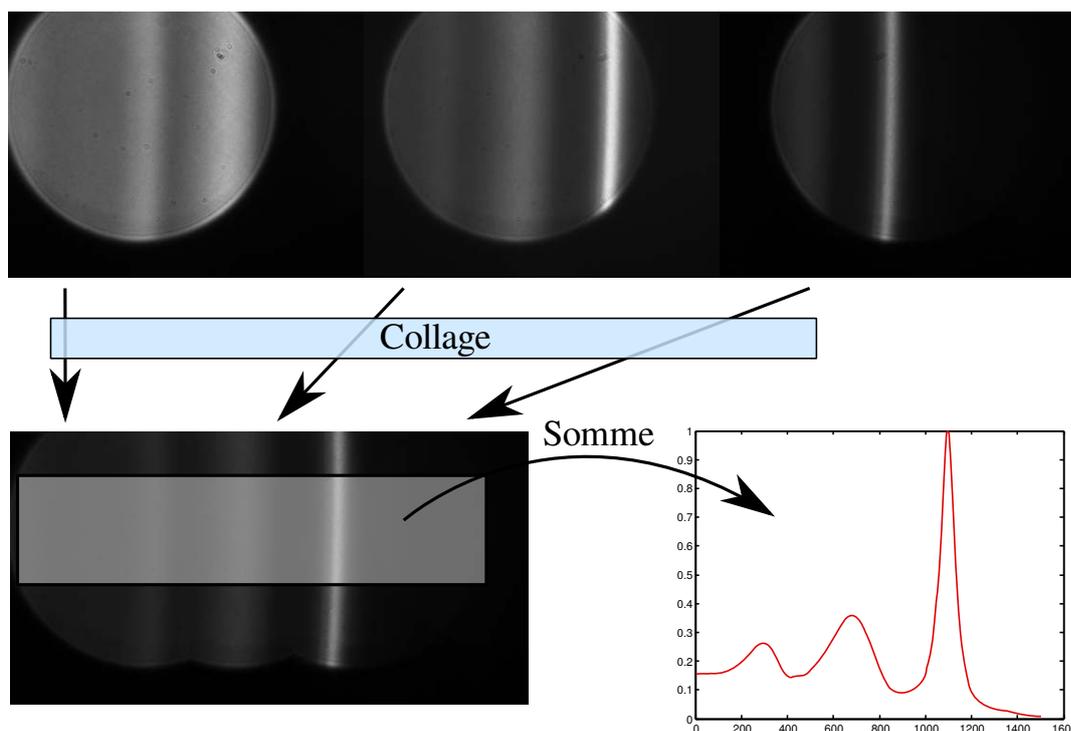


FIGURE 3.11 – Reconstruction informatique de $I(\theta)$ sur plan de Fourier étendu avec correction des contrastes.

balance des blancs. Cette distorsion est corrigible par une prise de points de référence et un ajustement. La [figure 3.11](#) montre une application via matlab de ce principe sur le plan de Fourier de la lentille dans le cas de l'observation de la fluorescence de nanocristaux.

Il existe toutefois une limite à nos observation, imposée par le diamètre de la lentille d'observation L_2 . En l'occurrence, la focale est de 75mm, le rayon de 2", ce qui nous donne en prenant en compte la rotation du prisme un balayage des angles entre 36 et 74 °.

2.4.2 Relation de dispersion

Le principe du traitement est le suivant : on fait la supposition que la courbure des cercles correspondant à un angle dans le plan de Fourier (voir [figure 3.9](#) page 83) est suffisamment grande pour être considérée comme verticale¹. Aussi peut-on par une moyenne verticale extraire une informa-

1. Hypothèse vérifiée informatiquement.

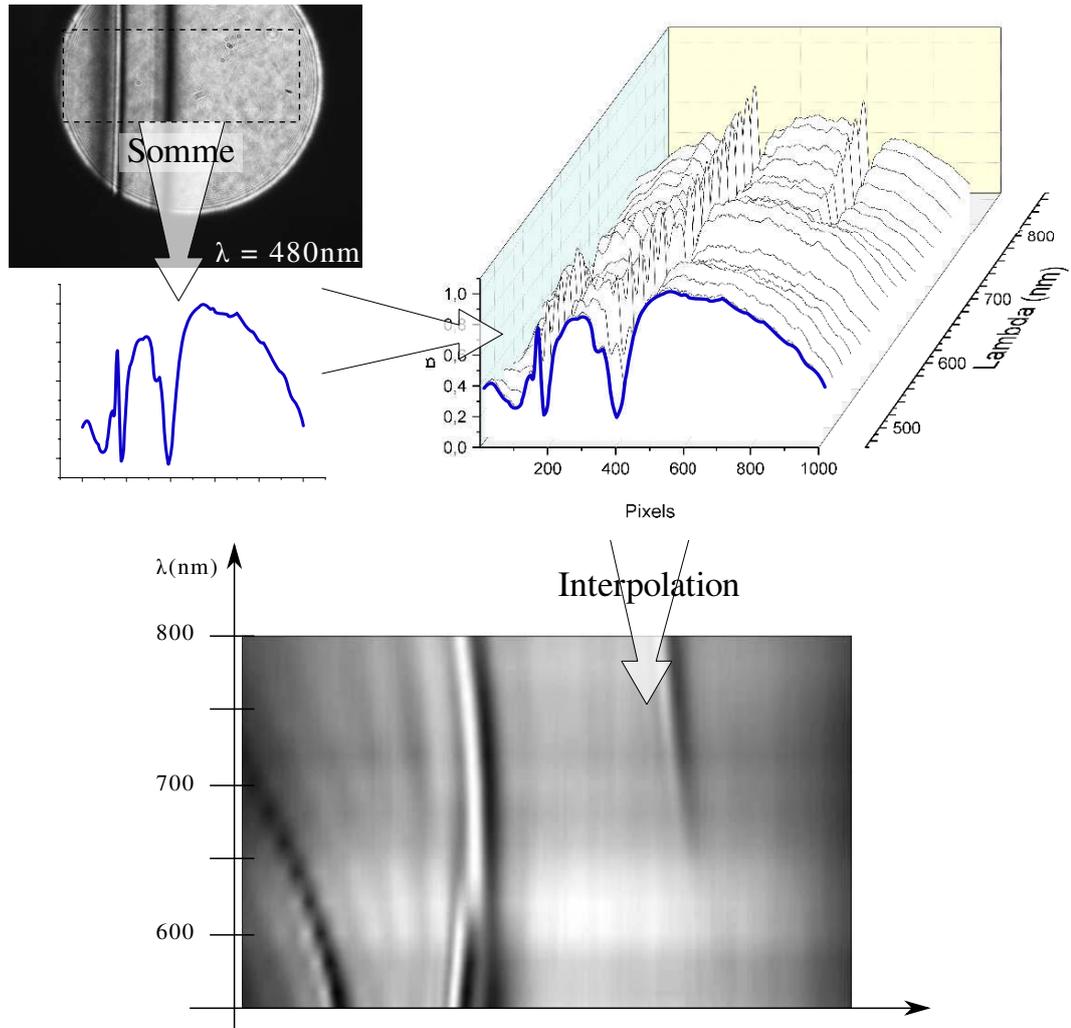


FIGURE 3.12 – Tracé d'une relation de dispersion pas à pas.

tion angulaire avec non pas une seule ligne de données, mais plus d'une centaine, ce qui augmente considérablement le rapport signal sur bruit.

La [figure 3.12](#) retrace le fonctionnement du programme : à l'aide du monochromateur, on prend différents clichés en changeant uniquement la longueur d'onde incidente. Pour chaque image, le programme opère sur un rectangle la somme pour chaque ligne verticale afin de tracer une courbe $I(\theta)$. Cette courbe est associée à son λ . Il ne reste plus qu'à faire une interpolation pour obtenir une image. Le pas en longueur d'onde est bien entendu crucial pour obtenir une image qui . On l'a choisi $\Delta\lambda = 20 \text{ nm}$

2.5 *Caractérisation temporelle*

2.5.1 *Les diodes à avalanche*

La durée de vie des émetteurs que nous utilisons est un paramètre caractéristique d'un environnement électromagnétique donné ; sa mesure présente donc un apport à notre analyse. Le détecteur que nous utilisons pour les détections d'ordre temporel sont des photodiodes à avalanche. Ces dernières présentent à la fois une forte sensibilité et une résolution temporelles de l'ordre de la cinquantaine de picosecondes.

Une jonction PN est composée de deux semi-conducteurs respectivement dopés en donneurs et accepteurs électroniques, ce qui crée un différentiel de porteurs¹. A l'interface entre les deux, une zone, dite *de charge d'espace* se forme, zone dans laquelle les porteurs majoritaires se recombinent.

Les porteurs minoritaires, eux, encore présents du fait des effets de diffusion, sont soumis à la force de Coulomb. Un électron soumis à une tension peut y être accéléré jusqu'à un point où sa collision avec un atome du cristal est ionisante : un électron est arraché, créant une lacune (trou). Les deux particules sont alors chacune soumises à la tension de polarisation qui les accélère à leur tour dans des sens opposés. On entre alors dans un régime dit d'avalanche, chaque porteur créé par collision ionisante étant capable d'en engendrer une autre.

Une photodiode à avalanche (ou APD pour *Avalanche PhotoDiode*) consiste² en une jonction PN polarisée en inverse portée à une tension proche de sa tension de claquage. La première paire électron-trou est créée par l'apport d'un photon au système. Ce dispositif présente ainsi une excellente sensibilité à la lumière. Il suffit en effet de fait d'un seul photon pour activer le mécanisme. On peut donc faire des mesures extrêmement précises, de l'ordre du comptage de photon.

1. sous entendu : porteurs de charges, soit ici électrons et trous

2. Une analyse fine du phénomène peut se trouver dans l'ouvrage de Mathieu [66].

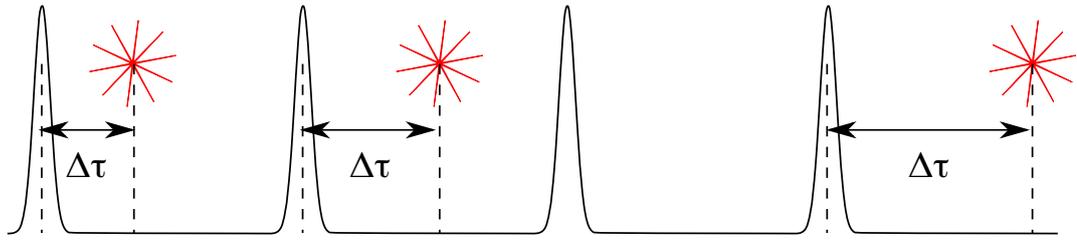
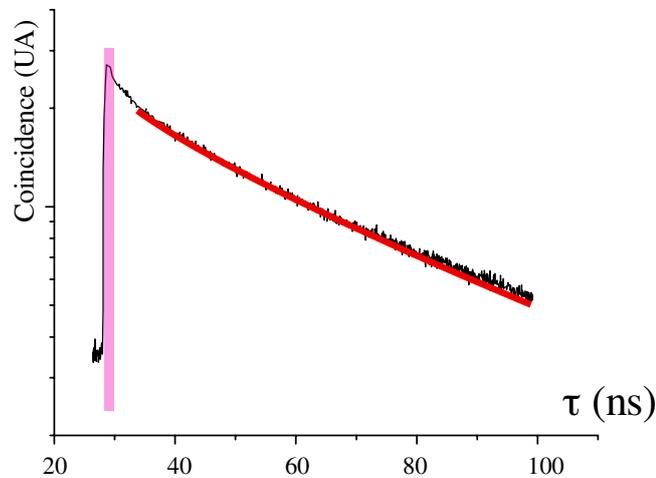


FIGURE 3.13 – Principe de la mesure de temps de vie.

2.5.2 Principe de mesure de durée de vie

La [figure 3.13](#) présente la méthode employée dans le comptage de photon. On soumet l'émetteur à une stimulation sous laser impulsif. Ce dernier émet alors des photons selon une statistique biexponentielle¹. Une carte de comptage ultra-haute rapidité HydraHarp 400 a alors la charge, à chaque détection de photon, de compter le temps entre cet événement et la dernière impulsion laser. Le résultat est ensuite envoyé à un ordinateur. Il suffit alors de répéter l'expérience suffisamment pour faire émerger la statistique via un histogramme. Un résultat typique se trouve illustré en [figure 3.14](#).

FIGURE 3.14 – Histogramme temporel d'émission d'un nanocristal dans une matrice diélectrique de PVA à $n=1,5$.

Les histogrammes de fluorescence en fonction du temps seront normalisés à 1². La [figure 3.14](#) montre que la pulse laser est suffisamment faible après

1. Comme présentée [équation 3.1](#) page 95
2. divisé par son maximum d'intensité.

1,5 ns pour que sa contribution à notre système soit négligée. Incidemment, cela implique que tout ajustement des courbes sera pris en tenant compte de ce fait.

2.6 Montages finaux

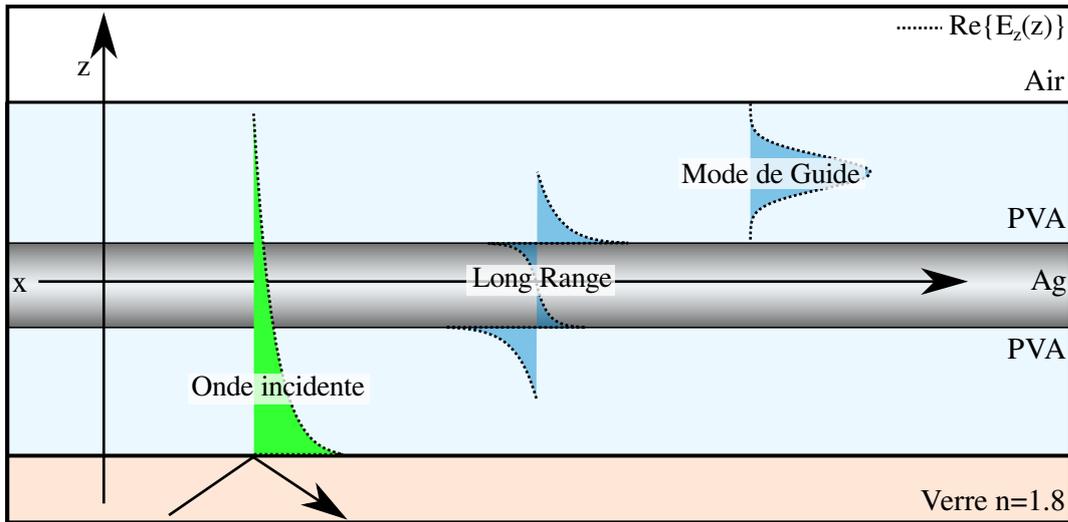


FIGURE 3.15 – Rappel des principaux modes en présence.

La structure électromagnétique de nos échantillons est complexe. À l'aide des calculs et des élaborations opérés au préalable, on peut restreindre les types de modes que l'on s'apprête à rencontrer à ceux présentés [figure 3.15](#) : les **modes de guide**, le mode **long-range** et l'**onde évanescente**¹. Les différents montages employés seront introduits par la suite.

Le premier montage s'intéressera à l'altération du temps de vie des nanocristaux par la présence de différents modes. Il permettra de faire émerger des propriétés globales sur le couplage des nanocristaux à tous les modes de la structures dans leur environnement proche.

Le second montage utilisera les techniques de modes de fuite pour extraire l'émission des nanocristaux avec la possibilité de séparer angulairement les contributions de chaque mode, ce qui permettra une analyse de

1. dans le cas du montage en leakage uniquement pour ce dernier mode.

paramètres tels que la longueur de propagation individuelle de chacun de ces derniers.

2.6.1 Montage optique de mesure de temps de vie

La [figure 3.16](#) présente le montage de caractérisation temporelle employé. Le principe est d'éclairer un échantillon à l'aide d'un laser impulsif, puis de filtrer le signal spectralement de sorte à ne récupérer que la fluorescence des nanocristaux. Différents dispositifs sont greffés en parallèle afin de contrôler la pertinence des résultats au court de l'acquisition.

Le dispositif employé est le suivant : un échantillon est soumis à des impulsions laser par une source picoQuant PDL 800-D émettant à 453 nm à une fréquence de 10MHz dont la mesure de profil temporel donne une largeur de pic de $\Delta\tau = 2,5 \pm 0,05\text{ns}$. La lumière diffusée par les nanocristaux est récupérée par un objectif de microscope $\times 50$ d'ouverture numérique 0,8, puis filtrée au travers de deux filtres Thorlabs passe-haut¹ puis une lame dichroïque de longueur d'onde de coupure $\lambda = 650\text{ nm}$ pour éliminer la fluorescence résiduelle des différents éléments du montage. L'échantillon est ensuite imagé sur un trou d'épingle (*pinhole*) de $100\mu\text{m}$ de diamètre, ce qui permet de sélectionner une zone très restreinte du signal. Ce dernier est enfin envoyé vers :

une caméra CCD Andor Clara lors de la manœuvre de focalisation et d'observation de l'échantillon en vue d'optimiser le signal.

un spectromètre composé d'un couple Triax 190 / Synapse de chez Jobin Yvon pendant l'analyse spectrale du signal et la vérification que le signal observé est bien la fluorescence des nanocristaux.

une APD MPD PD5CTC enfin qui opère le comptage de photons et dont le signal est récupéré par la carte HydraHarp 400. Ce montage permet de récupérer un signal de l'ordre de 10^5 coups par seconde (Hz), avec un bruit inférieur à 100 Hz.

1. passe-haut en longueur d'onde, donc passe-bas en fréquence.

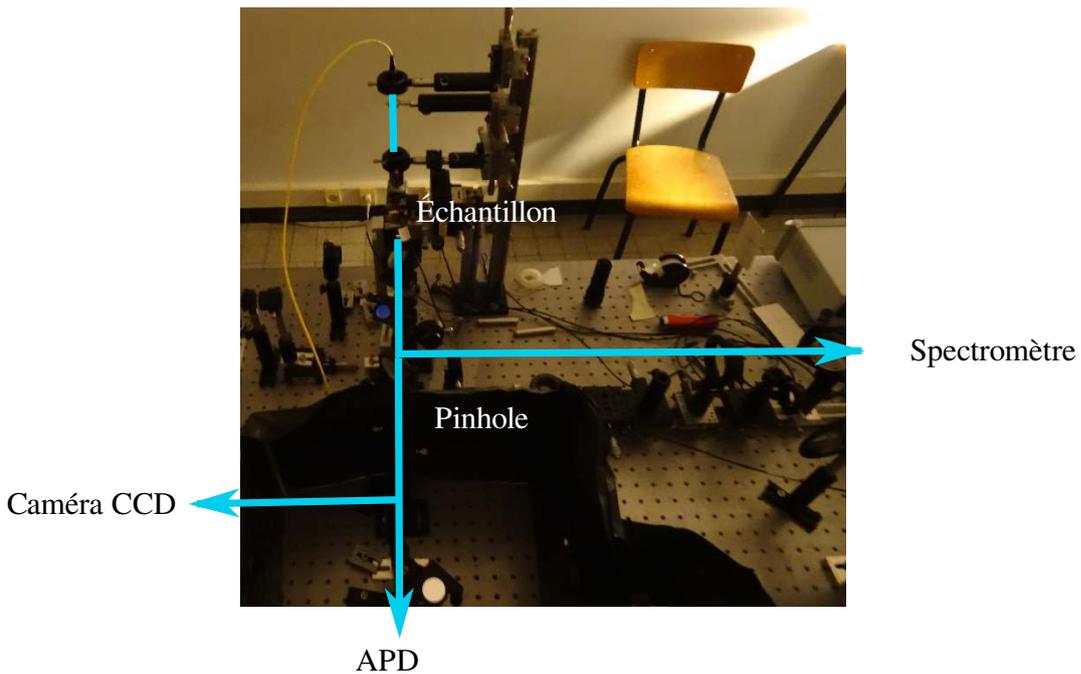
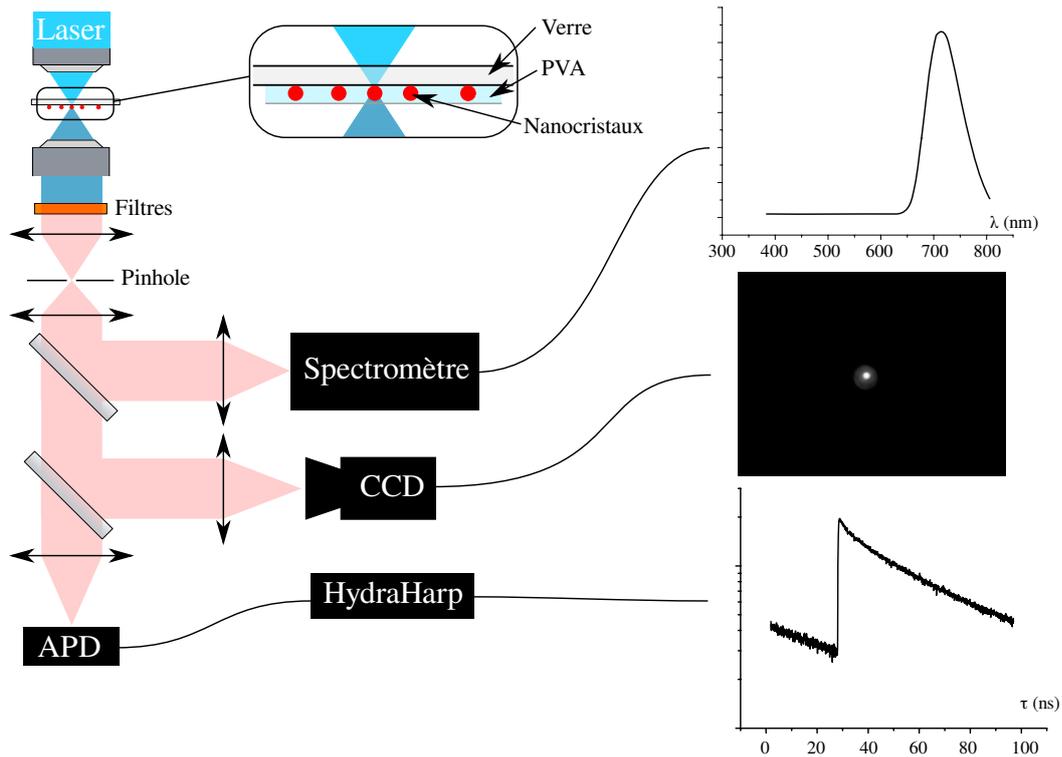


FIGURE 3.16 – Principe du montage de comptage de photons illustré dans le cas où l'échantillon observé consiste en une couche de PVA déposée sur verre dans laquelle sont insérés des nanocristaux.

2.6.2 Observation des modes de fuite

Le montage de caractérisation présenté figure 3.17 a pour principe d'imager à l'aide d'un système afocal la sortie d'une fibre optique sur un échan-

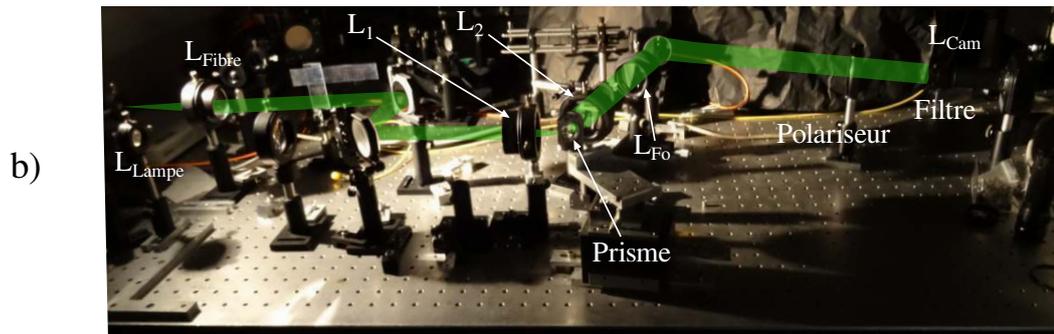
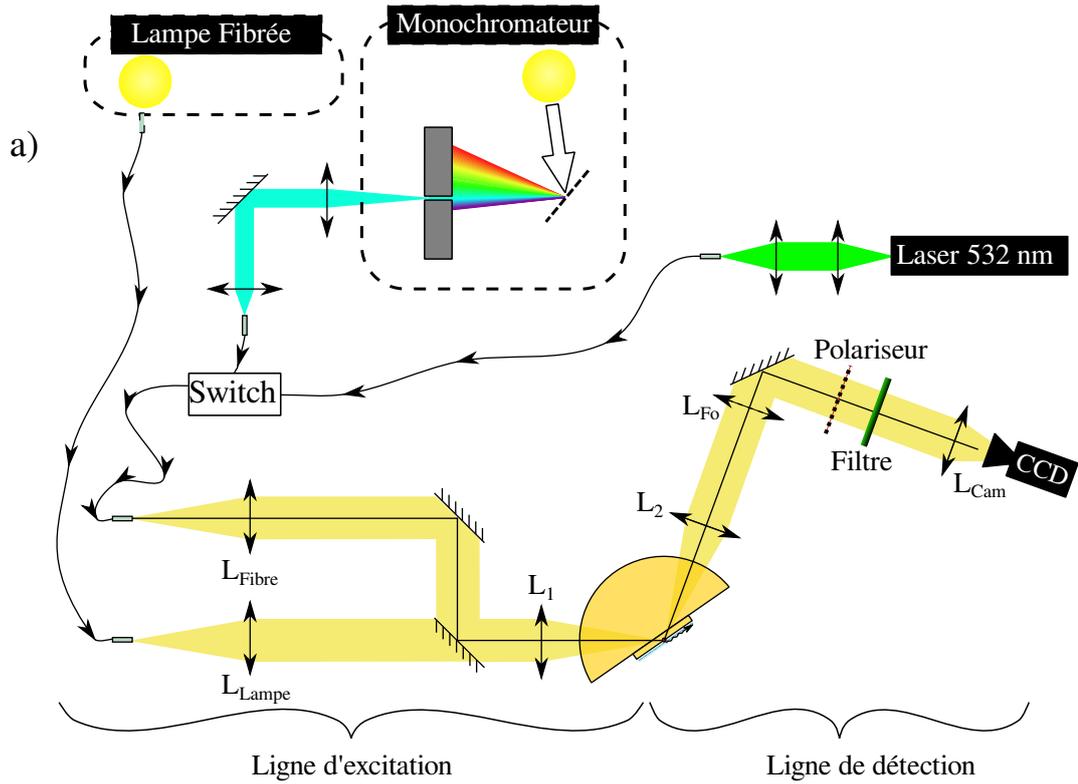


FIGURE 3.17 – a) Schéma de principe du montage final de caractérisation du long Range. b) Photographie du montage.

tillon monté sur le prisme. La lumière réfléchiée est alors récupérée et imagée par un deuxième système afocal sur la caméra, dans une configuration de type "imagerie réelle" ou "imagerie de Fourier" comme décrit en page 81.

La ligne de lumière se décompose comme suit :

Une excitation par fibre qui permet d'opter pour un éclairage extrait au choix du monochromateur (toutes les longueurs d'onde sont accessibles,

mais une faible cohérence, un faible signal et une taille de fibre plus grosse) ou au laser (une seule longueur d'onde, grande cohérence, forte intensité lumineuse, plus faible taille de fibre). En parallèle de cette ligne, on trouvera une lampe blanche, fibrée elle aussi, servant uniquement aux manœuvres d'alignement, focalisation, etc...

Un système afocal composé des lentilles L_{Fibre} et L_1 de focales respectives de 150 et 75 mm, image la fibre optique avec un grandissement 0,5 afin de pouvoir concentrer la lumière de notre fibre. Le rapport des focales a été choisi de sorte à avoir une tâche sur l'échantillon de faible diamètre ($3\mu\text{m}$ pour la fibre monomode) ainsi que de ne pas trop perdre de lumière vis à vis de l'ouverture numérique des fibres optiques.

Le prisme sur lequel est déposé l'échantillon comme détaillé en page 80.

Un système afocal composé des lentilles L_2 et L_{cam} de focales respectives de 75 et 100 mm image la surface de l'échantillon sur la matrice CCD de la caméra. La lentille L_2 a été choisie comme identique à L_1 afin de pouvoir observer une symétrie entre l'excitation et la détection de lumière. Un pixel de la caméra correspond à une longueur sur l'échantillon de $3,5\mu\text{m}$.

Une lentille de Fourier L_{F_0} de focale $f_{F_0} = 150\text{mm}$ image si nécessaire le plan de focal image de la lentille L_2 . Un cache peut être placé dans ce plan, permettant ainsi de sélectionner les vecteurs d'onde de la lumière extraite de l'échantillon, ce qui donne accès à l'observation de chaque mode indépendamment.

Un filtre dit réjecteur de bande ou *notch* opérant à 532nm, longueur d'onde d'excitation du laser, permet l'extraction du signal de fluorescence des nanocristaux.

Un polariseur Thorlabs de référence LPVISE200-A permet de séparer l'observation des modes TM et TE.

Comme on a pu le voir au [chapitre 1](#), des émetteurs placés dans un environnement électromagnétique peuvent entrer en régime de couplage faible et voir leur durée de vie changer. Le facteur quantifiant ce phénomène, dit

de Purcell, peut être mesuré en observant la modification de durée de vie pour un même émetteur placé ou non en présence du mode.

3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans cette partie, nous décrivons les différentes mesures opérées sur les échantillons élaborés grâce aux montages décrits. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la durée de vie des nanocristaux dans différentes configurations et constaterons une accélération de la cadence d'émission lorsque ces derniers sont dans une situation favorable au couplage au long-range. Des observations ont ensuite été menées en microscopie à champ de fuite cette fois pour étudier la structure électromagnétique supportée par les échantillons. La relation de dispersion a été tracée à l'aide d'une étude en réflectivité à différentes longueurs d'onde, ce qui nous a permis d'associer à chaque raie d'absorption la nature du mode correspondant. Les caractéristiques d'un de ces modes démontrent qu'il s'agit du plasmon long-range. Les échantillons ont alors été illuminés par un laser, et la fluorescence des nanocristaux extraite. Les contributions lumineuses provenant uniquement du plasmon long-range et d'un mode de guide ont alors été analysées séparément pour faire émerger les longueurs de propagation propres à chaque mode. En conclusion, une analyse sur des intensités de fluorescence sera faite pour estimer la dissymétrie de couplage entre les différents modes de la structure. On reporte donc pour la première fois à notre connaissance de manière sélective en vecteur d'onde le couplage de nanocristaux au plasmon long-range ainsi qu'une mesure de longueur de propagation de ce dernier.

3.1 *Modification du temps de vie des nanocristaux*

Les émetteurs voient leur durée de vie mesurée dans trois configurations.

Un échantillon **référence** dans lequel les nanocristaux sont seulement insérés dans une matrice de PVA.

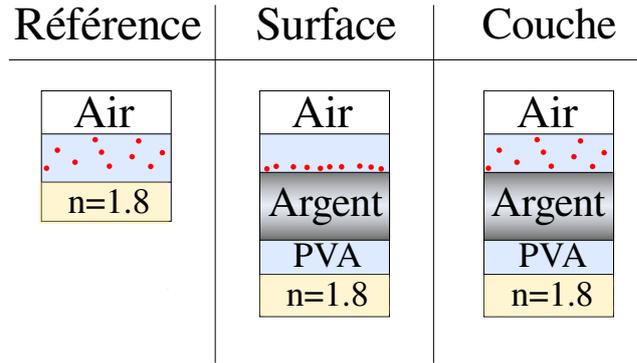


FIGURE 3.18 – Les différentes géométries réalisées.

Un échantillon dans une géométrie "long-range" correspondant à un empilement sur un substrat d'indice $n=1,8$ d'une couche de PVA traitée thermiquement d'épaisseur 1400nm, d'une couche d'argent de 18 nm et d'une couche de PVA non traitée de 1400 nm dans laquelle sont insérés les nanocristaux à proximité de la **surface** d'argent.

Un échantillon la même géométrie, à ceci près que les nanocristaux ont été disséminés dans **toute la couche** de PVA non-traitée thermiquement.

Les concentrations en nanocristaux sont adaptées de sorte à avoir un même nombre de nanocristaux présents dans les deux couches. La [figure 3.18](#) illustre la différence entre les trois géométries.

Le résultat d'une mesure de durée de vie d'un émetteur est illustré [figure 3.19](#). Toutes les courbes analysées dans cette partie présentent un profil similaire. On y voit un histogramme qui recense des temps de réponse de l'échantillon après une impulsion laser. Les résultats présentent un profil qui n'est clairement pas exponentiel¹.

Ce comportement dynamique complexe a déjà été constaté avec les nanocristaux semiconducteurs. Il est principalement dû à une contribution biexcitonique² dans le nanocristal et à des effets Auger. Nous avons ensuite ajusté nos courbes avec un profil bi-exponentiel de type :

$$P(t) = A_{exc}e^{-t/\tau_{exc}} + A_{bi}e^{-t/\tau_{bi}} \quad (3.1)$$

1. Ce qui correspondrait en échelle log. à une droite.

2. deux paires électron/trou interagissant par le biais de l'interaction coulombienne.

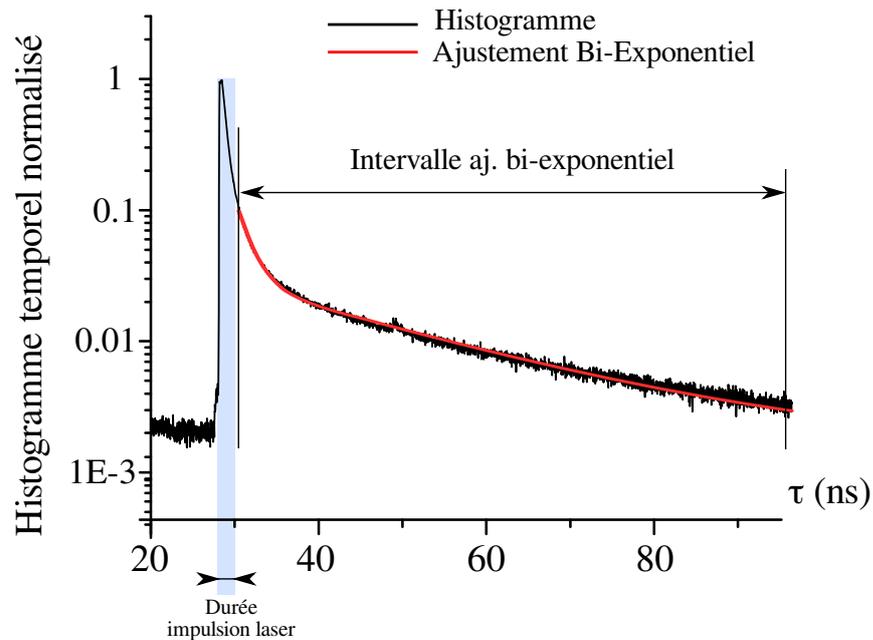


FIGURE 3.19 – Exemple de courbe de durée de vie obtenue dans nos mesures et des ajustements effectués.

Le temps court sera affecté au biexciton et le temps long à la décroissance excitonique simple. Un ajustement biexcitonique est présenté [figure 3.19](#). On constate une très bonne concordance de notre modèle avec l'expérience. Les ajustements des prochaines mesures présentées ont été réalisés selon le même protocole.

On procède en deux temps. Tout d'abord le temps long τ_l présenté par la structure est mesuré par un ajustement mono-exponentiel le plus long-temps possible après la pulse laser, à une gamme temporelle où la courbe correspond à un profil mono-exponentiel. En effet, si l'on attend suffisamment longtemps, l'exponentielle de temps rapide s'est atténuée suffisamment pour ne plus perturber la mesure. Il est à noter que la partie exponentielle n'apparaît pas comme une droite sur la figure à cause de la présence d'un fond constant. Une fois ce temps mesuré, on fait un ajustement biexponentiel de toute la courbe dont un des paramètres fixes est τ_l . Cette procédure est conventionnelle dans l'étude de nanocristaux fluorescents [50].

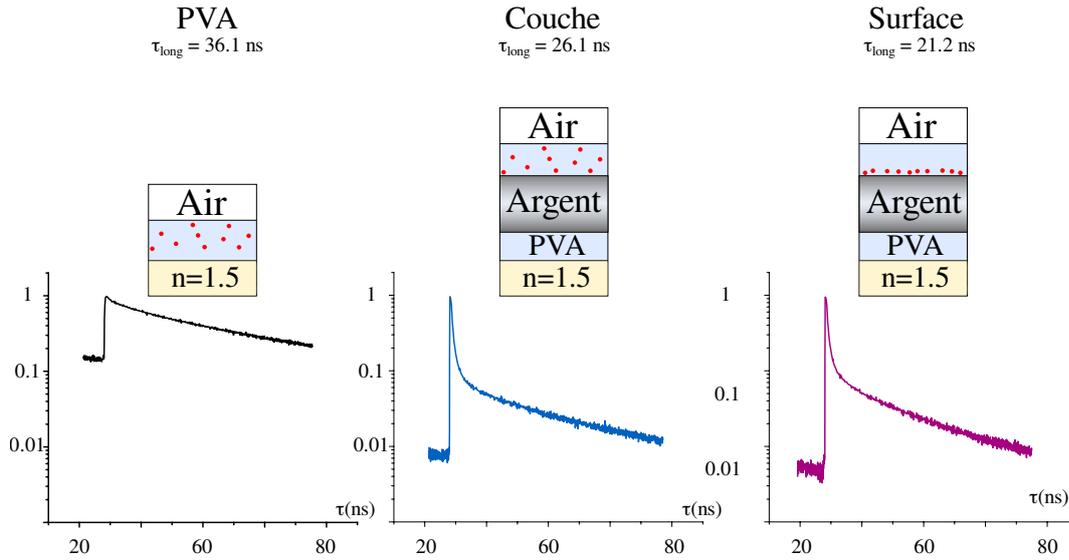


FIGURE 3.20 – Exemples de courbes de durée de vie mesurées dans chacune de nos géométries.

La partie basse de la [figure 3.20](#) présente trois courbes normalisées de temps de vie typiques de celles qui ont été obtenues dans les trois types d'échantillon. Une mesure du temps de vie long extrait de chaque courbe ainsi qu'un schéma rappelant la géométrie correspondante a été mise en partie haute. Pour chaque configuration, les durées de vie ont été mesurées sur plusieurs points à différentes puissances. Les taux répertoriés en [tableau 3.1](#) consistent en la moyenne de la série obtenue pour chaque échantillon.

Le cas où les nanocristaux sont seuls dans la couche possède une faible contribution de la part du biexciton (associé au temps rapide), aussi la mesure du temps rapide extraite n'est-elle pas indiquée, les ajustements n'ayant pas permis dans cette géométrie d'aboutir à une confiance satisfaisante dans la mesure.

À noter que si les courbes normalisées correspondant aux géométries long-range présentent un profil similaire, celui présenté par celle des nanocristaux dans la surface est différent. Il faut y voir d'une part le fait que le temps caractéristique de la décroissance dans ce cas est plus long¹, et d'autre part que le bruit noir (signal avant la pulse laser) est plus important

1. Le temps entre deux pulsations laser étant après tout de 100ns.

à cause du fait que l'excitation se faisant par le dessus de l'échantillon, une plus grande quantité de laser passe au travers de l'échantillon lorsqu'il n'y a pas de couche d'argent pour en réfléchir une partie.

À noter que les temps mesurés pour la contribution lente comme rapide correspondent aux valeurs attendues dans la littérature. [50]

On constate [tableau 3.1](#) que les nanocristaux présentent le temps de vie le plus lent lorsqu'ils sont dans une couche diélectrique sans métal. Leur cadence d'émission s'accélère lorsqu'ils sont disséminés dans la couche supérieure de la géométrie "long-range", et encore plus lorsqu'ils sont uniquement déposés en surface du métal. On assiste donc à une accélération de la cadence d'émission en présence de différents modes, soit donc un effet Purcell.

	τ_{long} (ns)	τ_{court} (ns)
Émetteurs dans le PVA seul	36,9	/
Émetteurs dans la couche	26	1,33
Émetteurs en surface	21,7	1,18

TABLE 3.1 – Tabulation des différents temps de vie mesurés dans les trois configurations de mesure.

En s'intéressant à la contribution lente, qu'on affecte à l'émission excitonique, on observe un facteur de Purcell de 1,4 pour les émetteurs dans la couche, et de 1,7 pour les émetteurs en surface. Ici, le facteur de Purcell est défini comme le ratio du taux d'émission $\Gamma = 1/\tau$ dans la structure par celui dans un milieu homogène d'indice n . Les rapports de temps de vie changent donc selon la position des émetteurs dans la couche. Ce dernier peut s'écrire :

$$\frac{\Gamma_{\text{tot}}}{\Gamma_0} = \frac{\Gamma_0 + \Gamma_{\text{Guide}} + \Gamma_{\text{LR}}}{\Gamma_0} \quad (3.2)$$

Le mode guidé présente un zéro à la surface du métal dans le cas d'un métal parfait. On supposera donc qu'il comportera en cet endroit une faible valeur de champ par rapport à son maximum. Les nanocristaux seront donc

en moyenne moins bien couplés à ce dernier lorsqu'ils seront déposés en surface en comparaison à quand ils seront disséminés dans toute la couche.

Au contraire, le mode long-range quant à lui présente un maximum dans cette région. Les nanocristaux seront donc relativement mieux couplés à ce dernier lorsqu'ils seront en surface que lorsqu'ils seront épars dans toute l'épaisseur diélectrique. Pour les nanocristaux déposés en surface, le couplage au long-range est donc plus fort et le couplage aux modes guidés plus faible par rapport à l'échantillon où les nanocristaux sont déposés en volume. Le fait que le taux d'émission augmente lorsque les nanocristaux sont localisés en surface du métal indique une contribution des plasmons long-range à l'exaltation du taux d'émission plus importante que les modes de guide.

3.2 *Relation de Dispersion*

Nous allons maintenant nous intéresser à la séparation de l'émission dans les différents modes accessibles dans notre structure, à savoir donc le plasmon long-range et les modes guidés. Pour cela, il est nécessaire d'affecter correctement les différentes contributions à l'émission en fonction de la longueur d'onde λ et de l'angle incident θ . Des mesures en réflectométrie vont être réalisées sur nos échantillons dans notre montage à microscopie de champ de fuite et comparées à des calculs théoriques. Les échantillons utilisés pour cette caractérisation correspondent à des lamelles d'indice $n=1,8$ sur lesquels ont été déposés 1400 nm de PVA, 18 nm d'Argent, une fine couche (<50 nm) de nanocristaux dispersés dans du PVA et à nouveau 1400 nm de PVA. L'influence des nanocristaux sur l'indice effectif de la couche est considérée comme négligeable et ne perturbant pas la mesure.

La [figure 3.21](#) présente une collection de relations de dispersion (λ, k) mesurées et calculées. Pour toutes les cartes présentées ici, λ varie de 550 à 800 nm et k de 6 à 8 μm^{-1} .

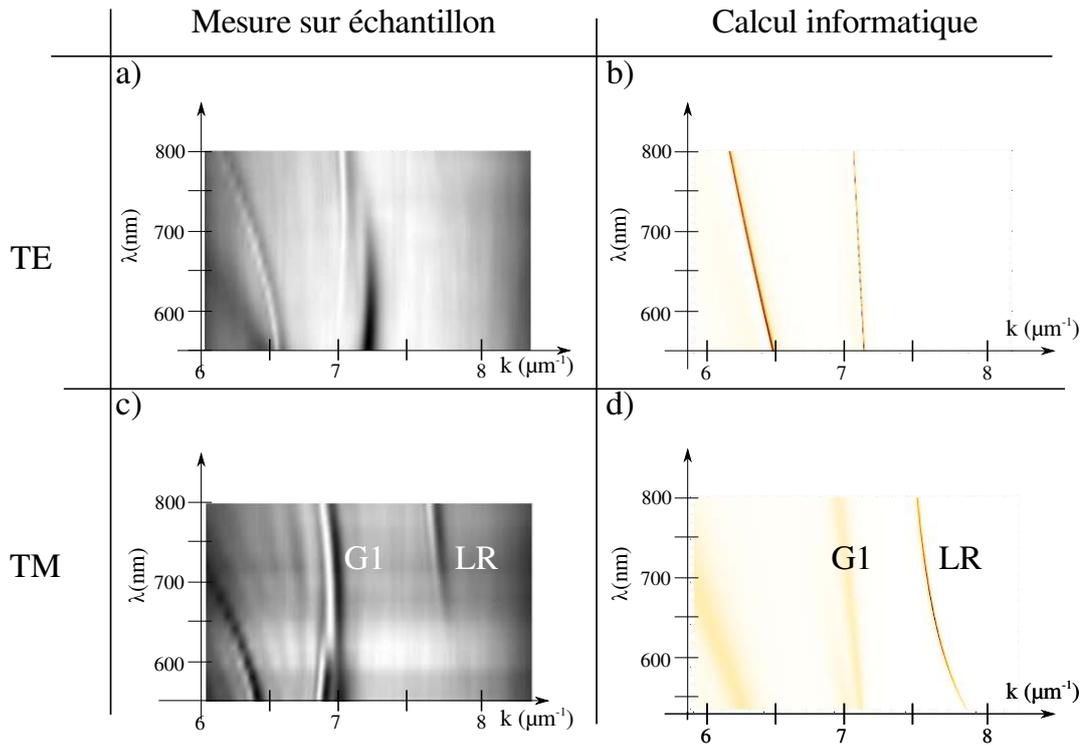


FIGURE 3.21 – À gauche : relations de dispersions reconstruites informatiquement, à droite : simulations correspondant au système considéré.

On voit sur la [figure 3.21-a](#)) la relation de dispersion (λ, k) mesurée sur l'échantillon en polarisation TE. On observe deux modes vers respectivement $6,5$ et $7,2 \mu\text{m}^{-1}$ à $\lambda = 550$ nm. Un mode moins prononcé apparaît autour de $k=7\mu\text{m}^{-1}$, que l'on attribue à une rémanence du mode TM associé présenté [figure 3.21-c](#)). En [figure 3.21-b](#)) on trouve le calcul théorique par matrice de transfert correspondant à la réflectivité d'un échantillon possédant les mêmes dimensions dans la même polarisation.

Les figures [3.21-c](#)) et [3.21-d](#)) présentent de manière similaire respectivement la relation de dispersion en polarisation TM (λ, k) mesurée sur l'échantillon et calculée informatiquement. On y voit trois raies, associées respectivement à deux modes de guide ($k = 6,4\mu\text{m}^{-1}$ et $7 \mu\text{m}^{-1}$ à $\lambda = 550$ nm) et au plasmon long-range ($k > 7,5\mu\text{m}^{-1}$). On attribue cette dernière raie au plasmon long range pour de nombreuses raisons. Tout d'abord, aucune raie à plus haut vecteur d'onde n'est présente ; des mesures non détaillées ici s'en sont assurées. De plus, cette raie d'absorption ne possède pas son pendant TE, ce qui est un caractère également observé sur les cal-

culs informatiques. L'inflexion de la courbe semble aussi correspondre à celle décrivant le long-range dans nos calculs. On observe enfin des variations angulaires en bon accord avec les simulations. Autant de raisons qui nous permettent d'affirmer qu'il s'agit bien du plasmon long-range que l'on observe à $k > 7,5\mu\text{m}^{-1}$.

Remarque : Des calculs non présentés ont montré qu'une absorption du PVA à $\lambda < 650$ nm permettrait d'expliquer la disparition du long range dans cette gamme. Cette possibilité d'absorption semble étayée par le comportement en transmission observé lors de l'élaboration¹ des couches de PVA recuites. La divergence du comportement entre mesure et simulation à basse longueur d'onde peut également s'expliquer par des aberrations chromatiques dues au montage.

On constate que la présence de nombreux modes à des couples (λ, θ) assez proches de celui du long-range montre qu'un couplage non sélectif en vecteur d'onde aboutirait indéniablement à une propagation hybride entre les modes de guide et le plasmon long-range. Une mesure de longueur de propagation dans ce contexte ne serait donc pas caractéristique de ce dernier. D'où une nécessité de séparer les contribution via une mesure sélective en vecteur d'onde.

3.3 *Extraction de l'émission sélective en vecteur d'onde*

On va dans cette partie tenter se donner les moyens de mesure la longueur de propagation générée par l'émission de nanocristaux dans le mode plasmon long-range. On analyse tout d'abord la fluorescence d'une structure constituée de 1400 nm de PVA, 18 nm d'Argent, une fine couche (<50 nm) de nanocristaux dispersés dans du PVA et à nouveau 1400 nm de PVA. L'excitation se fait par un laser à $\lambda = 532$ nm, que l'on filtre en sortie d'échantillon. Les nanocristaux présentent une émission mesurée à $\lambda = 705$ nm.² Le laser est focalisé sur l'échantillon de sorte à ce qu'il ne puisse se coupler à aucun mode supporté par la structure. Les longueurs

1. cf [figure 2.5](#) page 49

2. cf [figure 2.17](#) page 67

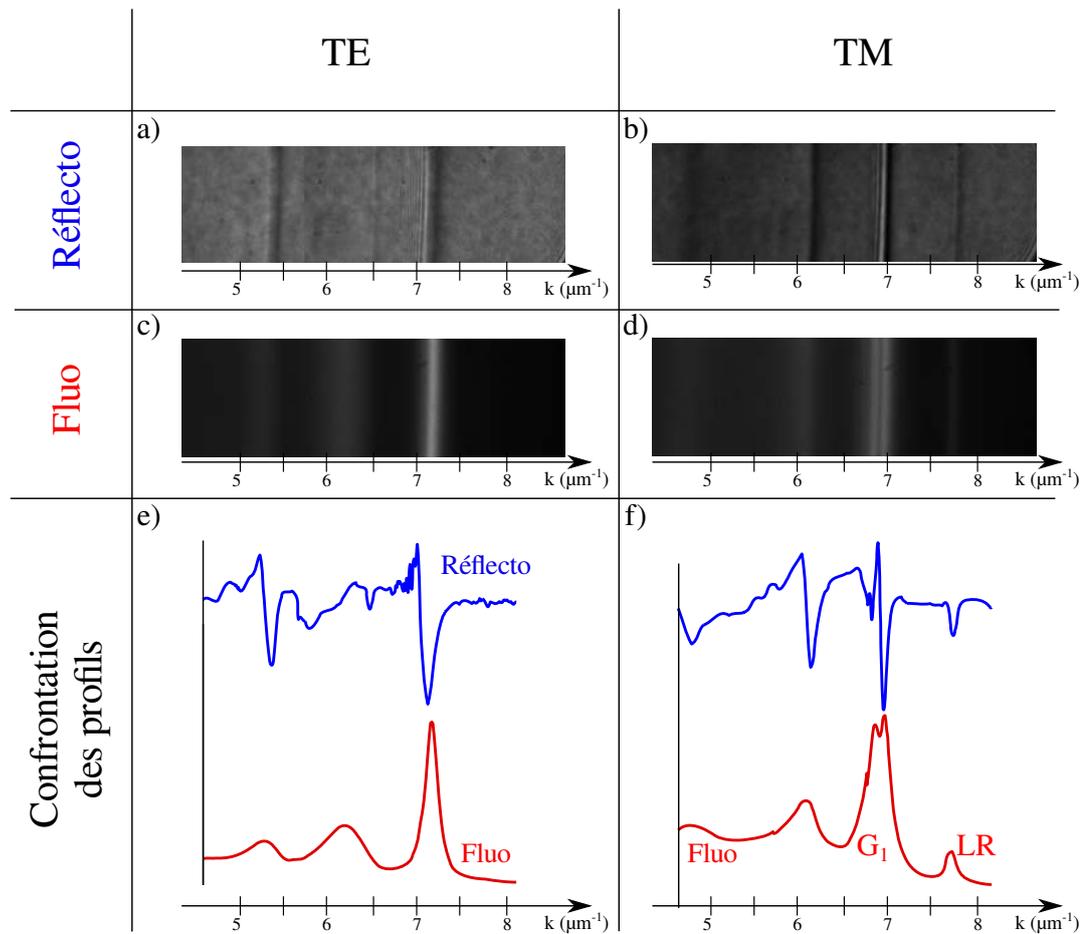


FIGURE 3.22 – Comparaison entre les images de Fourier de la réflexion de l'échantillon à $\lambda = 705$ nm, l'émission de fluorescence des nanocristaux et tracé des deux profils en comparaison.

de propagation observées correspondent donc uniquement à l'émission de nanocristaux placés sous l'illumination de la tâche laser.

La [figure 3.22](#) présente différentes quantités évoluant en faisant varier le vecteur d'onde k de $4,5$ à $8\mu\text{m}^{-1}$. On y trouve, de haut en bas, pour une même gamme de vecteur d'onde un cliché de réflectivité en espace de Fourier de l'échantillon à $\lambda = 705$ nm ([figure 3.22-a](#)) et b)), un même cliché en fluorescence ([figure 3.22-c](#)) et d)) et enfin une mise en regard de profils extraits des deux clichés précédents ([figure 3.22-e](#)) et f)), ce pour une polarisation TE (à gauche, donc a), c) et e)) et TM (à droite, donc b), d) et f)).

On retrouve sur le cliché en réflectivité les pics précédemment adressés grâce à notre mesure de relation de dispersion, ce qui nous permet immédiatement de situer la position en k du long-range (LR).

La première chose qu'il ressort des clichés en fluorescence est que les nanocristaux émettent en espace de Fourier dans des raies définies, et non pas de manière isotrope. Les pics correspondant ont de plus des positions en k très proches de pics d'absorption en réflectivité de l'échantillon à la longueur d'onde de la fluorescence $\lambda = 705$ nm. Cela nous amène à conclure que l'émission des nanocristaux se fait par un couplage aux différents modes présents dans la structure, modes dont on observe la " fuite" (leakage) grâce à notre montage.

Ainsi observe-t-on un couplage des nanocristaux au plasmon long-range de manière vérifiée : en effet, les nanocristaux semblent n'émettre dans cette gamme de vecteurs d'ondes que dans des modes choisis. Or, pour une polarisation donnée, à un couple (λ, k) précis, il n'existe qu'un seul mode à la fois. Ainsi donc, si l'on se place aux "coordonnées" du long range, toute émission qu'il y a ne peut se faire que dans ce dernier.

On dispose donc maintenant d'un outil pour séparer l'émission des nanocristaux dans chacun des modes d'intérêt en agissant dans l'espace de Fourier. On peut alors s'intéresser à la mesure de la longueur de propagation du long-range.

3.4 *Longueur de propagation*

Les plasmons propagatifs "classiques" sont des modes de faible longueur de propagation¹. Les plasmons long-range, du fait de la localisation d'une grande partie de leur champ dans le diélectrique, sont moins confrontés aux pertes induites par le métal, ce qui leur permet théoriquement de s'étendre bien plus loin².

1. de l'ordre de 6 à 8 μm [67]

2. Sarid prévoit par exemple un facteur 27 à conditions et matériaux employés identiques [13]

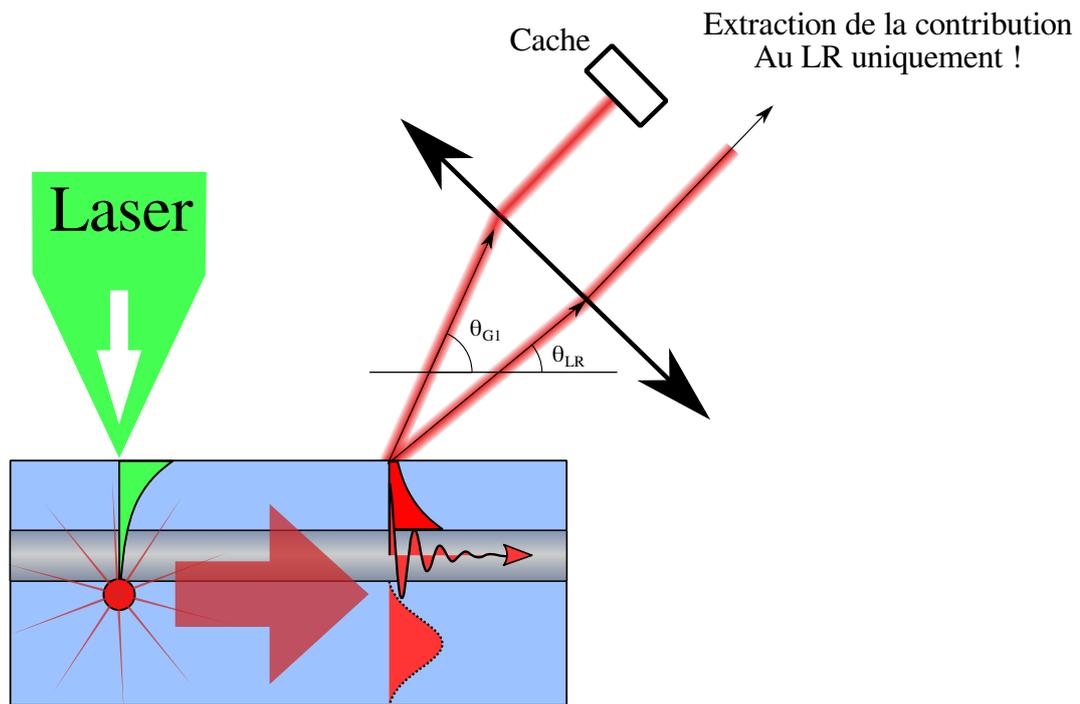


FIGURE 3.23 – Principe de l'extraction de la contribution des nanocristaux au long-range seul.

Nous disposons d'un dispositif sélectif en vecteur d'onde. On peut s'en servir pour extraire la lumière émise par les nanocristaux uniquement dans le long-range comme illustré [figure 3.23](#) : chaque mode se couplant au canal radiatif à des k (donc des angles) différents, placer un cache dans le plan de Fourier de la lentille de récupération du signal depuis le prisme permet un filtrage des fréquences spatiales. On peut alors récupérer la lumière qui est uniquement "passée" par le plasmon. On observe ainsi le mode qui nous intéresse sans les contributions des autres modes. Une observation de l'imagerie réelle de l'échantillon avec ce filtrage permettra alors d'extraire la longueur de propagation du mode.

La [figure 3.24](#) présente différents clichés en fluorescence de l'observation en plan de Fourier d'un échantillon de type long-range où les émetteurs sont proches de l'argent¹.

1. 1400 nm de PVA, 18 nm d'Argent, une fine couche (<50 nm) de nanocristaux dispersés dans du PVA et à nouveau 1400 nm de PVA

Dans les images hautes (clichés a), b) et c)), le plan de Fourier n'est pas altéré, tandis que dans les images basses (clichés d) et e) et f)), on y a apposé un cache ne laissant passer que la lumière extraite du long-range. À noter que les niveaux de gris ont été ajustés sur les images pour plus de lisibilité.

Sur cette figure sont confrontés à gauche (clichés a) et d)) l'observation du plan de Fourier et à droite (clichés b) et e)) l'observation de l'espace réel correspondant.¹ En espace réel, on observe une tâche centrale suivie d'une traînée de lumière présentant un profil exponentiel en intensité en fonction de la position x sur l'échantillon, que l'on a tracé en échelle log en [figure 3.24-c\)](#) et [3.24-f\)](#). À noter que l'origine des x sur ces figures est arbitraire.

En observation réelle ([figure 3.24-b\)](#) et [e\)](#)) la tâche reste présente quelles que soient les sélections de mode que l'on opère. Elle correspond à l'émission de nanocristaux sous la tache laser d'excitation. La traînée peut complètement disparaître pour peu que l'on n'ait pas sélectionné le mode que l'on cherche. Cette dernière est donc bien caractéristique de chaque mode. Elle présente un profil exponentiel dont la distance caractéristique change en fonction du mode sélectionné. Un ajustement des courbes présentées [figure 3.24-c\)](#) et [3.24-f\)](#) nous donne un accès direct aux longueurs de propagation des modes étudiés.

Les grandeurs mesurées sont répertoriées dans le [tableau 3.2](#). Il ressort que le long-range ne se propage pas autant que le premier guide d'onde TM dans ce cas ($55,6\mu\text{m}$ de longueur de propagation contre $111,3\mu\text{m}$ pour le second), mais toutefois plus d'un ordre de grandeur plus grand que ce que l'on obtiendrait dans le cas d'un plasmon propagatif simple. On observe donc bien des propriétés de propagation supérieures à celles d'un simple plasmon propagatif.

Les observations en leakage présentées dans cette partie montrent que l'on peut coupler l'émission de nanocristaux à celle d'un plasmon long-range lorsque ces émetteurs sont placés dans la couche entre le métal et

1. Factuellement, on basculera ou non la lentille de Fourier du montage.

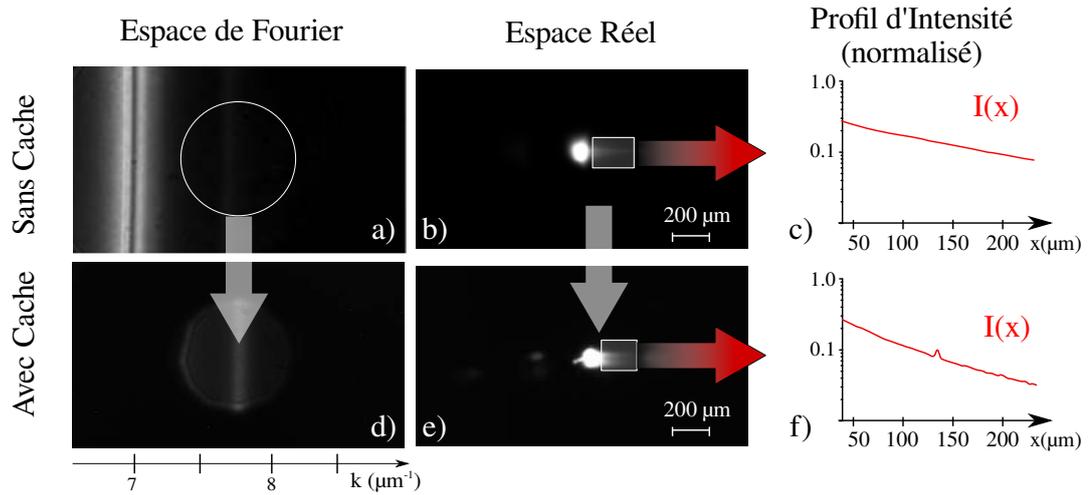


FIGURE 3.24 – Extraction de la contribution des nanocristaux au long-range seul et mesure de sa longueur de propagation.

	Guide TM ₁	Long-Range
L _{Re}	111 μm	56 μm

TABLE 3.2 – Longueurs de propagation extraites des images filtrées spatialement.

l'air dans notre géométrie. Elles montrent également que cette émission ne se fait pas uniquement dans le long-range, mais également dans les modes de guides, et qu'au moins un d'entre eux se propage plus loin que le plasmon LR. On peut maintenant s'intéresser à la part d'énergie dédiée aux différents modes supportés par la structure pour conclure sur le résultat d'une mesure non sélective en longueur d'onde.

3.5 Comparaison des contributions

Après l'étude en temps de vie des nanocristaux à différentes positions dans des structures long-range, on s'intéresse maintenant à la quantité de luminescence émise.

On voit en [figure 3.25](#) les profils extraits des plans de Fourier observés sur deux échantillons (dont la géométrie est rappelée a) et b)) en réflectivité (c) et d)) et en fluorescence (e) et f)). On observe le plasmon long-range dans les deux cas, et des modes de guides. La différence de position en vec-

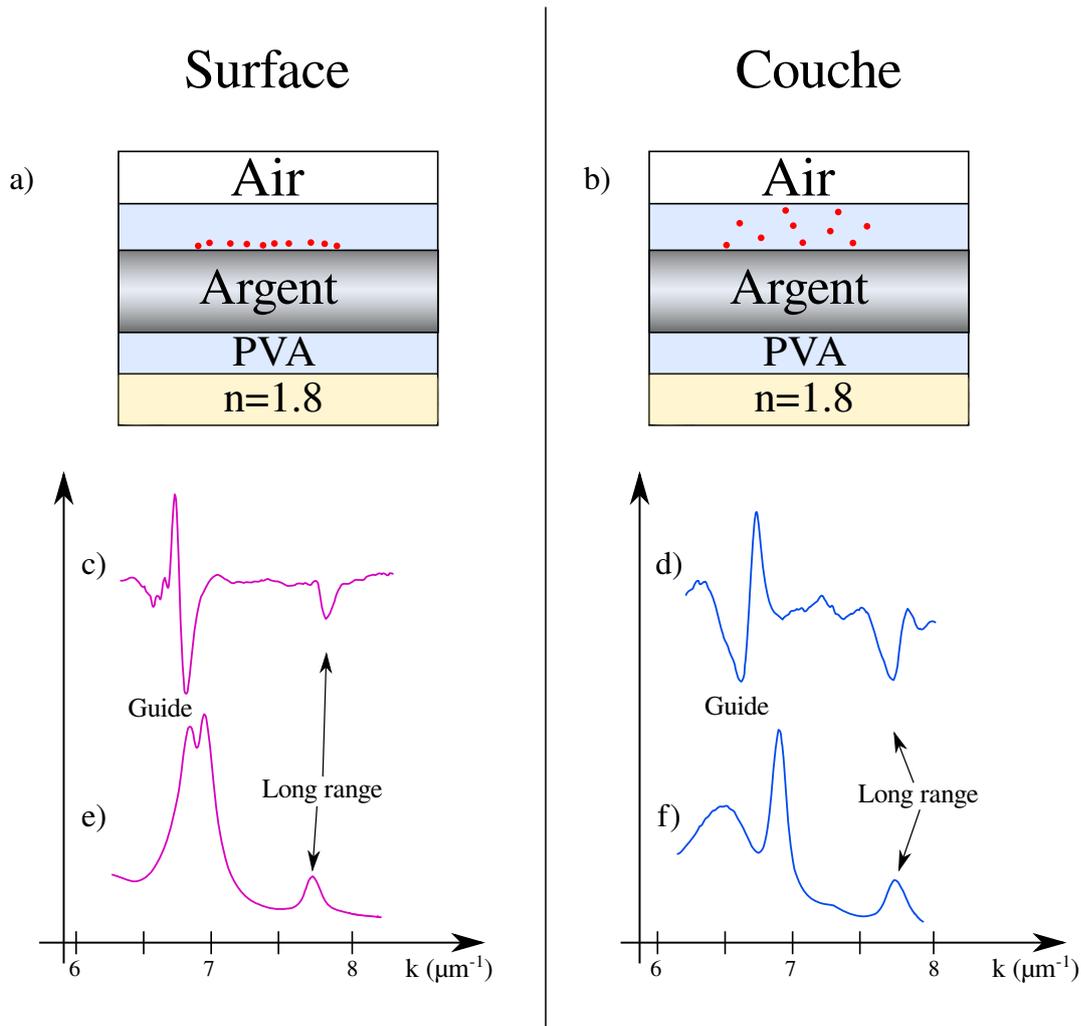


FIGURE 3.25 – Comparaison des émissions de la fluorescence des nanocristaux dans deux échantillons différents.

teur d'onde des deux modes de guide peut s'expliquer par une différence d'épaisseur du polymère de la couche supérieure, ce dernier étant déposé sur une couche de PVA et non de PDAC. On constate que le pic d'émission du long-range est de hauteur plus faible que les pics des modes guidés, et ce que les émetteurs soient positionnés en surface ou en volume.

L'émission des nanocristaux se fait donc majoritairement dans les modes guidés, ce qui semble contredire nos mesures temporelles qui montraient que la contribution des long-range était importante. Cette différence peut toutefois s'expliquer par des effets de couplage. En effet, on mesure la fluorescence de chaque mode à travers un dispositif complexe. Le couplage de la lumière n'est a priori pas le même suivant le mode considéré. Cette diffé-

rence apparaît dans les mesures de réflectivité [figure 3.25](#) où les minimaux associés aux modes guidés sont plus profonds que ceux des long-range, ce qui semble indiquer un meilleur couplage à notre détection des modes guidés par rapport au long-range. Cet effet de couplage pourrait expliquer la prédominance des modes de guides dans la luminescence globale de l'échantillon.

CONCLUSION DU CHAPITRE

En conclusion, les montages expérimentaux permettant l'extraction de la longueur de propagation des modes étudiés et la modification du temps de vie des nanocristaux ont pu être décrits.

Un couplage entre nanocristaux et plasmons long-range a pu être observé pour la première fois à notre connaissance en séparant les contributions des différents modes. Ce couplage augmente lorsque les nanocristaux sont rapprochés de la surface d'argent.

Les contributions des modes de guide ont également été analysées. Il apparaît non seulement que les nanocristaux émettent de manière conséquente dans ces derniers, mais qu'en plus la longueur de propagation associée est plus longue que celle du long-range, ce qui indique qu'une mesure sans discrimination du vecteur d'onde aboutirait à une mesure proche de la longueur de propagation des modes guidés.

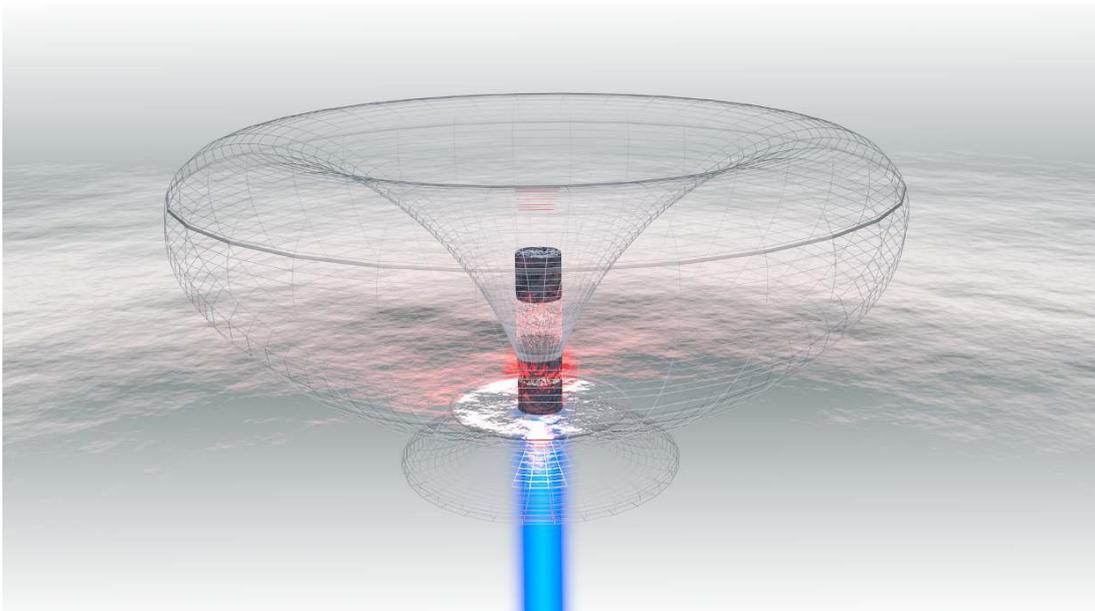
Les plasmons long range présentent quant à eux un intérêt propre puisqu'ils augmentent plus le taux d'émission des nanocristaux que les modes guidés et assurent donc un meilleur contrôle de l'émission.

Une suite de cette étude pourrait avoir comme objet l'influence de la diminution d'épaisseur de métal sur la surface sur le couplage des nanocristaux aux modes. La théorie prévoit en effet que la longueur de propagation du plasmon long-range s'étende à l'infini pour une épaisseur de métal tendant vers le négligeable [64]. Mais c'est sans compter sur la fractalisation du film et l'apparition de modes plasmons localisés qui a lieu à ces échelles.

Le plasmon long-range, au contraire de son cousin "classique", dont la longueur de propagation chute avec l'épaisseur du métal, pourrait alors permettre de faire office de sonde de cet environnement électromagnétique complexe [68] et dont l'étude du couplage avec des émetteurs présente un intérêt prégnant.

Troisième partie

NANOANTENNES PLASMONIQUES



ANTENNES PLASMONIQUES ET PILIERS MULTIMÈRES

Introduction	113
1 Des antennes et des plasmons	115
2 Contexte des simulations	119
2.1 Les éléments finis	119
2.2 La FDTD	120
2.3 Modèle de Drude-Lorentz	124
2.4 Démarche globale	126
3 Résultats Théoriques	129
3.1 Piliers dimères dans le vide	129
3.2 Redirection de l'émission par un cylindre	134
3.3 Pilier trimères dans le vide	139
3.4 Piliers sur un substrat	147
Conclusion	153

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'information quantique, l'informatique est amenée à considérer des algorithmes se basant non plus sur des bits (limités aux valeurs 0 ou 1) mais des *qbits*, dont la valeur est une superposition quantique de deux états orthogonaux $|0\rangle$ et $|1\rangle$. Des algorithmes tels que ceux de Grover [69] ou Shor [70] fonctionnant dans ce contexte ouvrent la route pour de nouvelles perspectives. L'état de polarisation d'un photon fait partie des meilleurs candidats pour le rôle de qbit [71]. Les nanocristaux émettent leur lumière d'une manière qui remplit les exigences théoriques d'une telle réalisation [57].

Le principal problème présenté par de tels émetteurs est qu'ils ne possèdent pas une directionnalité très élevée. Fonder un système sur des

émetteurs à photons uniques dans le vide causerait une trop grande perte d'information pour que son utilisation soit pertinente.

L'utilisation de nanoantennes pourrait permettre l'amélioration de la direction et le taux d'émission spontanée, et donc améliorer les caractéristiques de sources de photons uniques. Une antenne étant, selon les conventions héritées des télécommunications, entendue comme un dispositif permettant de coupler le champ proche d'une source avec le champ lointain en altérant l'émission de ce dernier.

Les récentes avancées en nanofabrication ont rendu possible des manipulations de l'interaction lumière-matière à l'échelle nanométrique. Le contrôle d'émetteurs dipolaires uniques (molécules, nanocristaux ou quantum dots) présente des applications dans des domaines tels que la nanophotonique ou l'imagerie. Parmi les propriétés de ces émetteurs, le taux d'émission, le diagramme de rayonnement et le spectre de résonance peuvent être fortement modifiées dans le champ proche d'un nanosystème plasmonique.

Les défis à relever pour ces systèmes reposent sur le contrôle des pertes par absorption et sur la position de l'émetteur. L'idée est de proposer une géométrie qui combine faibles pertes et forte redirection tout en étant compatible avec les procédés de fabrication actuels.

La géométrie sur laquelle nous nous baserons sera celle de piliers verticaux que l'on superposera. Ce type de réalisation est en effet faisable par une élaboration consistant en la gravure d'un empilement de couches minces. Nous montrerons dans la suite que ces structures présentent des pertes étonnamment faibles (~10%) pour des antennes métalliques. Après un bref état de l'art du contexte des antennes plasmoniques, nous décrirons par le principe les simulations que nous avons menées. Nous décrirons ensuite les antennes pilier, en partant d'une géométrie à deux plots de type dimère. Cette géométrie montrera que les paramètres influant fortement sur son émission sont très bien contrôlés par le processus d'élaboration en couches minces. On complexifiera ensuite la struc-

ture en empilant des plots supplémentaires pour modifier sa directivité. Cette approche permettra de séparer les influences de chacun des piliers sur les performances globales de l'antenne.

1 DES ANTENNES ET DES PLASMONS

Depuis les premières expériences impliquant des miroirs métalliques [72], la recherche s'est intéressée aux nanoparticules uniques. Les premières expériences sur la modification de l'émission d'une molécule unique à l'aide d'une nanoparticule métalliques ont été réalisées dans les groupes de Novontny [37] et Sandoghdar [73]. Elles montrent une forte dépendance du taux de fluorescence de la molécule à la distance à la nanoparticule. En effet, l'exaltation du champ local mène à celle du taux d'émission, au détriment du rendement quantique à cause du couplage aux canaux non radiatifs. En faisant évoluer ce paramètre à l'aide d'une pointe à champ proche à une précision nanométrique, ils montrent la transition entre exaltation et inhibition de la fluorescence.

La forte localisation du champ électromagnétique autour d'une nanoparticule métallique incite à s'intéresser à l'intensité de ce dernier lorsque les champs conjugués de deux [74, 75] ou trois [76] nanoparticules se voient rapprochées de sorte à ce que leurs champs proches interagissent. Beaucoup d'études se sont attachées à augmenter le champ local en mettant à profit le couplage avec des nanoparticules métalliques pour contrôler l'émission. Lorsque deux nanoparticules interagissent via leurs champs proches, une zone de fort confinement du champ, un "point chaud" (*hot-spot*) apparaît [15]. Cet effet est directement relié à la proximité entre les particules. Les dimères ainsi formés se comportent de plus comme des dipôles irradiant selon la normale à leur axe. On les dénomme de ce fait souvent nanoantennes en ce sens que des émetteurs placés dans le hotspot voient leurs propriétés considérablement altérées [17].

À noter que l'utilisation de hotspots ne se limite pas aux dimères. On les retrouve également dans des structures "bull-eye" composée de cercles concentriques pour la redirection de l'émission.

De nombreux paramètres critiques sur le couplage d'un émetteur à une antenne dimère ont été étudiés. On pourra citer les travaux de [17], qui démontrent que le couplage entre les deux "bras" de l'antenne améliore



FIGURE 4.1 – Champ électrique en proximité d’une nanoparticule comparé à une antenne dimère. Figure tirée de [15]

indubitablement la réponse moyenne du système antenne-émetteur. Alors que les spectres en diffusion linéaire sont similaires, les taux d’émission montrent une grande disparité, ce qui souligne la prégnance de l’influence du mode de champ proche indépendamment de la résonance de la structure. Après cela le groupe de Moerner [77] a utilisé une antenne "nœud-papillon" (*bowtie*) pour exalter l’émission de molécules. Des molécules fluorescentes ont été déposées aléatoirement sur l’antenne. Une multiplication d’un facteur supérieur à 1000 de l’intensité d’émission a été observée, ce qui résulte d’une amélioration du taux de l’émission de pair avec celle de l’absorption.

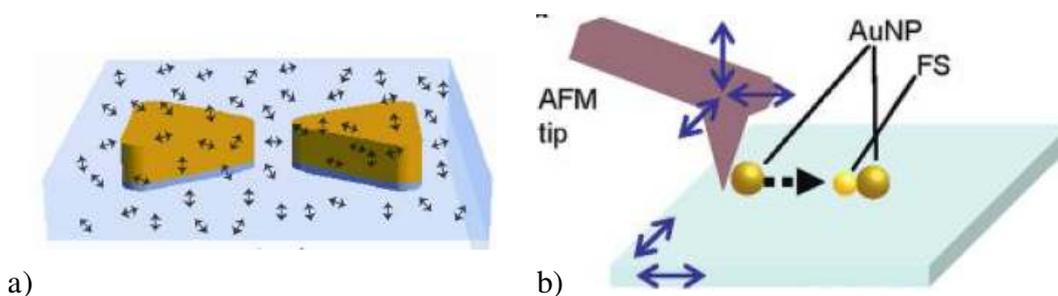


FIGURE 4.2 – a) Antenne noeud papillon couplée à des fluorophores. [77] b) Contrôle de la distance entre une sphere fluorescente et deux particules d’or. [78]

D’autres expériences reposant sur un contrôle AFM¹ de la distance à la particule ont été opérées [78]. Il en est ressorti que l’émetteur doit être situé à l’exact centre du dimère, et son dipôle aligné avec l’axe de ce dernier pour que les effets d’exaltation et de direction apparaissent.

Une dernière réalisation récente a été obtenue en 2012 à propos des sources de photons uniques. Le groupe de Bidault a synthétisé des nanoan-

1. Dispositif à Force Atomique. La déflexion d’un laser sur une pointe actionnée par des céramiques piezoélectriques fournit une information précise à l’ordre du nanomètre sur la position de l’extrémité de cette dernière.

tennes constituées de deux nanoparticules en solution reliées par un ADN emprisonnant une molécule fluorescente. [16] Une augmentation du taux d'émission spontanée de plus de deux ordres de grandeur a alors été observée en parallèle d'une émission de photon uniques.

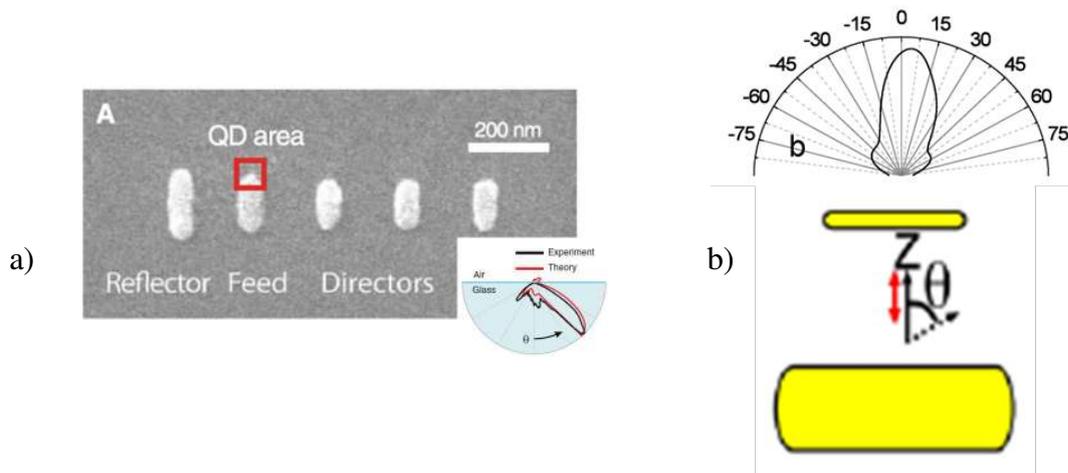


FIGURE 4.3 – a) Boîtes quantiques couplées à une antenne Yagi Uda et leurs diagrammes d'émission [79] b) Schéma d'une antenne patch avec son diagramme d'émission [80]

Un paramètre clé de l'émission est leur émission et leur réception. Par les expériences aux longueurs d'ondes télécom, on sait qu'une direction ciblée de l'émission peut être atteinte à l'aide de dispositifs tels que des antennes Yagi-Uda, ou des antennes patch. Dans ce contexte, les structures plasmoniques ont été proposées pour permettre une redirection très forte. En 2012; deux groupes ont proposé d'utiliser ces types d'antennes dans le cadre de l'émission de dipôles uniques. Le groupe de Niek van Hust a obtenu une redirection de l'émission d'émetteurs couplés à une antenne Yagi Uda. [79] Des boîtes quantiques étaient chimiquement attachées à l'antenne. En accordant les longueurs des bras, la largeur spectrale ainsi que la direction d'émission ont été optimisées (cf figure 4.3).

Le groupe de Greffet a quant à lui étudié le potentiel de l'utilisation d'antennes patch avec des sources à photons uniques [80]. Une antenne patch est composée d'un disque dont le rayon est comparable à la longueur d'onde placé sur un plan plus large. En insérant un dipôle sous le disque, une claire redirection de l'émission est observée dans le sens vertical. De plus,

un facteur de Purcell de 80 avec une extraction de 40% a été obtenu. Cette antenne est relativement facile à élaborer. Au contraire des autres antennes où les dipôles ont une faible marge de manœuvre quant au positionnement, le seul paramètre critique ici est la distance entre le disque et l'émetteur.

Presque toutes les nanoantennes présentées ici ont été synthétisées horizontalement, la précision nanométrique requise sur la position de l'émetteur est toujours obtenue à grand prix. Ce n'est pas le cas dans l'élaboration des boîtes quantiques récemment élaborées dans des micropiliers. L'idée de départ ici est d'exploiter la forte localisation du champ dans un hotspot nanométrique pour créer des antennes verticales.

L'avantage d'une telle géométrie est qu'une élaboration à base de couche mince permet le contrôle de nombreux paramètres géométriques. On s'attachera maintenant à la simulation d'un tel système afin de déterminer les grandeurs clés qui pourraient permettre d'aboutir à ce nouveau type d'antennes. La [figure 4.4](#) présente l'élaboration que nous envisageons pour de tels dispositifs : des couches déposées une à une selon des paramètres de dépôt contrôlés sont ensuite gravées à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés, nous permettant de créer une antenne pilier dont les paramètres d'épaisseur sont ajustés avec soin.

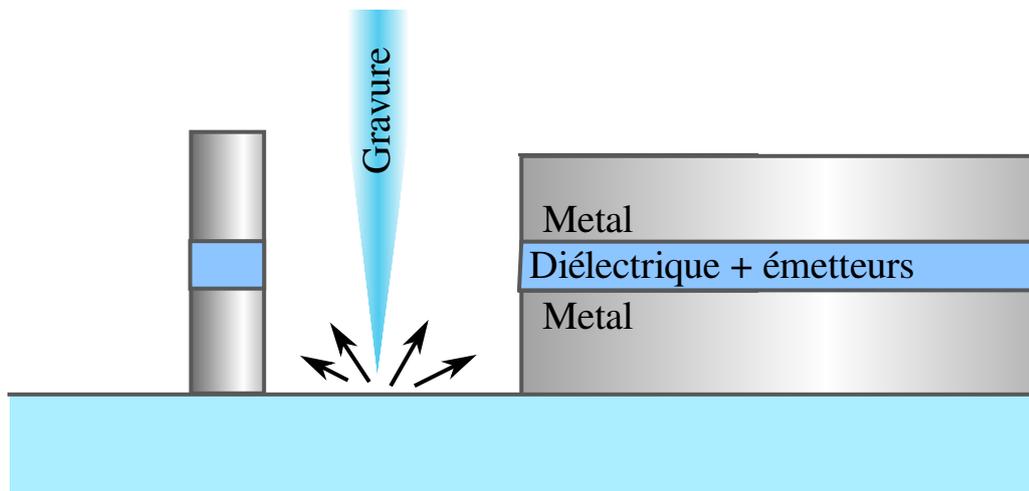


FIGURE 4.4 – Principe de l'élaboration

2 CONTEXTE DES SIMULATIONS

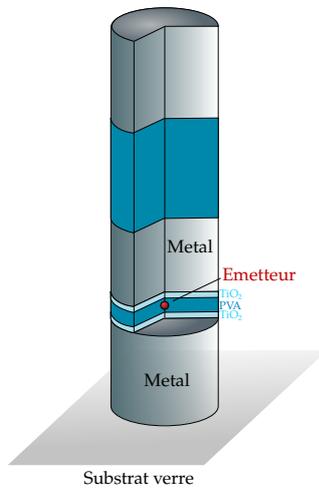


FIGURE 4.5 – Exemple de géométrie d’antenne pi-lier.

Les structures que nous allons simuler présentent une complexité telle qu’elles rendent nécessaire des méthodes de calculs numériques pour les décrire de manière pertinente. À titre d’exemple, on trouvera en [figure 4.5](#) une image de la structure la plus complexe étudiée. Elle est constituée d’un empilement de cylindres métalliques et diélectriques dont chaque dimension est à optimiser en vue de conditionner le rayonnement comme on le souhaite. La routine employée repose sur une méthode de type éléments finis appelée FDTD.

2.1 Les éléments finis

La simulation par éléments finis est une méthode numérique permettant l’étude de systèmes décrits par des équations aux dérivées partielles. Elle présente un grand intérêt dans les études où l’ensemble considéré est trop complexe pour permettre un calcul analytique.

Concrètement, il s’agit de paver l’espace par un ensemble de points (appelés *nœuds*) dont le réseau représente le système simulé. La quantité qui nous intéresse est exprimée en chaque nœud et évolue selon un temps discrétisé. Si la physique du système est descriptible par un ensemble d’équations différentielles, il est possible de réécrire de manière approchée ces équations dans un contexte discrétisé. On adopte alors une approche non plus différentielle -reposant sur des fonctions continues- mais variationnelle, ce qui nous permet de nous servir d’outils numériques. Une fois cette transformation opérée, la quantité simulée est exprimable en chaque nœud du réseau en fonction de sa valeur aux nœuds voisins au pas de temps précédents.

Cela revient à dire que pour une fonction $X(\vec{r}, t)$, on pourra écrire en chaque point i du réseau :

$$X(\vec{r}_i, t + h) = \sum_{j \in \text{voisins de } i} f(X(\vec{r}_j, t)) \quad (4.1)$$

où f est définie par l'écriture variationnelle (aussi appelée *forme faible*) de l'équation différentielle décrivant le système et h correspond au pas temporel d'incrément.

2.2 La FDTD

2.2.1 Contexte

La FDTD ou *Finite Difference in Time Domain* est une méthode de simulation par différences finies initialement proposée en 1966 par Yee et al [81] utilisant les équations de Maxwell. On y définit deux réseaux intercalés auxquels on associe respectivement le champ électrique et le champ magnétique dans lesquels les équations de Maxwell seront résolues alternativement par incrément temporel.

L'avantage d'une telle méthode réside dans le caractère intuitif de sa mise en pratique et dans sa grande modularité. Son utilisation a pu être validée dans l'étude de phénomènes variés tels qu'un guide d'onde [82], le rayonnement d'antennes [83, 84], la résonance de l'atmosphère terrestre [85], ou la résolution d'équations de Schrödinger non linéaires [86].

2.2.2 Principe physique

Supposons des densités de charge et de courant nulles ainsi qu'une permittivité magnétique unitaire. On basera notre démarche sur les équations de Maxwell :

$$\text{rot}(\vec{H}) = \epsilon_0 \epsilon_r \partial_t \vec{E} \quad \text{et} \quad \text{rot}(\vec{E}) = -\mu_0 \partial_t \vec{H}$$

Ainsi, les équations qui régissent notre modèle font évoluer E et H de manière dépendante l'un de l'autre : la variation spatiale de l'un cause une variation temporelle de l'autre, et inversement.

La simulation évoluera dans un réseau où à chaque demi-pas temporel $\Delta t/2$, un champ (E ou H) est exprimé en fonction de la valeur de l'autre champ (resp. H ou E) en des nœuds voisins de $\Delta x/2$. Ce détail est une spécificité propre à la FDTD. Dans un algorithme à éléments finis "traditionnel", on fait évoluer une seule quantité dans le réseau, on n'a donc pas besoin de faire d'aller retour entre des quantités. Pour expliquer ce décalage, retournons à la définition même de la dérivée : soit f une fonction dérivable, on définit usuellement la dérivée $f'(x)$ comme :

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h}$$

Toutefois, dans un contexte de fonctions à dérivées continues¹, on pourrait aussi la définir comme :

$$f'(x) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h/2) - f(x-h/2)}{h}$$

Ce qui d'un point de vue discrétisé donnerait :

$$\frac{\Delta f}{\Delta x}(x) = \frac{f(x + \Delta x/2) - f(x - \Delta x/2)}{\Delta x}$$

Ainsi, définir deux réseaux décalés de $\Delta x/2$ auxquels on associe chacun un champ permet de multiplier l'exactitude de notre calcul par deux, comme on peut le voir [figure 4.6](#) : le "voisin" utilisé pour l'évaluation d'une quantité se trouve éloigné de $\Delta x/2$ au lieu de Δx

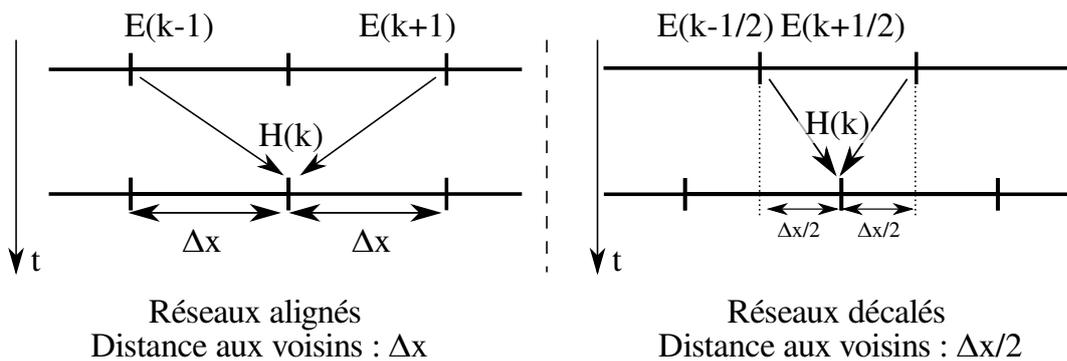


FIGURE 4.6 – Illustration de l'utilisation de réseaux décalés en FDTD

1. ce qui est supposé dans notre étude

Définissons alors deux réseaux associés respectivement à E et H que l'on décale d'une demi-graduation spatiale comme montré [figure 4.6](#).¹ Appelons n l'indice correspondant à une étape temporelle discrétisée et k un indice correspondant à une position spatiale discrétisée, et $\Delta x, \Delta t$ les pas spatial et temporel de notre maillage. Dans des réseaux spatio-temporels décalés de 1/2 pour E et H, on a alors² pour tout (k,n) :

$$\frac{E_x^{n+1/2}(k) - E_x^{n-1/2}(k)}{\Delta t} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{H_y^n(k+1/2) - H_y^n(k-1/2)}{\Delta x}$$

et respectivement :

$$\frac{H_y^{n+1}(k+1/2) - H_y^n(k+1/2)}{\Delta t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{E_x^{n+1/2}(k+1) - E_x^{n+1/2}(k)}{\Delta x}$$

La procédure itérative est schématisée [figure 4.7](#) en dimension 1.

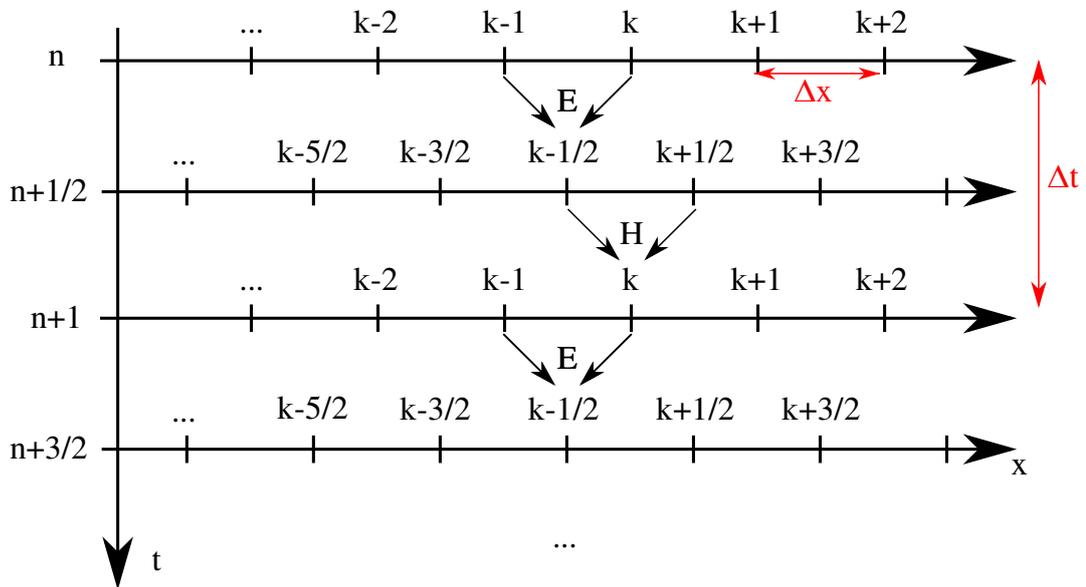


FIGURE 4.7 – Illustration du principe de la simulation par FDTD dans un réseau 1D. Inspirée de [87]

La [figure 4.8](#) présente l'implémentation du même algorithme dans une géométrie à deux dimensions. La somme spatiale doit être faite sur deux dimensions, donc le nombre de "voisins" spatiaux dont les contributions sont ajoutées à chaque incrément temporel passe de deux à quatre, mais le principe reste le même.

1. Pour simplifier le propos, on se place d'abord dans un univers à une seule dimension.
2. correspondant à $x = k \cdot \Delta x$ et $t = n \cdot \Delta t$

Il est possible d'en extraire des paramètres clés dans l'étude de structures résonnantes tels que le flux du vecteur de Poynting, ou la valeur d'une composante d'un champ, par exemple.

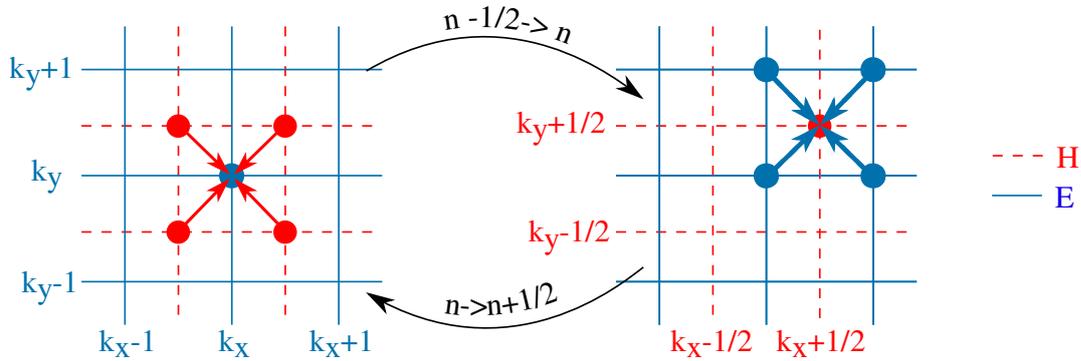


FIGURE 4.8 – Illustration du principe de la simulation par FDTD dans une géométrie 2D.

2.2.3 Les Perfectly Matched Layers

Par défaut, les conditions aux limites du canevas sont périodiques. Pour étudier un système non périodique tel qu'une antenne unique, une solution consiste à "absorber" le champ autour de la cellule. Cette solution, fréquemment employée dans les codes de FDTD, consiste en l'ajout d'une "couche parfaitement adaptée" ou *Perfectly Matched Layer* (PML) constituée d'un matériau absorbant parfaitement le champ dont on va "tapisser" les bords du réseau. Ainsi, notre système est-il "isolé" optiquement et n'est pas perturbé par l'émission des cellules voisines. Cette différence de comportement sans et avec PML est illustrée figure 4.9. Les premières études de l'utilisation de PML en FDTD sont compilées en [88].

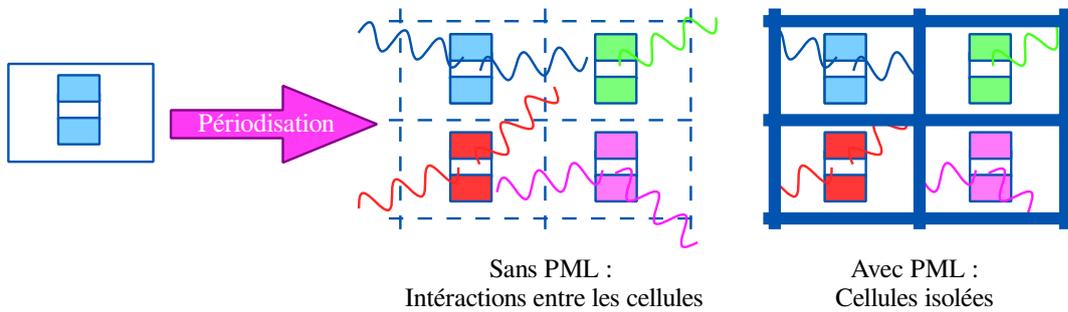


FIGURE 4.9 – Illustration du principe de la simulation par FDTD dans une géométrie 2D.

2.2.4 *Meep*

Les calculs de FDTD présentés dans cette thèse ont été développés sur *Meep*, un logiciel libre développé par le MIT sous la licence libre GNU GPL. Il permet l'analyse de nombreux phénomènes en coordonnées cartésiennes ou cylindriques dans des milieux possédant une à trois dimensions.

Ce code offre la possibilité de décrire les matériaux par une constante diélectrique linéaire ou plus complexe, d'utiliser des PML et de paralléliser les calculs. Il s'agit en somme d'un outil très complet dont la documentation disponible en ligne permet une prise en main rapide via de nombreux tutoriels.¹

On peut trouver un code minimal pour extraire le facteur de Purcell et l'efficacité d'extraction d'une antenne en [annexe A](#)

2.3 *Modèle de Drude-Lorentz*

Le modèle de Drude peut être développé plus avant en considérant que les électrons, en plus d'un frottement fluide et de l'interaction électromagnétique, sont soumis à une force de rappel vis à vis des noyaux du cristal. Cette approche revient à considérer des systèmes à bases d'oscillateurs de Lorentz [89] qui permettent de rendre compte des transitions interbandes du matériau dans le domaine optique de manière remarquablement précise.

On peut montrer, via la transformation de Fourier, qu'ajouter des termes de rappels de la forme $\vec{F} = -k(\vec{r} - \vec{r}_0)$ dans l'équation du modèle de Drude standard telle que présentée en page 10 est équivalent à ajouter des contributions proportionnelles à des distributions de Dirac dans la constante diélectrique du matériau. Factuellement toutefois, les oscillateurs en question présentent un terme de dissipation, ce qui aboutit à un "élargissement" de la distribution de Dirac associée en fonction lorentzienne. On obtient dans ce cas $\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty(\omega) + i \frac{\sigma_1 \omega_1^2}{\omega(\gamma_1 - i\omega)}$

1. <http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep>

Cette approche, dite de *Drude-Lorentz*, est prise en charge dans Meep, fournissant ainsi un contexte de simulation favorisé pour rendre compte correctement du comportement optique du métal. Ainsi, alors que la constante diélectrique de matériaux tels que le TiO₂, le SiO₂ ou des polymères seront approximées par des constantes dans nos calculs, la permittivité des métaux quant à elle sera issue d'un ajustement à plusieurs lorentziennes des données de Johnson & Christie. [21]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty}(\omega) + i \sum_{n=0}^4 \frac{\sigma_n \omega_n^2}{\omega(\gamma_n - i\omega)}$$

n	σ_i	γ_i	ω_i
1	5,3207e9	0,01704	1e-4
2	0,11	0,5	1,739
3	-0,03	0,25	1,333
4	-0,012	0,125	1,739

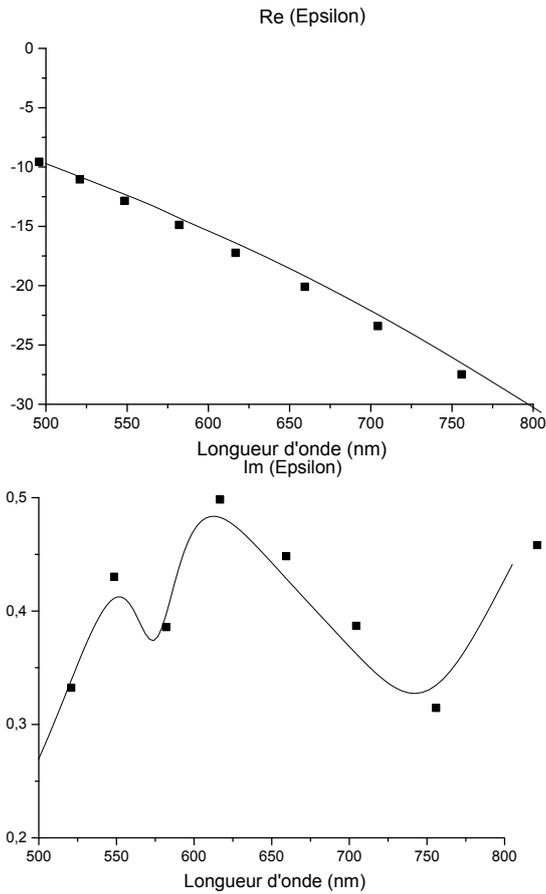


FIGURE 4.10 – Ajustement à quatre lorentziennes des données de Johnson et Christie [21] utilisé lors des simulations FDTD dans le cas de l’argent.

La figure 4.10 confronte les points extraits des données de Johnson et Christie [21] avec l’ajustement à quatre lorentziennes utilisé lors des simulations FDTD dans le cas de l’argent. On observe un bon accord dans l’intervalle en longueur d’onde considéré. Cette constante sera utilisée dans toutes les simulations de ce chapitre.

2.4 Démarche globale

2.4.1 Mesure de l'extraction et du facteur de Purcell de la structure

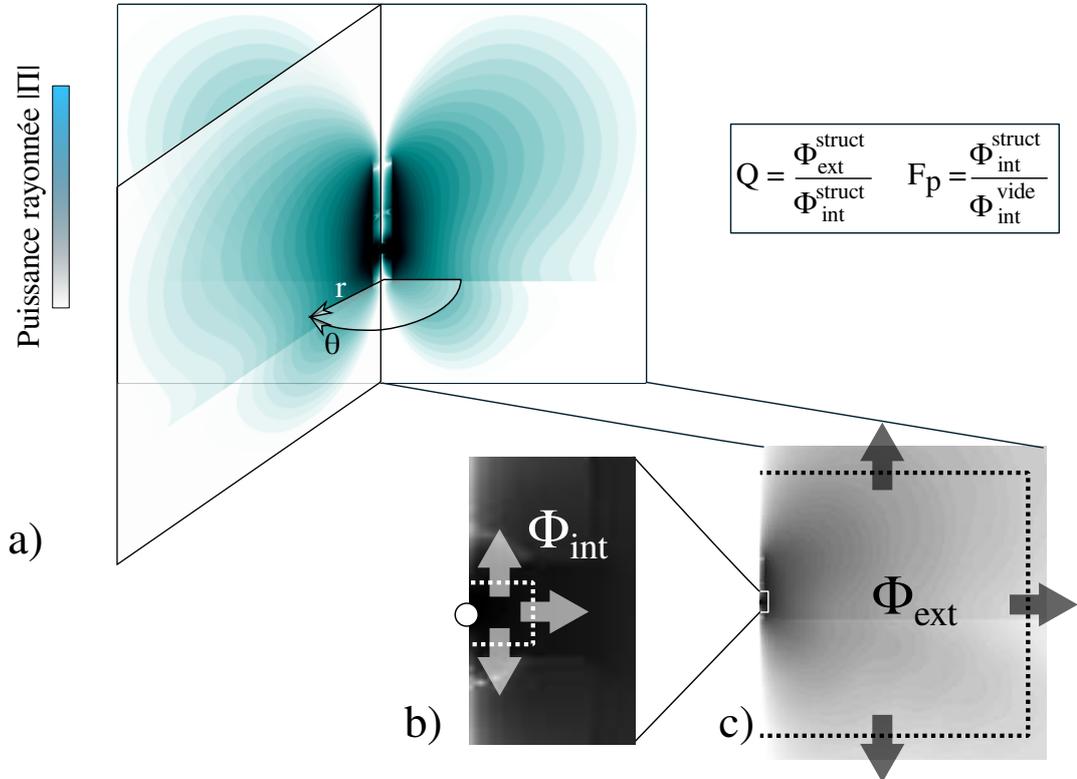


FIGURE 4.11 – Illustration de l'extraction des flux de puissance dans notre structure.

Une description
en contexte d'un
programme
MEEP est opérée
en [annexe A](#)

La démarche que l'on adopte est la suivante : un système est associé à une carte de constantes diélectriques dans laquelle on pourra ajouter des sources lumineuses. Par exemple, une nanoparticule dans le vide peut être décrite par un rectangle d'indice ϵ_{NP} placé dans un rectangle plus grand d'indice 1.

Une fois cette carte établie, Meep va faire évoluer la carte des champs associée dans le temps en fonction de paramètres prédéfinis. La quantité que l'on va mesurer et qui va servir de support dans tout le reste de nos analyses est le flux du vecteur de Poynting $\vec{\Pi}$, qui nous permet d'extraire le flux de puissance rayonné par l'antenne. La première donnée que l'on peut extraire d'une simulation est le rapport entre l'énergie émise par la source et

l'énergie dissipée dans la structure et qui ne sera donc pas rayonnée. Pour ce faire, le flux du vecteur de Poynting est extrait dans une région non absorbante sur un périmètre proche de la source pour éviter l'influence des matériaux absorbants types métaux (Φ_{int}) et au plus loin que permis par les dimensions de la simulation (Φ_{ext}). Le ratio $\Phi_{\text{int}}/\Phi_{\text{ext}}$ est alors dénommé **efficacité d'extraction**. À noter que l'utilisation de PML sur les bords de la simulation implique que le flux ne soit pas extrait en bord strict du canevas, mais dans une zone où l'influence de ces dernières est négligeable.

On trouve en [figure 4.11](#) l'illustration de l'extraction de ce paramètre dans le cas d'une géométrie cylindrique. Au cours de la simulation, le flux du vecteur de Poynting a été intégré par MEEP selon les définitions de Φ_{int} et Φ_{ext} qui lui ont été indiquées. Les sous-figures b) et c) représentent les positions des deux surfaces d'intégration du flux de $\vec{\Pi}$ autour de la source (zoom en [4.11-b](#)) et au bord de la cellule ([4.11-c](#)). À noter que le flux n'est pas pris sur un rectangle, mais sur un demi-rectangle en raison de la symétrie cylindrique. En effet, l'image alors présentée consiste en une "tranche" de la simulation pour un angle θ donné. L'extension de la géométrie à la 3D est confiée à MEEP, qui intègre la symétrie azimutale en modifiant ses définitions des opérateurs gradient et laplacien. Cette géométrie est illustrée [figure 4.11-a](#)).

Dans toutes nos simulations, **la source sera toujours située dans un milieu non absorbant**. Soit n l'indice de ce milieu. Une deuxième quantité accessible est le rapport entre l'énergie émise par la source dans la structure et l'énergie qu'émettrait la même source dans un milieu uniforme d'indice n . Les flux du vecteur de Poynting dans une région non absorbante au plus près de la source sont alors extraits avec (Φ_{int}^s) et sans (Φ_{int}^n) la structure. Ce ratio correspond au rapport des taux d'émission dans la structure par rapport à celui facteur dans un milieu homogène d'indice n qui sera appelé facteur de Purcell dans la suite. Ce dernier présentera souvent dans nos structures une résonance prononcée. Par métonymie, on parlera de la résonance de l'antenne ou du facteur de Purcell de manière indifférenciée.

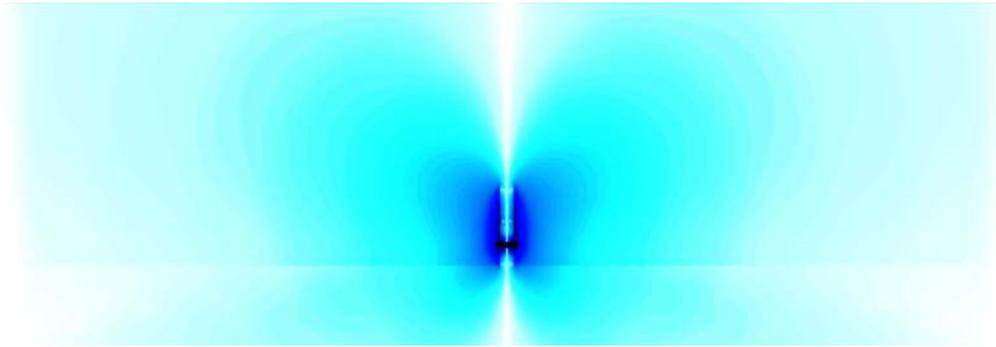


FIGURE 4.12 – Carte du flux du vecteur de Poynting moyenné sur une période d’une antenne après simulation. Couleurs artistiques.

2.4.2 Établissement du diagramme de rayonnement

Une fois que la résonance de l’antenne a été étudiée avec une source spectralement large, le diagramme de rayonnement de l’antenne peut être tracé. Pour ce faire, la source est choisie étroite spectralement, et le vecteur de Poynting extrait est moyenné sur une période correspondant à $T = \lambda/c$, d’où la nécessité de prendre une source spectralement fine.

On recense alors le long d’un disque d’intégration de rayon R d’épaisseur dR la plus fine possible la relation $I(\theta)$ pour tous les points de la carte correspondant à $r \in [R, R + dR]$. Le tracé de cette quantité correspondra au diagramme de rayonnement de la structure.

2.4.3 Vérifications diverses

Pour s’assurer de la fiabilité de nos simulations, de nombreux tests préliminaires ont été menés. On considérera qu’un paramètre est correctement calibré lorsque sa modification n’influe plus sur le résultat de la simulation. En premier lieu, on s’est intéressé à la **résolution du maillage**. En effet, le principal désavantage de la FDTD réside dans le fait que le pas du maillage est constant. Il faut donc choisir une valeur de résolution qui permette une étude fine des phénomènes, mais qui n’augmente pas trop le nombre d’éléments du réseau¹, directement lié au temps de calcul.

¹. qui lui augmente au carré ou au cube suivant le système de coordonnées avec la résolution

L'épaisseur des PML a également été optimisée de sorte à ce que la structure périodisée n'interagisse pas avec elle-même lors des simulations. En effet, si cette dernière n'est pas assez grande, la structure rayonne ses répétitions périodiques, et peut de fait être perturbée par son propre rayonnement. Une épaisseur grande de PML aura toutefois comme inconvénient d'augmenter la taille du canevas. Cette épaisseur étant placée aux extrémités de ce dernier, un accroissement de l'épaisseur de PML augmentera grandement le nombre de points du réseau.

Dans l'étude des **diagrammes de rayonnements**, la source que l'on fixe possède une largeur spectrale fine. On s'est donc avant tout assuré qu'une mesure du facteur de Purcell et de l'extraction était invariante avec une source fine ou une source étendue.

Enfin, les simulations ont été menées à l'aide d'une autre méthode pour vérifier que l'on aboutissait aux mêmes résultats dans un cas de pilier dimère simple.

3 RÉSULTATS THÉORIQUES

3.1 *Piliers dimères dans le vide*

Contrairement à ce qui est rencontré habituellement dans la littérature, la géométrie dans laquelle on se place est celle de piliers superposés les uns sur les autres. Cette dernière se calque donc sur les antennes dimères où deux nanoparticules sont approchées horizontalement pour former une zone de forte intensité de champ, à ceci près que l'axe du dimère est normal au substrat et que l'espace entre les deux nanoparticules a un volume relativement important en comparaison des antennes bowtie [77]. Elle a été choisie car il est possible de fabriquer relativement simplement ces structures par dépôt de couches minces puis gravure.

3.1.1 Géométrie du pilier

La résonance d'un cylindre est grandement sensible à son facteur de forme. Il faut trouver un compromis pour obtenir une structure aux propriétés appréciables, mais toutefois réalistes en terme d'élaboration, solidité de la structure, etc... L'objectif à terme étant d'insérer des nanocristaux au sein du pilier, nous avons optimisé les structures pour obtenir une résonance sur substrat autour de $\lambda = 650$ nm avec un substrat. Pour ce faire, les particules choisies sont modélisées par des cylindres d'argent de hauteur 70 nm et de rayon 50 nm. Ce paramètre de rayon sera conservé **dans toutes les simulations qui suivront.**

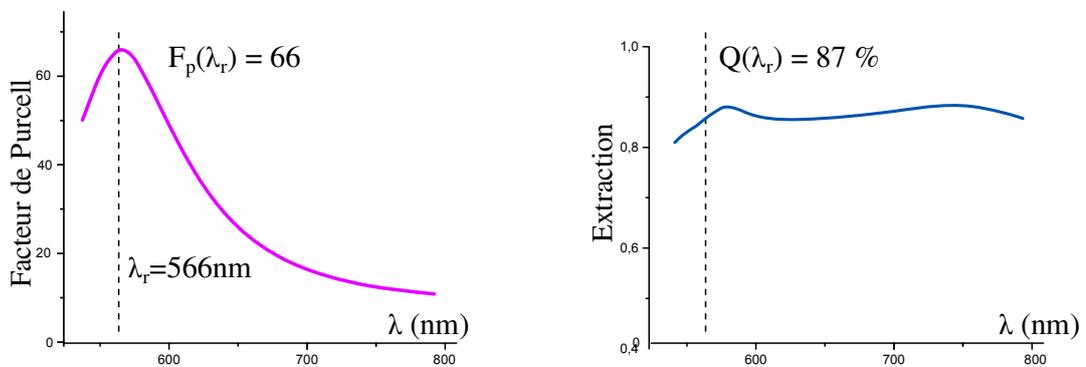


FIGURE 4.13 – Facteurs de Purcell et d'extraction d'un pilier dimère.

La [figure 4.13](#) montre l'évolution des facteurs de Purcell F_p et d'extraction Q d'un pilier dimère composée de deux cylindres en argent de rayon 50 nm et de hauteur 70 nm reliés par une épaisseur $h_{gap} = 20$ nm de polymère d'indice $n=1,8$ dans laquelle se trouve la source, le tout rayonnant dans le vide en fonction de la longueur d'onde de cette dernière. On observe une résonance du facteur de Purcell à $\lambda_r = 566$ nm où il atteint une valeur de 66 tandis que l'efficacité est évaluée à 87%. On note aussi une diminution de l'efficacité d'extraction aux basses longueurs d'onde, ce que l'on peut attribuer à une augmentation de la partie imaginaire de la constante diélectrique dans cette région due aux transitions interbande. Nous verrons plus loin que l'ajout d'un substrat augmente la longueur d'onde de résonance de l'antenne, ce qui explique qu'elle soit ici plus basse que la consigne de $\lambda_r = 650$ nm.

Des calculs sur un grand nombre de piliers montrent que pour chaque valeur de h_{gap} il existe une longueur d'onde de résonance propre λ_r . En l'absence d'information complémentaire, toute valeur de facteur de Purcell ou d'extraction qui sera donnée dans le reste de cette étude aura été évaluée à une longueur d'onde de λ_r .

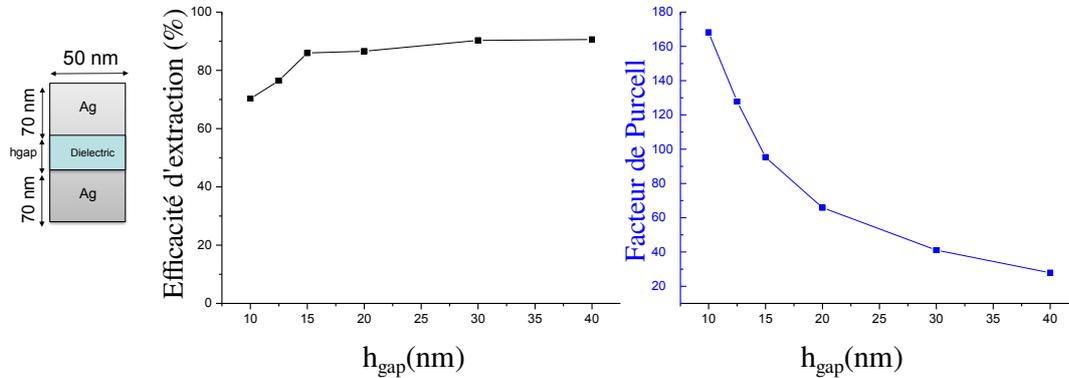


FIGURE 4.14 – Facteurs de Purcell et d'extraction en fonction de la grandeur h_{gap} .

La figure 4.14 rend compte des facteurs de Purcell (F_p) et d'efficacité d'extraction (Q) à la résonance de l'antenne dimère dont la géométrie est rappelée en schéma en faisant varier de 10 à 40 nm l'épaisseur h_{gap} de polymère d'indice $n=1,8$ dans laquelle se trouve la source. Elle est entourée de deux cylindres en argent de rayon 50 nm et de hauteur 70 nm. Pour des valeurs de h_{gap} inférieures à 15 nm, on constate une baisse de l'efficacité, associée à une forte augmentation du facteur de Purcell. Pour $h_{\text{gap}} > 20$ nm, en revanche, le Purcell chute sensiblement tandis que l'efficacité reste stable à une valeur supérieure à 85%. On souhaite avoir le plus haut facteur de Purcell possible sans toutefois que la proximité du métal ne nuise à l'efficacité d'extraction de la structure. On se placera alors par la suite à $h_{\text{gap}} = 20$ nm. Ces valeurs permettent en effet d'obtenir un facteur de Purcell supérieur à 60 et une extraction proche de 90%.

Ainsi a-t-on développé une structure dont les paramètres théoriques présentent un intérêt certain. Elle permet des facteurs de Purcell de 60 mais surtout des extractions proches de 90 %

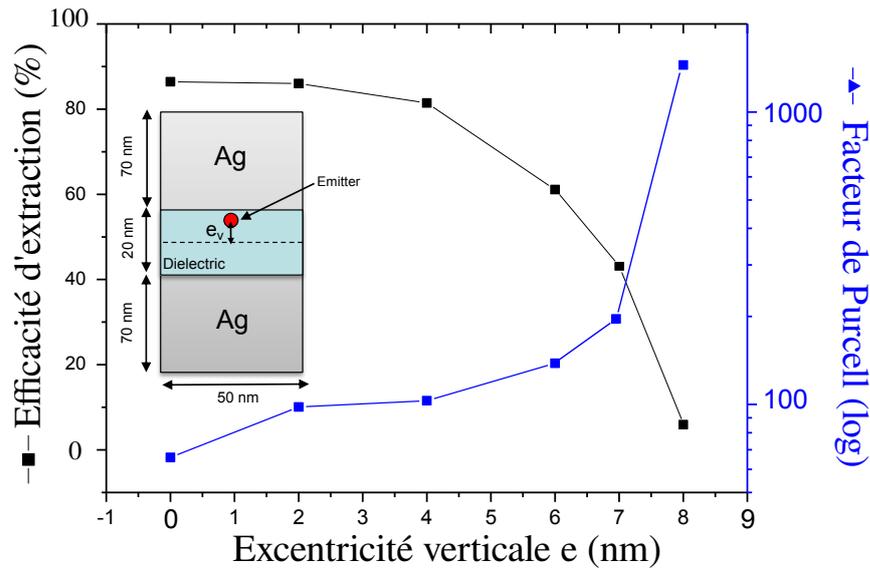


FIGURE 4.15 – Facteurs de Purcell et d'extraction en fonction de l'excentricité verticale de l'émetteur par rapport au centre de la structure.

3.1.2 Position verticale de l'émetteur

Maintenant que l'on a défini la géométrie de base dans laquelle on souhaite se placer, il est pertinent de poser la question de la position de l'émetteur dans la couche. Il a été montré dans la littérature que la distance entre un émetteur et une surface de métal est un paramètre très influent sur les propriétés d'émission de ce dernier [28, 90]. Il est donc crucial d'étudier l'influence de la position de l'émetteur sur les propriétés d'émission du pilier.

La figure 4.15 trace la variation de Q et F_p en fonction de la distance émetteur/métal de 10 (position centrée) à 2 nm. On constate qu'avec le rapprochement de l'émetteur au métal le facteur de Purcell augmente drastiquement de 60 à plus de 1000 tandis que l'extraction s'en trouve grandement diminuée à cause des pertes dues au métal. À tel point que l'on peut même attester de l'annulation quasi complète de l'efficacité d'extraction lorsque l'émetteur est trop proche du métal (0,5% pour $e_{ver} = 8$ nm).

Ainsi donc, même avec une géométrie d'antenne bien choisie, une absence de contrôle de la position verticale de la source peut se révéler néfaste pour l'émission de notre structure. Concrètement, on ne peut s'écarter de plus de 5 nm de sa position centrale sans nuire à l'efficacité d'extraction de

son émission. Cette exigence est tout à fait réaliste dans le cadre d'une technique de dépôt par couches minces, qui permet l'élaboration de couches dont la précision sur l'épaisseur est nanométrique [91].

3.1.3 Position horizontale de l'émetteur

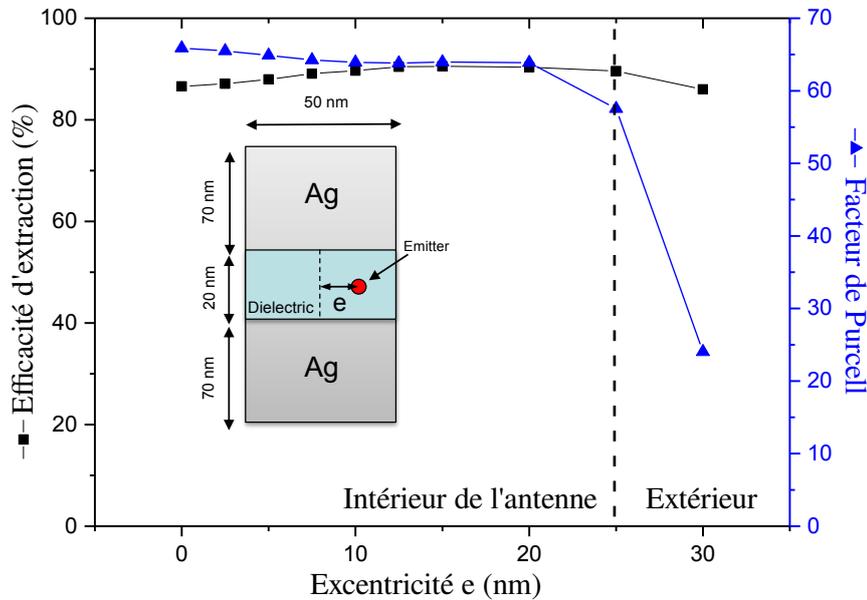


FIGURE 4.16 – Facteurs de Purcell et d'extraction en fonction de l'excentricité horizontale de l'émetteur par rapport au centre de la structure.

La maîtrise du contrôle vertical de la position de l'émetteur conférée par les techniques de couches minces représente donc un atout considérable. Il faut toutefois maintenant s'assurer que la position latérale de l'émetteur dans la structure est un paramètre de faible impact sur F_p et Q . En effet, un dépôt d'émetteurs par couche mince comme on l'entend consiste en l'étalement d'une solution dans laquelle sont présents des nanocristaux sur un échantillon. Une telle méthode permet au mieux en jouant sur les concentrations de savoir uniquement combien de nanocristaux sont déposés en moyenne par unité de surface; la précision des techniques les plus modernes telles que la lithographie déterministe ne conférant pas un contrôle sur la position en deçà de 50 nm [92].

La figure 4.16 retrace l'évolution de Q et F_p dans la même géométrie que précédemment¹ en éloignant horizontalement la source du centre du pilier jusqu'à en sortir. On constate que si le facteur de Purcell passe de 62 à 57 lorsque l'émetteur se rapproche moins de 5 nm du bord, Q est globalement invariant (<3% de variation entre les extrema) vis à vis de ce paramètre, se maintenant autour des 90%.

On dispose donc théoriquement d'une structure présentant un facteur de Purcell de l'ordre de 60 combiné à une extraction proche de 90 % dont la sensibilité à ses paramètres géométriques est en adéquation avec une élaboration en couches minces.

3.2 Redirection de l'émission par un cylindre

Jusqu'à présent, nous avons utilisé le facteur de Purcell et l'efficacité d'extraction pour caractériser nos structures. Nous allons maintenant porter notre étude sur le diagramme de rayonnement de ces dernières.

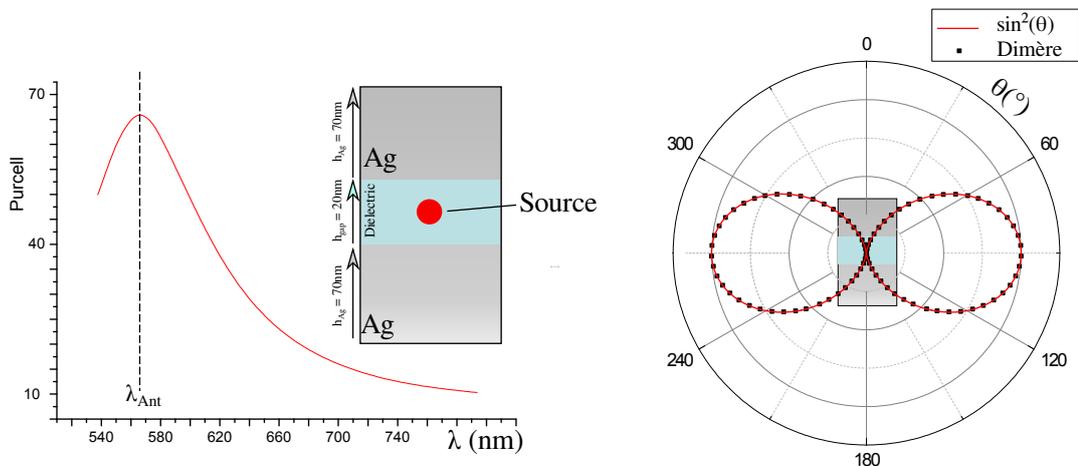


FIGURE 4.17 – Diagramme d'émission et de rayonnement d'un pilier dimère dans le vide et comparaison avec le rayonnement du dipôle.

On repart donc d'un pilier de rayon 25 nm constitué de deux nanocylindres métalliques d'épaisseur 70 nm reliés par un cylindre diélectrique d'épaisseur 20 nm de même rayon dans lequel on place une source en son

1. Les couches Ag/Polymère/Ag ont des hauteurs de 70/20/70 nm.

centre, le tout rayonnant dans le vide, le facteur de Purcell représenté [figure 4.17](#) présente une résonance à $\lambda = 566$ nm. On trouve sur la même figure le diagramme de rayonnement de la structure tracé point par point à cette longueur d'onde. L'émission est principalement normale à l'axe du dimère. Le rayonnement en champ lointain d'un dipôle classique de même axe que le dimère a été également inclus en trait plein pour comparaison. On constate une concordance parfaite des deux quantités. Ainsi notre pilier rayonne-t-il comme un dipôle en champ lointain.

Supposons que -comme dans la majeure partie des cas- l'on observe le pilier par le haut. Même en usant d'un objectif à haute ouverture numérique, la récupération de la lumière ne sera pas très grande, un dipôle irradiant par nature principalement selon la normale à son axe.

Une solution provenant de la physique des antennes [93] peut être d'ajouter un deuxième dipôle rayonnant décalé verticalement par rapport à notre dimère. Pour obtenir ce deuxième dipôle, on peut ajouter un cylindre métallique au dessus du pilier principal. Le dipôle induit dans le cylindre par le rayonnement du dimère pourra alors jouer le rôle de redirecteur. Ainsi peut-on bien obtenir deux dipôles oscillant en phase séparés verticalement.

3.2.1 Calcul : deux dipôles en interaction

En première approximation, on fait le calcul de l'interférence à l'infini d'un dipôle avec un dipôle induit par ce dernier. La [figure 4.18](#) décrit le modèle que l'on prend. Le dipôle (1) induit un champ dans le dipôle (2) placé à une distance d . Si l'on observe l'émission résultante en champ lointain, à une distance $D \gg d$, on peut considérer que les rayons provenant des dipôles sont parallèles et forment avec le plan normal à (Oz) un angle θ .

On suppose que la distance d entre (1) et (2) induit dans (2) un retard de phase par rapport à (1). On décrira alors le champ émis par (2) comme $E^{(2)} = E^{(1)} e^{ikd}$

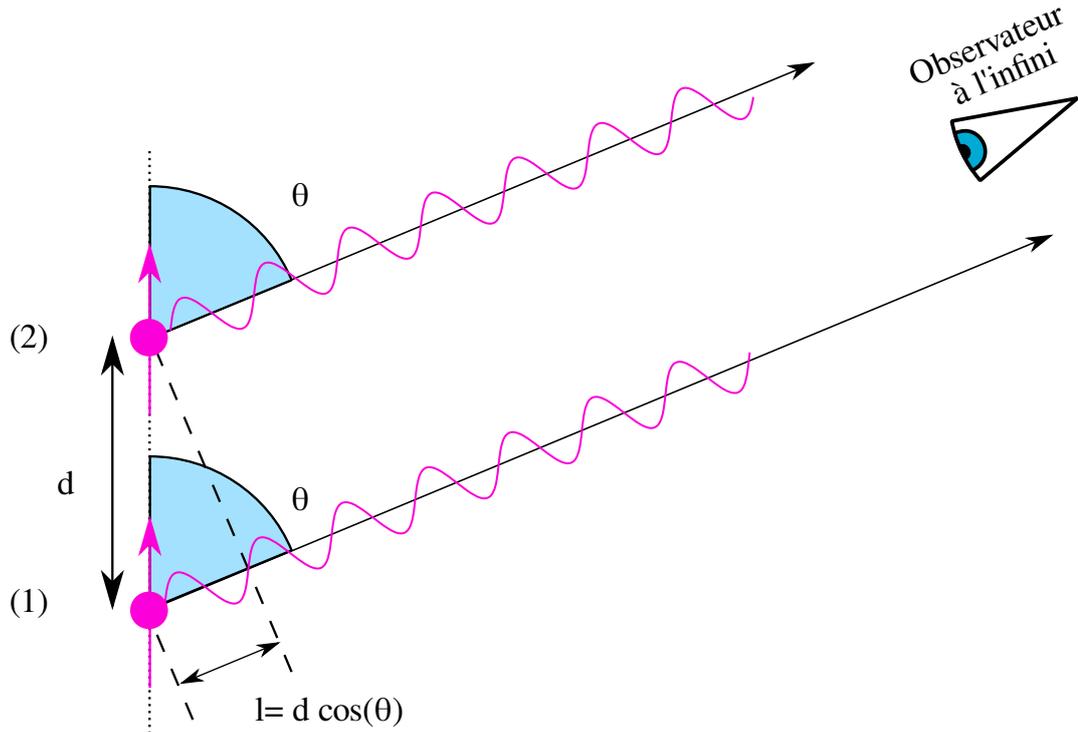


FIGURE 4.18 – Schéma de principe de l'interférence de deux dipôles.

La différence de marche effective entre les deux ondes correspond (cf [figure 4.18](#)) à $\Delta\phi = kl = \frac{2\pi}{\lambda} d \cos\theta$. Supposons que les deux sources émettent en phase et à la même intensité. Le champ total E_{tot} observé à l'infini s'écrira alors :

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= E_1 \cdot (e^{i\Delta\phi} + e^{ikd}) \\ &= E_1 \cdot (e^{ikd\cos\theta} + e^{ikd}) \end{aligned}$$

L'amplitude rayonnée par un dipôle oscillant en champ lointain est de la forme $E_1 = E_0 \sin\theta$. En injectant cette expression dans l'équation précédente, on obtient après calculs pour $I(\theta) = E_{\text{tot}} \cdot E_{\text{tot}}^*$:

$$I(\theta) = 2 E_0^2 \sin^2\theta [1 + \cos(nkd(\cos\theta - 1))] \quad (4.2)$$

On trouvera en [figure 4.19](#) le profil angulaire correspondant à l'équation 4.2 pour $\lambda = 650 \text{ nm}$ et des valeurs de distances entre les dipôle (1) et (2) de 300, 200, 100 et 0 nm. Il apparaît alors qu'il est possible d'altérer la directivité de l'émission en champ lointain d'une source en lui présentant une source similaire à une distance de l'ordre ou inférieure à la longueur d'onde considérée et de rediriger l'émission vers le haut.

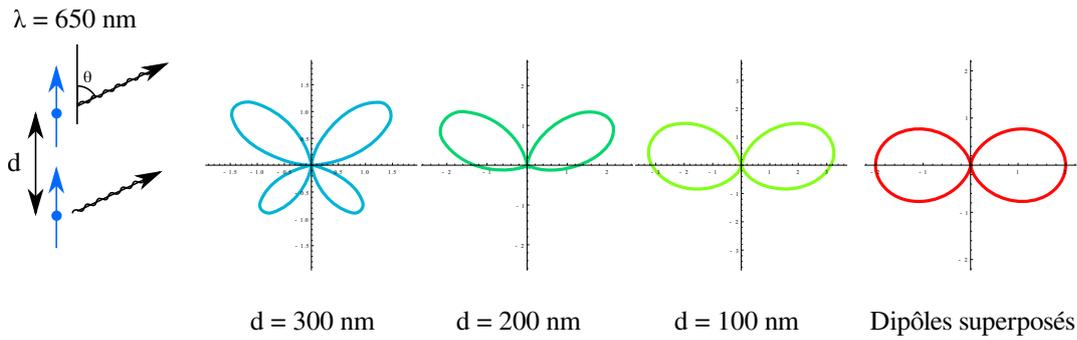


FIGURE 4.19 – Diagrammes d’émission de deux dipôles verticaux en fonction du rapport de leur distance et de la longueur d’onde considérée.

Une cylindre métallique peut se comporter comme un dipôle induit par un champ électromagnétique extérieur. Sous certaines conditions, piliers dimères et cylindres peuvent donc être assimilés séparément à des dipôles en champ lointain. On est alors en droit de penser qu’une source émettant dans un pilier au dessus de laquelle on placerait une cylindre verrait son émission redirigée. Ce type de structure, dénotée par la suite *pileur trimère*, est illustrée [figure 4.20](#)

On sait par ailleurs que dans l’approximation dipolaire, la polarisabilité d’un cylindre présente une résonance dont la longueur d’onde dépend de son facteur de forme. La première étape de nos simulation est alors de déterminer la hauteur du cylindre afin qu’elle résonne à la même longueur d’onde que le dimère. Cet accord spectral sera un paramètre important dans l’optimisation de telles structures.

3.2.2 Résonance d’un cylindre métallique

Une cylindre métallique présente une résonance à une certaine pulsation dépendant de son facteur de forme et des matériaux impliqués. En assimilant le système à un ellipsoïde, on peut montrer que ce ratio d’aspect est proportionnel au rapport hauteur / diamètre de la particule considérée. [94]. On montre [figure 4.21](#) la résonance d’une structure composée d’une source placée dans un diélectrique $n=1,5$ à proximité d’un nanocylindre de diamètre 50 nm à différentes valeurs de hauteur h . On constate que la lon-

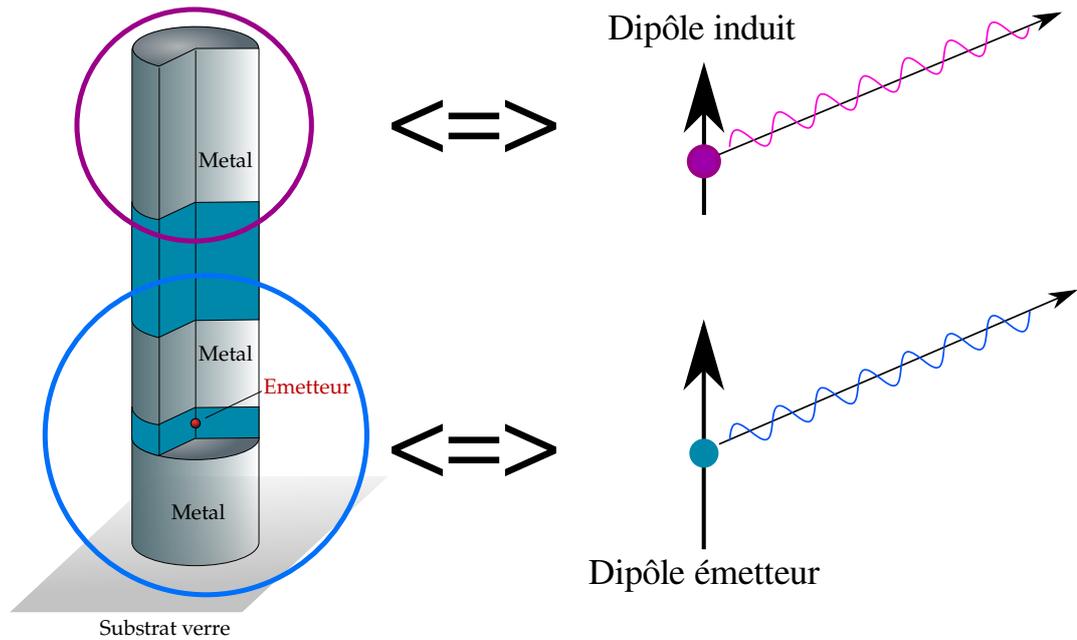


FIGURE 4.20 – Principe d'un pilier trimère. La source émet dans le dimère, qui résonne comme un dipôle, et induit dans le cylindre située à proximité un second dipôle qui interfère avec le premier.

gueur d'onde de résonance d'une particule cylindrique dans notre gamme d'étude est directement proportionnelle à sa hauteur¹.

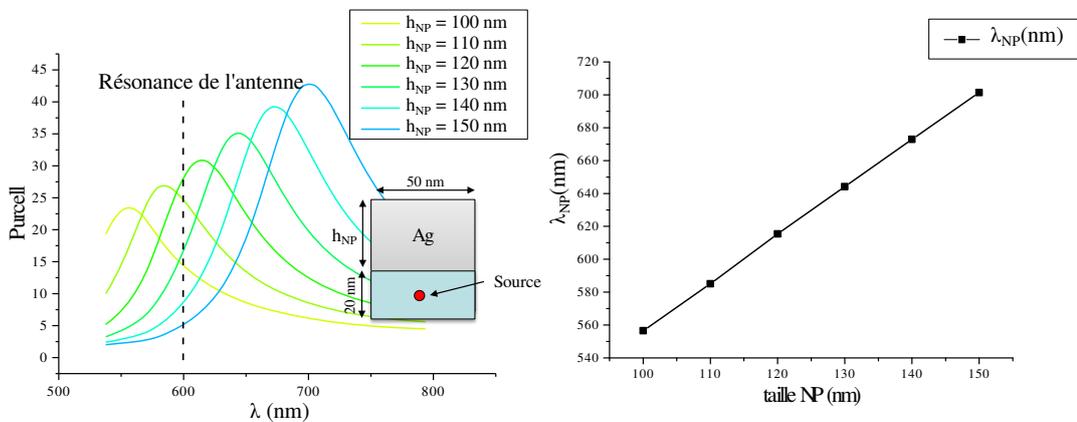


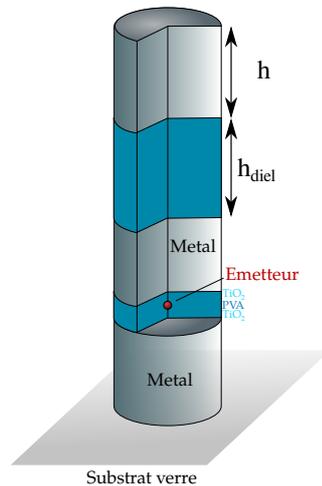
FIGURE 4.21 – Résonance d'une cylindre en fonction de sa hauteur.

On dispose donc d'un pilier dimère dont on a caractérisé la résonance et le rayonnement, ainsi que d'un cylindre métallique dont on peut ajuster la longueur d'onde de résonance. La suite de cette étude s'intéressera à la

¹. En effet, dans notre cas, le rapport d'aspect peut se voir comme le ratio hauteur/-rayon du cylindre.

mise en relation de ces deux objets dans le cadre de la modification des propriétés d'émission du pilier dimère.

3.3 Pilier trimères dans le vide



On s'intéresse maintenant aux propriétés de résonance d'un pilier trimère de rayon 25 nm constitué de l'empilement d'un pilier dimère précédemment optimisé et d'un cylindre métallique de hauteur h_{NP} . Les deux structures sont séparées par un plot diélectrique de hauteur h_{diel} qui peut être ajustée. La première étude que l'on fera portera sur l'influence de h_{diel} sur l'émission dans le cas où le dimère et le cylindre sont accordés spectralement et qu'on les rapproche peu à peu. On verra que le cylindre agit non seulement sur la directivité mais

également sur la résonance de l'antenne. Dans un second temps, on étudiera l'influence du désaccord dans notre pilier entre le cylindre et le dimère sur les mêmes paramètres.

Remarques préliminaires : Sauf indication contraire, les diagrammes de rayonnement présentés sont effectués en considérant une source gaussienne centrée sur la longueur d'onde de résonance du pilier dimère associée. Les diagrammes de rayonnement présentés sont normalisés par rapport à leur intégrale angulaire afin de permettre une comparaison aisée entre les courbes. Ainsi, plus un lobe d'émission sera prononcé, plus la directivité de la source sera importante.

3.3.1 Séparation spatiale des dipôles

La [figure 4.22](#) représente dans sa partie supérieure un rappel de la structure du plot¹, puis la variation du facteur de Purcell en longueur d'onde et enfin le diagramme de rayonnement de la structure trimère dans sa partie basse, le tout à trois h_{diel} différents à savoir 300, 200 et 100 nm.

1. Les couches Ag/Polymère/Ag ont des épaisseurs de 70/20/70 nm et le cylindre a une hauteur de 106 nm, qui correspond à une résonance à 600 nm.

Les programmes employés pour extraire les diagrammes d'émission sont détaillés en annexe B.

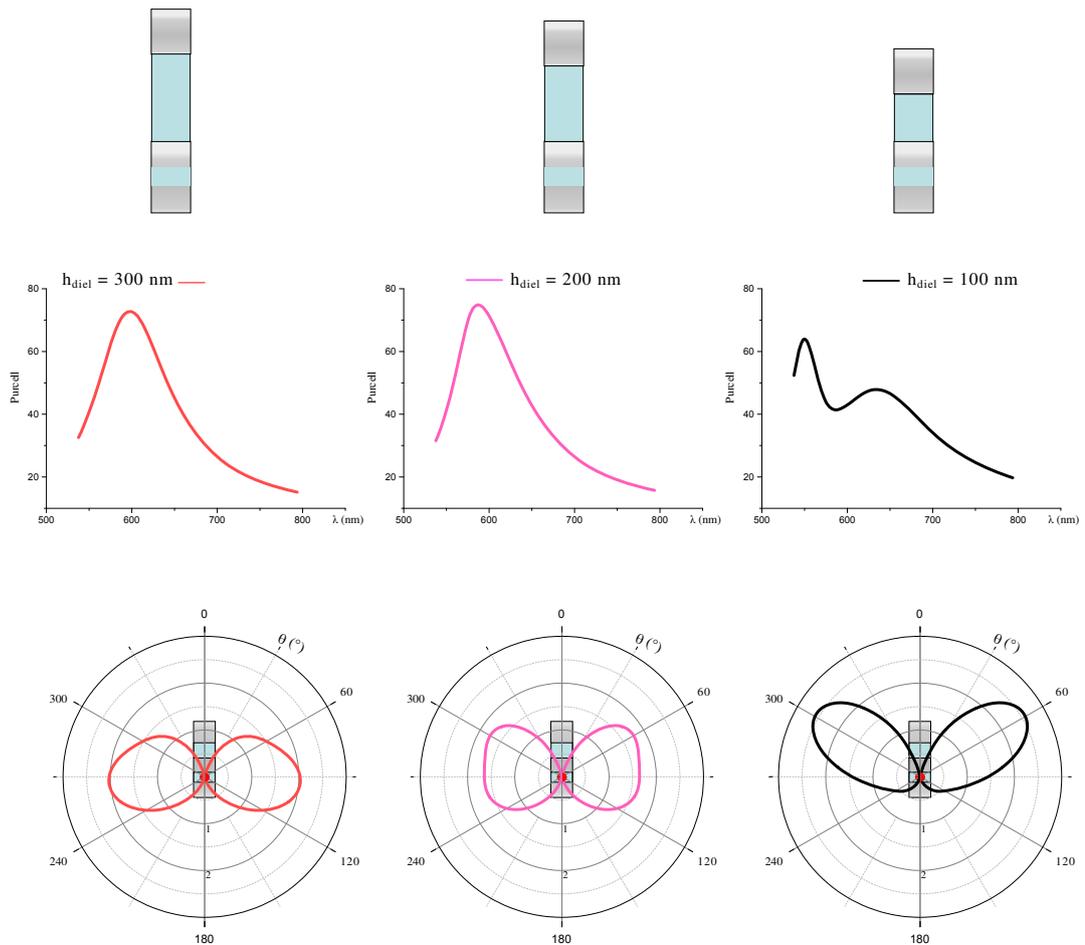


FIGURE 4.22 – Diagramme d'émission d'un pilier trimère dont le cylindre est spectralement accordée avec le dimère en fonction de la distance dimère/cylindre h_{diel} .

On voit que les deux premiers facteurs de Purcell (correspondant à $h_{\text{diel}} = 300$ et 200 nm) présentent une résonance à 600 nm et atteignent une valeur de $F_p = 73$. Le diagramme de rayonnement correspondant présente un profil symétrique par rapport à l'axe $\theta = 90^\circ$. Un autre calcul, non montré ici, a été fait à une grande valeur de h_{diel} . Le facteur de Purcell et le diagramme de rayonnement sont alors superposables à ceux d'une antenne dimère simple¹. À $h_{\text{diel}} = 100$ nm cependant, un comportement sensiblement différent apparaît : le pic de résonance du facteur de Purcell se sépare en deux résonances à respectivement $\lambda = 550$ nm ($F_p = 64$) et $\lambda =$

1. Une antenne dimère simple sur laquelle se trouve un plot diélectrique. Des calculs ont en effet montré que sans altérer les autres propriétés optiques de l'antenne, l'ajout d'un cylindre diélectrique au dessus d'un dimère décalait sa résonance vers le , d'où la divergence sur la valeur de résonance avec la figure présentée page 134

633nm ($F_p = 48$), ce qui s'accompagne sur le diagramme de rayonnement d'une redirection de l'émission vers $\theta = 60^\circ$.

Ainsi, bien que notre calcul de dipôle prévoyait une redirection, la structure présente un comportement plus complexe. On suppose en effet dans ce modèle que le dipôle redirecteur est induit par le dipôle du dimère. L'émission en champ lointain d'un dipôle étant nulle selon son axe, l'induction en champ lointain d'un dipôle par un autre est impossible si ils sont alignés en position et en direction selon le même axe, ce qui se vérifie ici : lorsque le $h_{\text{diel}} \gg 300$ nm, le diagramme d'émission ainsi que les facteurs de Purcell et d'extraction sont identiques en présence ou non du cylindre métallique.

On observe sur la [figure 4.22](#) que la résonance est associée à une modification des résonances du pilier trimère. La redirection est associée à une interaction en champ proche ($h_{\text{diel}} = 100$ nm), et dans ce cas, les nouvelles résonances ne peuvent pas être attribuées séparément à l'un des deux composants (dimère ou cylindre) du trimère.

Si l'on s'intéresse spécifiquement au facteur de Purcell de la structure à la longueur d'onde de résonance du pilier dimère, on se rend compte qu'il présente un minimum local de résonance. On peut alors s'intéresser à voir ce qu'il advient de ce couplage lorsque l'on opère un léger désaccord spectral entre le cylindre et le dimère.

3.3.2 Désaccord spectral des dipôles

Lorsque les piliers constituant le plot trimère sont accordés, une modification de la résonance apparaît, séparant cette dernière en deux pics, et opérant une redirection du signal. Une structure idéale allierait un fort facteur de Purcell (donc une faible altération du Purcell d'origine) ainsi qu'une forte redirection. Il peut être pertinent de se demander à quel point la redirection et la séparation des modes sont reliés à l'accord spectral des dipôles résonants. Le dimère seul conserve ses paramètres géométriques¹, ce qui fixe sa résonance à 600 nm.

1. Les cylindres du dimère Ag/Polymère/Ag ont alors des hauteurs de 70/20/70 nm.

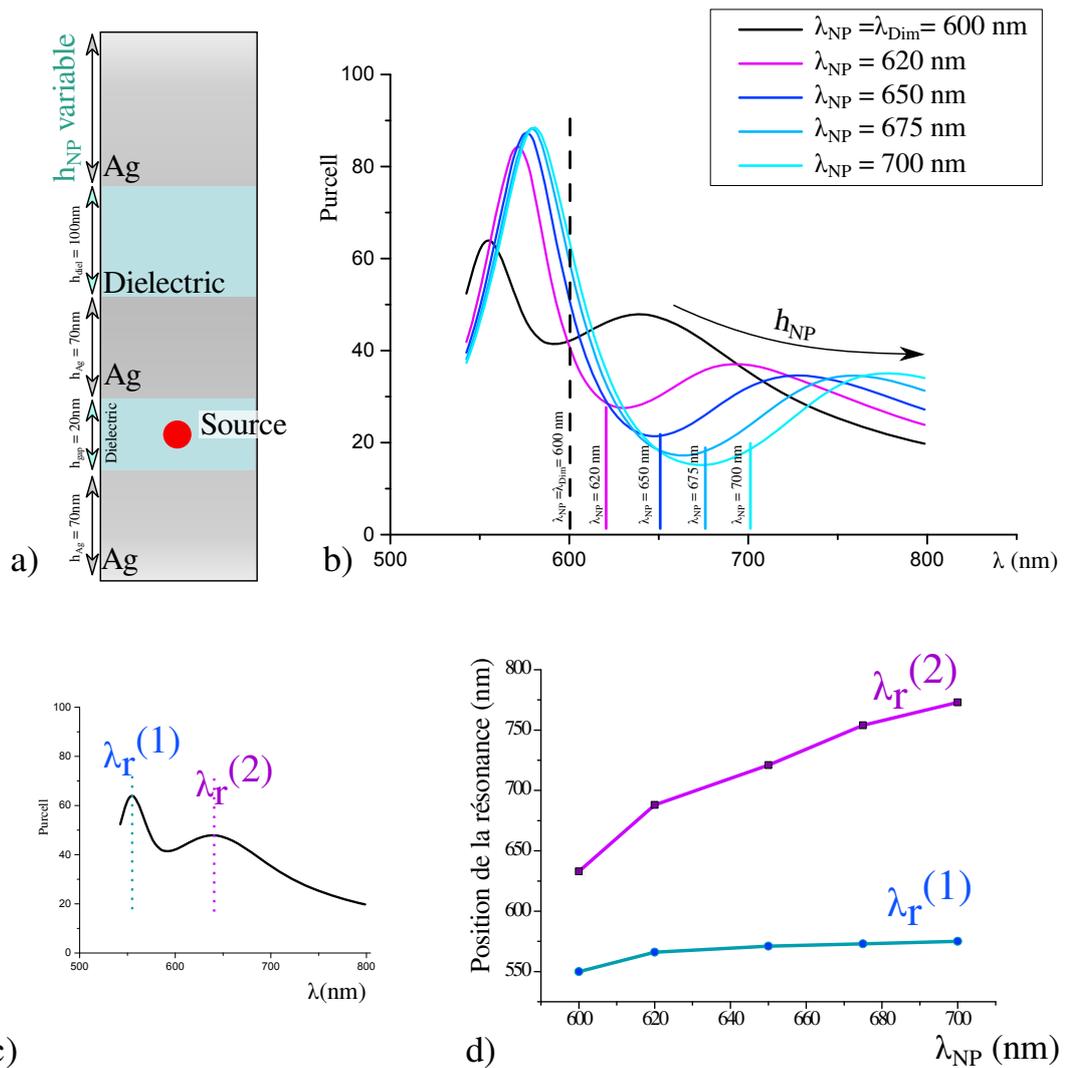


FIGURE 4.23 – a) Rappel de la géométrie considérée b) Facteur de Purcell de la structure pour différentes hauteurs du cylindre métallique c) Définition des quantités $\lambda_r^{(1)}$ et $\lambda_r^{(2)}$ pour une valeur de $\lambda_{\text{NP}} = 600\text{ nm}$. d) : influence de la résonance du cylindre λ_{NP} sur $\lambda_r^{(1)}$ et $\lambda_r^{(2)}$

La figure 4.23 représente en a) un rappel de la structure du plot, en b) la variation du facteur de Purcell en longueur d'onde, en c) une définition des paramètres $\lambda_r^{(1)}$ et $\lambda_r^{(2)}$ correspondant respectivement aux résonances à basse et haute longueur d'onde du système et enfin en d) la dépendance de cette longueur d'onde à la résonance du nanocylindre λ_{NP} de la structure trimère. On s'est placé dans un cas de couplage prononcé ($h_{\text{diel}} = 100\text{ nm}$) où l'on a fait varier la hauteur de métal h_{NP} , ce qui a désaccordé le dimère et le cylindre. La hauteur du cylindre a été déterminée par la longueur d'onde de résonance qu'on veut lui attribuer grâce à un ajustement

linéaire similaire à celui présenté en [figure 4.21](#). On choisit comme valeurs d'étude $\lambda_{NP} = 600, 620, 650, 675, 700$ nm, ce qui correspond à des hauteurs h_{NP} respectives de 106, 117, 135, 144 et 150 nm.

Le facteur de Purcell présente un profil à deux pics et ce quelle que soit la valeur de h_{NP} . Le pic de plus faible longueur d'onde gagne en intensité et voit sa résonance $\lambda_r^{(1)}$ passer de 550 à 570 nm avec une valeur de Purcell qui passe de 65 à 90 dès que le cylindre est accordée à 620 nm. Dès que le pilier est suffisamment désaccordé avec le dimère, ce pic se stabilise en position et en hauteur.

Le deuxième pic de résonance, plus large spectralement, situé à plus haute longueur d'onde $\lambda_r^{(2)}$ et d'intensité bien moindre que le premier (<50 au plus haut, pour $\lambda_r = \lambda_{dim} = 600$ nm), a un comportement bien différent. En effet, ce dernier se décale fortement vers les hautes longueurs d'ondes au fur et à mesure que la longueur d'onde de résonance du cylindre λ_{NP} associée à h_{NP} augmente.

On trace en [figure 4.23-d](#)) la dépendance des positions des résonances à basse $\lambda_r^{(1)}$ et haute longueur d'ondes $\lambda_r^{(2)}$ en fonction de λ_{NP} . On constate que le pic bas $\lambda_r^{(1)}$ se stabilise vers $\lambda_r = 575$ nm tandis que le pic haut $\lambda_r^{(2)}$ augmente sans manifester d'inflexion. De fait, au fur et à mesure que le désaccord spectral entre le cylindre et le dimère augmente, la distance entre les deux résonances se retrouve plus prononcée.

On note alors que bien que les résonances du dimère et du pilier soient modifiées quand la distance les séparant diminue, on n'a pas affaire ici à une hybridation de mode classique. En effet, les éléments du trimère (dimère et cylindre) ne retrouvent pas leurs énergies initiales lorsque le désaccord est très prononcé.

Intéressons nous maintenant à l'influence du désaccord dimère/cylindre sur la directivité de la structure entière. La [figure 4.24](#) rappelle à sa gauche la géométrie de notre système (qui n'a pas changé) et à sa droite supérieure le facteur de Purcell en fonction de la longueur d'onde de la source évalué à différentes valeurs de hauteur de cylindre diélectrique h_{NP} . À la droite infé-

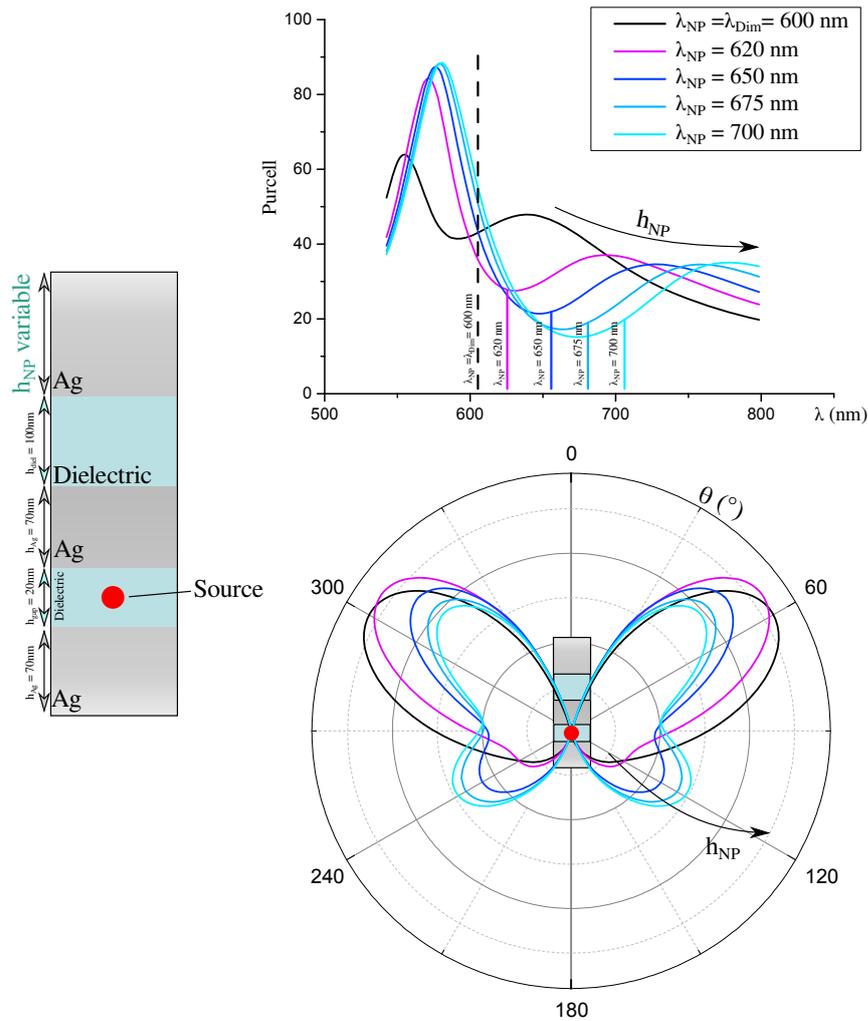


FIGURE 4.24 – Diagramme d’émission d’un pilier trimère dont le cylindre est spectralement désaccordé avec le dimère en fonction de la résonance du cylindre.

rière de la figure, on trouve le diagramme de rayonnement de la structure pour les mêmes valeurs de h_{NP} .

Le cas $\lambda_{NP} = 600 \text{ nm}$ correspond au cas où dimère et cylindre sont accordés en fréquence et séparés par $h_{diel} = 100 \text{ nm}$. Il présente un seul lobe d’émission dirigé vers $\theta = 60^\circ$. Avec le désaccord dimère/cylindre apparaît un deuxième lobe, en direction du bas cette fois ci ($\theta \sim 120^\circ$). La répartition d’énergie entre ces deux lobes se modifie en faveur de ce dernier lorsque le désaccord spectral augmente.

Étudier le système à la résonance du pilier dimère $\lambda_d = 600 \text{ nm}$ nous pousse à aboutir à la conclusion que la redirection optimale a lieu lorsque

la longueur d'onde de résonance du signal λ_{NP} est égale à λ_d . Cependant, cette longueur d'onde ne correspond plus vraiment à aucune résonance du pilier trimère. Une autre étude d'intérêt serait alors d'opérer non plus une étude du désaccord spectral entre les deux composants du pilier trimère, mais plutôt du désaccord spectral entre la source et la structure totale.

3.3.3 Redirection dépendante de la longueur d'onde

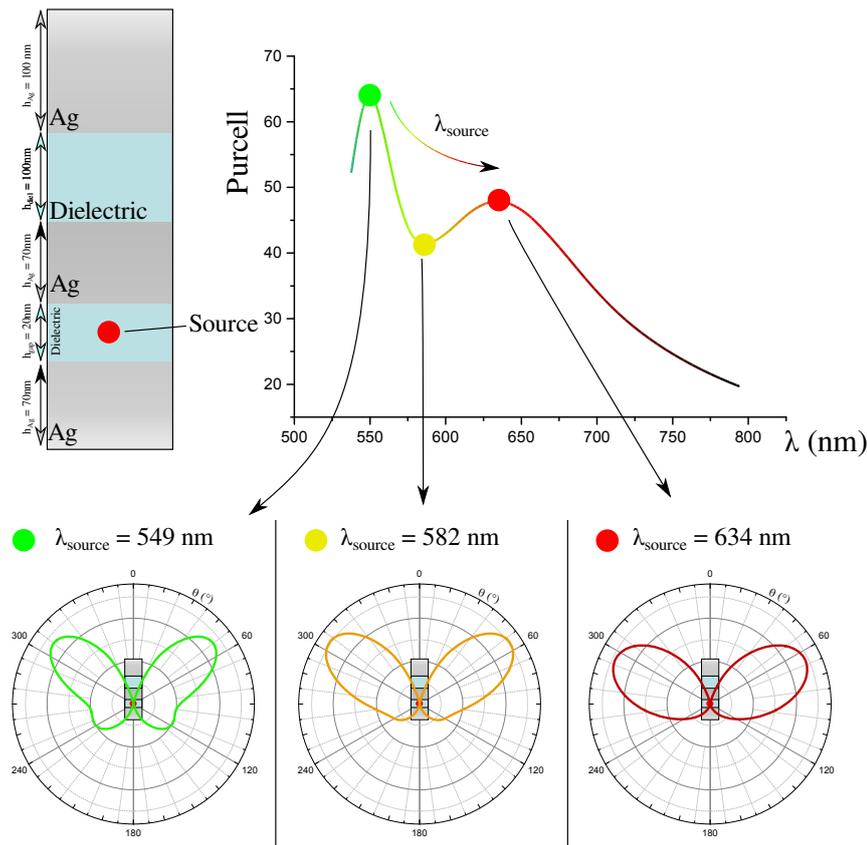


FIGURE 4.25 – Diagramme de rayonnement de la même structure avec différentes sources. On observe une redirection dépendante du mode dans lequel on se place.

Les deux résonances observées dans les valeurs de facteur de Purcell des antennes piliers trimères semblent donc correspondre dans le diagramme de rayonnement à des directions préférentielles différentes. Le diagramme de rayonnement observé l'est toutefois depuis le début à la longueur d'onde de résonance du dimère, soit 600 nm ¹, ce qui ne correspond pas vraiment à

1. En prenant en compte l'influence du plot diélectrique au dessus du dimère.

une des deux résonances, plutôt au creux qui est apparu entre elles. On peut alors s'intéresser à une structure dans laquelle seule la longueur d'onde d'émission de la source change, et voir l'impact de cette modification sur le diagramme de rayonnement de la structure. La géométrie dans laquelle on se place voit ses deux dipôles accordés spectralement¹ et correspond à $h_{\text{diel}} = 100$ nm pour obtenir un fort couplage.

La [figure 4.25](#) rappelle (à gauche) la géométrie dans laquelle on se place, ainsi que le profil du facteur de Purcell observé (haut, droite). En bas, on trouve les diagrammes d'émission de la même structure dans laquelle l'émission de la source est fixée à trois longueurs d'ondes différentes : celles correspondant aux deux pics (549 et 634 nm), et celle correspondant au minimum de Purcell entre eux (582 nm). On constate effectivement une divergence des diagrammes de rayonnements pour les λ correspondant aux pics. À $\lambda = 549$ nm, on observe un lobe principal dirigé vers $\theta = 50^\circ$ ainsi qu'un autre de plus faible intensité dirigé vers $\theta = 120^\circ$. Pour $\lambda = 634$ nm en revanche, on ne voit plus qu'un seul lobe, dirigé vers $\theta = 60^\circ$. Le dernier diagramme, au milieu, correspondant à $\lambda = 582$ nm, présente un comportement à mi-chemin entre ses deux voisins.

Ainsi, le pilier redirige l'émission de sa source lumineuse partiellement en fonction de la longueur d'onde d'émission de cette dernière. Bien que l'on observe une redirection majoritairement dirigée vers le haut, on pourra ajuster plus finement cette dernière en jouant sur ce paramètre.

Ainsi, l'intuition conférée par le calcul de dipôles interférant à l'infini a permis de poser les bases d'études sur la redirection de l'émission de notre pilier dimère par le dipôle induit dans un nanocylindre métallique. Toutefois, ce modèle ne prend pas en compte le fait que pour que l'énergie soit communiquée d'un dipôle à l'autre, il faut que ces derniers soient placés en champ proche l'un de l'autre. L'interaction des deux systèmes (dimère et cylindre) dans cette configuration aboutit alors à la séparation de la résonance du pilier trimère en deux. Un modèle d'hybridation de mode ne se

1. Les plots du dimère Ag/Polymère/Ag ont des hauteurs de 70/20/70 nm et le cylindre métallique a une hauteur de 106 nm.

révèle toutefois pas pertinent pour expliquer les courbes employées, ce qui justifie plus encore une simulation numérique.

L'influence des divers paramètres géométriques sur la réponse des piliers étant mieux comprise, il peut être pertinent d'opérer un ajout complexifiant légèrement le système mais néanmoins crucial en terme d'application, à savoir : un substrat.

3.4 Piliers sur un substrat

Pour caractériser l'influence du substrat sur notre géométrie, on va tout d'abord repartir du pilier dimère et s'intéresser à l'altération des propriétés que l'on a mesurées précédemment : facteurs de Purcell et d'extraction, et diagramme de rayonnement. Une fois que cela sera fait, on pourra alors évaluer la validité d'une géométrie trimère lorsqu'elle est déposée sur un substrat, pour finalement conclure sur l'évaluation de la quantité de lumière récupérée par un dispositif optique simple.

3.4.1 Piliers dimères sur un substrat

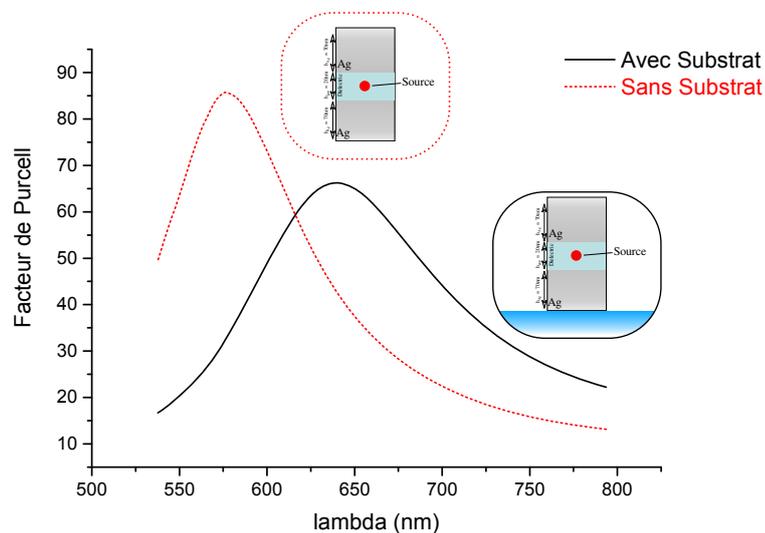


FIGURE 4.26 – Facteurs de Purcell d'une même pilier dans le vide et posée sur un substrat.

La structure de pilier dimère telle qu'optimisée précédemment est posée sur un substrat en verre d'indice $n=1,5$. Comme le montre la [figure 4.26](#), la longueur d'onde de résonance du pilier¹ passe de $\lambda_r = 565$ nm à 638 nm, ce qui constitue une meilleure plage en longueur d'onde pour l'implantation de nanocristaux. À noter qu'alors que si le facteur de Purcell maximal passe de 85 à 66, l'efficacité d'extraction à résonance passe elle de 84% à 91%. L'exaltation est donc moindre, mais la quantité de signal récupérée est plus intense, ce qui est plus intéressant dans une perspective d'applications en information quantique, où la perte d'information est un plus gros problème que la faible cadence d'émission.

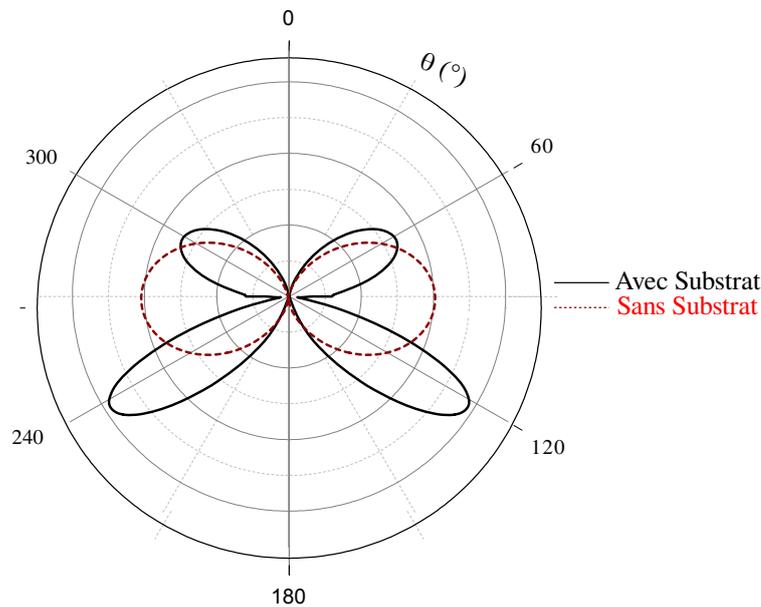


FIGURE 4.27 – Diagrammes de rayonnement d'une même pilier dans le vide et posée sur un substrat.

Les diagrammes de rayonnement de la même structure tracés [figure 4.27](#) présentent des profils radicalement différents avec ou sans substrat. En effet, dans le vide, on observe un lobe orienté selon la normale à l'axe du pilier tandis qu'avec un substrat, l'émission se scinde en deux directions dirigées autour de $\theta = 60$ et 120° respectivement. La majeure partie de l'émission (plus de $2/3$) est dirigée dans le substrat. Ce phénomène physique se retrouve dans le cas d'un dipôle à proximité d'un plan diélectrique

1. on en rappelle les dimensions caractéristiques : les plots Ag/Polymère/Ag ont des épaisseurs de 70/20/70 nm.

[28]. On peut donc se demander si l'émission peut être redirigée hors du substrat ou si au contraire l'influence de ce dernier reste envers et contre tout prépondérante dans le cas d'une géométrie trimère.

3.4.2 Piliers trimères sur un substrat

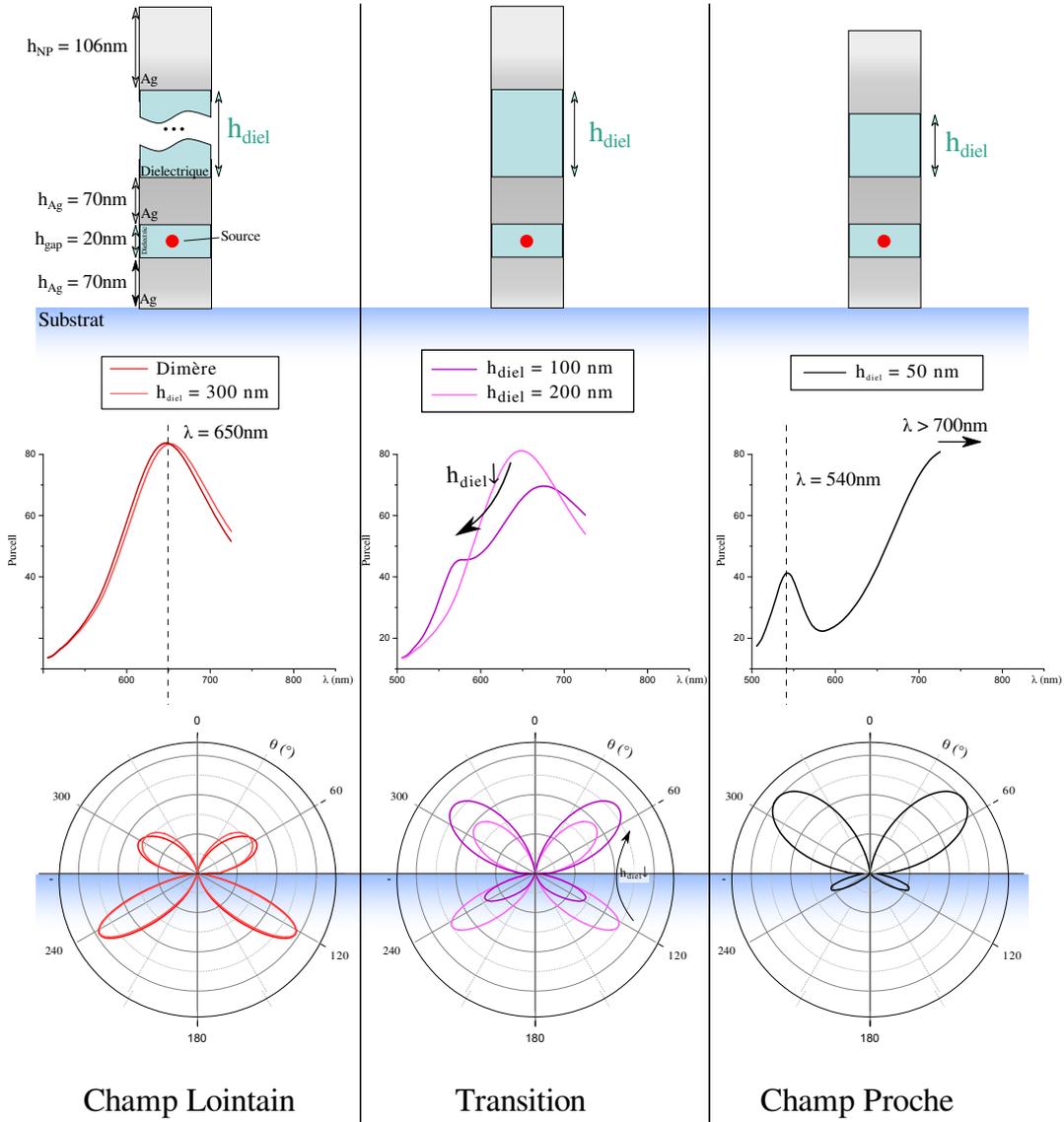


FIGURE 4.28 – Diagramme d'émission d'un pilier trimère dont le cylindre est spectralement accordé avec le dimère en fonction de la distance h_{diel} sur un substrat en verre.

On repart de la géométrie optimisée précédemment dans laquelle notre pilier trimère est constitué d'un dimère et d'un nanocylindre métallique

accordés spectralement¹ séparés par une épaisseur diélectrique d'indice $n=1,8$ avec h_{diel} variable. La structure est posée sur un substrat en verre d'indice $n=1,5$.

La [figure 4.28](#) montre dans sa partie haute un rappel de la géométrie en présence puis au milieu l'influence de la quantité h_{diel} sur le facteur de Purcell et enfin en bas le diagramme d'émission de la structure, le tout pour des valeurs de h_{diel} de 300,200,100 et 50 nm. Le cas référé comme "dimère" correspond à un dimère sur lequel a été rajouté un cylindre diélectrique de 600 nm, mais pas de cylindre métallique. Des calculs non présentés ont montré qu'à cette distance l'influence de ce dernier était en effet inobservée. La présence du pilier diélectrique dans la simulation est toutefois nécessaire car cela influe sur la longueur d'onde de résonance du dimère.

Le facteur de Purcell présente une résonance à $\lambda = 650$ nm dans le cas "dimère" ou quand $h_{\text{diel}} = 300$ nm ($F_p = 83$). Cette résonance se divise en deux entre $h_{\text{diel}} = 200$ ($F_p = 81$) et $h_{\text{diel}} = 100$ nm ($\lambda_1 = 572$ nm, $F_p = 45$; $\lambda_2 = 675$ nm, $F_p = 70$), et la séparation est très prononcée pour $h_{\text{diel}} = 50$ nm, à tel point qu'on observe une résonance à $\lambda = 540$ nm ($F_p = 41$) et une autre au delà de notre intervalle d'étude, probablement située autour de 750 nm ($F_p > 80$). Le diagramme de rayonnement présente deux lobes d'émissions, respectivement dirigés vers les directions $\theta = 60$ (air) et 120° (substrat). Lorsque $h_{\text{diel}} = 300$ nm ou dans le cas dimère, le lobe du substrat est plus intense que le lobe aérien. La diminution de h_{diel} opère une inversion des répartitions entre $h_{\text{diel}} = 100$ et 200 nm. Dans le cas $h_{\text{diel}} = 50$ nm, la redirection dans l'air est très marquée.

Les systèmes avec et sans substrat présentent donc des similarités. Dans un premier temps, lorsque h_{diel} est grand, le cylindre est en champ lointain du dimère, il ne reçoit donc pas d'énergie du dipôle, puisque aucune n'est émise dans sa direction, donc aucun dipôle induit n'apparaît en son sein. Le facteur de Purcell comme le diagramme de rayonnement est alors grandement similaire à celui d'un pilier dimère posé sur le même substrat.

1. Le cylindre est accordé avec le pilier dimère posé sur un substrat, ce qui nous donne dans l'ordre de dépôts pour les épaisseurs Ag/Polymère/Ag/Polymère/Ag des épaisseurs de 70/20/70/variable/131 nm

On observe deux lobes d'émission, l'un dans l'air et l'autre dans le substrat, tous deux dirigés à plus de 30° par rapport à $\theta = 90^\circ$. Plus des deux tiers de l'énergie est émise dans le substrat.

Lorsque h_{diel} diminue, le cylindre se couple au champ proche du dimère, un dipôle y est induit, et ce dernier interfère avec l'émission du dimère. La résonance du facteur de Purcell se sépare en deux modes, comme vu précédemment en absence de substrat. La direction de l'émission change alors drastiquement. À $h_{\text{diel}} = 100$ nm, le rapport des énergies émises dans le substrat et le pilier s'est pratiquement inversé. Toutefois, la séparation des modes dans le facteur de Purcell est bien moins prononcée que sans le substrat pour une même valeur de h_{diel} . On pousse alors l'étude plus lointain en abaissant h_{diel} à 50 nm. La redirection est alors spectaculaire : près de 90% de l'émission est à présent dirigée dans l'air. La séparation des modes est cependant telle que le facteur de Purcell à 650 nm passe de plus de 80 (dimère sur substrat) à 40 ($h_{\text{diel}} = 50$ nm). L'efficacité d'extraction quant à elle passe de 92% à 88%. Une élaboration à visée applicative nécessitera donc un compromis sur h_{diel} .

3.4.3 Efficacité de collection

Intéressons nous au cas le plus extrême de notre précédente géométrie de pilier trimère sur substrat¹ et posons nous la question de la récupération effective de la lumière émise par une telle structure. Pour ce faire, munissons-nous de quelques outils supplémentaires. Tout d'abord, on définit la *collection* comme la quantité de lumière récupérée dans une mesure par rapport à la lumière émise dans tout l'espace. Le produit de cette efficacité et de l'efficacité d'extraction de notre mesure consistera de fait au rendement en énergie de notre dispositif d'extraction complet, pilier+optique.

Appelons maintenant *l'ouverture numérique* la propriété d'une optique plongée dans un milieu d'indice n la quantité $n \sin \theta_{\text{max}}$ ².

1. Cela correspondait à des épaisseurs de Ag/Polymère/Ag/ h_{diel} / $h_{\text{NP}}=70/20/70/50/131$ nm.

2. θ_{max} correspondant à l'angle maximum auquel cette optique peut accéder.

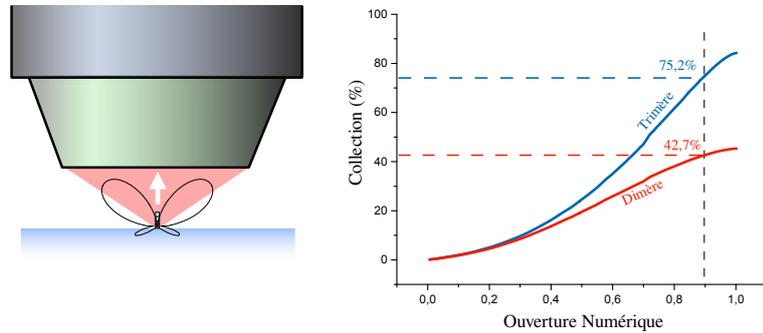


FIGURE 4.29 – Collection en fonction de l’ouverture numérique d’un objectif récupérant la lumière émise par le pilier.

Un diagramme de rayonnement est un tracé en coordonnées polaires de la quantité $I(\theta)$. Normaliser cette fonction par sa moyenne sur $[0, 2\pi]$ aboutit directement à l’efficacité de collection. À l’aide d’un changement de variable $\theta \rightarrow \sin\theta$, on tire alors du diagramme de rayonnement la dépendance de l’efficacité de collection à l’ouverture numérique de l’optique qui en récupère la lumière. Considérons un objectif placé verticalement au dessus du pilier focalisé en ce point. La [figure 4.29](#) trace l’efficacité de collection du dispositif en fonction de son ouverture numérique pour un pilier dimère et trimère. Il ressort qu’une ouverture numérique de 0,9 permet à plus de 70% de l’émission totale d’être collectée dans une antenne trimère, paramètre par ailleurs tout à fait accessible en optique de volume ou même en optique intégrée [95].

On dispose donc en résumé d’un système capable d’exalter l’émission d’un facteur de Purcell au minimum de 40, dont l’efficacité d’extraction de 88% et d’une collection de 75%, ce qui aboutit à un rendement total du dispositif de 66%.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Au cours de ce chapitre, une géométrie de nanoantenne a été proposée et étudiée à l'aide de simulations par éléments finis reposant sur le paradigme de la FDTD. Basé sur l'utilisation de hotspot pour exalter l'émission d'un émetteur, ce système possède la particularité qu'il consiste en un empilement de plots. L'axe de l'antenne est donc normal à la surface.

Dans un premier temps, on a optimisé la géométrie type pilier dimère pour que ce dernier résonne dans la même gamme spectrale qu'un nanocrystal habituel. Les propriétés qu'il a alors théoriquement démontré sont un facteur de Purcell de l'ordre de 80 et une efficacité d'extraction supérieure à 75%.

Dans un second temps, on a étudié l'influence des positions verticales et horizontales de l'émetteur sur l'émission et conclu qu'une élaboration par couches minces était toute indiquée pour créer des antennes dimères constituées de plusieurs épaisseurs déposées successivement. En effet, cette géométrie présente l'avantage d'agir individuellement sur les couches pour permettre une optimisation point par point.

Nous avons alors proposé une géométrie dont l'origine est héritée des techniques classiques de redirection : ayant vu que notre pilier dimère se comportait comme un dipôle en champ lointain, il semblait pertinent de lui présenter une nanoparticule résonant à la même longueur d'onde pour créer un dipôle agissant sur la directivité de l'ensemble.

Étudier le couplage de ces deux éléments et l'influence de paramètres tels que leur proximité, leur désaccord spectral ou la longueur d'onde d'émission de la source a abouti à la conclusion qu'une redirection apparaissait effectivement, mais que cela avait pour effet de scinder la résonance du facteur de Purcell en deux.

Enfin, l'antenne pilier ainsi optimisée a été théoriquement mise en présence d'un substrat dans les configurations dimères et trimères, et

l'efficacité de collection d'une antenne optimisée pour une forte redirection a alors été évaluée.

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANOANTENNES PLASMONIQUES

Introduction	155
1 Principe d'élaboration	157
1.1 Dépôt de métal par évaporation thermique	157
1.2 Polymères et émetteurs	158
1.3 Dip-coating et sol-gel	159
1.4 Gravure par faisceau d'ions focalisés	160
2 Premières élaborations	162
2.1 Recette	162
2.2 Gravure au FIB	163
2.3 Fabrication d'antennes	164
3 Premières observations optiques	166
3.1 Champ Sombre : Principe	166
3.2 Montage optique	167
3.3 Taille d'excitation	169
3.4 Premières mesures	170
Conclusion	172

INTRODUCTION

Les simulations du chapitre précédent ont permis d'en apprendre beaucoup sur la physique de ces antennes cylindriques multimères. Notre but est maintenant de passer à la réalisation de tels dispositifs. Les résultats présentés ici sont des résultats préliminaires. Ils permettent de présenter les difficultés rencontrées dans l'élaboration de premières nanoantennes ainsi que le dispositif expérimental servant à les caractériser à l'échelle de l'antenne unique.

Nous introduirons dans un premier temps les différentes techniques d'élaborations employées avant de détailler leur mise en pratique lors de la réalisation de premières antennes pour finir par présenter le montage optique de caractérisation et les premiers résultats que l'on peut en tirer.

1 PRINCIPE D'ÉLABORATION

Le principal intérêt de ce paradigme d'élaboration est qu'il repose sur des dépôts de couches minces, procédé maîtrisé pour un grand nombre de matériaux, en particulier les métaux, oxydes et polymères utilisés dans ce chapitre.

De premières séries d'échantillons ont été réalisées. Les différentes méthodes employées sont répertoriées ici. Certaines, comme le dépôt de polymères par spin-coating, ont déjà été précédemment présentées et seront donc succinctement rappelées en contexte, mais d'autres, comme l'évaporation thermique de métal, le trempage-tirage de sol-gel ou la gravure par faisceau d'ions focalisés, seront ici détaillées.

1.1 *Dépôt de métal par évaporation thermique*

Le dépôt par évaporation thermique utilise, comme son nom l'indique, la transition de phase de sublimation d'un métal. Placé dans des conditions de pression et de température adéquates, ce dernier pourra en effet être vaporisé sur une surface sur laquelle il pourra se déposer dans des conditions contrôlées.

Ces dépôts sont opérés à des pressions de l'ordre de 10^{-7} mbar. Du métal solide est inséré dans un creuset autour duquel est enroulé un filament de Tungstène par lequel on fait passer un fort courant. Ceci a pour effet de chauffer le filament, et en particulier ses électrons. Une différence de potentiel de l'ordre du kV est appliquée entre le filament et le creuset, et l'on assiste à un transfert des électrons chauds du filament au creuset. Ces électrons communiquent alors leur énergie cinétique au creuset, qui chauffe le métal, causant par là même son évaporation.

L'échantillon sur lequel doit être déposée la couche est placé au dessus du creuset dans un bac à côté duquel se trouve une balance à quartz. Cette dernière consiste en un résonateur de facteur de qualité extrêmement élevé. En connaissant l'impédance acoustique du matériau déposé, la mesure de la ré-

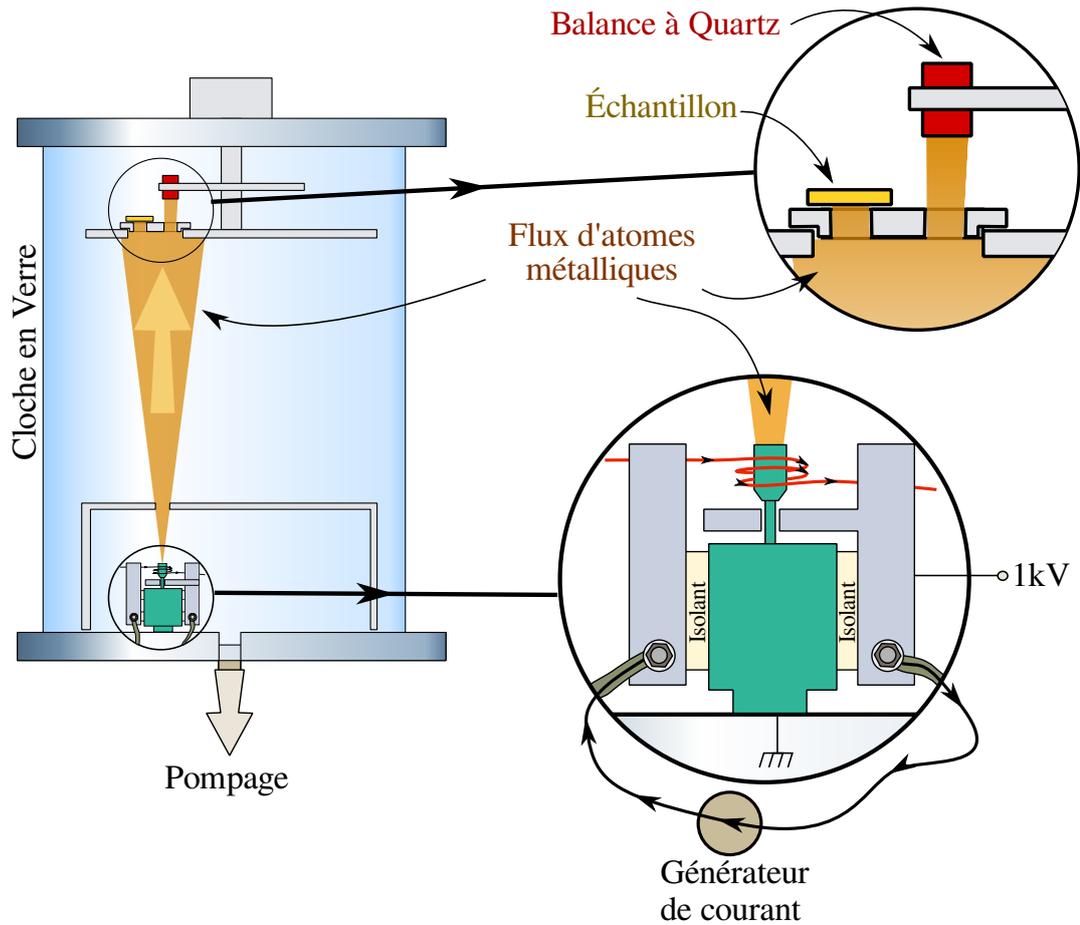


FIGURE 5.1 – Schéma du bâti d'évaporation thermique.

ponse en fréquence du résonateur permet de remonter à la masse déposée, et donc, en supposant le dépôt homogène sur la surface et en connaissant la masse volumique du matériau, à l'épaisseur déposée.

1.2 Polymères et émetteurs

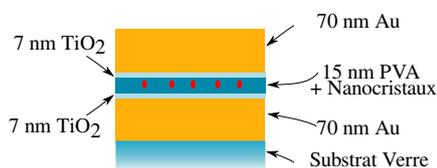


FIGURE 5.2 – Rappel de la géométrie des couches avant gravure.

Les émetteurs considérés sont des nanocristaux luminescents à $\lambda = 650 \text{ nm}$.¹ Ils sont insérés dans une solution de PVA diluée à 2% en masse.

Afin de s'assurer de la position verticale des émetteurs, on ne dépose non pas une

1. La référence de la gamme de nanocristaux utilisée est disponible en page 66

couche de PVA seule de 30 nm, mais plutôt une couche de 15 nm enserrée par deux couches de TiO_2 épaisses de 7 nm chacune dont le rôle est d'assurer qu'il existe une distance minimale entre le métal et les nanocristaux. Cette distance est suffisante pour s'affranchir les pertes dues au métal selon les simulations du chapitre précédent. Ces couches sont dénotées de manière générale comme **entretoise**, ou *spacer*. Tandis que le dépôt du mélange PVA/Nanocristaux se fait par spin coating¹, celui des spacer est opéré par dip coating d'un sol-gel. Une synthèse de la structure des couches minces avant gravure est donné [figure 5.2](#).

1.3 *Dip-coating et sol-gel*

Le trempage-tirage (ou *dip-coating*) de matériaux sol-gel est un procédé permettant d'élaborer des matériaux vitreux sans recourir à un traitement thermique. On s'affranchit ainsi de tous les désagréments occasionnés par les hautes températures requises pour opérer ce type de transition habituellement².

Le procédé Sol-Gel (Solution/Gélification) utilise la polymérisation d'une solution composée de précurseurs organo-metalliques pour former un gel, puis se solidifier, le tout en conditions normales de température et pression. Dans notre cas, la solution suivra le protocole d'élaboration suivant :

On mélange sous agitation magnétique 1,4 mL d'isopropanol avec 4 mL d'isopropoxyde de titane³ pendant dix minutes, à la suite de quoi on rajoute 4,4 mL d'acide acétique en maintenant l'agitation pendant un quart d'heure. Un volume de 10,4 mL de méthanol est alors ajouté sans éteindre l'agitation. Une heure plus tard, le sol de TiO_2 est prêt.

Le dip-coating d'un sol-gel -sous couvert d'une bonne maîtrise des paramètres d'élaboration- permet une grande précision sur la composition de la couche déposée ainsi que sur son épaisseur [39]. La [figure 5.3](#) illustre le

1. cf page 48

2. On pourra noter que dans le cas de la silice par exemple, la transition vitreuse se passe à pression atmosphérique autour des 1000°C.

3. $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, Aldrich, 97%

dépôt de couches minces par dip-coating. Le principe est de tremper un substrat dans une solution et de l'en ressortir selon des paramètres de vitesse, température et illumination contrôlés. La solution passe par un état d'hydrolyse et condensation, puis forme un film uniforme et poreux.

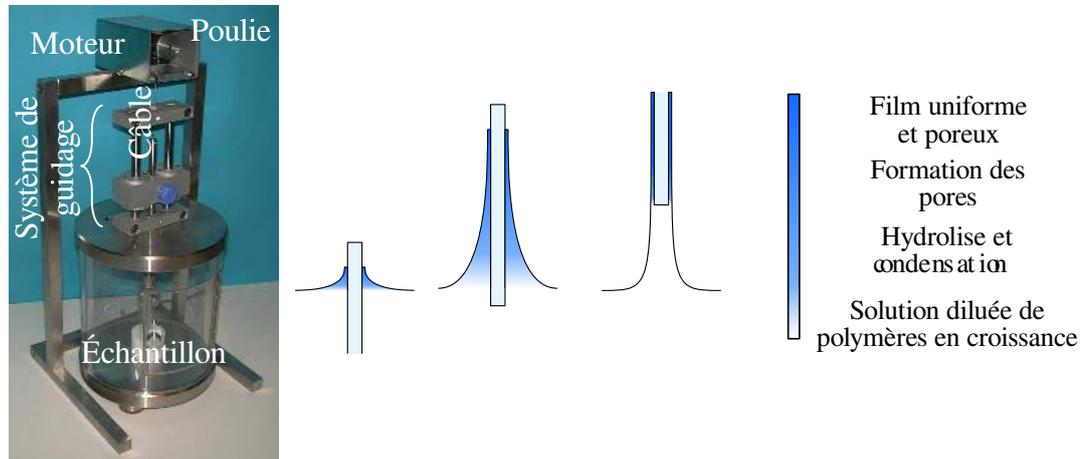


FIGURE 5.3 – Appareil de dip-coating et différentes étapes d'un dépôt par dip-coating. Photo tirée de [39], schéma inspiré de [96].

[!h]

1.4 Gravure par faisceau d'ions focalisés

La phase critique de l'élaboration réside dans cette dernière étape. Maintenant que l'empilement a été réalisé, il s'agit de le graver à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés donc la fonction abrasive permettra une découpe précise à des résolutions de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. [97]

L'appareil employé est celui de la plateforme CLYM¹ basé sur le site de l'INSA Lyon. Il s'agit d'un appareil NVision de la firme suisse Zeiss. Le faisceau ionique employé est composé d'ions Gallium.

À haute énergie de gravure, l'implantation des ions Gallium dans le matériau reste un phénomène suffisamment peu influent pour que l'on considère la chimie de nos antennes inchangée [98]. La figure 5.4 montre un

1. Le Consortium LYon - St-Etienne de Microscopie est une Fédération de Recherches qui s'intéresse essentiellement à la microscopie électronique.

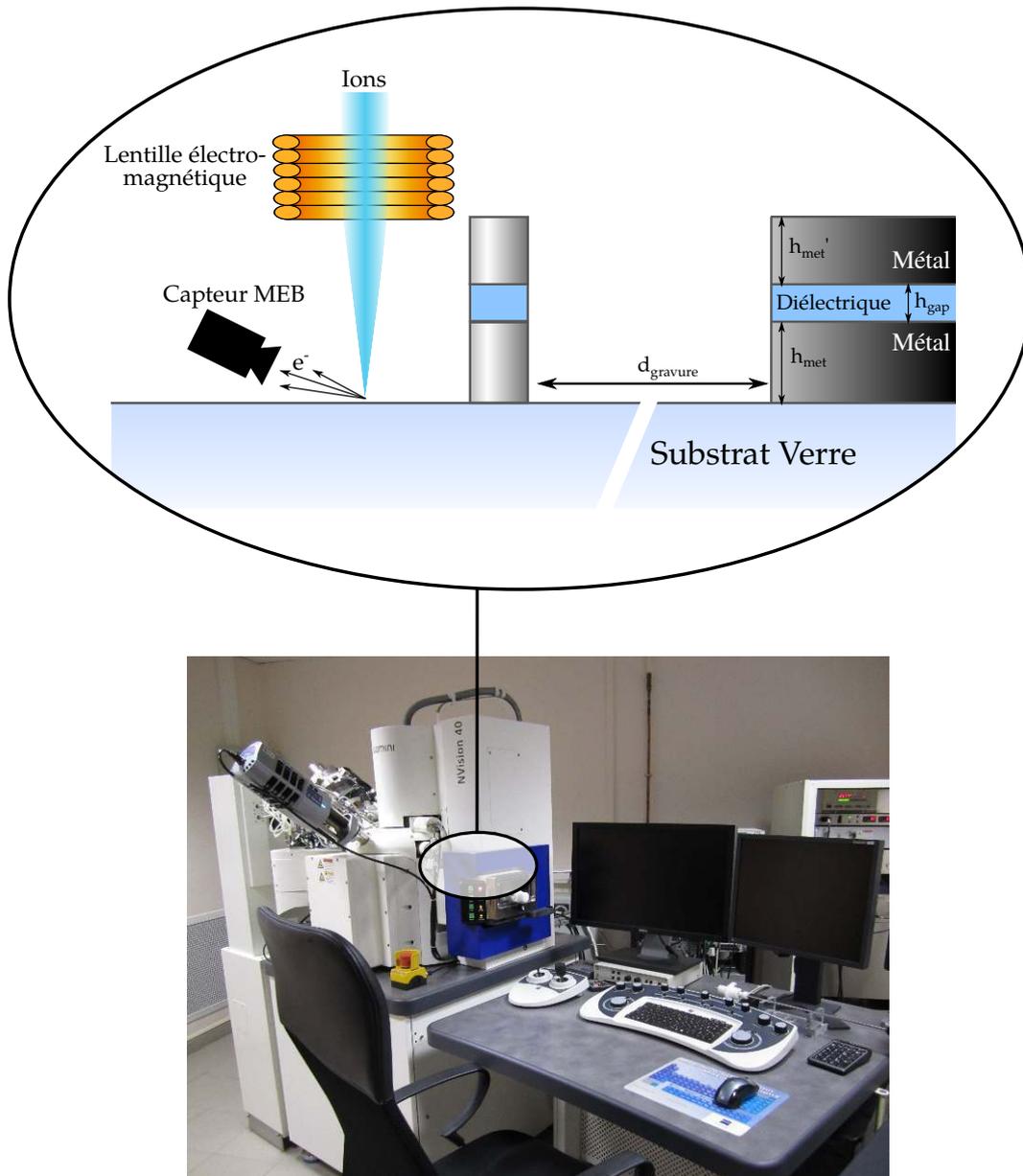


FIGURE 5.4 – Dernière étape de l'élaboration : l'empilement de couches minces est gravé par un faisceau d'ions focalisés.

schéma de principe de cette gravure allié à une photo du FIB du CLYM. Les ions focalisés sur l'échantillon abrasent la matière et creusent directement dans ce dernier. La violence du procédé fait diffuser de nombreux électrons, qui peuvent être récupérés par une colonne MEB pour imagerie. Ainsi a-t-on un retour en direct sur la gravure pendant l'élaboration avec une résolution typique d'une imagerie MEB classique.¹ La complexité du

1. on peut avec cette technique résoudre des objets de plusieurs dizaines de nanomètres

processus repose alors la difficulté qu'il y a à faire correspondre aux échelles considérées la focalisation du faisceau et l'observation de la diffusion électronique afférente.

2 PREMIÈRES ÉLABORATIONS

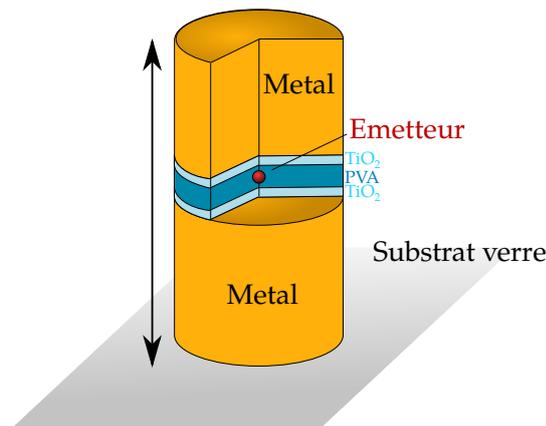


FIGURE 5.5 – Objectif d'élaboration de l'antenne finie.

De premières élaborations d'antennes ont été réalisées, permettant une première confrontation au problème.

2.1 *Recette*

Le métal employé, contrairement aux simulations, n'est pas l'argent. En effet, ce dernier, malgré ses propriétés optiques exceptionnelles, pose un problème de vieillissement du fait de sa relativement rapide passivation, qui rend son utilisation en couches minces ardue dans une démarche prospective. Aussi a-t-on élaboré des échantillons à base d'or, dont la stabilité permet une calibration des dispositifs plus aisée. Les dépôts, d'épaisseur 70 nm sont faits par évaporation thermique comme décrit en page 158.

Les polymères déposés consistent en une couche de 15 nm de PVA dans laquelle sont piégés les nanocristaux, couche entourée de deux spacer de TiO_2 d'épaisseur 7 nm.

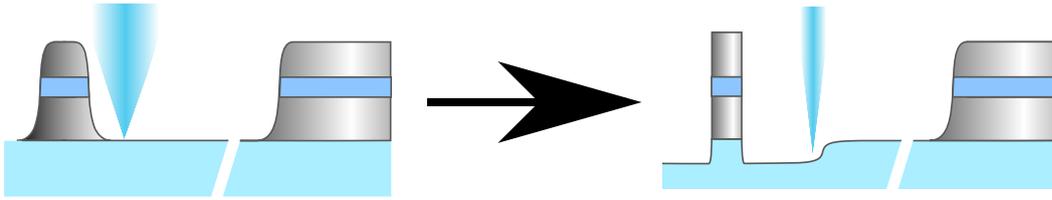


FIGURE 5.6 – Étapes de gravure du FIB

L'empilement multicouche est ensuite gravé au FIB à différents courants de gravures afin de permettre à la fois un fort éloignement entre les antennes et le bord de la multicouche (fort courant), et une grande précision à proximité des antennes (faible courant).

On trouvera un schéma de la structure que l'on veut obtenir par ce processus d'élaboration en [figure 5.5](#)

À noter que l'élaboration de structures à base d'argent n'a pas pour autant été abandonnée. Des solutions de protection de telles nanostructures par des thiols ou une couche diélectrique sont par ailleurs en cours d'étude dans l'équipe.

2.2 Gravure au FIB

Le processus de gravure se fait par plusieurs étapes successives : on enlève la matière autour de l'endroit où sera l'antenne à l'aide d'un faisceau large (rapide) sur quelques μm^2 , puis l'antenne est gravée par un faisceau plus fin (lent). Les ions sont accélérés par une tension de 30 kV. Dans le cas d'un faisceau large, le courant ionique est fixé à 10 pA, contre 1 pA pour un pinceau plus fin. La [figure 5.6](#) illustre cette méthode "pas à pas". Le cercle creusé autour de l'antenne possède un diamètre de $3\mu\text{m}$, ce qui permettra lors d'une caractérisation optique de focaliser de la lumière sur une antenne placée au centre sans être perturbé par les bords du cercle.

2.3 Fabrication d'antennes

Les premières antennes élaborées l'ont été avec des diamètres allant de 120 à 300 nm, le FIB ne permettant pas de descendre en dessous de cette limite sans causer une forte déformation du profil de l'antenne (cf [figure 5.7](#)). Les paramètres finaux choisis pour les différentes épaisseurs des couches seront les suivants :

- 70 nm d'or
- 7 nm de TiO_2
- 15 nm de nanocristaux dilués dans du PVA
- 7 nm de TiO_2
- 70 nm d'or

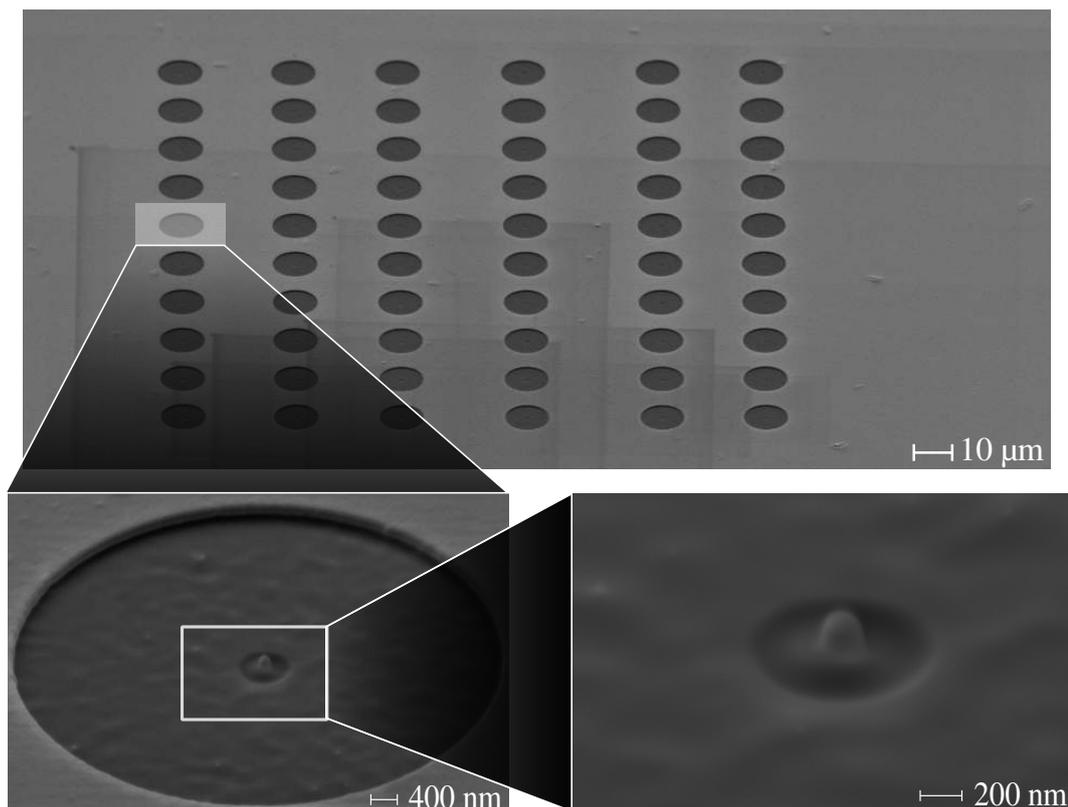
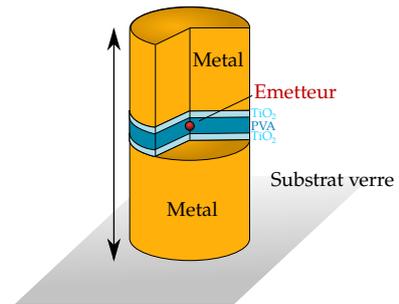


FIGURE 5.7 – Cliché d'une antenne présentant un profil arrondi.

L'échantillon peut être imagé pendant sa gravure par microscopie électronique. La [figure 5.7](#) montre le cliché d'un réseau d'antennes élaboré par le FIB, puis un zoom sur la même antenne. Le cercle central autour de l'antenne permettra a posteriori de faire une observation optique de l'antenne sur verre sans perturbation provenant de la multicouche or/diélectriques. Le second petit cercle, très proche de l'antenne, est dû à l'utilisation du pinceau de gravure plus fin.

On observe toutefois en zoomant que le "produit" fini présente des arêtes arrondies, et donc ne correspond pas vraiment à la définition de cylindre. Il faudra donc probablement mener un travail de longue haleine en élaboration pour converger vers un résultat suffisamment satisfaisant pour aboutir à des antennes cylindriques. De plus, les tailles finales observées sur nos antennes ne sont pas toujours exactement en accord avec nos objectifs d'élaboration, comme l'on peut le constater [figure 5.8](#), où les diamètres gravés présentent pour les cas illustrés à $d_{\text{consigne}}=120$ & 300 nm respectivement une variabilité de 11 et 4% en excès ou en défaut.

Consigne : $d = 120$ nm

Consigne : $d = 300$ nm

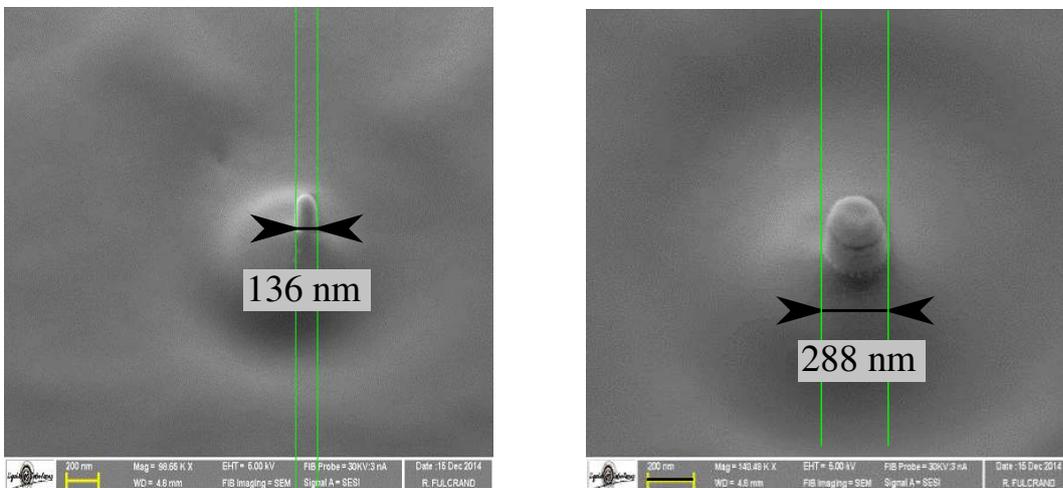


FIGURE 5.8 – Compilation des résonance des antennes.

Enfin, nous n'avons pas été capables de diminuer la taille en deçà de 100 nm, ce qui pourra expliquer par la suite que les antennes ne résonnent pas aux longueurs d'ondes attendues. On peut toutefois développer un montage d'observation et s'intéresser à la résonance des systèmes élaborés.

3 PREMIÈRES OBSERVATIONS OPTIQUES

Le premier objectif expérimental est de s'assurer que les résonances de l'antenne sont accordées spectralement avec les émetteurs. Pour mesurer la résonance passive d'une antenne unique, une mesure d'absorption directe est délicate en raison de la très faible absorption de cette dernière. Nous avons donc choisi de mesurer la lumière diffusée, qui caractérise également les résonances de l'antenne. Nous décrirons ici le dispositif à champ sombre employé ainsi que les résultats obtenus sur les premières élaborations en terme de résonance spectrale.

3.1 *Champ Sombre : Principe*

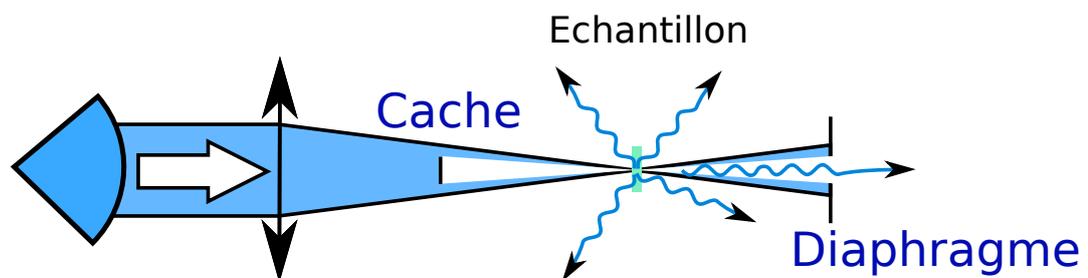


FIGURE 5.9 – Principe du champ sombre par imagerie de Fourier.

Les montages à champ sombre consistent en un ensemble de méthodes de caractérisation utilisées pour extraire le signal d'un système optique difficile voire impossible à obtenir en observation directe. On en trouve une utilisation poussée en biologie, où il est souvent nécessaire de faire une étude rapide à l'échelle unique d'un objet microscopique.

Le point de départ est le suivant : on éclaire le système à caractériser d'une façon particulière qui permet d'isoler le signal d'intérêt de la lumière incidente en bloquant la lumière directement transmise par l'échantillon (à l'aide par exemple d'un filtrage angulaire dans notre cas). On peut en trouver une utilisation dans des microscopes industriels¹ comme dans l'étude de nanoparticules individuelles [99].

1. <http://www.microscopyu.com/articles/stereomicroscopy/stereodarkfield.html>

Notre démarche sera fondée sur l'optique de Fourier décrite en page 81 au chapitre 3. Par un système de caches disposés dans des images des plans de Fourier d'un objectif à grande ouverture numérique, on peut choisir d'éclairer un échantillon et de couper entièrement la lumière incidente pour ne garder que la diffusion de ce dernier comme illustré en figure 5.9. Ceci permet d'observer des phénomènes d'extrêmement faible amplitude comme la résonance de nanostructures à l'échelle individuelles. Cette résonance sera étudiée via la mesure de l'intensité diffusée à différentes longueurs d'onde.

3.2 Montage optique

L'expérience nécessitant de travailler à l'échelle des objets individuels, un objectif à immersion Nikon a été utilisé pour récupérer une meilleure quantité de lumière. Une huile d'indice fait le lien optique entre l'objectif et la lamelle de verre afin de permettre une ouverture numérique accrue. Ouverture numérique qui offre une meilleure résolution d'image. Dans notre cas, elle est de 1,49. On notera que les antennes ne baignent pas dans l'huile d'indice. Une illustration du dispositif se trouve en figure 5.10.

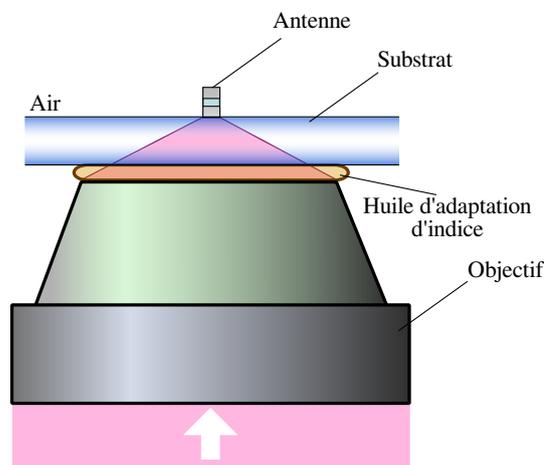


FIGURE 5.10 – Position de l'antenne dans notre montage.

La résonance des antennes est très dépendante de la longueur d'onde. Avant de caractériser l'influence de ces dernières sur les émetteurs, il est donc intéressant de s'assurer que leur comportement spectral correspond

bien à celui attendu. Une première étude possible est ainsi la vérification de l'accord spectral entre les antennes et les émetteurs insérés en leur sein.

Pour ce faire, le dispositif à champ sombre se révèle être l'outil idéal. Il est en effet possible d'éclairer le dispositif par une lampe blanche étendue spectralement, et d'analyser spectralement la lumière diffusée à l'aide d'un spectromètre.

On peut donc par ce biais de rendre compte de la résonance de l'antenne indépendamment de l'émetteur choisi.

La [figure 5.11](#) consiste en un schéma du montage. Pour avoir accès au plan de Fourier de l'objectif, on place deux dispositifs afocaux en amont et en aval de la lumière de l'axe optique vis à vis de ce dernier. On pourra alors agir sur des plans conjugués du plan de Fourier à l'aide d'un cache et d'un diaphragme complémentaires placés respectivement en amont et en aval.

En amont de la ligne de lumière, on dispose un cache centré avec le rayon lumineux. On coupe ainsi la partie du signal correspondant aux faibles angles d'incidence **dans l'excitation** de notre échantillon.

En aval de la ligne de lumière, on dispose un iris centré avec le rayon lumineux. On coupe ainsi la partie du signal correspondant aux forts angles d'incidence **dans l'observation**.

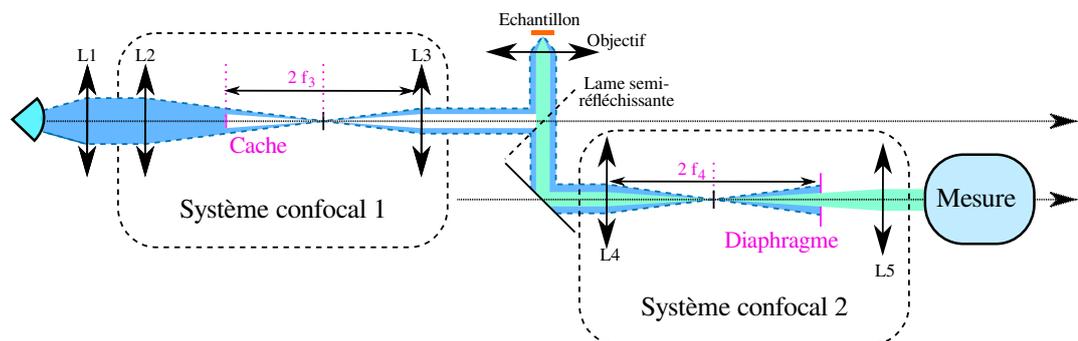


FIGURE 5.11 – Montage de Fourier employé pour la caractérisation d'antennes.

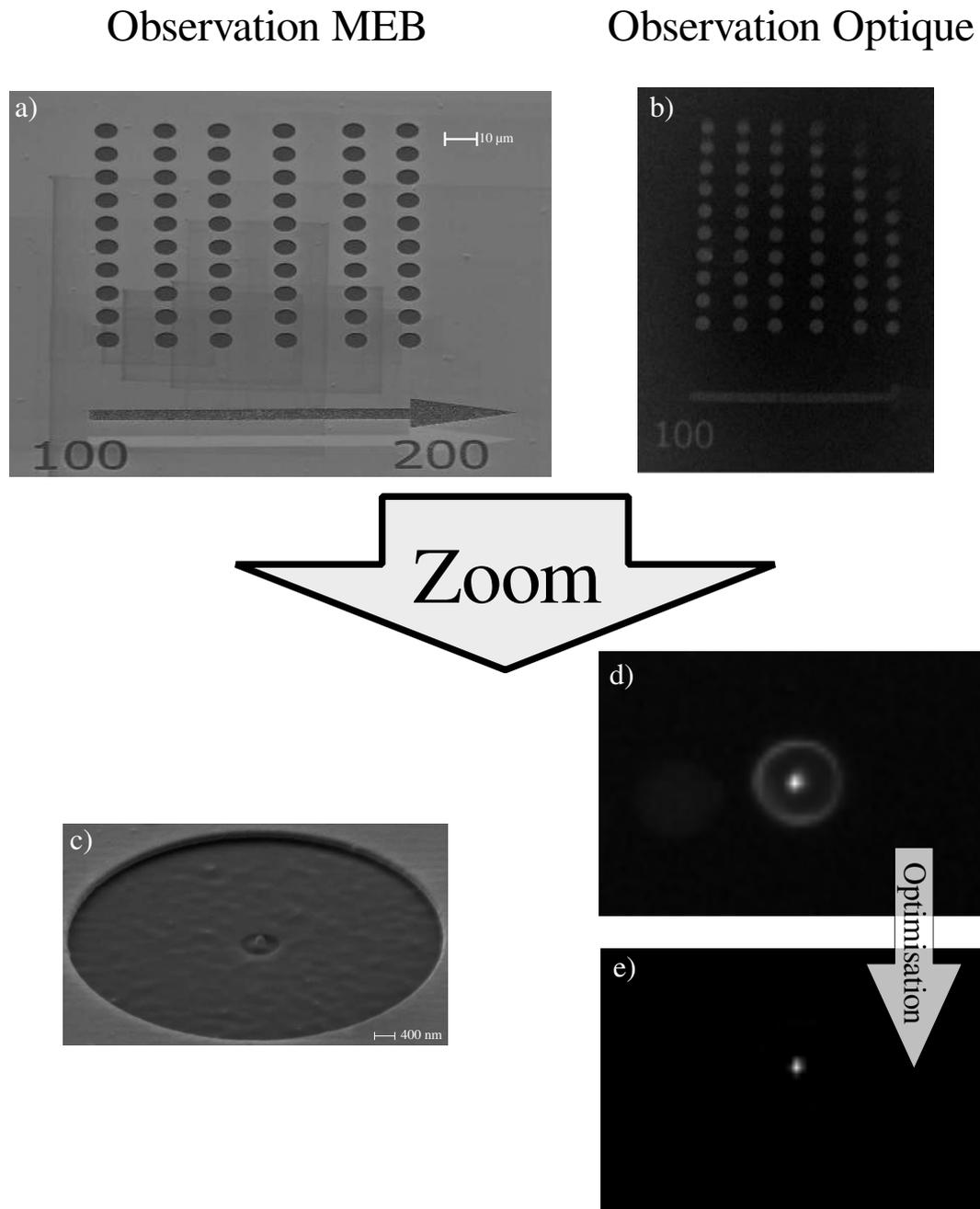
3.3 *Taille d'excitation*

FIGURE 5.12 – Partie haute : observation de l'échantillon gravé a) par MEB b) Optiquement. Partie basse : zoom sur une antenne c) au MEB d) optiquement, avec une excitation large e) optiquement, avec une excitation fine.

Dans nos premiers montages, le tâche lumineuse d'excitation était trop large : les bords des couches gravées (en forme de cercle) diffusaient la

lumière et brouillaient les spectres des nanoantennes. Cette diffusion présentait en effet un caractère non uniforme en longueur d'onde. On a pu réduire le diamètre de cette tâche en prenant une fibre optique de diamètre inférieur et en augmentant la focale de la lentille L_1 du montage [figure 5.11](#). La [figure 5.12](#) illustre en a) et b) l'observation respectivement au MEB et optique d'un réseau d'antenne élaboré. En c), on observe un zoom de l'image MEB sur une antenne sur lequel on distingue clairement le cercle extérieur dont on voit la diffusion en d) sur une acquisition optique. Cette diffusion a été réduite à une portion négligeable du signal grâce à notre optimisation de la taille de la tâche d'excitation comme on peut le constater en e), où l'on a pris exactement le même cliché qu'en d) après optimisation du montage. À cause de la diminution du diamètre de cœur de la fibre, cette amélioration a néanmoins été associée à une forte baisse du signal mesuré.

Ainsi, le montage est optimisé de sorte à ce que la lumière émise par diffraction par toutes les ruptures de continuité dans les matériaux présents sur l'échantillon ne perturbe pas la mesure. Focaliser le faisceau dans une mauvaise disposition ne permet pas d'obtenir la diffusion de l'antenne seule.

3.4 *Premières mesures*

Une source de lumière (comme la lampe blanche de notre montage) ne présente jamais une émission parfaitement blanche. Pour obtenir un spectre de résonance, une normalisation du signal doit être opérée. L'approche adoptée a été la suivante : le spectre en réflectivité de l'or à côté de l'antenne a été acquis, et comparé à celui de l'or théorique dans le cas d'une lampe purement blanche. La division des deux spectres donne une estimation de celui de la lampe du montage après passage de la lumière au travers de l'intégralité du montage. Cette quantité est prise comme référence : tous les spectres présentés par la suite sont celui de la diffusion d'une antenne en champ noir divisé par cette référence.

La [figure 5.13](#) présente les spectres de résonances d'antennes mesurées (après normalisation) et simulées dont la géométrie est rappelée en

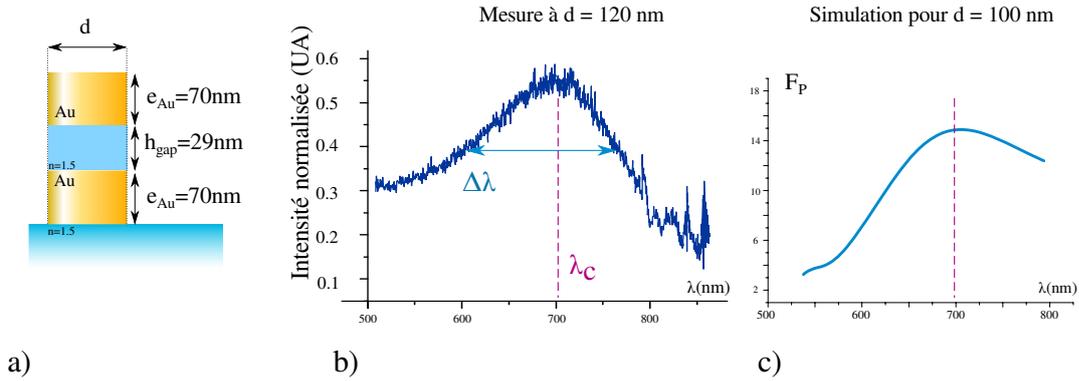


FIGURE 5.13 – a) Géométrie considérée b) Résonance mesurée c) Résonance simulée.

a). Le graphique 5.13-b) illustre le spectre normalisé de la diffusion d’une antenne dont la consigne en élaboration sur le diamètre était de $d = 120 \text{ nm}$. Un profil de résonance centré sur $\lambda = 700 \text{ nm}$ se dégage. En 5.13-c), on voit le facteur de Purcell simulé correspondant à un plot dimère de diamètre 100 nm pour une épaisseur d’or de 70 nm . On y observe une résonance à $\lambda = 700 \text{ nm}$. Simulations et mesures expérimentales semblent donc correspondre.

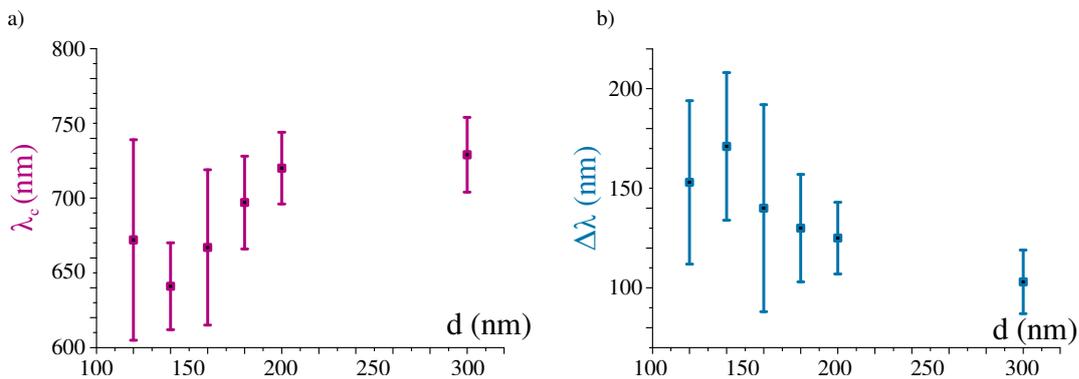


FIGURE 5.14 – Compilation des résonance des antennes.

Ce propos est toutefois à nuancer. L’échantillon comprend un grand nombre de nanoantennes présentant des consignes en diamètres respectives de $d = 120, 140, 160$ et 200 nm . Pour chaque consigne en diamètre, trois antennes ont été réalisées. Chaque antenne a été caractérisée selon le même procédé. Elles présentent des profils de résonance centrés autour d’une valeur λ_c et une largeur $\Delta\lambda$. La synthèse de ces résultats en fonction du diamètre de chaque antenne se trouve en figure 5.14. La largeur de la barre d’erreur pour chaque diamètre est liée à la variabilité des résultats.

On observe un affinement et un décalage vers les hautes longueurs d'onde de la résonance quand le diamètre de consigne augmente. Toutefois, on constate également une grande disparité dans les mesures, ce qui rendrait une conclusion ferme sur ces résultats prématurée. Une explication de la variabilité observée dans les profils de résonance pourrait être à imputer à la variation de la forme des antennes d'une gravure à l'autre.

CONCLUSION DU CHAPITRE

Nous avons proposé une recette d'élaboration en couches minces de piliers dimères. Différentes techniques telles que l'évaporation thermique de métal, le trempage-tirage de sol-gel ou la gravure par ions focalisés ont alors été introduites. De premières réalisations reposant sur leur utilisation ont alors été menées.

Un montage de caractérisation par champ noir a ensuite été mis en place pour étudier la résonance des antennes et en particulier vérifier leur accord spectral avec les nanocristaux insérés en leur sein. Ce montage a montré certains résultats préliminaires, parmi lesquels l'observation de profils de résonance dans nos antennes. Bien qu'une conclusion claire soit encore délicate à dégager, nous avons pu valider la faisabilité de notre méthode d'élaboration ainsi que la caractérisation optique passive des antennes.

Notre approche peut alors évoluer. La première idée serait de faire appel à des plateformes techniques qui pourraient élaborer des piliers cylindriques de diamètre aussi petit que l'exigent les simulations (50 nm) pour observer les effets prévus par nos calculs.

Une seconde direction serait d'intégrer les limites de notre FIB dans les simulations, et de travailler sur l'optimisation de structures de plus gros diamètres, quitte à composer avec des contributions plus complexes du champ (À titre d'exemple, un pilier dimère en or de rayon $d = 300$ nm et de hauteur d'argent $e_{Ag} = 70$ nm présente un facteur de Purcell de 120 et une efficacité d'extraction de 65% à la résonance.).

Des structures à base d'argent à la place d'or peuvent également être réalisées. Cela implique qu'une protection chimique suffisamment efficace pour assurer leur stabilité doit être développée.

Une fois que les structures élaborées auront été bien comprises, on pourra s'intéresser à la durée de vie des émetteurs dans les antennes pour tenter de confirmer un effet Purcell, et mesurer un dégroupement de photon dans de telles structures.

CONCLUSION

Ce travail de thèse a porté sur le couplage de l'émission de nanocristaux à différents modes plasmoniques. Après avoir présenté dans une première partie les outils théoriques qui nous ont servi d'indicateurs, la thèse s'est orientée selon deux axes complémentaires qui portent sur le couplage d'émetteurs à des modes plasmoniques propagatifs et localisés.

Le premier axe est consacré au plasmon dit "long-range", fruit de l'hybridation de deux plasmons de surface propagatifs au travers d'une fine épaisseur de métal dont les propriétés de propagation sont plus grandes que le plasmon propagatif simple. Des échantillons permettant l'existence et surtout l'observation de tels modes ont été réalisés. Les paramètres de cette élaboration ont fait l'objet d'une optimisation par calculs de matrices de transfert.

À la suite de quoi, nous avons alors monté et calibré des montages optiques pour observer et caractériser les modes supportés par les échantillons élaborés. Le premier dispositif employé est basé sur la **microscopie à modes de fuite** et l'**optique de Fourier**. Il a permis de dresser la **relation de dispersion** des différents modes présents en polarisation TM comme TE. Cette étude a été appuyée par les calculs dans lesquels on a utilisé les paramètres géométriques (épaisseurs de couche) et optiques (indices optiques) mesurés sur les échantillons au cours de leur élaboration. Les connaissances apportées par les calculs ont alors permis, via une **séparation en vecteur d'onde** de la lumière réfléchi par l'échantillon, une identification de chaque mode et confirmé la présence d'un plasmon de type long-range.

Des **nanocristaux luminescents** ont été insérés au cours de l'élaboration dans une des couches de l'échantillon. Leur émission, observée sur le même montage, a été analysée en optique de Fourier. On a alors montré que cette émission se couple aux modes supportés par la surface, et en particulier au plasmon long-range. Ces modes, propagatifs, ont vu leur **longueur de**

propagation mesurée individuellement. Le plasmon long-range mis en évidence dans nos géométries présente une longueur de propagation de $55\mu\text{m}$, ce qui est d'un ordre de grandeur supérieur à celle d'un plasmon propagatif classique, mais toutefois inférieur à la longueur de propagation du premier mode de guide, qui est estimée à $110\mu\text{m}$. Cette donnée, alliée à l'estimation de la quantité d'émission dans différents modes, nous fait conclure qu'une mesure de longueur de propagation du plasmon long-range non sélective en vecteurs d'onde serait plus proche d'une caractérisation des modes de guide supportés par la couche que du plasmon long-range.

Le second montage quant à lui consiste en un dispositif de **mesure de temps de vie**. Il a permis l'observation d'une accélération de la cadence d'émission des émetteurs. On a en effet mesuré un **facteur de Purcell** de 1,4 lorsque les émetteurs sont dans la couche contre une valeur de 1,7 lorsqu'ils sont en proximité de la surface d'argent, ce qui nous fait déduire que le plasmon long-range apporte une contribution à l'exaltation de l'émission plus importante que les modes de guide.

Le **deuxième** axe de cette thèse est dédié à l'utilisation de plasmons localisés dans l'élaboration d'antennes plasmoniques pour émetteurs à photons uniques tels que des nanocristaux. L'originalité de ces systèmes est qu'ils sont constitués d'une superposition de piliers diélectriques et métalliques. Cette géométrie, accessible par la gravure d'un empilement de couches minces, présente l'avantage d'offrir un contrôle extrêmement précis de nombreux paramètres géométriques cruciaux pour l'émission du couple émetteur/antenne.

Des calculs en éléments finis basés sur la **méthode FDTD** ont alors été menés pour optimiser paramètre par paramètre une antenne pilier d'abord dimère constituée d'un empilement successifs de plots en argent/diélectrique/argent; la source lumineuse étant incluse dans le diélectrique. Le système a alors présenté un facteur de Purcell supérieur à 60, mais surtout une **efficacité d'extraction** de l'ordre de 90%, ce qui n'a jamais été observé à notre connaissance. Toutefois, son rayonnement dans le vide, identique en champ lointain à celui d'un dipôle, offre de faibles possibilités de récupération du signal. En effet, bien que le rendement de l'antenne soit excellent, la

plupart de l'émission dans ce cas serait perdue lors de la collection de cette dernière. Un second dipôle, sous la forme d'un nanocylindre métallique, a alors été ajouté à l'empilement, un plot diélectrique faisant office d'entretoise. Une forte **redirection de l'émission** a alors été observée, corrélée avec une interaction en résonance entre le dimère et la nanoparticule complexe. Le système a ensuite été mis théoriquement en présence d'un substrat pour se rapprocher au plus près des caractéristiques d'une structure réelle. Les propriétés de redirections démontrées par un tel type d'antenne permettent dans certaines géométries de rediriger l'émission du substrat et d'obtenir une collection de l'ordre de 70% dans l'air.

Enfin, des **élaborations préliminaires** d'antennes dimères ont été opérées et un montage de caractérisation de ces dernières mis en place. De premiers résultats indiquent des propriétés de résonance similaires aux analyses théoriques, bien que les protocoles d'élaboration restent à optimiser pour obtenir une réponse optique stable.

Les perspectives ouvertes par ces travaux sont nombreuses. Pour le plasmon long-range, la théorie prédit que la longueur de propagation de ce dernier augmente lorsque l'épaisseur de métal diminue, au contraire du plasmon propagatif classique. Toutefois, passé un certain seuil, cette diminution s'accompagne d'une rupture de continuité du film métallique, ce qui donne naissance à de nombreux modes au comportement complexe. Il pourrait être intéressant d'utiliser le couplage d'émetteurs au mode long-range pour analyser cette transition.

Alors que les calculs ont fourni des bases solides pour l'étude des antennes, les premières élaboration ont montré que les limites de nos dispositifs d'élaboration devaient être prises en compte dans notre dimensionnement. Une fois que cela sera fait et que les antennes élaborées en conséquence auront montré un comportement résonant en accord avec les simulations, une autre étape pourra être envisagée. Il sera en effet alors très intéressant d'étudier l'émission de nanocristaux dans ces structures, et d'assister aux performances d'hypothétiques antennes trimères.

UN CODE EN MEEP

LE SYSTÈME SIMULÉ

Le dispositif dans lequel on se place consiste en une antenne pilier diamètre de rayon $r = 25$ nm constituée de nanoparticules d'argent de hauteur $h = 70$ nm enchâssant un diélectrique d'indice $n = 1,8$ dans lequel est insérée une source. L'émission de lumière est opérée par une source gaussienne de longueur d'onde centrale $\lambda = 640$ nm, de largeur à mi-hauteur $d\lambda = 246$ nm. Ce code étant un code minimal, une seule source gaussienne a été illustrée. Dans nos calculs réels, on emploie une dizaine de sources avec d'autres pour obtenir une source étendue. A noter que les unités de Meep se basent sur une valeur de $c=1$ et que par défaut les longueurs d'ondes sont exprimées en μm .²

Ici, nos sources gaussiennes prennent la fréquence $f = c/\lambda$ en paramètre, il faudra donc par exemple entrer la valeur $f = 1/\lambda = 1000/640 = 1,56$ pour la fréquence centrale.

FONCTIONNALITÉS

Le facteur de Purcell consiste de manière effective en le rapport de la puissance rayonnée par le dipôle avec et sans la structure dans le même milieu. On pourra alors créer une simulation conditionnelle adoptant au choix l'une ou l'autre des configurations.

2. une description plus complète pourra être trouvée en http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep_Introduction#Units_in_Meep

Sans Structure

Lorsque la structure est absente, on décrit le système comme l'étendue infinie d'un diélectrique dont l'indice est celui dans lequel sera insérée la source.

Avec Structure

Lorsque la structure est présente, on définit trois zones : les deux nanoparticules d'argent, et le spacer diélectrique qu'elles enserrrent. La structure est centrée à la position (0,0,0), lieu où se trouve la source.

LE CODE

```

1 ; ***** Antenne Dimere *****
  ;***Parametres Generaux***
  (set-param! eps-averaging? false)
  (define-param no-struct? false)
  (define-param res 1000)
6  (define-param dres (/ 1 res))

  ;***Parametres de source***
  (define fcen 1.56)
  (define df 0.6)
11 (define nfreq 200)

  ; ***Parametres geometriques***
  (define-param r 0.025)
  (define-param h 0.070)
16 (define-param hgap 0.020)
  (define-param htot (+ (* 2 h) hgap))
  (define-param dist 0.7)
  (define-param e 0.0125)
  (define dpml 0.3)
21 (define dpmlb 0.5)
  (define sr (+ r dist dpml))
  (define sz 1.8)

  ;***Parametres materiaux***
26 (define verre (make dielectric (epsilon 2.25)))
  (define substrate (make dielectric (epsilon 2.25)))
  (define air (make dielectric (epsilon 1)))
  (define polymere (make dielectric (epsilon 4)))
  (define (f r er ep ez hz hp hr)

```

```

31 ((/+ (* (- (* ep hz)(* ez hp )) (vector3-x r)) (* (- (* er hp)(* ep hr )) (vector3
    -z r)) ) (vector3-norm r) ))
(define Ag
  (make dielectric (epsilon 3.70)
    (polarizations
      (make polarizability
36      (omega 1e-4) (gamma 0.01704) (sigma 5.3207e9))
      (make polarizability
        (omega 1.739) (gamma 0.5) (sigma 0.11))
      (make polarizability
        (omega 1.333) (gamma 0.25) (sigma -0.03))
41      (make polarizability
        (omega 1.739) (gamma 0.125) (sigma -0.012))))))

;***Geometrie des systemes***
(set! dimensions CYLINDRICAL)
46 (set-param! m o)
(define nobackgnd
  (list
    (make block (material substrate)
      (center 0 0 0)
51      (size infinity no-size infinity))))
(define dots
  (list
    (make block (material substrate)
      (center (/ r 2) 0 0)
56      (size r no-size (+ hgap (/ 2 res)) ))
    (make block (material Ag)
      (center (/ r 2) 0 (/ (+ h hgap) 2) )
      (size r no-size h) )
    (make block (material Ag)
61      (center (/ r 2) 0 (/ (+ h hgap) -2) )
      (size r no-size h) )))

; ***Schema alternatif : avec ou sans antenne ?***
(if no-struct?
66  (list
    (set! geometry nobackgnd)
    (list
      (set! geometry (append geometry dots))))
  )

71 ;***Definition de la source***
(set! sources
  (list
    (make source
      (src (make gaussian-src (frequency (+ fcen (/ df -2) )) (fwidth df )))
76      (component Ez) (center 0.0 0 0) (size 0 no-size 0))))
(set! pml-layers (list (make pml (thickness dpml))))
(set! resolution res)
;Integration du flux
(define Dhaut
81 (add-flux fcen df nfreq
  (make flux-region
    (center (* dres 2) 0 (* dres 4)) (size (* dres 4) no-size 0))))

```

```

(define Dside
  (add-flux fcen df nfreq
    86   (make flux-region
          (center ( * dres 4) 0 0) (size 0 no-size ( * dres 8))))))
(define Dbas
  (add-flux fcen df nfreq
    91   (make flux-region
          (center ( * dres 2) 0 (* dres -4)) (size ( * dres 4) no-size 0 ))))
(define Phaut
  (add-flux fcen df nfreq
    (make flux-region
      (center ( / (- sr dpmlb) 2) 0 (+ (/ sz -2) dpmlb )) (size (- sr (* dpmlb 1))
        no-size 0 ))))
    96 (define Pbas
      (add-flux fcen df nfreq
        (make flux-region
          (center ( / (- sr (* dpmlb 1)) 2) 0 (- (/ sz 2) dpmlb )) (size (- sr (* dpmlb
            1)) no-size 0 ))))
      (define Pside
    101 (add-flux fcen df nfreq
        (make flux-region
          (center (- sr (* dpmlb 1)) 0 0 ) (size 0 no-size (- sz (+ (* dpmlb 2) 0.0))))))
        )
      (define (pointing-output) (output-field-function "pointing-function" (list Er Ep
    106 Ez Hz Hp Hr) f))
      (run-until 100 (in-volume (volume (center 0 no-size 0) (size (* 2 sr) infinity sz))
        (at-beginning output-epsilon) ( to-appended "p" (at-every 5 pointing-output)) (
          to-appended "ez" (at-every 5 output-efield-z ))
        ))
      (display-fluxes Phaut Pbas Pside Dhaut Dbas Dside)

```

TRACÉ DU DIAGRAMME DE RAYONNEMENT VIA MATLAB

On présentera ici un des codes utilisé dans le traitement des informations extraite d'une simulation Meep permettant de tracer les diagrammes de rayonnement.

UTILISATION ET PRÉREQUIS

Ce programme a la charge d'extraire une valeur moyenne du vecteur de Poynting sur une période du champ² selon un cercle centré sur la source. On peut alors tracer le diagramme de la puissance rayonnée en fonction de l'angle d'émission.

Un diagramme de rayonnement se trace en champ lointain. Le programme doit donc présenter une grande modularité vis à vis du rayon du cercle d'intégration, car c'est cette donnée qui permet de vérifier que le diagramme n'est pas altéré par la distance à la source.

Le code suivant trace un cercle sur une carte du vecteur de Poynting moyennée en temps et affiche le diagramme de rayonnement correspondant. Il faut donc disposer d'une carte de champ.

Les arguments dont le programme a besoin sont :

la **variable matlab** générée par l'extraction les données du fichier en .hdf5 et leur moyennage temporel.

2. D'où la nécessité d'avoir une émission monochromatique : $T = \lambda/c$, donc sur une émission étendue spectralement la moyenne temporelle n'a pas de sens sans décomposition spectrale.



FIGURE B.1 – Invite de sélection des différents paramètres du mode "diagramme de rayonnement".

le rayon du cercle d'intégration . En réalité, le contour cercle possède une "largueur" de tolérance dans les données, sans quoi aucune donnée ne serait. Cette largeur appelée dR dans le programme est fixée à 1 par défaut.

INTERFACE

Ce code est appelé par une gestion basique de GUI et permet plusieurs modes dans son utilisation :

Utilisation en mode "Diagramme de Rayonnement"

Ce mode est le mode de fonctionnement standard. Il trace un cercle autour de la source de rayon R , un autre de rayon $R+dR$, prend tous les points appartenant à cet intervalle défini, en extrait la donnée $I(\theta)$, la normalise à 1, puis affiche :

- (en haut, à gauche) La carte du champ telle que traitée.
- (en haut, à droite) Le graphique $I(\theta)$ en affichage linéaire.
- (en bas, à droite) Le graphique $I(\theta)$ en affichage polaire.
- (en bas, au centre et à droite) : La quantité de signal récupérée en fonction de l'ouverture numérique dans l'air en haut et en bas de la source.

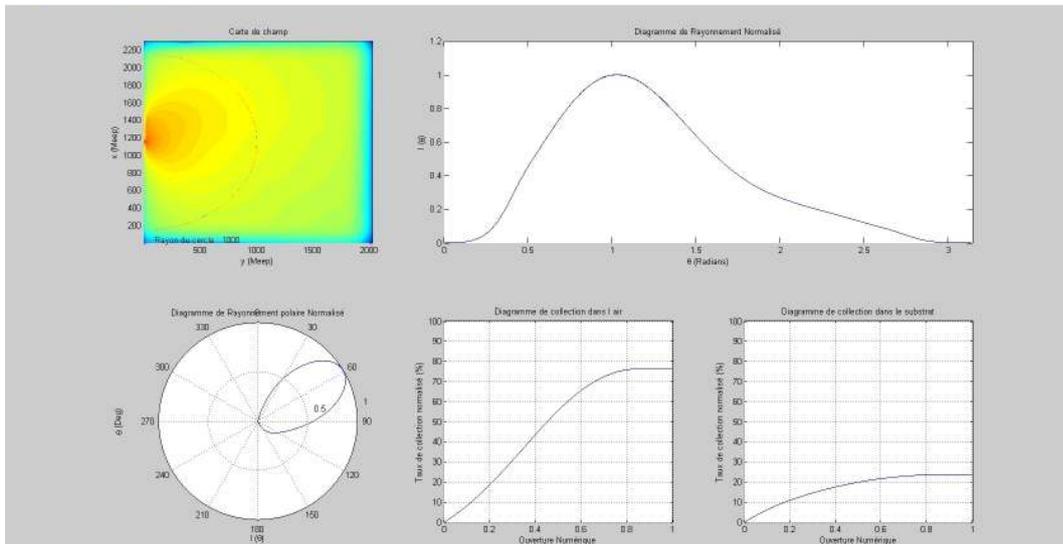


FIGURE B.2 – Extraction du diagramme de rayonnement de la simulation. On observe une forte redirection du signal dans cette géométrie.

Utilisation en mode "Balayage"

Ce mode balaie un nombre de valeurs pour R et extrait seulement la courbe de rayonnement $I(\theta)$ et affiche le résultat. Il permet principalement de s'assurer rapidement de la validité de la taille du rayon du cercle d'intégration. Ce mode est particulièrement utile dans les premiers temps de simulations quand il s'agit de trouver un compromis entre une intégration trop proche de l'antenne (qui ne respecte donc pas l'hypothèse de champ lointain) et un temps de calcul trop long.

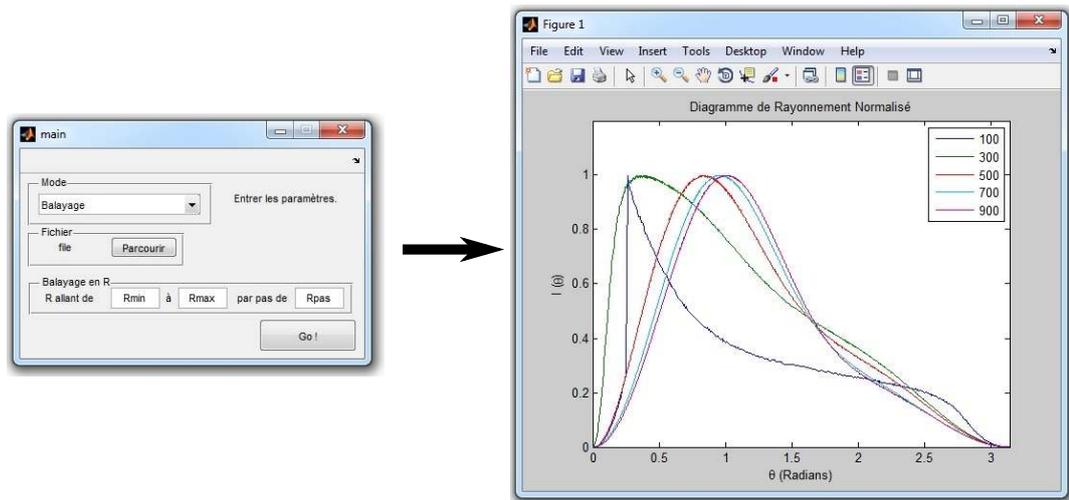


FIGURE B.3 – Invite de sélection des différents paramètres du mode "balayage" et résultat. Conclusion : un rayon de 900 ou 1000 sera propice à une bonne interprétation.

LE CODE

```

% Affiche le diagramme de rayonnement et la collection depuis I(x,y)
% Synthèse des programmes Diagramme_Rayonnement et Graphe_Collection

function BC = GrapheCollection(data, R_Input)
5 %%%%%% Initialisation %%%%%%
% Acquisition des données : e.g. map=data.chp
Map=data . poynting_moyen;

% Definition du centre de la map : supposition que la source s'y trouve.
10 xt=size(Map,1);
yt=size(Map,2);
xc=fix(xt/2);
yc=fix(yt/2);

15 % Selection de la plage de donnée [R, R+dR]
Rclas= R_Input;
dR=1;

% Definition des tableaux de coordonnées
20 [X,Y]=meshgrid(1:xc,-yc+1:yc);
Y=-Y;
R=sqrt(X.^2+Y.^2);
Theta=acos(Y./R);

25 % Map : transposition convention image -> tableau puis selection du cadran
Map=transpose(Map);
Map=Map(1:yt,xc+1:xt);

%%%%%% Mise en forme %%%%%%

```

```

30 % Presentation sous forme de ligne : R | Theta | I
Tableau(:,1)= reshape(R, size(X,1)*size(X,2),1);
Tableau(:,2)= reshape(Theta, size(X,1)*size(X,2),1);
Tableau(:,3)= reshape(Map, size(X,1)*size(X,2),1);
Tableau = sortrows(Tableau,1);

35 % Map : Retour a la convention image pour affichage
Map=transpose(Map);

% Donnees : selection de l'intervalle R->R+dR
40 RefPlot = find(Tableau(:,1)>Rclas);
TabPlot = Tableau(RefPlot,:);
RefPlot = find(TabPlot(:,1)<Rclas+dR);
TabPlot = TabPlot(RefPlot,:);

45 TabPlot = sortrows(TabPlot,2);

%%%%%%%%%      Collection      %%%%%%%%%%
% Initialisation : declare variables, not war.
TabColl= TabPlot;
50 TabColl(:,2)= pi-TabColl(:,2);
sortrows(TabColl, 2);

%Selection des cadrans et calcul de l'integrale totale.
Index = find (TabColl(:,2)<pi/2);
55 TabAir=TabColl(Index,:);
Index = find (TabColl(:,2)>=pi/2);
TabSub=TabColl(Index,:);
CN=1:size(TabAir);
CollTot=sum(TabPlot(:,3));

60 %Integration !
for i=1:size(TabAir(:,1));
    ColAir(i)= sum(TabAir(1:i,3));
end;

65 % Attention : pour Theta = 180:90, on change de sens de parcours !
TabSub=sortrows(TabSub,2);
for i=1:size(TabSub(:,1));
    ColSub(i)= sum(TabSub(1:i,3));
end;

70 %%%%%%%%%%      Affichage      %%%%%%%%%%
MapAffich = log(abs(transpose(Map)));
MapAffich = MapAffich/max(max(MapAffich)) ;
Index = intersect( find(R>Rclas), find(R<Rclas+dR) );
75 MapAffich(Index)=0;

% Normalisation
CN=CN/max(CN);
TabPlot(:,3)=TabPlot(:,3)/max(TabPlot(:,3));
80 TabPlot(:,2)=pi-TabPlot(:,2);
ColAir=100*ColAir/CollTot;
ColSub=100*ColSub/CollTot;

```

```
85 % Affichage !
    plot(TabPlot(:,2),TabPlot(:,3),'DisplayName',num2str(Rclas));
    axis([0 pi 0 1.2]);
    title('Diagramme de Rayonnement Normalise');
    xlabel('\theta (Radians)');
    ylabel('I (\theta)');
90 legend('-DynamicLegend');
    hold all; % add new plot lines on top of previous ones

BC = TabPlot ;
```

DÉGROUPEMENT DE PHOTONS

COMPTAGE DE PHOTONS

Pour étudier les propriétés des nanocristaux telles que l'aspect photon unique ou la modification de durée de vie, il est intéressant d'avoir recours aux techniques de comptage de photons. Cette partie présente un montage qui a été calibré pendant cette thèse, mais que l'on n'a pas pu utiliser sur des antennes.

La fonction d'autocorrélation -ou moment d'ordre 2- d'une fonction intégrable f peut se définir comme :

$$g^{(2)}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot f(t - \tau) dt \quad (\text{C.1})$$

Elle quantifie la capacité d'une fonction à se répéter suivant un temps τ . Ainsi donc, une source à photon unique telle que des nanocristaux verra sa fonction de corrélation en régime continu chuter à 0 pour $\tau = 0$ s. En effet, si chaque photon est émis un par un, le nombre de photons émis en même temps est nul. Un montage fréquemment employé pour mesurer l'autocorrélation d'un signal optique est dénommé d'après les premiers à l'avoir proposé : Hanbury Brown et Twiss [100]. On y sépare le signal incident à l'aide d'une lame semi-réfléchissante, ce qui nous permet de faire la corrélation des deux signaux séparés. Si seulement un photon est émis à la fois, il ne peut être détecté simultanément par les deux photodiodes, ce qui correspondra à un effondrement de la fonction d'autocorrélation en $\tau = 0$ s.. En réalité, un léger décalage s'opère à cause de la propagation du signal, l'instant $\tau = 0$ s. arrive donc plus autour de $\tau = 500$ ns. dans notre cas.

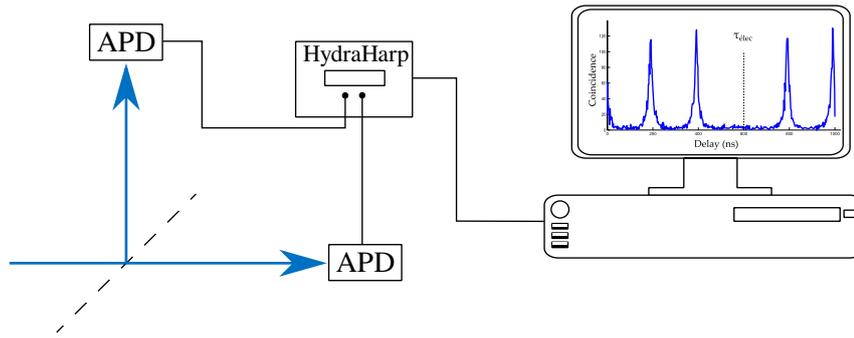


FIGURE C.1 – Principe du montage Hanbury Brown & Twiss.

RÉSULTATS AVEC DES NANOCRISTAUX

Nos premiers dégroupement de photons ont été effectués sur des nanocristaux dans une couche de PVA afin de valider l'expérience de corrélation dans deux régimes. Le premier, dit continu, consiste à éclairer l'échantillon de manière constante. On s'attend donc à une corrélation constante excepté à l'endroit correspondant à $\tau = 0s$, ce qu'on observe en [figure C.2](#).

Dans un second temps, on peut passer le laser en mode "impulsionnel". Le diagramme de dégroupement, que l'on retrouve sur la même figure, est une succession de pics espacés de l'inverse de la fréquence impulsionnelle du laser, excepté à $\tau = 0s$, où l'on observe une chute de l'autocorrelation du signal. Le fait que cette dernière ne tombe pas exactement à zéro est à attribuer au phénomène dit de *cross-talk*, qui résulte d'un aller-retour dans le montage par des photons émis par une fluorescence des diodes.[101]

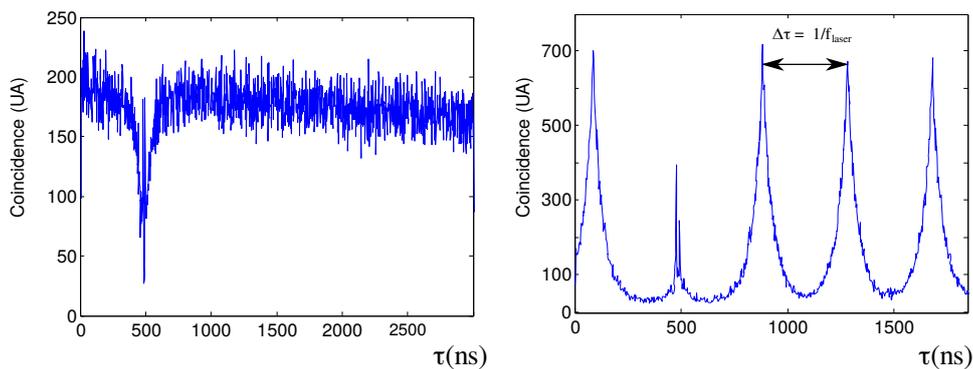


FIGURE C.2 – Dégroupements de photons en mode a) continu b) impulsionnel.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. H. Ritchie and a. L. Marusak. The surface plasmon dispersion relation for an electron gas. *Surface Science*, 4(3) :234–240, 1966.
- [2] Jon A Schuller, Edward S Barnard, Wenshan Cai, Young Chul Jun, Justin S White, and Mark L Brongersma. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature materials*, 9(3) :193–204, 2010.
- [3] Ekmel Ozbay. Plasmonics : merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science (New York, N.Y.)*, 311(5758) :189–93, jan 2006.
- [4] Thomas W Ebbesen, Cyriaque Genet, and Sergey I Bozhevolnyi. Surface-plasmon circuitry. *Phys. Today*, 61(5) :44–50, 2008.
- [5] Harry A Atwater and Albert Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, 9(10) :865–865, 2010.
- [6] Chiara Valsecchi and Alexandre G. Brolo. Periodic metallic nanostructures as plasmonic chemical sensors. *Langmuir*, 29(19) :5638–5649, 2013.
- [7] Greg J Nusz, Stella M Marinakos, Adam C Curry, Andreas Dahlin, Fredrik Höök, Adam Wax, and Ashutosh Chilkoti. NIH Public Access. 80(4) :984–989, 2010.
- [8] Robert Schreiber, Ngoc Luong, Zhiyuan Fan, Anton Kuzyk, Philipp C Nickels, Tao Zhang, David M Smith, Bernard Yurke, Wan Kuang, Alexander O Govorov, and Tim Liedl. Chiral plasmonic DNA nanostructures with switchable circular dichroism. *Nature communications*, 4 :2948, 2013.
- [9] Jeffrey N Anker, W Paige Hall, Olga Lyandres, Nilam C Shah, Jing Zhao, and Richard P Van Duyne. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature materials*, 7(6) :442–453, 2008.

- [10] Samuel Aberra Guebbrou. *Influence des plasmons de surface propagatifs sur la cohérence des systèmes optiques*. PhD thesis, Université de Lyon, 2012.
- [11] L. Wendler and R. Haupt. An improved virtual mode theory of ATR experiments on surface polaritons. *Physica Status Solidi (B)*, 143(1) :131–148, 1987.
- [12] G J Kovacs and G D Scott. Attenuated total reflection angular spectra and associated resonant electromagnetic oscillations of a dielectric slab bounded by Ag films. *Applied optics*, 17(20) :3314–3322, 1978.
- [13] Dror Sarid. Long-range surface-plasma waves on very thin metal films. *Physical Review Letters*, 47(26) :1927–1930, 1981.
- [14] J. C. Quail, J. G. Rako, and H. J. Simon. Long-range surface-plasmon modes in silver and aluminum films. *Optics Letters*, 8(7) :377, jul 1983.
- [15] G. P. Acuna, F. M. Möller, P. Holzmeister, S. Beater, B. Lalkens, and P. Tinnefeld. Fluorescence Enhancement at Docking Sites of DNA-Directed Self-Assembled Nanoantennas. *Science*, 338 :506–510, 2012.
- [16] Mickaël P. Busson, Brice Rolly, Brian Stout, Nicolas Bonod, and Sébastien Bidault. Accelerated single photon emission from dye molecule-driven nanoantennas assembled on DNA. *Nature Communications*, 3 :962, 2012.
- [17] O L Muskens, V Giannini, and J A Sa. Strong Enhancement of the Radiative Decay Rate of Emitters by Single Plasmonic Nanoantennas. (i), 2007.
- [18] David P. Fromm, Arvind Sundaramurthy, P. James Schuck, Gordon Kino, and W. E. Moerner. Gap-Dependent Optical Coupling of Single “Bowtie” Nanoantennas Resonant in the Visible. *Nano Letters*, 4(5) :957–961, may 2004.
- [19] Mickaël P Busson and Sébastien Bidault. Selective excitation of single molecules coupled to the bright mode of a plasmonic cavity. *Nano letters*, 14(1) :284–8, jan 2014.

- [20] N. E. Christensen. The Band Structure of Silver and Optical Interband Transitions. *Physica Status Solidi (b)*, 54(2) :551–563, 1972.
- [21] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, dec 1972.
- [22] Max Born and Emil Wolf. *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. Watever, 1999.
- [23] Andreas Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik*, 216(4) :398–410, 1968.
- [24] E. Kretschmann and H. Raether. Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light. *Z. Naturforsch.*, 23(November 1968) :2135–2136, 1968.
- [25] Pierre Berini. Figures of merit for surface plasmon waveguides. *Optics Express*, 14(26) :13030, 2006.
- [26] Gustav Mie. *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, volume 330. 1908.
- [27] CF Bohren and DR Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. 2008.
- [28] Lukas Novotny. *Principles of Nano-Optics*, volume 1. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [29] Albert Einstein. Zur Quantentheorie der Strahlung. *Physikalische Zeitschrift*, 1917.
- [30] Gilbert Grynberg, Alain Aspect, and Claude Fabre. *Introduction aux lasers et à l'optique quantique*. 1997.
- [31] C Cohen-Tannoudji, B Diu, and F Laloë. *Mécanique quantique*. Number vol.~1 in Collection Enseignement des sciences, 16. Masson, 1973.
- [32] Jean Dalibard. *Mécanique quantique avancée*. 2006.
- [33] Céline Vion. Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques. Contrôle de l'émission spontanée. page 215, 2009.

- [34] EM Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, 69, 1946.
- [35] E. Peter, P. Senellart, D. Martrou, A. Lemaître, J. Hours, J. M. Gérard, and J. Bloch. Exciton-photon strong-coupling regime for a single quantum dot embedded in a microcavity. *Physical Review Letters*, 95(6) :1–4, 2005.
- [36] A. F. Koenderink. On the use of Purcell factors for plasmon antennas. *Optics Letters*, 35(24) :4208–4210, 2010.
- [37] Pascal Anger, Palash Bharadwaj, and Lukas Novotny. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Physical Review Letters*, 96(11) :113002, mar 2006.
- [38] S. Ducourtieux, V. Podolskiy, S. Grésillon, S. Buil, B. Berini, P. Gadenne, a. Boccara, J. Rivoal, W. Bragg, K. Banerjee, V. Safonov, V. Drachev, Z. Ying, a. Sarychev, and Vladimir Shalaev. Near-field optical studies of semicontinuous metal films. *Physical Review B*, 64(16) :165403, 2001.
- [39] Clément Bonnand. *Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique*. PhD thesis, Université Lyon 1, 2006.
- [40] Guillaume Lheureux. *Etude de l'effet laser dans les structures à plasmons Tamm*. PhD thesis, Lyon, 2015.
- [41] D Li, C Symonds, F Bessueille, JC Plenet, A Errachid, G Wu, J Shen, and J Bellessa. Transfer of optically active polyelectrolyte multilayers by micro-contact printing. *Journal of optics A : Pure and Applied Optics*, 11(6) :065601, 2009.
- [42] Julien Laverdant. *Nanosources exaltées pour la spectroscopie non-linéaire en champ proche optique*. PhD thesis, Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 2007.
- [43] a. Boltasseva, T. Nikolajsen, K. Leosson, K. Kjaer, M.S. Larsen, and S.I. Bozhevolnyi. Integrated optical components utilizing long-range surface plasmon polaritons. *Journal of Lightwave Technology*, 23(1) :413–422, jan 2005.

- [44] M. A. Mateescu, H. D. Schell, M. Dimonie, S. Todireanu, and O. Maior. Some peculiar properties of cross-linked polyvinyl alcohol (CL-PVA) related to the reticulation degree. *Polymer Bulletin*, 11(5) :421–427, 1984.
- [45] T N Ding and E Garmire. Measuring refractive index and thickness of thin films : a new technique. *Applied optics*, 22(7) :3177, 1983.
- [46] JJ Burke, GI Stegeman, and T Tamir. Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal films. *Physical Review B*, 1986.
- [47] Katyayani Seal, Mark Nelson, Z. Ying, Dentcho Genov, Andrey Sarychev, and Vladimir Shalaev. Growth, morphology, and optical and electrical properties of semicontinuous metallic films. *Physical Review B*, 67(3) :035318, 2003.
- [48] Yu Liu, Shuping Xu, Xuan Xuyang, Bing Zhao, and Weiqing Xu. Long-Range Surface Plasmon Field-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy Based on Evanescent Field Excitation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(17) :2218–2222, sep 2011.
- [49] S Aberra Guebrou, J Laverdant, C Symonds, S Vignoli, and J Bellessa. Spatial coherence properties of surface plasmon investigated by Young’s slit experiment. *Optics letters*, 37(11) :2139–41, jun 2012.
- [50] Damien Canneson. Modification de l’émission d’un nanocristal semi-conducteur individuel de CdSe-CdS à l’aide de nanostructures métalliques. 2013.
- [51] Christopher B. Murray, DJ Norris, and Mounqi G. Bawendi. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E= S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, 115(4) :8706–8715, 1993.
- [52] Xingyong Wu, Hongjian Liu, Jianquan Liu, Kari N Haley, Joseph a Treadway, J Peter Larson, Nianfeng Ge, Frank Peale, and Marcel P Bruchez. Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. *Nature biotechnology*, 21(1) :41–46, 2003.

- [53] Jonathan S. Steckel, John P. Zimmer, Seth Coe-Sullivan, Nathan E. Stott, Vladimir Bulović, and Mounqi G. Bawendi. Blue luminescence from (CdS)ZnS core-shell nanocrystals. *Angewandte Chemie - International Edition*, 43(16) :2154–2158, 2004.
- [54] Sungjee Kim, Brent Fisher, Hans Jürgen Eisler, and Mounqi Bawendi. Type-II quantum dots : CdTe/CdSe(core/shell) and CdSe/ZnTe(core/shell) heterostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 125(38) :11466–11467, 2003.
- [55] Margaret A. Hines and Gregory D. Scholes. Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission : Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution. *Advanced Materials*, 15(21) :1844–1849, 2003.
- [56] Lin-Wang Wang, Marco Califano, Alex Zunger, and Alberto Franceschetti. Pseudopotential theory of Auger processes in CdSe quantum dots. *Physical review letters*, 91(5) :056404, 2003.
- [57] Xavier Brokmann. Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels. 2004.
- [58] Céline Vion, Carlos Barthou, Laurent Coolen, Paul Bennaloul, Vu Duc Chinh, Pham Thuy Linh, Vu Thi Bich, Pham Thu Nga, and Agnès Maître. Luminescence properties of II/VI semiconductor colloidal nanocrystals at collective and single scales. *Journal of Physics : Conference Series*, 187 :012018, 2009.
- [59] D. J. Norris and M. G. Bawendi. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Physical Review B*, 53(24) :16338–16346, 1996.
- [60] Margaret A Hines and Philippe Guyot-sionnest. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. pages 468–471, 1996.
- [61] G I Stegeman, R F Wallis, and a a Maradudin. Excitation of surface polaritons by end-fire coupling. *Optics letters*, 8(7) :386–388, 1983.

- [62] P. Berini, R. Charbonneau, and N. Lahoud. Long-Range Surface Plasmons Along Membrane-Supported Metal Stripes. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 14(6) :1479–1495, 2008.
- [63] Ilya Slovinsky, Gudmundur K. Stefansson, Anna Kossoy, and Kristjan Leosson. Propagation Loss of Long-Range Surface Plasmon Polariton Gold Stripe Waveguides in the Thin-Film Limit. *Plasmonics*, 8 :1613–1619, 2013.
- [64] Pierre Berini. Long-range surface plasmon polaritons. *Advances in Optics and Photonics*, 1(3) :484, sep 2009.
- [65] Joseph W Goodman. *Introduction to Fourier Optics*, volume 2. New York, NY, USA, 1968.
- [66] Henry Mathieu and Hervé Fanet. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - 6ème édition : Cours et exercices corrigés*. 2009.
- [67] S. Aberra Guebrou, J. Laverdant, C. Symonds, S. Vignoli, F. Bessueille, and J. Bellessa. Influence of surface plasmon propagation on leakage radiation microscopy imaging. *Applied Physics Letters*, 101(12) :2010–2014, 2012.
- [68] V. Krachmalnicoff, E. Castani, Y. De Wilde, and R. Carminati. Fluctuations of the local density of states probe localized surface plasmons on disordered metal films. *Physical Review Letters*, 105(18) :1–10, 2010.
- [69] Lov K Grover. A fast quantum mechanical algorithm for database search. *Proceedings of the twenty-eighth annual ACM symposium on Theory of computing - STOC '96*, pages 212–219, 1996.
- [70] P. Shor. Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer. *SIAM Journal on Computing*, 26(5) :1484–1509, 1997.
- [71] Alain Aspect, Philippe Grangier, and Gérard Roger. Experimental realization of Einstein-Podolsky-Rosen-Bohm Gedankenexperiment : A new violation of Bell's inequalities. *Physical Review Letters*, 49(2) :91–94, 1982.

- [72] K H Drexhage, H Kuhn, and F P Schäfer. Variation of the Fluorescence Decay Time of a Molecule in Front of a Mirror. *Ber. Bunsen Phys. Chem.*, 72(2) :329, 1968.
- [73] Sergei Kühn, Ulf Håkanson, Lavinia Rogobete, and Vahid Sandoghdar. Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna. *Physical Review Letters*, 97(1) :017402, jul 2006.
- [74] Timur Shegai, Si Chen, Vladimir D Miljković, Gülis Zengin, Peter Johansson, and Mikael Käll. A bimetallic nanoantenna for directional colour routing. *Nature communications*, 2(may) :481, jan 2011.
- [75] Nicolas Guillot. *Propriétés optiques de nanoparticules métalliques et application aux nanocapteurs par exaltation de surface*. PhD thesis, Université Lyon 1, 2013.
- [76] Timur Shegai, Zhipeng Li, and Tali Dadosh. Managing light polarization via plasmon–molecule interactions within an asymmetric metal nanoparticle trimer. *Proceedings of the . . .*, 2008.
- [77] Anika Kinkhabwala, Zongfu Yu, Shanhui Fan, Yuri Avlasevich, Klaus Müllen, and W. E. Moerner. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*, 3(11) :654–657, 2009.
- [78] Alpan Bek, Reiner Jansen, Moritz Ringler, Sergiy Mayilo, Thomas A. Klar, and Jochen Feldmann. Fluorescence enhancement in hot spots of AFM-designed gold nanoparticle sandwiches. *Nano Letters*, 8(2) :485–490, 2008.
- [79] Alberto G Curto, Giorgio Volpe, Tim H Taminiau, Mark P Kreuzer, Romain Quidant, and Niek F van Hulst. Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. *Science (New York, N.Y.)*, 329(5994) :930–933, 2010.
- [80] R. Esteban, T. V. Teperik, and J. J. Greffet. Optical patch antennas for single photon emission using surface plasmon resonances. *Physical Review Letters*, 104(2), 2010.

- [81] Kane S Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 14(3) :302–307, 1966.
- [82] Dok Hee Choi and Wolfgang J. Hoefer. The Finite-Difference—Time-Domain Method and its Application to Eigenvalue Problems. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 34(12) :1464–1470, 1986.
- [83] James G. Maloney, Glenn S. Smith, and Waymond R. Scott. Accurate Computation of the Radiation from Simple Antennas Using the Finite-Difference Time-Domain Method. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 38(7) :1059–1068, 1990.
- [84] Daniel Katz, Melinda J Piket-may, Allen Taflove, and Korada R Uma-shankar. FDTD Analysis of Electromagnetic Wave Radiation from Systems Containing Horn Antennas. 39(8), 1991.
- [85] Jamesina J. Simpson and Allen Taflove. Two-dimensional FDTD model of antipodal ELF propagation and Schumann resonance of the Earth. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 1(1) :53–56, 2002.
- [86] Frederick Ira Moxley, David T. Chuss, and Weizhong Dai. A generalized finite-difference time-domain scheme for solving nonlinear Schrödinger equations. *Computer Physics Communications*, 184(8) :1834–1841, 2013.
- [87] Dennis M Sullivan. *Electromagnetic Simulation Using the FDTD Method*, 2000.
- [88] J. P. Berenger. A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *Journal of Computational Physics*, 114(2) :185–200, 1994.
- [89] I F Almog, M S Bradley, and V Bulovi. The Lorentz Oscillator and its Applications. *Lecture notes*, pages 1–34, 2011.
- [90] Cecilia Noguez. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles : The Influence of Shape and Physical Environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 11(10) :3806—3819, 2007.

- [91] L. M. Peurrung. Film Thickness Profiles over Topography in Spin Coating. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(7) :2115, 1991.
- [92] A. Dousse, L. Lanco, J. Suffczynski, E. Semenova, A. Miard, A. Lemaître, I. Sagnes, C. Roblin, J. Bloch, and P. Senellart. Controlled light-matter coupling for a single quantum dot embedded in a pillar microcavity using far-field optical lithography. *Physical Review Letters*, 101(26), 2008.
- [93] F.R. Terman. MacGraw-Hill. *Electronic Radio and Engineering*. 1953.
- [94] S Asano and G Yamamoto. Light scattering by a spheroidal particle. *Applied Optics*, 14(1) :29–49, 1975.
- [95] S M Mansfield, W R Studenmund, G S Kino, and K Osatot. High-numerical-aperture lens system for optical storage. *Optics Letters*, 18(4) :305–307, 1993.
- [96] C. Jeffrey Brinker and Alan J. Hurd. Fundamentals of sol-gel dip-coating. *Journal de Physique III*, 4(7) :1231–1242, 1994.
- [97] Steve Reyntjens and Robert Puers. A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11(4) :287–300, 2001.
- [98] Jer-Shing Huang, Victor Callegari, Peter Geisler, Christoph Brüning, Johannes Kern, Jord C Prangma, Xiaofei Wu, Thorsten Feichtner, Johannes Ziegler, Pia Weinmann, Martin Kamp, Alfred Forchel, Paolo Biagioni, Urs Sennhauser, and Bert Hecht. Atomically flat single-crystalline gold nanostructures for plasmonic nanocircuitry. *Nature communications*, 1(9) :150, 2010.
- [99] Min Hu, Carolina Novo, Alison Funston, Haining Wang, Hristina Staleva, Shengli Zou, Paul Mulvaney, Younan Xia, and Gregory V. Hartland. Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles : understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance. *Journal of Material Chemistry*, 18(17) :1949–1960, 2008.

- [100] R. Hanbury Brown and R. Q. Twiss. A Test of a New Type of Stellar Interferometer on Sirius. *Nature*, 178(4541) :1046–1048, 1956.
- [101] B. Lounis, H.a. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos, and W.E. Moerner. Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence. *Chemical Physics Letters*, 329(5-6) :399–404, 2000.