



HAL
open science

Exaltation de l'émission dans le proche infrarouge par des antennes plasmoniques : nanotubes de carbone et centres G dans le silicium.

Clément Beaufile

► **To cite this version:**

Clément Beaufile. Exaltation de l'émission dans le proche infrarouge par des antennes plasmoniques : nanotubes de carbone et centres G dans le silicium.. Autre [cond-mat.other]. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONT007 . tel-02301725

HAL Id: tel-02301725

<https://theses.hal.science/tel-02301725>

Submitted on 30 Sep 2019

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

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

**THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER**

En Physique

École doctorale : Information, Structures, Systèmes

Unité de recherche UMR 5221

**Exaltation de l'émission dans le proche infrarouge par des
antennes plasmoniques : nanotubes de carbone et centres
G dans le silicium.**

Présentée par BEAUFILS Clément

Le 10 Mai 2019

**Sous la direction de CASSABOIS Guillaume
et ROUSSEAU Emmanuel**

Devant le jury composé de

CHAUBET Christophe, Professeur, L2C-Montpellier

DEGIRON Aloyse, Chargé de recherche, LMPQ-Paris

BERCIAUD Stéphane, Professeur, IPCMS-Strasbourg

VOISIN Christophe, Professeur, LPA-Paris

MAÎTRE Agnès, Professeur, INSP-Paris

ABBARCHI Marco, Maître de conférences, IM2NP-Marseille

ROUSSEAU Emmanuel, Chargé de recherche, L2C-Montpellier

CASSABOIS Guillaume, Professeur, L2C-Montpellier

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Co-directeur de thèse

Directeur de thèse



**UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER**

Remerciements

Je remercie tout d'abord mes directeurs de thèse Guillaume Cassabois et Emmanuel Rousseau. Merci pour votre support qui m'a permis d'aller jusqu'au bout de cette thèse, merci pour avoir été disponibles lors de mes « vacances » scolaires. Merci Emmanuel pour m'avoir permis d'être rapidement opérationnel. J'ai beaucoup appris à tes côtés que ce soit en salle blanche ou en salle de manip. Merci aussi pour les nombreuses discussions que nous avons eu et grâce auxquelles je suis devenu un meilleur physicien et une meilleure personne. Ta polyvalence avec la maîtrise des outils théoriques, numériques et expérimentaux est admirable et a permis à cette thèse d'avancer sur plusieurs domaines. Manu, merci pour tout. Merci Guillaume pour m'avoir « recruté » pour cette thèse. La thèse n'était pas dans mes projets initiaux, mais la présentation que tu m'as faite alors que je n'étais qu'en master 2 m'avait convaincu. Sans toi cette thèse n'aurait pas eu lieu et sans toi elle aurait pu ne pas se finir ; donc merci pour ton soutien. Merci pour tes nombreuses explications d'ordre théorique ou expérimental qui m'ont souvent débloqué et m'ont permis d'avancer. Enfin, ton efficacité dans la rédaction ou la relecture est un exemple dont je souhaite m'inspirer. Guillaume, merci pour tout.

Ensuite je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. Merci donc à Christophe Chaubet, Aloyse Degiron, Stéphane Berciaud, Christophe Voisin, Agnès Maître et Marco Abbarchi ; se fut un honneur de soutenir devant vous. Merci en particulier à Aloyse Degiron et à Stéphane Berciaud d'avoir rapporté cette thèse.

Je voudrais aussi adresser mes remerciements à de nombreuses autres personnes :
— Merci à tous ceux qui ont eu une contribution pour cette thèse. Merci donc à Christophe Roblin pour m'avoir permis d'utiliser la salle blanche afin de préparer les échantillons. Merci Nicolas Izard pour nous avoir fourni les échantillons de nanotubes dilués dans le PFO. Merci Christophe Voisin pour m'avoir permis d'utiliser une source supercontinuum et un laser titane-saphire accordable du LPA ; ce fut passionnant de réaliser une mesure de PLE grâce à ton expertise. Merci à Marco Abbarchi pour m'avoir montré tous les appareils permettant la synthèse et la caractérisation des substrats à base de silicium. Merci Jan Meijer et Sébastien Pezzagna pour votre accueil formidable à Leipzig ; il fut très enrichissant de discuter des centres G avec tous les

-
- membres de la coopération européenne. Merci Pierre Valvin pour tes nombreux conseils d'ordre expérimental et qui nous ont souvent débloqués. Merci Vincent Jacques pour tes conseils, ta disponibilité et la clarté de tes explications (merci aussi pour les leçons d'agrégation sur le photon qui me furent utiles pour cette thèse). Merci aussi à Anaïs Dréau, Isabelle Philip et Bernard Gil les autres membres de l'équipe. Merci Christian Lhenoret pour la réalisation de plusieurs pièces mécaniques cruciales au montage expérimental.
- Merci à mes collègues de bureau : Thi Quynh Phuong Vuong, Mohammed Mohammed Ali, Isabell Gross, Thi Huong Ngo. Grâce à vous, ce fut toujours un plaisir de venir au bureau. Je garde beaucoup de bons souvenirs de nos discussions et de nos rigolades. Je vous souhaite le meilleur et j'espère avoir la chance de vous revoir un jour.
 - Merci à Chahine Abbas, Francois Chiaruttini et Anthony Gourdin pour le superbe accueil que vous m'avez accordé dans votre bureau pendant mes « vacances » scolaires. C'était toujours un plaisir de discuter avec vous de la thèse ou d'enseignement et cela m'a aidé à finir sereinement la thèse. J'espère vous recroiser et je souhaite le meilleur.
 - Merci Saddem Chouaieb, Christine Elias, Angela Haykal, Rana Tanos et Thomas Pelini. J'ai eu la chance de vous côtoyer quelques temps et c'était toujours un plaisir de vous voir et de discuter avec vous. Très bonne continuation à vous tous, et au plaisir de vous revoir.
 - Merci Walid Redjem. Nous nous sommes côtoyés pendant un an et je n'en garde que de bons souvenirs. Je crois que nous formions une bonne équipe pour obtenir des résultats expérimentaux ; de plus, nos discussions sur les centres G ou sur d'autres choses furent toujours intéressantes. Je te souhaite de réussir dans le monde de la recherche. Bon courage pour la fin de ta thèse et à bientôt.
 - L'enseignement est une de mes passions, merci à tout ceux qui m'ont permis d'en faire un petit peu. Merci donc à Christophe Chaubet, Boris Chenaud, Catherine Turc, Laetitia Doyennette et aux autres. La diversité des enseignements était très formatrice et j'en garde d'excellents souvenirs.
 - Merci à Anne, Sophie, Gentiane, Armelle, Delphine, Laurène, Pascale, Aurore, Guillaume et Steve mes collègues de classes préparatoires du lycée Pierre d'Ailly à Compiègne qui m'ont soutenu pour aller jusqu'au bout de cette thèse.
 - Merci à Madame Anne-Marie Romulus, Inspectrice Générale de l'Éducation Nationale pour m'avoir encouragé à finir cette thèse. Votre soutien m'a assurément permis de rester motivé pour terminer ce travail que j'avais commencé.

J'arrive enfin aux personnes tellement importantes qu'il est difficile, en si peu de lignes de les remercier à la juste mesure de ce qu'ils m'ont apporté ; ces personnes m'ont permis d'être la personne que je suis aujourd'hui et sans elles je n'en serai

jamais arrivé là.

D'abord ma mère Marie-Ange, merci infiniment pour avoir tant donné pour la réussite et le bonheur de tes enfants ; le moins que l'on puisse dire c'est que cela a été efficace, pour cela et pour le reste nous t'en serons éternellement reconnaissant ; ces quelques mots ne suffisent ni à exprimer ma gratitude infinie ni le rôle que tu as joué dans ma réussite, merci Maman. Mon père Gilles évidemment, merci pour m'avoir toujours supporté, pour m'avoir conseillé et aidé tant de fois et même pour avoir relu quelques pages de cette thèse ; merci aussi pour avoir fait « l'assistance » lors de courses qui me tenaient à cœur (le marathon de Montpellier, les deux éditions des Templiers) ou lors des nombreux Montpellier↔Montaliès à vélo, merci Papa. Finalement merci à mes parents pour cette enfance parfaite que nous avons eu la chance d'avoir et qui nous a permis de réaliser nos rêves.

Merci à ma sœur Constance et à mes frères Sylvain et Béranger ; c'est une chance que d'avoir grandi ensemble dans un environnement si bon ; voir où chacun d'entre nous en sommes arrivés aujourd'hui me rend particulièrement heureux ; je suis le premier docteur parmi nous mais il y en aura assurément d'autres. Merci à mon grand père et ma grand mère Henri et Élise Barnier vous serez toujours des exemples pour moi et penser à vous me donne une force incroyable. Merci à mes oncles et tantes : Isabelle, Arlette, Solange, Françoise, Henri, Robert, Charles et Serge ; merci aussi à mes cousins et cousines : Anaïs, Caroline, Sophie, Hugo, Aurélien, Nicolas ; merci à vous tous pour votre support permanent et votre gentillesse qui me réchauffe le cœur.

J'ai aussi plusieurs amis à remercier. Merci à mes amis de l'ENS Cachan : Alizée, Christophe, J-C, Marceau, J-N, Mathieu (le patron), Vincent ; ces trois années passées avec vous à Cachan à faire des soirées, du foot et à travailler (lors de la prépa agreg) furent exceptionnelles. Merci à mes amis montpellierains (ou du moins que j'ai connu à Montpellier) ; Estelle, Maëlle, Sophie, Clémentine, Victor, Yann, Nicolas (McNess), Youssef, Yacine (C) pour ces belles années au lycée Jean-Monnet ; JJ, Nidal, Poteaux, Thomas pour les années intenses mais heureuses en prépa à Joffre ; J-B, Antoine, Julien pour les années au collège Camille Claudel ; Pierre, Benjamin, David, Yann pour le tennis et enfin Vincent, Maxime et Florian pour la natation. Merci à chacun d'entre vous pour le bonheur et le soutien que vous m'avez apportés et que vous continuez à m'apporter ; c'est aussi grâce à ça que j'ai pu finir la thèse. Enfin merci à ma femme Vishwani Roopnarine. Je te suis infiniment reconnaissant d'avoir cru en notre histoire au point de venir dans un pays dont tu ne parlais pas la langue et dont tu n'avais jamais rêvé. Ton soutien au cours de ces quatre années (et surtout lors des deux dernières lorsqu'il aurait été tellement plus facile d'arrêter) fut immense et je ne l'oublierai jamais. Tu as mon éternelle gratitude ; merci Vish.

Table des matières

Remerciements	i
Table des matières	viii
Introduction	1
1 Propriétés de diffusion de nanoparticules	13
1.1 Aspects théoriques	13
1.1.1 Vision qualitative	14
1.1.1.1 Champ diffusé par un obstacle	14
1.1.1.2 Absorption par un obstacle	16
1.1.1.3 Extinction	16
1.1.2 Polarisabilité statique d'une sphère	17
1.1.2.1 Le cadre	17
1.1.2.2 Champ dépolarisant	18
1.1.2.3 La sphère = un dipôle macroscopique au centre de la sphère	20
1.1.2.4 Champ total et polarisabilité statique de la sphère	21
1.1.3 Diffusion par une petite sphère : la théorie de Rayleigh-Debye	22
1.1.3.1 Introduction	22
1.1.3.2 Champ diffusé	24
1.1.3.3 Sections efficaces : définitions	25
1.1.3.4 Sections efficaces : calculs	27
1.1.3.5 Discussion sur la polarisabilité de la sphère	30
1.1.3.6 Bilan	33
1.1.4 Diffusion par un cylindre infini	33
1.1.4.1 Le cadre	33
1.1.4.2 Polarisation TM	34
1.1.4.3 Polarisation TE	45
1.1.4.4 Tracé des sections efficaces de diffusion pour un cy- lindre d'or	50
1.2 Aspects expérimentaux	52
1.2.1 Dispositif expérimental	53

1.2.2	Échantillons	56
1.3	Résultats expérimentaux	59
1.3.1	Nano-bâtonnet d'or résonant à 1200 nm	60
1.3.1.1	Spectres de diffusion	60
1.3.1.2	Dépendance en polarisation	62
1.3.2	Nano-triangle d'argent résonant à 1280 nm	68
1.3.2.1	Spectres de diffusion	68
1.3.2.2	Ajustement du spectre de diffusion	71
1.3.2.2.a	Ajustement par deux fonctions lorentziennes	71
1.3.2.2.b	Discussion sur la présence de deux résonances	73
1.3.2.2.c	Discussion sur la forme lorentzienne des résonances	78
1.3.2.3	Dépendance en polarisation	84
1.3.2.4	Étude en température	90
1.3.2.5	Influence du substrat	94
1.3.3	Discussion et perspectives	96
2	Photoluminescence des nanotubes de carbone	99
2.1	Aspects théoriques	99
2.1.1	Structure cristalline	100
2.1.2	Structure électronique	103
2.1.3	Propriétés optiques des nanotubes de carbone	110
2.1.3.1	Probabilité d'absorption	110
2.1.3.2	Règles de sélection	111
2.1.3.3	Anisotropie d'absorption	112
2.1.3.4	Photoluminescence des nanotubes semi-conducteurs	113
2.2	Aspects expérimentaux	118
2.2.1	Dispositif expérimental	118
2.2.2	Échantillons	120
2.3	Résultats expérimentaux : spectres de photoluminescence des nanotubes de carbone	121
2.3.1	Spectre de photoluminescence d'un ensemble de nanotubes de carbone	121
2.3.2	Vers l'étude du nanotube de carbone individuel	124
2.4	Exaltation de la photoluminescence des nanotubes de carbone	126
2.4.1	Principe de l'exaltation de la photoluminescence	127
2.4.1.1	Cavité diélectrique	127
2.4.1.2	Cavité plasmonique, facteur de Purcell en plasmonique et antenne <i>patch</i>	129
2.4.1.2.a	Cavité plasmonique	129
2.4.1.2.b	Facteur de Purcell en plasmonique	131
2.4.1.2.c	Comparaison entre cavités diélectrique et plasmonique	132

2.4.1.2.d	L'antenne <i>patch</i>	133
2.4.1.3	Exaltation de la photoluminescence : aspects théoriques	136
2.4.2	Influence du substrat sur la photoluminescence des nanotubes de carbone	138
2.4.2.1	Influence de la distance nanotube-substrat d'or	138
2.4.2.2	Facteur d'exaltation en fonction de la distance nanotube-substrat d'or	145
2.4.3	Résultats expérimentaux : exaltation de la photoluminescence et hot-spots	149
2.4.3.1	Exaltation de la photoluminescence	149
2.4.3.1.a	Nanoparticules résonantes avec l'excitation ou avec l'émission ?	149
2.4.3.1.b	Nos résultats	150
2.4.3.2	Points chauds électromagnétiques : "Hot-spot"	153
2.4.3.2.a	Échantillons avant le dépôt d'antennes plasmoniques	154
2.4.3.2.b	Échantillons après le dépôt d'antennes plasmoniques	156
2.4.4	Discussion et perspectives	161
3	Photoluminescence des centres G dans le silicium	165
3.1	Qu'est-ce qu'un centre G dans le silicium ?	166
3.1.1	Structure cristalline du silicium	166
3.1.2	Défauts dans le silicium	168
3.1.3	Deux formes des centres G	170
3.2	Aspects expérimentaux	171
3.2.1	Dispositif expérimental	172
3.2.2	Échantillons	173
3.2.2.1	Substrats	174
3.2.2.2	Implantation carbone	174
3.2.2.3	Implantation proton	174
3.2.2.4	Bilan	174
3.3	Résultats expérimentaux sur un ensemble de centres G	175
3.3.1	État de l'art	176
3.3.2	Caractérisation optique de centres G	177
3.3.2.1	Intensité de photoluminescence	177
3.3.2.2	Spectre de photoluminescence	178
3.3.2.3	Excitation de la photoluminescence	179
3.3.3	Saturation d'un ensemble de centres G	181
3.3.3.1	Résultat expérimental	181
3.3.3.2	Interprétation	182
3.3.4	Spectroscopie résolue en temps de centres G	186

3.3.4.1	Principe de la spectroscopie résolue en temps	186
3.3.4.2	Mesure du temps de vie des centres G	188
3.3.4.3	Influence de l'implantation en protons	189
3.3.5	Étude de la bande latérale de phonons	191
3.3.5.1	Origine de la bande latérale de phonons	191
3.3.5.2	Caractérisation expérimentale de la bande latérale de phonons	193
3.3.5.3	Ajustement de la bande latérale de phonons	194
3.3.6	Études en température	200
3.3.6.1	Spectre pour différentes températures	201
3.3.6.2	Énergie d'émission de la ZPL	202
3.3.6.3	Largeur de la ZPL	203
3.3.6.4	Intensité de photoluminescence	204
3.3.6.5	Temps de vie	206
3.4	Discussion et perspectives	209
Conclusion		215
Bibliographie		221
A Montage "4f"		241
A.1	Principe et tracé	241
A.2	Démonstration	243
A.2.1	Calcul dans le cadre de l'optique géométrique	243
A.2.2	Interprétation	245
A.3	Ordres de grandeur	246
B Réflexion d'une onde plane sur un conducteur parfait		249
B.1	Le cadre	249
B.2	Cas TM	250
B.2.1	Champ électrique réfléchi	250
B.2.2	Champ magnétique réfléchi	252
B.2.3	Charges et courants surfaciques	252
B.2.4	Champ électrique total	252
B.3	Cas TE	253
B.3.1	Champ électrique réfléchi	253
B.3.2	Champ magnétique réfléchi	253
B.3.3	Charges et courants surfaciques	253
B.3.4	Champ électrique total	254

Introduction

Un peu d'histoire sur les nanotechnologies

En 1959, Richard Feynman, lors d'un discours à la société américaine de physique fut l'un des premiers physiciens à évoquer les nanotechnologies (bien qu'il n'introduisit pas le terme). Dans ce discours au titre évocateur : *There's Plenty of Room at the Bottom* [1] Feynman discute de sa vision concernant le futur de la physique expérimentale. Il soutient que les nouvelles perspectives technologiques découleraient de la capacité à manipuler les atomes et les molécules ; à ce titre il considère qu'il sera un jour possible d'écrire de grandes quantités d'informations sur de très petites surfaces et il donne un exemple qu'il justifie par des ordres de grandeurs : *Pourquoi ne pourrions-nous pas écrire l'intégralité de l'Encyclopaedia Britannica sur une tête d'épingle ?* Cette vision est en adéquation avec les nanotechnologies telles qu'on les définit aujourd'hui : "ce sont l'ensemble des études et des procédés de fabrication et de manipulation de structures (physiques, chimiques ou biologiques), de dispositifs et de systèmes matériels à l'échelle du nanomètre (ce qui est l'ordre de grandeur de la distance entre deux atomes)" [2].

Le terme "nanotechnologie" a été introduit en 1974 par Norio Taniguchi. Cette date n'est pas anodine puisque c'est à partir des années 1970 que les nanotechnologies ont commencé à se développer ; à cette époque le "moteur" de la miniaturisation provenait de l'industrie électronique qui visait à développer des techniques pour créer des dispositifs électroniques sur puce de silicium de plus en plus petits. Par exemple, au début des années 1970, IBM a utilisé une technique de lithographie à faisceau d'électrons permettant de créer des nanostructures pouvant atteindre des détails de l'ordre de 40 nm. Dès lors, les nanotechnologies ont développé des outils et des méthodes de plus en plus perfectionnées : le microscope à effet tunnel (1982) et le microscope à force atomique (1986) sont par exemples deux instruments déterminants pour l'observation et l'interaction avec la matière à l'échelle nanométrique.

Les nanotechnologies sont interdisciplinaires puisqu'elles ont des applications potentielles (ou avérées) en physique, chimie, biologie et en médecine ; par exemple les biologistes utilisent souvent des microscopes à force atomique pour étudier des molécules biologiques comme des protéines [3, 4]. Par conséquent, de nombreuses nanotechnologies sont amenées à atteindre le grand public ou l'ont déjà fait dans des applications multiples ; un projet "The Project on Emerging Nanotechnologies" réalise un inventaire des différents produits actuels contenant des nanoparticules et

basés sur des nanotechnologies. En 2018 ce projet identifie plus de 1600 produits de consommation utilisant des nanotechnologies ; on retrouve des lubrifiants pour automobile à base de bisulfure de tungstène, des crèmes solaires et autres cosmétiques contenant des nanoparticules d'oxyde de zinc ou de dioxyde de titane, des emballages plastiques contenant des nanoparticules de fer ou d'argent et une multitude d'autres produits. Ce projet identifie que le principal secteur concerné par les produits de consommation nanotechnologique est celui de la santé et des sports (vêtements, accessoires de sport, cosmétiques, soins personnels, crèmes solaires, etc) avec 59 % des produits, suivi de l'électronique et de l'informatique qui en rassemble 14 % (audio et vidéo, caméras et pellicules, matériel informatique, etc) (voir [5]). Cependant, de nombreux nanomatériaux sont reconnus comme toxiques pour les tissus humains et les cellules en culture ce qui pose une question de santé publique [2] ; par exemple les nanoparticules peuvent être absorbées par les mitochondries [6] et par le noyau cellulaire [7, 8].

Dans le cadre de cette thèse nous nous intéressons à trois domaines distincts pouvant avoir des applications dans les nanotechnologies :

- Les nanoparticules métalliques : elles peuvent être de géométrie, de taille ($\lesssim 100$ nm) et de matériaux variés. Elles ont la propriété de présenter des mouvements collectifs de charges libres (que l'on appelle des plasmons de surface localisés) et ont des applications multiples (voir le paragraphe consacré aux nanoparticules métalliques ci-dessous dans cette introduction). Elles ont été intensément étudiées dans les années 1970-1980 par exemple par *Kreibig* [9, 10], *Kerker* [11–13] et *Bohren* [14] et regagnent aujourd'hui en intérêt grâce au développement des techniques numériques et expérimentales.
- Les nanotubes de carbone qui ont été observés pour la première fois par *Sumio Iijima* en 1991 consistent en une nanostructure cylindrique formée d'une monocouche d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles. Ils présentent des propriétés très intéressantes (voir le paragraphe consacré aux nanotubes de carbone ci-dessous dans cette introduction). Durant cette thèse, ce sont les propriétés optiques qui nous intéresseront ; de plus, ces propriétés peuvent être modifiées par la présence de nanoparticules métalliques ce qui nous permet de faire un lien explicite entre nanoparticules métalliques et nanotubes de carbone.
- Les centres G dans le silicium qui consistent localement en deux atomes de carbone placés convenablement dans la matrice d'atomes de silicium. Ces défauts peuvent potentiellement révolutionner les applications optiques à base de silicium (voir le paragraphe consacré aux centres G ci-dessous dans cette introduction). De manière similaire aux propriétés optiques des nanotubes de carbone, les propriétés optiques des centres G peuvent aussi être modifiées par la présence de nanoparticules métalliques (nous n'avons cependant pas eu le temps d'étudier cette association de nanostructures).

Les nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques présentent des propriétés optiques dans un large domaine spectral (UV jusqu'au proche infrarouge) et possèdent de multiples applications. Ces propriétés optiques sont basées sur la possibilité d'exciter des plasmons de surface localisés. Ces plasmons de surface consistent en un mouvement collectif des électrons libres du métal ; les électrons sont mis en mouvement oscillatoire par interaction électromagnétique avec la lumière (l'oscillation a lieu par rapport à la position des ions du réseau qui eux restent fixes puisqu'ils sont bien plus massifs que les électrons) ; ce mouvement d'électrons va entraîner une ré-émission de la lumière par rayonnement : c'est ce qu'on appelle la diffusion de la lumière. En fonction de la géométrie, de la taille et du matériau de la nanoparticule, le plasmon de surface peut présenter une ou plusieurs fréquences de résonance (en général les résonances les plus importantes consistent en l'excitation de dipôles oscillant, mais on peut aussi rencontrer des résonances d'ordre multipolaire plus élevé). Le phénomène de diffusion a été quantitativement analysé dès les travaux de Rayleigh dans les années 1870 [15] et de Mie au début des années 1900 [16] sur la diffusion de la lumière par des particules sphériques. Cependant, ce phénomène avait été mis en application bien avant : au IV^{ème} siècle la coupe de Lycurgue qui est un mélange de verre et de nanoparticules métalliques d'or et d'argent (de taille caractéristique de l'ordre de 50 nm) présente la caractéristique suivante : lorsqu'elle est éclairée de face, elle apparaît verte et opaque tandis que lorsque la lumière passe à travers, elle apparaît rouge ; c'est la résonance plasmonique des nanoparticules qui explique cette caractéristique [17].

L'étude des résonances plasmoniques a permis de développer de multiples applications utilisant des nanoparticules métalliques, parmi lesquelles on retrouve :

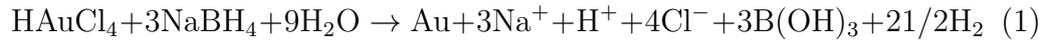
- des méthodes spectroscopiques exaltées [18–20]. Parmi ces méthodes on trouve la diffusion Raman exaltée de surface découverte en 1977 par Van Duyne et Albrecht et qui consiste en une forte exaltation du signal Raman provenant de molécules placées à proximité de nanoparticules métalliques.
- des capteurs biologiques et chimiques [21–26]. En particulier, on note que les références [21] et [22] démontrent les premiers capteurs plasmoniques à nanoparticule unique. Ces applications en tant que capteur en sont maintenant au niveau commercial ; on peut citer la puce produite par GE Healthcare : BIAcore (pour "Biomolecular Interaction Analysis") qui est utilisée dans le secteur biomédical [27, 28].
- des nouvelles techniques de synthèse photolithographique basées sur l'utilisation de nanoparticules métalliques [29–31] et qui permettent, en utilisant le champ proche fortement exalté par les nanoparticules, de passer la limite de diffraction et ainsi de graver des détails de l'ordre de ~ 50 nm.

Toutes ces applications sont encore l'objet de recherche [32–34] ce qui montre la richesse de cette physique.

Dans cette thèse, nous avons commencé par étudier les propriétés de diffusion de

diverses nanoparticules métalliques (de formes, de tailles et de matériaux différents). Bien que nous ne nous soyons pas consacrés au procédé de fabrication (les nanoparticules ayant été fournies par un industriel), on peut citer divers procédés de fabrications permettant d'obtenir des nanoparticules de géométrie, de taille et de matériaux variés :

- les synthèses chimiques permettent de fabriquer des nanoparticules en grandes quantités et de manière économique (et souvent de structure cristalline contrôlée). Par exemple la méthode dite de "Brust" [35] permet la synthèse de nanoparticules sphériques d'or et consiste en la réduction rapide en milieu aqueux d'un précurseur d'or selon l'équation bilan suivante :



Un autre exemple est la synthèse de nano-bâtonnets d'or qui peut être réalisée via le protocole de *C. M. Murphy* [36] revue par *M. A. El-Sayed* [37]. De nombreux autres procédés existent [38–41]; ce type de synthèse fait toujours l'objet de recherche comme l'en attestent de nombreuses publications récentes [42–44]. Un des enjeux des nouveaux procédés de synthèse chimique est de respecter les principes de la chimie verte en développant par exemple des méthodes de biosynthèse [45–48].

- les synthèses physiques permettent d'obtenir des réseaux périodiques de nanoparticules tout en contrôlant la géométrie, la taille et l'orientation (mais ces méthodes sont plus coûteuses que les méthodes chimiques). On retrouve ainsi les principales techniques de lithographie comme la lithographie électronique [49–53]; la lithographie par nanoimpression [53–55] ou encore la lithographie par nano-sphères [56–58] qui utilise un masque de nano-sphères polymériques auto-assemblées pour créer des réseaux de nano-triangles (ou de nano-bâtonnets); cette dernière technique a l'avantage d'être moins coûteuse que les autres procédés de lithographie.

Les nanoparticules que nous utilisons étant issues de synthèses chimiques, elles étaient en solution et nous devons donc les déposer sur un substrat afin d'étudier leurs propriétés optiques. Nous discuterons des techniques de dépôt que nous avons essayées afin d'atteindre le régime de la nanoparticule unique (voir chapitre 1).

Finalement, le but de cette première partie de la thèse était de développer les techniques nécessaires afin de déposer des nanoparticules uniques pour pouvoir ensuite les caractériser et les étudier par des méthodes spectroscopiques dites de champ sombre ("dark field spectroscopy" en anglais). Cela fait l'objet du chapitre 1. Cette première partie était déterminante puisque nous devons réinvestir ces connaissances et techniques dans le chapitre 2 afin d'exalter la photoluminescence des nanotubes de carbone en utilisant ces nanoparticules métalliques.

Les nanotubes de carbone

Les nanostructures à base de carbone constituent un domaine des nanotechnolo-

gies d'un intérêt grandissant depuis les années 1990. Parmi ces nanostructures on retrouve :

- les fullerènes qui consistent en une molécule constituée d'atomes de carbone qui peut prendre la forme d'une sphère, d'un ellipsoïde ou d'un tube (que l'on appelle nanotube dans ce cas). La première mise en évidence de fullerène fut réalisée par *Kroto et al* en 1985 [59] et consistait en une molécule de C_{60} constituée de 12 pentagones et de 20 hexagones¹. Cette avancée fut récompensée par le prix Nobel de chimie en 1996.
- le graphène qui consiste en une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles. Bien qu'il fut théorisé dès 1947 par *P. Wallace* [60], il ne fut isolé pour la première fois qu'en 2004 par *Andre Geim et Konstantin Novoselov* [61] ce qui leur valut le prix Nobel de physique en 2010.
- les nanotubes de carbone (qui appartiennent à la famille des fullerènes) consistent en une nanostructure cylindrique formée par une monocouche d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles. L'arrangement des atomes de carbone dans cette structure est complètement caractérisé par la chiralité (elle même définie par la donnée de deux entiers naturels (n, m) comme nous le verrons au chapitre 2) ; deux nanotubes de chiralités différentes ont des diamètres différents et des propriétés différentes. Ils ont été mis en évidence en 1991 par *Sumio Iijima et al* [62] ; bien que leur découverte n'ait pas encore été récompensée d'un prix Nobel, c'est un matériau qui est très prometteur comme nous allons le voir ci-dessous. C'est sur cette structure que nous nous consacrons ci-dessous puisqu'elle fait l'objet d'une grande partie de mon travail de thèse.

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux nanotubes de carbone monofeuillets. Les nanotubes de carbone ont un diamètre de l'ordre du nanomètre pour une longueur allant de plusieurs micromètres à quelques centimètres typiquement [63] ; leur rapport d'aspect (i.e. leur rapport longueur/diamètre) est très élevé : $\sim 10^3 - 10^6$ ce qui en fait des structures quasi-unidimensionnelles (quasi-1D). Leur mise en évidence par *Sumio Iijima et al* en 1991 [62] a ouvert un champ de recherche qui croît rapidement comme l'en atteste la figure 1 qui représente l'évolution du nombre de publications et de brevets depuis leur découverte.

Cette évolution n'est pas anodine. En effet les nanotubes de carbone présentent des propriétés prodigieuses et/ou prometteuses dans :

- le domaine mécanique avec une grande rigidité caractérisée par le module de Young E qui a été mesuré expérimentalement [65–67] et estimé théoriquement [68, 69] comme étant de l'ordre de $E \gtrsim 1$ TPa (même ordre de grandeur que le module de Young du diamant) mais aussi avec une grande légèreté caractérisée par une masse volumique $\rho = m/V \sim 0,7 - 1,7 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

1. Soit la configuration d'un ballon de football.

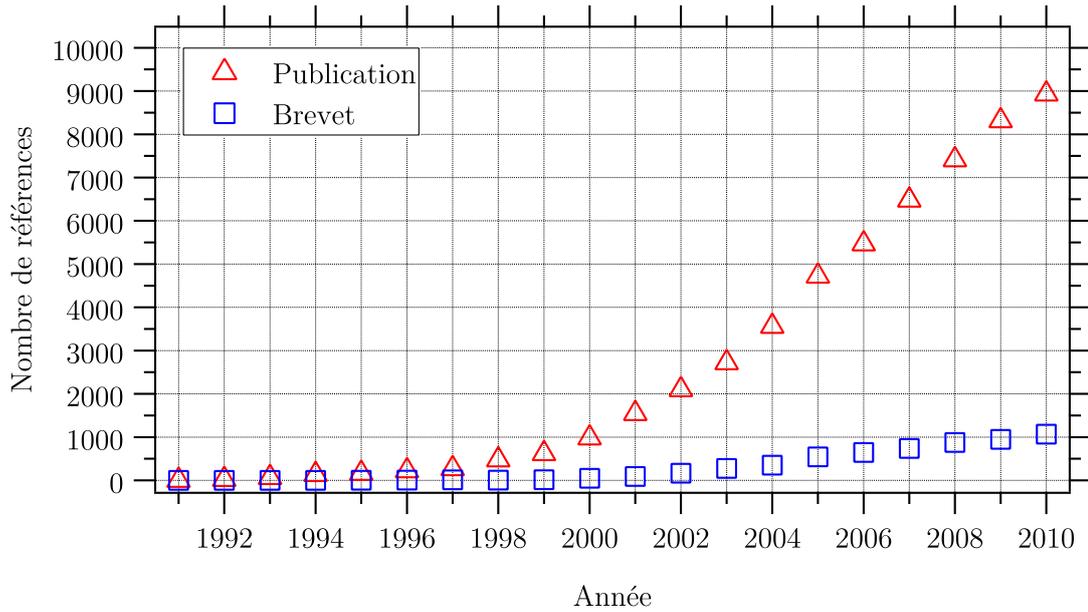


FIGURE 1 – Évolution du nombre de publications et de brevets concernant les nanotubes de carbone durant la période 1991-2010 (d'après [64]).

(plus de six fois moins que l'acier). On peut aussi citer d'autres propriétés d'élasticité et de déformation comme une résistance à la traction de $\sigma_r \sim 100 - 200$ GPa [68] (à comparer à 2 GPa pour l'acier ou à 3,5 GPa pour le kevlar) ou une très grande flexibilité (la capacité à se plier et à se tordre sans se rompre) même sous forte contrainte [68, 70, 71].

- le domaine électronique puisque selon l'arrangement des atomes de carbones (caractérisé par la chiralité), les nanotubes peuvent être métalliques ou semi-conducteurs (voir chapitre 2). De plus, des mesures caractérisant les propriétés de transport et de conduction (résistivité, mobilité) de nanotubes multifeuillets uniques [72, 73] ont démontré leur forte dépendance avec le nanotube étudié (en particulier selon que l'axe du tube soit droit ou courbé, la résistivité peut varier d'un ordre de grandeur ; de même la présence de défauts dans le nanotube peut augmenter fortement la résistivité). La résistivité a ainsi été mesurée comme variant entre $5,1 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ et $5,8 \Omega \cdot \text{cm}$ [73]. De plus, le courant permanent admissible semble être bien plus élevé que ceux des matériaux usuels (les fils de cuivres se consomment à partir de $\sim 10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) ; dans [72–74] les auteurs ont ainsi utilisé des densités de courant de respectivement $10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $6 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $10^7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ sans endommager les nanotubes multifeuillets ; ce courant maximum admissible semblerait même être supérieur à $10^9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ comme le suggère *Wei et al* [75]. On peut aussi citer des propriétés d'émission par effet de champ (qui consiste en l'émission d'électrons induite par des champs électromagnétiques externes) ; en effet, de

par leur fort facteur d'aspect, les nanotubes de carbone présentent des effets de pointes à leurs extrémités qui permettent lorsque l'on applique un champ électrique de l'ordre de $1 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ de fournir aux électrons une énergie supérieure à leur travail d'extraction ce qui se traduit par l'émission d'électrons [76, 77]. En associant cette propriété à un écran électroluminescent il est possible de réaliser un dispositif d'affichage à haute luminosité et faible consommation énergétique similaire dans le principe aux tubes cathodiques (le canon à électron étant remplacé par des canons à électrons "miniatures" à base de nanotubes) [78].

- le domaine thermique avec une conductivité thermique à température ambiante qui a été mesurée sur nanotube unique comme variant entre 2400 [79] et $3500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [80] (ce qui est supérieur aux conductivités thermiques du diamant et du graphite qui, à température ambiante, sont respectivement de 2300 et $2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
- le domaine optique qui va nous intéresser tout particulièrement durant cette thèse. Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés d'absorptions [81–83], de photoluminescence [83–86] et d'effet Raman [87–89]. Ces propriétés optiques et en particulier les spectres associés dépendent fortement de l'agencement des atomes de carbone (c'est-à-dire de la chiralité ; voir chapitre 2) et de l'environnement physico-chimique du nanotube. De plus, selon le diamètre du tube, ces propriétés optiques peuvent s'étendre du visible jusqu'à l'infrarouge.

Ces propriétés diverses permettent aux chercheurs de différents domaines de s'y attarder afin de proposer des applications novatrices :

- en ingénierie des matériaux avec la synthèse de composites très résistants, légers et flexibles [90–92] qui pourraient suppléer les fibres de carbone.
- en énergétique avec (i) du stockage d'énergie via des batteries à base de lithium (dans ces batteries un oxyde métallique à base de lithium constitue la cathode et un matériau carboné l'anode) [93, 94] avec des électrodes à base de nanotubes et avec (ii) des cellules photovoltaïques à base de nanotubes de carbone [95] (comme alternative aux cellules classiques à base de silicium).
- en électronique avec (i) des transistors à effet de champ utilisant des nanotubes de carbone [96] et (ii) de l'électronique en film fin et sur substrat flexible [97, 98].
- en biologie et en médecine avec des mécanismes de délivrance biocompatibles et spécifiques [99] qui sont basés sur la fonctionnalisation de nanotubes de carbone par des molécules thérapeutiquement actives ; la spécificité pourrait être utilisée afin de viser des cellules métastatiques et ainsi lutter contre le cancer [100].

Il y a de nombreuses autres applications que nous n'avons pas le temps d'aborder [101, 102] mais les quelques-unes énoncées suffisent à illustrer la pluridisciplinarité et la richesse du sujet.

La plupart des applications sont cependant à l'état de recherche fondamentale de par un manque de contrôle des techniques de croissance des nanotubes. En effet de nombreuses techniques de synthèses existent : ablation par arc électrique, ablation laser et dépôt chimique en phase vapeur entre autres [103]; mais comme le mécanisme de croissance reste flou [104] (plusieurs modèles ont été proposés mais aucun n'a été validé expérimentalement), ces techniques sont limitées et ne permettent pas de synthétiser des nanotubes de manière contrôlée. Ainsi bien qu'il y ait eu des succès relatifs pour synthétiser des nanotubes de diamètre donné [105], il n'est pas possible actuellement de sélectionner une chiralité donnée. Or les propriétés énoncées précédemment (et particulièrement les propriétés électroniques) dépendent fortement de la structure du nanotube (et en particulier de la chiralité). De plus les propriétés dépendent aussi de l'environnement physico-chimique des nanotubes avec la présence de défauts ponctuels intrinsèques (dus à l'arrangement non parfait des atomes de carbone) ou extrinsèques (dus à des éléments autres que le carbone comme des molécules adsorbées ou une charge électrique à proximité) ce qui est aussi difficilement contrôlable. Finalement ces difficultés dans le contrôle de la synthèse et de l'environnement constituent un verrou technologique qu'il sera nécessaire de briser afin de mettre à profit les propriétés particulières des nanotubes de carbone dans des applications à fort impact sociétal.

Nous avons précédemment omis volontairement les applications optiques des nanotubes de carbone puisque cela constitue une majeure partie de cette thèse et nous les détaillons donc ici. Nous nous intéressons en particulier aux applications liées à la photoluminescence des nanotubes de carbone. On rappelle que la photoluminescence (notée PL dans la suite) consiste en l'émission de lumière par un système excité par un rayonnement lumineux (aussi appelée fluorescence). La première observation de PL de nanotubes de carbone fut réalisée en 2002 [84] soit 11 ans après leur découverte (cette latence s'explique par la nécessité de placer les nanotubes dans un environnement adéquat afin de pouvoir observer la PL). De par cette découverte relativement récente, de nombreuses applications restent à développer et ainsi de nombreuses recherches récentes ou en cours s'y attardent [106–108]. Les applications possibles issues des propriétés de PL et les liens avec mon travail de thèse se situent :

- dans le domaine des télécommunications par fibre optique avec l'utilisation de nanotubes en tant que source de lumière dans l'infrarouge. En effet le domaine des longueurs d'onde des fibres optiques actuelles se situe entre 1,20 μm et 1,55 μm (les fibres en silice connaissent un minimum d'atténuation à 1,55 μm et une dispersion chromatique minimale à 1,30 μm). Or des nanotubes de carbone de diamètre et de chiralité adaptés vont fluorescer entre ces longueurs d'onde là. Dans un premier temps nous allons donc caractériser les propriétés de PL provenant d'un ensemble de nanotubes puis d'un nanotube unique ; cela fait l'objet du chapitre 2 dans la section 2.3.
- dans le domaine de la nano-photonique intégrée en tant que source de photons uniques. Le challenge sera ici d'obtenir un signal de PL provenant d'un nano-

tube unique suffisamment intense. Or les nanotubes ont la propriété d'avoir un rendement radiatif (i.e. ratio entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés) très faible (de l'ordre du %) et une intensité de PL à saturation relativement faible (ce qui veut dire qu'augmenter "naïvement" la puissance d'excitation ne permet pas de résoudre le problème dans ce cas là). En l'état, cela limite leur application en tant que source de photons uniques et il nous faut donc développer des techniques afin d'augmenter le rendement radiatif des nanotubes et plus généralement la PL des nanotubes (la directionnalité du signal émis est un autre critère important par exemple). Pour améliorer la PL il est possible de réaliser des cavités plasmoniques en utilisant des nanoparticules métalliques déjà présentées précédemment dans cette introduction. Ainsi dans un second temps, nous avons réinvesti les connaissances sur les propriétés de diffusion de nanoparticules métalliques afin d'exalter la photoluminescence de nanotubes de carbone uniques; cela fait l'objet du chapitre 2.4 dans la section 2.4.

Les centres G dans le silicium

Depuis les années 1960 et jusqu'à aujourd'hui, le silicium a été le semi-conducteur le plus utilisé dans le domaine de l'électronique et du photovoltaïque; ceci est en partie dû au fait qu'il est peu cher puisqu'il est l'élément le plus abondant de la croûte terrestre après l'oxygène avec 26 % en masse. Le silicium permet la fabrication de diodes, de transistors et de circuits intégrés présents dans les microprocesseurs et tout ceci à très faible coût; le silicium est ainsi aujourd'hui à la base de la technologie des ordinateurs, smartphones et de tout autre appareil électronique. Le quasi-monopole de ce matériau parmi les semi-conducteurs en électronique est la raison pour laquelle les procédés de fabrication ont été développés de manière tellement intense qu'aujourd'hui, de nombreuses usines sont capables de produire des plaquettes de silicium ("silicon wafer" en anglais) très pures (supérieures à 99,9999 % même après dopage), mono-cristalline et ceci sur des surfaces macroscopiques : des disques de 300 mm de diamètre constituent la norme actuellement (et peuvent même aller jusqu'à 450 mm); ce développement est absolument prodigieux. Il faut cependant garder à l'esprit que tout ce développement a été fait pour les applications électroniques à base de silicium.

Mais qu'en est-il des propriétés optiques du silicium? Le gap (écart énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence) du silicium étant de 1,1 eV on pourrait s'attendre à une émission dans le proche infrarouge. Hélas, le drame dans les propriétés optiques du silicium est que ce gap est indirect, c'est-à-dire que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde \vec{k} . Ce gap indirect limite grandement les applications optiques à base de silicium; en effet à cause de ce gap indirect, le silicium est très inefficace pour générer des photons infrarouges (un électron au minimum de la bande de conduction nécessite un phonon

pour se désexciter en émettant un photon). L'émission de lumière par un matériau à base de silicium reste donc un domaine de recherche actuel afin de pouvoir développer un nouveau domaine : la nano-photonique à base de silicium.

Dans ce sens plusieurs solutions ont été proposées en utilisant des alliages de silicium et de germanium, en dopant le silicium ou via d'autres procédés d'ingénierie des matériaux [109–117]. Par exemple, des nanostructures à base d'alliage de silicium et de germanium telles que des puits quantiques, des nanocristaux ou bien des nanofils ont permis grâce au confinement des porteurs de charges d'améliorer l'absorption dans le domaine du visible et de l'infrarouge [118–123].

Une autre possibilité pour développer les propriétés optiques du silicium consiste à utiliser des défauts extrinsèques intégrés dans le réseau de silicium. La présence d'un défaut ponctuel fortement localisé permet d'obtenir une émission de lumière efficace en s'affranchissant du gap indirect du silicium pur. Dans ce sens de nombreuses impuretés ont été étudiées au cours des 50 dernières années [124–138]. Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes consacrés au défaut lié à la présence d'atomes de carbone dans le réseau de silicium. Ce défaut appelé centre G (ou "G center" ou "A center") a déjà été longuement étudié [129, 139–160] et est créé en irradiant à haute énergie (via des électrons, des protons, des neutrons ou des rayons gamma) un échantillon de silicium riche en carbone puis en réalisant une annihilation à haute-température. La structure microscopique du centre G a longtemps été discutée [147, 161–164] mais il est désormais communément accepté que le centre G est constitué par : 1 atome de carbone interstitiel (noté C_i) et 1 atome de carbone substitutionnel (noté C_s) liés à un **même** atome de silicium (noté Si_{2C}) [165–170] ; nous reviendrons plus en détail sur cette structure dans le chapitre 3.

L'intérêt porté au cours de cette thèse sur les propriétés optiques des centres G repose sur différents points :

- les centres G sont photoluminescents à température inférieure à 100 K [171] (comme point de comparaison on rappelle que la température d'équilibre liquide-vapeur de l'azote sous pression atmosphérique est de ~ 77 K). L'énergie d'émission autour de ~ 969 meV [171] correspondant à une longueur d'onde d'émission de ~ 1280 nm se situe dans le domaine des télécommunications par fibres optiques. Les centres G pourraient donc servir de source pour les télécommunications par fibres optiques. Nous avons pu étudier précisément la PL en fonction de la température en réalisant en particulier de nombreuses mesures jamais réalisées comme la mesure du temps de vie. Nous présentons les propriétés de photoluminescence des centres G au chapitre 3 section 3.3.
- il a déjà été réalisé de l'émission stimulée en utilisant les centres G [158, 159] ce qui permettrait de réaliser un laser à base de silicium.
- grâce à une coopération européenne entre l'université d'Oslo, de Leipzig et de Marseille il nous est relativement facile d'obtenir des échantillons avec des concentrations de centres G contrôlées. En particulier nous nous intéressons

aux deux cas limites : (i) des échantillons à haute densité de centres G et (ii) des échantillons à basse densité de centres G.

- en poussant jusqu'à l'extrême les échantillons à basse densité on peut espérer atteindre le régime du centre G unique (ce qui n'a jamais été réalisé). Cela serait une prouesse incroyable et permettrait de lancer le développement de la nano-photonique intégrée à base de silicium via un centre G unique en tant que source de photons uniques. Atteindre le régime de l'émetteur unique fut l'un des challenges de cette thèse, nous en discuterons au chapitre 3 section 3.4.

Le plan de ce manuscrit

Ce manuscrit se répartit en trois chapitres portant sur les domaines précédemment évoqués dans cette introduction.

Le chapitre 1 se consacrera à l'étude des propriétés de diffusion de nanoparticules ; cette étude est avant tout expérimentale mais l'on prendra soin de poser les bases théoriques et l'intuition physique associée au phénomène de diffusion puisque cela nous permettra de discuter les résultats expérimentaux.

Le chapitre 2 portera sur la photoluminescence des nanotubes de carbone ainsi que sur l'exaltation de celle-ci via des nanoparticules métalliques (ce qui nous permettra de réinvestir les connaissances acquises dans l'étude des propriétés de diffusion) ; là encore l'étude se veut avant tout expérimentale mais l'exploitation des données fait appel à des connaissances théoriques que nous détaillerons en tout début de chapitre 2.

Enfin le chapitre 3 présentera les propriétés de photoluminescence des centres G dans le silicium ; nous y décrirons la structure du centre G, les résultats obtenus sur un ensemble de centres G ainsi que les premiers résultats laissant penser que le régime du centre G unique est presque atteint.

Chapitre 1

Propriétés de diffusion de nanoparticules

Ce chapitre est consacré à l'étude de la diffusion de la lumière par des nanoparticules.

Dans une première partie nous rappelons le principe de la diffusion et les aspects théoriques. Dans cette partie théorique la géométrie étudiée sera d'abord quelconque pour les aspects qualitatifs, puis sphérique pour la diffusion de Rayleigh (qui consiste en la diffusion par une sphère de rayon R très petite devant la longueur d'onde λ de la lumière excitatrice) et enfin cylindrique pour présenter un calcul exact.

Nous décrivons ensuite le dispositif expérimental et les échantillons. Dans cette partie, les échantillons sont des nano-prismes à base triangle en argent (que nous appellerons nano-triangles d'argent dans la suite) et des nano-cylindres d'or (que nous appellerons nano-bâtonnets d'or dans la suite).

Puis, dans une troisième partie, nous décrivons les résultats expérimentaux obtenus ; en particulier nous présentons des spectres de diffusion, des études en polarisations et l'étude de l'évolution de la fréquence de résonance des nanoparticules avec la température. Dans cette dernière partie, l'interprétation des résultats obtenus sur nano-triangles d'argent ou sur nano-bâtonnets d'or fera appel aux aspects théoriques présentés dans la première partie. En particulier pour les nano-triangles d'argent et les nano-bâtonnets d'or, nous ferons appel à certains aspects de la théorie de la diffusion de Rayleigh pour interpréter qualitativement les résonances plasmoniques et les dépendances en polarisation. De plus pour les nano-bâtonnets d'or, nous pourrions comparer à la résolution exacte de la diffusion par un cylindre infini.

1.1 Aspects théoriques

Nous commençons par décrire une vision qualitative de la diffusion, cela est d'un grand intérêt dans la compréhension du phénomène et cela nous permet d'introduire les notions de diffusion, d'absorption et d'extinction. (section 1.1.1)

Nous établissons ensuite la polarisabilité statique $\alpha_{\text{sphère}}(\omega = 0)$ d'une sphère diélec-

trique plongée dans un champ électrostatique. La méthode pour déterminer l'expression de la polarisabilité statique que nous présentons ici nous semble être originale et non référencée (section 1.1.2).

Nous nous servons alors de l'étude électrostatique pour établir la théorie de Rayleigh-Debye de la diffusion par une sphère diélectrique de petite taille devant la longueur d'onde. Cette théorie repose sur l'approximation quasi-statique qui nous permettra d'obtenir la polarisabilité dynamique $\alpha_{\text{sphère}}(\omega)$ directement grâce à la polarisabilité statique $\alpha_{\text{sphère}}(\omega = 0)$ (section 1.1.3).

Finalement nous traitons le cas de la diffusion par un cylindre de longueur infinie, de rayon quelconque et éclairé sous incidence normale. La résolution de ce problème s'apparente à la théorie de Mie pour les sphères mais est plus simple à mettre en œuvre et à comprendre. L'intérêt est ici de montrer que pour certaines géométries il est possible de résoudre sans approximation un problème de diffusion (section 1.1.4).

1.1.1 Vision qualitative

1.1.1.1 Champ diffusé par un obstacle

Définition

Considérons un obstacle illuminé par une onde électromagnétique (champ incident figure 1.1). Cet obstacle peut être un atome, une molécule, un liquide ou un solide de forme et de taille quelconque.

L'obstacle étant constitué de charges négatives (les électrons) et positives (les protons), le champ incident va, via la force de Lorentz, mettre en mouvement ces charges. Or, des charges accélérées rayonnent un champ électromagnétique dans tout l'espace [172]. Ainsi l'ensemble des charges mises en mouvement par le champ incident va rayonner. C'est cette radiation secondaire que l'on appelle la radiation diffusée par l'obstacle ou plus simplement la diffusion par l'obstacle. Le principe de la diffusion peut donc être résumé par :

Diffusion = Rayonnement par l'ensemble des charges électriques de l'obstacle

Cette définition est très générale puisqu'elle s'applique à n'importe quel obstacle et pour toute fréquence du champ incident. La diffusion n'est pas restreinte à l'optique visible et peut se produire sur tout le spectre électromagnétique.

On distingue deux types de diffusion : la diffusion élastique et la diffusion inélastique. On appelle diffusion élastique la diffusion sans changement de fréquence entre le champ incident et le champ diffusé. Il existe d'autres mécanismes de diffusion pour lesquels la fréquence du champ diffusé n'est plus celle du champ incident (diffusion Raman, diffusion Compton, diffusion Brillouin par exemple), on parle alors de diffusion inélastique.

De plus le phénomène de diffusion peut aussi être défini dans d'autres domaines que l'électromagnétisme comme la mécanique des fluides [173] ou les ondes sonores [174] (mais les champs incident et diffusé ne sont alors plus des champs électromagné-

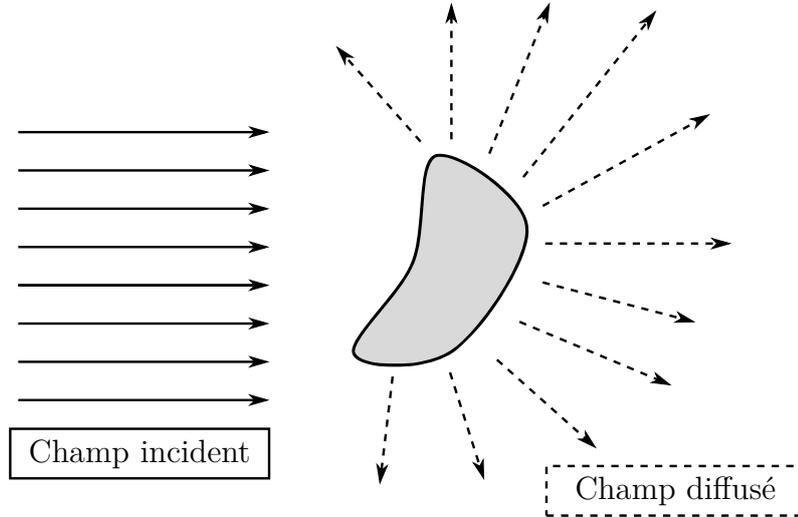


FIGURE 1.1 – Diffusion par un obstacle

tiques et l'origine microscopique est différente). Le phénomène de diffusion est aussi parfois appelé diffraction.

Diffusion par un ensemble de dipôles

Plus précisément qu'un ensemble de charges qui rayonnent, nous pouvons parler d'un ensemble de dipôles qui rayonnent. En effet, le champ incident sépare les électrons des noyaux et induit donc des dipôles dans l'obstacle. En supposant un champ incident monochromatique et en supposant que l'obstacle est un milieu linéaire, le champ incident étant oscillant (avec une fréquence de l'ordre de $5 \cdot 10^{14}$ Hz pour l'optique visible) les dipôles induits oscillent tous à la même fréquence.

Or, un dipôle oscillant rayonne un champ électromagnétique dans tout l'espace (c'est le principe des antennes). Ainsi chacun des dipôles induits oscillants va émettre un champ électromagnétique. C'est l'émission par cet ensemble de dipôles oscillants qui constitue la diffusion de la lumière par l'obstacle.

Ainsi en un point M de l'espace le champ diffusé total est la superposition des champs diffusés par chacun des dipôles \vec{p}_i en P_i :

$$\vec{E}_{\text{dif}}(M) = \sum_{\vec{p}_i(P_i)} \vec{E}_{\text{ray},\vec{p}_i}(M) \quad (1.1)$$

Cette dernière équation (la seule de cette partie qualitative) est d'un intérêt conceptuel particulier. En effet, pour calculer le champ diffusé par un obstacle de forme quelconque, une méthode possible est de discrétiser l'obstacle en petites zones (de tailles très petites devant la longueur d'onde de sorte que le champ soit uniforme sur une petite zone). À chacune de ces zones est associé un dipôle qui est proportionnel et de même direction que le champ incident (la constante de proportionnalité s'appelle la polarisabilité). Le champ diffusé se calcule en faisant la superposition des

champs diffusés via la formule (1.1). Cette méthode est appelée "Discrete-dipole approximation" et est utilisée pour résoudre numériquement des problèmes de diffusion à géométries complexes [175].

Influence de la taille de l'obstacle

- Si l'obstacle est de taille très petite devant la longueur d'onde du champ incident alors tous les dipôles de l'obstacle voient le même champ. Les dipôles oscillent donc tous en phase (on dit qu'ils sont cohérents) et rayonnent en phase. On peut s'attendre à avoir de la diffusion dans toutes les directions.
- Au contraire si l'obstacle est de taille comparable ou plus grande que la longueur d'onde alors les dipôles ne voient pas tous le même champ. Les dipôles n'oscillent pas en phase et on peut s'attendre à avoir de fortes variations de l'intensité de diffusion en fonction de la direction (à cause d'interférences destructives dans certaines directions).

Nous vérifierons ces deux points dans le cas de la diffusion par un cylindre infini (voir section 1.1.4).

1.1.1.2 Absorption par un obstacle

Les charges excitées par un champ incident peuvent convertir l'énergie électromagnétique reçue de différentes manières :

- énergie électromagnétique incidente \rightarrow énergie électromagnétique diffusée. C'est le cas traité section précédente : 1.1.1.1.
- énergie électromagnétique incidente \rightarrow énergie non électromagnétique. Par exemple une partie de l'énergie électromagnétique va chauffer l'obstacle : on parle d'énergie thermique. Cette conversion vers d'autres formes d'énergie est appelé l'absorption.

Dans un processus de diffusion il y a toujours ces deux conversions (avec selon les problèmes un processus majoritaire sur l'autre). Ainsi, même si par abus de langage on ne parle souvent que du phénomène de diffusion, ce dernier est toujours associé à un phénomène d'absorption. Résoudre un problème de diffusion consiste donc à caractériser la diffusion ET l'absorption.

1.1.1.3 Extinction

D'après la section précédente (1.1.1.2) une partie de l'énergie électromagnétique incidente est convertie soit en énergie électromagnétique (diffusion) soit sous d'autres formes (absorption). La conversion "énergie électromagnétique incidente \rightarrow toute forme d'énergie" est appelée l'extinction. L'extinction englobe donc la diffusion et l'absorption de sorte que :

$$\text{extinction} = \text{absorption} + \text{diffusion}$$

L'extinction n'est donc pas un nouveau phénomène mais simplement la somme des deux phénomènes précédemment évoqués. Cependant, grâce au théorème optique [176], l'extinction peut être facilement mesurée. C'est pourquoi l'extinction est d'un intérêt tout particulier.

1.1.2 Polarisation statique d'une sphère

1.1.2.1 Le cadre

On considère une sphère de diamètre $2R$ homogène, dont les propriétés optiques sont linéaires et isotropes placée dans le vide et excitée par un champ électrostatique $\vec{E}_{\text{inc}} = E_0 \vec{u}_z$ (champ excitateur). Cette sphère a une permittivité diélectrique ϵ_r (qui est un scalaire puisque le milieu est isotrope) et on la suppose non magnétique : $\mu_r = 1$. (voir figure 1.2). Nous souhaitons calculer le champ électrostatique total \vec{E}_{tot} dans tout l'espace.

On se place en coordonnées sphériques de base orthonormée directe $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_\varphi)$.

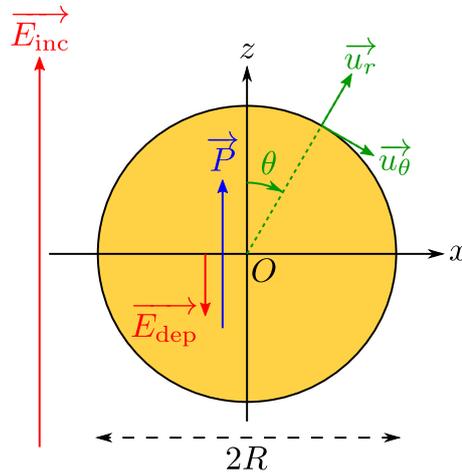


FIGURE 1.2 – Problème électrostatique d'une sphère diélectrique homogène, linéaire et isotrope placée dans un champ électrostatique extérieur homogène.

Le champ incident, via les déplacements des charges qu'il provoque est à l'origine d'une polarisation \vec{P} uniforme et dans le même sens que \vec{E}_{inc} .

Cette polarisation induit une densité volumique de charges nulle dans la sphère : $\rho = -\text{div} \vec{P} = 0$ (les charges positives compensant les charges négatives) mais induit une densité surfacique de charge non nulle $\sigma = \vec{P} \cdot \vec{u}_r = P \cos \theta$ (où θ est l'angle entre \vec{u}_z et \vec{u}_r en coordonnées sphériques).

Cette densité surfacique de charge induit un champ, appelé champ dépolarisant, dans tout l'espace \vec{E}_{dep} .

Nous calculons le champ dépolarisant afin d'en déduire le champ électrostatique total : $\vec{E}_{\text{tot}} = \vec{E}_{\text{inc}} + \vec{E}_{\text{dep}}$

1.1.2.2 Champ dépolarisant

Champ dépolarisant à l'intérieur de la sphère

Le calcul du champ dépolarisant $\overrightarrow{E}_{\text{dep}}$ créé par la densité surfacique $\sigma = P \cos \theta$ se calcule facilement au centre de la sphère O :

$$\overrightarrow{E}_{\text{dep}}(O) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint_S \frac{\sigma dS(-\vec{u}_r)}{R^2} \quad (1.2)$$

Avec $\sigma = P \cos \theta$, $dS = R^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ élément de surface en coordonnées sphériques, et $\vec{u}_r = \sin \theta \cos \varphi \vec{u}_x + \sin \theta \sin \varphi \vec{u}_y + \cos \theta \vec{u}_z$. En intégrant sur toute la surface de la sphère ($\theta \in [0, \pi]$; $\varphi \in [0, 2\pi]$), on obtient le champ dépolarisant au centre de la sphère (qui pour des raisons de symétrie est évidemment suivant \vec{u}_z) :

$$\overrightarrow{E}_{\text{dep}}(O) = -\frac{P}{3\epsilon_0} \vec{u}_z = -\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (1.3)$$

Cependant, cette approche ne marche qu'au centre de la sphère O et il semble difficile de calculer le champ dépolarisant dans tout l'espace. Pour réaliser quand même cela, nous devons "ruser" et revenir à la définition du vecteur polarisation.

Une sphère uniformément polarisée avec comme vecteur polarisation \vec{P} est constituée d'un nombre n de dipôles identiques par unité de volume. Chacun des ces dipôles peut être modélisé par deux charges $-q$ et $+q$ distantes vectoriellement de $\vec{a} = a\vec{u}_z$ (avec $a \ll R$) de sorte que chaque dipôle a pour moment dipolaire $\vec{p} = q\vec{a}$. Le moment dipolaire total est la somme de tous ces moments dipolaires : $\vec{p}_{\text{tot}} = nV\vec{p}$. Le vecteur polarisation s'exprime alors facilement par :

$$\vec{P} = \frac{\vec{p}_{\text{tot}}}{V} = n\vec{p} = nq\vec{a} \quad (1.4)$$

Étant donné ce modèle microscopique élémentaire de la sphère uniformément polarisée, on voit que la distribution surfacique de charge σ est équivalente à la somme d'une sphère de densité volumique de charge $-nq$ centrée en N et d'une sphère de densité volumique de charge $+nq$ centrée en P avec $\overrightarrow{NP} = a\vec{u}_z$ (voir figure 1.3).

Or, le champ électrostatique créé par une sphère de centre O uniformément chargée en volume s'exprime aisément grâce au théorème de Gauss (en notant ρ la densité volumique de charge) :

$$\vec{E} = \begin{cases} \frac{\rho}{3\epsilon_0} \overrightarrow{OM} & \text{si } |\overrightarrow{OM}| \leq R \\ \frac{\rho R^3}{3\epsilon_0} \frac{\overrightarrow{OM}}{OM^3} & \text{si } |\overrightarrow{OM}| > R \end{cases} \quad (1.5)$$

On peut alors exprimer le champ dépolarisant en un point M intérieur à la sphère (indice "in") grâce au théorème de superposition :

$$\overrightarrow{E}_{\text{dep}}(M)_{\text{in}} = \frac{-nq\overrightarrow{NM}}{3\epsilon_0} + \frac{nq\overrightarrow{PM}}{3\epsilon_0} = -\frac{nq}{3\epsilon_0} \overrightarrow{NP} \quad (1.6)$$

Comme $nq\overline{N\vec{P}} = \overline{\vec{P}}$, on a donc :

$$\overrightarrow{E_{\text{dep}}}(M)_{\text{in}} = -\frac{\overline{\vec{P}}}{3\epsilon_0} \quad (1.7)$$

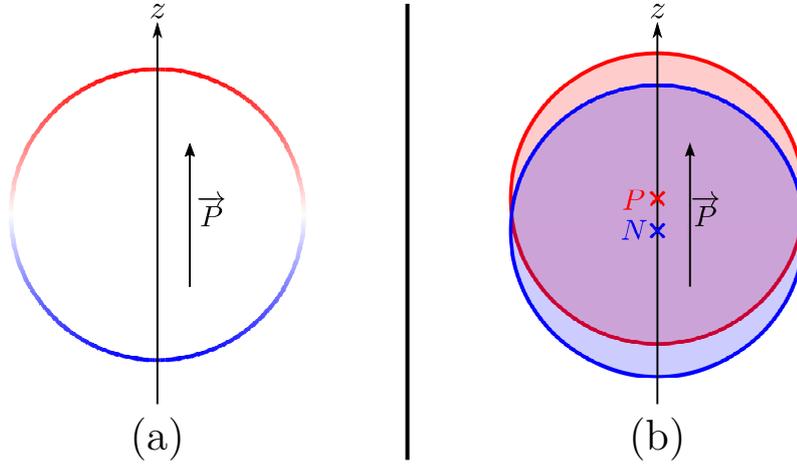


FIGURE 1.3 – Équivalence entre une densité surfacique de charge $\sigma = P \cos \theta$ (a) et la somme de deux densités volumiques de charge $-nq$ et $+nq$ respectivement centrées en N et en P (b). La distance entre les deux sphères uniformément chargées est de $a = \frac{P}{nq}$. La distance a entre les deux sphères est exagérée sur ce schéma pour plus de lisibilité. La couleur rouge représente les charges positives tandis que le bleu représente les charges négatives.

Champ dépolarisant à l'extérieur de la sphère

Pour le champ dépolarisant à l'extérieur (indice "out") de la sphère le théorème de superposition est plus compliqué à appliquer :

$$\overrightarrow{E_{\text{dep}}}(M)_{\text{out}} = -\frac{nqR^3}{3\epsilon_0} \frac{\overline{N\vec{M}}}{NM^3} + \frac{nqR^3}{3\epsilon_0} \frac{\overline{P\vec{M}}}{PM^3} = \frac{nqR^3}{3\epsilon_0} \left[\frac{\overline{P\vec{M}}}{PM^3} - \frac{\overline{N\vec{M}}}{NM^3} \right] \quad (1.8)$$

Nous allons montrer que ce champ est un champ dipolaire. Pour cela nous devons faire des développements limités à l'ordre 1. Pour une fonction prenant un vecteur : $g : \vec{r} \rightarrow g(\vec{r})$ ($\mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$), la formule de Taylor à l'ordre 1 est similaire à la formule usuelle¹ en remplaçant la dérivée par le gradient au point considéré :

$$g(\vec{r}) \simeq g(\vec{r}_0) + \overrightarrow{\text{Grad}} g(\vec{r}_0) \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0) \quad \text{si } \vec{r} \simeq \vec{r}_0 \quad (1.9)$$

1. Pour une fonction scalaire $f : x \rightarrow f(x)$ ($\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$), la formule de Taylor à l'ordre 1 s'écrit $f(x) \simeq f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0)$ si $x \simeq x_0$.

Nous souhaitons appliquer la formule de Taylor à la fonction suivante :

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{|\vec{r}|^3} \quad (1.10)$$

Dont le gradient s'exprime facilement :

$$\overrightarrow{\text{Grad}} \frac{1}{|\vec{r}|^3} = -\frac{3\vec{r}}{|\vec{r}|^5} \quad (1.11)$$

Nous en déduisons donc les deux développements limités à l'ordre 1 de $\frac{1}{PM^3}$ et $\frac{1}{NM^3}$ apparaissant dans la formule (1.8) (via un développement de Taylor avec $\vec{r} = \overrightarrow{PM}$ ou \overrightarrow{NM} et $\vec{r}_0 = \overrightarrow{OM}$) :

$$\begin{cases} \frac{1}{PM^3} = \frac{1}{OM^3} - \frac{3\overrightarrow{OM}}{OM^5} \cdot (\overrightarrow{PM} - \overrightarrow{OM}) = \frac{1}{OM^3} - \frac{3\overrightarrow{OM} \cdot \overrightarrow{PO}}{OM^5} \\ \frac{1}{NM^3} = \frac{1}{OM^3} - \frac{3\overrightarrow{OM}}{OM^5} \cdot (\overrightarrow{NM} - \overrightarrow{OM}) = \frac{1}{OM^3} - \frac{3\overrightarrow{OM} \cdot \overrightarrow{NO}}{OM^5} \end{cases} \quad (1.12)$$

En posant $OM = r$ la distance entre M et O le centre de la sphère et en utilisant (1.12) dans (1.8) on obtient :

$$\overrightarrow{E}_{\text{dep}}(M)_{\text{out}} = \frac{nqR^3}{3\epsilon_0} \left[-\frac{1}{r^3} \overrightarrow{NP} + \frac{3}{r^5} (\overrightarrow{NM}(\overrightarrow{OM} \cdot \overrightarrow{NO}) - \overrightarrow{PM}(\overrightarrow{OM} \cdot \overrightarrow{PO})) \right] \quad (1.13)$$

Par ailleurs en supposant $a \ll R$, on a :

$$\overrightarrow{NM}(\overrightarrow{OM} \cdot \overrightarrow{NO}) - \overrightarrow{PM}(\overrightarrow{OM} \cdot \overrightarrow{PO}) \simeq \overrightarrow{OM}(\overrightarrow{OM} \cdot \overrightarrow{NP}) \quad (1.14)$$

Enfin en utilisant $nq\overrightarrow{NP} = \overrightarrow{P}$ et comme $\frac{\overrightarrow{OM}}{r} = \vec{u}_r$ on en déduit :

$$\overrightarrow{E}_{\text{dep}}(M)_{\text{out}} = \frac{R^3}{3\epsilon_0 r^3} [3\vec{u}_r (\vec{u}_r \cdot \overrightarrow{P}) - \overrightarrow{P}] \quad (1.15)$$

1.1.2.3 La sphère = un dipôle macroscopique au centre de la sphère

Le champ dépolarisant à l'extérieur de la sphère déterminé en (1.15) fait donc fortement penser à un champ dipolaire électrostatique créé par un dipôle unique $\overrightarrow{p}_{\text{sphère}}$. En effet on rappelle l'expression à grande distance du champ électrostatique créé par un dipôle $\overrightarrow{p}_{\text{sphère}}$:

$$\overrightarrow{E}_{\text{dipolaire}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [3\vec{u}_r (\vec{u}_r \cdot \overrightarrow{p}_{\text{sphère}}) - \overrightarrow{p}_{\text{sphère}}] \quad (1.16)$$

En identifiant les formules (1.15) et (1.16) on remarque que du point de vue de l'extérieur, la sphère se comporte exactement comme un unique dipôle $\overrightarrow{p}_{\text{sphère}}$ centré en O et tel que :

$$\overrightarrow{p}_{\text{sphère}} = \frac{4}{3}\pi R^3 \overrightarrow{P} \quad (1.17)$$

De plus comme $\vec{P} = n\vec{p}$, on voit que l'unique dipôle $\overrightarrow{p_{\text{sphère}}}$ représentant la sphère du point de vue de l'extérieur est égale à la somme de tous les dipôles atomiques $\vec{p} : \overrightarrow{p_{\text{sphère}}} = n\frac{4}{3}\pi R^3\vec{p} = N\vec{p}$ (N est le nombre total de dipôles dans la sphère). On a donc égalité entre le moment dipolaire total \vec{p}_{tot} introduit par l'équation (1.4) et le dipôle que représente la sphère $\overrightarrow{p_{\text{sphère}}}$.

Cela n'avait rien d'évident. Ce résultat est lié à la symétrie sphérique et ne se généralise pas à d'autres géométries.

Bilan :

On a démontré que le champ dépolarisant créé par une sphère uniformément polarisée est uniforme à l'intérieur de la sphère et vaut $\overrightarrow{E_{\text{dep}}}(M)_{\text{in}} = -\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$. Tandis qu'à l'extérieur de la sphère, le champ dépolarisant $\overrightarrow{E_{\text{dep}}}(M)_{\text{out}}$ est celui d'un unique dipôle électrostatique $\overrightarrow{p_{\text{sphère}}}$ relié à la polarisation par $\overrightarrow{p_{\text{sphère}}} = \frac{4}{3}\pi R^3\vec{P}$.

1.1.2.4 Champ total et polarisabilité statique de la sphère

D'après la partie précédente 1.1.2.3, la sphère diélectrique étant assimilable à un unique dipôle, nous souhaitons pouvoir exprimer sa polarisabilité statique $\alpha_{\text{sphère}}(\omega = 0)$. La définition de la polarisabilité de la sphère à partir de $\overrightarrow{p_{\text{sphère}}}$ et du champ excitateur $\overrightarrow{E_{\text{inc}}}$ est la suivante :

$$\overrightarrow{p_{\text{sphère}}} = \alpha_{\text{sphère}}(\omega = 0)\overrightarrow{E_{\text{inc}}} \quad (1.18)$$

Nous souhaitons avoir une expression de $\alpha_{\text{sphère}}(\omega = 0)$ en fonction d'une grandeur macroscopique mesurable comme la susceptibilité diélectrique χ_e ou la permittivité diélectrique ϵ_r . Ces deux grandeurs sont définies par rapport au champ total $\overrightarrow{E_{\text{tot}}}$. Ce dernier est la somme du champ incident $\overrightarrow{E_{\text{inc}}}$ et du champ dépolarisant $\overrightarrow{E_{\text{dep}}}$. La définition de la susceptibilité et de la permittivité diélectrique prend alors la forme suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0\chi_e\overrightarrow{E_{\text{tot}}} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\overrightarrow{E_{\text{tot}}} \quad \text{avec} \quad \overrightarrow{E_{\text{tot}}} = \overrightarrow{E_{\text{inc}}} + \overrightarrow{E_{\text{dep}}} \quad (1.19)$$

Avec χ_e et ϵ_r qui sont des scalaires dès lors que le milieu est isotrope (ce que nous supposons ici d'après 1.1.2.1). D'après (1.7) et (1.19) nous pouvons exprimer le champ total à l'intérieur de la sphère $\overrightarrow{E_{\text{tot}}}$ de deux manières :

$$\overrightarrow{E_{\text{tot}}} = \overrightarrow{E_{\text{inc}}} - \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \frac{\vec{P}}{\epsilon_0\chi_e} \quad (1.20)$$

D'où l'on déduit l'expression de la polarisation \vec{P} :

$$\vec{P} = \epsilon_0\frac{3\chi_e}{3 + \chi_e}\overrightarrow{E_{\text{inc}}} \quad (1.21)$$

D'après (1.17) et (1.21) on en déduit le dipôle représentant la sphère $\overrightarrow{p_{\text{sphère}}}$ en fonction du champ extérieur :

$$\overrightarrow{p_{\text{sphère}}} = \frac{4}{3}\pi R^3 \overrightarrow{P} = 4\pi R^3 \epsilon_0 \frac{\chi_e}{3 + \chi_e} \overrightarrow{E_{\text{inc}}} = 4\pi R^3 \epsilon_0 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \overrightarrow{E_{\text{inc}}} \quad (1.22)$$

On en déduit en identifiant avec (1.18), la polarisabilité statique de la sphère :

$$\alpha_{\text{sphère}}(\omega = 0) = 4\pi R^3 \epsilon_0 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \quad (1.23)$$

En reportant (1.21) dans (1.20) on trouve aussi le champ total à l'intérieur de la sphère. Le champ total à l'extérieur de la sphère se détermine en égalisant (1.15) et (1.16) :

$$\begin{cases} \overrightarrow{E_{\text{tot},\text{in}}} &= \frac{3}{\epsilon_r + 2} \overrightarrow{E_{\text{inc}}} \\ \overrightarrow{E_{\text{tot},\text{out}}} &= \overrightarrow{E_{\text{inc}}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [3\overrightarrow{u_r} (\overrightarrow{u_r} \cdot \overrightarrow{p_{\text{sphère}}}) - \overrightarrow{p_{\text{sphère}}}] \end{cases} \quad (1.24)$$

La permittivité diélectrique apparaissant dans les formules ci-dessus est la permittivité statique : $\epsilon_r = \epsilon_r(\omega = 0)$. Dans le cas où le milieu environnant n'est pas le vide mais un milieu non absorbant de permittivité diélectrique ϵ_m , il est possible de reprendre la démarche précédente pour trouver les deux résultats qui remplacent (1.23) et (1.24) :

$$\alpha_{\text{sphère}}(\omega = 0) = 4\pi R^3 \epsilon_0 \epsilon_m \frac{\epsilon_r - \epsilon_m}{\epsilon_r + 2\epsilon_m} \quad (1.25)$$

$$\begin{cases} \overrightarrow{E_{\text{tot},\text{in}}} &= \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_r + 2\epsilon_m} \overrightarrow{E_{\text{inc}}} \\ \overrightarrow{E_{\text{tot},\text{out}}} &= \overrightarrow{E_{\text{inc}}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_m r^3} [3\overrightarrow{u_r} (\overrightarrow{u_r} \cdot \overrightarrow{p_{\text{sphère}}}) - \overrightarrow{p_{\text{sphère}}}] \end{cases} \quad (1.26)$$

Nous ne nous intéresserons pas dans la suite au cas où le milieu environnant n'est pas le vide ; on rappelle que de toute manière, les formules démontrées dans le vide se transposent facilement au cas d'un milieu de permittivité diélectrique ϵ_m .

Ces formules ont été démontrées en déterminant l'expression du champ dépolarisant. La "ruse" consistant à assimiler la densité surfacique de charges à la somme de deux densités volumiques de charges permet de ne pas faire appel à résolution de l'équation de Laplace en coordonnées sphériques qui est en général invoquée dans les livres [172, 177, 178] (résolution qui n'en reste pas moins très élégante). Les résultats obtenus par les deux méthodes sont identiques.

1.1.3 Diffusion par une petite sphère : la théorie de Rayleigh-Debye

1.1.3.1 Introduction

Le cadre

On considère la même sphère de diamètre $2R$ que dans la section 1.1.2. Elle est

toujours placée dans le vide mais est cette fois excitée par une onde plane progressive harmonique polarisée rectilignement de la forme $\vec{E}_{\text{inc}}(x, t) = E_0 e^{i(kx - \omega t)} \vec{u}_z$ (champ incident).

Hypothèses

L'hypothèse importante de la théorie de Rayleigh-Debye est de supposer que la sphère est très petite devant la longueur d'onde du champ incident. On a donc $2R \ll \lambda$ (où λ est la longueur d'onde dans la sphère) comme représenté schématiquement figure 1.4(a). Dans le domaine du visible $\lambda \sim 400$ nm, donc cette hypothèse est bien vérifiée pour des sphères de rayon $R \ll 200$ nm.

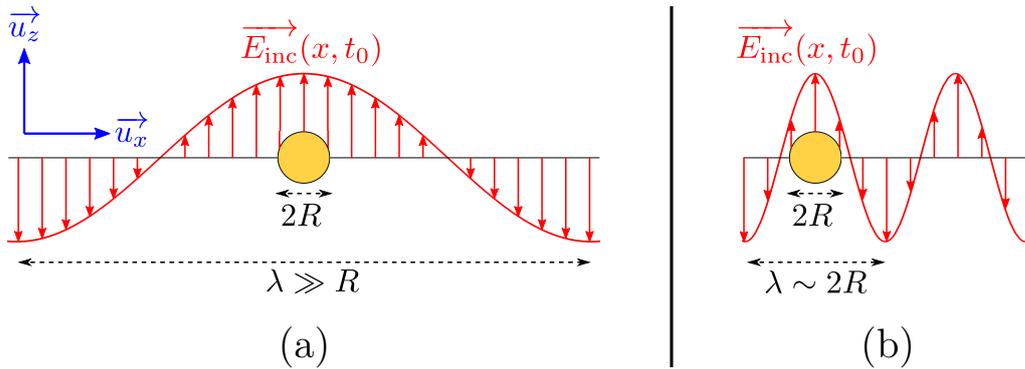


FIGURE 1.4 – Sur les particules très petites devant la longueur d'onde, le champ est environ uniforme à un instant t_0 (a). Sur des particules d'une taille comparable à la longueur d'onde, le champ n'est pas uniforme à un instant t_0 (b). Le disque jaune représente une sphère de rayon R dans le plan (x, z) .

Dans cette hypothèse on peut ré-écrire le champ extérieur que voit la sphère sous la forme suivante (on prend le centre de la sphère comme origine des x) :

$$\vec{E}_{\text{inc}}(x, t) = E_0 e^{i(kx - \omega t)} \vec{u}_z \simeq E_0 e^{-i\omega t} \vec{u}_z = \vec{E}_{\text{inc}}(t) \quad (1.27)$$

Cette hypothèse est appelée l'approximation quasi-statique (notée AQS dans la suite) puisque dans ce cadre il n'y a pas d'effet de propagation du champ. Les nanoparticules ne voient pas les variations spatiales du champ et voient donc un champ uniforme (par contre elles voient les variations temporelles en $e^{-i\omega t}$).

L'autre hypothèse de la théorie de Rayleigh-Debye est de ne considérer que l'effet du champ électrique. L'effet du champ magnétique est négligé car le milieu est non magnétique et car l'amplitude du champ magnétique dans le vide est $\frac{|\vec{E}|}{c}$ (de sorte que la force magnétique de Lorentz est négligeable devant la force électrique de Lorentz pour des particules chargées non relativistes).

Dans le cadre de ces deux hypothèses, nous sommes ramenés au problème électrostatique d'une sphère diélectrique homogène, linéaire et isotrope dans un champ

électrostatique homogène. On va donc pouvoir reprendre les résultats établis en électrostatique section 1.1.2 ; pour prendre en compte les variations temporelles en $e^{-i\omega t}$ du champ incident on multipliera les résultats de l'électrostatique par $e^{-i\omega t}$ pour l'expression des champs.

Schéma et notations

Le schéma de la section 1.1.2 figure 1.2 est toujours valable mais à un instant t_0 . La différence conceptuelle est que le schéma évolue au cours du temps puisque toutes les grandeurs vectorielles : \vec{E}_{inc} , \vec{E}_{dep} et \vec{P} oscillent harmoniquement en $e^{-i\omega t}$ (i.e. elles oscillent de manière sinusoïdale à la pulsation ω).

1.1.3.2 Champ diffusé

En reprenant la dépendance temporelle harmonique du champs extérieur $\vec{E}_{\text{inc}}(t) = E_0 e^{-i\omega t} \vec{u}_z$, et d'après l'expression de la polarisabilité de la sphère établie précédemment, on trouve l'expression du dipôle oscillant (équation 1.18 passée en dynamique) :

$$\vec{p}_{\text{sphère}}(t) = \alpha_{\text{sphère}}(\omega) \vec{E}_{\text{inc}}(t) = \alpha_{\text{sphère}}(\omega) E_0 e^{-i\omega t} \vec{u}_z \quad (1.28)$$

Avec la polarisabilité dynamique qui dans le cadre de l'AQS s'obtient à partir de la polarisabilité statique $\alpha_{\text{sphère}}(\omega = 0)$ (1.23) en remplaçant les grandeurs statiques comme $\epsilon_r(\omega = 0)$ par leurs grandeurs dynamiques $\epsilon_r(\omega)$:

$$\alpha_{\text{sphère}}(\omega) = 4\pi R^3 \epsilon_0 \frac{\epsilon_r(\omega) - 1}{\epsilon_r(\omega) + 2} \quad (1.29)$$

Le lecteur ayant conscience de la différence entre grandeur statique et dynamique nous omettons temporairement la notation $\alpha_{\text{sphère}}(\omega)$ et la notons $\alpha_{\text{sphère}}$.

Conformément à l'explication qualitative donnée section 1.1.1, le dipôle oscillant induit par l'onde plane harmonique va émettre par rayonnement dans tout l'espace. Ce dipôle oscillant est la source du champ électromagnétique diffusé $\vec{E}_{\text{dif}}(t) = \vec{E}_{\text{dif}} e^{-i\omega t}$ et $\vec{B}_{\text{dif}}(t) = \vec{B}_{\text{dif}} e^{-i\omega t}$ qui prend la forme générale suivante [172] :

$$\vec{E}_{\text{dif}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ k^2 (\vec{u}_r \wedge \vec{p}_{\text{sphère}}) \wedge \vec{u}_r \frac{e^{ikr}}{r} + \left[3\vec{u}_r (\vec{u}_r \cdot \vec{p}_{\text{sphère}}) \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{ikr} \right] \right\} \quad (1.30)$$

$$\vec{B}_{\text{dif}} = \frac{\mu_0}{4\pi} ck^2 (\vec{u}_r \wedge \vec{p}_{\text{sphère}}) \frac{e^{ikr}}{r} \left(1 + \frac{i}{kr} \right) \quad (1.31)$$

Champ proche

En champ proche ($kr \ll 1$), on retrouve l'expression du champ dépolarisant à l'extérieur de la sphère :

$$\vec{E}_{\text{dif}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [3\vec{u}_r (\vec{u}_r \cdot \vec{p}_{\text{sphère}}) - \vec{p}_{\text{sphère}}] \quad (1.32)$$

Ainsi que le champ magnétique associé qui est bien nul en régime statique ($\omega = 0$) :

$$\vec{B}_{\text{dif}} = \mu_0 \frac{i\omega}{4\pi} (\vec{u}_r \wedge \vec{p}_{\text{sphère}}) \frac{1}{r^2} \quad (1.33)$$

Champ lointain

Ce que l'on va pouvoir détecter expérimentalement proviendra uniquement du champ lointain ($kr \gg 1$). Dans cette zone le champ prend la forme suivante :

$$\vec{E}_{\text{dif}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} k^2 (\vec{u}_r \wedge \vec{p}_{\text{sphère}}) \wedge \vec{u}_r \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1.34)$$

$$\vec{B}_{\text{dif}} = \frac{\mu_0}{4\pi} ck^2 (\vec{u}_r \wedge \vec{p}_{\text{sphère}}) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1.35)$$

Ce champ a la structure d'une onde sphérique multipliée par $\sin \theta$ (terme corrigeant l'amplitude de l'onde sphérique en fonction l'angle θ). Ce terme $\sin \theta$ traduit l'anisotropie du champ diffusé. De plus ce champ diffusé possède localement la structure d'une onde plane puisque $\vec{B}_{\text{dif}} = \frac{\vec{u}_r \wedge \vec{E}_{\text{dif}}}{c}$ et l'on a donc $(\vec{u}_r, \vec{E}_{\text{dif}}, \vec{B}_{\text{dif}})$ qui forment un trièdre orthogonal direct.

1.1.3.3 Sections efficaces : définitions

Le champ total est la somme des champs incident et diffusé :

$$\begin{cases} \vec{E}_{\text{tot}} = \vec{E}_{\text{inc}} + \vec{E}_{\text{dif}} \\ \vec{B}_{\text{tot}} = \vec{B}_{\text{inc}} + \vec{B}_{\text{dif}} \end{cases} \quad (1.36)$$

On en déduit le vecteur de Poynting de ce champ $\vec{\Pi}$ que l'on peut décomposer en trois vecteurs de Poynting $\vec{\Pi}_{\text{inc}}$ (vecteur de Poynting incident), $\vec{\Pi}_{\text{dif}}$ (vecteur de Poynting diffusé) et $\vec{\Pi}_{\text{ext}}$ (vecteur de Poynting dû à l'interaction entre le champ diffusé et champ incident ; on l'appelle le vecteur de Poynting d'extinction) :

$$\vec{\Pi} = \frac{\vec{E}_{\text{tot}} \wedge \vec{B}_{\text{tot}}}{\mu_0} = \vec{\Pi}_{\text{inc}} + \vec{\Pi}_{\text{dif}} + \vec{\Pi}_{\text{ext}} \quad (1.37)$$

Avec :

$$\begin{cases} \vec{\Pi}_{\text{inc}} = \frac{\vec{E}_{\text{inc}} \wedge \vec{B}_{\text{inc}}}{\mu_0} \\ \vec{\Pi}_{\text{dif}} = \frac{\vec{E}_{\text{dif}} \wedge \vec{B}_{\text{dif}}}{\mu_0} \\ \vec{\Pi}_{\text{ext}} = \frac{\vec{E}_{\text{inc}} \wedge \vec{B}_{\text{dif}}}{\mu_0} + \frac{\vec{E}_{\text{dif}} \wedge \vec{B}_{\text{inc}}}{\mu_0} \end{cases} \quad (1.38)$$

L'extinction apparait donc comme la contribution des termes croisés incidents et diffusés.

Nous passons (1.37) en valeur moyenne temporelle car c'est ce que tous les détecteurs voient aux fréquences optiques :

$$\langle \vec{\Pi} \rangle = \langle \vec{\Pi}_{\text{inc}} \rangle + \langle \vec{\Pi}_{\text{dif}} \rangle + \langle \vec{\Pi}_{\text{ext}} \rangle \quad (1.39)$$

Nous considérons maintenant une sphère imaginaire avec la sphère diélectrique en son centre. La sphère imaginaire est prise suffisamment grande pour que l'on puisse utiliser les expressions en champ lointain de \vec{E}_{dif} et \vec{B}_{dif} . Nous faisons un bilan de puissance sur cette sphère imaginaire :

$$\iint \langle \vec{\Pi} \rangle \cdot d\vec{S}_{\text{in}} = \iint \langle \vec{\Pi}_{\text{inc}} \rangle \cdot d\vec{S}_{\text{in}} - \iint \langle \vec{\Pi}_{\text{dif}} \rangle \cdot d\vec{S}_{\text{out}} + \iint \langle \vec{\Pi}_{\text{ext}} \rangle \cdot d\vec{S}_{\text{in}} \quad (1.40)$$

Où $d\vec{S}_{\text{out}}$ et $d\vec{S}_{\text{in}} = -d\vec{S}_{\text{out}}$ sont respectivement les vecteurs surfaces sortant et rentrant de la sphère (ils sont perpendiculaires localement à la surface).

Nous pouvons alors interpréter la relation précédente de la manière suivante [14] :

$$P_{\text{abs}} = P_{\text{inc}} - P_{\text{dif}} + P_{\text{ext}} \quad (1.41)$$

Avec chacun des termes qui s'interprète comme ceci :

- P_{abs} est la puissance absorbée. On a $P_{\text{abs}} > 0$ sauf cas très particulier d'un milieu avec création d'énergie à l'intérieur de la sphère imaginaire (ce qui ne nous intéresse pas ici).
- P_{inc} est la puissance incidente rentrant dans la sphère. Dans le cas d'une onde plane incidente (vecteur de Poynting moyen $\langle \vec{\Pi}_{\text{inc}} \rangle = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2 \vec{u}_x$) et dans un milieu non absorbant (l'air par exemple) elle est nulle par symétrie :

$$P_{\text{inc}} = \frac{1}{2} c \epsilon_0 E_0^2 \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \vec{u}_x \cdot (-r^2 \sin \theta d\theta d\varphi) \vec{u}_r = 0 \quad (1.42)$$

- P_{dif} est la puissance diffusée sortante de la sphère. Elle est positive puisque $\vec{\Pi}_{\text{dif}}$ est sortant. Nous la calculons ci dessous.
- P_{ext} est la puissance d'extinction. Elle est forcément positive et plus grande que P_{dif} puisque $P_{\text{abs}} > 0$.

Ainsi on a la relation suivante entre la puissance d'extinction et les puissances absorbée et diffusée :

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{abs}} + P_{\text{dif}} \quad (1.43)$$

En divisant cette relation (en W) par la puissance moyenne transportée par unité de surface par l'onde plane : $|\langle \vec{\Pi}_{\text{inc}} \rangle|$ (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) on fait apparaître les sections efficaces d'extinction σ_{ext} , d'absorption σ_{abs} et de diffusion σ_{dif} (en m^2) qui sont alors reliées par :

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{dif}} \quad (1.44)$$

Avec :

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{P_{\text{abs}}}{|\langle \vec{\Pi}_{\text{inc}} \rangle|} = \frac{\iint \langle \vec{\Pi} \rangle \cdot d\vec{S}_{\text{in}}}{|\langle \vec{\Pi}_{\text{inc}} \rangle|} \quad (1.45)$$

Et :

$$\sigma_{\text{dif}} = \frac{P_{\text{dif}}}{|\langle \vec{\Pi}_{\text{inc}} \rangle|} = \frac{\iint \langle \vec{\Pi}_{\text{dif}} \rangle \cdot d\vec{S}_{\text{out}}}{|\langle \vec{\Pi}_{\text{inc}} \rangle|} \quad (1.46)$$

Les équations (1.43) et (1.44) traduisent la conservation de l'énergie dans le processus de diffusion. En l'état, seule la section efficace de diffusion σ_{dif} est calculable facilement via (1.46) (voir 1.1.3.4). Pour calculer les sections efficaces d'extinction et d'absorption nous devons réinterpréter (1.43) grâce aux équations de Maxwell.

1.1.3.4 Sections efficaces : calculs

Théorème de Poynting

Nous commençons par démontrer le théorème de Poynting pour le champ diffusé. Pour cela on utilise la formule d'analyse vectorielle $\text{div}(\vec{A} \wedge \vec{B}) = \vec{B} \cdot \text{rot} \vec{A} - \vec{A} \cdot \text{rot} \vec{B}$ qui donne avec le vecteur de Poynting diffusé $\vec{\Pi}_{\text{dif}}$:

$$\text{div} \vec{\Pi}_{\text{dif}} = \text{div} \left(\frac{\vec{E}_{\text{dif}} \wedge \vec{B}_{\text{dif}}}{\mu_0} \right) = \frac{1}{\mu_0} \{ \vec{B}_{\text{dif}} \cdot \text{rot} \vec{E}_{\text{dif}} - \vec{E}_{\text{dif}} \cdot \text{rot} \vec{B}_{\text{dif}} \} \quad (1.47)$$

Or les équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère pour le champ diffusé s'écrivent :

$$\begin{cases} \text{rot} \vec{E}_{\text{dif}} = -\frac{\partial \vec{B}_{\text{dif}}}{\partial t} \\ \text{rot} \vec{B}_{\text{dif}} = \mu_0 \vec{j}_{\text{dif}} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}_{\text{dif}}}{\partial t} \end{cases} \quad (1.48)$$

Avec \vec{j}_{dif} la densité de courant source du champ diffusé qui est liée à la polarisation par :

$$\vec{j}_{\text{dif}} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = -i\omega \vec{P} \quad (1.49)$$

En mettant (1.48) et (1.49) dans (1.47) on obtient alors :

$$\text{div} \left(\frac{\vec{E}_{\text{dif}} \wedge \vec{B}_{\text{dif}}}{\mu_0} \right) = -\frac{\partial \left(\frac{B_{\text{dif}}^2}{2\mu_0} + \frac{\epsilon_0 E_{\text{dif}}^2}{2} \right)}{\partial t} + i\omega \vec{P} \cdot \vec{E}_{\text{dif}} \quad (1.50)$$

En passant (1.50) en valeur moyenne sur une période (et sachant que $\langle \frac{\partial f}{\partial t} \rangle_T = 0$ si f est T périodique) on obtient donc :

$$\text{div} \left\{ \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} (\vec{E}_{\text{dif}} \wedge \vec{B}_{\text{dif}}^*) \right\} = \frac{1}{2} \text{Re} (i\omega \vec{P} \cdot \vec{E}_{\text{dif}}^*) = -\frac{\omega}{2} \text{Im} (\vec{P} \cdot \vec{E}_{\text{dif}}^*) \quad (1.51)$$

Où * représente le complexe conjugué, Re la partie réelle et Im la partie imaginaire. Enfin en remplaçant dans le terme de droite \vec{E}_{dif}^* par $\vec{E}_{\text{tot}}^* - \vec{E}_{\text{inc}}^*$ on en déduit la

forme locale du bilan de puissance :

$$\frac{\omega}{2} \text{Im} \left(\vec{P} \cdot \vec{E}_{\text{inc}}^* \right) = \frac{\omega}{2} \text{Im} \left(\vec{P} \cdot \vec{E}_{\text{tot}}^* \right) + \text{div} \left\{ \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \left(\vec{E}_{\text{dif}} \wedge \vec{B}_{\text{dif}}^* \right) \right\} \quad (1.52)$$

Afin de faire le lien avec le bilan de puissance intégral établi équation (1.43), il nous reste à intégrer (1.52) sur la sphère imaginaire de la section précédente (1.1.3.3).

$$\begin{aligned} \int_V \frac{\omega}{2} \text{Im} \left(\vec{P} \cdot \vec{E}_{\text{inc}}^* \right) dV &= \int_V \frac{\omega}{2} \text{Im} \left(\vec{P} \cdot \vec{E}_{\text{tot}}^* \right) dV + \int_V \text{div} \left\{ \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \left(\vec{E}_{\text{dif}} \wedge \vec{B}_{\text{dif}}^* \right) \right\} dV \\ &= \int_V \frac{\omega}{2} \text{Im} \left(\vec{P} \cdot \vec{E}_{\text{tot}}^* \right) dV + \iint_S \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \left(\vec{E}_{\text{dif}} \wedge \vec{B}_{\text{dif}}^* \right) \cdot d\vec{S}_{\text{out}} \end{aligned} \quad (1.53)$$

Où nous avons utilisé le théorème de Green-Ostrogradski pour passer de l'intégrale sur le volume V à l'intégrale sur la surface fermée S . En identifiant (1.53) avec (1.43) on en déduit :

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{abs}} + P_{\text{dif}} \quad (1.54)$$

Avec de nouvelles expressions pour P_{abs} et P_{ext} :

$$P_{\text{ext}} = \int_V \frac{\omega}{2} \text{Im} \left(\vec{P} \cdot \vec{E}_{\text{inc}}^* \right) dV \quad (1.55)$$

$$P_{\text{abs}} = \int_V \frac{\omega}{2} \text{Im} \left(\vec{P} \cdot \vec{E}_{\text{tot}}^* \right) dV \quad (1.56)$$

$$P_{\text{dif}} = \iint \langle \vec{\Pi}_{\text{dif}} \rangle \cdot d\vec{S}_{\text{out}} \quad (1.57)$$

On peut maintenant calculer chacune de ces sections efficaces.

Section efficace de diffusion

On commence par calculer la puissance diffusée totale en champ lointain :

$$P_{\text{dif}} = \iint \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \left(\vec{E}_{\text{dif}} \wedge \vec{B}_{\text{dif}}^* \right) \cdot (r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \vec{u}_r) \quad (1.58)$$

Avec les expressions (1.34) et (1.35) du champ lointain et en manipulant la formule du double produit vectoriel $\vec{a} \wedge (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - (\vec{b} \cdot \vec{a})\vec{c}$ on trouve :

$$\langle \vec{\Pi}_{\text{dif}} \rangle = \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \left(\vec{E}_{\text{dif}} \wedge \vec{B}_{\text{dif}}^* \right) = \frac{c}{2(4\pi)^2 \epsilon_0} \frac{k^4}{r^2} |\vec{p}_{\text{sphère}}|^2 (1 - \cos^2 \theta) \vec{u}_r \quad (1.59)$$

Et on en déduit la puissance diffusée :

$$\begin{aligned} P_{\text{dif}} &= \frac{c}{2(4\pi)^2 \epsilon_0} k^4 |\vec{p}_{\text{sphère}}|^2 \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} (1 - \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta d\varphi \\ P_{\text{dif}} &= \frac{c}{2(4\pi)^2 \epsilon_0} k^4 |\vec{p}_{\text{sphère}}|^2 \times 2\pi \times \frac{4}{3} \\ P_{\text{dif}} &= \frac{ck^4}{12\pi \epsilon_0} |\vec{p}_{\text{sphère}}|^2 = \frac{ck^4}{12\pi \epsilon_0} |\alpha_{\text{sphère}}|^2 |\vec{E}_0|^2 \end{aligned} \quad (1.60)$$

On en déduit alors la section efficace de diffusion en divisant par la puissance surfacique moyenne transportée par l'onde plane incidente $|\langle \vec{\Pi}_{\text{inc}} \rangle| = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |\vec{E}_0|^2$:

$$\sigma_{\text{dif}} = \frac{P_{\text{dif}}}{\frac{1}{2} c \epsilon_0 |\vec{E}_0|^2} = \frac{k^4 |\alpha_{\text{sphère}}|^2}{6\pi \epsilon_0^2} \quad (1.61)$$

Que l'on peut écrire en introduisant $\epsilon_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ sous la forme :

$$\sigma_{\text{dif}} = \frac{8\pi}{3} R^6 k^4 \left| \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right|^2 \quad (1.62)$$

Section efficace d'extinction

On souhaite calculer la puissance d'extinction grâce à (1.55). Sachant que l'on connaît le vecteur polarisation dans la sphère d'après (1.21) :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \frac{3\chi_e}{3 + \chi_e} \vec{E}_{\text{inc}} = 3\epsilon_0 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \vec{E}_{\text{inc}} \quad (1.63)$$

On peut alors exprimer la puissance d'extinction :

$$\begin{aligned} P_{\text{ext}} &= \int_V \frac{\omega}{2} \text{Im}(\vec{P} \cdot \vec{E}_{\text{inc}}^*) dV \\ P_{\text{ext}} &= \int_{\text{sphère}} \frac{\omega}{2} \text{Im} \left(3\epsilon_0 \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} |\vec{E}_0|^2 \right) dV \\ P_{\text{ext}} &= \frac{\omega}{2} 4\pi R^3 \epsilon_0 \text{Im} \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right) |\vec{E}_0|^2 = \frac{\omega}{2} \text{Im}(\alpha_{\text{sphère}}) |\vec{E}_0|^2 \end{aligned} \quad (1.64)$$

Car $\vec{P} = \vec{0}$ en dehors de la sphère de rayon R . On en déduit alors la section efficace d'extinction :

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{abs}}}{\frac{1}{2} c \epsilon_0 |\vec{E}_0|^2} = \frac{\omega}{c} \frac{\text{Im}(\alpha_{\text{sphère}})}{\epsilon_0} = k \frac{\text{Im}(\alpha_{\text{sphère}})}{\epsilon_0} \quad (1.65)$$

Que l'on peut écrire en introduisant $\epsilon_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ sous la forme :

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = 12\pi R^3 k \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2]^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (1.66)$$

Section efficace d'absorption

La section efficace d'absorption s'obtient grâce aux sections efficaces d'extinction et de diffusion :

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{abs}} &= \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{dif}} \quad (1.67) \\ &= k \left[\frac{\text{Im}(\alpha_{\text{sphère}})}{\epsilon_0} - \frac{k^3 |\alpha_{\text{sphère}}|^2}{6\pi \epsilon_0^2} \right] \\ &= \sigma_{\text{ext}} \left\{ 1 - \frac{2}{9} (kR)^3 \frac{[\epsilon_1 - 1]^2 + \epsilon_2^2}{\epsilon_2} \right\} \end{aligned}$$

Dans le cadre de l'AQS et si ϵ_2 n'est pas trop proche de 0, on a $(kR)^3 \ll 1$ et donc $\sigma_{\text{abs}} \simeq \sigma_{\text{ext}}$. Qualitativement, cela signifie que pour les très petites particules, le champ électromagnétique extérieur est très peu diffusé et que la puissance perdue l'est par absorption.

1.1.3.5 Discussion sur la polarisabilité de la sphère

Pourquoi étudier la polarisabilité ?

Nous remarquons que la polarisabilité joue un rôle important dans le phénomène de diffusion. En particulier elle intervient dans les grandeurs suivantes :

- Le moment dipolaire de la sphère : $|\overrightarrow{p}_{\text{sphère}}| = |\alpha_{\text{sphère}}| |\overrightarrow{E}_{\text{inc}}|$
- Le champ proche et le champ lointain ((1.32), (1.33), (1.34) et (1.35)) dont les normes sont maximales lorsque $|\overrightarrow{p}_{\text{sphère}}|$ est maximale.
- Le vecteur de Poynting diffusé moyen $\langle \overrightarrow{\Pi}_{\text{dif}} \rangle$ (1.59) et la section efficace de diffusion σ_{dif} (1.61) proportionnels à $|\alpha_{\text{sphère}}|^2$

De plus la grandeur $\epsilon_r + 2$ joue aussi un rôle important puisqu'on la retrouve au dénominateur dans les grandeurs suivantes :

- La polarisabilité (1.29) et en particulier sa norme : $|\alpha_{\text{sphère}}|$
- Le champ à l'intérieur de la sphère (1.24).
- Les sections efficace d'extinction (1.66) et d'absorption (1.67).

Toutes les grandeurs évoquées ci-dessus présentent une résonance sous une condition identique. C'est pourquoi nous devons étudier la polarisabilité de la sphère.

Étude de la polarisabilité de la sphère

Nous avons déjà évoqué que dans le cadre de l'AQS, nous pouvons obtenir l'expression fréquentielle de la polarisabilité en remplaçant ϵ_r apparaissant dans (1.23) par son expression fréquentielle $\epsilon_r(\omega)$:

$$\alpha_{\text{sphère}}(\omega) = 4\pi R^3 \epsilon_0 \frac{\epsilon_r(\omega) - 1}{\epsilon_r(\omega) + 2} \quad (1.68)$$

Les expressions fréquentielles des permittivités peuvent être :

- Obtenues à partir de modèles comme le modèle de Drude (pour les métaux) ou le modèle de l'électron élastiquement lié (pour les diélectriques). Dans le cadre d'une bonne modélisation, ces modèles simples doivent être complétés en tenant compte des transitions interbandes qui se produisent au delà d'une fréquence seuil [179]. Malgré leurs intérêts d'un point de vue théorique, nous ne discutons pas ici des modèles tenant compte des transitions interbandes. On se limitera ainsi aux modèles simples de Drude et de Lorentz.
- Mesurées à partir d'expériences de réflexion et de transmission [180]. Pour des particules de tailles caractéristiques supérieures à 50 nm il est connu que la permittivité est la même que celle du "bulk" [179]. On peut donc utiliser les mesures réalisées sur les métaux nobles comme l'or et l'argent [180].

On remarque qu'en première approximation, $|\alpha_{\text{sphère}}|$ admet une résonance lorsque $|\epsilon_r + 2|$ est minimum. Ceci se simplifie dans les cas où la partie imaginaire de la permittivité $\text{Im}(\epsilon_r)$ est petite ou varie lentement :

$$\text{Re}(\epsilon_r) = -2 \quad (1.69)$$

Cette relation est appelée la condition de Fröhlich et le mode associé est appelé plasmon de surface dipolaire électrique [181]. C'est un plasmon de surface localisé (il est localisé à la surface de la particule), il n'est pas propagatif contrairement au plasmon polariton de surface [182] (qui est délocalisé sur tout un plan). La dénomination "surface" peut paraître étonnante au premier abord puisque tous les électrons de la sphère oscillent, mais le champ diffusé est seulement dû à l'oscillation de la densité surfacique de charge $\sigma = P \cos \theta$. La condition de Fröhlich est relativement bonne, en effet comme l'on peut le voir sur la figure 1.5, la longueur d'onde de résonance de la polarisabilité (voir les deux longueurs d'onde encadrées à 355 nm et 522 nm figure 1.5 (a)) est correctement estimée par la relation de Fröhlich pour l'argent et est sous-estimée d'environ 40 nm pour l'or (voir les deux cadres 354 nm et 483 nm figure 1.5 (b)). Ainsi, la condition de Fröhlich est une condition approchée qui permet dans le cadre de l'AQS d'estimer la position de la résonance de la polarisabilité d'une sphère (associée au mode plasmonique dipolaire électrique).

On souhaite comparer les résultats issus des données expérimentales de permittivité à un modèle simple : le modèle de Drude. Dans le cas d'une sphère métallique dans l'air, le modèle de Drude donne l'expression de la permittivité en fonction du temps de relaxation τ du gaz d'électron libre et de la pulsation plasma ω_p :

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} + i\frac{\omega_p^2 \frac{1}{\tau}}{\omega(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2})} \quad \text{avec} \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (1.70)$$

Le temps de relaxation est typiquement de l'ordre de $\tau \sim 10^{-14}$ s tandis que dans le domaine optique ($\lambda \sim 1 \mu\text{m}$) la pulsation est de l'ordre de $\omega \sim 10^{15}$ rad \cdot s $^{-1}$. De sorte que l'on puisse simplifier (1.70) sous la forme :

$$\begin{cases} \text{Re}(\epsilon_r) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \text{Im}(\epsilon_r) \simeq \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \frac{1}{\tau} \end{cases} \quad (1.71)$$

La condition de Fröhlich (1.69) dans l'air permet alors d'exprimer la pulsation de résonance dans le cadre du modèle de Drude ω_r sous la forme :

$$\omega_r = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (1.72)$$

Pour l'argent et l'or, les "fréquences" plasma $\hbar\omega_p$ ont été mesurées respectivement à 9,60 eV et 8,55 eV [183]. Cela correspond à des longueurs d'onde de résonance

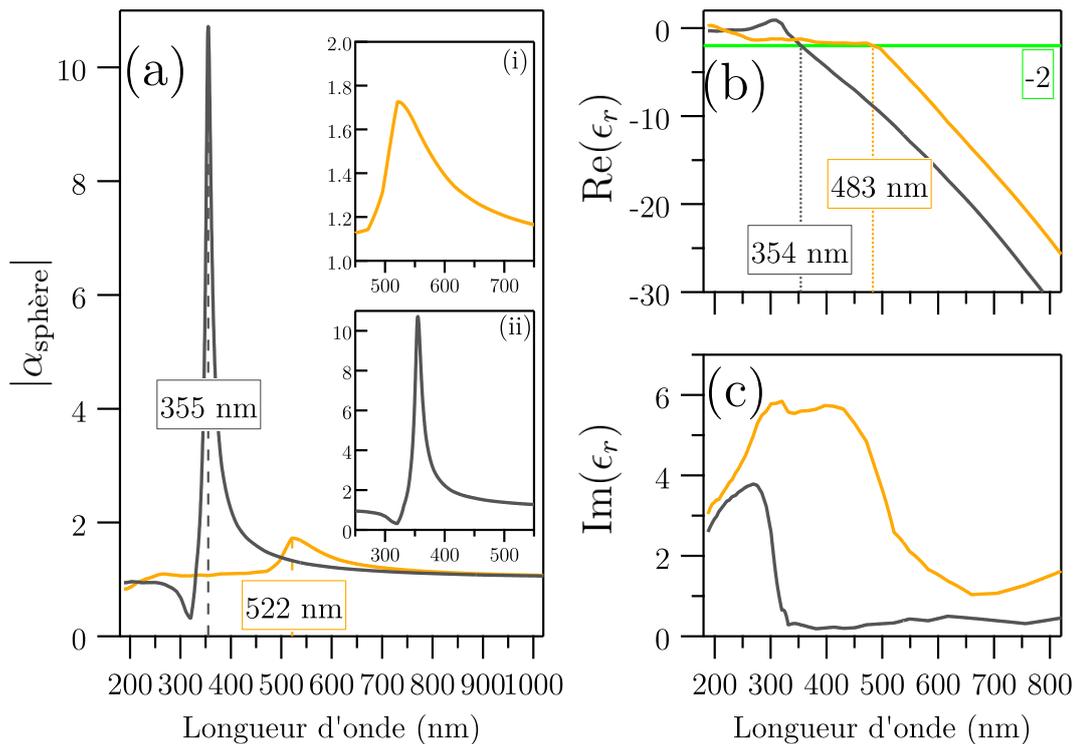


FIGURE 1.5 – (a) Polarisabilité d’une sphère en argent (courbe grise) et en or (courbe orange) placées dans l’air et dans le modèle quasi-statique (calculées selon (1.68) et normalisées par $4\pi R^3 \epsilon_0$). Les lignes pointillées représentent les positions de la résonance. Les données expérimentales de permittivité tracées en (b) et (c) ont été utilisées pour les courbes en (a). Les graphiques encadrés (i) et (ii) sont des agrandissements de (a) sur une plage spectrale centrée sur la résonance. (b) Partie réelle de la permittivité de l’argent et de l’or (d’après [180]). Les lignes pointillées représentent la condition de Fröhlich dans l’air. La ligne verte représente la valeur -2 . (c) Partie imaginaire de la permittivité de l’argent et de l’or (d’après [180]).

λ_r de respectivement 224 nm et 250 nm. Ces longueurs d’onde de résonance sont donc sous estimées de plus de 100 nm par rapport à celles tirées des données expérimentales de permittivité (voir figure 1.5 sur laquelle est tracée en (b) et (c) les valeurs expérimentales de permittivité de l’or et de l’argent puis en (a) les polarisabilités associées à ces valeurs expérimentales). Ce désaccord important est dû au fait que le modèle de Drude pour l’argent et l’or ne décrit pas correctement la permittivité dans le domaine du visible ; en effet, la longueur d’onde correspondant au seuil des transitions interbandes est de 320 nm pour l’argent [184] et de 670 nm pour l’or [185]. L’accord entre théorie et expérience peut être amélioré en tenant compte des transitions interbandes (voir [179]).

Conséquence de la résonance de la polarisabilité

La résonance de la polarisabilité $|\alpha_{\text{sphère}}|$ associée à la condition de Fröhlich : $\text{Re}(\epsilon_r) = -2$ implique aussi :

- Une amplification du champ à l'intérieur de la sphère qui implique une résonance de la section efficace d'absorption.
- Une amplification du champ proche et du champ lointain.
- Une résonance des sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction.

De plus, lorsque l'on mesure un spectre de diffusion, on intègre le vecteur de Poynting diffusé sur une partie restreinte de l'espace. Or d'après (1.59), le vecteur de Poynting diffusé est proportionnel à $|\overrightarrow{p_{\text{sphère}}}|^2$ et donc à $|\alpha_{\text{sphère}}|^2$. Or on sait estimer la longueur d'onde de résonance de $|\alpha_{\text{sphère}}|$ via la condition de Fröhlich (1.69) et donc la longueur d'onde de résonance du spectre de diffusion d'une sphère très petite devant la longueur d'onde d'excitation peut être estimée grâce à la relation de Fröhlich. On peut donc retenir qu'à la résonance de la polarisabilité $|\alpha_{\text{sphère}}|$ correspond aussi à une résonance du spectre de diffusion.

1.1.3.6 Bilan

Traiter la diffusion d'une sphère dans l'approximation quasi-statique peut paraître dérisoire puisque cela ne marche que pour les sphères très petites devant la longueur d'onde : $2R \lesssim 0,1\lambda$. Surtout quand l'on sait que cela fait plus de 100 ans que la solution exacte de la diffusion par une sphère de taille quelconque a été développée par Mie.

Cependant la résolution exacte est très mathématique, il peut donc être difficile de s'y retrouver. C'est pourquoi la diffusion de Rayleigh est toujours un cas important à aborder avant la diffusion de Mie.

1.1.4 Diffusion par un cylindre infini

Nous traitons ici le cas de la diffusion d'une onde plane par un cylindre infini. Et plus précisément, nous traitons le cas où l'onde plane se propage perpendiculairement à l'axe du cylindre (pour le cas plus général d'une incidence oblique voir par exemple [11]). L'intérêt de cette méthode est qu'elle est exacte et relativement simple à mettre en œuvre puisque l'on se ramène à un problème de diffusion en deux dimensions.

1.1.4.1 Le cadre

On considère un cylindre d'axe Oz de permittivité diélectrique ϵ_r placé dans le vide. Le milieu constituant le cylindre est un diélectrique non parfait (existence de courants libres caractérisés par la conductivité σ), il est par contre linéaire ($\vec{P} = \epsilon_0 \chi_r \vec{E}$), homogène (χ_r indépendant du point M de la sphère) et isotrope ($\chi_r = \epsilon_r - 1$

est un scalaire et non une matrice). Sa hauteur h est très grande devant son rayon R et la longueur d'onde du rayonnement incident λ . On traite ainsi ce cylindre comme un cylindre infini. On suppose le cylindre magnétique (perméabilité magnétique μ_r) ; le cas non magnétique s'obtient en prenant $\mu_r = 1$ ci-dessous.

Sur ce cylindre arrive une onde plane progressive harmonique dont la direction de propagation définit l'axe x (voir figure 1.6). L'onde incidente se propage suivant les x croissants. La polarisation est a priori quelconque. De sorte que les champs incidents s'écrivent :

$$\begin{cases} \vec{E}_{\text{inc}} = \underline{E}_0 e^{i(kx - \omega t)} \\ \vec{B}_{\text{inc}} = \underline{B}_0 e^{i(kx - \omega t)} \end{cases} \quad (1.73)$$

Avec $\underline{E}_0 = E_{0y} \vec{u}_y + E_{0z} e^{i\varphi} \vec{u}_z$ le vecteur qui caractérise la polarisation de l'onde incidente (φ est le déphasage de $E_z(t)$ par rapport à $E_y(t)$). k est le vecteur d'onde dans le vide défini par $k = \frac{\omega}{c} = \sqrt{\mu_0 \epsilon_0} \omega$.

Nous souhaitons calculer le champ diffusé par le cylindre dans le plan Oxy . Pour être le plus général, il suffit de calculer le champ diffusé pour deux polarisations particulières :

- Polarisation linéaire suivant \vec{u}_z : $\underline{E}_0 = E_0 \vec{u}_z$ et $\underline{B}_0 = B_0 \vec{u}_y$. Cette polarisation est dite transverse magnétique (notée *TM*).
- Polarisation linéaire suivant \vec{u}_y : $\underline{E}_0 = E_0 \vec{u}_y$ et $\underline{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$. Cette polarisation est dite transverse électrique (notée *TE*).

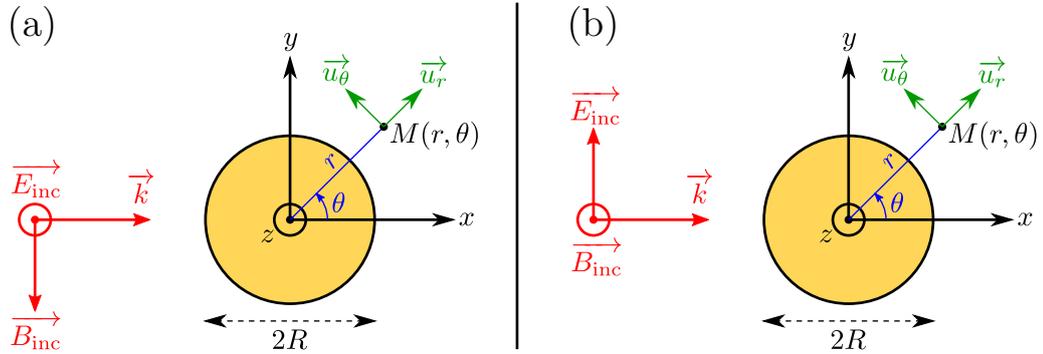


FIGURE 1.6 – Cylindre infini d'axe Oz et de rayon R éclairé par une onde plane progressive harmonique en polarisation *TM* (a) et en polarisation *TE* (b).

1.1.4.2 Polarisation *TM*

Équations d'ondes

Pour une onde plane *TM*, les champs électriques incident \vec{E}_{inc} et diffusé \vec{E}_{dif} et à l'intérieur du cylindre \vec{E}_{in} sont tous suivant \vec{u}_z . Ainsi les équations d'onde pour ces

champs (qui sont toutes de la forme $\vec{\Delta} \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0$) se ramènent à une équation scalaire (équation de Helmholtz) de la forme :

$$\Delta \Psi + k^2 \Psi = 0 \quad (1.74)$$

Montrons que dans le cadre présenté en 1.1.4.1, les équations de propagation des champs incident, diffusé et à l'intérieur du cylindre de ramènent bien à l'équation de Helmholtz :

- À l'extérieur du cylindre diélectrique, c'est le vide (donc les densités volumiques de charges et de courants totales ρ et \vec{j} sont nulles) et donc les équations de Maxwell s'écrivent (avec \vec{E} et \vec{B} les champs totaux) :

$$\begin{cases} \operatorname{div} \vec{E} = 0 \\ \operatorname{div} \vec{B} = 0 \\ \operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{cases}$$

En appliquant $\operatorname{rot}(\operatorname{rot} \vec{E}) = \operatorname{Grad}(\operatorname{div} \vec{E}) - \vec{\Delta} \vec{E}$, on trouve que le champ total à l'extérieur du cylindre diélectrique $\vec{E}_{\text{inc}} + \vec{E}_{\text{dif}}$ vérifie l'équation de propagation suivante :

$$\vec{\Delta} \vec{E} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0$$

En régime harmonique du temps : $\vec{E}(M, t) = \vec{E}(M) e^{-i\omega t}$ et en posant $k = \frac{\omega}{c} = \sqrt{\mu_0 \epsilon_0} \omega$ on trouve bien que le champ total obéit à l'équation de Helmholtz :

$$\vec{\Delta} \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad \text{avec} \quad k^2 = \mu_0 \epsilon_0 \omega^2$$

Sachant que $\vec{E} = E \vec{u}_z$, cela s'écrit en projection suivant \vec{u}_z :

$$\Delta E + k^2 E = 0 \quad \text{avec} \quad k^2 = \mu_0 \epsilon_0 \omega^2$$

Puisque $E_{\text{inc}} = E_0 e^{i(kx - \omega t)}$ vérifie trivialement cette équation scalaire alors $E_{\text{dif}} = E - E_{\text{inc}}$ vérifie aussi cette équation scalaire.

- Dans le diélectrique, les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\begin{cases} \operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \\ \operatorname{div} \vec{B} = 0 \\ \operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{cases}$$

Avec ρ et \vec{j} les densités volumiques de charges et de courants totales.

En introduisant les charges et courants liés : $\rho_{\text{lié}} = -\operatorname{div} \vec{P}$ (\vec{P} est le vecteur polarisation et représente la densité volumique de moment dipolaire) et

$\vec{j}_{\text{lié}} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \text{rot} \vec{M}$ (\vec{M} est le vecteur aimantation et représente la densité volumique de moment magnétique). Cela permet de ré-écrire les équations de Maxwell en fonction des densités volumiques de charges et de courants libres ρ_{libre} et \vec{j}_{libre} :

$$\begin{cases} \text{div}(\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) & = & \rho_{\text{libre}} \\ \text{div} \vec{B} & = & 0 \\ \text{rot} \vec{E} & = & -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{rot} \left(\frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \right) & = & \vec{j}_{\text{libre}} + \frac{\partial \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}}{\partial t} \end{cases}$$

Enfin grâce aux relations constitutives ($\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}$ et $\vec{M} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \frac{\vec{B}}{\mu_0 \mu_r}$), on a :

$$\begin{cases} \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} & = & \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \\ \vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} & = & \frac{\vec{B}}{\mu_0 \mu_r} \end{cases}$$

En introduisant cela dans les équations de Maxwell exprimées avec les charges et courants libres on obtient une nouvelle forme des équations de Maxwell similaire aux équations de Maxwell exprimées avec les charges et courants totaux (somme des charges et des courants liés et libres) mais en remplaçant : (i) les densités volumiques de charges et de courants totaux (ρ et \vec{j}) par les densités volumiques de charges et de courants libres (ρ_{libre} et \vec{j}_{libre}); (ii) ϵ_0 par $\epsilon_0 \epsilon_r$ et (iii) μ_0 par $\mu_0 \mu_r$:

$$\begin{cases} \text{div} \vec{E} & = & \frac{\rho_{\text{libre}}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \\ \text{div} \vec{B} & = & 0 \\ \text{rot} \vec{E} & = & -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \text{rot} \vec{B} & = & \mu_0 \mu_r \vec{j}_{\text{libre}} + \mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{cases}$$

L'avantage d'exprimer les équations de Maxwell en terme de charges et de courants libres est lié au fait que : (i) le courant libre est très intuitif, c'est celui que l'on mesure avec un ampèremètre et c'est aussi celui qui obéit à la loi d'Ohm (ii) la densité de charges libres est nulle en régime harmonique.

En prenant la divergence de l'équation de Maxwell-Ampère, on obtient trivialement l'équation de conservation de la charge : $\frac{\partial \rho_{\text{libre}}}{\partial t} + \text{div} \vec{j}_{\text{libre}} = 0$. En utilisant la loi d'Ohm locale : $\vec{j}_{\text{libre}} = \sigma \vec{E}$ (σ est la conductivité) on obtient $\text{div} \vec{E} = -\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \rho_{\text{libre}}}{\partial t}$. En introduisant ceci dans l'équation de Maxwell-Gauss, on en déduit que : $-\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \rho_{\text{libre}}}{\partial t} = \frac{\rho_{\text{libre}}}{\epsilon_0 \epsilon_r}$.

En régime harmonique, $\rho_{\text{libre}}(M, t) = \rho_{\text{libre}}(M) e^{-i\omega t}$ et la dernière équation devient :

$$\rho_{\text{libre}} \left(1 - i \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma} \omega \right) = 0$$

On a donc bien en régime harmonique établi (établi après la durée caractéristique $\tau_r = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\sigma} \sim 10^{-18}$ s pour le cuivre à 1 μm), $\rho_{\text{libre}}(M, t) = 0$.

Ainsi en utilisant ce dernier résultat et la loi d'Ohm locale nous pouvons écrire les équations de Maxwell en régime harmonique pour un diélectrique homogène linéaire isotrope non parfait et magnétique (on rappelle qu'un diélectrique est parfait s'il n'y a pas de charge et de courant libre : $\rho_{\text{libre}} = 0$ et $\vec{j}_{\text{libre}} = \vec{0}$; un diélectrique réel et donc non parfait est légèrement conducteur) :

$$\begin{cases} \operatorname{div} \vec{E} &= & 0 \\ \operatorname{div} \vec{B} &= & 0 \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= & -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{B} &= & \mu_0 \mu_r \sigma \vec{E} + \mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{cases}$$

En appliquant $\operatorname{rot}(\operatorname{rot} \vec{E}) = \operatorname{Grad}(\operatorname{div} \vec{E}) - \Delta \vec{E}$ on trouve que le champ à l'intérieur du cylindre diélectrique vérifie l'équation de propagation suivante :

$$\Delta \vec{E} - \mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \mu_r \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0$$

En régime harmonique du temps : $\vec{E}(M, t) = \vec{E}(M) e^{-i\omega t}$ et en posant $k_1^2 = \mu_0 \epsilon_0 \omega^2 \mu_r (\epsilon_r + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}) = \mu_r (\epsilon_r + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}) k^2$ (avec k le vecteur d'onde dans le vide), on trouve bien que le champ électrique obéit à l'équation de Helmholtz :

$$\Delta \vec{E} + k_1^2 \vec{E} = 0 \quad \text{avec} \quad k_1^2 = \mu_0 \epsilon_0 \omega^2 \mu_r \left(\epsilon_r + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right)$$

Sachant que $\vec{E} = E \vec{u}_z$, cela s'écrit en projection suivant \vec{u}_z :

$$\Delta E + k_1^2 E = 0 \quad \text{avec} \quad k_1^2 = \mu_0 \epsilon_0 \omega^2 \mu_r \left(\epsilon_r + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right)$$

De nombreux auteurs [14, 172, 177, 186] définissent la permittivité complexe $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r + i \frac{\sigma}{\omega}$, de sorte que $k_1^2 = \mu_0 \mu_r \epsilon \omega^2 = \mu \epsilon \omega^2$; dans la suite nous utiliserons cette notation tout en gardant à l'esprit que pour un diélectrique réel cette permittivité complexe a pour origine physique les charges liées et les charges libres du diélectrique.

Nous avons donc bien démontré que pour un diélectrique linéaire homogène et isotrope le champ électrique à l'intérieur obéit à l'équation de Helmholtz. Dans le cas d'un bon conducteur $|\sigma| \gg \epsilon_0 |\epsilon_r| \omega$ (ou pour un conducteur parfait : $\sigma = +\infty$) on pourra garder $k_1^2 \simeq i \mu_0 \mu_r \sigma \omega$; c'est ce qu'on appelle communément l'approximation des régimes quasi-permanents. Pour un bon diélectrique $|\epsilon_r| \gg \frac{|\sigma|}{\epsilon_0 \omega}$ (ou pour un diélectrique parfait : $\vec{j}_{\text{libre}} = \vec{0}$ et $\rho_{\text{libre}} = 0$) on pourra garder $k_1^2 \simeq \mu_0 \mu_r \epsilon_0 \epsilon_r \omega^2$.

Le fait que les trois champs électriques incident, diffusé et intérieur obéissent à des équations de Helmholtz scalaires n'était pas trivial a priori; ce résultat repose sur le caractère linéaire des matériaux. Cela simplifie grandement le problème puisque l'on sait résoudre l'équation de Helmholtz scalaire en coordonnées polaires pour la géométrie considérée (voir ci-dessous).

Résolution de l'équation d'Helmholtz scalaire en coordonnées polaires

On cherche une solution à variables séparables de la forme $\Phi(r, \theta) = R(r)\Theta(\theta)$. En mettant cette forme dans (1.74) on trouve deux équations différentielles en R et Θ [187] :

$$r^2 R'' + rR' + (k^2 r^2 - n^2)R = 0 \quad \text{et} \quad \Theta'' + n^2\Theta = 0 \quad (1.75)$$

Avec $n \in \mathbb{N}$ pour que Θ soit 2π périodique. Les solutions possibles de ces deux équations pour une valeur donnée de n s'écrivent sous la forme [187] :

$$\begin{cases} \Theta_n &= (e^{in\theta}, e^{-in\theta}) \\ R_n &= (H_n^{(1)}(kr), H_n^{(2)}(kr)) \end{cases} \quad (1.76)$$

Où $H_n^{(1)}(kr)$ et $H_n^{(2)}(kr)$ sont les fonctions de Hankel de la première et de la deuxième espèce et sont reliées aux fonctions de Bessel et de Weber par :

$$\begin{cases} H_n^{(1)}(kr) = J_n(kr) + iY_n(kr) \\ H_n^{(2)}(kr) = J_n(kr) - iY_n(kr) \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} J_n(u) = \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{(-1)^p}{p!(n+p)!} \left(\frac{u}{2}\right)^{2p+n} \\ Y_n(u) = \lim_{\lambda \rightarrow n} \frac{J_\lambda(u) \cos(\lambda\pi) - J_{-\lambda}(u)}{\sin(\lambda\pi)} \end{cases} \quad (1.77)$$

La forme générale de la solution de l'équation (1.74) en coordonnées polaires est donc :

$$\Phi = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\theta} [A_n H_n^{(1)}(kr) + B_n H_n^{(2)}(kr)] \quad (1.78)$$

Pour de grandes valeurs de kr les fonctions de Hankel prennent les formes asymptotiques suivantes [187] :

$$H_n^{(1)} \sim \sqrt{\frac{2}{\pi kr}} e^{i(kr - \frac{\pi}{4} - n\frac{\pi}{2})} \quad \text{et} \quad H_n^{(2)} \sim \sqrt{\frac{2}{\pi kr}} e^{-i(kr - \frac{\pi}{4} - n\frac{\pi}{2})} \quad (1.79)$$

Forme du champ diffusé et du champ à l'intérieur du cylindre

D'après ce qui précède nous pouvons chercher le champ diffusé ainsi que le champ à l'intérieur du cylindre sous la forme suivante :

$$\vec{E}_{\text{dif}} = E_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\theta} [A_n H_n^{(1)}(kr) + B_n H_n^{(2)}(kr)] \vec{u}_z \quad (1.80)$$

$$\vec{E}_{\text{in}} = E_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{in\theta} [\widetilde{A}_n J_n(k_1 r) + \widetilde{B}_n Y_n(k_1 r)] \vec{u}_z \quad (1.81)$$

Avec $k_1 = \sqrt{\mu_r \left(\epsilon_r + i \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \right)} k$ le vecteur d'onde dans le cylindre diélectrique et k le vecteur d'onde dans le vide (k_1 est complexe a priori puisque ϵ_r et σ le sont).

Le champ diffusé doit être propagatif suivant les r croissants. D'après les formes asymptotiques des fonctions de Hankel (1.79), et avec la convention choisie ($e^{-i\omega t}$) on voit que les termes devant $H_n^{(2)}(kr)$ ne peuvent décrire le champ diffusé puisqu'ils correspondent à une propagation suivant les r décroissants. On a donc $B_n = 0$ pour tout n .

Pour le champ à l'intérieur du cylindre, on a choisi une base de solutions avec les fonctions de Bessel et de Weber. On a fait cela car les fonctions de Weber Y_n divergent en $r = 0$. Or le champ à l'intérieur du cylindre ne peut diverger et on a donc $\widetilde{B}_n = 0$ pour tout n .

Les champs peuvent donc s'écrire :

$$\vec{E}_{\text{dif}} = E_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n H_n^{(1)}(kr) e^{in\theta} \vec{u}_z \quad (1.82)$$

$$\vec{E}_{\text{in}} = E_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \widetilde{A}_n J_n(k_1 r) e^{in\theta} \vec{u}_z \quad (1.83)$$

La partie magnétique des champs s'obtient grâce à la relation de Maxwell-Faraday :

$$\vec{B} = \frac{1}{i\omega} \text{rot} \vec{E} = \frac{1}{i\omega} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial \theta} \vec{u}_r - \frac{\partial E_z}{\partial r} \vec{u}_\theta \right) \quad (1.84)$$

$$\vec{B}_{\text{dif}} = \frac{E_0}{i\omega} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} in A_n H_n^{(1)}(kr) e^{in\theta} \vec{u}_r - \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n k H_n^{(1)}(kr) e^{in\theta} \vec{u}_\theta \right\} \quad (1.85)$$

$$\vec{B}_{\text{in}} = \frac{E_0}{i\omega} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} in \widetilde{A}_n J_n(k_1 r) e^{in\theta} \vec{u}_r - \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \widetilde{A}_n k_1 J_n'(k_1 r) e^{in\theta} \vec{u}_\theta \right\} \quad (1.86)$$

Forme du champ incident

La forme du champ incident est connue : c'est une onde plane $\vec{E}_{\text{inc}} = \vec{E}_0 e^{i(kx - \omega t)} \vec{u}_z$. Afin de déterminer toutes les constantes de (1.82) et (1.83) nous allons devoir écrire les conditions aux limites à l'interface diélectrique-vide qui sont la continuité de la composante tangentielle de \vec{E} et la continuité de la composante tangentielle de \vec{B} :

$$(\vec{E}_{\text{inc}} + \vec{E}_{\text{dif}})(r = a) \cdot \vec{u}_z = (\vec{E}_{\text{in}})(r = a) \cdot \vec{u}_z \quad (1.87)$$

$$(\vec{B}_{\text{inc}} + \vec{B}_{\text{dif}})(r = a) \cdot \vec{u}_\theta = (\vec{B}_{\text{in}})(r = a) \cdot \vec{u}_\theta \quad (1.88)$$

Pour pouvoir appliquer les relations de continuité nous devons décomposer le champ incident sous la même forme que (1.82) et (1.83). Cela est purement mathématique et nous donnons le résultat directement [187] :

$$\vec{E}_{\text{inc}} = \vec{E}_0 e^{ikr \cos \theta} \vec{u}_z = E_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n J_n(kr) e^{in\theta} \vec{u}_z \quad (1.89)$$

Nous pouvons en déduire le champ magnétique incident grâce à la relation de Maxwell-Faraday :

$$\vec{B}_{\text{inc}} = \frac{E_0}{i\omega} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} i^n i^n J_n(kr) e^{in\theta} \vec{u}_r - \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n k J'_n(kr) e^{in\theta} \vec{u}_\theta \right\} \quad (1.90)$$

Détermination des constantes

La continuité de la composante tangentielle de \vec{E} en $r = a$ donne :

$$i^n J_n(ka) + A_n H_n^{(1)}(ka) = \widetilde{A}_n J_n(k_1 a) \quad (1.91)$$

Tandis que la continuité de la composante tangentielle de \vec{B} en $r = a$ donne :

$$i^n k J'_n(ka) + A_n k H_n^{(1)'}(ka) = \widetilde{A}_n k_1 J'_n(k_1 a) \quad (1.92)$$

La solution de ce système d'équations ((1.91) et (1.92)) donne l'expression des A_n et \widetilde{A}_n sous la forme suivante² :

$$A_n = i^n \frac{k J_n(k_1 a) J'_n(ka) - k_1 J_n(ka) J'_n(k_1 a)}{k_1 J'_n(k_1 a) H_n^{(1)}(ka) - k J_n(k_1 a) H_n^{(1)'}(ka)} \quad (1.93)$$

$$\widetilde{A}_n = i^n \frac{k J_n(ka) H_n^{(1)'}(ka) - k J'_n(ka) H_n^{(1)}(ka)}{k J_n(k_1 a) H_n^{(1)'}(ka) - k_1 J'_n(k_1 a) H_n^{(1)}(ka)} \quad (1.94)$$

Grâce à ces deux coefficients le champ électromagnétique pour une polarisation incidente *TM* est entièrement caractérisé dans le plan *Oxy*. Il est prodigieux que ce système soit analytique. Ces formules analytiques sont connues depuis longtemps mais ce n'est que grâce à l'avènement de l'informatique que le calcul du champ électromagnétique est devenu facilement réalisable. Nous présentons les résultats de ces calculs dans le paragraphe suivant.

Tracé des champs

Grâce à l'expression des coefficients A_n et \widetilde{A}_n , nous pouvons calculer tous les champs dans le plan *Oxy*. C'est ce que nous présentons figure 1.7 pour trois valeurs du paramètre ka . On se place dans le cas d'un bon diélectrique ($|\epsilon_r| \gg \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$) non magnétique ($\mu_r \simeq 1$). Dans ce cas, la constante diélectrique ϵ_r qui définit k_1 via $k_1 = \sqrt{\epsilon_r} k$ a été prise égale à $\epsilon_r = 3$. Pour les tracés, tous les champs ont été normalisés par la norme du champ incident E_0 . Dans la définition des coefficients, la somme a été faite sur 200 termes. Voici l'interprétation des résultats :

$ka = 0.1$

- Pour $ka = 0.1$, nous sommes dans l'approximation quasi-statique ($ka \ll 1$). On remarque que le champ diffusé (figure 1.7(a₁)) a en première approximation la structure d'une onde cylindrique. L'émission est isotrope dans le plan *Oxy*. L'intensité du champ diffusé est faible par rapport à l'intensité du champ incident (moins de 3 %) et diminue en $1/r$.

2. Le plus efficace pour résoudre ce système est de passer par les formules de Cramer.

- L'interaction entre le champ incident et le champ diffusé induit des interférences principalement vers l'arrière (du côté des $x < 0$) du cylindre (figure 1.7(b_1) et (c_1)). Ces interférences ont un contraste très faible $C \simeq 0.01$ et qui diminue avec la distance au cylindre puisque l'intensité du champ diffusé est très faible devant E_0 et diminue avec la distance. On peut facilement prévoir la figure d'interférence dans ce cas là ; en effet la superposition de $\vec{E}_{\text{inc}} = E_0 e^{i(kr \cos \theta - \omega t)} \vec{u}_z$ et de $\vec{E}_{\text{dif}} = E_{0,\text{dif}} \frac{ka}{kr} e^{i(kr - \omega t)} \vec{u}_z$ (en prenant \vec{E}_{dif} sous la forme d'une onde cylindrique d'après la figure 1.7(a_1)) donne la norme du champ total suivante :

$$|\vec{E}_{\text{tot}}|^2 = E_0^2 + E_{0,\text{dif}}^2 \left(\frac{ka}{kr}\right)^2 + 2E_0 E_{0,\text{dif}} \frac{ka}{kr} \cos [kr(1 - \cos \theta)] \quad (1.95)$$

Il y a donc interférence constructive en $kr_p = p \frac{2\pi}{1 - \cos \theta}$ et destructive en $kr_p = (p + 1/2) \frac{2\pi}{1 - \cos \theta}$. Vers l'avant du cylindre $\theta = 0$, le terme d'interférence est nul et ainsi il n'y a pas d'interférences vers l'avant (du côté des $x > 0$).

- Le long de l'axe x (figure 1.7(c_1)) on observe pour le champ total les interférences dans les $x < -a$, la continuité du champ électrique en $x = \pm a$ ainsi que la décroissance en $\frac{1}{kr}$ de l'amplitude. Loin du cylindre le champ total tend vers le champ incident.
- Enfin comme nous pouvions le remarquer sur l'image du champ diffusé, le diagramme de rayonnement (figure 1.7(d_1)) illustre l'isotropie du rayonnement sous une excitation TM . Ceci était prévisible puisque dans l'AQS le mode dipolaire électrique domine. Dans le mode TM le dipôle oscille suivant \vec{u}_z et donc le rayonnement doit être isotrope. Dans le mode TE le dipôle oscillera suivant \vec{u}_y et donc l'émission ne sera pas isotrope.

$ka = 1$

- Pour $ka = 1$ l'AQS n'est plus applicable. Le cylindre étant plus grand l'intensité diffusée est plus importante (100 % du champ incident au maximum). L'émission n'est plus isotrope mais dirigée vers l'avant (figure 1.7(a_2)). On a en première approximation une onde cylindrique dont l'amplitude est multipliée par un terme de phase $f(\theta)$.
- Le champ total présente des interférences principalement vers l'arrière du cylindre (figure 1.7(b_2) et (c_2)). Le champ diffusé étant d'intensité comparable au champ incident le contraste est meilleur que pour le cas $ka = 0.1$. Le contraste est au maximum de $C \simeq 0.5$ et diminue avec la distance au cylindre.
- Le long de l'axe x (figure 1.7(c_2)) on observe pour le champ total les interférences dans les $x < -a$, la continuité du champ électrique en $x = \pm a$ ainsi que la décroissance en $\frac{1}{kr}$ de l'amplitude. Loin du cylindre le champ total tend vers le champ incident.
- Le diagramme de rayonnement (figure 1.7(d_2)) corrobore l'image du champ diffusé : il y a anisotropie du rayonnement. Plus de 50 % de l'intensité diffusée est émise entre -45° et $+45^\circ$. On ne peut interpréter ce diagramme par un dipôle électrique. Il y a un fort effet des termes multipolaires.

$ka = 10$

- Pour $ka = 10$ on est dans le cas où le cylindre est très grand devant la longueur d'onde. L'AQS n'est absolument pas valable et le champ diffusé a une structure compliquée (figure 1.7(a_3)). L'intensité diffusée est encore plus importante que pour le cas $ka = 1$ (on trouve localement, un maximum de 250 % de l'amplitude du champ incident en ($kx = 10, ky = 0$) figure 1.7(a_3)).
- Le champ total, du fait de la complexité du champ diffusé a aussi une structure compliquée. Il y a un fort effet d'interférences qui peut amener le champ total à prendre des valeurs nulles (figure 1.7(b_3)). Parler de contraste n'a pas de sens ici.
- Le long de l'axe x (figure 1.7(c_3)) on observe pour le champ total les interférences dans les $x < -a$, la continuité du champ électrique en $x = \pm a$ ainsi que la décroissance en $\frac{1}{kr}$ de l'amplitude. Loin du cylindre le champ total tend vers le champ incident même si cela n'est pas visible sur la figure (on ne va pas assez loin).
- Le diagramme de rayonnement (figure 1.7(d_3)) corrobore l'image du champ diffusé : il y a forte anisotropie du rayonnement. Plus de 50 % de l'intensité diffusée est émise entre -23° et $+23^\circ$. On ne peut interpréter ce diagramme par un dipôle électrique. Il y a un fort effet des termes multipolaires.

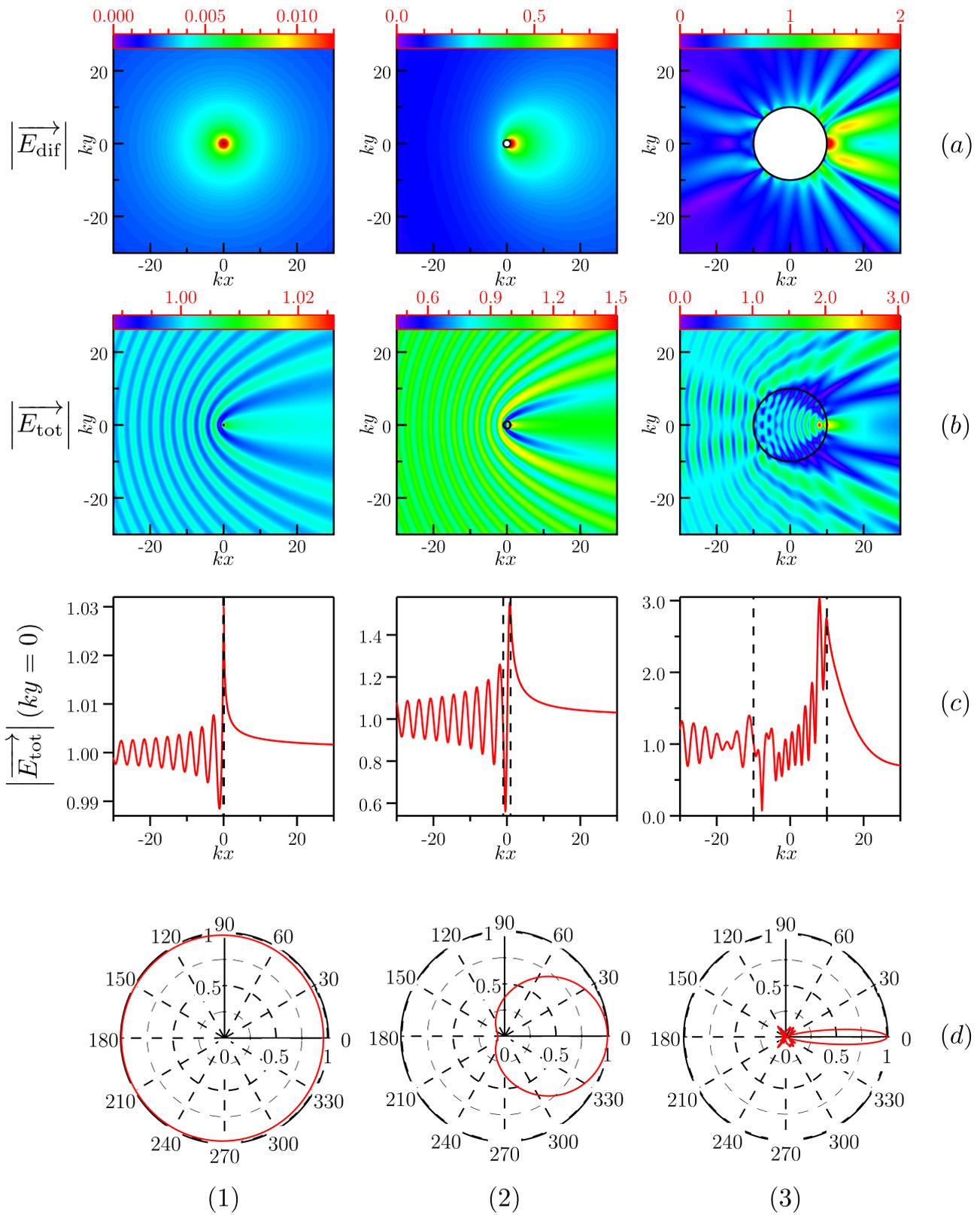


FIGURE 1.7 – La colonne 1 concerne $ka = 0.1$, la colonne 2 concerne $ka = 1$ et la colonne 3 concerne $ka = 10$. (a) Image de la norme du champ diffusé $|\vec{E}_{\text{dif}}|$ dans le plan (Oxy) (l'échelle d'intensité normalisée par E_0 est donnée en haut de la figure). Le cercle noir représente la limite du cylindre. (b) Image de la norme du champ total $|\vec{E}_{\text{tot}}|$ dans le plan (Oxy) (l'échelle d'intensité normalisée par E_0 est donnée). Le cercle noir représente la limite du cylindre. (c) Norme du champ total $|\vec{E}_{\text{tot}}|$ le long de l'axe x . (d) Diagramme de rayonnement normalisé du champ diffusé. Tout les champs ont été normalisés par la norme du champ incident E_0 .

Sections efficaces

On commence par calculer la puissance totale diffusée sur un cylindre de hauteur h et de rayon r grâce à la définition vue en 1.1.3.3 :

$$\begin{aligned}
 P_{\text{dif}} &= \int_{\theta=0}^{2\pi} \langle \overrightarrow{\Pi}_{\text{dif}} \rangle \cdot r h d\theta \overrightarrow{u}_r \\
 &= \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \left[\int_{\theta=0}^{2\pi} \left(\overrightarrow{E}_{\text{dif}} \wedge \overrightarrow{B}_{\text{dif}}^* \right) \cdot r h d\theta \overrightarrow{u}_r \right] \\
 &= \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \left[\int_{\theta=0}^{2\pi} -E_{\text{dif}(z)} B_{\text{dif}(\theta)}^* d\theta \right] r h \\
 &= \frac{kE_0^2}{2\mu_0\omega} \text{Re} \left[\int_{\theta=0}^{2\pi} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n H_n^{(1)}(kr) e^{in\theta} \right\} \times \left\{ i \sum_{m=-\infty}^{+\infty} A_m^* H_m'^{(1)*}(kr) e^{-im\theta} \right\} d\theta \right] r h \\
 &= -\frac{kE_0^2}{2\mu_0\omega} \text{Im} \left[\int_{\theta=0}^{2\pi} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n H_n^{(1)}(kr) e^{in\theta} \right\} \times \left\{ \sum_{m=-\infty}^{+\infty} A_m^* H_m'^{(1)*}(kr) e^{-im\theta} \right\} d\theta \right] r h
 \end{aligned}$$

La plupart des termes du produit ne contribuent pas à la puissance puisque l'on a la relation $\int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\theta} d\theta = 2\pi\delta_{nm}$ (avec δ_{nm} le symbole de Kronecker). De sorte que la puissance diffusée est :

$$\begin{aligned}
 P_{\text{dif}} &= -\frac{kE_0^2}{2\mu_0\omega} \text{Im} \left[2\pi \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n A_n^* H_n^{(1)}(kr) H_n'^{(1)*}(kr) \right] r h \\
 &= -\frac{kE_0^2}{2\mu_0\omega} 2\pi \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |A_n|^2 \text{Im} \left[H_n^{(1)}(kr) H_n'^{(1)*}(kr) \right] r h
 \end{aligned}$$

De plus en utilisant la définition de $H_n^{(1)}(x) = J_n(x) + iY_n(x)$, on montre que $\text{Im} \left[H_n^{(1)} H_n'^{(1)*} \right] = Y_n J_n' - J_n Y_n' = \mathcal{W} [Y_n, J_n]$ où \mathcal{W} est le Wronskien. Or ce Wronskien s'exprime facilement [188] puisque $\mathcal{W} [Y_n(kr), J_n(kr)] = -\frac{2}{\pi kr}$.

On en déduit donc la puissance diffusée et ensuite la section efficace de diffusion en divisant par la puissance surfacique moyenne transportée par l'onde plane $\left| \langle \overrightarrow{\Pi}_{\text{inc}} \rangle \right|$:

$$P_{\text{dif}} = 2 \frac{E_0^2}{\mu_0\omega} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |A_n|^2 h \quad (1.96)$$

$$\boxed{\sigma_{\text{dif}} = \frac{P_{\text{dif}}}{\frac{1}{2}c\epsilon_0 E_0^2} = \frac{4}{k} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |A_n|^2 h} \quad (1.97)$$

h permet d'assurer l'homogénéité de la section efficace de diffusion à une surface. Pour la puissance d'extinction on utilise là encore la définition vue en 1.1.3.3 et en

utilisant la relation $\int_0^{2\pi} e^{i(n-m)\theta} d\theta = 2\pi\delta_{nm}$ on obtient :

$$\begin{aligned}
 P_{\text{ext}} &= \int_{\theta=0}^{2\pi} \langle \overrightarrow{\Pi}_{\text{ext}} \rangle \cdot r h d\theta \overrightarrow{u}_r \\
 &= \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \left[\int_{\theta=0}^{2\pi} \left(\overrightarrow{E}_{\text{inc}} \wedge \overrightarrow{B}_{\text{dif}}^* + \overrightarrow{E}_{\text{dif}} \wedge \overrightarrow{B}_{\text{inc}}^* \right) \cdot r h d\theta \overrightarrow{u}_r \right] \\
 &= \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \left[\int_{\theta=0}^{2\pi} \left(-E_{\text{inc}(z)} B_{\text{dif}(\theta)}^* - E_{\text{dif}(z)} B_{\text{inc}(\theta)}^* \right) d\theta \right] r h \\
 &= -\frac{kE_0^2}{2\mu_0\omega} \text{Im} \left[2\pi \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n A_n^* J_n(kr) H_n^{(1)*}(kr) + (-i)^n A_n J_n^*(kr) H_n^{(1)}(kr) \right] r h
 \end{aligned}$$

En utilisant $H_n^{(1)}(x) = J_n(x) + iY_n(x)$ et comme $J_n(kr)$ et $Y_n(kr)$ sont réelles, on montre que l'on a :

$$\text{Im} \left[i^n A_n^* J_n(kr) H_n^{(1)*}(kr) + (-i)^n A_n J_n^*(kr) H_n^{(1)}(kr) \right] = \text{Re} [(-i)^n A_n] \mathcal{W} [Y_n, J_n]$$

Avec $\mathcal{W} [Y_n(kr), J_n(kr)] = -\frac{2}{\pi kr}$ [188] on en déduit la puissance d'extinction et la section efficace d'extinction :

$$P_{\text{ext}} = 2 \frac{E_0^2}{\mu_0\omega} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \text{Re} [(-i)^n A_n] h \quad (1.98)$$

$$\boxed{\sigma_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{ext}}}{\frac{1}{2}c\epsilon_0 E_0^2} = \frac{4}{k} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \text{Re} [(-i)^n A_n] h} \quad (1.99)$$

La puissance d'absorption ainsi que la section efficace d'absorption s'en déduisent immédiatement :

$$P_{\text{abs}} = P_{\text{ext}} - P_{\text{dif}} \quad (1.100)$$

$$\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{dif}} \quad (1.101)$$

1.1.4.3 Polarisation TE

Formes des champs

Pour une polarisation TE , les champs magnétiques incident, diffusé et à l'intérieur du cylindre sont tous dirigés selon \overrightarrow{u}_z . Ainsi les équations d'onde pour ces champs ($\overrightarrow{\Delta} \overrightarrow{B} + k^2 \overrightarrow{B} = 0$) se ramènent à l'équation d'Helmholtz scalaire (1.74) (on ne le démontre pas ici, le lecteur le démontrera aisément à prenant $\overrightarrow{\text{rot}} (\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{B})$ dans les équations données en 1.1.4.2 **Équations d'ondes**).

Nous avons vu en 1.1.4.2 comment résoudre cette équation en coordonnées polaires. De plus, les arguments physiques de 1.1.4.2 (le champ diffusé doit être propagatif suivant les r croissants et le champ à l'intérieur du cylindre ne peut diverger)

s'appliquent aussi ici. On peut donc décomposer le champ diffusé et le champ à l'intérieur par :

$$\vec{B}_{\text{dif}} = B_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n H_n^{(1)}(kr) e^{in\theta} \vec{u}_z \quad (1.102)$$

$$\vec{B}_{\text{in}} = B_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \widetilde{A}_n J_n(k_1 r) e^{in\theta} \vec{u}_z \quad (1.103)$$

Enfin pour pouvoir écrire les conditions aux limites sur le cylindre, nous devons décomposer le champ incident sur la base d'ondes cylindriques (J_n, Y_n) . Similairement à (1.89) nous admettons que le champ magnétique incident s'écrit :

$$\vec{B}_{\text{inc}} = B_0 e^{ikr \cos\theta} \vec{u}_z = B_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n J_n(kr) e^{in\theta} \vec{u}_z \quad (1.104)$$

Les champs électriques se déduisent des champs magnétiques grâce à l'équation de Maxwell-Ampère :

$$\vec{E} = -\frac{1}{\mu_0 \mu_r i \omega} \frac{1}{\epsilon} \text{rot} \vec{B} = -\frac{1}{\mu_0 \mu_r i \omega} \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial B_z}{\partial \theta} \vec{u}_r - \frac{\partial B_z}{\partial r} \vec{u}_\theta \right) \quad (1.105)$$

$$\vec{E}_{\text{dif}} = -\frac{B_0}{\mu_0 \epsilon_0 i \omega} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} i n A_n H_n^{(1)}(kr) e^{in\theta} \vec{u}_r - \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A_n k H_n^{(1)}(kr) e^{in\theta} \vec{u}_\theta \right\} \quad (1.106)$$

$$\vec{E}_{\text{in}} = -\frac{B_0}{\mu_0 \mu_r \epsilon i \omega} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} i n \widetilde{A}_n J_n(k_1 r) e^{in\theta} \vec{u}_r - \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \widetilde{A}_n k_1 J_n'(k_1 r) e^{in\theta} \vec{u}_\theta \right\} \quad (1.107)$$

$$\vec{E}_{\text{inc}} = -\frac{B_0}{\mu_0 \epsilon_0 i \omega} \left\{ \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{r} i n i^n J_n(kr) e^{in\theta} \vec{u}_r - \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n k J_n'(kr) e^{in\theta} \vec{u}_\theta \right\} \quad (1.108)$$

Détermination des constantes

La continuité de la composante tangentielle de \vec{B} en $r = a$ donne :

$$i^n J_n(ka) + A_n H_n^{(1)}(ka) = \widetilde{A}_n J_n(k_1 a) \quad (1.109)$$

Tandis que la continuité de la composante tangentielle de \vec{E} en $r = a$ donne :

$$i^n k J_n'(ka) + A_n k H_n^{(1)'}(ka) = \frac{\epsilon_0}{\mu_r \epsilon} \widetilde{A}_n k_1 J_n'(k_1 a) \quad (1.110)$$

La solution de ce système d'équations ((1.109) et (1.110)) donne l'expression des A_n et \widetilde{A}_n sous la forme suivante³ :

$$A_n = i^n \frac{k J_n(k_1 a) J_n'(ka) - \frac{k_1 \epsilon_0}{\mu_r \epsilon} J_n(ka) J_n'(k_1 a)}{\frac{k_1 \epsilon_0}{\mu_r \epsilon} J_n'(k_1 a) H_n^{(1)}(ka) - k J_n(k_1 a) H_n^{(1)'}(ka)} \quad (1.111)$$

$$\widetilde{A}_n = i^n \frac{k J_n(ka) H_n^{(1)'}(ka) - k J_n'(ka) H_n^{(1)}(ka)}{k J_n(k_1 a) H_n^{(1)'}(ka) - \frac{k_1 \epsilon_0}{\mu_r \epsilon} J_n(k_1 a) H_n^{(1)}(ka)} \quad (1.112)$$

3. À nouveau, le plus efficace pour résoudre ce système est de passer par les formules de Cramer.

Tracé des champs

Grâce à l'expression des coefficients A_n et \widetilde{A}_n , nous pouvons calculer tous les champs dans le plan Oxy . C'est ce que nous présentons figure 1.8 pour trois valeurs du paramètre ka . On se place dans le cas d'un bon diélectrique ($|\epsilon_r| \gg \frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}$) non magnétique ($\mu_r \simeq 1$). Dans ce cas, la constante diélectrique ϵ_r qui définit k_1 via $k_1 = \sqrt{\epsilon_r}k$ a été prise égale à $\epsilon_r = 3$. Tous les champs ont été normalisés par la norme du champ incident B_0 . Dans la définition des coefficients, la somme a été faite sur 200 termes. Voici l'interprétation des résultats :

$ka = 0.1$

- Pour $ka = 0.1$, nous sommes dans l'approximation quasi-statique ($ka \ll 1$). On remarque que contrairement au cas TM , le champ diffusé (figure 1.8(a_1)) n'a pas la structure d'une onde cylindrique mais plutôt d'une onde cylindrique multipliée par un terme de phase $S(\theta)$. L'émission est anisotrope dans le plan Oxy puisque l'intensité du champ diffusé est nulle le long de \vec{u}_y (donc $S(\frac{\pi}{2}) = S(3\frac{\pi}{2}) = 0$) et maximale suivant \vec{u}_x (donc $S(0) = S(\pi) = 1$). L'intensité du champ diffusé est faible par rapport à l'intensité du champ incident (moins de 5 %) et diminue en $1/r$.
- L'interaction entre le champ incident et le champ diffusé induit des interférences principalement vers l'arrière du cylindre (figure 1.8(b_1) et (c_1)). Ces interférences ont un contraste faible $C \simeq 0.005$ et qui diminue avec la distance au cylindre puisque l'intensité du champ diffusé est très faible devant B_0 et diminue avec la distance. Il n'y a pas d'interférences suivant \vec{u}_y puisque le champ diffusé y est nul. On peut facilement prévoir la figure d'interférence dans ce cas là ; en effet la superposition de $\vec{B}_{\text{inc}} = B_0 e^{j(kr \cos \theta - \omega t)} \vec{u}_z$ et de $\vec{B}_{\text{dif}} = B_{0,\text{dif}} S(\theta) \frac{ka}{kr} e^{j(kr - \omega t)} \vec{u}_z$ (en prenant \vec{B}_{dif} sous la forme d'une onde cylindrique multipliée par le terme de phase $S(\theta)$ d'après la figure 1.8(a_1)) donne la norme du champ total suivante :

$$|\vec{B}_{\text{tot}}|^2 = B_0^2 + B_{0,\text{dif}}^2 S(\theta)^2 \left(\frac{ka}{kr}\right)^2 + 2B_0 B_{0,\text{dif}} S(\theta) \frac{ka}{kr} \cos [kr(1 - \cos \theta)] \quad (1.113)$$

Il y a donc interférence constructive en $kr_p = p \frac{2\pi}{1 - \cos \theta}$ et destructive en $kr_p = (p + 1/2) \frac{2\pi}{1 - \cos \theta}$. Vers l'avant du cylindre, $\theta = 0$, donc le terme d'interférence est nul et ainsi il n'y a pas d'interférence vers l'avant (du côté des $x > 0$).

- Le long de l'axe x (figure 1.8(c_1)) on observe pour le champ total les interférences dans les $x < -a$, la continuité du champ magnétique en $x = \pm a$ ainsi que la décroissance en $\frac{1}{kr}$ de l'amplitude. Loin du cylindre le champ total tend vers le champ incident.
- Enfin comme nous pouvions le remarquer sur l'image du champ diffusé, le diagramme de rayonnement (figure 1.8(d_1)) illustre l'anisotropie du rayonnement sous une excitation TE . Ceci était prévisible puisque dans l'AQS le mode dipolaire électrique domine. Dans le mode TE le dipôle oscillera suivant \vec{u}_y et donc l'émission ne sera pas isotrope dans le plan Oxy .

$ka = 1$

- Pour $ka = 1$ l'AQS n'est plus applicable. Le cylindre étant plus grand, l'intensité diffusée est plus importante (80 % du champ incident au maximum). L'émission est toujours anisotrope mais dirigée vers l'avant (figure 1.8(a_2)).
- Le champ total présente des interférences principalement vers l'arrière du cylindre (figure 1.8(b_2) et (c_2)). Le champ diffusé étant d'intensité comparable au champ incident, le contraste est meilleur que pour le cas $ka = 0.1$. Le contraste est au maximum de $C \simeq 0.2$ et diminue avec la distance au cylindre.
- Le long de l'axe x (figure 1.8(b_3)) on observe pour le champ total les interférences dans les $x < -a$, la continuité du champ électrique en $x = \pm a$ ainsi que la décroissance en $\frac{1}{kr}$ de l'amplitude. Loin du cylindre le champ total tend vers le champ incident.
- Le diagramme de rayonnement (figure 1.8(d_2)) corrobore l'image du champ diffusé : il y a anisotropie du rayonnement. Plus de 50 % de l'intensité diffusée est émise entre -39° et $+39^\circ$. On ne peut interpréter ce diagramme par un dipôle électrique. Il y a un fort effet des termes multipolaires.

$ka = 10$

- Pour $ka = 10$ on est dans le cas où le cylindre est très grand devant la longueur d'onde. L'AQS n'est absolument pas valable et le champ diffusé a une structure compliquée (figure 1.8(a_3)). L'intensité diffusée est encore plus importante que pour le cas $ka = 1$ (on trouve localement, un maximum de 250 % de l'amplitude du champ incident au maximum en $(kx = 10, ky = 0)$ figure 1.8(a_3)).
- Le champ total, du fait de la complexité du champ diffusé, a aussi une structure compliquée. Il y a un fort effet d'interférence qui peut amener le champ total à prendre des valeurs nulles (figure 1.8(b_3)). Parler de contraste n'a pas de sens ici.
- Le long de l'axe x (figure 1.8(c_3)) on observe pour le champ total les interférences dans les $x < -a$, la continuité du champ électrique en $x = \pm a$ ainsi que la décroissance en $\frac{1}{kr}$ de l'amplitude. Loin du cylindre le champ total tend vers le champ incident même si cela n'est pas visible sur la figure (on ne va pas assez loin).
- Le diagramme de rayonnement (figure 1.8(d_3)) corrobore l'image du champ diffusé : il y a forte anisotropie du rayonnement. Plus de 50 % de l'intensité diffusée est émise entre -9° et $+9^\circ$. On ne peut interpréter ce diagramme par un dipôle électrique. Il y a un fort effet des termes multipolaires.

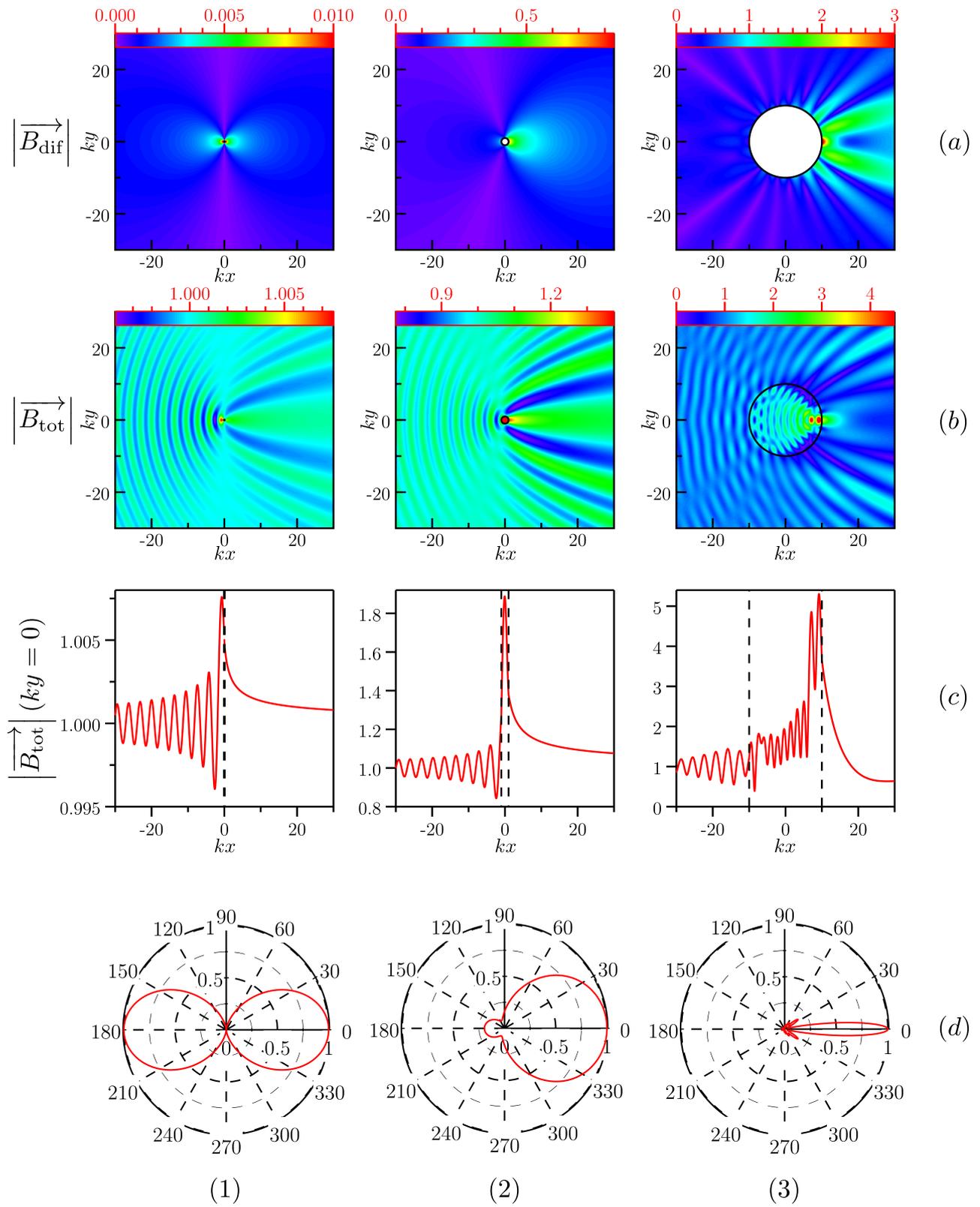


FIGURE 1.8 – La colonne 1 concerne $ka = 0.1$, la colonne 2 concerne $ka = 1$ et la colonne 3 concerne $ka = 10$. (a) Image de la norme du champ diffusé $|\vec{B}_{\text{dif}}|$ dans le plan (Oxy) (l'échelle d'intensité normalisée par B_0 est donnée). Le cercle noir représente la limite du cylindre. (b) Image de la norme du champ total $|\vec{B}_{\text{tot}}|$ dans le plan (Oxy) (l'échelle d'intensité normalisée par B_0 est donnée). Le cercle noir représente la limite du cylindre. (c) Norme du champ total $|\vec{B}_{\text{tot}}|$ le long de l'axe x . (d) Diagramme de rayonnement normalisé du champ diffusé. Tout les champs ont été normalisés par la norme du champ incident B_0 .

Sections efficaces

La puissance diffusée se calcule de manière complètement similaire au cas *TM* (voir 1.1.4.2).

$$\begin{aligned}
 P_{\text{dif}} &= \int_{\theta=0}^{2\pi} \langle \overrightarrow{\Pi}_{\text{dif}} \rangle \cdot r h d\theta \overrightarrow{u}_r \\
 &= \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \left[\int_{\theta=0}^{2\pi} \left(\overrightarrow{E}_{\text{dif}} \wedge \overrightarrow{B}_{\text{dif}}^* \right) \cdot r h d\theta \overrightarrow{u}_r \right] \\
 &= \frac{1}{2\mu_0} \text{Re} \left[\int_{\theta=0}^{2\pi} E_{\text{dif}(\theta)} B_{\text{dif}(z)}^* d\theta \right] r h \\
 &= \dots \\
 &= \frac{2B_0^2}{\mu_0^2 \epsilon_0 \omega} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |A_n|^2 h
 \end{aligned} \tag{1.114}$$

Où \dots représente plusieurs lignes de calculs à réaliser de manière similaire au cas *TM*. On en déduit donc la section efficace de diffusion en divisant par la puissance surfacique moyenne transportée par l'onde plane $|\langle \overrightarrow{\Pi}_{\text{inc}} \rangle| = \frac{1}{2} c^3 \epsilon_0 B_0^2$. On retrouve une expression très similaire au cas *TM* ((1.97)) :

$$\boxed{\sigma_{\text{dif}} = \frac{P_{\text{dif}}}{\frac{1}{2} c^3 \epsilon_0 B_0^2} = \frac{4}{k} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} |A_n|^2 h} \tag{1.115}$$

La différence entre les deux cas *TM* et *TE* est dans les expressions des A_n qui ne sont pas les mêmes (comparer les expressions (1.93) et (1.111)).

Pour la puissance d'extinction et la section efficace d'extinction on trouve encore des expressions similaires aux cas *TM* :

$$P_{\text{ext}} = \frac{2B_0^2}{\mu_0^2 \epsilon_0 \omega} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \text{Re} [(-i)^n A_n] h \tag{1.116}$$

$$\boxed{\sigma_{\text{ext}} = \frac{P_{\text{ext}}}{\frac{1}{2} c^3 \epsilon_0 B_0^2} = \frac{4}{k} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \text{Re} [(-i)^n A_n] h} \tag{1.117}$$

1.1.4.4 Tracé des sections efficaces de diffusion pour un cylindre d'or

Dans la partie expérimentale, nous serons amenés à analyser des spectres de diffusion issus de nano-bâtonnets d'or de diamètre 10 nm. Nous traçons donc ici les spectres de diffusion associés pour une incidence normale et pour une incidence oblique. Plus précisément, nous traçons les efficacités de diffusion Q_{dif} qui sont des grandeurs adimensionnées définies dans le cas du cylindre infini par : $Q_{\text{dif}} = \frac{\sigma_{\text{dif}}}{2ah}$. Nous avons déjà défini les polarisation *TM* et *TE* pour l'incidence normale (section 1.1.4.1). Nous donnons ici les définitions des polarisations *TM* et *TE* pour une incidence oblique sur la figure 1.9 : en polarisation *TM* (resp *TE*) le champ magnétique (resp électrique) est perpendiculaire à l'axe du cylindre.

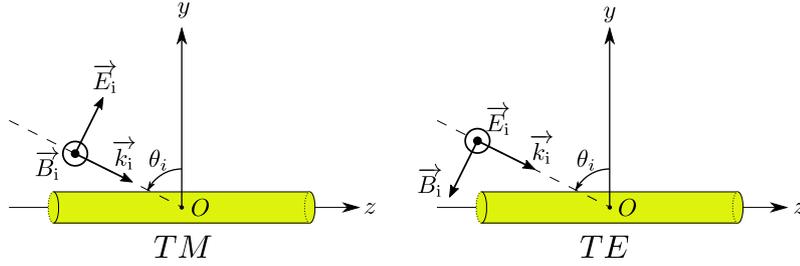


FIGURE 1.9 – Définition des polarisations TM et TE pour l'éclairage d'un cylindre par une onde plane. z est l'axe du cylindre, (Oyz) définit le plan d'incidence et θ_i est l'angle d'incidence.

Incidence normale

La figure 1.10 (a) représente l'efficacité de diffusion en fonction de la longueur d'onde pour un cylindre infini d'or dans le cas de trois excitations : TM , TE et non polarisée. L'onde incidente est une onde plane dont la direction de propagation est perpendiculaire à l'axe du cylindre. Les sections efficaces ont été calculées via les expressions (1.97) et (1.115) précédemment démontrées pour les cas TM et TE . Pour le cas d'une lumière non polarisée on exploite que :

$$\sigma_{\text{dif}} = \frac{\sigma_{\text{dif},TM} + \sigma_{\text{dif},TE}}{2}$$

Les données de permittivité diélectrique de l'or (indispensable au calcul des coefficients de Mie) ont été tirées de [180].

On remarque que lors d'une excitation non polarisée, le signal diffusé provient essentiellement de la composante TM du champ.

À l'excitation TM est associée une résonance située aux alentours de 1200 nm ; cette résonance est dite résonance dipolaire longitudinale car le dipôle associé \vec{p} est suivant l'axe du cylindre.

À l'excitation TE est associée une résonance située aux alentours de 500 nm (qui n'est pas visible avec le zoom choisi sur la figure 1.10 (a) mais qui est visible sur la figure 1.10 (b) pour l'incidence oblique). Cette résonance est dite résonance dipolaire transversale car le dipôle associé est perpendiculaire à l'axe du cylindre.

Incidence oblique

La figure 1.10 (b) concerne l'incidence oblique pour un angle d'incidence de $\theta_i = 80^\circ$. Nous n'avons pas traité ce cas plus général (et donc plus long à mettre en œuvre) de la diffusion par un cylindre infini sous incidence oblique qui est soigneusement traité par *Milton Kerker* [11]. Les efficacités d'extinction sont tracées à partir de cette référence.

On remarque que l'efficacité de diffusion est indépendante de la polarisation incidente pour les faibles longueurs d'onde (inférieures à 600 nm), en particulier on remarque

la présence de la résonance dipolaire transversale aux alentours de 500 nm quel que soit l'état de polarisation de l'onde incidente. Ainsi contrairement à l'incidence normale, il est possible d'exciter le mode dipolaire transversal par une excitation TM ou TE ; ceci est intuitif en ayant à l'esprit la figure 1.9 puisque pour les forts angles d'incidence (supérieurs à 75°), les polarisations TE et TM sont quasi-identiques par symétrie (elles sont rigoureusement identiques par symétrie pour $\theta_i = 90^\circ$). Cependant, au-delà de 600 nm, les polarisations TM et TE ne sont plus équivalentes. En particulier aux alentours de 1200 nm, on remarque que la résonance dipolaire longitudinale n'apparaît que pour une excitation TM . À nouveau, ceci est intuitif puisque l'excitation TE n'admet jamais de composante suivant l'axe du cylindre. Pour une excitation non polarisée, les deux résonances sont présentes mais nous verrons qu'avec notre spectromètre sensible dans le proche infrarouge, nous ne pourrions pas observer la résonance dipolaire transversale qui se situe dans le visible.

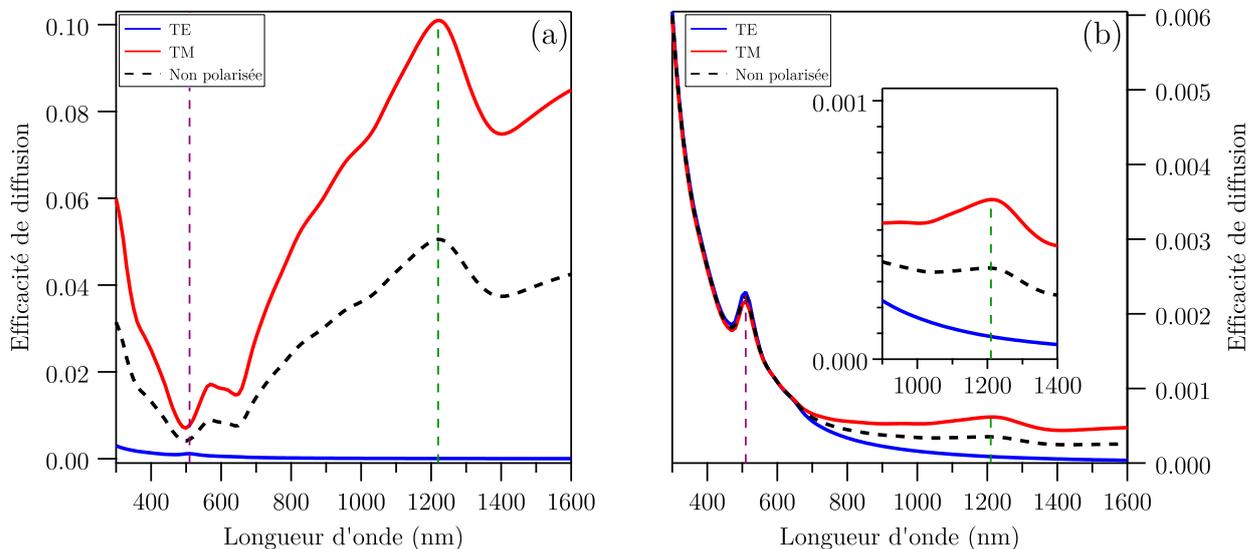


FIGURE 1.10 – Efficacité de diffusion d'un cylindre d'or de diamètre 10 nm éclairé par une onde plane dans le cas d'une incidence normale (a) et dans le cas d'une incidence oblique (angle d'incidence de 80°) (b). Pour (a) et (b) la ligne pointillée violette à ~ 500 nm représente la résonance dipolaire transversale tandis que la ligne pointillée verte à ~ 1200 nm représente la résonance dipolaire longitudinale. En (b), le cadre est un zoom sur l'intervalle 900 nm-1400 nm.

1.2 Aspects expérimentaux

Nous présentons tout d'abord le dispositif expérimental et en particulier les spécificités liées au travail dans le domaine de l'infrarouge. Nous précisons ensuite les

caractéristiques des échantillons et leur moyen de fabrication.

1.2.1 Dispositif expérimental

Schéma

Le montage pour étudier les propriétés de diffusion des nanoparticules est présenté figure 1.11. C'est un montage de microscopie en champ sombre ("dark-field microscopy" [189]) dont nous décrivons le principe ci-dessous.

Caractéristiques techniques et discussions

Ce paragraphe est à lire avec la figure 1.11.

- L'objectif ("100X Mitutoyo Plan Apo NIR HR Infinity Corrected Objective") est dans l'air (indice $n_{\text{air}} \simeq 1$), a un grossissement $G = \times 100$, et une ouverture numérique de $ON = 0,7$. Cet objectif est optimisé pour le domaine du visible et du proche infrarouge : 480–1800 nm avec une transmission de 60 % à 1200 nm. La distance de travail est de 10 mm. La lumière collectée par l'objectif sort collimatée (ou parallèle).
- Le balayage de l'échantillon est assuré par un miroir plan pivotant ("steering mirror" en anglais) autour de 2 axes perpendiculaires grâce à quatre piézoélectriques. Les quatre piézoélectriques associés à l'électronique d'asservissement permettent d'ajuster les angles à quelques nanoradians près (ce qui correspond dans notre montage à des déplacements de quelques nanomètres sur l'échantillon) et avec un temps de réponse inférieur à la milliseconde. Afin que la zone balayée soit d'une taille raisonnable (100 μm \times 100 μm typiquement) il est indispensable d'associer à ce miroir pivotant 2 lentilles convergentes L_1 et L_2 qui sont placées entre le miroir pivotant et l'entrée de l'objectif (voir figure 1.11). Le miroir pivotant avec les 2 lentilles et l'entrée de l'objectif forment un montage dit "4f". Nous précisons ce montage "4f" et démontrons son intérêt en annexe A.
- Le miroir dichroïque agit comme un filtre passe-bas en longueur d'onde. Sa longueur d'onde de coupure est de $\lambda_c = 1000$ nm. Placé à 45° du signal collecté, il réfléchit toute longueur d'onde supérieure à λ_c et transmet toute longueur d'onde inférieure à λ_c . Plus précisément, on peut donner les coefficients de réflexion et de transmission lors d'une incidence à 45° : $R = 97$ % et $T = 3$ % à 800 nm et $R = 0,006$ % et $T = 99,4$ % à 1200 nm.
- Pour les longueurs d'onde inférieures à 1000 nm, une lame semi-réfléchissante permet de renvoyer ce signal vers un capteur CCD. Ce capteur est constitué de 2048 \times 2048 pixels en silicium. En pratique c'est donc une simple caméra en noir et blanc pour le visible. Cette caméra nous permet de voir en champ large la partie visible du signal de diffusion. Les images que nous présentons en noir et blanc dans la section 1.3 sont issues de cette caméra.
- Pour les longueurs d'onde supérieures à 1000 nm, le signal réfléchi par le dichroïque est focalisé par une lentille convergente de focale 60 mm. Il passe

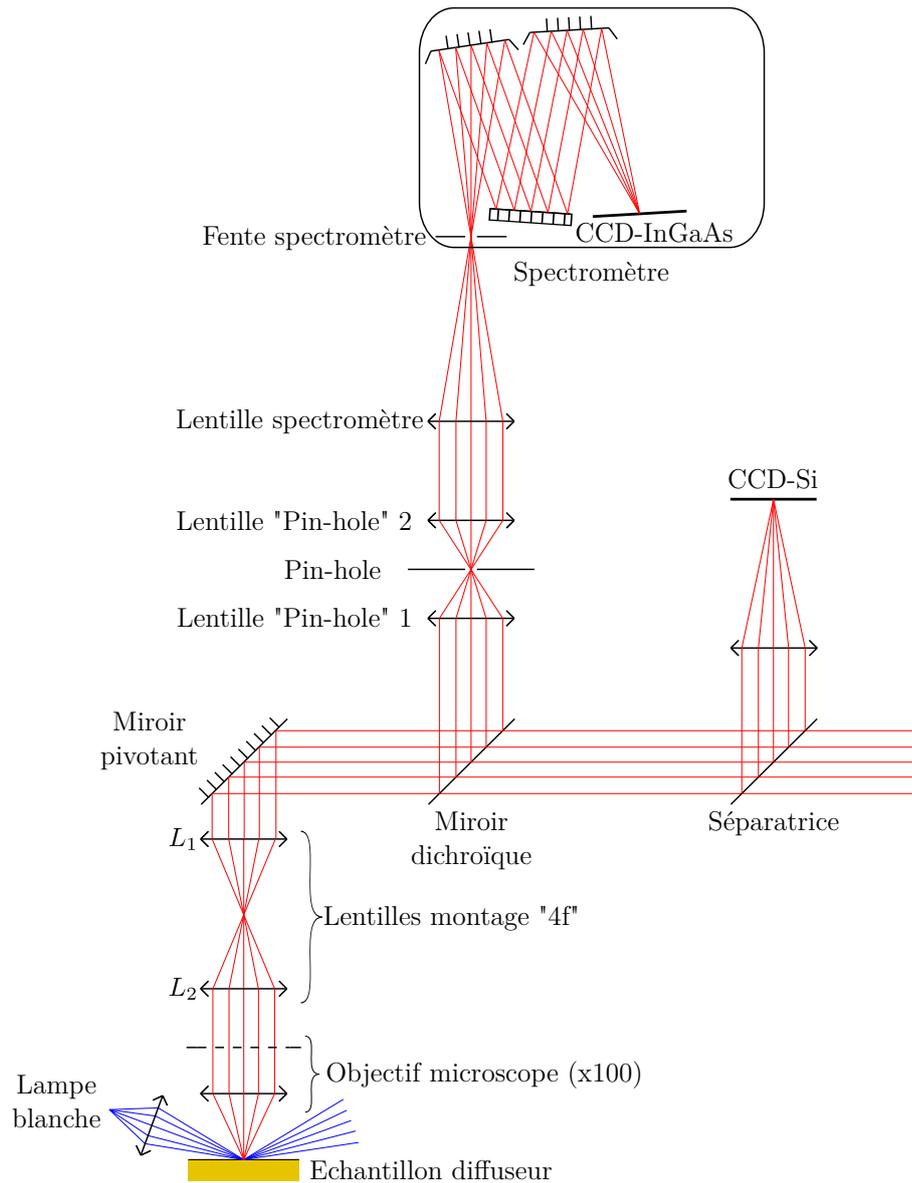


FIGURE 1.11 – Schéma du montage expérimental permettant d'étudier les propriétés de diffusion de nanoparticules dans l'infrarouge. En bleu est représenté la lumière blanche excitatrice ; en rouge est représenté le signal diffusé par l'échantillon et qui est collecté par l'objectif. La réflexion spéculaire de la lumière blanche n'est pas collectée par l'objectif (c'est un éclairage de type champ sombre).

ensuite par un trou ("pin-hole") de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre placé au point focal image de la première lentille convergente. Une autre lentille convergente permet alors de re-collimater la lumière. Ce montage classique dit de "pin-hole" permet de réaliser un microscope confocal [190]. Contrairement à un

microscope de champ large, dans un microscope confocal la lumière détectée provient uniquement du point de l'échantillon qui est conjugué au pin-hole. Les avantages du microscope confocal sur le microscope de champ large sont (i) une amélioration du rapport signal sur bruit ce qui implique (ii) une augmentation de la résolution latérale (ce qui permet d'avoir une résolution de l'ordre de $\lambda \sim 1 \mu\text{m}$); le microscope confocal permet ainsi d'étudier les propriétés d'émission d'objets uniques. L'inconvénient est que pour avoir l'équivalent d'une image en champ large, il faut balayer l'échantillon point par point; c'est pourquoi un miroir tournant (ou un autre système de balayage) est indispensable à tout microscope confocal.

- Le signal infrarouge est ensuite focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre. La largeur de cette fente est réglable; une fente large permet d'avoir plus d'intensité dans le spectromètre mais dégradera la résolution spectrale. En pratique on travaille la plupart du temps avec une fente de $100 \mu\text{m}$ de large. À l'intérieur du spectromètre c'est un montage de Czerny-Turner [191] (ou montage en "W") : un premier miroir concave collimate le faisceau sur un réseau de diffraction en réflexion. La lumière dispersée par le réseau est alors envoyée vers un deuxième miroir concave qui va focaliser cette lumière sur un capteur CCD. Le spectromètre permet de choisir parmi 3 réseaux blazés dans l'infrarouge : 150 traits/mm (blazé à $1,2 \mu\text{m}$), 300 traits/mm (blazé à $2,0 \mu\text{m}$) et 600 traits/mm (blazé à $1,6 \mu\text{m}$); les résolutions spectrales associées à chacun de ces réseaux sont : $0,52 \text{ nm}$; $0,25 \text{ nm}$ et $0,11 \text{ nm}$. Le capteur CCD est très différent du capteur CCD-Si présenté au-dessus; il est constitué d'une ligne de 1024 pixels en InGaAs. La sensibilité de ce capteur est dans le proche infrarouge $900\text{--}1600 \text{ nm}$: l'efficacité quantique est supérieure à 80% sur cette plage. Enfin, contrairement au capteur CCD-visible en silicium, les capteurs CCD-InGaAs doivent être refroidis à l'azote liquide (77 K) afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Cela rajoute une contrainte à la spectroscopie infrarouge en comparaison de la spectroscopie visible.

Éclairement de type champ sombre

Il existe des versions commerciales d'objectifs de champ sombre, mais uniquement dans le domaine du visible. Pour nous, qui travaillons dans l'infrarouge, aucun objectif de champ sombre n'existe. Nous avons donc dû réaliser le montage nous même et nous verrons dans la partie 1.3 que cela a bien fonctionné.

L'éclairement de type champ sombre consiste en un éclairage avec une grande inclinaison par rapport à l'axe de l'objectif. L'angle de l'éclairement doit être supérieur à $\arcsin(0,7) \simeq 44^\circ$ (l'objectif est dans l'air et a une ouverture numérique de 0,7) afin que la réflexion spéculaire sur l'échantillon ne soit pas collectée par l'objectif. Dans ces conditions, seul le signal diffusé est collecté par l'objectif.

Dans notre cas, l'éclairement est assuré par une lumière blanche de type halogène qui est d'abord fibrée avant d'être focalisée sur l'échantillon. Comme nous utilisons une configuration confocale, il est indispensable que la zone de focalisation de la

lumière blanche soit sur l'axe de l'objectif; la technique d'alignement permettant de s'assurer de cela consiste à utiliser un laser et le principe du retour inverse de la lumière à travers l'objectif.

Nous verrons section 1.3.2.4 que nous avons étudié les propriétés de diffusion de nanoparticules à basse température. Malgré la faible distance de travail de l'objectif et la contrainte de traverser la fenêtre d'un cryostat qui rendent l'éclairage de type champ sombre plus compliqué, nous sommes parvenus à réaliser cela.

Travail à basse température

Nous avons aussi la possibilité de travailler à basse température. Pour cela l'échantillon est placé dans un cryostat dans lequel un vide poussé (pression de l'ordre de $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ mbar) est réalisé. Notre cryostat présentait une fenêtre en quartz de 1 cm de diamètre ce qui limitait donc la surface disponible pour l'étude des propriétés de diffusion à basse température. Dans le cryostat, l'échantillon est collé avec de la laque d'argent sur un doigt froid en cuivre lui même refroidi par un flux d'hélium liquide (le cuivre et la laque d'argent sont de bons conducteurs thermiques ce qui permet d'assurer un transfert thermique efficace entre l'hélium liquide et l'échantillon); le flux d'hélium est contrôlable manuellement. L'hélium étant bien plus coûteux que l'azote, le circuit d'hélium est fermé : l'intégralité (ou presque) de l'hélium vaporisé est récupéré puis liquéfié à nouveau. Enfin, une résistance électrique associée à un contrôle de température de l'échantillon permet, via un système asservi, de réguler la température pour qu'elle atteigne une valeur de consigne choisie par l'utilisateur. Ce système permet d'atteindre des températures comprises entre ~ 5 K et la température ambiante avec une précision de l'ordre de 0,1 K.

1.2.2 Échantillons

Les échantillons étudiés sont des nanoparticules métalliques déposées sur différents substrats. Les substrats sont fabriqués en salle blanche tandis que les nanoparticules sont achetées et sont en solution. Nous présentons ici les résultats pour deux types de nanoparticules métalliques dont voici leur caractéristiques :

- ▷ Nano-triangles d'argent résonants à 1280 nm : triangle équilatéral de 170 ± 30 nm de côté et d'épaisseur 10 ± 2 nm. Le tout est enveloppé d'une couche de silice SiO_2 de 40 ± 5 nm d'épaisseur pour éviter l'oxydation de l'argent (voir figure 1.12(a)).
- Nano-bâtonnets d'or résonants à 1200 nm : longueur 100 ± 20 nm et diamètre de 10 ± 2 nm. Pas d'enveloppe de silice dans ce cas là (voir figure 1.12(b)).

Les nanoparticules sont déposées sur différents substrats :

- ▷ Pour les nano-triangles d'argent, le dépôt est fait directement sur des plans d'or (Au) (voir figure 1.12(a)), de chrome (Cr) ou d'aluminium (Al) de 1 cm^2 . L'influence du substrat sur les propriétés de diffusion sera discutée section 1.3.2.5.

- Pour les nano-bâtonnets d'or, le dépôt ne peut être fait directement sur un plan métallique puisque les nano-bâtonnets ne sont pas enveloppés de silice. En effet par réflexion sur le plan d'or (qui est un très bon conducteur dans l'infrarouge), le champ électrique total vu par la particule (qui est la superposition du champ électrique incident et du champ électrique réfléchi) est quasi-nul à la surface du plan d'or (puisque le coefficient de réflexion relatif à l'amplitude du champ électrique vaut $r \simeq -1$); le champ diffusé proportionnel au champ électrique total incident vu par la particule, serait donc très faible. C'est pourquoi il ne faut pas déposer les particules d'or directement sur le plan d'or. Il faut donc déposer une résine isolante avant de déposer les nano-bâtonnets pour s'affranchir de ces problèmes. En pratique, on dépose par enduction centrifuge sur de l'or une résine (AZ5214E) de $1 \mu\text{m}$ environ (voir figure 1.12(b)).

Le choix de cette épaisseur n'est pas anodin. En effet, un plan d'or éclairé par une onde plane incidente \vec{E}_i , crée par réflexion sur le métal quasi-parfait (l'or ici) un champ électrique réfléchi \vec{E}_r . La superposition de ces deux champs qui est le champ total vu par la nanoparticule prend la forme d'une onde stationnaire suivant la normale au plan d'or (voir annexe B : B.2.4 et B.3.4). Les ventres de champ électrique sont situés à des distances $d_p = \left(\frac{\lambda}{4} + p\frac{\lambda}{2}\right) \frac{1}{\cos \theta_i}$ du plan d'or avec $p \in \mathbb{N}$, $\theta_i \simeq 80^\circ$ l'angle d'incidence de l'onde plane dans notre dispositif de champ sombre, $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ où $\lambda_0 \sim 1,2 \mu\text{m}$ est la longueur d'onde dans le vide de la lumière excitatrice et $n \simeq 1,7$ est l'indice de réfraction de la résine utilisée. On remarque que le premier ventre du champ électrique total est situé à une distance $d_0 \simeq 1,0 \mu\text{m}$ du plan d'or. Ainsi les particules déposées à une distance d'environ $1,0 \mu\text{m}$ du plan d'or sont situées en un ventre de champ électrique ce qui permet de les exciter de manière optimale. Nous avons donc déposé les nano-bâtonnets sur une résine (AZ5214E) de $1,1 \mu\text{m}$ d'épaisseur en choisissant une rotation de 6000 tours par minute lors de l'enduction centrifuge (donnée du constructeur). Par ailleurs, concernant les nano-triangles enrobés d'une couche de silice de 40 nm d'épaisseur, on peut calculer que dans le cas d'un éclairage TE , l'amplitude du champ électrique vu par le centre des nanotriangles (située à 45 nm du plan d'or) est d'environ 7 % de l'amplitude maximale du champ électrique; nous avons donc estimé qu'il n'était pas nécessaire de déposer une couche d'isolant entre les nano-triangles d'argent et le substrat d'or puisque l'enveloppe de silice joue déjà le rôle d'espaceur.

En ce qui concerne la préparation des échantillons, elle a été réalisée en salle blanche. Le but était d'arriver à obtenir des nanoparticules uniques (c'est-à-dire isolées les unes des autres). Pour cela nous avons dû tester deux points importants que nous présentons ci-dessous.

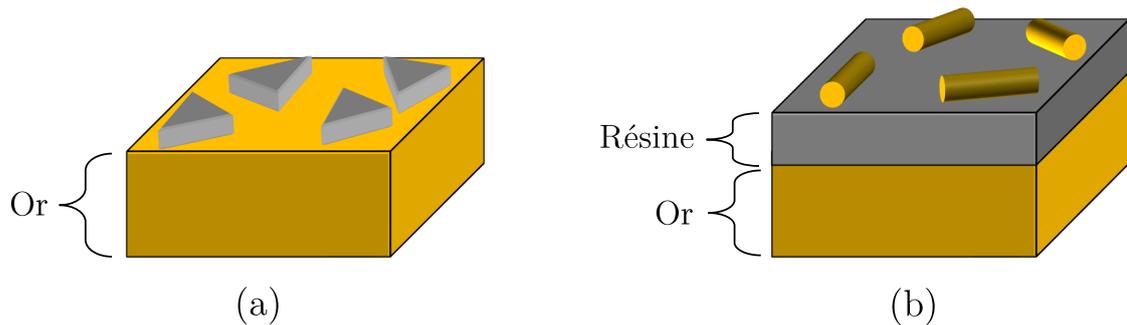


FIGURE 1.12 – Schéma des échantillons de nano-triangles d'argent déposés sur un substrat d'or (l'enveloppe de silice entourant les nano-triangles n'est pas représentée) (a). Schéma des échantillons de nano-bâtonnets déposés sur une résine, la résine d'épaisseur $1,1 \mu\text{m}$ étant préalablement déposée sur un substrat d'or (b)

Dilution de la solution mère

Les solutions mères de nanoparticules telles que fournies par le constructeur avaient des concentrations en nanoparticules de l'ordre de $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; de telles concentrations se sont révélées trop élevées pour obtenir des dépôts de nanoparticules uniques. Au contraire, des solutions trop diluées impliquent qu'il est trop rare de trouver des nanoparticules uniques avec notre dispositif. Il a donc fallu optimiser la dilution pour obtenir des particules uniques avec une densité convenable (pour notre montage la densité convenable était de l'ordre de 10 nanoparticules dans un carré de $50 \mu\text{m}$ de côté). Ceci est illustré dans la figure 1.13 dans laquelle une trop faible dilution (concentration en nanoparticule de $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), une bonne dilution (concentration en nanoparticule de $0,1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) et une trop forte dilution (concentration en nanoparticule de $0,01 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) sont présentées. Avec un microscope commercial de champ sombre, on peut voir (en champ large et en couleur) les nanoparticules métalliques qui diffusent la lumière dans le visible.

Dépôt des nanoparticules sur substrat

Une fois le facteur de dilution trouvé, il faut pouvoir déposer/étaler les nanoparticules sur le substrat. Pour cela nous avons testé par ordre chronologique :

- (i) Dépôt par l'enduction centrifuge ("spin coating"). Cette technique consiste à déposer une goutte de liquide sur le substrat. En faisant tourner autour de sa normale le substrat, la goutte va s'étaler par l'action des forces centrifuges. Les paramètres sont la vitesse de rotation et la durée de rotation. Cette méthode n'était pas pleinement satisfaisante car même avec des solutions très diluées (de concentrations inférieures à $0,05 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), les nanoparticules se déposaient souvent en amas. Il est cependant possible de préparer des échantillons de cette manière, mais il est alors plus long de trouver expérimentalement des nanoparticules uniques.
- (ii) Le dépôt par la "technique de la bulle" [192, 193]. Cette technique consiste

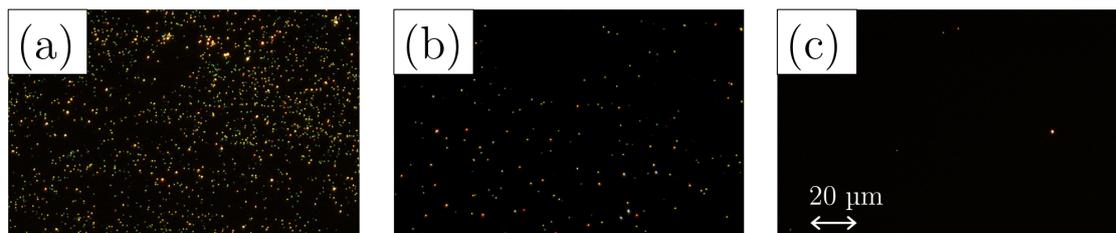


FIGURE 1.13 – Images de nano-triangles d’argent déposés sur un substrat d’or. Pour (a) une concentration de $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; (b) une concentration de $0,1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; (c) une concentration de $0,01 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. L’échelle donnée en (c) est la même pour les trois images. Les images sont prises avec un microscope commercial de champ sombre fonctionnant dans le visible.

à faire une bulle de liquide avec une pipette pasteur puis à approcher cette bulle du substrat. Cela n’a pas fonctionné pour nous car le contrôle de la bulle était difficile (explose facilement) et donnait des résultats très variables.

(iii) Dépôt par la technique de la goutte déplacée. Cette technique que nous proposons consiste à prélever une goutte de liquide avec une micro-pipette puis à la déplacer sur tout le substrat avec la pointe de la micro-pipette et enfin à sécher. Les paramètres sont alors le volume de la goutte, la vitesse d’étalement ainsi que la durée d’exposition. Typiquement pour un substrat de 1 cm^2 , une goutte de $5 \text{ } \mu\text{L}$ étalée pendant 5 s à une vitesse de $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ étaient de bons paramètres pour notre dilution ($0,1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$). C’est cette dernière méthode qui a le mieux marché pour étudier des nanoparticules uniques. La reproductibilité de cette technique était suffisante pour ce que l’on souhaite faire; qualitativement nous avons évalué que d’une expérience à l’autre, la densité reste constante à 50% près. Pour améliorer la reproductibilité il faudrait développer un système automatique qui réaliserait l’étalement. La densité de particules (de l’ordre de 10 nanoparticules sur un carré de $50 \text{ } \mu\text{m}$ de côté) est relativement uniforme sur la majorité de l’échantillon.

1.3 Résultats expérimentaux

Nous décrivons ici les résultats obtenus sur les propriétés de diffusion de nanoparticules métalliques. Nous présentons d’abord les résultats obtenus pour des nanobâtonnets d’or (section 1.3.1) avec l’étude des spectres de diffusion ainsi que des études en polarisation. Nous nous concentrons ensuite sur l’étude de nano-triangles en argent (section 1.3.2) en présentant des études en polarisation, en température et enfin l’influence du substrat.

1.3.1 Nano-bâtonnet d'or résonant à 1200 nm

1.3.1.1 Spectres de diffusion

Dans toute cette partie 1.3.1.1 la lumière excitatrice est non polarisée, le signal diffusé n'est pas étudié en polarisation et la température est la température ambiante.

Pour pouvoir prendre un spectre de diffusion, nous cherchons à la caméra CCD-visible des points qui diffusent la lumière blanche. Cela est très rapide puisque l'on a une vision en champ large.

Les nano-bâtonnets d'or étant résonants à 1200 nm, ils ne sont a priori pas observables à la CCD-visible. Cependant même sans être à résonance, de nombreux nano-bâtonnets diffusent suffisamment dans le visible pour pouvoir être repérés à la CCD-visible. Sur la figure 1.14 sont présentées deux images prises avec notre montage de champ sombre optimisé pour l'infrarouge (voir section 1.2.1).

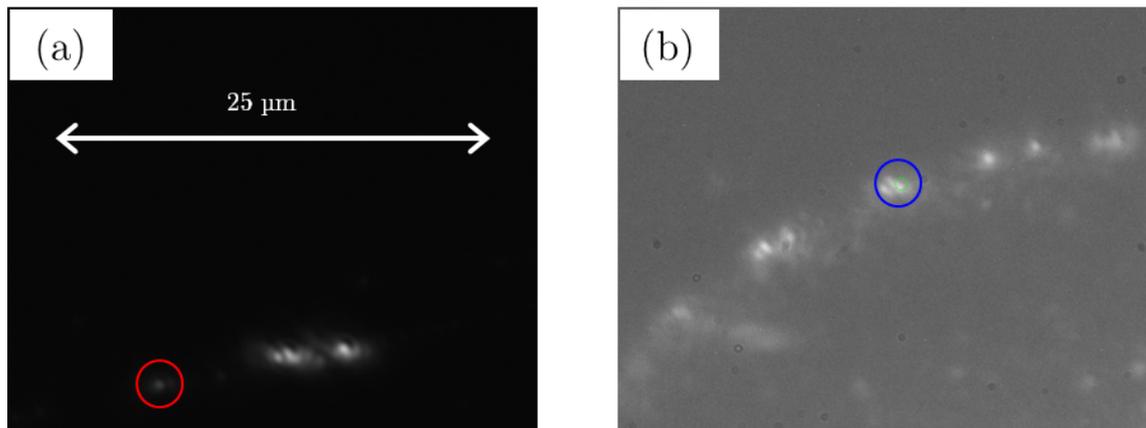


FIGURE 1.14 – Images de nano-bâtonnets d'or diffusant dans le visible. (a) Le cercle en rouge est celui sur lequel est pris le spectre figure 1.15 (a). (b) Le cercle en bleu est celui sur lequel est pris le spectre figure 1.15 (b). L'échelle donnée en (a) est la même pour les deux images.

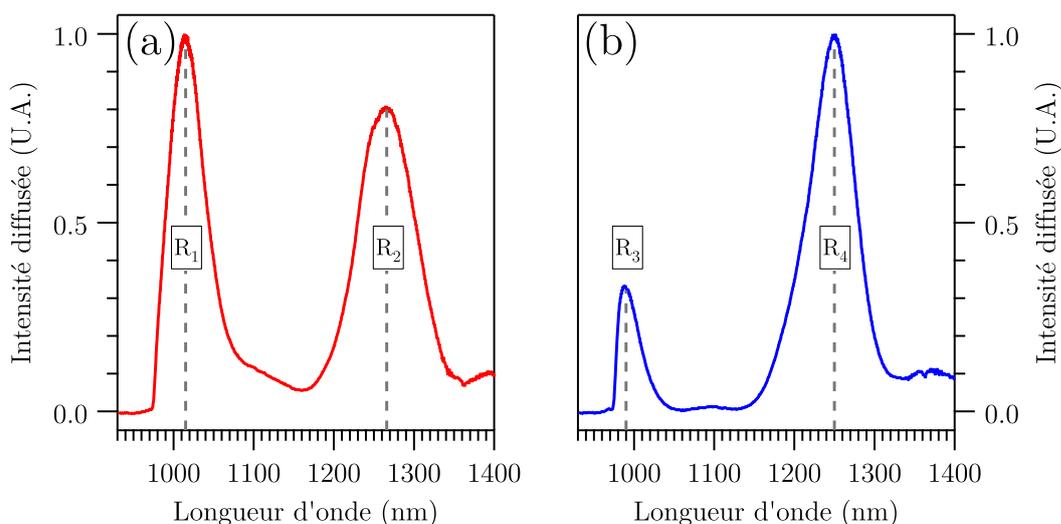


FIGURE 1.15 – Spectres de diffusion de nano-bâtonnets d’or déposés sur une résine. (a) Résonances à $R_1 = 1015$ nm et $R_2 = 1266$ nm de largeur à mi-hauteur respectives 55 nm et 87 nm. (b) Résonances à $R_3 = 990$ nm et $R_4 = 1250$ nm de largeur à mi-hauteur respectives 32 nm et 69 nm. La lumière excitatrice est non polarisée sur ces deux spectres.

Les spectres de diffusion de nano-bâtonnets d’or présentent deux résonances (voir figure 1.15). Chacune de ces résonances est large (largeur à mi-hauteur de l’ordre de 50 nm) avec un facteur de qualité de l’ordre de la dizaine. Une résonance est proche de la valeur annoncée par le fournisseur (1200 nm) tandis que l’autre résonance autour de 1000 nm n’est pas annoncée par le fournisseur. Les deux résonances sont par ailleurs asymétriques et ne s’ajustent pas convenablement avec des fonctions lorentziennes.

D’après la partie théorique traitant de la diffusion par un cylindre infini (section 1.1.4.4), la résonance aux alentours de 1200 nm est due à une résonance dipolaire longitudinale (c’est-à-dire le long de l’axe du nano-bâtonnet). Le modèle théorique du cylindre infini semble pouvoir s’appliquer puisque la longueur d’un nano-bâtonnet est en moyenne 10 fois plus grande que son diamètre et de plus cette résonance est bien celle annoncée par le fournisseur.

L’origine de la résonance aux alentours de 1000 nm est encore incertaine mais nous pouvons proposer deux hypothèses :

- elle peut être liée à l’interaction avec le substrat. Des simulations (de type "discrete-dipole approximation") visant à déterminer les spectres de diffusion dans le vide et à proximité d’un substrat ont été tentées pour étudier cela mais la prise compte du substrat rend le calcul très compliqué. De plus, la distance entre les nano-bâtonnets et leur charge image dans le plan d’or (de

l'ordre de 2 μm) semble trop grande pour qu'il puisse y avoir une résonance dans l'infrarouge.

- elle peut être due à une résonance quadripolaire. Cependant les études en polarisations (voir section 1.3.1.2) nous laissent penser que ce serait plutôt une résonance dipolaire.

Par ailleurs, après avoir étudié des nano-triangles d'argent uniques (voir section 1.3.2) nous pensons que l'amplitude des spectres de diffusion de ces nano-bâtonnets est trop intense par rapport à celle provenant d'un nano-triangle d'argent unique pour nous laisser penser que nous avons atteint le régime du nano-bâtonnet unique. Ce critère (basé sur l'intensité du signal de diffusion provenant de nano-particules différentes) n'est pas quantitatif et peut sembler subjectif; nous apporterons donc d'autres arguments en 1.3.1.2 grâce à des études en polarisation pour justifier que nous n'avons pas atteint le régime de la particule unique mais qu'au contraire dans nos échantillons, les nano-bâtonnets s'arrangent en fagot (les cylindres étant parallèles les uns par rapport aux autres) [194].

Les nano-bâtonnets d'or ayant un rapport d'aspect de 10, on peut s'attendre à ce qu'ils aient des propriétés anisotropes. C'est ce qui nous a poussés à faire des études en polarisations que nous présentons ci-dessous.

1.3.1.2 Dépendance en polarisation

Lorsque l'on parle de dépendance en polarisation des propriétés de diffusion il faut distinguer deux études. Une étude consiste à polariser l'excitation, c'est-à-dire ici la lumière blanche. Une autre étude consiste à étudier la polarisation du signal émis (c'est-à-dire le signal diffusé ici). Nous traitons ces deux cas ci-dessous.

Excitation polarisée

Sur les spectres de la figure 1.15 l'éclairage champ sombre était réalisé par une lumière blanche non polarisée. Afin d'étudier la dépendance du spectre avec la polarisation incidente, nous introduisons un polariseur sur le trajet de la lumière blanche. Nous pouvons alors étudier l'intensité des deux pics de résonance en fonction de la polarisation incidente (voir figure 1.16). Un angle de 0° représente une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation dite S). L'angle de 90° représente une polarisation contenue dans le plan d'incidence (polarisation dite P).

On remarque (figure 1.16) que les deux points étudiés ont des comportements similaires en polarisation. Les intensités des deux pics sont maximales pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence. Par ailleurs, les extinctions (i.e. le rapport I_{\min} sur I_{\max}) sont de $2,4 \pm 0,3 \%$ pour R_1 , $3,7 \pm 0,5 \%$ pour R_2 , $3,4 \pm 0,5 \%$ pour R_3 et $2,2 \pm 0,3 \%$ pour R_4 . Ainsi, pour les quatre pics R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , le signal de diffusion est atténué d'un facteur supérieur à 20 lorsqu'il est minimum par rapport au cas où il est maximum. Pour nos échantillons, cette dépendance en polarisation

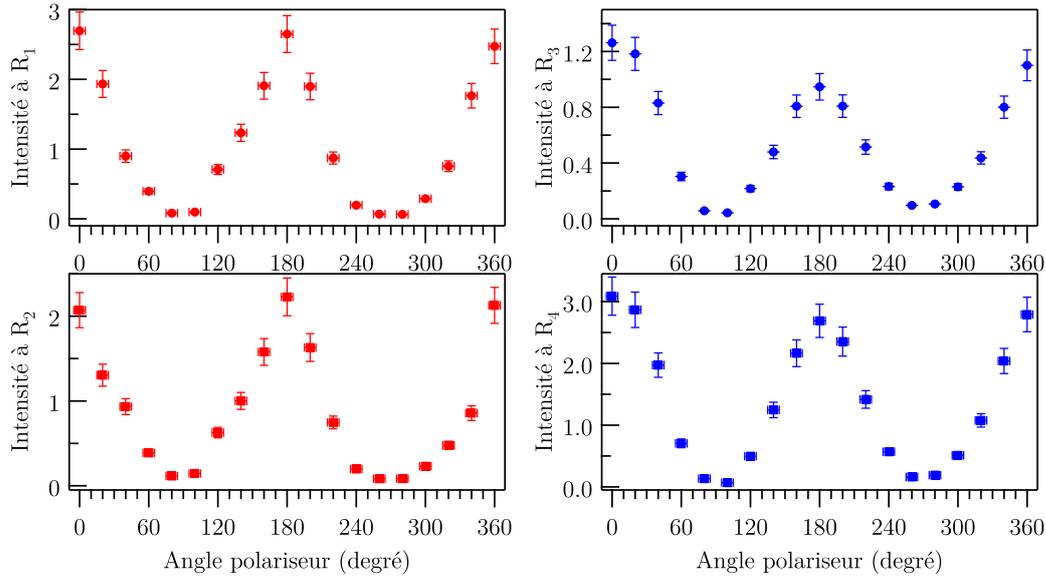


FIGURE 1.16 – Intensité des deux pics de diffusion de la figure 1.15 en fonction de la polarisation incidente. L’angle 0 représente une polarisation perpendiculaire au plan d’incidence (polarisation dite S). L’angle 90° représente une polarisation contenue dans le plan d’incidence (polarisation dite P). La colonne de gauche correspond à la figure 1.15 (a) et la colonne de droite correspond à la figure 1.15 (b). L’unité des intensités sur les figures de 1.15 (a) et de 1.15 (b) est arbitraire.

s’applique à tous les points présentant des spectres de diffusion similaires à ceux présentés figure 1.15.

Cependant, l’interprétation de ces résultats n’est pas triviale. Pour l’interpréter nous considérons la figure 1.17 sur laquelle un dipôle \vec{p} d’orientation quelconque \vec{e}_p caractérisée par les angles φ_p et θ_p est représenté. Nous souhaitons exprimer l’intensité diffusée par ce dipôle \vec{p} excité par une lumière polarisée. Cette intensité s’exprime grâce à une projection du dipôle suivant l’axe du polariseur ; en posant \vec{e}_ψ l’axe du polariseur on a donc l’intensité diffusée qui s’exprime par : $I_{\text{dif}} = I_0 |\vec{e}_\psi \cdot \vec{e}_p|^2$ avec I_0 une constante et les vecteurs \vec{e}_ψ et \vec{e}_p que l’on projette via la figure 1.17 :

$$\begin{cases} \vec{e}_\psi = \cos \psi \vec{e}_x + \sin \psi \vec{e}_{z_0} & = \cos \psi \vec{e}_x + \sin \psi (\cos \theta_i \vec{e}_y + \sin \theta_i \vec{e}_z) \\ \vec{e}_p = \cos \theta_p \vec{u} + \sin \theta_p \vec{e}_z & = \cos \theta_p (\cos \varphi_p \vec{e}_x + \sin \varphi_p \vec{e}_y) + \sin \theta_p \vec{e}_z \end{cases} \quad (1.118)$$

On en déduit donc l’intensité diffusée par un dipôle en fonction de l’angle du polariseur ψ , de l’orientation du dipôle (φ_p, θ_p) et de l’angle d’incidence θ_i :

$$I_{\text{dif}} = I_0 |\vec{e}_\psi \cdot \vec{e}_p|^2 \quad (1.119)$$

$$= I_0 (\cos \psi \cos \theta_p \cos \varphi_p + \sin \psi \cos \theta_p \sin \varphi_p \cos \theta_i + \sin \psi \sin \theta_p \sin \theta_i)^2 \quad (1.120)$$

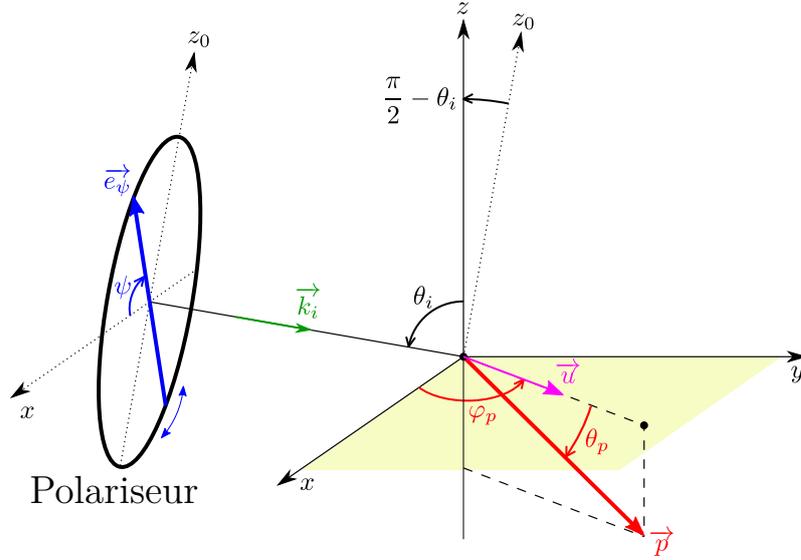


FIGURE 1.17 – Schéma de principe représentant : en bleu la direction de polarisation de la lumière incidente repérée par l'angle du polariseur ψ et dirigée selon \vec{e}_ψ ; en rouge un dipôle \vec{p} d'orientation quelconque caractérisée par les angles (θ_p, φ_p) . L'axe z est l'axe de l'objectif. θ_i est l'angle d'incidence. Le plan (xy) représenté en jaune pâle est parallèle au plan d'or. Les conventions d'orientation des angles sont définies sur ce schéma par : $\psi, \varphi_p, \theta_i$ sont dans l'intervalle $[0, \pi/2]$ et θ_p dans l'intervalle $[-\pi/2, 0]$.

Et pour un ensemble de dipôles, en supposant que les sources sont incohérentes entre elles (valable pour un grand nombre de dipôles [11, 172]) :

$$I_{\text{dif,ensemble}} = \sum_{\varphi_p, \theta_p} I_{\text{dif}}(\varphi_p, \theta_p) \quad (1.121)$$

Dans notre montage, l'angle d'incidence θ_i est d'environ 80° . En première approximation, nous pouvons donc considérer que $\sin \theta_i \simeq 1$ et négliger $\cos \theta_i$ dans les formules. L'expression de l'intensité diffusée par un dipôle s'exprime alors par :

$$I_{\text{dif}} = I_0 (\cos \psi \cos \theta_p \cos \varphi_p + \sin \psi \sin \theta_p)^2 \quad (1.122)$$

$$= I_0 (\cos^2 \theta_p \cos^2 \varphi_p + \sin^2 \theta_p) \cos^2 \{ \psi - \arg(\cos \theta_p \cos \varphi_p + i \sin \theta_p) \} \quad (1.123)$$

Où nous avons exploité l'identité trigonométrique suivante : $a \cos x + b \sin x = \sqrt{a^2 + b^2} \cos(x - \arg(a + ib))$ pour passer de (1.122) à (1.123) (où $\arg(a + ib)$ représente l'argument du nombre complexe $a + ib$).

L'intensité diffusée prend alors une forme particulièrement simple dans deux cas :

— Pour un dipôle contenu dans le plan du substrat ($\theta_p = 0$) on a

$I_{\text{dif}} = I_0 \cos^2 \varphi_p \cos^2 \psi \propto \cos^2 \psi$. De même pour un ensemble de dipôles contenus dans le plan du substrat, on a $I_{\text{dif,ensemble}} \propto \cos^2 \psi$. Ainsi pour un ensemble

de dipôles contenus dans le plan du substrat, l'intensité diffusée est maximale pour $\psi_{\max} = 0^\circ, 180^\circ$ et minimale pour $\psi_{\min} = 90^\circ, 270^\circ$.

- Pour un dipôle perpendiculaire au plan du substrat ($\theta_p = \pm\pi/2$) on a $I_{\text{dif}} = I_0 \sin^2 \psi \propto \sin^2 \psi$. Ainsi pour un ensemble de dipôles perpendiculaires au plan du substrat, on a $I_{\text{dif,ensemble}} \propto \sin^2 \psi$, soit une intensité diffusée maximale pour $\psi_{\max} = 90^\circ, 270^\circ$ et minimale pour $\psi_{\min} = 0^\circ, 180^\circ$.

Dans le cas où θ_p n'est ni égal à 0 ni à 90° , en traçant I_{dif} en fonction de ψ pour différentes valeurs de θ_p et φ_p on remarque que les maximums d'intensités ne se situent jamais en $\psi_{\max} = 0^\circ$ si $\theta_p \neq 0$. En effet sur la figure 1.18, on a représenté les maximums ψ_{\max} de $I_{\text{dif}}(\psi)$ dans l'intervalle $[0, 180^\circ[$ pour différentes orientations (φ_p, θ_p) du dipôle. Il est suffisant de trouver les maximums sur un intervalle de longueur 180° puisque d'après (1.123) I_{dif} est périodique en ψ avec une période de 180° (ce qui était de toute façon intuitif).

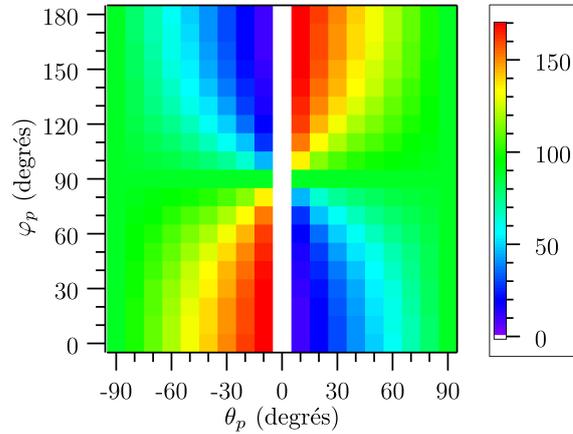


FIGURE 1.18 – Représentation des maximums ψ_{\max} de $I_{\text{dif}}(\psi)$ calculés selon (1.122) pour différentes valeurs de θ_p et φ_p . Les maximums représentés appartiennent à l'intervalle $[0, 180^\circ[$.

Or d'après la figure 1.16, l'intensité de la diffusion pour les résonances R_1 , R_2 , R_3 et R_4 était minimale pour $\psi_{\min} = 90^\circ, 270^\circ$ et maximale pour $\psi_{\max} = 0^\circ, 180^\circ$. Cela signifie donc que le ou les dipôles excités sont contenus dans le plan du substrat ($\theta_p \simeq 0$). En revanche il n'est pas possible de dire si le signal diffusé provient d'un unique dipôle c'est-à-dire d'un nano-bâtonnet unique, ou s'il provient d'un ensemble de nano-bâtonnets.

Les nano-bâtonnets, du fait de leur grand rapport d'aspect (~ 10), sont très probablement posés quasi-horizontalement sur le plan. Ainsi les deux résonances du spectre de diffusion sont dues à des dipôles oscillants le long de l'axe des nano-bâtonnets. Ceci n'est pas étonnant pour la résonance aux alentours de 1200 nm

puisque nous avons déjà évoqué (section 1.3.1.1) qu'à cette résonance annoncée par le constructeur correspondait à une résonance dipolaire longitudinale. Pour la résonance aux alentours de 1000 nm, l'origine reste incertaine mais il semble d'après ces études qu'elle provienne d'un dipôle.

L'étape suivante est de savoir si le signal diffusé provient d'un nano-bâtonnet unique. Et si tel est le cas, d'essayer de déterminer l'orientation du dipôle dans le plan du substrat (cette orientation est caractérisée par φ_p sur la figure 1.17). Pour cela il faut étudier la polarisation de la lumière diffusée.

Polarisation de l'émission

Afin d'étudier le caractère polarisé du signal de diffusion, nous plaçons entre le pin-hole et la lentille du spectromètre une lame $\lambda/2$ suivie d'un polariseur de Glan-Taylor (voir figure 1.11).

L'axe du polariseur de Glan-Taylor est tel qu'il est parallèle à la fente d'entrée du spectromètre. En effet, l'efficacité d'un réseau pour une longueur d'onde donnée dépend de la polarisation incidente (elle est maximale pour une polarisation parallèle aux traits du réseau, eux même parallèles à la fente d'entrée du spectromètre). En plaçant le polariseur entre la lame $\lambda/2$ et la lentille du spectromètre on s'affranchit de cette dépendance tout en ayant l'efficacité maximale.

C'est la lame $\lambda/2$ qui permet d'analyser la polarisation. En effet, on rappelle l'effet d'une lame $\lambda/2$ sur une polarisation rectiligne et sur une polarisation circulaire :

- Pour une polarisation en entrée linéaire : la polarisation en sortie est le symétrique de la polarisation en entrée par rapport à l'axe rapide de la $\lambda/2$. Ainsi si l'on tourne la lame demi-onde de α la polarisation linéaire tourne de 2α .
- Pour une polarisation en entrée circulaire gauche (resp droite) : la polarisation en sortie est circulaire droite (resp gauche).

Ainsi, si le signal diffusé est polarisé rectilignement alors l'intensité détectée après le Glan-Taylor doit suivre une loi de Malus : $I(\alpha) = I_0 \cos^2 \alpha$. A contrario, pour un signal diffusé polarisé circulairement, l'intensité détectée après le Glan-Taylor doit être constante $I(\alpha) = I_0$.

Le champ électrique d'un dipôle oscillant $\vec{p} = p_0 e^{-i\omega t} \vec{u}_z$ en champ lointain est de la forme (1.34) :

$$\vec{E}_{\text{dif}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} k^2 (\vec{u}_r \wedge \vec{p}) \wedge \vec{u}_r \frac{e^{ikr}}{r} = -\frac{p_0 k^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sin \tilde{\theta} e^{-i\omega(t-\frac{r}{c})} \vec{u}_{\tilde{\theta}} \quad (1.124)$$

Où \vec{u}_z est l'axe du dipôle (qui est perpendiculaire à l'axe de l'objectif \vec{u}_z sur la figure 1.17 puisque les dipôles sont contenus dans le plan du substrat : $\theta_p = 0$ d'après le paragraphe précédent). Ici nous nous sommes placés en coordonnées sphériques d'axe \tilde{z} et les coordonnées d'un point M sont repérées par $(r, \tilde{\theta}, \tilde{\varphi})$ (voir figure 1.19).

Nous détectons donc avec notre montage (voir figure 1.11) autour de $\tilde{\theta} \simeq \frac{\pi}{2}$ (plus précisément nous détectons autour de 90° dans un cône de demi-angle au sommet $\arcsin(ON) \simeq 44^\circ$). On représente cette situation figure 1.19 en supposant que

$\varphi_p = \frac{\pi}{2}$ sur la figure 1.17; ceci ne fait pas perdre en généralité puisque (1.124) est indépendant de l'angle $\tilde{\varphi}$ des coordonnées sphériques d'axe \tilde{u}_z .

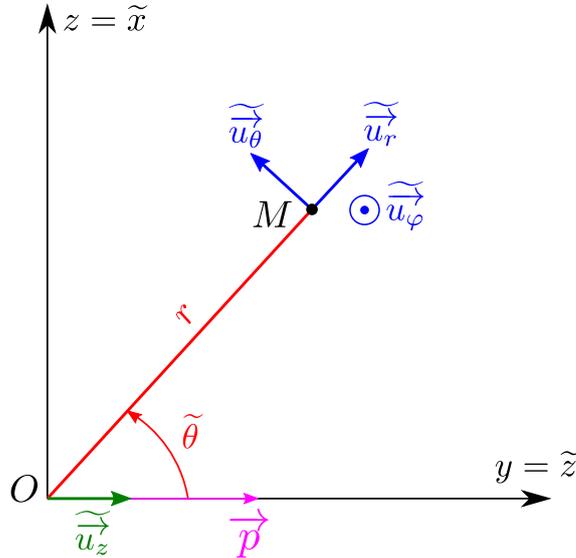


FIGURE 1.19 – Schéma représentant les vecteurs de bases de la base sphérique d'axe \tilde{z} . Le dipôle \vec{p} d'axe \tilde{z} est dans le plan du substrat sur la figure 1.17. L'axe z représente l'axe de l'objectif; ce dernier collecte la lumière dans un cône de demi-angle au sommet de 44 degrés. Le dipôle est supposé être dans le plan de la figure caractérisée par $\tilde{\varphi} = 0$ (ou encore $\varphi_p = \frac{\pi}{2}$ sur la figure 1.17).

Or autour de $\tilde{\theta} = \frac{\pi}{2}$ on a $\tilde{u}_\theta = \cos \tilde{\theta} \tilde{u}_x - \sin \tilde{\theta} \tilde{u}_z \simeq -\tilde{u}_z$ (voir figure 1.19) qui est un vecteur de sens quasi-constant puisque son sens est suivant $-\tilde{u}_z$. Ainsi un nano-bâtonnet unique dans le plan du substrat doit émettre dans l'objectif un signal polarisé rectilignement suivant \tilde{u}_z . Au contraire pour un ensemble de dipôles orientés aléatoirement, tout les \tilde{u}_z sont différents et le signal doit être non polarisé. Nous présentons figure 1.20 une telle étude en polarisation réalisée sur le signal correspondant au spectre de la figure 1.15(b).

D'après cette étude, il n'y a pas de dépendance en polarisation sur l'émission (les variations sont de l'ordre du bruit). Nous en déduisons que le spectre présenté figure 1.15(b) est issu d'un ensemble de nano-bâtonnets d'or.

La polarisation du signal présenté 1.15(a) n'a hélas pas pu être étudiée (le montage n'avait pas encore été réalisé); nous ne pouvons donc pas conclure si le spectre figure 1.15(a) provient aussi d'un ensemble ou pas. Néanmoins, l'intensité du signal, similaire à celle figure 1.15(b), ainsi que le profil non lorentzien des résonances, nous laissent penser qu'il s'agit d'un spectre d'ensemble.

De plus, des études concernant les techniques de croissance et de dépôts de nano-bâtonnets d'or [194–197] expliquent que lors des techniques usuelles de dépôt de

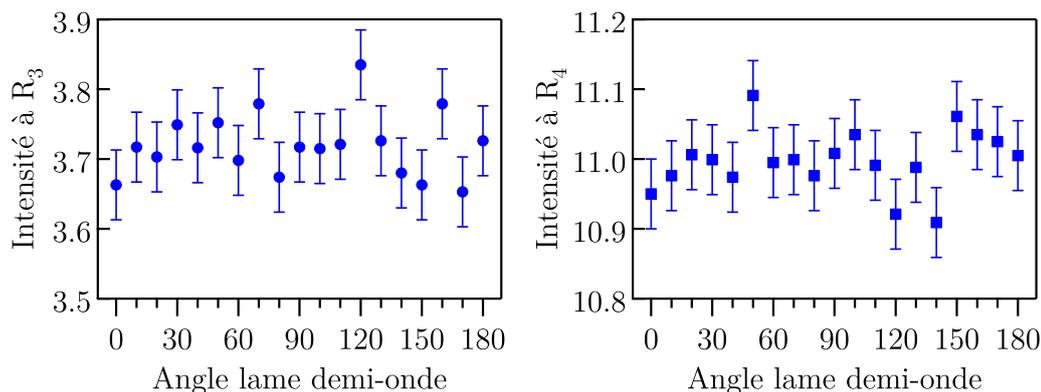


FIGURE 1.20 – Étude de la polarisation de la lumière diffusée par les nano-bâtonnets : intensité des deux pics de diffusion de la figure 1.15(b) en fonction de l’angle de la lame demi-onde. L’angle 0° fait référence à l’axe de la lame demi-onde qui est parallèle à la fente d’entrée du spectromètre. Les unités des intensités sont arbitraires et la lumière excitatrice est non polarisée.

nano-bâtonnets d’or (étalement d’une solution contenant les nanoparticules puis évaporation du solvant), ceux-ci ont tendance à s’arranger en fagots à cause d’interaction de Van der Waals attractive entre nano-bâtonnets ; ceci est mis en évidence par des mesures réalisées au microscope électronique à balayage [194].

Finalement la technique d’étalement présentée en section 1.2.2 ne semble pas aboutir à un dépôt de nano-bâtonnets individuels mais plutôt à des amas de nano-bâtonnets. Cela ne veut pas dire pour autant que la technique d’étalement ne peut pas marcher. Il serait intéressant de faire plus d’essais avec des paramètres d’étalement différents ou bien avec un solvant différent ; nous ne l’avons pas fait car cette technique d’étalement a donné directement de bons résultats pour les nano-triangles d’argent.

Nous allons voir dans la section 1.3.2 que l’étude des nano-triangles d’argent a abouti à des résultats expérimentaux bien différents.

1.3.2 Nano-triangle d’argent résonant à 1280 nm

1.3.2.1 Spectres de diffusion

Dans toute cette partie 1.3.2.1, la lumière excitatrice est non polarisée, le signal diffusé n’est pas étudié en polarisation et la température est la température ambiante.

On rappelle que conformément à ce qui a déjà été dit dans la partie 1.2.2, les nano-triangles d’argent sont enrobés d’une couche de silice de 40 nm d’épaisseur ; ceci permet d’étudier les propriétés de diffusion de ces nano-triangles en les déposant directement sur un substrat d’or (ce qui n’était pas possible pour les nano-bâtonnets

d'or ; voir 1.2.2).

Similairement aux nano-bâtonnets d'or, nous cherchons à la caméra CCD-visible des points qui diffusent la lumière blanche.

Sur la figure 1.21 sont présentées deux images prises avec notre montage de champ sombre optimisé pour l'infrarouge.

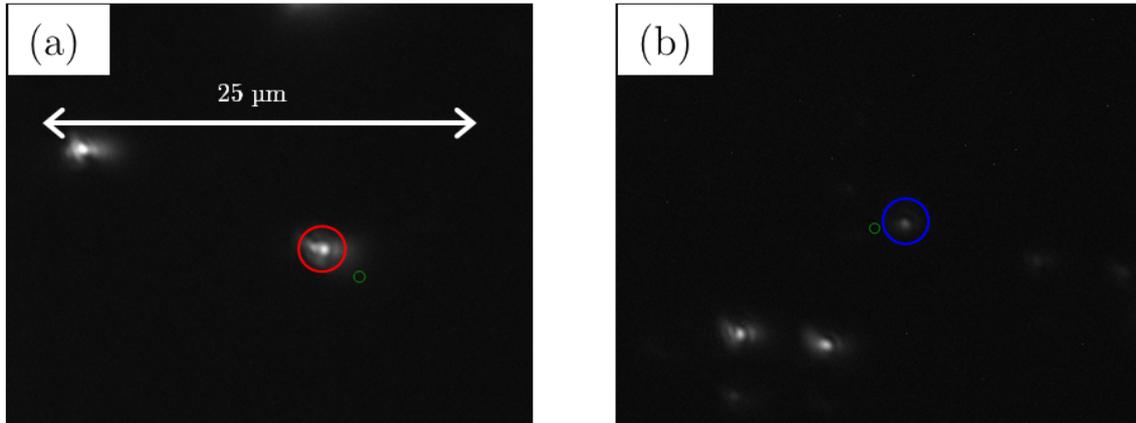


FIGURE 1.21 – Images de nano-triangles d'argent diffusant dans le visible. (a) Le cercle en rouge est celui sur lequel est pris le spectre figure 1.22 (a). (b) Le cercle en bleu est celui sur lequel est pris le spectre figure 1.22 (b). L'échelle donnée en (a) est la même pour les deux images.

Selon la qualité de l'étalement et la zone étudiée sur l'échantillon, on rencontre deux types de spectres :

- Des spectres très larges (largeur à mi-hauteur supérieure à 300 nm) comme celui figure 1.22 (a). Ces spectres proviennent de la diffusion par un amas de nanoparticules. La multitude de particules induit alors un élargissement inhomogène ce qui explique ces spectres de diffusion aussi larges.
- Des spectres présentant deux résonances comme celui figure 1.22 (b). Ces spectres proviennent d'une particule unique (ou d'un petit nombre d'entre elles).

Dans le cas des spectres présentant deux résonances (qui correspondent à un petit nombre de nanoparticules), les deux résonances présentent des largeurs à mi-hauteur inférieures à 100 nm pour des facteurs de qualité de l'ordre de la dizaine. Une résonance aux alentours de 1300 nm est proche de la valeur annoncée par le fournisseur (1280 nm) tandis qu'une autre résonance aux alentours de 1150 nm n'est pas annoncée par le fournisseur. Nous discutons de l'origine de ces deux résonances en section 1.3.2.2.b.

Nous pouvons ajuster les spectres de diffusion présentant des résonances comme sur la figure 1.22 (b) par une somme de deux fonctions lorentziennes sous la forme

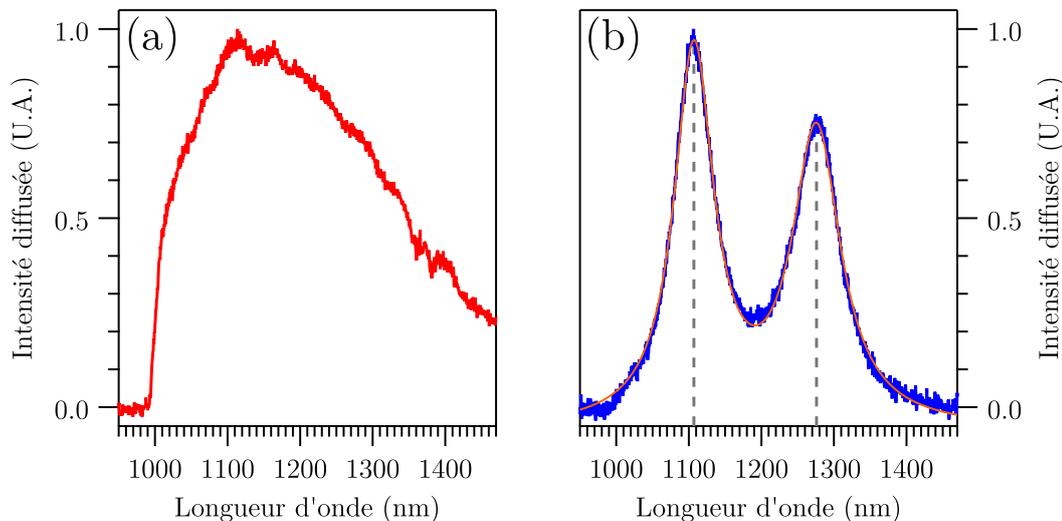


FIGURE 1.22 – Spectres de diffusion de nano-triangles d’argent déposés sur un substrat d’or. (a) Spectre large sans résonance. (b) Résonances à 1107 nm et 1276 nm de largeur à mi-hauteur respectives 66 nm et 80 nm. En trait plein orange est représenté l’ajustement du spectre par une somme de deux fonctions lorentziennes selon l’équation (1.125) avec comme paramètres d’ajustement : $I_1 = 0,99 \pm 0,03$ U.A. et $I_2 = 0,78 \pm 0,03$ U.A. (intensités maximales des deux pics), $\sigma_1 = 33 \pm 3$ nm et $\sigma_2 = 40 \pm 4$ nm (demi-largeurs à mi-hauteur), $\lambda_{01} = 1107 \pm 4$ nm et $\lambda_{02} = 1276 \pm 5$ nm (abscisses des résonances). La lumière excitatrice est non polarisée sur ces deux spectres.

suivante :

$$I(\lambda) = \frac{I_1}{1 + \left(\frac{\lambda - \lambda_{01}}{\sigma_1}\right)^2} + \frac{I_2}{1 + \left(\frac{\lambda - \lambda_{02}}{\sigma_2}\right)^2} \quad (1.125)$$

Où I_1 et I_2 sont les intensités maximales des deux pics, σ_1 et σ_2 représentent les demi-largeurs à mi-hauteur, λ_{01} et λ_{02} sont les abscisses des deux résonances.

Il est à noter que l’ajustement par une somme de deux lorentziennes donne un résultat très satisfaisant contrairement aux nano-bâtonnets d’or (voir figure 1.22 (b)). Ceci est une indication que nous avons affaire à un nano-triangle unique puisqu’il n’y a pas d’élargissement inhomogène. Nous y reviendrons dans la partie 1.3.2.2.

De plus, afin d’établir l’influence du substrat sur le spectre de diffusion nous avons réalisé des mesures de spectres de diffusion de nano-triangles d’argent sur des substrats autres que l’or (voir 1.3.2.5).

Dans la suite de cette partie 1.3.2, puisque nous souhaitons atteindre le régime de la nanoparticule unique on ne s’intéresse plus qu’à des spectres de diffusion présentant deux résonances comme celui présenté 1.22 (b).

1.3.2.2 Ajustement du spectre de diffusion

1.3.2.2.a Ajustement par deux fonctions lorentziennes

Les spectres présentant deux résonances s'ajustent remarquablement avec une somme de deux fonctions lorentziennes comme on le montre sur quatre spectres distincts figure 1.23. À nouveau, ceci est une indication que nous avons affaire à des nano-triangles uniques puisqu'il n'y a pas d'élargissement inhomogène. Cela n'était pas le cas pour les nano-bâtonnets d'or.

On pourrait aussi proposer un ajustement par une somme de deux fonctions gaussiennes sous la forme :

$$I(\lambda) = I_1 e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda-\lambda_{01}}{\sigma_1}\right)^2} + I_2 e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\lambda-\lambda_{02}}{\sigma_2}\right)^2} \quad (1.126)$$

Où I_1 et I_2 sont les intensités maximales des deux pics, σ_1 et σ_2 représentent les demi-largeurs à mi-hauteur⁴, λ_{01} et λ_{02} sont les abscisses des deux résonances. Cependant comme le montre la figure 1.24, cet ajustement s'avère très insatisfaisant. Dans la suite de l'étude des propriétés de diffusion, nous nous intéressons donc uniquement à des ajustements par des fonctions lorentziennes.

Concernant l'ajustement par deux lorentziennes, les paramètres des différents ajustements sont donnés table 1.1. On remarque les caractéristiques suivantes :

- Les spectres de diffusion présentent deux résonances : une à basse longueur d'onde (autour de $\lambda \sim 1150 \pm 50$ nm) et une à plus haute longueur d'onde (autour de $\lambda \sim 1350 \pm 75$ nm). En général le pic à plus basse longueur d'onde est plus intense. La valeur de résonance annoncée par le constructeur étant de 1280 nm (mais mesurée dans le vide) on voit que les deux résonances déterminées sur substrat d'or se situent de part et d'autre de cette valeur.
- Les deux résonances ont une largeur totale à mi-hauteur de typiquement 80 ± 15 nm et les facteurs de qualité des deux résonances sont de l'ordre de $Q \sim 10 - 20$.

4. Plus précisément, les demi-largeurs à mi-hauteur sont égales à $\sigma_{1,2}\sqrt{2\ln 2} \simeq 1,2\sigma_{1,2}$.

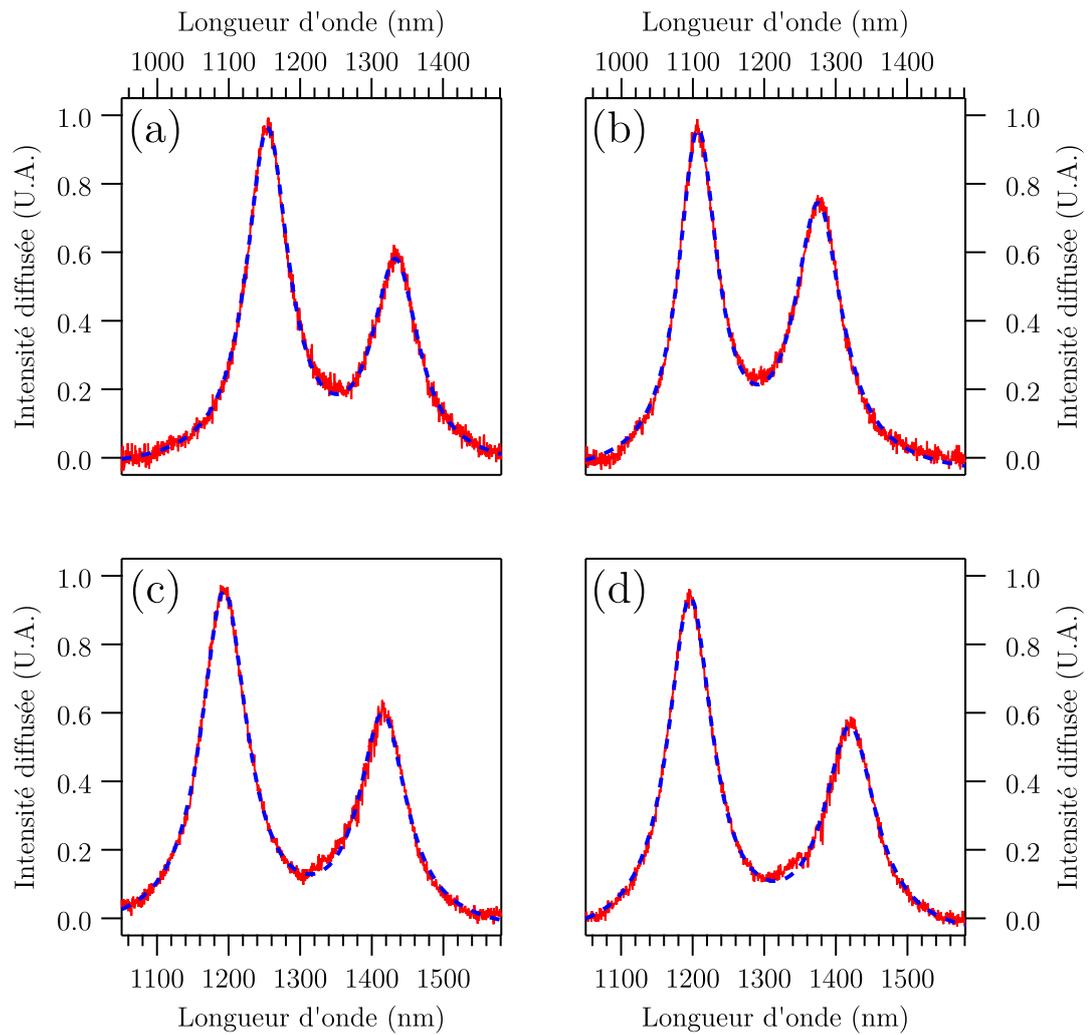


FIGURE 1.23 – Quatre spectres de diffusion de nano-triangles d’argent déposés sur un substrat d’or. En rouge sont représentées les données expérimentales brutes ; en traits pointillés bleus sont représentés les ajustements des spectres par une somme de deux fonctions lorentziennes selon l’équation (1.125). Les résultats des ajustements par une somme de deux lorentziennes sont donnés table 1.1. Les échelles des abscisses de (a), (b), (c) et (d) sont les mêmes, mais il y a un décalage de 100 nm entre les spectres (a) et (b) par rapport aux spectres (c) et (d). La lumière excitatrice est non polarisée pour ces quatre spectres.

	(a)	(b)	(c)	(d)
I_1 (U.A.)	$0,97 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,03$	$0,99 \pm 0,03$	$0,99 \pm 0,03$
I_2 (U.A.)	$0,58 \pm 0,03$	$0,77 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,03$
σ_1 (nm)	36 ± 3	33 ± 3	39 ± 4	38 ± 3
σ_2 (nm)	39 ± 4	40 ± 4	40 ± 4	43 ± 4
λ_{01} (nm)	1136 ± 4	1107 ± 4	1194 ± 5	1197 ± 4
λ_{02} (nm)	1316 ± 5	1276 ± 5	1416 ± 6	1420 ± 5

TABLE 1.1 – Les six paramètres d’ajustement des quatre graphiques de la figure 1.23. On rappelle que l’ajustement est réalisé par une somme de deux fonctions lorentziennes selon l’équation (1.125).

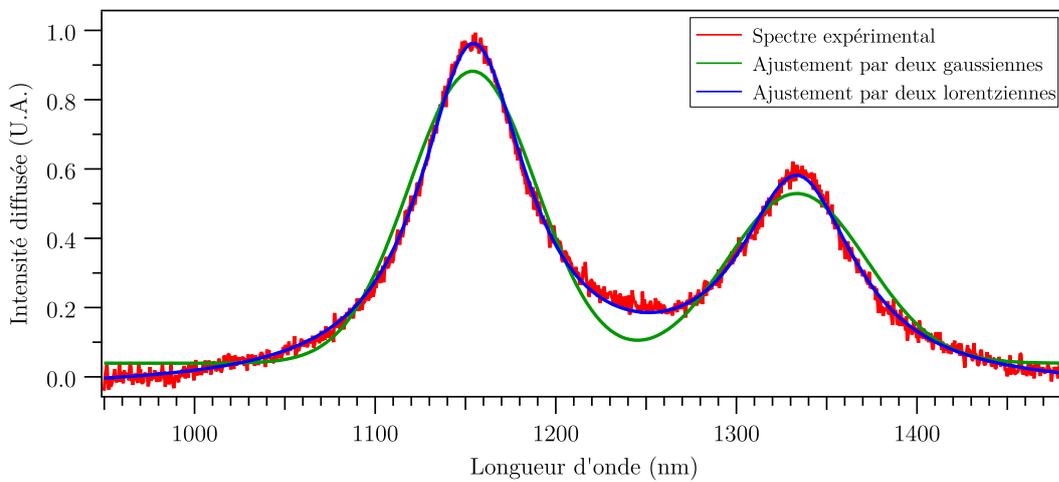


FIGURE 1.24 – Spectre de diffusion de nano-triangles d’argent déposés sur un substrat d’or déjà présenté figure 1.23 (a). En rouge est représenté le spectre expérimental ; en bleu est représenté l’ajustement du spectre par une somme de deux fonctions lorentziennes selon l’équation (1.125) ; en vert est représenté l’ajustement du spectre par une somme de deux fonctions gaussiennes selon l’équation (1.126).

1.3.2.2.b Discussion sur la présence de deux résonances

La présence de deux résonances est à investiguer puisqu’il nous faut savoir si ces deux résonances sont des modes plasmoniques dipolaires ou multipolaires, il nous faut aussi pouvoir expliquer (au moins qualitativement) leur origine.

Nous pensons que l’origine de ces deux résonances est liée à la présence du substrat. L’étude expérimentale des propriétés de diffusion de particules est souvent réalisée en déposant des particules sur un substrat diélectrique ou métallique. C’est

ce que nous avons fait pour cette thèse (voir 1.2.2 figure 1.12) et il est donc crucial de comprendre la modification des propriétés de diffusion d'une particule sur un substrat par rapport au cas d'une particule placée dans un milieu homogène. Ainsi plusieurs études visant à étudier l'influence du substrat sur les propriétés de diffusion de particules ont été réalisées ; parmi lesquelles nous pouvons citer :

- Une étude numérique très complète [198] traitant le cas d'une nano-sphère d'argent au dessus d'une interface diélectrique. Les effets de divers paramètres (indice du milieu diélectrique, distance de la particule à la surface, polarisation incidente, angle d'excitation, etc) sont étudiés et différents modèles sont discutés.
- Des études expérimentales et numériques [199–203] montrent qu'un des effets possibles du couplage entre une nanoparticule et une interface diélectrique ou métallique est l'apparition de nouveaux modes plasmoniques. Ces résultats pourraient expliquer la présence de deux résonances dans nos spectres de diffusion (dont une n'est pas annoncée par le constructeur).

Pour décrire la diffusion de la lumière par une particule placée à proximité d'un substrat, il est possible de faire appel à la théorie de la charge image [172]. Cette théorie électrostatique permet de calculer le potentiel et le champ électrostatiques créés dans un demi espace $z > 0$ par une charge q placée dans le vide à une distance d au dessus d'un conducteur parfait occupant le demi-espace $z < 0$ (le demi-plan $z < 0$ représente donc une équipotentielle). Pour cela il suffit de remplacer le conducteur parfait par une charge dite image qui est le symétrique de la charge q par rapport au plan $z = 0$ et de charge $q' = -q$ placée en $z = -d$ (voir figure 1.25 (a)) (ce système est alors équivalent dans le plan $z \geq 0$ au système initial) ; les calculs du potentiel, du champ électrostatique, de la charge surfacique induite sur le plan $z = 0$ sont alors facilement réalisables. Cette méthode est aussi applicable à un ensemble de charges $\{q_i\}$ placées au dessus d'un plan conducteur via le principe de superposition. Ce modèle de la charge image s'applique aussi pour un dipôle électrostatique \vec{p} placé à une distance d d'un plan conducteur en $z = 0$; le dipôle image \vec{p}' placé à une distance d sous le plan $z = 0$ est alors l'antisymétrique de \vec{p} (voir figure 1.25 (b)).

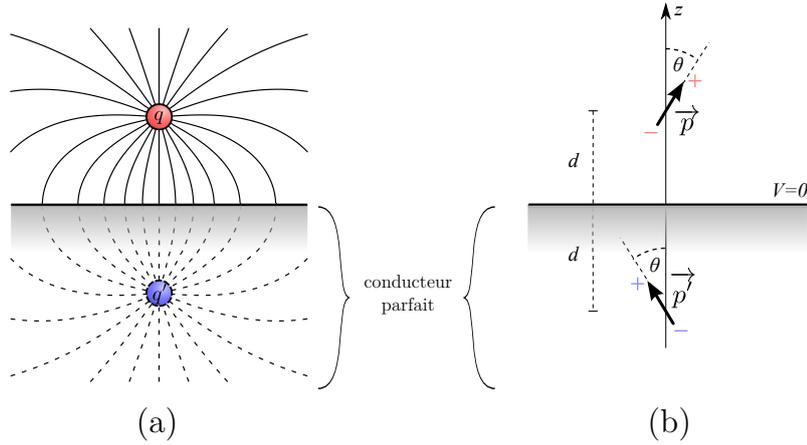


FIGURE 1.25 – Théorie de la charge image pour un conducteur parfait. (a) Pour une charge q placée à une distance d de la surface. Les lignes en trait plein au dessus du conducteur sont les lignes de champ. Celles en trait pointillé dans le conducteur sont les lignes de champ du système équivalent mais n’ont pas de sens physique. (b) Pour un dipôle électrostatique \vec{p} placé à une distance d de la surface.

Cette théorie se généralise au cas d’une charge q placée dans un milieu de permittivité relative ϵ_1 au dessus d’un milieu diélectrique d’indice ϵ_2 . À la différence du conducteur parfait, la charge image n’est alors plus exactement l’opposé de la charge réelle q ; elle devient $q' = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} q$ [204] (pour un conducteur parfait $\epsilon_2 \rightarrow +\infty$ de sorte que l’on retrouve bien $q' = -q$). Dans notre cas, en notant ϵ_s la permittivité relative du substrat et en assimilant l’air au vide on a : $q' = \frac{1 - \epsilon_s}{1 + \epsilon_s} q$. Pour un dipôle électrostatique \vec{p} on aura donc le dipôle image \vec{p}' dont le sens sera l’antisymétrique de \vec{p} et dont la norme est : $p' = \left| \frac{1 - \epsilon_s}{1 + \epsilon_s} \right| p$.

Cette théorie de la charge image a été appliquée à l’étude des propriétés optiques de diffusion par *Yamagushi et al* [199] dans le cadre de l’approximation quasi-statique (ce qui justifie l’utilisation de cette théorie électrostatique). Afin de préciser quantitativement le modèle de la charge image appliqué aux propriétés de diffusion des nanoparticules, nous considérons une petite sphère diélectrique (rayon $R \ll \lambda$, constante diélectrique χ_e et permittivité diélectrique $\epsilon_r = 1 + \chi_e$) placée dans l’air ($\epsilon_{\text{air}} \simeq 1$) à une distance d d’un substrat de normale Oz (permittivité diélectrique ϵ_s) (voir figure 1.26). La présence du substrat et du dipôle image impose de définir deux polarisabilités pour la sphère diélectrique α_{\parallel} et α_{\perp} (\parallel : champ électrique parallèle au plan du substrat ; \perp : champ électrique perpendiculaire au plan du substrat). Nous déterminons ces polarisabilités similairement à ce qui a été fait en section 1.1.2 et 1.1.3 pour une sphère diélectrique placée dans le vide. La différence par rapport au cas déjà traité est qu’il faut tenir compte du champ dû au dipôle image (voir le développement ci-dessous).

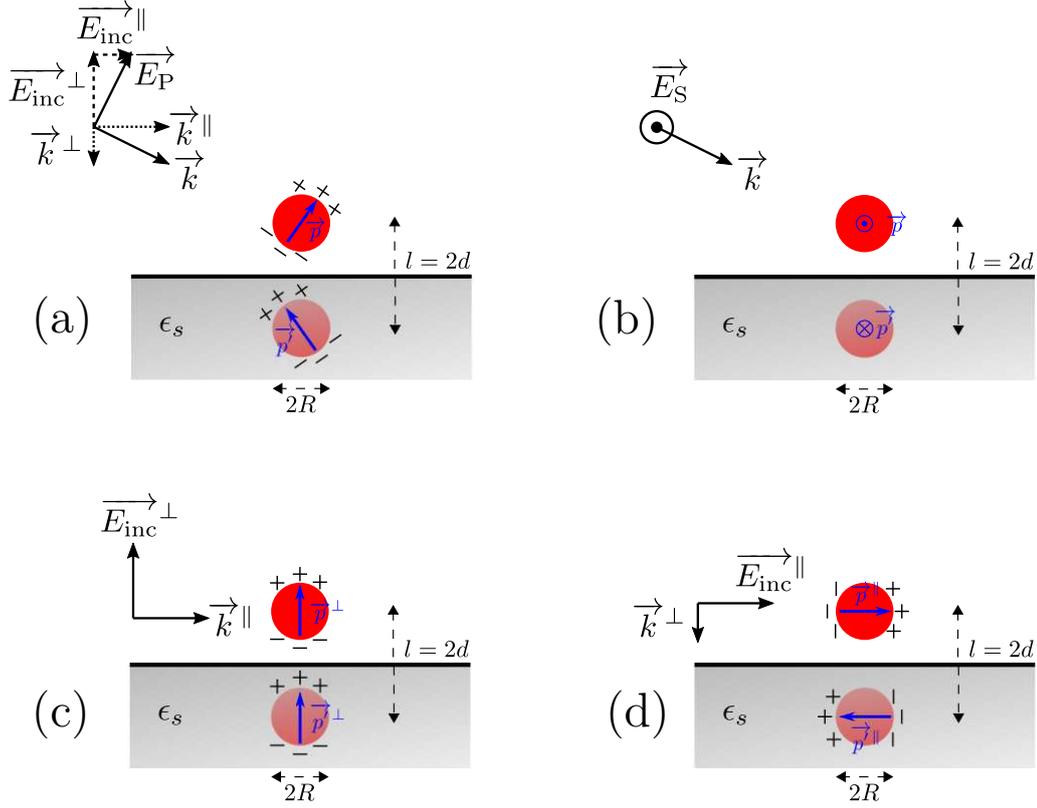


FIGURE 1.26 – Théorie de la charge image pour une sphère dans le cadre de l'approximation quasi-statique. (a) Pour une polarisation \vec{E}_P contenue dans le plan d'incidence (polarisation dite P) ; cette polarisation se décompose en deux polarisations élémentaires : une parallèle au substrat $\vec{E}_{inc}^{\parallel}$ et une perpendiculaire au substrat \vec{E}_{inc}^{\perp} . Le dipôle assimilable à la sphère dans le cadre de l'AQS s'exprime alors par $\vec{p} = \alpha_{\parallel} \vec{E}_{inc}^{\parallel} + \alpha_{\perp} \vec{E}_{inc}^{\perp}$ (il n'est a priori pas suivant le champ \vec{E}). (b) Pour une polarisation \vec{E}_S contenue dans le plan d'incidence (polarisation dite S) ; cette polarisation est déjà parallèle au substrat donc il n'y a nul besoin de la décomposer. (c) et (d) Les deux polarisations élémentaires qui permettent de définir les polarisabilités α_{\parallel} et α_{\perp} de la sphère.

— On cherche α_{\perp} tel que $\vec{p}^{\perp} = \alpha_{\perp} \vec{E}_{inc}^{\perp}$ (voir figure 1.26 (c)). Pour cela on utilise les deux relations ci-dessous :

$$\vec{P}^{\perp} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}_{tot} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}_{tot} \quad (1.127)$$

$$\vec{E}_{tot} = \vec{E}_{inc} + \vec{E}_{dep} + \vec{E}_{dep}^{im} \quad (1.128)$$

Où $\vec{p}^{\perp} = \frac{4}{3} \pi R^3 \vec{P}^{\perp}$ est le vecteur polarisation de la sphère, \vec{E}_{tot} est le champ total à l'intérieur de la sphère, \vec{E}_{inc} est le champ électrique incident, $\vec{E}_{dep} =$

$-\frac{\vec{P}^\perp}{3\epsilon_0}$ est le champ dépolarisant dû à la polarisation de la sphère elle-même, $\vec{E}_{\text{dep}}^{\text{im}} = \frac{2R^3}{3\epsilon_0(2d)^3} \vec{P}'^\perp = \frac{2R^3}{3\epsilon_0(2d)^3} \frac{\epsilon_s-1}{\epsilon_s+1} \vec{P}^\perp$ est le champ dû à la sphère image et vu par la sphère (que l'on calcule via (1.15) pour la sphère image). À partir des équations (1.127) et (1.128) on obtient la relation entre le vecteur polarisation de la sphère et le champ incident :

$$\vec{P}^\perp = \epsilon_0 \frac{3\chi_e}{3 + \chi_e \left(1 + 2 \frac{R^3}{(2d)^3} \frac{\epsilon_s-1}{\epsilon_s+1}\right)} \vec{E}_{\text{inc}} \quad (1.129)$$

Enfin en revenant à la définition du dipôle à partir du vecteur polarisation : $\vec{p}^\perp = \frac{4}{3}\pi R^3 \vec{P}^\perp$ on obtient la polarisabilité dans ce cas là :

$$\alpha_\perp = 4\pi R^3 \epsilon_0 \frac{\epsilon_r - 1}{3 + (\epsilon_r - 1) \left(1 + 2 \frac{R^3}{(2d)^3} \frac{\epsilon_s-1}{\epsilon_s+1}\right)} \quad (1.130)$$

- Pour l'expression de α_\parallel le raisonnement est en tout point identique à condition de remplacer tout les \perp par des \parallel et surtout à condition de prendre $\vec{E}_{\text{dep}}^{\text{im}} = \frac{R^3}{3\epsilon_0(2d)^3} \vec{P}'^\parallel = \frac{R^3}{3\epsilon_0(2d)^3} \frac{\epsilon_s-1}{\epsilon_s+1} \vec{P}^\parallel$ le champ dû à la sphère image et vu par la sphère (que l'on calcule via (1.15) pour la sphère image). On obtient alors l'expression de la polarisabilité de la sphère dans ce cas là :

$$\alpha_\parallel = 4\pi R^3 \epsilon_0 \frac{\epsilon_r - 1}{3 + (\epsilon_r - 1) \left(1 + \frac{R^3}{(2d)^3} \frac{\epsilon_s-1}{\epsilon_s+1}\right)} \quad (1.131)$$

Il est rassurant que toutes les équations (1.127)-(1.131) redonnent bien les expressions de la sphère dans le vide dans les cas où : (i) $d \gg R$ (sphère très éloignée du substrat) et/ou (ii) $\epsilon_s \simeq 1$ (dans ces cas là on retrouve des propriétés isotropes comme l'on s'y attendait). Finalement, on peut comprendre que cette anisotropie dans la polarisabilité de la sphère fait apparaître deux modes plasmoniques dipolaires qui ne vont pas être résonants à la même longueur d'onde (alors que dans le cas isotrope ces deux modes étaient dégénérés et étaient donc résonants à la même longueur d'onde). Ceci est nettement visible sur la figure 1.27 sur laquelle sont représentées les deux polarisabilités (d'une sphère en argent à proximité d'un substrat en or) en fonction de la longueur d'onde d'excitation dans le modèle défini précédemment. On constate que dans le cas où la sphère est très éloignée du plan d'or (figure 1.27 (a)), les deux polarisabilités sont identiques et présentent une résonance étroite autour de $\lambda_0 = 225$ nm ; par contre lorsque la sphère est presque au contact du substrat (figure 1.27 (b)), les deux polarisabilités α_\parallel et α_\perp diffèrent et présentent des résonances pour des longueurs d'onde $\lambda_1 = 240$ nm et $\lambda_2 = 280$ nm. Ces deux résonances sont donc décalées vers le rouge par rapport au cas sans substrat : $\lambda_2 > \lambda_1 > \lambda_0$. De plus, on constate que le profil de ces deux résonances est fortement modifié par la présence du plan d'or.

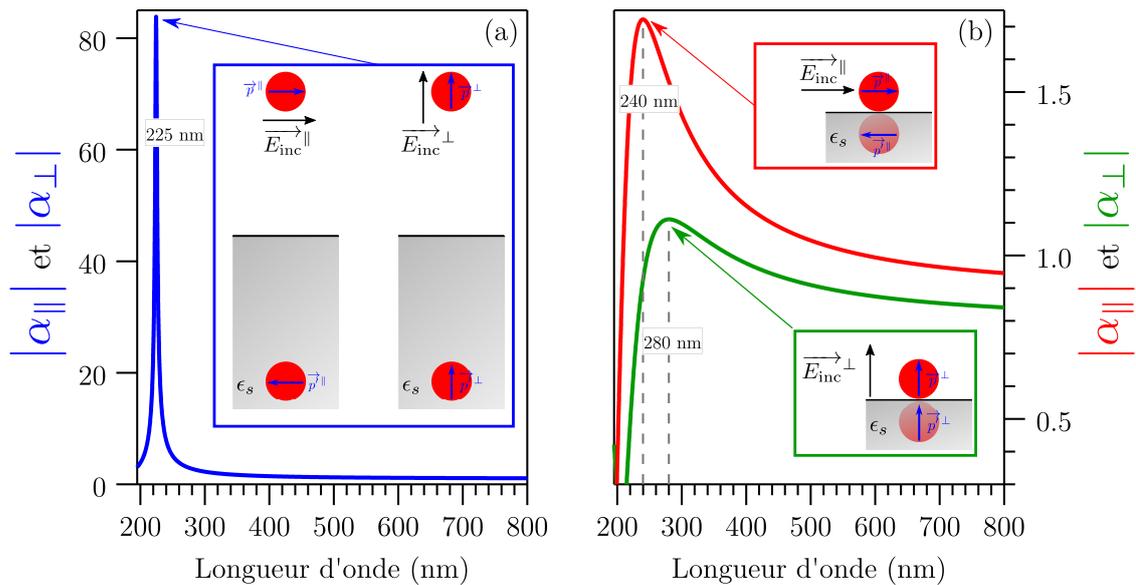


FIGURE 1.27 – Polarisabilités α_{\perp} et $\alpha_{||}$ d'une sphère en argent placée dans l'air à proximité d'un substrat en or. Ces polarisabilités ont été évaluées grâce au modèle de la charge image sous l'hypothèse quasi-statique et en ne considérant que les interactions de type dipôle-dipôle. Elles ont été calculées via (1.130) et (1.131) en utilisant le modèle de Drude pour déterminer les permittivités relatives (voir section 1.1.3.5). (a) Pour une distance particule-substrat $d \gg R$, les deux polarisabilités sont identiques et présentent une résonance à $\lambda_0 = 225$ nm. (b) Pour une distance particule-substrat : $d \simeq R$, les deux polarisabilités sont différentes et présentent chacune une résonance à $\lambda_1 = 240$ nm et $\lambda_2 = 280$ nm.

Ce modèle, bien que concernant des sphères et non des triangles, nous permet de comprendre qualitativement l'origine possible des deux pics de résonance observés pour des nano-triangles déposés sur substrat d'or.

De plus des études [198, 205] suggèrent que pour des particules telles que des nano-triangles, les effets du substrat devraient être plus importants que pour une sphère (car pour de telles particules la surface à proximité du substrat est plus importante que pour une sphère).

1.3.2.2.c Discussion sur la forme lorentzienne des résonances

L'ajustement très satisfaisant des spectres de diffusion par des lorentziennes nous amène à nous demander l'origine de ces résonances.

Il n'est pas possible de justifier analytiquement la forme lorentzienne des deux pics de diffusion que l'on observe. En effet, de par la géométrie de la nanoparticule (un

prisme à base triangle) et de la présence du substrat d'or, le système ne présente pas de symétrie ce qui rend toute étude analytique inespérée (et en l'état actuel une étude numérique se révèle aussi compliquée). On propose donc une justification semi-quantitative en utilisant les résultats analytiques obtenus pour une sphère ou un cylindre. Une telle étude est présentée dans [206] et [207] ; les spectres de diffusion de nano-sphères et de nano-cylindres placés dans le vide en régime quasi-statique sont étudiés afin de montrer le profil lorentzien de la section efficace de diffusion. Dans le cas d'une nano-sphère d'argent de rayon $a \ll \lambda$, il est montré que le mode dipolaire électrique diffuse la lumière avec un spectre de diffusion proportionnel à l'efficacité de diffusion $Q_{\text{dif}} = \sigma_{\text{dif}}/(\pi a^2)$. Cette efficacité s'exprime dans le cadre du modèle de Drude par [206] :

$$Q_{\text{dif}}(\omega) \simeq \frac{8}{3} \frac{\omega_{\text{sp}}^4}{(\omega^2 - \omega_{\text{sp}}^2)^2 + (\gamma_{\text{eff}} \omega_{\text{sp}})^2} q^4 \quad (1.132)$$

Avec les paramètres suivants :

- $q = ka$ (où k est le vecteur d'onde dans le vide et a le rayon de la nano-sphère) est une grandeur adimensionnée. q est appelé paramètre de taille, ici comme on est dans l'approximation quasi-statique on a $q \ll 1$ (petite sphère).
- γ_{eff} est le facteur d'amortissement, c'est un paramètre de dissipation qui est relié au temps de vie du plasmon de surface localisé par $\tau_{\text{sp}} = 1/\gamma_{\text{eff}}$. L'origine de ce terme de dissipation est multiple dans le cas d'une nano-sphère [208] :
 - ▷ Une dissipation γ_{∞} est due aux différents processus de diffusion que subissent les électrons de conduction dans le volume du métal (diffusion électron-électron, électron-phonon...). Le taux de collisions γ_{∞} associé à ces processus s'exprime par $\gamma_{\infty} \simeq \frac{v_F}{l_{\infty}}$ où l_{∞} est le libre parcours moyen et v_F la vitesse de Fermi des électrons de conduction (c'est le modèle de Drude classique d'un métal massif, c'est-à-dire d'extension très grande devant le libre parcours moyen). Ce terme $\gamma_{\infty} = \frac{1}{\tau_{\infty}}$ est l'inverse du temps τ_{∞} qui représente (d'un point de vue classique) le temps moyen entre deux collisions successives (terme déjà introduit en 1.1.3.5). Ces processus de dissipation sont évidemment non-radiatifs.
 - ▷ Une dissipation γ_s est due au confinement du plasmon sur une petite sphère [9]. En effet dans le modèle de Drude d'un métal massif, le métal est d'extension spatiale infinie donc il n'y a pas à tenir compte d'un terme de collision électron-surface et le taux de collisions γ_{∞} est directement relié au libre parcours moyen dans le métal massif l_{∞} . D'après [9] et [209] le libre parcours moyen des électrons de conduction dans l'argent massif à température ambiante est de $l_{\infty, \text{Ag}} \simeq 53$ nm. Ainsi pour une nano-sphère de rayon $a \lesssim 100$ nm le taux de collision électron-surface ne doit plus être négligé devant γ_{∞} . On peut décrire de manière phénoménologique cette dissipation due à la relaxation électron-surface sous la forme $\gamma_s \simeq g \frac{v_F}{a}$ avec a le rayon de la sphère, v_F la vitesse de Fermi et g est un paramètre phénoménologique adimensionné caractérisant cette

dissipation. Selon la littérature on trouve $g \sim 0,1 - 3$ [10, 179]. Le libre parcours moyen en tenant compte de ce nouveau processus s'exprime alors par $l(a) = \left(\frac{1}{l_\infty} + \frac{g}{a}\right)^{-1}$. Ce processus de dissipation est évidemment non radiatif.

▷ Une dissipation est due à la transformation du plasmon de surface localisé en lumière diffusée. Ce problème complexe a été énormément étudié [179, 210–213] pour différentes géométries et différentes tailles. Ce taux de dissipation s'exprime pour une sphère par : $\gamma_{\text{rad}} = \frac{2}{3}\omega_{\text{sp}}q^3$ [214–216].

Ainsi γ_∞ et γ_s représentent des termes non-radiatifs tandis que γ_{rad} est un taux radiatif. Le taux de dissipation effectif s'exprime donc par

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_\infty + \gamma_s + \gamma_{\text{rad}} = \gamma_{\text{non rad}} + \gamma_{\text{rad}}$$

— $\omega_{\text{sp}} = \omega_p/\sqrt{3}$ est la pulsation de résonance du mode plasmon de surface dipolaire électrique (pour une petite sphère) dans le cadre du modèle de Drude (ω_p est la pulsation plasma du métal constituant la nano-sphère).

Pour une pulsation proche de la résonance $|\omega - \omega_{\text{sp}}| \ll \omega_{\text{sp}}$, on a $(\omega^2 - \omega_{\text{sp}}^2)^2 = (\omega - \omega_{\text{sp}})^2(\omega + \omega_{\text{sp}})^2 \simeq 4\omega_{\text{sp}}^2(\omega - \omega_{\text{sp}})^2$ et en mettant cela dans (1.132) on obtient l'efficacité de diffusion suivante :

$$Q_{\text{dif}}(\omega) \simeq \frac{8}{3} \frac{\frac{\omega_{\text{sp}}^2}{\gamma_{\text{eff}}^2}}{1 + 4 \left(\frac{\omega - \omega_{\text{sp}}}{\gamma_{\text{eff}}}\right)^2} q^4 \quad (1.133)$$

Cette dernière expression n'est pas l'expression d'une lorentzienne car le paramètre de taille $q = ka = \frac{\omega}{ca}$ dépend de ω ; or q apparaît dans l'expression (1.133) via le facteur q^4 qui représente la diffusion Rayleigh ainsi que via le facteur d'amortissement γ_{eff} . Cependant, dans le cas de l'argent ces variations sont faibles sur la largeur de la résonance (de largeur ~ 30 nm) et (1.133) est bien assimilable à une fonction lorentzienne de largeur à mi-hauteur ("full width at half maximum") donnée par le facteur d'amortissement : $\Delta\omega = \gamma_{\text{eff}}$.

De plus, comme dans cette section expérimentale nous présentons toujours nos spectres de diffusion en fonction de la longueur d'onde, il est judicieux d'utiliser : $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ dans (1.133) afin d'obtenir l'efficacité de diffusion en fonction de la longueur d'onde dans le vide λ et des mêmes paramètres que précédemment :

$$Q_{\text{dif}}(\lambda) \simeq \frac{8}{3} \frac{\frac{(2\pi c)^2}{\lambda_{\text{sp}}^2 \gamma_{\text{eff}}^2}}{1 + 4 \left(\frac{\lambda - \lambda_{\text{sp}}}{\lambda_{\text{sp}}^2 \gamma_{\text{eff}} / (2\pi c)}\right)^2} q^4 \quad (1.134)$$

Avec $\lambda_{\text{sp}} = 2\pi c/\omega_{\text{sp}}$ la longueur d'onde de résonance du mode dipolaire électrique. Cette dernière expression est bien assimilable à une fonction lorentzienne de largeur

à mi-hauteur :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_{\text{sp}}}{\omega_{\text{sp}}} \Delta\omega = \frac{\lambda_{\text{sp}}^2 \gamma_{\text{eff}}}{2\pi c} \quad (1.135)$$

Pour illustrer ces résultats, nous avons tracé sur la figure 1.28, l'efficacité de diffusion selon l'équation (1.132). Les paramètres suivants ont été pris : $\hbar\omega_p = 9,60$ eV (pulsation plasma de l'argent [183]); $\omega_{\text{sp}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$; $\gamma_{\text{eff}} = \frac{2\pi c \Delta\lambda}{\lambda_{\text{sp}}^2}$ avec $\Delta\lambda = 30$ nm et $\lambda_{\text{sp}} = 2\pi c/\omega_{\text{sp}} \simeq 224$ nm. On constate qu'avec une bonne approximation, l'efficacité de diffusion en fonction de la longueur d'onde est assimilable à une fonction lorentzienne.

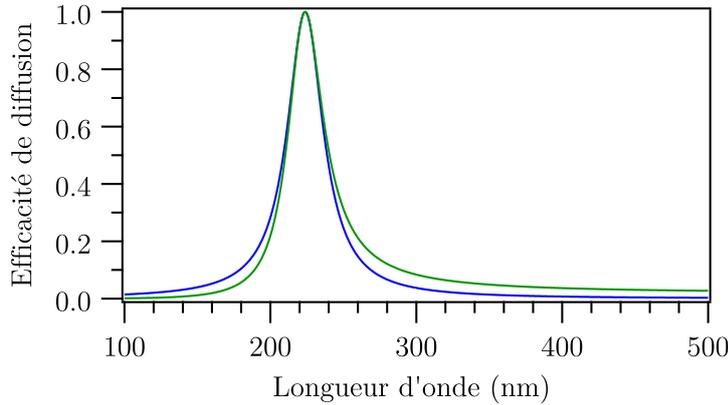


FIGURE 1.28 – Efficacité de diffusion calculée selon (1.132) (trait plein vert) et ajustement par une lorentzienne (trait plein bleu).

Ainsi dans le cas d'une nano-sphère d'argent et via les hypothèses discutées ci-dessus, le spectre de diffusion associé au mode dipolaire électrique a bien en première approximation une allure lorentzienne ; ceci est en accord avec la polarisabilité d'une petite sphère obtenue en 1.1.3 qui avait bien un spectre Lorentzien pour l'or et l'argent. La largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ de la lorentzienne est déterminée par le facteur d'amortissement $\gamma_{\text{eff}} = \frac{1}{\tau_{\text{sp}}}$ où τ_{sp} est le temps de vie du plasmon de surface ; plus ce temps de vie est long (resp court) et plus la résonance est étroite (resp large). Le largeur de la résonance dépend de la dimension de la nano-sphère via les taux γ_s et γ_{rad} mais aussi de la température via γ_{∞} (la température intervient dans les processus de diffusion électron-phonon comme nous en discuterons en section 1.3.2.4).

Que pouvons nous tirer de cette étude sur des nano-sphères d'argent pour nos nano-triangles d'argent ? Nos nano-triangles, de par leur dimension de l'ordre de la centaine de nanomètres (voir 1.2.2), ne rentrent pas dans le cadre de l'approximation quasi-statique puisqu'ils sont excités par de la lumière dans le proche infrarouge. Cependant, comme le montrent *Lukyanchuk et al* [206], le profil des résonances dipolaires d'une sphère de paramètre de taille $q = 0,3$ ou $q = 0,5$ (ce qui ne rentre donc

pas dans le cadre de l'approximation quasi-statique) reste en première approximation lorentzien. Ainsi, bien que les calculs présentés dans ce paragraphe ne soient plus valables pour notre géométrie et nos dimensions, ils nous permettent de comprendre qualitativement l'origine de la forme lorentzienne des spectres de diffusion présentés en 1.3.2.2. De plus, en supposant que sur nos spectre expérimentaux, le rayonnement dipolaire domine, on peut réaliser un ajustement selon l'équation (1.132) avec ω_{sp} et γ_{eff} comme paramètres d'ajustement. La figure 1.29 représente ainsi le spectre de diffusion expérimental déjà présenté figure 1.24 avec un ajustement des deux résonances plasmoniques selon l'équation (1.132) et un ajustement par deux fonctions lorentziennes. Les deux ajustements sont similaires et les accords sont quantitatifs avec tout de même un accord légèrement meilleur pour l'ajustement par deux fonctions lorentziennes. Cela nous permet donc d'expliquer pourquoi nous réalisons les ajustements de nos spectres de diffusion par des fonctions lorentziennes.

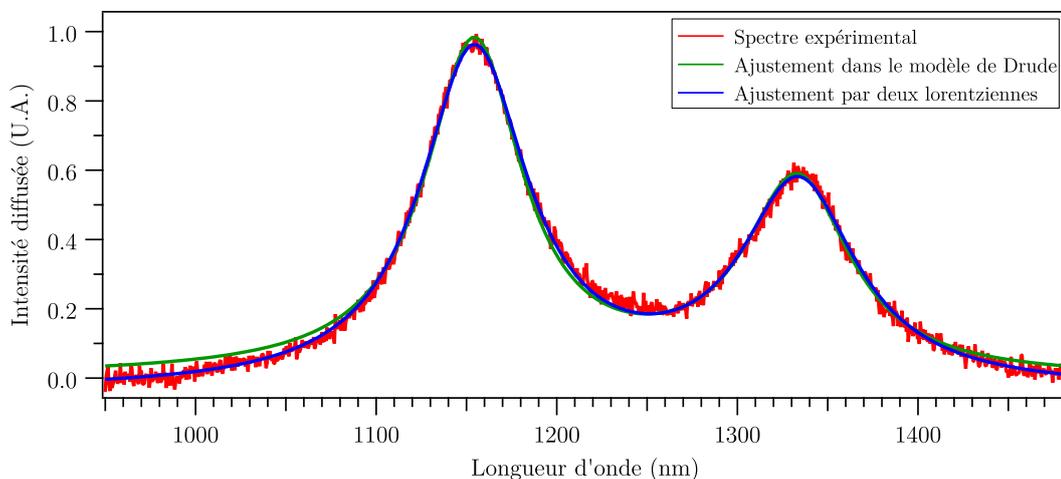


FIGURE 1.29 – Spectre de diffusion de nano-triangles d'argent déposés sur un substrat d'or déjà présenté figure 1.24. En rouge est représenté le spectre expérimental ; en bleu est représenté l'ajustement du spectre par une somme de deux fonctions lorentziennes selon l'équation (1.125) ; en vert est représenté l'ajustement des deux résonances plasmoniques selon l'équation (1.132).

Finalement l'intérêt de cette étude était double : *(i)* expliquer notre choix de réaliser des ajustements par des fonctions lorentziennes et *(ii)* introduire l'origine physique de la largeur en terme de taux de dissipation radiatif et non radiatif (et nous réinvestirons ces notions dans le cadre de l'étude en température).

À propos de la forme lorentzienne des résonances que nous observons, il est particulièrement rassurant que d'autres travaux expérimentaux et/ou numériques concernant des particules uniques avec des géométries similaires aux nôtres (nano-

prisme à base triangle) aient obtenu des spectres de diffusion avec des résonances lorentziennes [217–221].

En particulier *Blaber et al* dans une étude expérimentale et numérique ("discrete-dipole approximation") [220] sur des nano-prismes en argent à base triangle réalisent des ajustements de 52 spectres de diffusion par des fonctions lorentziennes (voir figure 1.30). Ces spectres proviennent de nanoparticules uniques et les auteurs interprètent la résonance observée par une résonance dipolaire. Sur les spectres figure 1.30 (E) on remarque le profil lorentzien de la résonance. La largeur à mi-hauteur est de 0,15 eV (soit en longueur d'onde $\Delta\lambda = \Delta E\lambda^2/(hc) \sim 50$ nm) et le facteur de qualité est de l'ordre de la dizaine ; ceci est similaire à nos spectres de diffusion (voir section 1.3.2.1). Par contre, dans cette étude, la longueur d'onde de résonance se situe dans le visible aux alentours de 650 nm tandis que dans notre cas nous avons deux résonances à plus basses énergies (1150 nm et 1300 nm). Cependant, dans l'étude de *Blaber et al*, le substrat est en verre (ce qui permet de faire des études de diffusion en transmission) contre de l'or dans notre cas ; cette différence de substrat pourrait expliquer la présence des deux résonances dans notre cas. De plus, les nanoparticules utilisées dans ces travaux ont un rapport d'aspect (rapport du côté du triangle sur la hauteur du prisme) de l'ordre de la dizaine (voir le *Supporting Information* associé à [220]) contre un rapport d'aspect de l'ordre de 20 dans notre cas (voir section 1.2.2) ; or *Blaber et al* expliquent que plus le rapport d'aspect augmente et plus la résonance est décalée vers le rouge, ceci pourrait donc être une raison pour laquelle les deux résonances que nous observons sont à plus basse énergie.

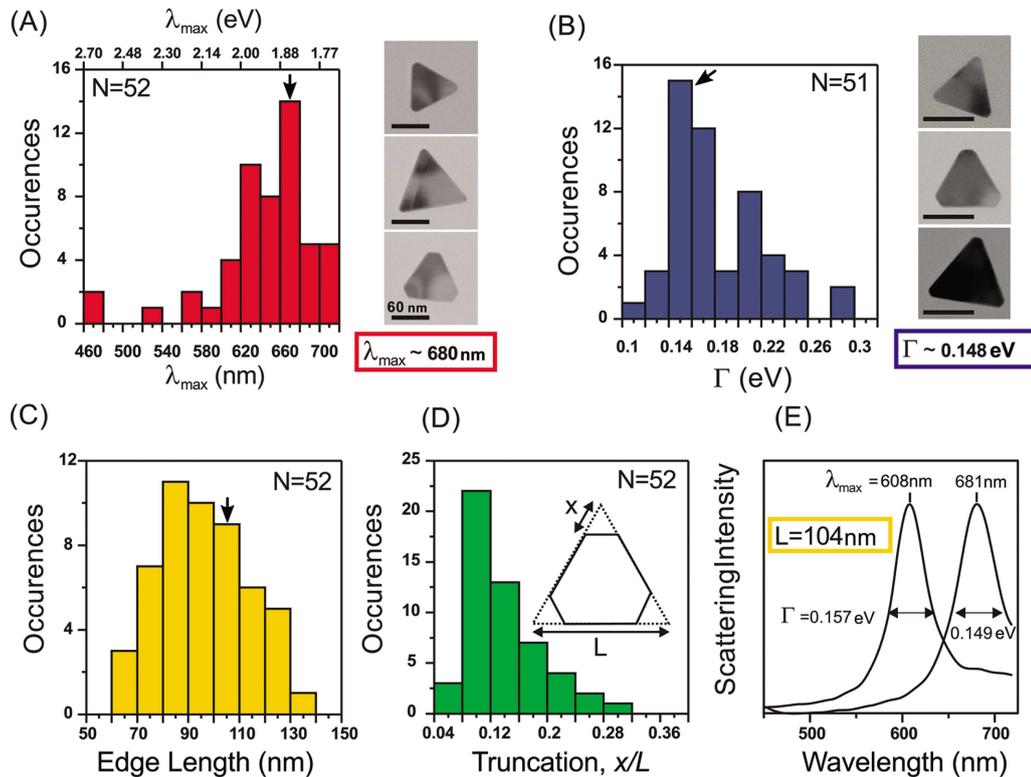


FIGURE 1.30 – Histogrammes : (A) des longueurs d’onde des résonances, (B) des largeurs à mi-hauteur des résonances, (C) des côtés des triangles, (D) du taux de troncature x/L des nano-prismes. Pour (A) et (B) les images prises au microscope électronique en transmission sont dans l’intervalle le plus probable des histogrammes (ces intervalles sont indiqués par une flèche noire). (E) deux spectres de diffusion de nanoparticules ayant le même côté du triangle de $L = 104$ nm mais ayant différentes épaisseurs et des taux de troncature différents. D’après [220].

1.3.2.3 Dépendance en polarisation

Afin de sonder les modes plasmoniques observés lors de nos mesures de spectres de diffusion (section 1.3.2.1) nous avons décidé d’étudier la dépendance en polarisation des propriétés de diffusion. De manière similaire à ce qui a déjà été fait sur les nano-bâtonnets d’or (section 1.3.1.2) nous avons réalisé deux études : une étude dans laquelle l’excitation est polarisée et une autre étude dans laquelle on étudie la polarisation du signal diffusé. Avant de présenter ces deux études en polarisation, nous introduisons les différents modes plasmoniques associés à des nano-triangles métalliques [221].

Différents modes plasmoniques

Dans les travaux de *Awada et al* intitulés *Selective Excitation of Plasmon Reso-*

nances of Single Au Triangles by Polarization-Dependent Light Excitation [221], les auteurs étudient les modes plasmoniques dipolaires et quadripolaires associés à des uniques nano-triangles d'or. En faisant appel à la théorie des groupes ponctuels de symétrie associé à la géométrie des nano-triangles (mais sans considérer le substrat), ils parviennent à établir les divers modes plasmoniques contenus dans le plan d'un nano-triangle, leurs degrés de dégénérescence et la polarisation nécessaire pour les exciter. Un de leur résultats est présenté figure 1.31 avec la représentation des deux modes dipolaires et des deux modes quadripolaires qui peuvent être excités (ces modes étant contenus dans le plan d'un nano-triangle). L'angle d'incidence de la lumière excitatrice est de 75° ce qui est proche de notre configuration.

Par ailleurs, en mesurant l'extinction d'un unique nano-triangle d'or en fonction de la polarisation incidente, les auteurs montrent que pour une excitation le long d'un côté d'un triangle (comme sur la figure 1.31 (1) (b) et (2) (b)) ou pour une excitation le long d'une hauteur du triangle (comme sur la figure 1.31 (1) (a) et (2) (a)), le spectre d'extinction est quasiment inchangé; le spectre d'extinction fait apparaître dans les deux cas le mode dipolaire à plus haute longueur d'onde et plus intense que le mode quadripolaire.

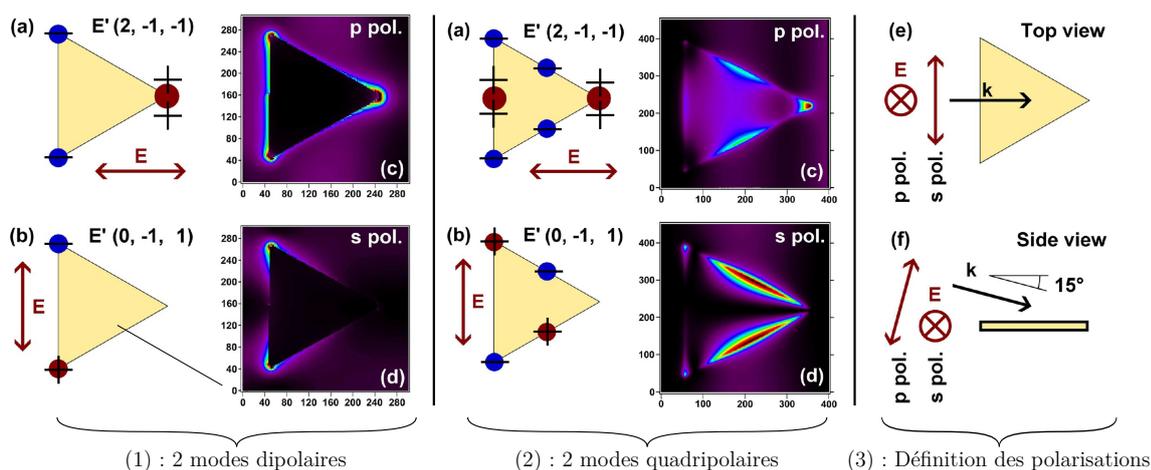


FIGURE 1.31 – (1) : (a) et (b) Représentation des deux modes dipolaires; (c) et (d) image de la norme au carré du champ électrique. (2) : (a) et (b) Représentation des deux modes quadripolaires; (c) et (d) image de la norme au carré du champ électrique. (3) : Définition des polarisations S et P, vue de dessus (e) et vue de côté (f). D'après [221].

Cependant, dans l'étude pourtant très complète de *Awada et al*, ne sont pas discutés les modes plasmoniques suivant la hauteur du prisme et l'effet du substrat n'est pas pris en compte. On peut se demander si avec un substrat d'or, il ne pourrait pas y avoir une interaction avec la charge image qui induirait un mode plasmonique dipolaire perpendiculaire au plan des nanotriangles (voir figure 1.32 (c)). Afin de

sonder l'existence de ces résonances il semble désormais essentiel de réaliser les études en polarisation.

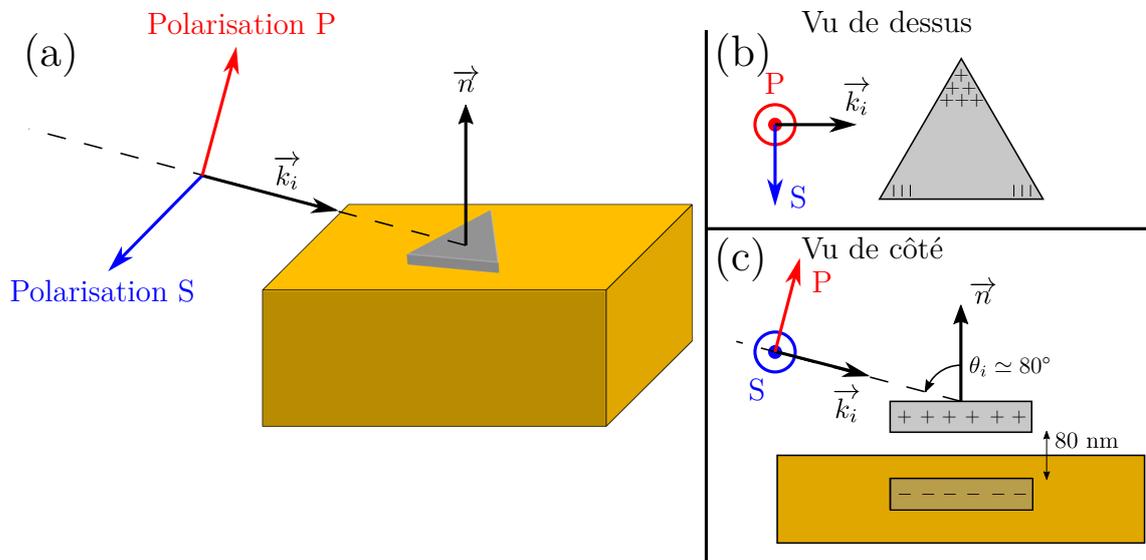


FIGURE 1.32 – (a) Représentation de l'excitation d'un nano-triangle unique : avec une polarisation contenue dans le plan d'incidence (polarisation P) et une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation S). (b) Représentation de l'excitation vue de dessus et du mode plasmonique dipolaire parallèle au substrat. (c) Représentation de l'excitation vue de côté et représentation du mode plasmonique dipolaire perpendiculaire au substrat et qui aurait comme origine l'interaction avec la charge image dans l'or (hypothétique). Pour plus de clarté, l'enveloppe de silice d'épaisseur 40 nm entourant les nano-triangles n'a pas été représentée. \vec{n} est la normale au plan d'or et représente la direction de l'objectif.

Excitation polarisée

Sur la figure 1.33 (b), nous présentons l'étude en polarisation du signal diffusé représenté figure 1.33 (a). Le spectre de diffusion présente deux résonances : une à $R_2 = 1354$ nm et une à $R_1 = 1174$ nm (figure 1.33 (a)). L'angle 0° représente une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation dite S). L'angle 90° représente une polarisation contenue dans le plan d'incidence (polarisation dite P) (voir figure 1.32). On remarque que pour un angle de 90° l'intensité dans R_1 est 8 fois plus importante que l'intensité dans R_2 tandis que pour un angle de 180° l'intensité dans R_2 est 3 fois plus importante que l'intensité dans R_1 .

Plus quantitativement, on a représenté figure 1.33 (b) les rapports des intensités I_{R_1}/I_{R_2} en fonction de l'angle de polarisation ; les intensités respectives sont déterminées depuis les spectres de diffusion grâce à l'ajustement par une somme de deux lorentziennes (selon l'équation (1.125)). La courbe bleue est l'ajustement réalisé se-

lon l'équation suivante :

$$\frac{I_{R_1}}{I_{R_2}} = A \frac{\cos^2(\theta - \theta_1) + b}{\cos^2(\theta - \theta_2) + b} \quad (1.136)$$

Avec A , θ_1 , θ_2 et b comme paramètres d'ajustement. D'après l'ajustement, on trouve $\theta_2 = 0 \pm 5^\circ$, $\theta_1 = 88 \pm 5^\circ$. On en déduit que les deux pics sont polarisés perpendiculairement entre eux : le pic à haute longueur d'onde est de polarisation S (polarisation perpendiculaire au plan d'incidence ; correspond à l'angle 0°) tandis que le pic à basse longueur d'onde est de polarisation P (polarisation contenue dans le plan d'incidence ; correspond à l'angle 90°). Cette dépendance des deux pics de diffusion avec la polarisation incidente nous permet de mettre en évidence la présence de deux modes plasmoniques dipolaires (de la même manière que pour les nano-bâtonnets d'or : voir 1.3.1.2). La différence avec le cas des nano-bâtonnets d'or est que le pic à haute longueur d'onde représente un mode dipolaire avec une polarisation parallèle au plan du substrat (puisque'il est résonant pour une polarisation incidente S) tandis que le pic à basse longueur d'onde présente une polarisation perpendiculaire au plan du substrat (puisque'il est résonant pour une polarisation incidente P et que l'éclairement est rasant). Cela est une indication que le mode dipolaire perpendiculaire au plan du substrat pourrait être dû à l'interaction avec la charge image (voir figure 1.32 (c)). Finalement, on rappelle que pour les nano-bâtonnets, les deux pics correspondaient à des dipôles contenus dans le plan du substrat ce qui est nettement différent ici.

Similairement à ce qui a été fait pour les nano-bâtonnets en 1.3.1.2, nous réalisons une étude sur la polarisation du signal diffusé afin de déterminer si le signal diffusé provient d'un nano-triangle unique et si tel est le cas nous souhaitons déterminer l'orientation du dipôle.

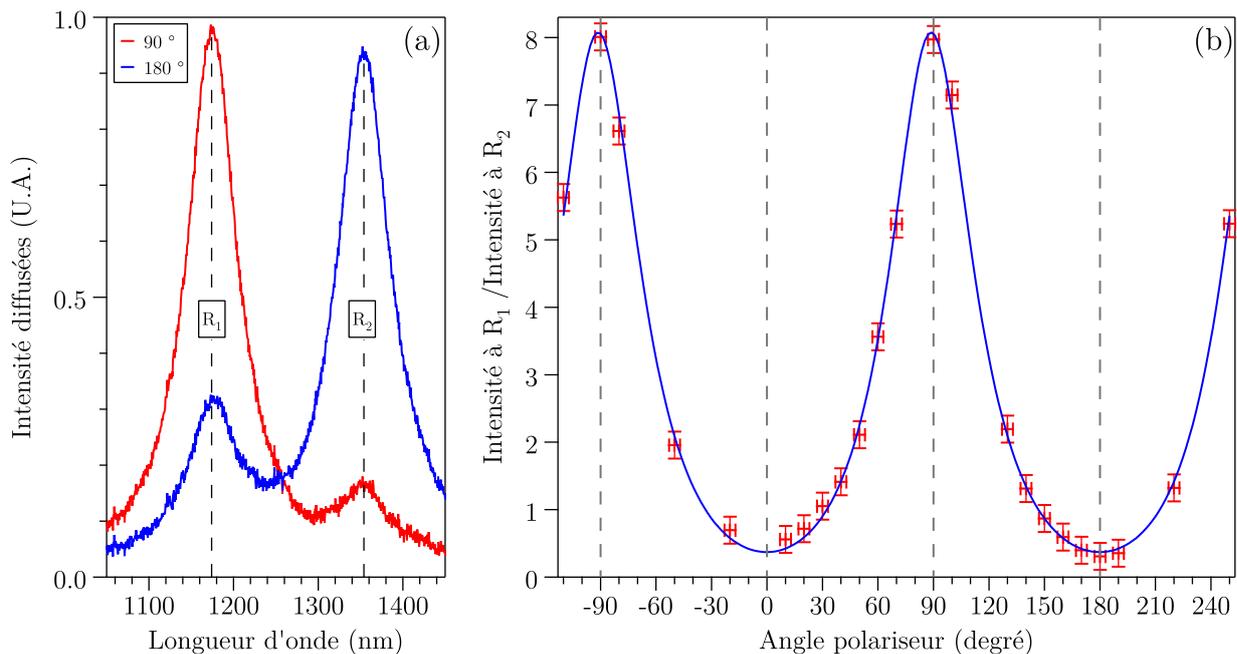


FIGURE 1.33 – À gauche : spectre de diffusion pour deux angles du polariseur. À droite : rapport des intensités des deux pics de diffusions du spectre de gauche en fonction de la polarisation incidente. L'angle 0° représente une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation dite S). L'angle 90° représente une polarisation contenue dans le plan d'incidence (polarisation dite P). La courbe bleu est l'ajustement réalisé selon l'équation (1.136) avec comme paramètres d'ajustement $A = 1,7 \pm 0,1$, $\theta_2 = 0 \pm 5^\circ$, $\theta_1 = 88 \pm 5^\circ$ et $b = 0,27 \pm 0,03$.

Polarisation de l'émission

Nous réalisons une étude de la polarisation de la lumière diffusée par les nanotriangles d'argent de la même manière que celle décrite en section 1.3.1.2 pour les nano-bâtonnets d'or.

Les résultats de cette étude sont présentés figure 1.34. On remarque que les résultats sont très différents de ceux obtenus pour les nano-bâtonnets (pour lesquels les deux pics étaient non polarisés), en effet pour les nanotriangles :

- L'émission du pic à basse longueur d'onde (et qui correspond au dipôle perpendiculaire au substrat d'après le paragraphe précédent) est non polarisé.
- L'émission pic à haute longueur d'onde (et qui correspond au dipôle parallèle au substrat d'après le paragraphe précédent) est polarisé rectilignement. En effet d'après la section 1.3.1.2 un signal polarisé rectilignement se traduira par une intensité variant avec l'angle α de la lame demi-onde sous la forme $I(\alpha) = y_0 + A \cos^2(\alpha - \alpha_0)$.

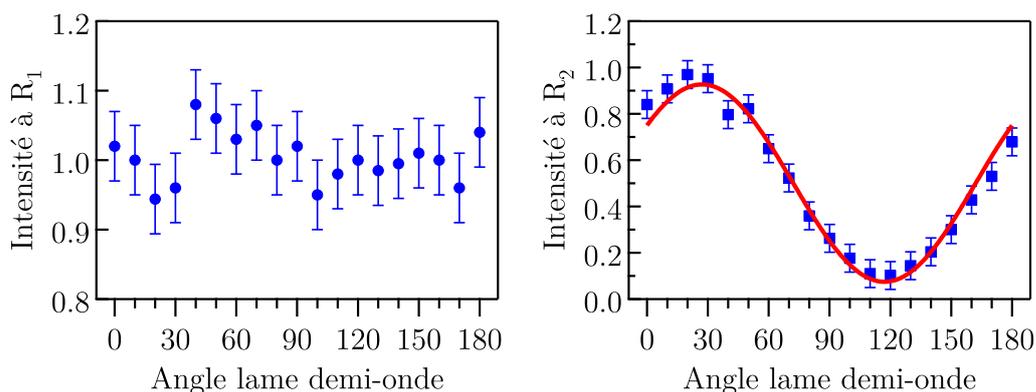


FIGURE 1.34 – Étude de la polarisation de la lumière diffusée par les nano-triangles : intensité des deux pics de diffusion R_1 (à gauche) et R_2 (à droite) de la figure 1.33 (à gauche) en fonction de l'angle de la lame demi-onde; en bleu les points expérimentaux; en rouge l'ajustement par $I(\alpha) = y_0 + A \cos^2(\alpha - \alpha_0)$ avec $y_0 = 0,07 \pm 0,01$, $A = 0,85 \pm 0,04$ et $\alpha_0 = 27 \pm 3^\circ$ les paramètres d'ajustement. L'angle $\alpha = 0^\circ$ fait référence à l'axe de la lame demi-onde qui est parallèle à la fente d'entrée du spectromètre. Les unités des intensités sont arbitraires et la lumière excitatrice est non polarisée.

Ces résultats sont rassurants car : (i) la lumière émise par un dipôle électrique parallèle à l'axe de l'objectif (et donc perpendiculaire au substrat) qui est collectée par l'objectif doit être non polarisée (voir 1.3.1.2 et figure 1.32 (c)) (ii) la lumière émise par unique dipôle électrique perpendiculaire à l'axe de l'objectif (et donc parallèle au substrat) qui est collectée par l'objectif doit être polarisée rectilignement (voir 1.3.1.2 et figure 1.32 (b)). On en déduit que le spectre de diffusion provient d'un unique nano-triangle (au contraire des spectres de diffusion d'échantillon de nano-bâtonnets d'or qui provenaient d'un ensemble de dipôles).

De plus l'ajustement du spectre polarisé rectilignement nous permet de déterminer l'orientation du dipôle dans le plan du substrat : on sait que le dipôle est orienté d'un angle $2\alpha_0 = 54 \pm 6^\circ$ par rapport au conjugué de la fente du spectromètre.

Conclusion des études en polarisation

En conclusion de ces études en polarisation, on peut dire que nous avons atteint le régime du nano-triangle unique et que les deux résonances apparaissant dans le spectre de diffusion sont dues à deux dipôles; le dipôle diffusant à plus haute énergie est contenu dans le plan du substrat tandis que l'autre à plus basse énergie est perpendiculaire au substrat. Nous sommes aussi capables de déterminer l'orientation du dipôle contenu dans le plan du substrat.

L'étude expérimentale des propriétés de diffusion de nanoparticules uniques et plus particulièrement de nano-triangles uniques ("single triangular nanoprisms" dans la littérature) a commencé au début des années 2000 avec *Mock et al* qui ont réalisé la première étude corrélant divers spectres de diffusion (mesurés par un montage de champ sombre) à diverses structures de nanoparticules (dont des nano-triangles) [217]. Depuis, de nombreux autres groupes [218,219,221–224] ont réalisé des travaux sur des nano-triangles uniques. Dans ce cadre, les spécificités et originalités de notre travail par rapport à ces études sont multiples :

- de par le domaine spectral puisque nous travaillons dans le proche infrarouge alors que les travaux précédemment cités étudient des nanoparticules résonnantes dans le visible.
- de par les deux résonances dipolaires que nous observons : une est contenue dans le plan du substrat et une est perpendiculaire au plan du substrat. Dans l'étude expérimentale et théorique de *Awada et al* concernant des nano-triangles, les deux résonances observées étaient attribuées à un mode dipolaire contenu dans le plan et un mode quadripolaire contenu dans le plan (bien moins intense que le mode dipolaire).
- de par l'influence du substrat. Bien que l'influence du substrat ait été étudiée sur des nanoparticules uniques [198,201] (nano-sphère et substrat diélectrique) [225] (nano-sphère et substrat en aluminium) [226] (nano-bâtonnet et substrat en or), la moitié de ces travaux concerne des substrats diélectriques et aucun de ces travaux ne concerne des nano-triangles. On peut tout de même citer les travaux de *Sherry et al* [200] sur des nano-cubes uniques qui énonce l'influence d'un substrat de verre sur le spectre de diffusion et montre l'apparition de deux résonances ; l'origine (dipolaire ou quadripolaire) et la polarisation de ces deux résonances n'ont pas été étudiées. L'influence d'un substrat en or sur les propriétés de diffusion de nano-triangles uniques est donc une nouveauté dans la littérature.

1.3.2.4 Étude en température

Les études expérimentales visant à caractériser l'influence de la température sur les propriétés de diffusion d'une unique nanoparticule sont très peu nombreuses ; pourtant de telles études permettent d'étudier les processus physiques influençant le facteur d'amortissement γ_{eff} du plasmon de surface localisé (on rappelle que ce facteur d'amortissement est relié au temps de vie du plasmon par $\tau_{\text{sp}} = 1/\gamma_{\text{eff}}$). On peut citer les travaux de *Pelton et al* concernant des nanoparticules d'or ; plus précisément la diffusion d'uniques bipyramides à base pentagonale en fonction de la température est caractérisée [213]. Les différents termes influençant le facteur d'amortissement γ_{eff} y sont discutés afin de comparer avec les données expérimentales. Cette étude constitue à notre connaissance, la seule étude en température sur nanoparticule unique. Cependant, comme la majorité des travaux sur la diffusion, les particules étudiées par *Pelton et al* diffusent dans le visible. De plus, la mesure

de la largeur de raie en fonction de la température réalisée par *Pelton et al* est en réalité basée sur une mesure d'ensemble ; ce n'est qu'après avoir tenu compte de la largeur de raie homogène à température ambiante (obtenue via des mesures réalisées sur ces mêmes nanoparticules uniques en 2005 [227]) que les mesures sur ensemble sont déconvoluées afin de remonter à la largeur de raie homogène en fonction de la température. Ainsi, l'étude de *Pelton et al*, bien que fondatrice, peut être améliorée en réalisant des études en température sur nanoparticules uniques et sur tout le domaine de température : 10 – 300 K typiquement (et pas seulement une mesure à une température donnée sur nanoparticule unique pour ensuite travailler sur ensemble). Ainsi l'étude en température de nanoparticules diffusant dans le proche-infrarouge est absente de la littérature. Il paraissait donc intéressant d'étudier l'effet de la température sur les propriétés de diffusion d'un unique nano-triangle diffusant dans le proche infrarouge. De plus, la maîtrise des techniques expérimentales acquises lors des études précédemment présentées sur les nano-triangles (sections 1.3.2.1 à 1.3.2.3) va nous permettre d'être efficace dans cette étude. En particulier, la détermination des largeurs à mi-hauteur des résonances se fera toujours par des ajustements par deux lorentziennes (comme ceux présentés section 1.3.2.2).

Nous avons déjà évoqué lors de l'étude des spectres de diffusion section 1.3.2.2.c que la largeur de la résonance du plasmon $\Delta\omega$ est déterminée par le facteur d'amortissement $\gamma_{\text{eff}} = \frac{1}{\tau_{\text{sp}}}$ où τ_{sp} est le temps de vie du plasmon de surface. Ce facteur d'amortissement se décompose en une contribution non-radiative et une contribution radiative selon les mécanismes d'amortissement : $\gamma_{\text{eff}} = \underbrace{\gamma_{\infty} + \gamma_s}_{\gamma_{\text{non rad}}} + \gamma_{\text{rad}}$ (voir section 1.3.2.2.c pour l'interprétation physique des différents termes). Or *Pelton et al* [213] rappellent que seul le taux γ_{∞} est dépendant de la température. Ce taux γ_{∞} , qui est défini pour le métal massif, se décompose en divers processus de relaxation : on trouve en particulier la diffusion électron-électron $\gamma_{\text{e-e}}$ et la diffusion électron-phonon $\gamma_{\text{e-p}}$. Ces contributions ont été évaluées dans différentes études [228–230] :

$$\gamma_{\text{e-e}} = \frac{\pi^2 \Sigma \Delta}{12 \hbar E_F} \left[(k_B T)^2 + \left(\frac{\hbar \omega}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (1.137)$$

$$\gamma_{\text{e-p}} = \gamma_0 \left[\frac{2}{5} + 4 \left(\frac{T}{T_D} \right)^5 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{z^4}{e^z - 1} dz \right] \quad (1.138)$$

Où Σ et Δ sont des coefficients sans dimension caractérisant la diffusion électron-électron [231], E_F est l'énergie de Fermi (5,5 eV pour l'argent) ; γ_0 est une constante de l'ordre de $2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ pour l'argent, T_D est la température de Debye (215 K pour l'argent et 185 K pour l'or [213]).

Or, dans le proche infrarouge $\lambda \sim 1,2 \text{ }\mu\text{m}$ et à température $T \lesssim 300 \text{ K}$, on a $\hbar\omega \simeq 1 \text{ eV} \gg 2\pi k_B T \sim 0,16 \text{ eV}$ de sorte que le taux de relaxation $\gamma_{\text{e-e}}$ est quasi-indépendant de la température tant que $T \lesssim 300 \text{ K}$ (ce qui sera le cas dans toute

notre étude expérimentale). Nous prendrons ainsi une valeur $\gamma_{e-e} = 5,3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ indépendante de la température puisque nous restons en dessous de 300 K [213].

Par contre le taux de relaxation γ_{e-p} dépend de la température; on a même une dépendance linéaire pour $T \gg T_D$ puisque $\gamma_{e-p} \simeq \gamma_0 \frac{T}{T_D}$. On s'attend donc à avoir les comportements suivants pour le taux d'amortissement :

$$\gamma_{\text{eff}} \simeq \gamma_{\text{rad}} + \gamma_s + \gamma_{e-e} + \frac{2}{5}\gamma_0 = \text{constante} \quad \text{pour } T \ll T_D \quad (1.139)$$

$$\gamma_{\text{eff}} \simeq \gamma_{\text{rad}} + \gamma_s + \gamma_{e-e} + \gamma_0 \frac{T}{T_D} \quad \text{pour } T \gg T_D \quad (1.140)$$

C'est-à-dire que l'on s'attend à un taux de relaxation constant à basse température et qui augmente linéairement à haute température.

Afin de quantifier la dépendance du taux de relaxation avec la température, nous avons réalisé des mesures de résonances plasmoniques de nano-triangles d'argent uniques en faisant varier la température. L'échantillon est donc placé dans un cryostat refroidi à l'hélium liquide; le contrôle de la température est réalisé par une résistance électrique associée à un système d'asservissement électronique (voir plus de détails section 1.2.1). On fait remarquer que d'un point de vue technique, l'éclairage de type champ sombre à travers la fenêtre du cryostat est particulièrement difficile à réaliser de par la dimension limitée de la fenêtre du cryostat (fenêtre de 1 cm de diamètre).

Nous présentons figure 1.35 le meilleur résultat obtenu pour un nano-triangle unique déposé sur un substrat d'or pour des températures comprises entre 10 K et 300 K. Les largeurs à mi-hauteur sont déterminées grâce à l'ajustement des spectres de diffusion par une somme de deux lorentziennes. On remarque que, la largeur à mi-hauteur tend vers une valeur constante à basse température : $T \lesssim 50 \text{ K}$ alors qu'elle augmente linéairement à partir de 100 K environ. La valeur constante de la largeur à basse température est de $51 \pm 3 \text{ meV}$ pour la résonance à basse énergie alors qu'elle est de $66 \text{ meV} \pm 3$ pour la résonance à plus haute énergie. Les évolutions des largeurs des deux résonances en fonction de la température sont similaires (aux incertitudes près) : la raie à plus haute énergie reste toujours plus large que la raie à plus basse énergie et la différence de largeur est de l'ordre de 15 meV pour toute température comprise entre 10 et 300 K.

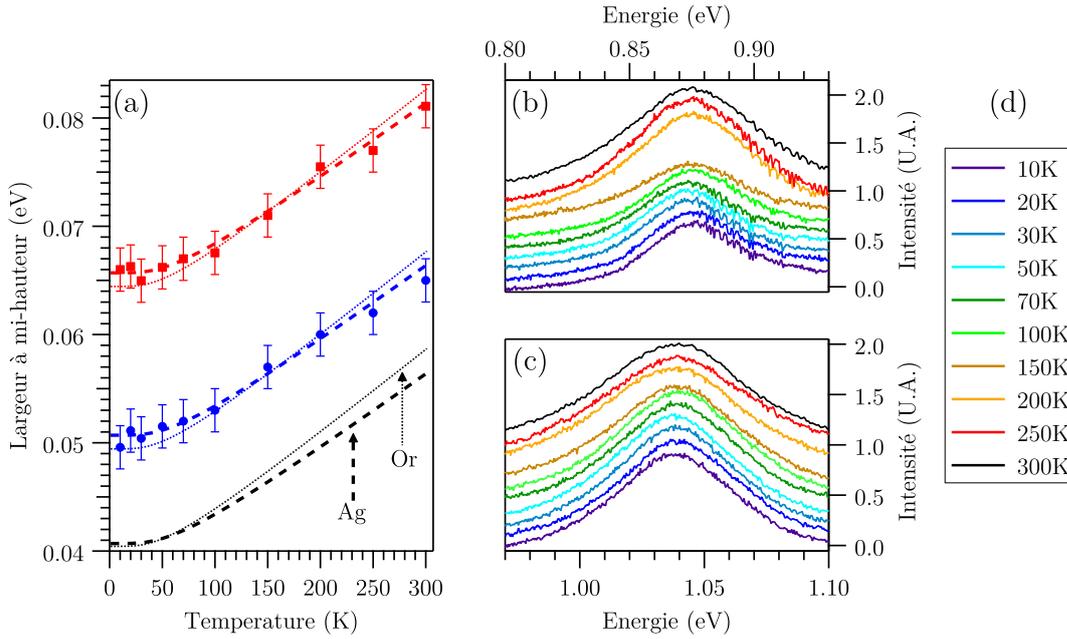


FIGURE 1.35 – (a) Évolution de la largeur à mi-hauteur des deux résonances d'un spectre de diffusion d'un unique nano-triangle d'argent en fonction de la température. En symbole carré la largeur à mi-hauteur de la résonance à haute énergie (voir (c)); en symbole circulaire la largeur à mi-hauteur de la résonance à basse énergie (voir (b)). La courbe en tirets épais noir représente $\hbar(\gamma_{e-e} + \gamma_{e-p})$ exprimée via (1.137) et (1.138) pour l'argent ($T_D = 215$ K) avec comme paramètre d'ajustement $\gamma_0 = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$; la courbe en pointillés fins noir représentent la même chose dans le cas de l'or ($T_D = 185$ K) avec comme paramètre d'ajustement $\gamma_0 = 2,2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Les deux courbes bleu et rouge en tirets épais représentent $\hbar(\gamma_{e-e} + \gamma_{e-p} + \gamma_s + \gamma_{rad})$ pour les deux résonances dans le cas de l'argent; les deux courbes bleu et rouge en pointillés fins représentent la même chose dans le cas de l'or. (b) Spectres de diffusion centrés sur la résonance à basse énergie pour différentes températures. (c) Spectres de diffusion centrés sur la résonance à haute énergie pour différentes températures. (d) Échelle de températures pour les graphiques (b) et (c).

Afin d'ajuster les courbes expérimentales, nous avons utilisé les équations (1.137) et (1.138) pour évaluer $\hbar(\gamma_{e-e} + \gamma_{e-p})$ (les deux seuls termes de relaxation qui dépendent de la température) puis nous avons ajouté la contribution indépendante de la température $\hbar(\gamma_s + \gamma_{rad})$. Nous avons réalisé deux ajustements en utilisant : (i) la température de Debye de l'or et (ii) la température de Debye de l'argent; nous avons réalisé ces deux ajustements car comme nous l'avons évoqué en section 1.3.2.3, il est possible que la résonance à haute énergie (voir figure 1.35 (c)) soit due à l'interaction avec la charge image dans le substrat en or; on peut donc se deman-

der si la largeur de la résonance est dictée par les propriétés de la nanoparticule (en argent) ou les propriétés du substrat (en or). Les ajustements ont fourni :

- pour l’or avec une température de Debye 185 K [213] : une constante $\gamma_0 = 2,2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$
- pour l’argent avec une température de Debye 215 K [213] : une constante $\gamma_0 = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

Les contributions dues au taux de diffusion des électrons avec la surface γ_s et au taux d’amortissement radiatif γ_{rad} qui sont indépendantes de la température ont été évaluées :

- pour l’argent à $\hbar(\gamma_s + \gamma_{\text{rad}}) = 10 \pm 2 \text{ meV}$ pour la résonance à basse énergie et $\hbar(\gamma_s + \gamma_{\text{rad}}) = 25 \pm 3 \text{ meV}$ pour la résonance à haute énergie.
- pour l’or à $\hbar(\gamma_s + \gamma_{\text{rad}}) = 9 \pm 2 \text{ meV}$ pour la résonance à basse énergie et $\hbar(\gamma_s + \gamma_{\text{rad}}) = 24 \pm 3 \text{ meV}$ pour la résonance à haute énergie.

Ces contributions sont lisibles sur la figure 1.35 (a) comme l’écart entre les deux lignes en tirets épais bleu et rouge et la ligne en tirets épais noire (dans le cas de l’argent). On remarque que l’ajustement via les caractéristiques de l’argent convient pour les deux résonances. L’ajustement via les caractéristiques de l’or convient pour la résonance à haute énergie mais convient de manière un peu moins quantitative pour celle à basse énergie (en particulier pour les températures de 250 et 300 K) ; cela n’est pas étonnant pour la résonance à basse énergie puisqu’elle correspond à un mode dipolaire parallèle au substrat et donc sa largeur doit être liée aux caractéristiques de l’argent. Pour la résonance à haute énergie, le fait que l’ajustement via les caractéristiques de l’or convienne peut laisser penser que le mode dipolaire perpendiculaire au substrat est bien relié à la charge image dans l’or ; cependant pour conclure quantitativement sur ce point il faudrait (i) monter à plus haute température et (ii) avoir plus de données afin de diminuer les barres d’erreurs.

1.3.2.5 Influence du substrat

Comme nous en avons discuté en 1.3.2.2 les nano-triangles d’argent déposés sur un plan d’or présentent un spectre avec deux résonances correspondant à des modes dipolaires. La présence de ces deux modes dipolaires est probablement liée à l’influence du substrat (ce que nous avons qualitativement interprété via des interactions avec la charge image). Afin de sonder cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures de spectres de diffusion de nano-triangles d’argent déposés sur : (i) un plan de chrome et (ii) un plan d’aluminium.

Les spectres de diffusion (en excitation non polarisée) typiquement obtenus sont représentés figure 1.36.

On remarque pour ces deux substrats, la présence d’une seule résonance plasmonique au lieu des deux obtenues pour un substrat d’or. Ceci constitue une différence fondamentale qui est liée à la nature du substrat : l’aluminium et le chrome sont de moins bons métaux que l’or dans l’infrarouge. En effet les pertes par ef-

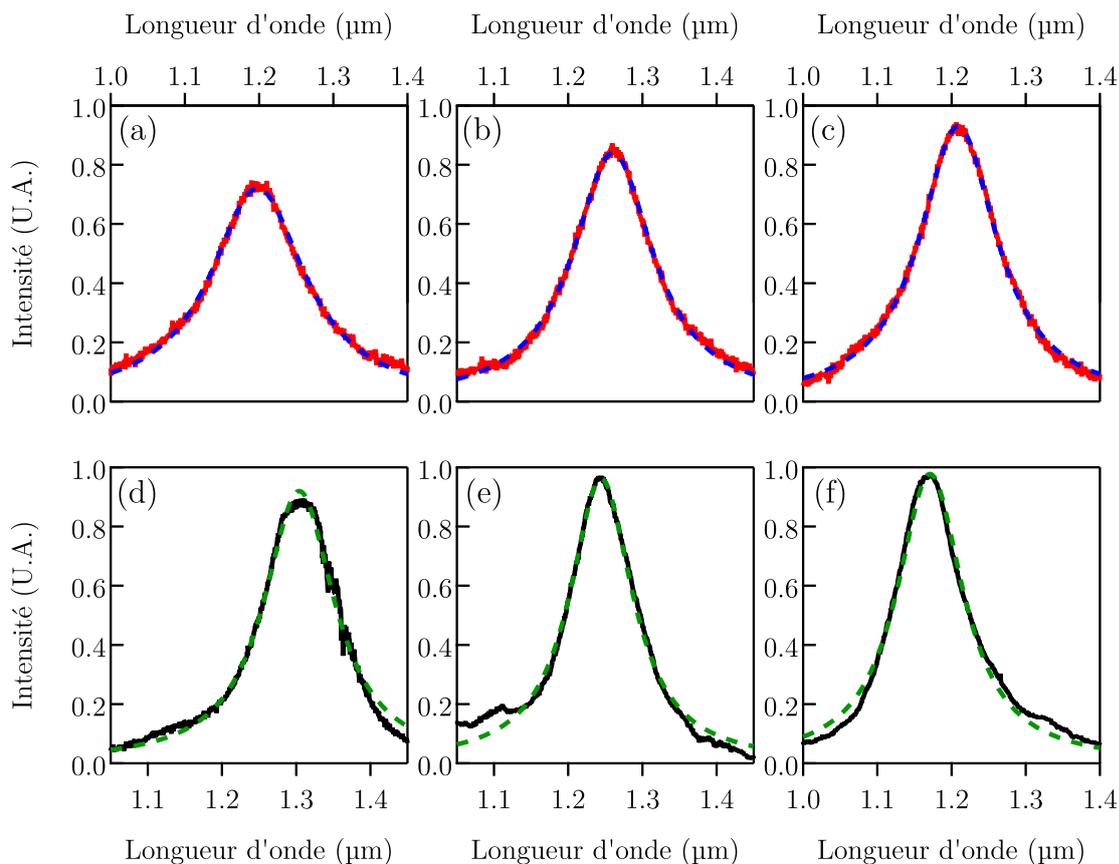


FIGURE 1.36 – (a) à (c) : Spectres de diffusion de nano-triangles uniques d'argent déposés sur un substrat de chrome. (d) à (f) : Spectres de diffusion de nano-triangles uniques d'argent déposés sur un substrat d'aluminium. Les unités des intensités sont arbitraires. En traits pointillés sont représentés des ajustements par une fonction lorentzienne : $I(\lambda) = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\sigma}\right)^2}$ avec I_0 l'intensité (arbitraire ici) du pic, σ la demi-largeur à mi-hauteur et λ_0 l'abscisse de la résonance. Les résultats des ajustements sont donnés table 1.2. La lumière excitatrice est non polarisée sur tout les spectres.

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
λ_0 (nm)	1198 ± 5	1260 ± 5	1208 ± 5	1304 ± 5	1244 ± 5	1171 ± 5
σ (nm)	78 ± 5	66 ± 5	64 ± 5	58 ± 5	52 ± 5	55 ± 5

TABLE 1.2 – Longueur d'onde de résonance et demi-largeur à mi-hauteur des six graphiques de la figure 1.36. On rappelle que l'ajustement est réalisé par la fonction suivante : $I(\lambda) = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\sigma}\right)^2}$. I_0 est l'intensité maximale du pic, σ est la demi-largeur à mi-hauteur et λ_0 est la longueur d'onde de la résonance.

fet Joule sont proportionnelles à la partie imaginaire de la constante diélectrique ϵ_2 qui vaut $\epsilon_{2,\text{Au}}(1\mu\text{m}) \simeq 2,95$ dans l'or, $\epsilon_{2,\text{Al}}(1\mu\text{m}) \simeq 19,2$ dans l'aluminium et $\epsilon_{2,\text{Cr}}(1\mu\text{m}) \simeq 24,5$ dans le chrome à $1\ \mu\text{m}$ [180]. De plus, cette résonance plasmonique est plus large que les deux résonances observées sur l'or puisque la largeur à mi-hauteur est typiquement de $140\ \text{nm}$ pour le chrome et de $110\ \text{nm}$ pour l'aluminium alors qu'elles étaient de typiquement $80\ \text{nm}$ pour l'or. Les facteurs de qualité des résonances plasmoniques plus faibles sur chrome et aluminium que sur or sont plausiblement dus à des pertes par effet Joule plus importantes dans le chrome et l'aluminium que dans l'or (le taux non radiatif de diffusion du plasmon est plus important ce qui implique une largeur plus importante).

En terme d'interprétation qualitative, pour expliquer le fait que l'on n'observe une seule résonance (contre deux sur substrat en or) on peut proposer deux choses :

- (i) dans le modèle de la charge image, il est possible qu'à cause des pertes plus importantes pour le chrome et l'aluminium, l'interaction avec la charge image soit fortement atténuée ce qui impliquerait une seule résonance au lieu de deux (la résonance dipolaire perpendiculaire au substrat serait alors tellement atténuée qu'on ne la verrait plus sur les spectres de diffusion).
- (ii) les deux résonances sont peut être présentes sur substrat d'aluminium et de chrome mais ne sont pas visibles à cause de notre fenêtre spectrale restreinte. Notre spectromètre étant sensible entre 950 et $1600\ \text{nm}$, si l'une des deux résonances est en dehors de cette intervalle elle ne serait pas visible. Un argument allant dans ce sens est le fait que lorsque nous avons réalisé deux études en polarisation sur l'excitation sur substrat d'aluminium, nous avons trouvé une fois une résonance dipolaire à $\lambda_r \simeq 1100\ \text{nm}$ parallèle au substrat et une fois une résonance dipolaire à $\lambda_r \simeq 1250\ \text{nm}$ perpendiculaire au substrat ; cela laisse donc penser que les deux résonances sont présentes mais que notre fenêtre spectrale ne nous permet pas de les visualiser en même temps. De plus cela tend aussi à relativiser (i) : la résonance dipolaire perpendiculaire au substrat reste mesurable via un spectre de diffusion.

Les deux interprétations (i) et (ii) n'étant pas dans le même registre, il est possible que nous ayons un problème de fenêtre spectrale qui nous empêche de visualiser les deux résonances tout en ayant une résonance dipolaire due à la charge image atténuée mais qui reste mesurable via un spectre de diffusion. Afin d'être quantitatif, ceci serait à investiguer par le biais de simulations numériques. Encore une fois tenir compte du substrat dans ces simulations les rend complexes à réaliser.

1.3.3 Discussion et perspectives

Les études présentées précédemment sur les nano-bâtonnets d'or et les nanotriangles d'argent ont été satisfaisantes d'un point d'un vue expérimental pour plusieurs raisons :

- Premièrement car l'étude des propriétés de diffusion de nanoparticules dans l'infrarouge n'étant pas développée, il nous a fallu monter nous même un

dispositif d'éclairage de type champ sombre. Notre montage s'est avéré fonctionnel puisqu'il nous a permis d'obtenir de nombreux spectres de diffusion dans l'infrarouge. Nous avons même pu complexifier le montage en réalisant :

- (i) des études en polarisation aussi bien sur l'excitation que sur l'émission,
- (ii) des études en température (ce qui constitue un défi technique puisque l'éclairage de type champ sombre est bien plus compliqué à réaliser) et
- (iii) des études en fonction de la nature du substrat.

- Deuxièmement car nous avons pu maîtriser et perfectionner des techniques de dépôts de nanoparticules sur différents substrats afin d'obtenir des dépôts de nanoparticules uniques. Ceci était crucial car l'étude des propriétés de diffusion de nanoparticules doit être réalisée sur particule unique afin d'étudier les propriétés optiques intrinsèques de ces particules (et afin de pouvoir comparer à des simulations numériques).
- Enfin car l'étude expérimentale de nanoparticules uniques a pu être réalisée. Bien que ceci ne soit pas une nouveauté en particulier concernant les nano-triangles [217–219, 221–224] cela reste une mesure difficile. Cette difficulté est de plus accentuée par le fait que dans notre domaine spectral (proche infrarouge), il n'existe pas de microscope commercial en champ sombre.

Cependant l'interprétation des résultats expérimentaux de notre système à géométrie complexe (et donc sans solution analytique) est principalement qualitative et doit être approfondie par d'autres études. Pour améliorer l'interprétation de ces résultats on peut proposer de réaliser pour les nano-triangles d'argent (\triangleright) et pour les nano-bâtonnets d'or (\bullet) :

- \triangleright des simulations numériques pour sonder l'origine des deux résonances plasmoniques obtenues pour des nano-triangles uniques déposés sur substrat d'or. C'est certainement ce qui manque le plus à notre étude : il est frustrant de ne pas pouvoir comparer nos résultats expérimentaux à des simulations numériques.
- \triangleright des mesures de spectre de diffusion sur substrat de verre (ou un autre substrat diélectrique). Ceci permettrait là aussi de sonder l'origine de ces deux résonances plasmoniques.
- \triangleright des études en polarisation sur d'autres substrats que l'or. Nous avons réalisé deux études en polarisation sur substrat d'aluminium (ce qui montre la faisabilité de ces mesures) mais il est nécessaire d'augmenter leur nombre pour pouvoir tirer des conclusions.
- \triangleright des mesures étudiant l'influence de l'angle d'incidence de la lumière excitatrice (car les modes plasmoniques excités peuvent être différents en fonction de l'angle d'incidence).
- \triangleright des mesures de spectres de diffusion dans le domaine du visible. En particulier pour les substrats d'aluminium et de chrome pour lesquels on observe une seule résonance dans notre fenêtre spectrale (950 nm - 1600 nm) il serait intéressant de voir s'il n'y a pas une autre résonance dans le domaine du

visible. Pour les mêmes raisons, mesurer des spectres de diffusion au-delà de 1600 nm serait intéressant.

- de nouveaux dépôts de nano-bâtonnets d'or afin d'atteindre le régime de la nanoparticule unique ; l'interprétation serait alors plus simple que pour les nano-triangles de par la géométrie du système.
- d'étudier le couplage entre deux nano-bâtonnets d'or afin de voir s'il peut y avoir de l'hybridation.

Ces différents points n'ont pas pu être approfondis davantage dans cette thèse faute de temps. Cependant, les études réalisées ont été cruciales afin d'étudier l'exaltation de la photoluminescence des nanotubes de carbone (voir chapitre 2 section 2.4).

Chapitre 2

Photoluminescence des nanotubes de carbone

Ce chapitre est consacré à l'étude de la photoluminescence des nanotubes de carbone et plus particulièrement à ce qui constituait la motivation première de ma thèse : l'exaltation de la photoluminescence des nanotubes de carbone.

Dans une première partie nous discutons des aspects théoriques nécessaires à la compréhension du phénomène de photoluminescence des nanotubes de carbone. Nous décrivons ensuite le dispositif expérimental et les échantillons utilisés dans ce chapitre 2.

Dans une troisième partie nous décrivons les spectres de PL des nanotubes de carbone obtenu expérimentalement. Plus précisément, nous présenterons les spectres de PL provenant d'un ensemble de nanotubes de carbone semi-conducteurs puis d'un unique nanotube semi-conducteur. Cette partie nous permet de montrer notre capacité à d'étudier des nanotubes uniques ; cependant nous verrons que ces émetteurs sont caractérisés par un faible rendement radiatif ce qui limite leur application en tant qu'émetteur de photons uniques. Afin d'obtenir des applications optiques possibles, il faut exalter la PL des nanotubes de carbone.

La partie suivante discutera donc des possibilités permettant de contrôler l'émission spontanée dans le but d'exalter la PL. Nous définirons précisément ce qu'est l'exaltation de la PL.

Enfin dans la dernière partie, nous présenterons les résultats expérimentaux liés à l'exaltation de la PL.

2.1 Aspects théoriques

Nous abordons ici les aspects théoriques concernant les nanotubes de carbone mono-feuillets. Nous discutons de la structure cristalline des nanotubes à partir de la structure du graphène (section 2.1.1). Ceci nous permet ensuite d'aborder la structure électronique des nanotubes afin d'obtenir la densité d'états électroniques (section

2.1.2). La densité d'états électroniques nous amène enfin à aborder les propriétés de photoluminescence des nanotubes de carbone semi-conducteurs (section 2.1.3).

2.1.1 Structure cristalline

Espace direct

La structure géométrique des nanotubes de carbone peut être décrite comme l'enroulement d'une feuille de graphène. Bien que cette vision n'ait pas de sens du point de vue des mécanismes de synthèse, elle permet de déterminer de nombreuses propriétés des nanotubes de carbone à partir de celles du graphène.

Le graphène est une monocouche d'atomes de carbone disposés en nid d'abeille. Chaque atome forme trois liaisons hybrides sp^2 dans le plan de la feuille de longueur $a_{C-C} \simeq 1,44\text{\AA}$. La disposition des atomes est décrite par un réseau de Bravais (2D) hexagonal de maille primitive (\vec{a}_1, \vec{a}_2) défini en coordonnées cartésiennes par :

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_x - \frac{1}{2} \vec{e}_y \right) \quad ; \quad \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \vec{e}_x + \frac{1}{2} \vec{e}_y \right) \quad (2.1)$$

Où $a = \sqrt{3}a_{C-C} \simeq 2,49\text{\AA}$ est la norme des vecteurs de base. Le motif est constitué de deux atomes C_1 et C_2 (voir figure 2.1 (a)).

Afin de caractériser l'enroulement de la feuille de graphène, on définit le vecteur chiral \vec{C}_h qui est le vecteur périmètre du nanotube (voir figure 2.1). Il est relié aux vecteurs de base du graphène par un couple d'entiers naturels $(n, m) \in \mathbb{N}^2$ avec par convention $n \geq m$:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.2)$$

Nous verrons que ce couple d'entiers (n, m) définit des propriétés importantes des nanotubes de carbone. Par exemple la seule donnée de n et m permet de connaître le diamètre du nanotube. En effet, par définition de \vec{C}_h , la norme du vecteur chiral est égale au périmètre du nanotube. Ceci permet de faire un lien entre le diamètre du nanotube d_t et les valeurs de n et m :

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + 2nm \cos 60} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.3)$$

Afin de décrire la structure d'un nanotube en terme de réseau de Bravais, on introduit aussi le vecteur translation $\vec{T} \perp \vec{C}_h$ parallèle à l'axe du tube et qui est le plus petit vecteur perpendiculaire au vecteur chiral et appartenant au réseau de Bravais du graphène (voir figure 2.1). Son expression est donnée par :

$$\vec{T} = -\frac{n+2m}{d_R} \vec{a}_1 + \frac{m+2n}{d_R} \vec{a}_2 \quad \text{avec } d_R = \text{PGCD}(n+2m, m+2n) \quad (2.4)$$

Où $\text{PGCD}(n+2m, m+2n)$ est le plus grand commun diviseur des deux entiers naturels $n+2m$ et $m+2n$.

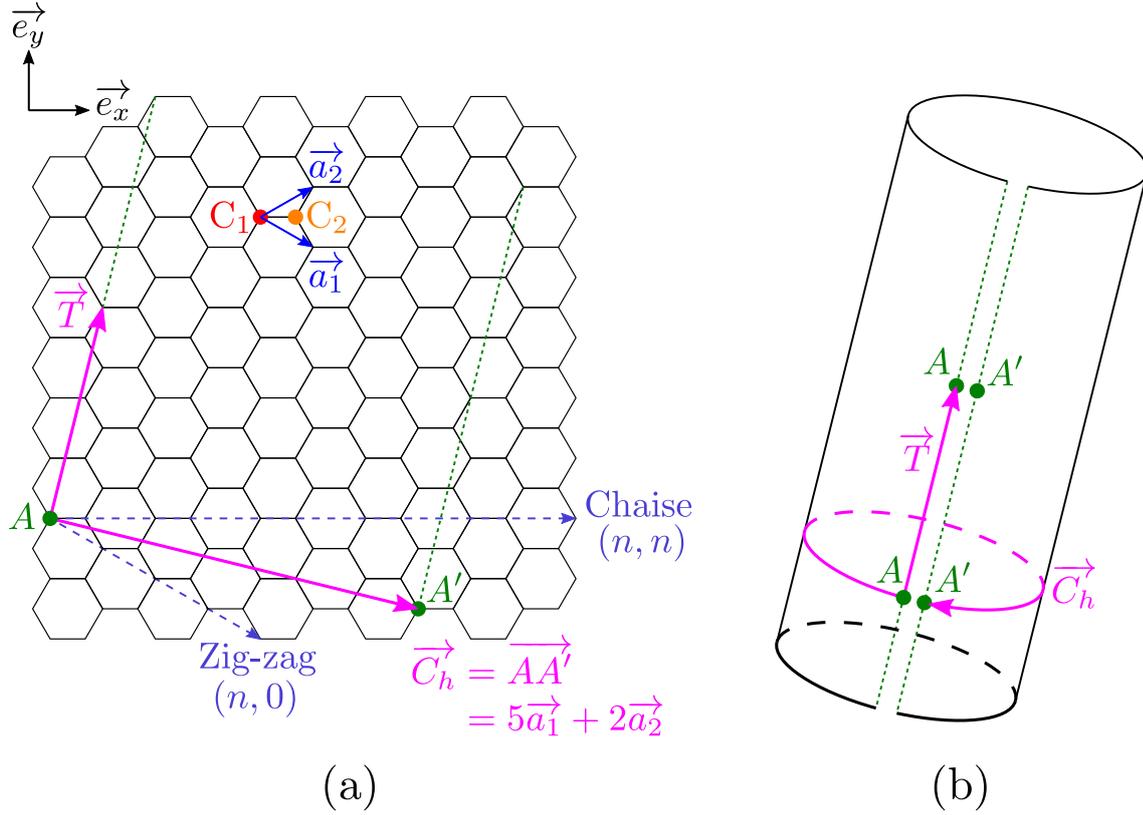


FIGURE 2.1 – Principe de l'équivalence structurelle entre l'enroulement une feuille de graphène (a) et un nanotube de carbone de chiralité (5, 2) (b).

La donnée de (\vec{C}_h, \vec{T}) définit la maille primitive du nanotube (le motif étant alors constitué de tous les atomes compris dans la maille primitive). Cette maille du nanotube contient un nombre N de mailles de graphène (la maille de graphène étant définie par la donnée de (\vec{a}_1, \vec{a}_2) ; voir équation (2.1) et figure 2.1) qui est le rapport des surfaces des mailles :

$$N = \frac{|\vec{C}_h \wedge \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (2.5)$$

Ce nombre N est toujours pair via l'équation précédente¹.

Espace réciproque

Une base du réseau réciproque $(\vec{K}_\perp, \vec{K}_\parallel)$ du réseau direct (\vec{C}_h, \vec{T}) est définie par les relations habituelles suivantes : $\vec{K}_\perp \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_\parallel \cdot \vec{T} = 2\pi$ et $\vec{K}_\perp \cdot \vec{T} = \vec{K}_\parallel \cdot \vec{C}_h = 0$. \vec{K}_\perp

1. En effet, d_R étant le PGCD de $n + 2m$ et $m + 2n$, il divise tout entier de la forme $u * (n + 2m) + v * (m + 2n)$ avec $(u, v) \in \mathbb{Z}^2$. En prenant $u = m + n$ et $v = -m$ on obtient que d_R divise $m^2 + nm + n^2$. Donc N est pair pour tout couple $(n, m) \in \mathbb{N}^2$.

est donc perpendiculaire à l'axe du tube tandis que \vec{K}_{\parallel} est parallèle à l'axe du tube. En introduisant les vecteurs du réseau réciproque du graphène $(\vec{b}_1, \vec{b}_2)^2$ définis à partir des vecteurs du réseau direct (\vec{a}_1, \vec{a}_2) par $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$ on a :

$$\vec{K}_{\perp} = \frac{1}{N} \left(\frac{2n+m}{d_R} \vec{b}_1 + \frac{2m+n}{d_R} \vec{b}_2 \right) \quad ; \quad \vec{K}_{\parallel} = \frac{1}{N} (-m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2) \quad (2.6)$$

Tout vecteur d'onde \vec{k} de l'espace réciproque peut alors se décomposer sur cette base :

$$\vec{k} = k_{\perp} \frac{\vec{K}_{\perp}}{|\vec{K}_{\perp}|} + k_{\parallel} \frac{\vec{K}_{\parallel}}{|\vec{K}_{\parallel}|} \quad (2.7)$$

Selon les conditions périodiques de Born-Von Karman, la fonction d'onde de Bloch d'un électron du graphène $\Psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(r)$ doit être périodique suivant la circonférence (longueur $|\vec{C}_h|$) et suivant l'axe (longueur L) du nanotube. $u_{n,\vec{k}}$ ayant par définition la périodicité du réseau, cela revient donc (pour la circonférence) à :

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{C}_h)} \Leftrightarrow \vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2p\pi = k_{\perp} |\vec{C}_h| \Leftrightarrow k_{\perp} = \frac{2p\pi}{|\vec{C}_h|}, p \in \mathbb{Z} \quad (2.8)$$

Suivant l'axe du nanotube on obtient similairement $k_{\parallel} = \frac{2q\pi}{L}, q \in \mathbb{Z}$; mais comme les nanotubes sont quasi-1D ($L \gg |\vec{C}_h|$), ces valeurs forment un quasi-continuum et nous ne considérons donc pas de discrétisation du vecteur d'onde suivant l'axe du nanotube.

Pour caractériser entièrement les propriétés électroniques, il suffit de se limiter à la première zone de Brillouin (notée 1ZB) de $(\vec{K}_{\perp}, \vec{K}_{\parallel})$. Les bornes de la 1ZB sont $-\pi/|\vec{T}|$ et $\pi/|\vec{T}|$ suivant la direction de k_{\parallel} et $(-N+2)\pi/|\vec{C}_h|$ et $N\pi/|\vec{C}_h|$ suivant la direction de k_{\perp} [232] :

$$k_{\perp} \in \left\{ p \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} = pK_{\perp}, p \in \left[-\frac{N}{2} + 1, \frac{N}{2} \right] \right\} \quad (2.9)$$

$$k_{\parallel} \in \left] -\frac{\pi}{|\vec{T}|}, \frac{\pi}{|\vec{T}|} \right[\quad (2.10)$$

Pour résumer cela, la 1ZB d'un nanotube chaise (c'est-à-dire tel que $n = m$, voir figure 2.1 (a)) et zig-zag (c'est-à-dire tel que $m = 0$, voir figure 2.1 (a)) est représentée figure 2.2. Nous allons voir que la quantification en N segments fera apparaître au maximum $2N$ bandes d'énergie $E_p(k_{\parallel})$. Pour le nanotube chaise (5,5), seuls 6 segments sont non-équivalents ce qui donnera $2 \times 6 = 12$ bandes d'énergie. Pour le nanotube zig-zag (8,0), seuls 9 segments sont non-équivalents ce qui donnera $2 \times 9 = 18$ bandes d'énergie.

2. $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}(\vec{e}_x - \sqrt{3}\vec{e}_y)$ et $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}(\vec{e}_x + \sqrt{3}\vec{e}_y)$.

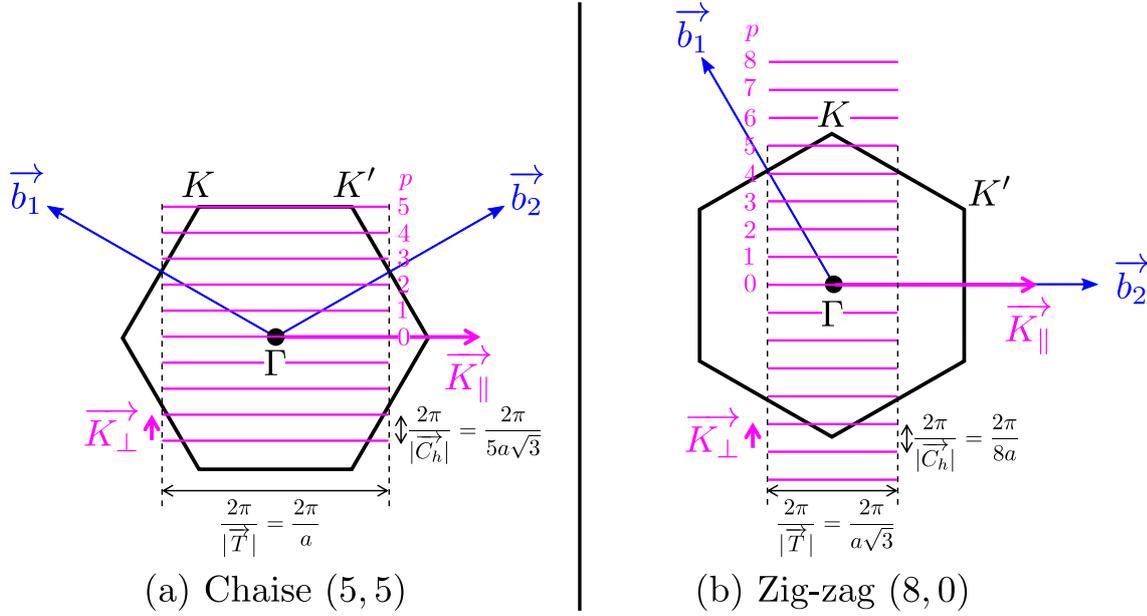


FIGURE 2.2 – La première zone de Brillouin (notée 1ZB dans la suite) du graphène est la surface à l’intérieur de l’hexagone noir ; le point Γ est au centre de la 1ZB tandis que K et K' sont les deux points non équivalents positionnés sur deux sommets consécutifs de la 1ZB. On rappelle que la 1ZB est la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque du graphène défini par (\vec{b}_1, \vec{b}_2) . (a) En trait plein magenta, la 1ZB d’un nanotube chaise (5, 5) est continue suivant l’axe du tube (direction de \vec{K}_{\parallel}) et discrétisée en $N = 10$ segments suivant la circonférence (direction de \vec{K}_{\perp}). Par symétrie seuls 6 segments sont non-équivalents. (b) En trait plein magenta, la 1ZB d’un nanotube zig-zag (8, 0) est continue suivant l’axe du tube (direction de \vec{K}_{\parallel}) et discrétisée en $N = 16$ segments suivant la circonférence (direction de \vec{K}_{\perp}). Par symétrie seuls 9 segments sont non équivalents.

2.1.2 Structure électronique

Nous expliquons ici comment la relation de dispersion $E_p(k_{\parallel})$ à un électron (pas d’interaction électron-électron) des nanotubes de carbone peut être déduite de la relation de dispersion des électrons dans le graphène.

Structure de bande du graphène

Dans le graphène chacun des atomes de carbone possède 4 électrons de valence ; 3 sont sous la forme d’orbitales hybridées sp^2 et forment 3 liaisons σ dans le plan de graphène ; 1 est sous la forme d’orbitale p_z et forme 1 liaison π hors du plan de graphène. Les liaisons σ sont plus basses en énergie que les liaisons π c’est pourquoi les propriétés électroniques sont décrites par les liaisons π en première approximation. Pour une molécule diatomique à double liaison (comme le dioxygène O_2 par exemple),

les 2 atomes fournissent chacun 1 électron à des orbitales π et donnent naissance à deux orbitales moléculaires, une liante π et une anti-liante π^* .

Dans le graphène, les 2 atomes de carbone du motif fournissent chacun 1 électron à des orbitales π qui vont donner naissance à deux bandes d'énergie $E^+(\vec{k})$ et $E^-(\vec{k})$ correspondant respectivement à la bande de valence et à la bande de conduction.

La structure de bande du graphène peut être obtenue par calcul ab-initio, ou par la méthode des liaisons fortes ("tight-binding"). Pour ce qui nous concerne, les deux méthodes donnent des résultats suffisamment similaires [233] et l'on a, avec la méthode des liaisons fortes (en se limitant aux interactions entre premiers voisins) :

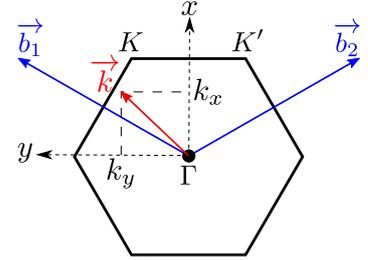
$$E^\pm(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \sqrt{f(\vec{k})}}{1 \pm s_0 \sqrt{f(\vec{k})}} \quad (2.11)$$

Avec :

$$f(\vec{k}) = 1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}$$

Où $\epsilon_{2p} = 0$ eV est l'énergie d'une orbitale $2p$. Nous la prenons comme énergie de référence. γ_0 est typiquement entre 2,5 eV et 3 eV et représente l'énergie d'interaction entre premiers voisins et $s_0 \sim 0,1$ est l'intégrale de recouvrement entre deux orbitales $2p$ de deux atomes de carbone plus proches voisins.

Enfin les composantes k_x et k_y de \vec{k} sont celles dans le repère défini sur la figure ci contre :



La structure de bande du graphène (en prenant : $\gamma_0 = 3$ eV, $s_0 = 0,1$ et $\epsilon_{2p} = 0$ eV) donne alors la courbe figure 2.3. On retrouve ainsi une caractéristique importante de la structure de bande du graphène : on observe des cônes centrés autour des points K et K' : la dispersion est donc linéaire suivant toutes les directions autour de ces points, et de plus les bandes de valence et de conduction sont dégénérées aux points K et K' .

Un développement limité de (2.11) pour \vec{k} proche du vecteur de Fermi du graphène $\vec{k}_F = \vec{\Gamma K}$ permet de montrer la relation de dispersion linéaire autour des points K [234] :

$$E^\pm(\vec{k} = \vec{k}_F + \vec{\delta k}) \simeq \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a \gamma_0 |\vec{\delta k}| \quad \text{avec} \quad |\vec{\delta k}| \ll |\vec{k}_F| \quad (2.12)$$

Structure de bande des nanotubes de carbone

En tenant compte de la structure de la 1ZB des nanotubes décrite précédemment, la technique de repliement de zone ("zone folding") permet d'obtenir la structure de

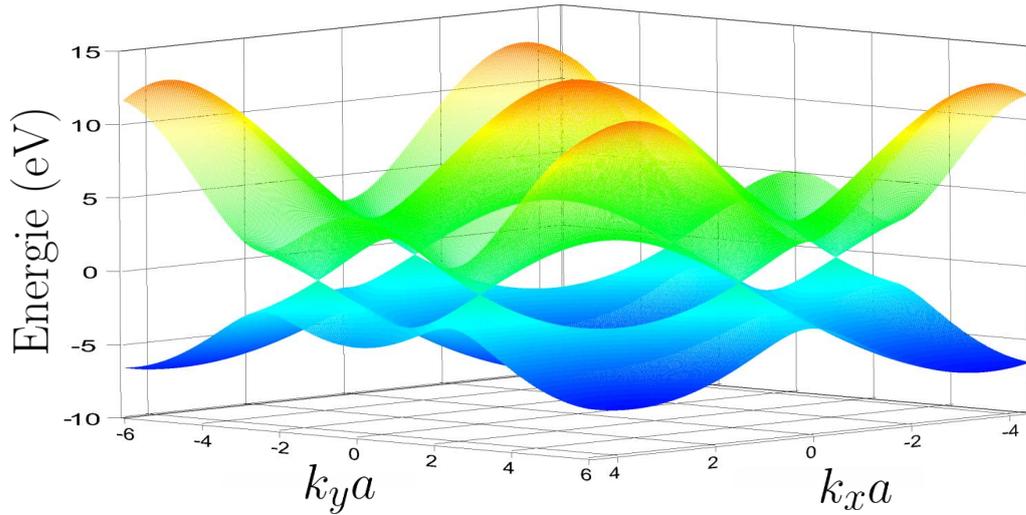


FIGURE 2.3 – Structure des bandes π du graphène calculées par la méthode des liaisons fortes. Paramètres : $\gamma_0 = 3$ eV, $s_0 = 0,1$ et $\epsilon_{2p} = 0$ eV. Pour les énergies positives (resp négatives) on retrouve la bande de conduction (resp valence) encore appelée bande π^* anti-liante (resp π liante). La référence des énergies est prise au niveau de Fermi du graphène : $E_F = 0$ eV

bande comme des courbes à une dimension [232] :

$$E_p(k_{\parallel}) = E^{\pm} \left(p\vec{K}_{\perp} + k_{\parallel} \frac{\vec{K}_{\parallel}}{|\vec{K}_{\parallel}|} \right) \text{ avec } \begin{cases} p \in \llbracket -\frac{N}{2} + 1, \frac{N}{2} \rrbracket \\ -\frac{\pi}{|\vec{T}|} < k_{\parallel} \leq \frac{\pi}{|\vec{T}|} \end{cases} \quad (2.13)$$

Faisons une interprétation graphique de l'équation précédente : $E_p(k_{\parallel})$ est l'intersection entre la structure de bande du graphène E^{\pm} continue (représentée figure 2.3) et les plans discrets repérés par l'entier p . Cette construction géométrique est très intuitive à proximité du point K du graphène comme le montre la figure 2.4. On remarque que l'intersection de la structure de bande 2D du graphène avec un plan p donne deux courbes 1D symétriques.

Nous remarquons que K joue un rôle particulier, en effet si comme sur la figure 2.4 aucun des plans p ne passe par K il apparaît une bande interdite dans la structure de bande. Un tel nanotube sera alors un semi-conducteur. Au contraire si pour un autre nanotube, un plan passe par le point K alors il n'y aura pas de bande interdite et le nanotube sera un métal.

Nous pouvons ainsi donner une condition quantitative sur n et m du caractère métallique ou semi-conducteur. Pour cela considérons le vecteur $\vec{\Gamma K} = \frac{2}{3}\vec{b}_1 + \frac{1}{3}\vec{b}_2$ (figure 2.2). La 1ZB des nanotubes étant des segments distants de $\frac{2\pi}{|C_h|}$ (figure 2.2),

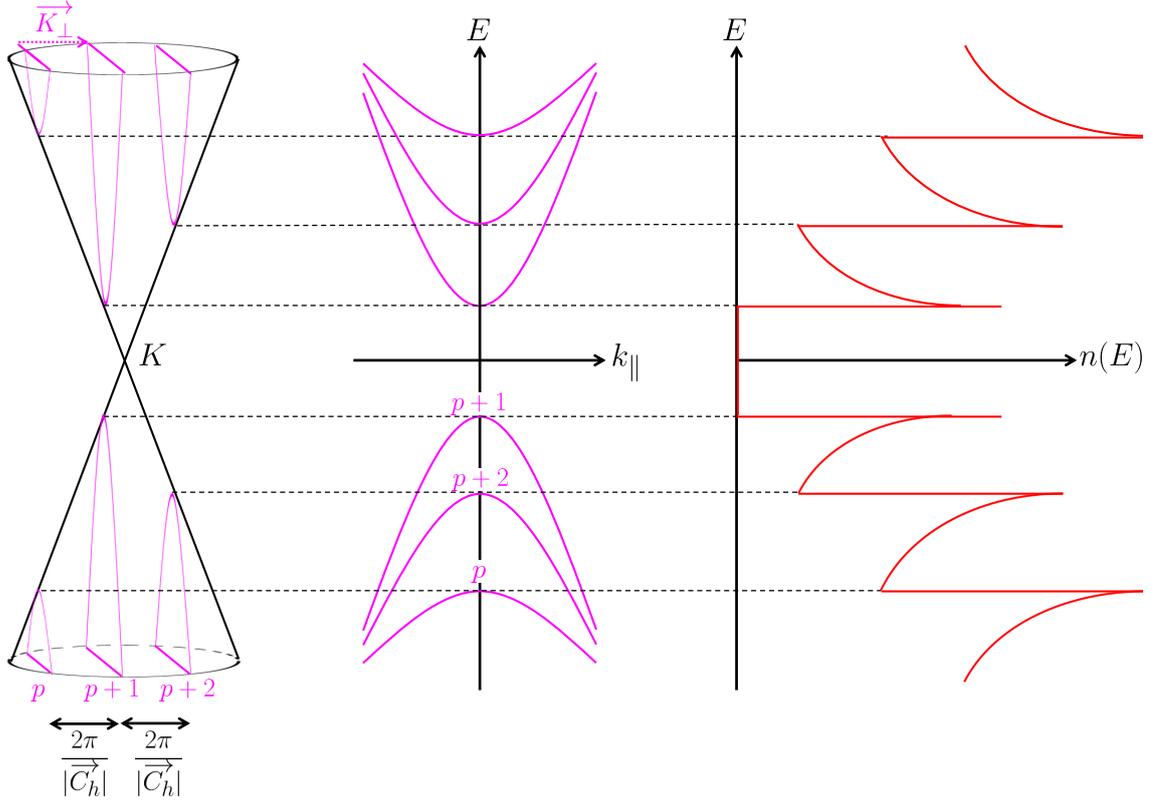


FIGURE 2.4 – (Gauche) Principe de la construction géométrique de la structure de bande des nanotubes autour du point K par intersection avec des plans indexés par l'indice p . (Centre) Structure de bande déduite de la construction géométrique. (Droite) Densité d'états électroniques déduite de la structure de bande.

$\vec{\Gamma K}$ sera sur un de ces segments si :

$$\exists p \in \mathbb{Z}, \vec{\Gamma K} \cdot \vec{C}_h = 2p\pi \Leftrightarrow 2n + m = 3p \quad (2.14)$$

En soustrayant $3n$ et en prenant l'opposé (2.14) s'écrit plus simplement :

$$n - m = 3p', p' \in \mathbb{N} \quad (2.15)$$

On peut ainsi distinguer les nanotubes métallique et semi-conducteur via la règle suivante :

$$\begin{cases} q = 0 & \Leftrightarrow & \text{Nanotube métallique} \\ q = \pm 1 & \Leftrightarrow & \text{Nanotube semi-conducteur} \end{cases} \text{ avec } q = (n - m)[3] \quad (2.16)$$

Cette condition n'avait rien d'évident ; que l'on puisse déterminer le caractère métallique ou semi-conducteur d'un nanotube en ayant la connaissance de sa chiralité est prodigieux.

On remarque que les nanotubes chaise (n, n) sont tous métalliques. Tandis que les nanotubes zig-zag $(n, 0)$ sont métalliques si n est un multiple de 3. Ceci est à comparer avec la figure 2.2 : le nanotube chaise $(5, 5)$ avait bien un segment de sa 1ZB qui passait par K donc il était métallique. Le nanotube zig-zag $(8, 0)$ n'avait pas de segment de sa 1ZB qui passait par K donc il était semi-conducteur.

Conventionnellement on distingue les nanotubes semi-conducteurs de type I pour lesquels $q = -1$ et de type II pour lesquels $q = +1$.

Enfin on peut donner une expression de la structure de bande à proximité du vecteur de Fermi \vec{k}_F (à proximité du point K du graphène, la dispersion est conique). Cela sera utile pour donner une expression analytique de la densité d'état électronique. Les calculs sont décrits dans [234] et donnent :

$$E_\mu^\pm(k_\parallel) \simeq \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a\gamma_0 \sqrt{\left(\frac{2\pi}{|\vec{C}_h|}\right)^2 \left(\mu + \frac{q}{3}\right)^2 + (k_\parallel - k_F)^2} \quad (2.17)$$

$$\simeq \pm \sqrt{\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a\gamma_0 \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|}\right)^2 \left(\mu + \frac{q}{3}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a\gamma_0 (k_\parallel - k_F)\right)^2} \quad (2.18)$$

$$\simeq \pm \sqrt{\left(E_\mu(k_F)\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a\gamma_0 (k_\parallel - k_F)\right)^2} \quad (2.19)$$

$$\text{avec } E_\mu(k_F) = \frac{\sqrt{3}}{2} a\gamma_0 \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} \left(\mu + \frac{q}{3}\right)$$

Les $E_\mu(k_F)$ sont les énergies de bas de bande car ce sont les énergies minimales des bandes de conduction.

Ici $\mu \in \mathbb{N}$ est un indice qui indexe les bandes à partir du niveau de Fermi. Ainsi, $\mu = 0$ donne les deux bandes les plus proches du niveau de Fermi, $\mu = 1$ donne les deux bandes deuxièmes plus proches du niveau de Fermi, etc. Cet indice μ est différent de l'entier p introduit précédemment. Pour les indices μ trop grands la formule 2.19, n'est plus valable. En effet, tous les segments de la 1ZB ne sont pas à proximité de \vec{k}_F (cf figure 2.2 et 2.5). Un intérêt de cette formule est d'exprimer le gap des nanotubes semi-conducteurs :

★ Si $q = 0$ (nanotubes métalliques), on retrouve le "gap" nul en $k_\parallel = k_F$:

$$E_{\mu=0}^+(k_\parallel = k_F) - E_{\mu=0}^-(k_\parallel = k_F) = 0 \text{ eV} \quad (2.20)$$

De plus, on retrouve la formule (2.12) pour $\mu = 0$.

★ Si $q = \pm 1$ (nanotubes semi-conducteurs), on trouve la valeur du gap en $k_\parallel = k_F$:

$$\Delta E_g = E_{\mu=0}^+(k_\parallel = k_F) - E_{\mu=0}^-(k_\parallel = k_F) = \frac{a\gamma_0}{\sqrt{3}} \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} = \frac{2a\gamma_0}{\sqrt{3}d_t} \quad (2.21)$$

On observe que le gap diminue avec le diamètre des nanotubes.

Pour faire un bilan de ce qui a été vu dans cette partie, nous présentons figure 2.5 la structure de bande d'un nanotube métallique (chaise (5,5)) et d'un nanotube semi-conducteur (zig-zag (8,0)) dont nous avons tracé la première zone de Brillouin (figure 2.2). On remarque que, comme nous l'avions prévu par symétrie dans la figure 2.2, certaines bandes sont dégénérées et sont associées à plusieurs valeurs d'indice p . On note aussi que la formule analytique (2.19) est à relativiser puisqu'elle n'approxime bien que les 2 premières paires de bandes et seulement à proximité de k_F . De plus cette formule ne prévoit pas le degré de dégénérescence de chaque sous bande.

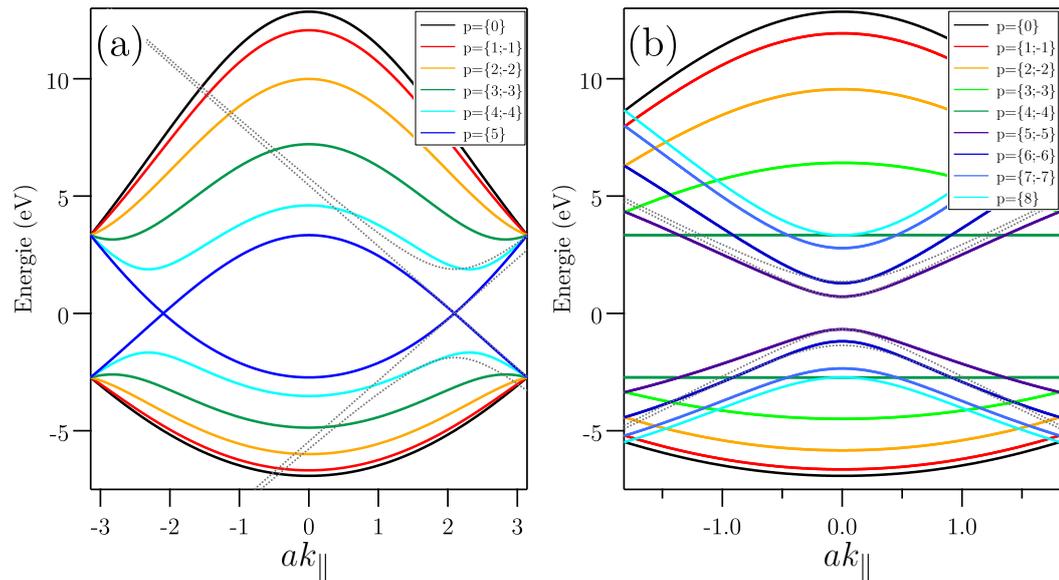


FIGURE 2.5 – En trait plein, la structure des bandes π d'un nanotube chaise (5,5) (a) et d'un nanotube zig-zag (8,0) (b). Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies. Ces courbes ont été obtenues par la technique de repliement de zone ("zone folding") de la structure de bande du graphène obtenue par l'approximation des liaisons fortes (paramètres : $\gamma_0 = 3$ eV, $s_0 = 0, 1$ et $\epsilon_{2p} = 0$ eV). Les coefficients p d'une bande sont ceux introduits équation (2.10). Si une bande possède plusieurs valeurs de p elle est dégénérée. En trait gris pointillé, l'approximation des bandes proches du niveau de Fermi (formule (2.19))

Densité d'états électroniques des nanotubes de carbone

Par définition de la densité d'états 1D, nous avons la densité d'états totale en sommant la contribution de chaque sous-bande indexée par μ (μ est le même coefficient que pour l'équation (2.19)) :

$$\rho(E) = \sum_{\mu} \rho_{\mu}(E) \quad (2.22)$$

Avec la contribution de chaque sous-bande μ qui s'écrit :

$$\rho_\mu(E) = \begin{cases} 0 & \text{si } |E| < E_\mu(k_F) \\ 2 \times \frac{1}{l_{ZB}} \sum_{\{k_\parallel, E_\mu^\pm(k_\parallel)=E\}} \left| \frac{dE_\mu^\pm}{dk_\parallel}(k_\parallel) \right|^{-1} & \text{si } |E| > E_\mu(k_F) \end{cases} \quad (2.23)$$

l_{ZB} est la longueur totale de la première zone de Brillouin (longueur d'un segment \times nombres de segments : $l_{ZB} = N \frac{2\pi}{|T|} = \frac{4\pi^2 d_t}{a^2 \sqrt{3}}$). Le coefficient 2 provient de la dégénérescence de spin.

Afin d'avoir une expression littérale pour avoir une idée de l'allure de la densité d'états, nous utilisons la formule (2.19) pour exprimer facilement $\left| \frac{dE_\mu^\pm}{dk_\parallel}(k_\parallel) \right|^{-1}$:

$$\left| \frac{dE_\mu^\pm}{dk_\parallel}(k_\parallel) \right|^{-1} = \frac{|E|}{\frac{\sqrt{3}}{2} a \gamma_0 \sqrt{E^2 - (E_\mu(k_F))^2}} \quad (2.24)$$

En tenant compte de la structure des sous bandes donnée par (2.19) qui rajoute un facteur 4 [235], on obtient finalement l'expression de la densité d'états sous la forme suivante [235] :

$$\rho(E) = \frac{4a}{\pi^2 d_t \gamma_0} \sum_\mu g(E, E_\mu(k_F)) \quad (2.25)$$

avec

$$g(E, E_\mu(k_F)) = \begin{cases} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - (E_\mu(k_F))^2}} & \text{si } |E| > E_\mu(k_F) \\ 0 & \text{si } |E| < E_\mu(k_F) \end{cases} \quad (2.26)$$

Ce comportement de la densité d'états est caractéristique des systèmes 1D. En particulier on observe des singularités en chacune des énergies de bas de bande, c'est-à-dire pour $E = E_\mu(k_F)$. Ces singularités sont appelées singularités de Van Hove et elles ont été observées expérimentalement par des mesures de microscopie à effet tunnel [236]. Pour les nanotubes métalliques, la première sous-bande $\mu = 0$ a une dispersion linéaire ; cela implique une densité d'états non nulle au niveau de Fermi (voir figure 2.6) et cela est confirmé par la formule (2.25). Pour les nanotubes semi-conducteurs, la première sous-bande $\mu = 0$ n'est pas linéaire ; cela implique une densité d'états nulle au niveau de Fermi (voir figure 2.6).

L'écart énergétique entre les deux premières (resp deuxièmes) singularités symétriques pour la densité d'états est noté S_{11} (resp S_{22}) (si nanotube semi-conducteur) ou M_{11} (resp M_{22}) (si nanotube métallique) (voir figure 2.6). Nous verrons que les transitions S_{11} et S_{22} seront d'un intérêt particulier pour les propriétés de photoluminescence des nanotubes de carbone semi-conducteurs (voir section 2.1.3.4).

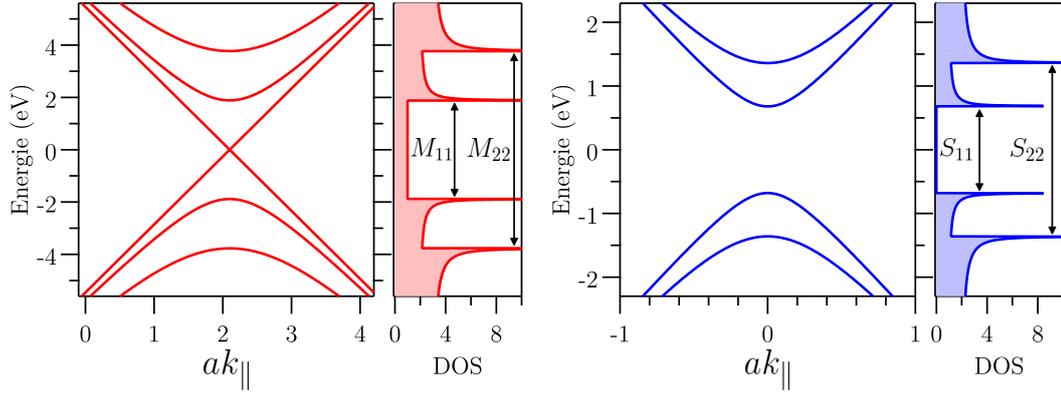


FIGURE 2.6 – Structure de bandes et densité d'états électroniques (DOS) dans l'approximation d'une dispersion conique autour du point K du graphène. En rouge pour un nanotube métallique (5,5) et en bleu pour un nanotube semi-conducteur (8,0). La densité électronique est normalisée par $\pi^2 d_t \gamma_0 / (4a)$.

2.1.3 Propriétés optiques des nanotubes de carbone

Les propriétés structurales (2.1.1) et électroniques (2.1.2) des nanotubes de carbone étant désormais explicitées, nous pouvons étudier les propriétés optiques.

2.1.3.1 Probabilité d'absorption

Les propriétés optiques sont directement corrélées aux propriétés électroniques (et plus précisément à la densité d'états électroniques via la règle d'or de Fermi). En effet la règle d'or de Fermi nous permet d'exprimer (dans l'approximation dipolaire électrique) la probabilité d'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$. L'absorption d'un photon correspond à la promotion d'un électron d'une bande de valence (état initial $|v, \mu, \vec{k}\rangle$) vers une bande de conduction (état final $|c, \mu', \vec{k}'\rangle$); le processus d'absorption induit l'apparition d'une paire électron-trou dans le matériau. Dans le cadre de la théorie des perturbations au premier ordre, la probabilité P_{abs} d'absorption par unité de temps s'exprime via la règle d'or de Fermi :

$$P_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \mu, \mu'} \left| M(\vec{k}, \vec{k}', \mu, \mu') \right|^2 \delta \left(E_{\mu'}^c(\vec{k}') - E_{\mu}^v(\vec{k}) - \hbar\omega \right) f_v (1 - f_c) \quad (2.27)$$

Avec :

$$M(\vec{k}, \vec{k}', \mu, \mu') = \langle c, \mu', \vec{k}' | \mathcal{H}_{\text{int}} | v, \mu, \vec{k} \rangle$$

les éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction,

$$f_v = f_v \left[E_{\mu}^v(\vec{k}) \right] = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_{\mu}^v(\vec{k})}{k_B T}}}$$

le facteur d'occupation des bandes de valence et

$$f_c = f_c \left[E_{\mu'}^c(\vec{k}') \right] = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_{\mu'}^c(\vec{k}')}{k_B T}}}$$

le facteur d'occupation des bandes de conduction.

Les facteurs d'occupation sont donnés à l'équilibre thermodynamique par la statistique de Fermi Dirac pour les électrons. δ est la distribution de Dirac.

Cette formule générale est moins complexe qu'il n'y paraît ; en effet dans le cadre de notre travail, les énergies des photons sont telles que $\hbar\omega \sim 1\text{eV} \ll 2\gamma_0 \sim 6\text{ eV}$ et donc les états électroniques initiaux et finaux restent proches des points K . L'évaluation des éléments de matrice $M(\vec{k}, \vec{k}', \mu, \mu')$ dépasse le cadre de cette description théorique, cependant des études ont montré que la matrice du hamiltonien d'interaction électromagnétique variait peu autour des points K [237, 238]. Ainsi les propriétés d'absorption et d'émission de lumière sont principalement données par le terme $\delta(E_{\mu'}^c(\vec{k}') - E_{\mu}^v(\vec{k}))$ qui est lui même directement relié à la densité d'états électroniques. Finalement, les propriétés optiques sont donc dominées par les singularités de Van Hove (décrites section 2.1.2).

2.1.3.2 Règles de sélection

La présence de règles de sélection simplifie le calcul de la probabilité d'absorption.

Conservation du vecteur d'onde électronique

Par conservation du vecteur d'onde lors de la transition optique, on a : $\vec{k} + \vec{k}_\gamma = \vec{k}'$ avec $k_\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \sim 10^7\text{ m}^{-1}$ le vecteur d'onde du photon incident alors que $k \sim \pi/a \sim 10^{10}\text{ m}^{-1}$. Du fait de ces ordres de grandeur très différents, le photon incident de par sa longueur d'onde qui est très grande devant a modifie très peu le vecteur d'onde électronique lors de la transition. Les transitions possibles sont donc celles avec conservation du vecteur d'onde électronique : $\vec{k} \simeq \vec{k}'$. Ainsi les seules transitions interbandes possibles sont réalisées à $k_{\parallel} = \text{cte}$ (ces transitions apparaissent donc verticales comme sur la figure 2.7).

En tenant compte de cette première règle de sélection, la probabilité d'absorption équation (2.27) se simplifie sous la forme suivante :

$$P_{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \mu, \mu'} \left| M(\vec{k}, \vec{k}, \mu, \mu') \right|^2 \delta(E_{\mu'}^c(\vec{k}) - E_{\mu}^v(\vec{k}) - \hbar\omega) f_v(1 - f_c) \quad (2.28)$$

Polarisation du champ électrique

D'autres règles de sélection proviennent de la polarisation du champ électrique.

En effet, la polarisation du photon incident intervient lors du calcul des éléments de matrice du hamiltonien d'interaction électromagnétique. De ce fait, l'interaction rayonnement-matière est contrainte par des règles de sélection liées aux symétries du hamiltonien et des bandes impliquées dans les transitions. Les règles de sélection en découlant font intervenir l'indice de bande μ et s'énonce comme ceci (voir [239, 240] pour les détails) :

- μ est conservé lors d'une transition pour une polarisation du champ électrique \vec{E}_{\parallel} parallèle à l'axe du nanotube : $\Delta\mu = 0$. Cela se traduit par des transitions entre des bandes symétriques par rapport au niveau de Fermi (voir figure 2.7 sur la ligne du haut)
- μ varie de ± 1 lors d'une transition pour une polarisation du champ électrique \vec{E}_{\perp} perpendiculaire à l'axe du nanotube : $\Delta\mu = \pm 1$ (voir figure 2.7 sur la ligne du bas).

La figure 2.7 synthétise les règles de sélection concernant la polarisation du champ incident. Il est à noter que ces règles de sélection ont été vérifiées expérimentalement [241].

2.1.3.3 Anisotropie d'absorption

Les règles de sélection présentées ci-dessus ont été confirmées expérimentalement. Sous une excitation parallèle (resp perpendiculaire) au nanotube, des transitions optiques ont été observées dans le domaine d'énergie des transitions $E_{\mu=2}^v \rightarrow E_{\mu=2}^c$ (resp $E_{\mu=1}^v \rightarrow E_{\mu=2}^c$ par absorption [241].

Cependant, l'absorption du nanotube dans la plage d'énergie de ces transitions est apparue très inférieure sous une excitation en polarisation perpendiculaire, par rapport au cas d'une excitation en polarisation parallèle. Un facteur 4 a été observé à partir d'un ensemble de nanotube alignés les uns par rapport aux autres [242]. Cependant, dans ce cas, l'anisotropie d'absorption est légèrement moyennée par le grand nombre de nanotubes. En revanche, un facteur 10 a été obtenu sur nanotubes individuels [243].

L'anisotropie d'absorption possède deux origines [244] :

- Les valeurs des éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction correspondants aux différentes transitions. Celles-ci sont supérieures d'un ordre de grandeur dans le cas d'une excitation sous une polarisation parallèle par rapport au cas perpendiculaire [245, 246].
- La présence d'un champ dépolarisant. Celui-ci provient du champ électrique créé par les charges confinées dans l'axe perpendiculaire du nanotube [245, 247].

La proportion de ces effets n'est pas actuellement quantifiée avec certitude. L'effet dominant semble provenir des valeurs des éléments de matrice, puisque *Jiang et al* [240] expliquent l'anisotropie d'absorption en négligeant l'effet de dépolarisation.

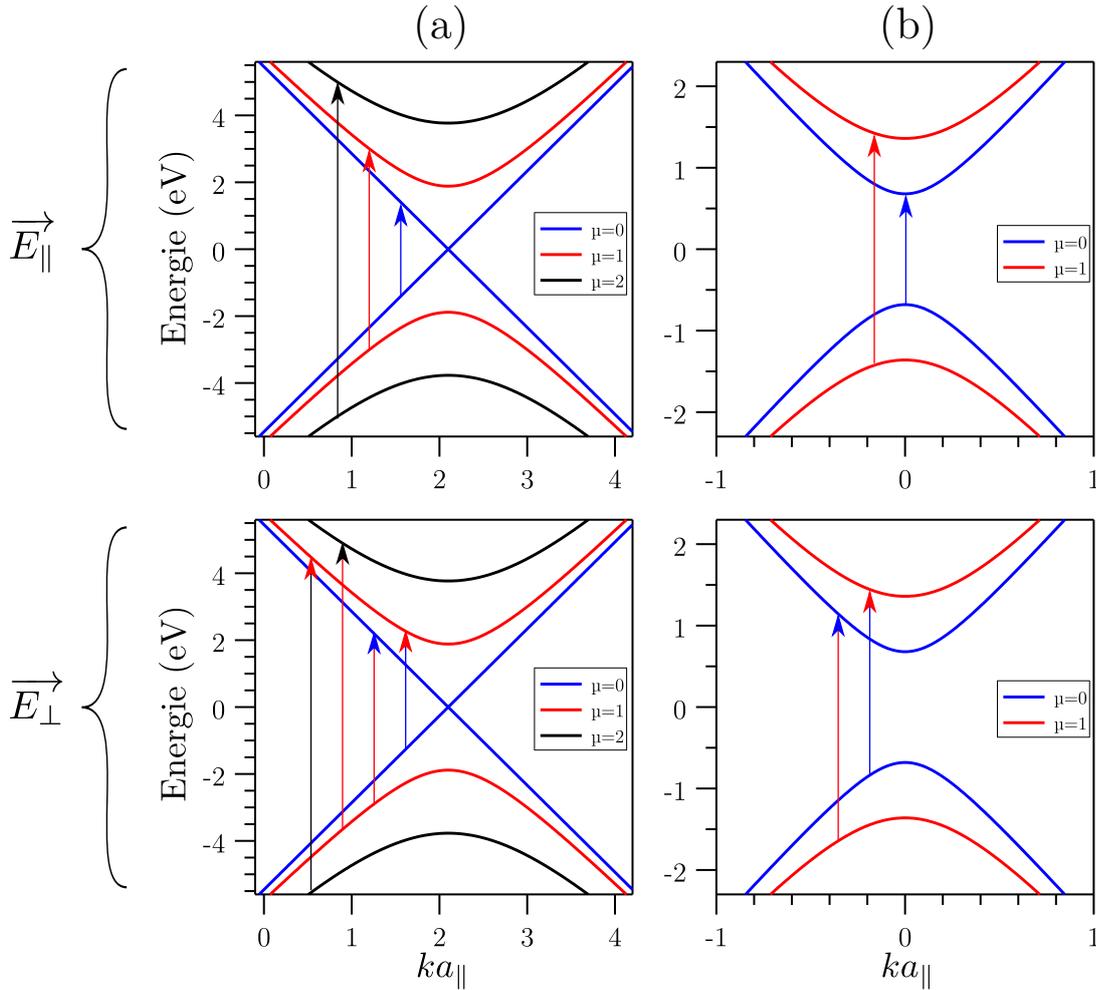


FIGURE 2.7 – Règles de sélection pour les nanotubes métalliques (a) et semi-conducteurs (b). Les transitions autorisées pour un champ \vec{E}_{\parallel} sont représentées sur la partie haute de la figure; les transitions autorisées pour un champ \vec{E}_{\perp} sont représentées sur la partie basse de la figure. μ est l'indice de bande. Les transitions sont représentées par des lignes fléchées avec la couleur de la ligne qui représente le niveau initial tandis que la couleur de la flèche représente le niveau final.

2.1.3.4 Photoluminescence des nanotubes semi-conducteurs

Transitions possibles et ordres de grandeur

D'après les sections 2.1.3.2 et 2.1.3.3 on peut retenir que les transitions possibles ont pour valeur énergétique : S_{ii} pour les nano-tubes semi-conducteur et M_{ii} pour ceux métalliques ($i \in \mathbb{N}^*$). Celles-ci sont polarisées selon l'axe du nanotube. Elles correspondent à la transition entre les deux $i^{\text{ème}}$ singularités de Van Hove symétriques (voir figure 2.7).

Dans la suite nous ne nous intéressons plus qu'aux nanotubes semi-conducteurs. En effet les nanotubes semi-conducteurs peuvent photoluminescer : pour cela ils absorbent via la transition S_{22} et photoluminescent via la transition S_{11} (voir paragraphe ci-dessous). Les nanotubes métalliques peuvent absorber via les transitions M_{11} et M_{22} mais ne peuvent photoluminescer car la paire électron-trou va relaxer de manière non radiative vers le niveau de Fermi $E_F = 0$ eV.

L'étude de la structure électronique réalisée section 2.1.2 nous permet d'exprimer les énergies S_{11} et S_{22} des deux premières transitions sous les formes suivantes (en utilisant la formule (2.19) pour calculer les énergies de bas de bande) :

$$S_{11} \simeq \frac{2a\gamma_0}{\sqrt{3}d_t} \quad (2.29)$$

$$S_{22} \simeq 2S_{11} = \frac{4a\gamma_0}{\sqrt{3}d_t} \quad (2.30)$$

Ces formules analytiques donnant S_{11} et S_{22} sont approchées puisque l'équation (2.19) a été obtenue par approximation linéaire de la relation de dispersion (puisque la structure de bande est environ conique autour des points K du graphène : voir 2.1.2) ; or ceci est une approximation qui est, certes utile pour obtenir des formules analytiques (comme (2.19), (2.29) et (2.30)), mais qui au mieux permet d'avoir des ordres de grandeurs pour les bandes $\mu = 0$ et $\mu = 1$ (voir figure 2.5). En particulier on n'a pas $S_{22} = 2S_{11}$ pour une chiralité donnée.

Bien que l'on ne puisse donner de formule analytique rigoureuse de S_{11} et S_{22} , il est cependant aisé de calculer les énergies de transition S_{11} et S_{22} à partir de la structure de bande électronique des nanotubes de carbone (elle même déterminée par la technique du repliement de zone : voir 2.1.2). En réalisant ce calcul pour plusieurs chiralités (n, m) correspondant à des nanotubes semi-conducteurs, on obtient les valeurs des énergies de transition S_{11} et S_{22} en fonction du diamètre du tube. Un tel graphique a d'abord été introduit par *Kataura* [248] et est communément appelé "Kataura-Plot". On a représenté figure 2.8 un tel graphique avec uniquement des nanotubes semi-conducteurs et uniquement les transitions S_{11} et S_{22} (les deux seules qui nous sont utiles dans notre étude). Expérimentalement, on constate aussi que S_{22} dévie de $2S_{11}$ [249].

Le domaine d'énergie des photons émis via la transition S_{11} de nanotubes semi-conducteurs s'étend du domaine visible (790 nm pour un diamètre de 0,79 nm) au domaine du proche infrarouge (2,3 μm pour un diamètre de 3,0 nm) ; ceci correspond à des propriétés d'émission dans la gamme visible-proche infrarouge (pour des nanotubes de diamètre nanométrique).

Notre dispositif expérimental étant optimisé pour l'étude d'émetteurs dans le proche infrarouge, on comprend l'intérêt d'étudier la photoluminescence des nanotubes de carbone de diamètre nanométrique. Nous expliquons ci-dessous de manière simplifiée le phénomène de photoluminescence des nanotubes de carbone semi-conducteurs et donnons des ordres de grandeur quant au processus de photoluminescence des nanotubes de carbone.

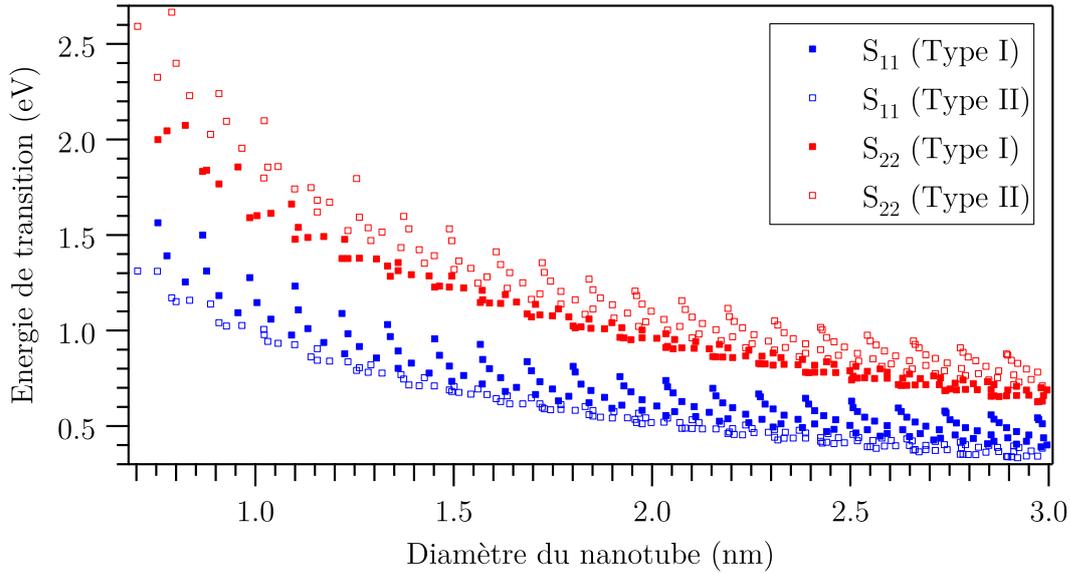


FIGURE 2.8 – Kataura plot : représentation des énergies de transition S_{11} et S_{22} de nanotubes de carbone semi-conducteurs de type I et II en fonction des diamètres des tubes. Les énergies de transition ont été calculées par la technique du repliement de zone.

Principe de la photoluminescence des nanotubes de carbone

La luminescence consiste en l'émission de lumière par un corps non incandescent ; la lumière émise est alors dite froide par opposition à l'incandescence (émission de lumière d'un corps chauffé). Selon la nature de l'énergie fournie au système on distingue différents types de luminescence : électroluminescence (excitation électrique), mécaluminescence (excitation mécanique), photoluminescence (excitation optique), etc. Les nanotubes de carbone sont à la fois photoluminescents et électroluminescents [250] ; dans le cadre de cette thèse on s'intéresse à la photoluminescence des nanotubes de carbone.

La photoluminescence (notée PL dans la suite) des nanotubes de carbone semi-conducteurs consiste en la désexcitation radiative de la paire électron-trou (entité que l'on appelle plus communément exciton [245, 251, 252]) via la transition S_{11} précédemment décrite.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous placerons toujours à faible puissance d'excitation, c'est-à-dire à une puissance très faible devant la puissance de saturation des nanotubes de carbone. Dans ce cas, le processus de PL des nanotubes de carbone peut être schématisé de manière simplifiée comme sur la figure 2.9 via un système à trois niveaux. Le principe est alors le suivant :

- Un photon incident d'énergie $\hbar\omega_{\text{exc}}$ provenant d'un laser excitateur peut-être absorbé via la transition S_{22} . S'il y a absorption du photon, il y a création d'un exciton via la promotion d'un électron de la bande de valence E_2^v vers la bande de conduction E_2^c . Le système est alors dans l'état S_{22} (électron en E_2^c et trou en E_2^v). Le taux d'absorption est noté Γ_a .
- Le système se désexcite non radiativement (sans émettre de photons) vers l'état S_{11} . Le taux de désexcitation est noté Γ'_{nr} . Cette désexcitation est rapide de sorte que l'on ait $\Gamma'_{nr} \gg \Gamma_a$ (ceci est valable tant que la puissance d'excitation n'est pas trop importante, ce qui est le cas ici). Le système est alors dans l'état S_{11} .
- Depuis l'état S_{11} le système peut revenir vers l'état fondamental de deux manières :
 - (i) un processus de recombinaison non-radiative de l'exciton (par exemple via l'émission de phonons, via une recombinaison vers un défaut non radiatif, via le transfert de charge du nanotube vers l'environnement ou par des relaxations de type Auger). Le taux de tous ces processus est noté Γ_{nr} .
 - (ii) une recombinaison radiative de l'exciton ; il y a alors l'émission d'un photon qui constitue le signal de photoluminescence. Le taux de ce seul processus radiatif est noté Γ_r .

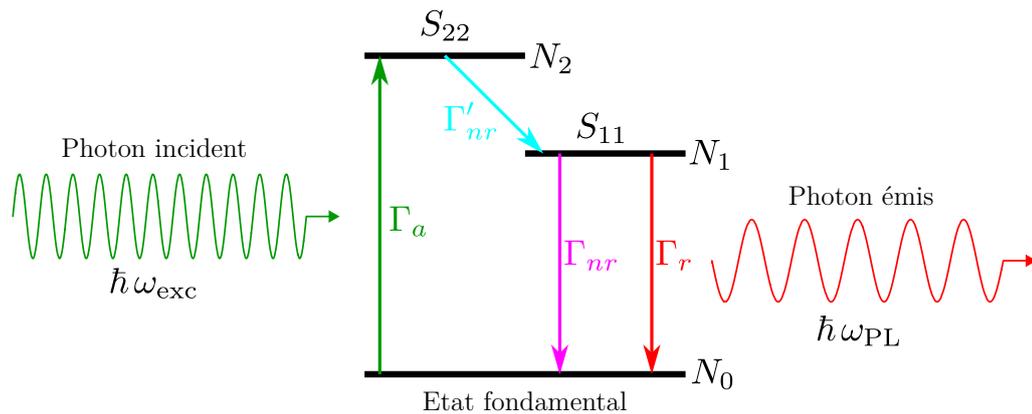


FIGURE 2.9 – Représentation du processus de photoluminescence d'un nanotube de carbone via un système à trois niveaux excitonique (l'état fondamental : pas d'exciton, l'exciton S_{22} et l'exciton S_{11}). Les différentes transitions sont représentées par des flèches avec leur taux associé.

Il faut garder à l'esprit que le schéma 2.9 ne donne qu'une vision simplifiée du processus de photoluminescence des nanotubes de carbone ; en particulier on ne décrit pas ici la présence d'états excitoniques brillants ou noirs [83, 253]. Cependant le modèle présenté ici restant valable à basse puissance et l'étude expérimentale de cette thèse ne nécessitant pas une vision complète du processus de PL, la vision simplifiée présentée ici nous suffira.

Dans ce modèle les équations d'évolution des populations s'écrivent :

$$\frac{dN_0}{dt} = -\Gamma_a N_0 + (\Gamma_r + \Gamma_{nr}) N_1 \quad (2.31)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -(\Gamma_r + \Gamma_{nr}) N_1 + \Gamma'_{nr} N_2 \quad (2.32)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\Gamma'_{nr} N_2 + \Gamma_a N_0 \quad (2.33)$$

L'intensité de photoluminescence I_{PL} collectée par l'objectif se détermine via la population de l'état N_1 via $I_{\text{PL}} = \alpha \eta \Gamma_r N_1$ où α est un coefficient de proportionnalité, η est l'efficacité de collection du signal de PL par l'objectif. Sous excitation via un laser continu et une fois le régime permanent ($t \gg \frac{1}{\Gamma_i}$ avec $i = a, nr, r$) atteint, on a $\frac{dN_0}{dt} = \frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} \simeq 0$ et la population de l'état S_{11} s'exprime via :

$$N_1 = \frac{1}{1 + \Gamma_r + \Gamma_{nr} \left(\frac{1}{\Gamma_a} + \frac{1}{\Gamma'_{nr}} \right)} N_{\text{tot}} \quad (2.34)$$

Avec N_{tot} la population totale. Dans le cas d'une excitation telle que $\Gamma_a \ll \Gamma'_{nr}$ on se ramène ainsi à un système à deux niveaux de sorte que l'on ait :

$$N_1 = \frac{\Gamma_a}{\Gamma_a + \Gamma_r + \Gamma_{nr}} N_{\text{tot}} \quad (2.35)$$

On en déduit alors l'intensité de photoluminescence dans ce cadre :

$$I_{\text{PL}} = \alpha \eta \Gamma_r N_1 \simeq \alpha \eta \Gamma_r \frac{\Gamma_a}{\Gamma_a + \Gamma_r + \Gamma_{nr}} N_{\text{tot}} = \alpha \times \eta \times \underbrace{\frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}}_{\Phi} \times \frac{\Gamma_a}{1 + \frac{\Gamma_a}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}} N_{\text{tot}} \quad (2.36)$$

On voit donc que l'intensité de photoluminescence fait intervenir une "compétition" entre processus radiatifs et non radiatifs. Cette "compétition" est caractérisée par le rendement radiatif $\Phi = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$.

Comme évoqué précédemment, ce modèle simplifié n'est valable qu'à basse puissance pour les nanotubes de carbone. Quantitativement, cela signifie que ce modèle est valable tant que le taux d'absorption reste faible devant le taux de désexcitation total $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$; en prenant $\Gamma_a \ll \Gamma_{\text{tot}}$, l'équation (2.36) peut alors se simplifier sous la forme suivante :

$$I_{\text{PL}} = \alpha \eta \Phi \frac{\Gamma_a}{1 + \frac{\Gamma_a}{\Gamma_{\text{tot}}}} N_{\text{tot}} \simeq \alpha \eta \Phi \Gamma_a N_{\text{tot}} \quad \text{si } \Gamma_a \ll \Gamma_{\text{tot}} \quad (2.37)$$

À basse puissance d'excitation (faible taux d'absorption $\Gamma_a \ll \Gamma_{\text{tot}}$) l'intensité de PL augmente linéairement avec le taux d'absorption Γ_a ; et donc comme le taux d'absorption Γ_a est proportionnel à l'intensité d'excitation I_{exc} , on a I_{PL} qui augmente linéairement avec I_{exc} . On dit que l'on est dans le domaine d'excitation linéaire.

Dans notre étude expérimentale concernant les nanotubes de carbone on sera toujours dans le domaine d'excitation linéaire.

- Du point de vue des ordres de grandeur dans le processus de PL on peut citer :
- $\Gamma_r + \Gamma_{nr}$ peut être mesuré par spectroscopie résolue en temps. Dans la littérature, le temps de vie $\tau = \frac{1}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ de nanotubes de carbone a été mesuré à $\tau \sim 10 - 100$ ps [254–257] ; ceci est en accord avec des estimations par calcul ab-initio estimant τ à 150 ps [258].
 - Le rendement radiatif Φ a quant à lui été mesuré à une valeur inférieure à 0,05 % pour un ensemble de nanotubes [84, 259, 260] mais a été estimé à 3 ± 1 % sur nanotube unique [261].

2.2 Aspects expérimentaux

Dans cette section, nous présentons dans un premier temps le dispositif expérimental permettant d'étudier la photoluminescence des nanotubes de carbone. Ce montage est très similaire à celui déjà présenté chapitre 1 section 1.2.1, seule l'excitation est modifiée et nous nous consacrons donc sur ce point. Nous précisons ensuite dans un second temps les caractéristiques des échantillons et leur moyen de fabrication.

2.2.1 Dispositif expérimental

Schéma

Le dispositif expérimental est semblable à celui utilisé pour étudier les propriétés de diffusion de nanoparticules (voir chapitre 1 figure 1.11). La seule différence consiste en l'excitation qui n'est plus réalisée par une lampe blanche en incidence rasante mais est réalisée par un laser continu Hélium-Néon (He-Ne) en incidence normale via l'objectif ; le principe de l'excitation est représenté figure 2.10. Pour plus de détails concernant le miroir pivotant, le miroir dichroïque ou tout autre élément (autre que l'excitation) se reporter à la discussion réalisée au chapitre 1 en section 1.2.1.

Caractéristiques techniques et discussions

De nombreux aspects déjà discutés dans le chapitre 1 en 1.2.1 sont toujours valables ici pour l'étude de la photoluminescence des nanotubes de carbone ; en particulier l'objectif est identique, le balayage de l'échantillon est réalisé de la même manière, le montage "pin-hole" permet à nouveau d'avoir une configuration confocale et la détection via le spectromètre est identique. Les différences concernent donc l'excitation dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Le laser excitateur est un laser continu He-Ne de longueur d'onde $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8$ nm. À cette longueur d'onde, la transmission de l'objectif est de 80 %.

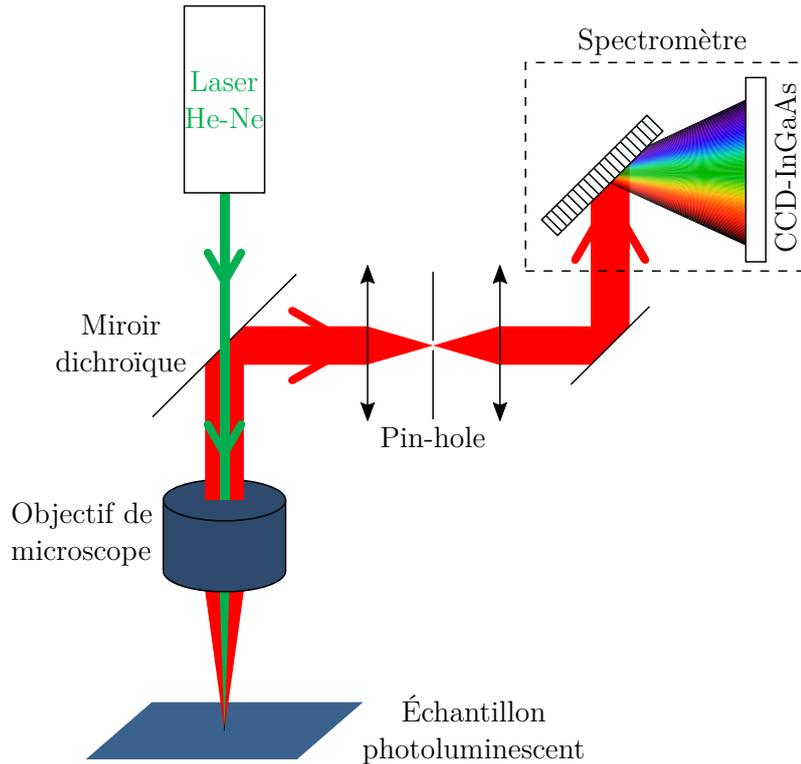


FIGURE 2.10 – Principe de l'excitation pour étudier la photoluminescence des nanotubes de carbone. Dans un souci de clarté on a représenté : (i) en vert le laser excitateur : $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8 \text{ nm}$ (qui est donc transmis par le miroir dichroïque) et (ii) en rouge le signal de photoluminescence provenant de l'échantillon : $\lambda_{\text{PL}} \sim 1 \mu\text{m}$ pour les nanotubes que nous étudions (ce signal est réfléchi par le miroir dichroïque). Le miroir pivotant associé au montage "4f" n'est pas représenté ; de même le montage de Czerny-Turner dans le spectromètre n'est pas représenté. Pour une vision plus globale et précise de tout le dispositif expérimental mettre en relation la figure 1.11 avec celle-ci.

Le laser est polarisé rectilignement et sa puissance de sortie est de 1 mW ; la polarisation peut être modifiée grâce à une lame demi-onde ou quart d'onde.

- La puissance incidente sur l'échantillon est réglable via un atténuateur rotatif placée en sortie du laser.
- On peut modifier la polarisation du laser grâce à une lame demi-onde (ou quart-d'onde si l'on souhaite une polarisation circulaire) placée avant le miroir dichroïque. Ceci permet d'étudier la dépendance du signal de photoluminescence avec la polarisation incidente.

2.2.2 Échantillons

Les échantillons étudiés sont des nanotubes déposés sur un substrat en or. Le substrat est fabriqué en salle blanche tandis que les nanotubes sont achetés et sont mis en solution dans un polymère de type polyfluorène³ (abrégé PFO dans toute la suite) par *Nicolas Izard* [262, 263].

Les échantillons étudiés dans la suite sont de deux types :

- ★ Une couche isolante (en pratique souvent du PFO ou du PMMA⁴ selon l'épaisseur souhaitée) est d'abord déposée sur le substrat en or puis une couche de nanotubes de carbone dilués dans du PFO est déposée sur cette couche isolante (voir figure 2.11 (a)). Ces échantillons nous permettent d'étudier l'influence de la distance du substrat en or sur la photoluminescence des nanotubes de carbone (voir section 2.4.2).
- ★ Le même échantillon mais avec en plus un dépôt de nano-particules métalliques. Le but dans ce cas est de créer des antennes plasmoniques afin de contrôler l'émission spontanée et ainsi d'exalter la photoluminescence des nanotubes de carbone (voir section 2.4.3).

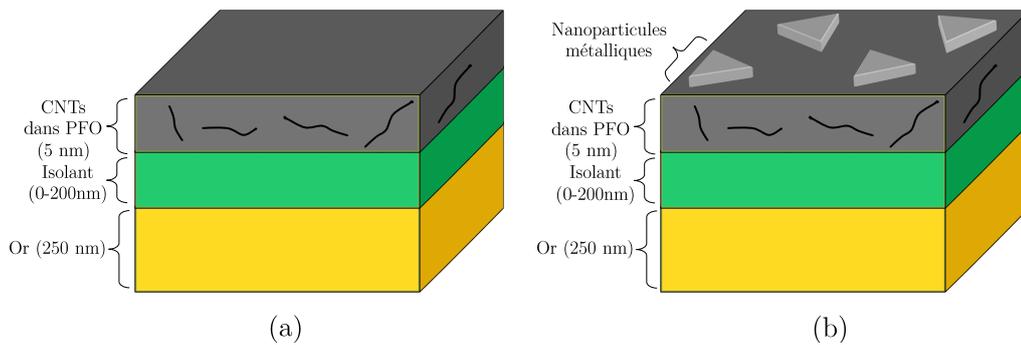


FIGURE 2.11 – (a) Schéma des échantillons avec dans l'ordre en partant du bas : (1) le substrat, (2) une épaisseur variable d'isolant, (3) une épaisseur de nanotubes de carbone. (b) Schéma des échantillons avec dans l'ordre en partant du bas : (1) le substrat, (2) une épaisseur variable d'isolant, (3) une épaisseur de nanotubes de carbone, (4) des nanoparticules métalliques.

Concernant la préparation des échantillons, je l'ai réalisée en salle blanche. Les dépôts de la couche d'isolant et de la couche de nanotubes de carbone sont réalisés par enduction centrifuge tandis que les nanoparticules métalliques sont déposées par la technique de la goutte déplacée (déjà présentée au chapitre 1 section 1.2.2). Avec une vitesse de rotation de $1000 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 60 s, l'épaisseur du dépôt de PFO est de $1,0 \pm 0,1 \text{ nm}$ sur environ tout le substrat [264]. Les épaisseurs de PFO

3. Poly-9,9-di-n-octyl-fluorenyl-2,7-diyl.

4. Poly(méthacrylate de méthyle)

que nous étudions étant comprises entre $5 \pm 0,5$ nm et 20 ± 2 nm nous avons dû réaliser plusieurs dépôts consécutifs pour obtenir de telles épaisseurs. De plus, tous les cinq dépôts, il fallait effectuer un recuit pendant 30 minutes à 180 °C [264].

Afin de prendre conscience de la difficulté et du caractère chronophage de la réalisation de ces échantillons, nous pouvons prendre comme exemple la réalisation de l'échantillon avec une épaisseur d'isolant de 20 nm suivi d'une épaisseur de 5 nm de nanotubes dans le PFO. Cet échantillon a nécessité 25 dépôts successifs. À cela, s'ajoute les recuits à effectuer tous les cinq dépôts ainsi que les précautions expérimentales d'usage.

2.3 Résultats expérimentaux : spectres de photoluminescence des nanotubes de carbone

Nous décrivons ici les résultats expérimentaux obtenus sur la photoluminescence des nanotubes de carbone (les échantillons sont ceux de la figure 2.11 (a)). L'objectif de cette section est de montrer que nous sommes capable, expérimentalement, de détecter la PL provenant de nanotubes uniques; cela nous amènera à discuter de nos critères permettant d'estimer l'unicité de l'émetteur.

Pour cela, nous présentons d'abord les spectres de photoluminescence provenant d'un ensemble de nanotubes de carbone (2.3.1); ceci nous permet de déterminer les largeurs des raies d'émission provenant d'un grand nombre de nanotubes.

Ceci nous permet, dans un second temps, de présenter la photoluminescence issue de nanotubes de carbone uniques (2.3.2); nous insisterons en particulier sur l'affinement des largeurs des raies d'émission sur nanotube unique en comparaisons à celle déterminées dans la section 2.3.1 sur un ensemble.

Dans toute cette partie 2.3 la lumière excitatrice est le laser continu He-Ne polarisée rectilignement, la température est la température ambiante et les échantillons sont ceux présentés figure 2.11 (a).

2.3.1 Spectre de photoluminescence d'un ensemble de nanotubes de carbone

Comme nous l'avons vu dans la section 2.1.3.4 traitant de la photoluminescence des nanotubes de carbone, nous excitons les nanotubes semi-conducteurs sur la transition S_{22} tandis que nous détectons la photoluminescence provenant de la transition S_{11} . En focalisant le laser He-Ne (énergie 1,96 eV) sur une zone avec une grande densité de nanotubes, on peut ainsi obtenir un spectre de photoluminescence provenant d'un nombre important de nanotubes ayant une énergie de transition $S_{22} \simeq 1,96$ eV. Ce type de spectre est présenté figure 2.12.

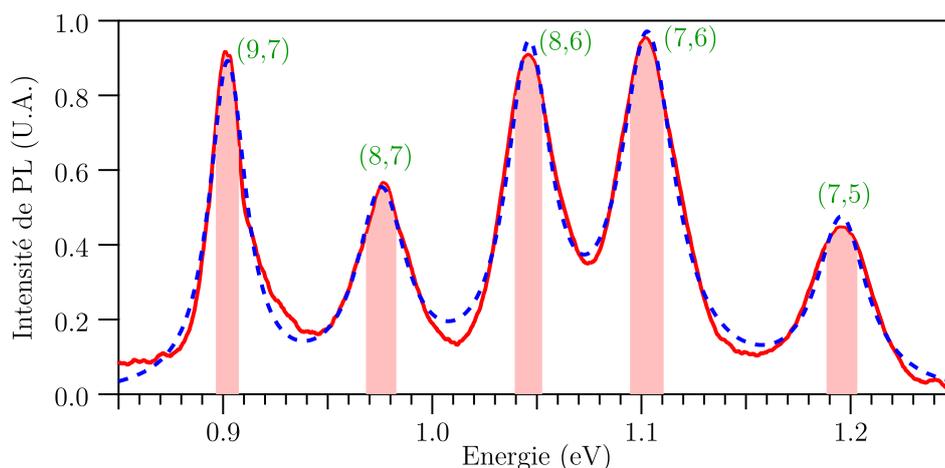


FIGURE 2.12 – Spectre de photoluminescence d’un ensemble de nanotubes de carbone à température ambiante et en excitation par un laser He-Ne (1,96 eV) polarisé rectilignement. Le trait plein rouge est le spectre expérimental; le trait en pointillé bleu est un ajustement par une somme de cinq fonctions lorentziennes centrées sur chacun des pics de photoluminescence (les paramètres d’ajustement sont donnés table 2.1). Les chiralités des nanotubes semi-conducteurs sont indiquées en vert et sont identifiées d’après [264, 265].

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
E (eV)	$0,902 \pm 0,005$	$0,976 \pm 0,004$	$1,046 \pm 0,003$	$1,103 \pm 0,003$	$1,196 \pm 0,004$
ΔE (meV)	21 ± 2	29 ± 2	26 ± 2	32 ± 3	29 ± 2
Q	43 ± 4	34 ± 3	40 ± 4	34 ± 3	41 ± 4

TABLE 2.1 – Énergie de résonance et demi-largeur à mi-hauteur des cinq pics de photoluminescence du graphique de la figure 2.12. Ces valeurs ont été obtenues par un ajustement de la forme suivante : $I(E) = \sum_{i=0}^5 \frac{I_{0,i}}{1+4\left(\frac{E-E_i}{\Delta E_i}\right)^2}$. $I_{0,i}$ est l’intensité maximale du pic, ΔE_i est la largeur à mi-hauteur et E_i est l’énergie des photons émis par photoluminescence.

On constate la présence de cinq pics de photoluminescence correspondant à des transitions S_{11} de nanotubes semi-conducteurs de chiralités différentes. De plus, les spectres étant mesurés à température ambiante, chacun des pics a une largeur assez importante de typiquement 27 meV (voir table 2.1) et un facteur de qualité $Q = \frac{E}{\Delta E}$ de l’ordre de 40. Ces largeurs sont obtenues par un ajustement par une somme de cinq fonctions lorentziennes (voir figure 2.1); l’ajustement étant convenable, on en déduit que l’élargissement inhomogène n’est pas très important et qu’à température

ambiante l'élargissement homogène domine.

Par ailleurs, en comparant ce spectre de PL aux énergies de transition S_{11} du "Kataura-plot" (voir section 2.1.3.4 figure 2.8) on peut estimer les chiralités des nanotubes semi-conducteurs qui participent à la PL pour une énergie d'excitation donnée (ici une excitation par un laser He-Ne à 1,96 eV). Les chiralités sont identifiées figure 2.12 d'après les références [264, 265] (qui utilisent la même source de nanotubes); on constate qu'il y a 5 chiralités différentes qui contribuent à notre spectre de photoluminescence. Cependant, dans notre cas, l'énergie d'excitation étant fixée (1,96 eV), seuls les nanotubes semi-conducteurs ayant une transition $S_{22} \simeq 1,96$ eV peuvent participer à la PL. Il peut donc y avoir beaucoup d'autres nanotubes semi-conducteurs présents dans l'échantillon mais qui ne luminescent pas sous une excitation à 1,96 eV.

Afin d'identifier les chiralités de nanotubes semi-conducteurs présents dans l'échantillon, il faut mesurer des spectres de PL en changeant l'énergie d'excitation afin de sonder toutes les chiralités possibles. Une telle étude s'appelle une étude d'excitation de photoluminescence (notée PLE pour "Photoluminescence excitation" dans la suite). On peut alors établir une carte représentant l'intensité émise avec en ordonnée l'énergie du photon émis et en abscisse l'énergie du photon incident; en comparant cette carte avec les données du "Kataura-plot" il est alors possible d'identifier les nanotubes semi-conducteurs présents. Nous n'avons pas eu au cours de cette thèse, la possibilité de réaliser une telle étude de PLE sur nos échantillons de nanotubes. On peut tout de même illustrer nos propos par les travaux de *Fabien Violla* lors de sa thèse en présentant une carte de PLE d'un échantillon de nanotubes de carbone [266] (voir figure 2.13).

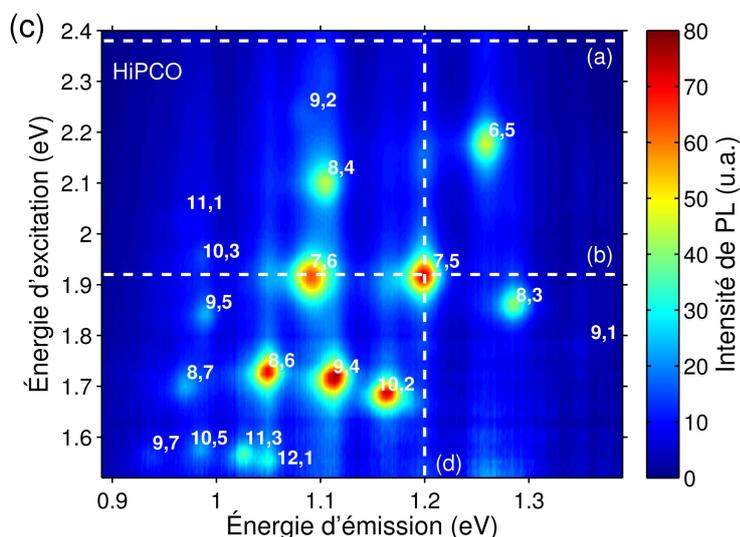


FIGURE 2.13 – Carte de PLE complète mettant en évidence les couples (S_{11} , S_{22}) des différentes espèces chirales de nanotubes de carbone (d'après [266]).

2.3.2 Vers l'étude du nanotube de carbone individuel

Il est relativement aisé d'observer la PL provenant d'un ensemble de nanotubes de carbone. Cependant du point de vue des applications (émetteur de photons uniques, imagerie biologique, capteur biologique, etc), il est nécessaire d'atteindre le régime du nanotube unique.

Un des objectifs de cette thèse était donc d'étudier les propriétés de PL de nanotubes de carbone individuels afin de déterminer les applications optiques réalisables à base de nanotubes de carbone individuels. Nous avons donc étudié la photoluminescence de chacun des échantillons présentés figure 2.11 (a).

L'unicité d'un émetteur de lumière se démontre expérimentalement par des mesures de corrélation d'intensité afin de mettre en évidence un antibunching (la première mise en évidence sur des nanotubes de carbone date de 2008 [267]). Lors de nos mesures de PL de nanotubes de carbone, nous n'avions pas le matériel nécessaire pour réaliser de telles mesures qui de plus sont très difficiles à réaliser de par la gamme spectrale (proche infrarouge) et le niveau de signal émis par les nanotubes. Il existe cependant d'autres critères permettant d'identifier l'unicité d'un émetteur ; ci-dessous, nous décrivons les critères que nous avons utilisés pour localiser des nanotubes de carbone uniques puis nous présentons les spectres typiques obtenus sur nanotube de carbone unique.

Pour trouver une zone de l'échantillon avec un unique nanotube de carbone semi-conducteur, nous utilisons notre montage de microscopie confocale (décrit section 2.2.1) pour nous déplacer à la surface de l'échantillon. Nous cherchons alors des zones sur l'échantillon décrit section 2.2.2 qui présentent un spectre de PL avec les caractéristiques suivantes :

- (i) Un seul pic de PL (puisque s'il n'y a qu'un seul nanotube il n'y a qu'une seule chiralité et donc une seule transition S_{11}).
- (ii) Une largeur à mi-hauteur plus faible que sur les spectres d'ensemble.
- (iii) L'intensité de PL doit varier avec la polarisation incidente : pour une polarisation parallèle à l'axe du tube, le signal doit être maximum tandis que pour une polarisation perpendiculaire à l'axe du tube, le signal doit être minimum. En pratique, ce troisième point est le plus compliqué à vérifier car le signal de PL étant faible il faut intégrer longtemps au spectromètre (typiquement $t > 60$ s pour avoir un bon rapport signal sur bruit) afin de minimiser les incertitudes ; mais le signal étant très localisé spatialement il faut vérifier qu'il n'y a pas eu de dérive thermique de l'échantillon ou du miroir pivotant entre deux mesures. En pratique, lors de cette thèse, je vérifiais rapidement la dépendance en polarisation sur un spectre ne présentant qu'un seul pic de PL ; plus explicitement, je vérifiais que l'ordre de grandeur de l'extinction était au moins d'un facteur 5 en changeant la polarisation incidente et en observant l'évolution du spectre de PL.

Lorsque ces trois critères sont vérifiés sur une zone de l'échantillon, on obtient les spectres typiques représentés figure 2.14. On remarque que les spectres de nanotubes individuels sont affinés par rapport au spectre provenant d'un ensemble : le facteur de qualité $Q = \frac{E}{\Delta E}$ qui était compris entre 30 et 45 pour les spectres d'ensemble est plutôt entre 45 et 65 sur nanotube unique. Les raies d'émission sont plus larges sur un ensemble de nanotubes que sur nanotubes uniques de par l'élargissement inhomogène du spectre provenant d'un ensemble de nanotubes. Il est à noter que l'intensité de PL provenant d'un tube unique est bien plus faible que celle provenant d'un ensemble : selon le nombre de nanotubes présents dans l'ensemble il peut y avoir facilement un rapport 100 entre l'intensité provenant d'un ensemble de nanotubes et celle provenant d'un nanotube unique ; cela complique grandement l'étude de la PL d'un nanotube unique puisqu'en pratique, avec notre montage expérimental, la PL d'un nanotube unique se révèle être proche de la limite de détection.

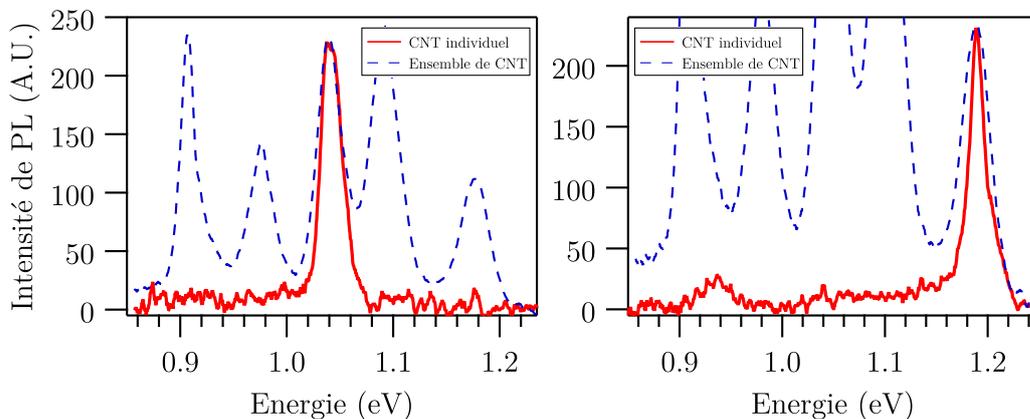


FIGURE 2.14 – Spectres de photoluminescence de deux nanotubes de carbone uniques à température ambiante et en excitation polarisée rectilignement. Les nanotubes sont déposés directement sur un substrat d'or (voir figure 2.11 (a)). Les traits pleins rouges sont les spectres expérimentaux. Les traits en pointillé bleu sont le spectre provenant d'un ensemble de nanotubes déjà présenté figure 2.12 (a). Les spectres d'ensemble ont été renormalisés pour pouvoir comparer les largeurs des pics. Caractéristiques du spectre rouge à gauche : $E = 1,046 \pm 0,004$ eV, $\Delta E = 23 \pm 3$ meV et $Q = E/\Delta E = 45 \pm 6$. Caractéristiques du spectre rouge à droite : $E = 1,189 \pm 0,002$ eV, $\Delta E = 18 \pm 2$ meV et $Q = E/\Delta E = 66 \pm 7$.

Nous sommes donc capables de détecter la PL provenant de nanotubes individuels. Cependant, à cause du faible rendement radiatif des nanotubes, le signal de PL est proche de la limite de détection de notre montage. En l'état, ceci limite les applications des nanotubes en tant qu'émetteur de photons uniques. Afin de pallier

à ce faible rendement radiatif et pouvoir rendre réalisable des applications optiques, il faut exalter la PL des nanotubes de carbone. C'est ce que nous décrivons dans la section suivante.

2.4 Exaltation de la photoluminescence des nanotubes de carbone

Cette section est consacrée à l'exaltation de la PL des nanotubes de carbone par le biais d'antennes plasmoniques. La PL des nanotubes de carbone a déjà été étudiée expérimentalement dans la section précédente 2.3. De même, les antennes plasmoniques qui sont constituées de nanoparticules métalliques ont déjà été étudiées expérimentalement et théoriquement dans le chapitre 1 ; en effet dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés de diffusion de nanoparticules. Cette section se situe donc dans la suite logique de cette thèse. Nous explicitons ci-dessous la structure de cette section.

Comme indiqué précédemment, la photoluminescence des nanotubes de carbone est caractérisée par un rendement radiatif $\Phi = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ faible (de l'ordre du % pour un nanotube unique) ; cela limite les applications potentielles telles que les sources à photons uniques. Afin d'obtenir des applications optiques viables, un moyen consiste à modifier le rendement radiatif en modifiant l'environnement de l'émetteur. De plus, changer l'environnement de l'émetteur peut permettre une meilleure directivité du signal de photoluminescence ainsi qu'un signal de photoluminescence plus important pour une puissance d'excitation donnée. On s'intéresse donc dans cette section aux méthodes dont on dispose pour améliorer ou exalter la photoluminescence des nanotubes de carbone. Réaliser une exaltation de la PL des nanotubes constituait le cœur de ma thèse, cette section fait donc appel à de nombreux travaux présentés avant dans ce manuscrit avec en particulier :

- (i) l'étude des propriétés de diffusion de nanoparticule (voir chapitre 1).
- (ii) les mesures de spectres de PL de nanotubes de carbone (voir section 2.3).

Nous commençons par expliquer les grands principes de l'exaltation de la photoluminescence des nanotubes de carbone (section 2.4.1) ; cela nous permet d'introduire les notions d'effet Purcell et d'antenne plasmonique ainsi que de présenter l'état de l'art dans la littérature actuelle.

Nous présentons ensuite l'influence du substrat en or sur la photoluminescence des nanotubes de carbone (section 2.4.2).

Enfin nous décrivons les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse à propos de l'exaltation de la photoluminescence (section 2.4.3).

Pour finir, nous énoncerons les perspectives envisageables et discuterons de manière critique nos résultats (section 2.4.4).

2.4.1 Principe de l'exaltation de la photoluminescence

Nous expliquons dans cette section le principe de l'exaltation de la photoluminescence. Nous allons à l'essentiel pour pouvoir comprendre les résultats expérimentaux présentés section 2.4.3.

L'exaltation de la PL est liée à la modification de l'environnement d'un émetteur fluorescent ; plus précisément, il y a modification de la densité locale d'états électromagnétiques par rapport au cas de l'émetteur placé dans le vide (pour plus de détails voir par exemple [268, 269]).

Ci-dessous, nous présentons deux techniques permettant de modifier fortement l'environnement d'un émetteur fluorescent (section 2.4.1.1 puis section 2.4.1.2) :

- (i) d'abord nous présentons rapidement les cavités diélectriques (section 2.4.1.1) ce qui nous permet d'introduire le facteur de Purcell F_p . Ce facteur quantifie la modification de l'émission spontanée d'un émetteur placé dans une cavité diélectrique. La notion de facteur de Purcell dans le cadre des cavités diélectriques nous permettra d'introduire les caractéristiques importantes que sont Q le facteur de qualité du mode de la cavité et V le volume de la cavité (volume dans lequel est confiné le mode optique).
- (ii) ensuite, nous nous attarderons plus longuement sur les cavités plasmoniques (section 2.4.1.2) puisqu'elles font l'objet de cette thèse. Pour ces cavités nous verrons qu'une généralisation du facteur de Purcell est nécessaire en raison de leur nature dissipative. Nous réaliserons une comparaison rapide avec les cavités diélectriques. Enfin nous présenterons l'antenne *patch* qui est une solution possible pour exalter la photoluminescence de divers émetteurs.

Une fois ce travail fait, nous pourrons expliciter la notion d'exaltation de la PL ; en particulier nous insisterons sur le fait que l'effet Purcell et l'exaltation de la PL sont deux phénomènes différents bien qu'ils soient tous deux liés à la modification de la densité locale d'états optiques (section 2.4.1.3).

2.4.1.1 Cavité diélectrique

En changeant l'environnement d'un émetteur il est possible de modifier les différents taux (radiatif et non radiatif) de désexcitation d'un émetteur fluorescent. C'est Purcell qui en 1946 a montré l'augmentation du taux de désexcitation total $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$ (c'est-à-dire une diminution du temps de vie $\tau = \Gamma_{\text{tot}}^{-1}$) d'un émetteur placé dans une cavité [270].

Une première idée pour modifier l'environnement est de réaliser des cavités diélectriques [271]. Une telle cavité peut par exemple être constituée de deux miroirs diélectriques (aussi appelés miroirs de Bragg) en face à face avec l'émetteur placé au centre de la cavité (un miroir de Bragg est une succession de milieux diélectriques transparents d'indices différents). De telles cavités permettent d'obtenir des facteurs de qualité élevés $Q > 10^2$ avec un confinement du mode optique de l'ordre de $(1 \mu\text{m})^3$ [271–273]. Un exemple d'une telle cavité est donné ci-contre figure 2.15 : une boîte quantique est placée au centre d'une cavité diélectrique avec deux miroirs de Bragg (ou "distributed Bragg reflector=DBR" en anglais) de part et d'autre de la boîte quantique. Cela permet d'accélérer l'émission spontanée via un renforcement du couplage lumière-matière.

L'effet Purcell consiste en une modification du temps de vie d'un émetteur placé dans un environnement par rapport au cas d'un émetteur placé dans le vide ; le facteur de Purcell F_p permet de quantifier cet effet. Il est possible d'établir l'expression de F_p pour un émetteur dans le régime d'un couplage faible et idéal (accord spectral et spatial) avec une cavité diélectrique ; à partir de la règle d'or de Fermi, on peut montrer que F_p se met sous la forme suivante [274] :

$$F_p = \frac{\Gamma_{\text{tot}}}{\Gamma_{\text{tot}}^0} = \frac{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}{\Gamma_r^0 + \Gamma_{nr}^0} = \frac{3\lambda^3 Q}{4\pi^2 V} \quad (2.38)$$

Avec $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ (n indice de réfraction du milieu dans lequel est placé l'émetteur, λ_0 la longueur d'onde d'émission dans le vide) la longueur d'onde d'émission qui est accordée avec le mode de cavité, Q le facteur de qualité du mode de la cavité et V le volume de la cavité (volume dans lequel est confiné le mode optique). Γ_{tot} fait référence au taux de désexcitation total de l'émetteur en tenant compte de l'environnement et Γ_{tot}^0 fait référence au taux de désexcitation total de l'émetteur placé dans le vide (il est donc normal que ce taux serve de référence). Le volume modal V initialement introduit par Purcell comme le volume géométrique de la cavité a depuis été re-discuté (voir [275–277]).

L'intérêt des cavités diélectriques apparaît alors naturellement d'après l'expression (2.38). En effet, ces cavités présentent des confinements avec un volume typique $V \sim (1 \mu\text{m})^3 \sim \lambda^3$ mais présentent un facteur de qualité Q élevé (voir tableau 2.2). On retiendra donc que les cavités diélectrique permettent de jouer sur le facteur de qualité Q afin d'obtenir des facteurs de Purcell élevés.

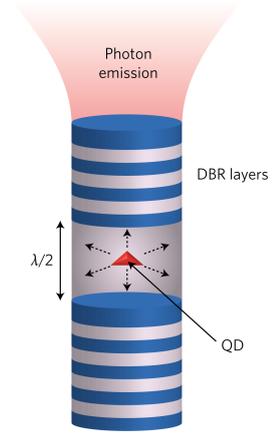


FIGURE 2.15 – Cavité diélectrique (d'après [273]).

	Micropilier	Cristal photonique	Microdisque
Q	~ 7000	~ 12000	10^4 à 10^8
V	$5 \left(\frac{\lambda_0}{n}\right)^3$	$\left(\frac{\lambda_0}{n}\right)^3$	$6 \left(\frac{\lambda_0}{n}\right)^3$
F_p	$\sim 10^2$	$\sim 10^3$	10^2 à 10^6

TABLE 2.2 – Facteur de qualité, volume modal et facteur de Purcell pour trois cavités diélectriques (d’après [271]).

Cependant, afin d’avoir un couplage lumière-matière important, la longueur d’onde de résonance de la cavité doit être accordée avec celle de l’émetteur ; ainsi en raison du facteur de qualité très élevé de ces cavités, elles ne permettent pas d’avoir des applications large-bandes. Afin d’être quantitatif sur ce point, il est possible d’exprimer la modification du taux de désexcitation total lorsqu’il y a un désaccord entre la fréquence du dipôle ω et la fréquence de la cavité ω_0 [276] :

$$\frac{\Gamma_{\text{tot}}}{\Gamma_{\text{tot}}^0} = F_p \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 + 4Q^2(\omega - \omega_0)^2} \quad (2.39)$$

Où F_p est le facteur de Purcell qui donne la modification du taux de désexcitation total lorsque $\omega = \omega_0$ (accord spectral) (voir expression (2.38)). Cela prend donc la forme d’une lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\omega = \omega_0/Q$ (puisque les termes F_p et ω_0^2/ω^2 varient peu sur la largeur de la résonance).

2.4.1.2 Cavité plasmonique, facteur de Purcell en plasmonique et antenne *patch*

Une autre possibilité pour modifier les taux de désexcitation d’un émetteur fluorescent consiste à placer l’émetteur dans une cavité plasmonique. Nous définissons dans un premier temps ce qu’est une cavité plasmonique (section 2.4.1.2.a) ; puis nous verrons que le facteur de Purcell d’une telle cavité peut être défini en généralisant l’expression vue pour les cavités diélectriques (section 2.4.1.2.b) ; nous comparerons rapidement cavités diélectriques et cavités plasmoniques (section 2.4.1.2.c) ; enfin nous nous attarderons sur une antenne plasmonique particulière : l’antenne *patch* (section 2.4.1.2.d).

2.4.1.2.a Cavité plasmonique

Une cavité plasmonique est une nanostructure métallique permettant de confiner des plasmons de surface localisés sur des volumes bien en deçà de la limite de diffraction [278]. Divers exemples théoriques de telles cavités sont donnés figure 2.16 (d’après [279]).

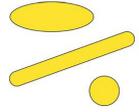
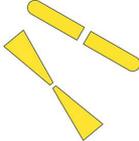
	Nanoparticles	Nanoholes	Nanorings
Small V			
Ultrasmall V			

FIGURE 2.16 – Classification des cavités plasmoniques selon le volume modal V et selon la méthode de confinement : par des nanoparticules, des nano-trous ou des nano-anneaux (d'après [279]).

Comme exemple plus appliqué, nous pouvons citer une cavité plasmonique constituée par un substrat métallique et une nanoparticule métallique (comme celles étudiées en 1.3). Le mode de cavité est alors un mode plasmonique confiné sur un volume de l'ordre de $V \sim (10 - 100 \text{ nm})^3$ (taille de la nanoparticule) et possède un facteur de qualité de l'ordre de $Q \sim 10$ (résonances larges comme celles présentées dans le chapitre 1). Un exemple d'une telle cavité est donné ci-dessous figure 2.17 : des émetteurs (ici des molécules de colorant) sont placés entre un nano-cube d'argent et un substrat d'or [280]. Cette modification de l'environnement de l'émetteur modifie le couplage lumière-matière et donc les différents taux de désexcitation. Les modes de cavité étant des modes plasmoniques de faible facteur de qualité, ils présentent des résonances larges et permettent donc des applications large-bandes contrairement aux cavités diélectriques (voir section 2.4.1.1).

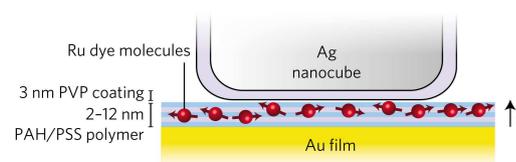


FIGURE 2.17 – Cavité plasmonique (d'après [280]).

De plus, ces cavités, en plus de permettre un contrôle de l'interaction lumière-émetteur via une modification de la densité locale d'états optiques (notée LDOS pour "local density of states"), jouent le rôle d'antennes optiques puisqu'elles modifient le diagramme de rayonnement de l'émetteur. C'est pourquoi dans la littérature on préfère parler d'antennes plasmoniques ("plasmonic antennas") [281] ou d'antennes

optiques ("optical antennas") [282]. Dans la suite de cette thèse nous utiliserons le terme d'antenne plasmonique qui nous semble être le plus explicite.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés uniquement au cas des cavités plasmoniques. Ceci pour plusieurs raisons :

- l'utilisation des antennes plasmoniques dans le domaine des télécommunications permet de diminuer les pertes ohmiques puisque celles ci sont faibles par rapport au domaine visible [244].
- le travail réalisé sur les propriétés de diffusion de nanoparticules et présenté dans le chapitre 1 nous a permis d'obtenir des expertises sur le dépôt de nanoparticules uniques ainsi que sur la caractérisation des modes plasmoniques (via des mesures de spectres de diffusion ou via des études en polarisation). Afin de mettre à profit ces expertises, il nous semblait intéressant d'étudier l'effet de nanoparticules sur les propriétés d'émission des nanotubes de carbone.

De plus, nous pouvons citer d'autres intérêts moins spécifiques à notre système (modification de l'environnement d'un nanotube de carbone photoluminescent dans l'IR) à l'utilisation de cavités plasmoniques :

- il existe des processus de synthèse chimique peu coûteux et faciles à mettre en œuvre; on peut citer par exemple la méthode dite de "B Brust" [35] qui permet la synthèse de nanoparticules sphériques d'or ou encore la synthèse de nano-bâtonnets d'or via le protocole de *C. M. Murphy* [36] revue par *M. A. El-Sayed* [37].
- il existe de nombreux autres procédés physiques ou biologiques de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules à géométries et à tailles variables [283].
- les caractéristiques des modes plasmoniques peuvent être modifiées en jouant sur la nature du métal, la forme des nanoparticules et sur leurs dimensions.

2.4.1.2.b Facteur de Purcell en plasmonique

En comparaison aux cavités diélectriques (voir section 2.4.1.1, expression (2.38)), l'expression du facteur de Purcell est plus délicate à établir pour les cavités plasmoniques du fait du caractère dissipatif de ces cavités. En particulier la définition du volume modal V est plus difficile à définir. *Sauvan et al* ont déterminé l'expression d'un volume modal complexe V' pour une cavité dissipative [277]. Le facteur de Purcell peut alors s'exprimer sous la forme suivante [277] :

$$F_p = \frac{3\lambda^3}{4\pi^2} \frac{Q}{\text{Re}(V')} = \frac{3\lambda^3}{4\pi^2} \frac{Q}{V_{\text{eff}}} \quad (2.40)$$

Avec $\lambda = \frac{\lambda_0}{n}$ (n indice de réfraction du milieu dans lequel est placé l'émetteur, λ_0 la longueur d'onde d'émission dans le vide) la longueur d'onde d'émission qui est accordée avec la résonance plasmonique, Q le facteur de qualité de la résonance

plasmonique et V_{eff} le volume effectif de la cavité plasmonique. L'interprétation du facteur de qualité Q n'est elle pas modifiée et caractérise toujours la largeur de la résonance ; cependant du fait des pertes non-radiatives (qui n'existent pas pour les cavités diélectriques) qui viennent s'ajouter aux pertes radiatives, les facteurs de qualité des cavités plasmoniques sont bien plus faibles que ceux des cavités diélectriques. En pratique on a $Q \sim 10$ (voir les résonances plasmoniques étudiées chapitre 1).

L'intérêt des cavités plasmoniques apparaît alors naturellement d'après l'expression (2.40). En effet, ces cavités présentent des confinements avec un volume typique $V_{\text{eff}} \sim (10 - 100 \text{ nm})^3 \sim (0,01 - 0,1\lambda)^3$ mais présentent un facteur de qualité Q de l'ordre de la dizaine. On retiendra donc que (i) les cavités diélectriques permettent de jouer sur le volume typique de confinement V_{eff} afin d'obtenir des facteurs de Purcell élevés et (ii) elles permettent des applications large-bandes de par leur faible facteur de qualité.

De plus, l'intérêt d'utiliser des cavités plasmoniques dans le domaine de longueur d'onde des télécommunications par fibre optique apparaît sur l'expression du facteur de Purcell. En effet pour un métal donné, les pertes par effet Joule sont plus faibles dans le domaine du proche-infrarouge que dans la domaine du visible ; cela permet d'obtenir des facteurs de qualités de $Q \sim 10 - 15$ pour des géométries variées (disques, carrés, pentagones) dans le proche infrarouge au lieu de $Q \sim 5$ pour les mêmes géométries dans le domaine du visible [244, 284].

2.4.1.2.c Comparaison entre cavités diélectrique et plasmonique

Le facteur de Purcell peut être mesuré par des mesures de spectroscopie résolue en temps ; en effet de telles mesures permettent de mesurer le temps de vie $\tau = \Gamma_{\text{tot}}^{-1}$ d'un émetteur. Nous n'avons pas réalisé de telles mesures car nous n'avions pas au moment de ces expérimentations le matériel nécessaire. De plus, nous allons voir en section 2.4.3 que c'est l'augmentation du signal de photoluminescence qui nous intéresse (on veut donc une augmentation de I_{PL} : l'intensité de photoluminescence collectée par l'objectif) ; or cette augmentation de I_{PL} n'est pas équivalente à une augmentation de $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$ comme nous le verrons dans la section 2.4.1.3.

En terme d'ordres de grandeur, de nombreuses mesures de facteurs de Purcell ont été réalisées pour divers émetteurs placés dans des cavités diélectriques [271, 285–287] et des cavités plasmoniques [288–293]. Comme nous l'avons vu (section 2.4.1.1) les facteurs de Purcell des cavités diélectriques sont élevées ($F_p \sim 10^2 - 10^6$) ; tandis que pour les cavités plasmoniques, les facteurs de Purcell mesurés actuellement sont souvent compris entre 10 et 100 avec des maximums aux alentours de $F_p \sim 1000$ [280].

Concernant l'effet Purcell de nanotubes de carbone individuels, on peut citer des facteurs de Purcell mesurés à 70 pour une cavité diélectrique par *Jeantet et al* [294]

et à 180 pour une cavité plasmonique par *Luo et al* [295]. Sur la figure 2.18 sont représentés les deux cavités utilisées respectivement par *Jeantet et al* et *Luo et al* pour obtenir ces facteurs de Purcell. Bien que ces deux mesures ne permettent pas de tirer de conclusion sur la meilleure stratégie pour obtenir un facteur de Purcell élevé pour des nanotubes de carbone, on constate que les cavités plasmoniques peuvent permettre d'obtenir un facteur de Purcell du même ordre de grandeur (voire supérieur ici) que les cavités diélectriques.

De plus, à la cavité plasmonique utilisée par *Luo et al* semble être associée une prouesse expérimentale : suspendre un unique nanotube de carbone sur une unique antenne ; cette prouesse n'est pas particulièrement décrite dans la publication associée [295].

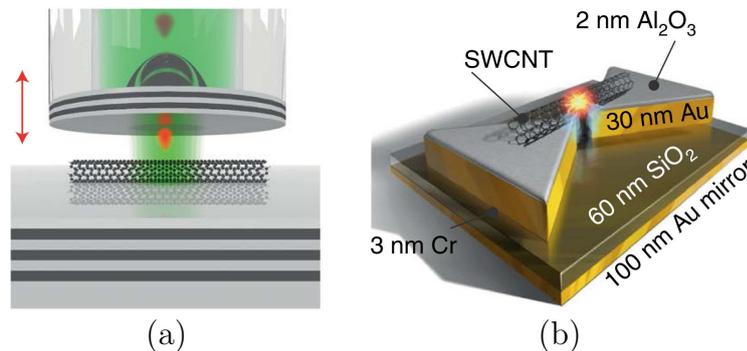


FIGURE 2.18 – (a) Schéma d'un nanotube couplé à une cavité diélectrique, d'après [294]. (b) Schéma d'un nanotube couplé à une antenne en forme de noeud-papillon ("bowtie antenna" en anglais), d'après [295].

2.4.1.2.d L'antenne *patch*

Un type d'antenne plasmonique qui nous a particulièrement intéressé durant cette thèse est l'antenne dite *patch*. En effet, cette antenne introduite en tant qu'antenne optique par *Esteban et al* en 2010 [296] s'est révélée très prometteuse tant du point de vue du diagramme d'émission (effet d'antenne) que du point de vue de la dynamique d'émission (facteur de Purcell) [269, 296–298]. Notre système pour exalter la PL des nanotubes (voir figure 2.11 (b)) de carbone est ainsi inspiré de l'antenne *patch*.

L'antenne *patch* consiste typiquement en un disque d'or de ~ 20 nm d'épaisseur et de diamètre variable séparé d'un plan d'or infini par une couche diélectrique (de la silice par exemple) de 30 nm d'épaisseur (voir figure 2.19 (a)). Les émetteurs sont placés au milieu de la couche diélectrique. Ceci constitue donc une cavité plasmonique qui supporte des modes plasmoniques pour lesquels le champ électrique est fortement confiné entre le disque d'or et le plan d'or.

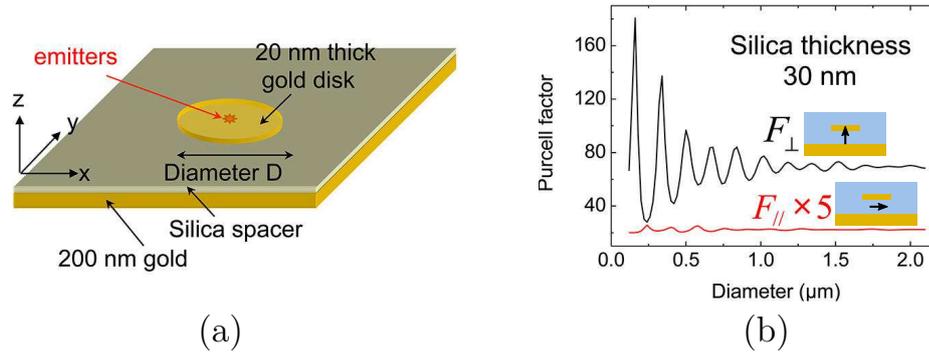


FIGURE 2.19 – (a) Schéma de principe d'une antenne *patch*. (b) Évolution théorique du facteur de Purcell d'un émetteur (émission à 630 nm) placé au centre de l'antenne *patch* en fonction du diamètre du disque d'or; en noir pour un émetteur dont le dipôle est suivant l'axe z (perpendiculaire au plan du substrat) et en rouge pour un émetteur dont le dipôle est parallèle au plan du substrat (suivant x ou y par exemple). D'après [297].

Une première conséquence de cette antenne est une modification de la densité locale d'états optiques et donc une modification du temps de vie τ (ou encore une modification du taux de désexcitation total $\Gamma_{\text{tot}} = 1/\tau$); c'est l'effet Purcell. Comme le montre *Belacel et al* [297], le facteur de Purcell F_p associé dépend alors fortement de l'orientation du dipôle et du diamètre du disque (voir figure 2.19 (b)). On constate que le facteur de Purcell oscille autour d'une valeur moyenne (la valeur moyenne correspond au cas d'un disque d'or infini); *Belacel et al* expliquent que les oscillations sont dues à des résonances plasmoniques dans la cavité plasmonique lorsque le disque d'or est de diamètre inférieur à $1,5 \mu\text{m}$ (voir la thèse de *Benjamin Habert* pour les cartographies du champ électrique associées aux trois premières résonances du facteur de Purcell [269]).

Pour un dipôle orienté perpendiculairement au plan d'or, la valeur moyenne du facteur de Purcell (correspondant aux disques de diamètre $\gtrsim 1,5 \mu\text{m}$) est de 70 avec un maximum de 180 qui est obtenu pour un disque de 150 nm. Pour un dipôle parallèle au plan d'or, le couplage entre l'émetteur et l'antenne se révèle être beaucoup moins efficace puisque le facteur de Purcell se situe aux alentours de 5. Cela illustre donc l'importance de l'orientation du dipôle pour le contrôle de l'émission spontanée d'un émetteur.

Par ailleurs, *Belacel et al* montrent que lorsque l'émetteur n'est pas situé au milieu de la cavité mais plus proche du plan d'or (ou du disque d'or), le facteur de Purcell augmente drastiquement. *Belacel et al* expliquent que cela est dû à l'augmentation du taux non-radiatif Γ_{nr} lorsque l'émetteur se rapproche du métal (on parle de "quenching" par le métal dans la littérature); ainsi même si le taux de désexcitation total $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$ augmente, le rendement radiatif $\Phi = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ peut ne pas augmenter ou peut même diminuer. Nous reviendrons sur ce point dans la section

traitant de l'exaltation de la PL (section 2.4.1.3).

L'étude réalisée par *Belacel et al* est aussi appuyée par des mesures de facteur de Purcell d'un ensemble de boîtes quantiques émettant dans le visible et couplées à une antenne *patch*; cependant les auteurs expliquent que dans le cas de leurs émetteurs, les canaux de désexcitation non radiatifs de l'antenne (caractérisés par le taux non radiatif Γ_{nr}) dominent les canaux de désexcitation radiatifs de l'antenne (caractérisés par le taux radiatif Γ_r) à cause des pertes ohmiques dans le domaine du visible; le rendement radiatif Φ est alors de l'ordre de quelques %. La conclusion de cette étude est alors d'un intérêt particulier pour cette thèse puisqu'il est suggéré que, pour un émetteur dans le domaine du proche infrarouge, le rendement radiatif peut être bien meilleur (de par des pertes ohmiques plus faibles dans ce domaine); ainsi il est finalement suggéré que l'antenne *patch* est prometteuse pour réaliser des sources brillantes de photons uniques à base de nanotubes de carbone.

Une deuxième conséquence de l'antenne *patch* est la modification du diagramme d'émission. À nouveau, nous nous appuyons sur les travaux de *Belacel et al* [297]. Le diagramme d'émission de l'ensemble {1 émetteur + antenne *patch*} est calculé pour différents diamètres de l'antenne *patch* (voir figure 2.20 (a)). Le diagramme d'émission est aussi mesuré pour l'ensemble { N émetteurs + antenne *patch*} (voir figure 2.20 (b)). Le diagramme d'émission calculé présente plusieurs lobes car il concerne un unique émetteur couplé à une antenne *patch*; ce diagramme dépend du diamètre de l'antenne mais aussi de la position de l'émetteur dans la cavité (voir [297] pour la dépendance du diagramme avec la position de l'émetteur dans la cavité). Le diagramme d'émission mesuré ne présente qu'un lobe d'émission car il concerne un ensemble d'émetteurs couplés à une antenne *patch*; les émetteurs étant situés aléatoirement dans la cavité il y a alors un effet de moyennage du diagramme d'émission qui résulte en un seul lobe d'émission, cet effet de moyennage est justifié par *Belacel et al* via une modélisation. Le diagramme d'émission mesuré est alors caractérisé par une largeur angulaire de 35° . Cela montre que les antennes *patch* permettent de modifier le diagramme d'émission d'un émetteur.

Comme l'indique *Esteban et al* [296], ces diagrammes d'émission fortement directionnels tirent parti de la suppression d'une émission vers l'arrière à cause du plan d'or ainsi que du caractère multipolaire du champ émis. En termes d'ordres de grandeur, *Esteban et al* montrent qu'il est possible de collecter $\sim 70\%$ des photons émis pour un émetteur couplé à une antenne *patch* alors que, pour le même émetteur dans un milieu homogène, l'efficacité de collection serait inférieure à $\sim 15\%$ (le tout pour une même ouverture numérique de 0,95) [296].

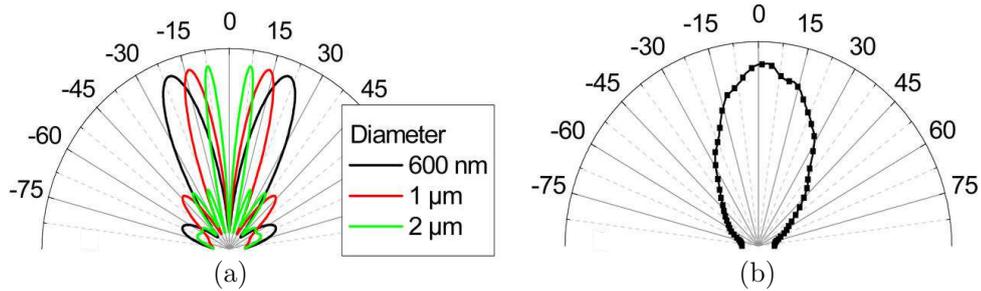


FIGURE 2.20 – (a) Diagramme d'émission calculé pour un émetteur perpendiculaire au substrat. (b) Diagramme d'émission mesuré pour un ensemble d'émetteurs couplés à une antenne *patch* de diamètre 1,6 μm . D'après [297].

Finalement, on voit qu'en jouant sur les paramètres de l'antenne *patch* et le positionnement du dipôle dans l'antenne il est possible de modifier le taux de désexcitation total mais aussi le diagramme d'émission. Or ces deux paramètres sont des paramètres essentiels pour la détection de la photoluminescence d'un émetteur unique ; cela justifie pourquoi nous nous sommes penchés sur une antenne de type *patch* pour améliorer l'émission des nanotubes de carbone.

2.4.1.3 Exaltation de la photoluminescence : aspects théoriques

Comme énoncé précédemment, le facteur de Purcell quantifie l'augmentation du taux de désexcitation total $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$ d'un émetteur. Cette augmentation peut être réalisée via des cavités plasmoniques ; cependant dans de telles cavités la présence de la nanoparticule et du substrat entraîne une forte augmentation du taux de désexcitation non radiatif Γ_{nr} via un transfert non radiatif d'énergie entre l'émetteur et le métal. Ainsi le facteur de Purcell peut être principalement dû à une augmentation du nombre de canaux de désexcitation non radiatifs. Le facteur de Purcell fournit donc de l'information sur la dynamique de désexcitation mais il doit être complété par la valeur du rendement radiatif $\Phi = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ afin de connaître la nature de la dynamique de désexcitation (essentiellement radiative, essentiellement non radiative, ou bien équilibrée entre les deux).

Par ailleurs, en pratique, une information importante concerne l'intensité de PL collectée par l'objectif. Cette intensité peut s'exprimer dans le cadre du système à deux niveaux (voir section 2.1.3.4) par l'équation (2.41) :

$$I_{\text{PL}} = \alpha \eta \Phi \frac{\Gamma_a}{1 + \frac{\Gamma_a}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}} N_{\text{tot}} \quad (2.41)$$

Où α est un coefficient de proportionnalité, η est l'efficacité de collection du signal de PL par l'objectif, $\Phi = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ est le rendement radiatif, Γ_a le taux d'absorption et N_{tot} le nombre total d'émetteurs excités. On rappelle que cette expression est

valable pour décrire la PL des nanotubes semi-conducteurs tant que l'on est loin de la saturation : $\Gamma_a \ll \Gamma_r + \Gamma_{nr}$. Dans ce cadre, l'intensité de PL se simplifie sous la forme $I_{PL} = \alpha\eta\Phi\Gamma_a N_{tot}$.

L'intensité de PL fait donc intervenir une compétition entre processus radiatif et non radiatif mais aussi l'efficacité de collection de l'objectif. Or, cette efficacité de collection ainsi que les taux radiatifs et non radiatifs sont modifiés par les antennes *patch* (voir 2.4.1.2.d) ce qui montre que le rendement radiatif n'est pas le seul paramètre modifiable pour améliorer la PL d'un émetteur. Dans la suite, nous allons quantifier la modification de la PL par le facteur d'exaltation noté EF (pour "exaltation factor") défini par : $EF = I_{PL}/I_{PL}^0$ où I_{PL} fait référence à l'intensité de PL en tenant compte de l'environnement de l'émetteur et I_{PL}^0 fait référence à l'intensité de PL du même émetteur placé dans le vide.

Les notions de facteur de Purcell et d'exaltation de la photoluminescence ne sont donc pas équivalentes. Afin d'illustrer cela, considérons l'étude menée par *Ratchford et al* concernant une boîte quantique semi-conductrice (l'émetteur) approchée grâce à une pointe AFM d'une nanoparticule d'or [290]. Il est mesuré un facteur de Purcell allant jusqu'à 145; cependant l'exaltation du taux non radiatif est évaluée à $\Gamma_{nr}/\Gamma_{nr}^0 \simeq 291$, l'exaltation du taux radiatif est évaluée à $\Gamma_r/\Gamma_r^0 \simeq 7,2$ tandis que l'exaltation de la photoluminescence est évaluée à $EF = I_{PL}/I_{PL}^0 \sim 1$.

L'un des buts de cette thèse était d'augmenter l'intensité de PL émise par les nanotubes de carbone. Dans toute la suite on parlera d'exaltation de la photoluminescence et on notera $EF = \frac{I_{PL}}{I_{PL}^0}$ le facteur d'exaltation. On se place dans le même modèle que celui présenté section 2.1.3.4 du système à 3 niveaux et on garde les mêmes notations; ce système à trois niveaux se ramène à un système à deux niveaux dans le cas où $\Gamma_a \ll \Gamma'_{nr}$ (ce que l'on supposera vérifié par la suite). À partir de la formule (2.41), on peut exprimer le facteur d'exaltation dans ce cadre; en effet, en divisant l'expression de l'intensité de PL de l'émetteur placé dans la cavité plasmonique (I_{PL}) par celle de l'intensité de PL de l'émetteur placé dans le vide (I_{PL}^0) on obtient :

$$EF = \frac{I_{PL}}{I_{PL}^0} = \frac{\eta}{\eta^0} \times \frac{\Phi}{\Phi^0} \times \frac{\Gamma_a}{\Gamma_a^0} \times \frac{1 + \frac{\Gamma_a^0}{\Gamma_r^0 + \Gamma_{nr}^0}}{1 + \frac{\Gamma_a}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}} \quad (2.42)$$

Cette dernière expression, bien que générale dans notre modèle, n'est pas souvent utilisée car il est souvent suffisant de prendre les expressions à basse puissance (c'est-à-dire bien en deçà de la saturation : $\Gamma_a \ll \Gamma_r + \Gamma_{nr}$ et $\Gamma_a^0 \ll \Gamma_r^0 + \Gamma_{nr}^0$) ou à haute puissance (c'est-à-dire bien au-delà de la saturation : $\Gamma_a \gg \Gamma_r + \Gamma_{nr}$ et $\Gamma_a^0 \gg \Gamma_r^0 + \Gamma_{nr}^0$). Dans notre cas, nous serons toujours bien en deçà de la saturation, l'équation (2.42) devient donc :

$$EF_{\text{basse puissance}} = \frac{\eta}{\eta^0} \times \frac{\Phi}{\Phi^0} \times \frac{\Gamma_a}{\Gamma_a^0} \quad (2.43)$$

L'expression à basse puissance peut se ré-écrire sous une forme faisant apparaître la facteur de Purcell F_p :

$$\text{EF}_{\text{basse puissance}} = \frac{\eta}{\eta^0} \times \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r^0} \times \frac{\Gamma_r^0 + \Gamma_{nr}^0}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \times \frac{\Gamma_a}{\Gamma_a^0} = \frac{\eta}{\eta^0} \times \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r^0} \times \frac{1}{F_p} \times \frac{\Gamma_a}{\Gamma_a^0} \quad (2.44)$$

À basse puissance, l'exaltation est due aux modifications de l'efficacité de collection η , du rendement radiatif Φ et du taux d'absorption Γ_a (équation (2.43)); en particulier le taux non-radiatif Γ_{nr} intervient dans cette exaltation (via le rendement radiatif Φ). On remarque aussi qu'à basse puissance, un émetteur avec un faible rendement radiatif permettra d'avoir un facteur d'exaltation plus élevé qu'un émetteur avec un rendement radiatif proche de 1 (pour un émetteur quasi-parfait $\Phi \simeq 1$ et donc on ne peut l'augmenter); *J. Wenger* propose une discussion intéressante à ce sujet [299]. Pour l'exaltation de la PL des nanotubes de carbone, c'est dans ce régime de basse puissance que nous nous sommes placés.

2.4.2 Influence du substrat sur la photoluminescence des nanotubes de carbone

Dans la section précédente 2.4.1, nous avons vu que tant dans l'effet Purcell que dans l'exaltation de la photoluminescence, les canaux non-radiatifs de désexcitation jouent un rôle prépondérant. Or comme l'indique *Belacel et al* [297] à propos des émetteurs couplés à une antenne *patch*, une trop grande proximité de l'émetteur avec un métal augmente fortement le taux non radiatif.

Une première étape dans l'optimisation d'une antenne *patch* pour les nanotubes de carbone consistait donc à étudier l'influence du substrat d'or sur la PL des nanotubes de carbone; nous présentons ainsi une étude expérimentale dans laquelle nous faisons varier la distance moyenne substrat-nanotube grâce à 5 échantillons différents (section 2.4.2.1).

L'étape suivante consistait à déposer des antennes plasmoniques sur chacun de ces 5 échantillons afin d'estimer le facteur d'exaltation moyen en fonction de la distance moyenne substrat-nanotube; hélas nous n'avons pas eu le temps de réaliser une telle étude pour des raisons que nous exposerons ci-dessous; nous complétons ce manque en présentant une étude réalisée par *Sakashita et al* [300] (section 2.4.2.2).

2.4.2.1 Influence de la distance nanotube-substrat d'or

La PL des nanotubes de carbone est fortement influencée par l'environnement du nanotube et en particulier la présence d'un substrat. Afin de quantifier l'influence du substrat et d'en tirer des ordres de grandeur caractéristiques nous avons changé la distance d entre des nanotubes de carbone individuels et un substrat en or (voir figure 2.21). Pour réaliser cette étude et la comparer au modèle simplifié de PL des nanotubes (voir le modèle à trois niveaux section 2.1.3.4), nous nous sommes placés à puissance d'excitation constante et très faible devant la puissance de saturation.

On rappelle qu'il est essentiel de se placer loin de la saturation afin que le modèle du système à trois niveaux reste valable.

Échantillons et principe de la mesure

Comme décrit précédemment (section 2.2.2) j'ai réalisé cinq échantillons pour lesquels les distances moyennes substrat d'or-nanotubes étaient de 4,5 – 7,5 – 12,5 – 22,5 et 202,5 nm. Le principe de ces échantillons est rappelé figure 2.21 ; la distance entre nanotubes et plan d'or est modifiée via une épaisseur variable de diélectrique isolant les nanotubes du substrat. En pratique l'isolant est du PFO (polyfluorène) pour les épaisseurs d'isolant comprise entre 2 nm et 20 nm et une couche de PMMA (poly(méthacrylate de méthyle)) pour l'épaisseur d'isolant de 200 nm. Les nanotubes sont eux situés dans une couche de PFO d'épaisseur 5 nm.

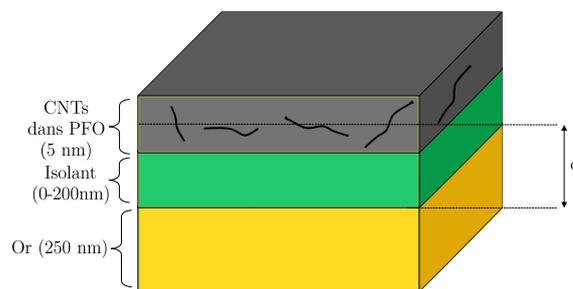


FIGURE 2.21 – Schéma des échantillons permettant d'étudier l'influence du substrat sur la photoluminescence d'un nanotube de carbone unique. La distance moyenne entre le substrat et le milieu de la couche de nanotubes de carbone est notée d .

Nous cherchons à mesurer pour chacun des cinq échantillons, l'intensité de photoluminescence moyenne d'un nanotube individuel. La mesure de cette intensité de PL pour chacun des cinq échantillons est subtile à réaliser. En effet, l'intensité de PL provenant d'un nanotube unique dépend de plusieurs paramètres ; parmi ces paramètres nous pouvons citer :

- l'orientation du nanotube par rapport à la normale au substrat
- la position du nanotube dans la couche de PFO
- la chiralité du nanotube

Comme nous ne pouvions pas évaluer ces paramètres, nous avons réalisé pour chacun des cinq échantillons, 20 mesures d'intensités de PL de nanotubes de carbone individuels (soit au total 100 mesures d'intensités de PL). Ceci permet de réaliser, pour chacun des cinq échantillons, un moyennage sur les paramètres que nous ne contrôlons pas, et nous fournit ainsi l'intensité moyenne d'un nanotube individuel dans la gamme spectrale [1000, 1400] nm.

Nous avons déjà énoncé (section 2.2.2) que la réalisation des cinq échantillons était un travail difficile ; la mesure de l'intensité moyenne pour chacun de ces échantillons rajoute à la difficulté et au caractère chronophage de cette étude. L'ordre de gran-

deur du maximum de l'intensité de PL sur un pixel de largeur spectrale 0,52 nm était de 60 coups (resp 1200 coups) pour une épaisseur d'isolant de 5 nm (resp 200 nm) lors d'une excitation de 50 μW et une intégration pendant 60 s. Nous présentons dans le paragraphe suivant, les résultats de cette étude.

Résultats

Les résultats de l'étude donnant l'intensité de PL moyenne en fonction de la distance nanotube-substrat sont donnés figure 2.22. Pour chacune des 5 distances, les carrés noirs représentent l'intensité de photoluminescence moyenne obtenue en prenant la moyenne des 20 intensités de PL provenant de nanotubes uniques. Les 5 séries de mesures sont indiquées par des cercles rouges. Les 5 barres d'erreurs verticales correspondent aux écarts types des 5 séries de mesures⁵. Les cinq barres d'erreurs horizontales tiennent compte des erreurs relatives sur l'épaisseur d'isolant ainsi que de 1,5 nm d'erreur absolue due au positionnement du nanotube dans la couche de PFO d'épaisseur 5 nm (l'écart type de la distribution uniforme est alors de $2,5 \text{ nm}/\sqrt{12} \simeq 1,5 \text{ nm}$); plus explicitement l'incertitude sur la distance nanotube-substrat d est de $\Delta d = p \times e + 1,5 \text{ nm}$ (où e est l'épaisseur d'isolant qui vaut donc successivement 2, 5, 10, 20 et 200 nm et p est l'incertitude relative sur l'épaisseur d'isolant qui vaut 10 % pour le PFO et 3 % pour la PMMA).

On remarque une forte dispersion des mesures du fait des nombreux paramètres influençant la PL que nous ne contrôlons pas (voir paragraphe précédent); les incertitudes relatives sur I_{PL} sont ainsi supérieures à 10 % pour d inférieure à 22,5 nm. Malgré cela, on remarque que l'intensité de PL est fortement atténuée pour les distances inférieures à la dizaine de nanomètres (atténuation d'un facteur supérieur à 10 par rapport à la valeur obtenue pour $d = 202,5 \text{ nm}$).

De plus, pour des distances supérieures à 50 nm, l'intensité de PL tend vers une valeur constante indépendante de la distance au substrat comme nous allons voir dans le paragraphe suivant. Nous allons aussi voir dans le paragraphe suivant que l'origine de la forte atténuation de la PL pour les distances inférieures à la dizaine de nanomètre est la forte augmentation du taux de désexcitation non radiatif Γ_{nr} lorsque le nanotube se rapproche du plan d'or (on parle de "quenching" de la PL par le substrat). L'interprétation quantitative sera aussi réalisée en comparant l'ajustement figure 2.22 à deux modèles théoriques.

Interprétation

L'étude théorique de la photoluminescence des nanotubes de carbone (section 2.1.3.4) a montré que l'intensité de fluorescence lorsque l'on est loin de la saturation ($\Gamma_a \ll$

5. Pour une série de N mesures x_1, x_2, \dots, x_N l'écart type σ est donné par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

avec \bar{x} la moyenne de la série de mesure.

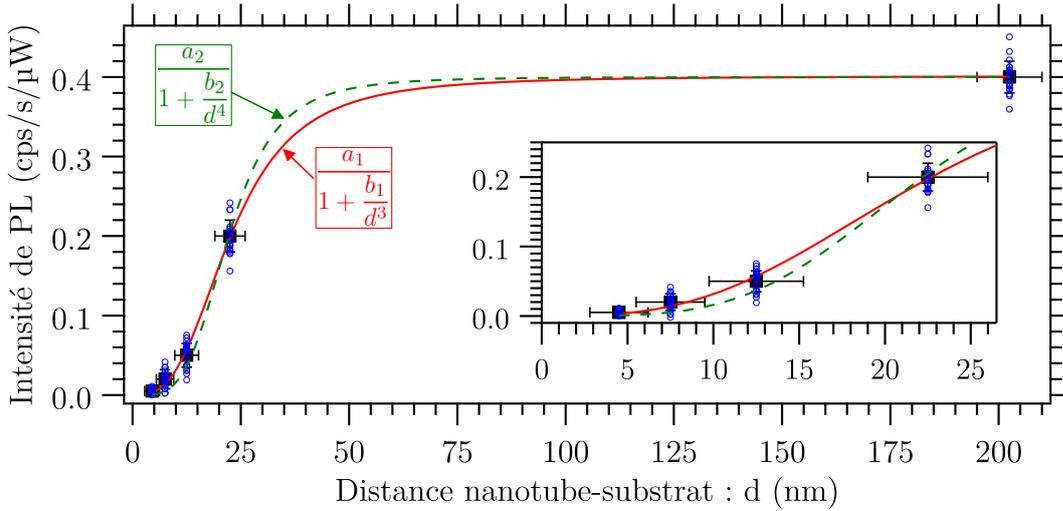


FIGURE 2.22 – Intensité de photoluminescence moyenne en fonction de la distance d’un nanotube à un plan d’or (voir figure 2.21). Les carrés noirs sont les points expérimentaux obtenus via une moyenne réalisée sur 20 spectres de photoluminescence provenant de nanotubes de carbone uniques ; les cercles bleus représentent les données expérimentales utilisées pour calculer la valeur moyenne de l’intensité. La courbe en trait plein rouge est un ajustement selon l’équation (2.51) avec comme paramètres d’ajustement $I_{\text{PL}}(d = +\infty)_1 = 0,40 \pm 0,02 \text{ coups} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{W}^{-1}$ et $b_1 = 12000 \pm 2000 \text{ nm}^3$. La courbe en trait pointillé vert est un ajustement selon l’équation (2.54) avec comme paramètres d’ajustement $I_{\text{PL}}(d = +\infty)_2 = 0,40 \pm 0,02 \text{ coups} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{W}^{-1}$ et $b_2 = (240 \pm 50) \cdot 10^3 \text{ nm}^4$. La fenêtre à droite est un zoom sur la zone où les variations de l’intensité de photoluminescence sont les plus importantes.

$\Gamma_r + \Gamma_{nr}$ s’exprime par (2.37) :

$$I_{\text{PL}} = \alpha\eta\Gamma_a \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (2.45)$$

Avec α une constante et η l’efficacité de collection de l’objectif.

Le taux non radiatif de désexcitation de l’exciton d’un nanotube déposé sur un substrat peut se décomposer en une contribution due au nanotube $\Gamma_{nr,1}$ (désexcitation via un transfert de charge au sein même du nanotube) et une contribution due au substrat $\Gamma_{nr,2}$ (désexcitation via un transfert de charge vers le métal). De sorte que l’on ait (2.45) qui puisse se ré-écrire sous la forme :

$$I_{\text{PL}} = \alpha\eta\Gamma_a \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr,1} + \Gamma_{nr,2}} = \alpha\eta\Gamma_a \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr,1}} \times \frac{1}{1 + \frac{\Gamma_{nr,2}}{\Gamma_r + \Gamma_{nr,1}}} \quad (2.46)$$

En notant d la distance du nanotube de carbone au substrat on peut en déduire

la dépendance du taux de fluorescence avec la distance d . En effet, en se plaçant à taux d'excitation constant : $\Gamma_a \simeq \text{cte}$ et en supposant que le taux de désexcitation non radiatif intrinsèque du nanotube $\Gamma_{nr,1}$ (ainsi que α et η) sont indépendants de la distance au substrat et que le taux radiatif dépend faiblement de la distance au substrat, on a l'intensité de PL qui s'exprime par :

$$I_{\text{PL}}(d) = \frac{\text{cte}}{1 + \frac{\Gamma_{nr,2}}{\Gamma_r + \Gamma_{nr,1}}} \quad (2.47)$$

Avec $\text{cte} = \alpha\eta\Gamma_a \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr,1}}$. Enfin, en introduisant le taux de désexcitation du nanotube isolé, on a $\Gamma_r + \Gamma_{nr,1} = \Gamma^0$ et donc l'intensité de PL s'exprime par :

$$I_{\text{PL}}(d) = \frac{\text{cte}}{1 + \frac{\Gamma_{nr,2}}{\Gamma^0}} \quad (2.48)$$

L'expression du taux non radiatif $\Gamma_{nr,2}$ dû au métal est discutée dans la littérature [301–307]. Ce taux non radiatif peut s'exprimer en fonction de la distance au substrat d selon plusieurs modèles dépendant de l'orientation du dipôle et du type de transfert d'énergie. Pour un dipôle parallèle au substrat, et en tenant compte uniquement de la contribution des ondes évanescentes, il est distingué deux types de transfert d'énergie :

- *Kuhnke et al* [303] expliquent que dans le cas d'un transfert d'énergie entre un dipôle électrique et le métal massif, le taux de désexcitation de l'exciton $\Gamma_{nr,2}$ peut se modéliser selon une loi de puissance de la forme :

$$\frac{\Gamma_{nr,2}}{\Gamma^0} = \frac{b_1}{d^3} \quad (2.49)$$

Avec d la distance de l'émetteur au substrat.

De plus, d'après le livre de *Novotny et Hecht* [305], l'expression du coefficient b_1 peut se mettre sous la forme suivante dans le cas d'un dipôle parallèle au un plan d'or dans le cas des très petites distances $d \ll \lambda_0$:

$$b_1 = \frac{3}{16(k_0)^3} \text{Im} \left\{ \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right\} \quad (2.50)$$

Avec $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ le vecteur d'onde des photons émis, ϵ_m la permittivité diélectrique du métal à la longueur d'onde considérée et ϵ_d la permittivité du milieu diélectrique qui sépare le dipôle du substrat. Dans ce cadre, en utilisant (2.48) (2.49) et (2.50), on remarque que l'on peut mettre $I_{\text{PL}}(d)$ sous la forme suivante :

$$I_{\text{PL}}(d)_1 = \frac{I_{\text{PL}}(d = +\infty)_1}{1 + \frac{b_1}{d^3}} \quad \text{avec} \quad b_1 = \frac{3}{16(k_0)^3} \text{Im} \left\{ \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right\} \quad (2.51)$$

- *Kuhnke et al* [303] expliquent aussi que dans le cas d'un transfert d'énergie entre un dipôle électrique et la surface du métal, le taux de désexcitation de l'exciton $\Gamma_{nr,2}$ peut se modéliser selon une loi de puissance de la forme :

$$\frac{\Gamma_{nr,2}}{\Gamma^0} = \frac{b_2}{d^4} \quad (2.52)$$

Avec d la distance de l'émetteur au substrat.

De plus, d'après l'étude de *Persson et Lang* [301], l'expression du coefficient b_2 peut s'écrire en fonction de la distance caractéristique du phénomène d_2 :

$$b_2 = d_2^4 \quad \text{avec} \quad d_2 = \sqrt[4]{0,525 \frac{c^3 \Phi}{\omega^2 \omega_F k_F}} \quad (2.53)$$

Avec Φ le rendement radiatif du nanotube (de l'ordre de 1 %), $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ la pulsation des photons émis, ω_F la pulsation de Fermi du métal, k_F le vecteur d'onde de Fermi du métal. Dans ce cadre, en utilisant (2.48) (2.52) et (2.53), on remarque que l'on peut mettre $I_{PL}(d)$ sous la forme suivante :

$$I_{PL}(d)_2 = \frac{I_{PL}(d = +\infty)_2}{1 + \frac{b_2}{d^4}} \quad \text{avec} \quad b_2 = 0,525 \frac{c^3 \Phi}{\omega^2 \omega_F k_F} \quad (2.54)$$

En ce qui concerne la PL des nanotubes à proximité d'un substrat d'or, on peut citer les travaux de *Sakashita et al* [300] dans lesquels les auteurs utilisent une expression de la forme (2.53) pour tenir compte du "quenching" par un substrat d'or rugueux.

Les deux expressions (2.51) et (2.54) montrent respectivement que :

- Pour un émetteur très éloigné du substrat : $d \gg \sqrt[3]{b_1}$ (resp $d \gg \sqrt[4]{b_2}$), l'intensité de PL tend vers une valeur constante indépendante de la distance au substrat.
- Pour un émetteur très proche du substrat : $d \ll \sqrt[3]{b_1}$ (resp $d \ll \sqrt[4]{b_2}$), l'intensité de PL décroît en $\sim \frac{I_{PL}(d=+\infty)_1}{b_1} d^3$ (resp $\sim \frac{I_{PL}(d=+\infty)_2}{b_2} d^4$). Dans les deux cas, I_{PL} est fortement atténuée lorsque d devient très petit devant $\sqrt[3]{b_1}$ (resp $\sqrt[4]{b_2}$). De plus, ces expressions font apparaître la distance caractéristique dans le phénomène du "quenching" de la PL (c'est-à-dire la forte augmentation des processus non-radiatifs) ; cette distance caractéristique s'exprime par $d_1 = \sqrt[3]{b_1}$ (resp $d_2 = \sqrt[4]{b_2}$).

Ces variations qualitatives sont donc en accord avec nos observations expérimentales (voir paragraphe précédent et figure 2.22).

Quantitativement, et à nos incertitudes de mesures près, les deux modèles décrivent convenablement les variations de $I_{PL}(d)$ (voir figure 2.22 pour les deux ajustements) ;

l'accord est cependant légèrement meilleur pour l'ajustement selon l'équation (2.51). De plus, nous pouvons comparer les paramètres d'ajustement obtenus figure 2.22 aux deux modèles précédemment introduits :

- Dans le cas de la loi de puissance en d^{-3} , on peut calculer le coefficient $b_{1,\text{théo}}$ d'après l'équation (2.50). En prenant :
 - ▷ une longueur d'onde moyenne d'émission de $\lambda_0 = 2\pi/k_0 = 1300$ nm.
 - ▷ une permittivité diélectrique du polyfluorène de $\epsilon_d = 1,6^2$ [308].
 - ▷ une permittivité complexe pour l'or à 1300 nm de $\epsilon_m = -77,24 + i6,83$ [180].

On obtient alors $b_{1,\text{théo}} = \frac{3}{16(k_0)^3} \text{Im} \left\{ \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right\} \simeq (21,5 \text{ nm})^3 \simeq 10000 \text{ nm}^3$. La valeur obtenue par l'ajustement figure 2.22 était de $b_{1,\text{exp}} = 12000 \pm 2000 \text{ nm}^3$, il y a donc compatibilité entre la valeur expérimentale $b_{1,\text{exp}}$ et théorique $b_{1,\text{théo}}$. De plus, l'ajustement permet d'estimer la distance caractéristique du phénomène de "quenching" par le métal à $d_{1,\text{exp}} = \sqrt[3]{b_{1,\text{exp}}} \simeq 23 \pm 2$ nm ce qui est compatible avec la valeur théorique $d_{1,\text{théo}} = 21,5$ nm.

- Dans le cas de la loi de puissance en d^{-4} , on peut calculer le coefficient $b_{2,\text{théo}}$ d'après l'équation (2.53). En prenant :
 - ▷ un rendement radiatif de 1 %.
 - ▷ une longueur d'onde moyenne d'émission de $\lambda_0 = 2\pi c/\omega = 1300$ nm.
 - ▷ une pulsation de Fermi pour l'or de $\omega_F = 8,4 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ [306].
 - ▷ un vecteur d'onde de Fermi pour l'or de $k_F = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ [306].

On obtient alors $b_{2,\text{théo}} = 0,525 \frac{c^3 \Phi}{\omega^2 \omega_F k_F} \simeq (5,1 \text{ nm})^4 = 670 \text{ nm}^4$. La valeur obtenue par l'ajustement figure 2.22 était de $b_{2,\text{exp}} = (240 \pm 50) \cdot 10^3 \text{ nm}^4$, il n'y a donc pas compatibilité entre valeur expérimentale et valeur théorique; l'ordre de grandeur n'est pas cohérent avec une distance caractéristique du phénomène de "quenching" par la surface du métal qui est de l'ordre de $d_{2,\text{exp}} = \sqrt[4]{b_{2,\text{exp}}} \sim 20$ nm.

Ainsi, c'est l'ajustement selon l'équation (2.51) qui ajuste le mieux nos données; de plus le paramètre d'ajustement b_1 est cohérent avec l'expression (2.50) fournit par *Novotny et Hecht* [305]. Afin d'avoir un accord encore plus quantitatif, il faudrait augmenter la statistique pour diminuer les barres d'erreur. De plus, nous pouvons citer que *Kuhnke et al* [303] utilisent une expression de la forme (2.51) afin de caractériser le "quenching" de l'émission de fullerène par un plan d'or; ceci laisse penser que dans le cas de l'or, c'est bien l'atténuation dû à un transfert d'énergie entre un dipôle électrique et le métal massif qui est responsable du "quenching".

Finalement, cette étude nous a permis de mettre en évidence le "quenching" de la PL des nanotubes de carbone par le substrat d'or lorsque la distance nanotube-plan d'or devient inférieure à 50 nm. Cette étude était cruciale avant d'essayer d'obtenir de l'exaltation de la PL puisqu'elle permet de caractériser pour quelles distances nanotube-plan d'or, la dynamique d'émission est fortement impactée par les processus non radiatifs dus au substrat. Cependant, nous allons voir dans la

section suivante (2.4.2.2) que cette étude devait être complétée par la mesure de l'exaltation de la PL par des antennes plasmoniques en fonction de la distance nanotube-plan d'or ; cette mesure n'a hélas pas été possible.

2.4.2.2 Facteur d'exaltation en fonction de la distance nanotube-substrat d'or

L'étude présentée en section 2.4.2.1 aurait dû être complétée par la mesure du facteur d'exaltation $EF = I_{PL}/I_{PL}^0$ (voir section 2.4.1.3 pour la définition théorique de ce facteur) d'une antenne de type *patch* en fonction de la distance nanotube-substrat. Nous précisons ci-dessous le principe de la mesure et le travail tenté pour obtenir cette mesure qui n'a finalement pas pu être réalisée ; puis nous présenterons une étude se rapprochant de celle que nous souhaitions réaliser.

Principe de la mesure

Dans le but de réaliser cette mesure, nous sommes partis des échantillons décrits figure 2.11 (a) grâce auxquels nous avons caractérisé l'intensité de PL en fonction de la distance nanotube-plan d'or (voir section 2.4.2.1) ; nous avons déposé sur chacun des cinq échantillons des nano-triangles d'argent résonants à 1280 nm (dont les propriétés de diffusion ont été discutées chapitre 1 section 1.3.2) afin de créer les échantillons décrits figure 2.11 (b). Ceci permet de réaliser des antennes de type *patch* avec comme émetteur les nanotubes de carbone.

Nous avons alors essayé de mesurer un facteur d'exaltation moyen pour chacun des cinq échantillons. En effet de même qu'il avait été nécessaire de définir une intensité de PL moyenne pour chacun des cinq échantillons en réalisant 20 mesures par échantillon (voir section 2.4.2.1) il est nécessaire de réaliser un grand nombre de mesure de EF pour chaque échantillon afin de moyennner les paramètres que nous ne contrôlons pas. Or le nombre de paramètres non contrôlables qui influent sur le facteur d'exaltation sont nombreux, par exemple nous pouvons citer :

- les mêmes paramètres que ceux déjà cités en section précédente 2.4.2.1 (page 139).
- l'orientation du nano-triangle dans l'espace.
- les résonances plasmoniques des nano-triangles qui diffèrent d'un nano-triangle à l'autre (voir chapitre 1 section 1.3.2).
- le nombre de nano-triangles d'argents constituant la cavité plasmonique. Idéalement nous souhaiterions avoir un unique nano-triangle couplé avec un unique nanotube mais le caractère aléatoire des dépôts de nanotubes et de nano-triangles diminue le nombre d'occurrence.

Ainsi, de par ce manque de contrôle sur les paramètres influençant l'exaltation, la dispersion des mesures était telle que nous ne pouvons proposer une courbe donnant l'évolution du facteur d'exaltation EF en fonction de d (distance substrat-nanotube). Nous avons cependant bien mesuré de l'exaltation de la PL sur ces échantillons, nous présentons ces résultats ponctuels section 2.4.3.1.

Une mesure issue de la littérature

Bien que la mesure décrite au paragraphe précédent ne fut pas réalisable pendant ma thèse, nous pouvons citer une étude qui se rapproche de celle que nous souhaitons réaliser et qui apporte beaucoup d'information quant à l'exaltation de la PL par des antennes plasmoniques.

Sakashita et al [300] ont rapporté en 2010 l'exaltation de la PL de nanotubes de carbone uniques via un film d'or rugueux. Dans cette étude l'excitation est réalisé aux alentours de $\lambda_{\text{exc}} \sim 600$ nm et les nanotubes émettent dans le proche infrarouge. Les auteurs ont mesuré une intensité de PL jusqu'à 3 fois supérieure à celle d'un nanotube unique déposé sur un substrat de silice. La différence fondamentale entre leur étude et la nôtre est due au fait qu'ils utilisent un film d'or rugueux (contre un film d'or plan pour nous) ; les auteurs expliquent ainsi que chaque aspérité forme une cavité plasmonique dont les paramètres géométriques caractérisent sa résonance. En mesurant l'absorbance de leur système ils évaluent que la résonance plasmonique des cavités est située dans le visible aux alentours de 600 nm.

Dans cette étude, *Sakashita et al* modifient la distance nanotube-substrat d'or rugueux grâce à des épaisseurs variables de PMMA. Afin d'obtenir un facteur d'exaltation moyen, ils réalisent pour chacun de leurs 10 échantillons, la mesure de 100 intensités de PL de nanotubes uniques (soit un total de 1000 mesures). Quelques résultats de leur étude sont présentés figure 2.23.

On remarque que les histogrammes figure 2.23 (a), (b), (c) sont caractérisés par une forte dispersion ; les auteurs expliquent cette dispersion par (i) l'orientation du nanotube sur le substrat qui n'est pas contrôlée (dans cette étude, l'excitation est réalisée par un laser polarisé ce qui accentue l'influence de l'orientation du nanotube) ainsi que par (ii) des variations de longueur des nanotubes lors du processus de synthèse. Décrivons ces histogrammes :

- L'histogramme (a) correspondant à un substrat de silice, sert de référence pour l'intensité de PL, l'intensité moyenne de cet histogramme définit ainsi la valeur I_{PL}^0 .
- L'histogramme (b) correspondant à un dépôt sur un substrat d'or plan montre qu'il y a une forte atténuation de l'intensité de PL (ce que nous avons mis en évidence en section 2.4.2.1).
- L'histogramme (c) est d'un intérêt particulier puisqu'il montre une augmentation de l'intensité moyenne de PL pour un nanotube situé à 15 nm d'un substrat rugueux (par rapport au substrat de silice). La valeur moyenne $I_{\text{PL}}(d = 15 \text{ nm})$ de cet histogramme est 3 fois supérieure à la valeur moyenne I_{PL}^0 sur substrat de silice ; ceci constitue donc un facteur d'exaltation moyen de 3. Les auteurs font remarquer qu'un facteur d'exaltation maximum de 10 a été atteint (correspondant probablement à la valeur maximale de l'his-

togramme (c) divisée par la valeur moyenne sur substrat de silice I_{PL}^0). La dispersion de cet histogramme met bien en valeur la nécessité de réaliser un grand nombre de mesures afin d'obtenir une valeur moyenne $I_{\text{PL}}(d)$ pour un écart nanotube-substrat fixé. Notre système de type antenne *patch* décrit auparavant présente certainement une dispersion au moins aussi importante puisque de nombreux paramètres autres que l'orientation du nanotube et la longueur du tube ne sont pas contrôlables (l'orientation du nano-triangle dans l'espace et le nombre de nanotriangle constituant la cavité plasmonique par exemples).

On remarque sur la figure 2.23 (d) que pour un distance nanotube-substrat $d = 15$ nm, l'exaltation moyenne est maximale lorsque le laser exciteur est résonnant avec la cavité plasmonique (c'est-à-dire lorsque $\lambda_{\text{exc}} \simeq \lambda_{\text{res}}$ avec λ_{exc} la longueur d'onde d'excitation et λ_{res} la longueur d'onde de la résonance plasmonique). *Sakashita et al* expliquent que c'est cet accord entre le laser exciteur et la résonance plasmonique qui permet d'obtenir une exaltation de la PL grâce à une augmentation locale du champ électrique due à la résonance plasmonique. Nous rediscuterons de ce point en section 2.4.3.1 au regard d'autres études. Les auteurs expliquent que pour le substrat d'or plan cette résonance plasmonique n'existe pas, et donc qu'il n'y a pas augmentation locale du champ électrique.

Enfin sur la figure 2.23 (e) apparait le fait que l'exaltation est maximale pour une distance nanotube-plan d'or de 15 nm. Pour les distances trop faibles, malgré l'augmentation locale du champ électrique, le "quenching" (transfert d'énergie non radiatif) discuté section 2.4.2.1 par le métal domine et il n'y a pas d'exaltation de la PL. A contrario, pour les distances trop grandes, il n'y a certes plus de "quenching" dû à la proximité du métal mais il n'y a aussi plus d'augmentation locale du champ électrique à proximité des nanotubes puisque ceux-ci sont situés trop loin du plan d'or. *Sakashita et al* expliquent ainsi que l'exaltation de la PL par un plan métallique rugueux consiste en une compétition entre l'augmentation locale du champ électrique via la résonance plasmonique et le "quenching" par le substrat métallique.

De ces travaux nous pouvons tirer un enseignement important pour notre géométrie (voir figure 2.11 (b)) : il y a probablement un espacement optimal entre substrat et nanotube qui permet d'obtenir les meilleurs facteurs d'exaltation. Cet espacement optimal n'est pas déterminé pour notre géométrie, il serait intéressant de le déterminer comme nous y reviendrons dans la section 2.4.4.

Par ailleurs on peut noter que l'espacement optimal semble dépendre de plusieurs paramètres comme la nature du diélectrique qui sépare les nanotubes du plan d'or ou bien le type de polymère qui sépare le plan d'or. Par exemple dans les travaux de *Hong et al* [309] étudiant l'exaltation de la PL de nanotubes de carbone uniques en fonction de leur distance à un plan d'or rugueux, les nanotubes de carbone sont

enrobés du surfactant PEGylated phospholipid (DSPE-mPEG) formant une couche isolante de 3 nm. Ainsi lorsqu'ils sont déposés directement sur le substrat d'or, la distance les séparant du métal est $d = 3$ nm ; l'exaltation de la photoluminescence est alors maximale et vaut environ 8 (par rapport à un nanotube déposé sur de la silice). D'autres espacements sont étudiés ($d = 5, 8$ et 13 nm par exemple), mais présentent tous des exaltations plus faibles.

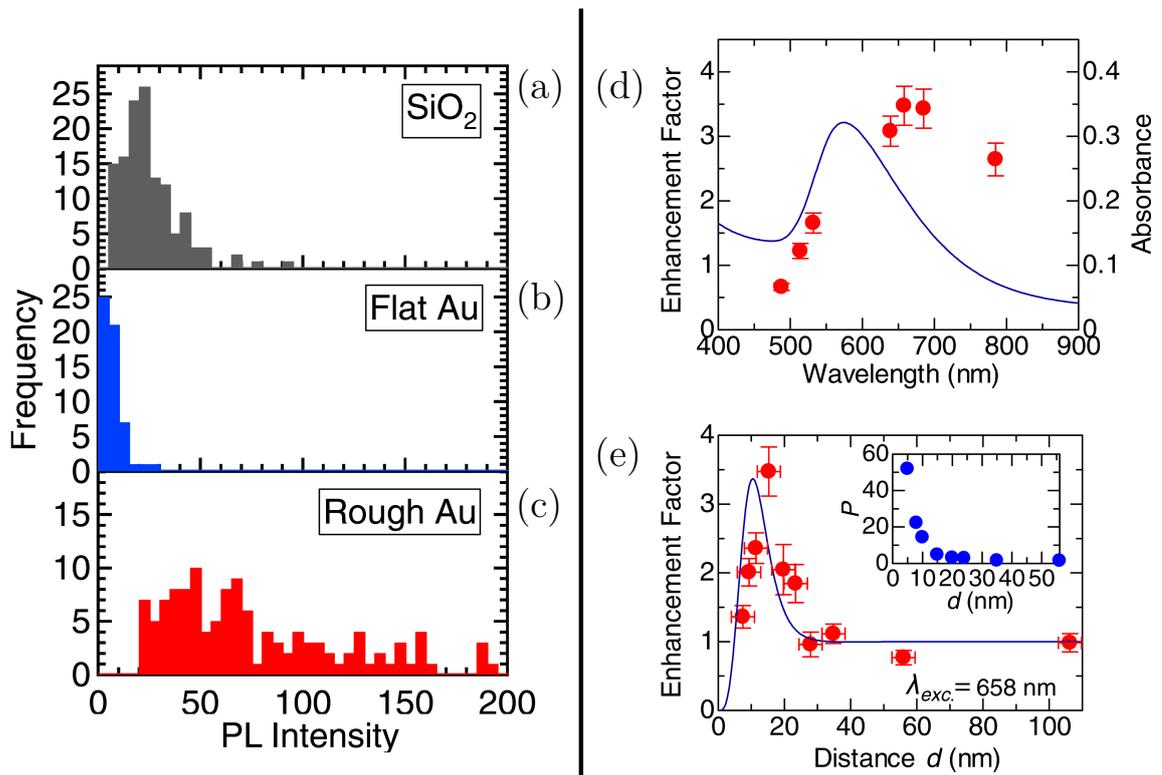


FIGURE 2.23 – (a)-(c) Histogrammes de l'intensité de PL de 100 nanotubes uniques sur un substrat de silice, un substrat d'or plat, un substrat d'or rugueux (pour le substrat d'or rugueux, l'épaisseur de PMMA est de 15 nm). (d) La ligne bleue est le spectre d'absorption du substrat d'or rugueux avec une épaisseur de PMMA de 15 nm ; les disques rouges représentent le facteur d'exaltation pour différentes longueurs d'onde d'excitation (et dans le cas d'une épaisseur de PMMA de 15 nm). (e) Les disques rouges représentent le facteur d'exaltation en fonction de la distance nanotube-substrat pour une excitation à $\lambda_{exc} = 658$ nm, la ligne bleue est un ajustement selon un modèle discuté par *Sakashita et al* [300]. Le cadre représente l'exaltation du champ électrique due à la résonance plasmonique (voir [300]). D'après [300].

2.4.3 Résultats expérimentaux : exaltation de la photoluminescence et hot-spots

Nous présentons dans cette section les résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons tels que ceux présentés figure 2.11 (b). On rappelle que les échantillons sont constitués de : (1) un substrat en or, (2) une épaisseur variable d'une résine diélectrique, (3) des nanotubes de carbone déposés par enduction centrifuge et (4) des nanoparticules métalliques déposées par la technique de la goutte déplacée (voir chapitre 1 section 1.2.2). Nous présentons d'abord l'exaltation de la photoluminescence d'un nanotube de carbone unique (2.4.3.1). Nous discutons ensuite de la mise en évidence de points chauds (que l'on nommera "hot-spot" dans la suite) dans la répartition spatiale de la photoluminescence (2.4.3.2).

2.4.3.1 Exaltation de la photoluminescence

2.4.3.1.a Nanoparticules résonantes avec l'excitation ou avec l'émission ?

Exalter la PL d'un unique émetteur fluorescent via des nanoparticules métalliques est un enjeu de recherche actuel comme l'en attestent les nombreuses publications récentes à ce sujet [289, 310–317]. Pour ce qui nous concerne, les études suivantes sont d'un intérêt particulier car elle s'approche de notre géométrie d'antenne *patch* :

- *Rose et al* en Juillet 2014 [293] dans une étude expérimentale et numérique présente l'exaltation de la PL d'un ensemble de fluorophores (émettant dans le visible : $\lambda_{\text{emi}} \simeq 665$ nm) en créant une cavité plasmonique similaire à la nôtre (la différence étant que le substrat est en argent et que les nanoparticules sont des nano-cubes en argent). L'excitation est réalisée par un laser He-Ne pulsé $\lambda_{\text{exc}} = 633$ nm et les nano-cubes d'argent sont résonants avec l'excitation (c'est-à-dire que $\lambda_{\text{res}} \sim \lambda_{\text{exc}}$). L'étude annonce un facteur d'exaltation atteignant les $EF \sim 30000$ et un facteur de Purcell de $F_p \simeq 74$.
- 3 mois plus tard en Octobre 2014 la même équipe [280] publie une autre étude expérimentale et numérique à propos de l'exaltation de la PL d'un ensemble de molécules de colorant (émettant dans le visible : $\lambda_{\text{emi}} \simeq 650$ nm) via une cavité plasmonique (substrat en or et nano-cubes en argent). L'excitation est réalisée par un laser Nd :YAG doublé en fréquence pulsé $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm et les nano-cubes d'argent sont résonants avec l'émission (c'est-à-dire que $\lambda_{\text{res}} \sim \lambda_{\text{emi}}$). L'étude annonce un facteur d'exaltation de "seulement" $EF \sim 50 - 100$ pour un facteur de Purcell de $F_p > 1000$.

Ces études semblent donc indiquer que pour notre géométrie de type antenne *patch*, utiliser des nanoparticules résonantes avec l'excitation favorisent des facteurs d'exaltation élevés alors qu'utiliser des nanoparticules résonantes avec l'émission favorisent des facteurs de Purcell élevés. Cependant les facteurs d'exaltation sont à relativiser ;

en effet la référence choisie n'est pas celle d'un émetteur placé dans le vide comme nous l'avons défini en 2.4.1.3 mais plutôt celle d'un émetteur placé en dehors de la cavité plasmonique (en jouant sur cette ambiguïté quant à la référence, on peut ainsi obtenir artificiellement des facteurs d'exaltation très élevés). Nous précisons ce point dans la section suivante 2.4.3.1.b.

2.4.3.1.b Nos résultats

Afin d'obtenir une exaltation de la PL des nanotubes de carbone nous avons repris les cinq échantillons dont la PL avait été caractérisée figure 2.22 et pour lesquels la distance moyenne entre les nanotubes et le substrat était différente (section 2.4.2); nous y avons déposé des nano-triangles d'argent résonants à 1280 nm. Ces nano-triangles sont ainsi résonants avec l'émission des nanotubes de carbone dans le proche IR : $\lambda_{\text{res}} \sim \lambda_{\text{emi}}$. Le choix de déposer ces nano-triangles n'est pas anodin puisque c'est sur ces nanoparticules que les meilleurs résultats expérimentaux avaient été obtenus dans l'étude des propriétés de diffusion de nanoparticules (voir chapitre 1 section 1.3.2). En particulier nous sommes capables d'étudier des nanoparticules uniques.

Afin de mesurer le facteur d'exaltation d'un nanotube unique, nous travaillons à puissance d'excitation constante et très faible devant la puissance de saturation. Le facteur d'exaltation tel que défini en section 2.4.1.3 qui a pour référence l'émetteur placé dans le vide n'est pas pratique à mettre en œuvre; en fonction de la référence choisie on peut proposer d'autres expressions du facteur d'exaltation :

- La référence peut être celle de l'émetteur placé à la distance d du substrat avant le dépôt de nanoparticules métalliques; on a alors le facteur d'exaltation EF_1 qui s'exprime par :

$$EF_1(d) = \frac{I_{\text{PL}}^{\text{avec NP}}(d)}{I_{\text{PL}}^{\text{sans NP}}(d)} \quad (2.55)$$

Où NP = nanoparticule.

- La référence peut être celle de l'émetteur placé à très grande distance d du substrat de sorte qu'il n'y ait pas de taux non radiatif dû au substrat : $\Gamma_{nr,2} \ll \Gamma_{nr,1}$. Pour nous, ceci correspond à l'échantillon présentant un espacement de $d = 202,5$ nm entre nanotube et substrat (voir section 2.4.2) et avant le dépôt de nanoparticules métalliques. On a alors le facteur d'exaltation EF_2 qui s'exprime par :

$$EF_2(d) = \frac{I_{\text{PL}}^{\text{avec NP}}(d)}{I_{\text{PL}}^{\text{sans NP}}(d = +\infty)} \quad (2.56)$$

Où NP = nanoparticule.

À notre sens la première définition EF_1 n'est pas très pertinente puisqu'elle permet d'obtenir des facteurs d'exaltations artificiellement élevés en jouant sur la référence. En effet d'après la section 2.4.2 nous avons vu que la PL est fortement atténuée pour

les distances inférieures à la dizaine de nanomètres ; dès lors si la référence est atténuée d'un facteur 10 par rapport au cas de la référence avec $d = 202,5$ nm, obtenir une exaltation de $EF_1 = 10$ par rapport à cette référence n'est pas très pertinent puisqu'il suffirait de placer le nanotube à une distance plus élevée pour obtenir la même intensité de PL sans même utiliser de nanoparticules. Par exemple obtenir une exaltation de $EF_1(4,5 \text{ nm}) = 100$ reviendrait à obtenir un facteur d'exaltation de $EF_2(4,5 \text{ nm}) \simeq 1$ puisque l'on a :

$$EF_2 = EF_1 \times \frac{I_{\text{PL}}^{\text{sans NP}}(d)}{I_{\text{PL}}^{\text{sans NP}}(d = +\infty)} \quad (2.57)$$

Et que l'on a $\frac{I_{\text{PL}}^{\text{sans NP}}(d)}{I_{\text{PL}}^{\text{sans NP}}(d = +\infty)} \simeq \frac{1}{100}$ pour $d = 4,5$ nm (section 2.4.2 figure 2.22). Nous décidons donc d'utiliser seulement la deuxième définition EF_2 qui prend pour référence $I_{\text{PL}}^{\text{sans NP}}(d = +\infty)$; cette référence ne dépendant pas de la distance d nous semble plus pertinente et honnête.

Un des objectifs de cette étude sur l'exaltation était de quantifier l'influence de la distance substrat-nanotube, c'est-à-dire que l'on souhaitait tracer EF_2 en fonction de la distance d . Cependant une telle étude s'est avéré irréalisable pour plusieurs raisons :

- Nous n'avions pas la capacité de retrouver les mêmes nanotubes que ceux étudiés avant le dépôt de nanoparticules métalliques ; de plus, même si nous en avons été capables, l'exaltation de la PL dépend d'un grand nombre de paramètres que nous ne contrôlons pas (voir ci-dessous). Ainsi pour obtenir un facteur d'exaltation moyen pour un échantillon il nous fallait mesurer pour chacun des cinq échantillons un grand nombre de nanotubes afin d'évaluer une intensité de PL après le dépôt de nanoparticules et ainsi obtenir une moyenne de $I_{\text{PL}}^{\text{avec NP}}(d)$ puis $EF_2(d)$. L'exaltation pouvant dépendre de l'orientation de la nanoparticule, de l'orientation du nanotube, de la distance nanotube-substrat, de la distance nanotube-nanoparticule, de la longueur d'onde de résonance de la nanoparticule, du nombre de nanoparticules, (etc) on peut imaginer qu'il faudrait au minimum une centaine de mesures afin de pouvoir être quantitatif. À titre d'exemple, dans l'étude de *Sakashita et al* [300] (déjà évoqué en section 2.4.2.2), la valeur de l'exaltation est obtenue après avoir mesuré la PL de 100 nanotubes de carbone uniques ; ainsi sachant que dans leur système il n'y a pas de dépôt de nanoparticules on peut imaginer que pour obtenir une valeur similaire de facteur d'exaltation dans notre cas il faudrait au moins autant de mesures.
- De plus, on rappelle que les nanotubes et les nanoparticules de par leurs méthodes de dépôts (section 2.2.2) sont tout deux distribués aléatoirement. De plus, les densités de nanotubes et de nanoparticules sont telles que l'on puisse étudier des nanotubes uniques et des petits nombres d'antennes (en pratique pour les nanoparticules, une densité convenable est de 10 nanoparticules dans un carré de $50 \mu\text{m}$ de côté). Ainsi, ces distributions aléatoires à

faibles densités font qu'il n'est pas aisé de trouver un nanotube de carbone unique couplé à un unique nano-triangle afin de mesurer une exaltation de la PL. Ainsi, obtenir une centaine de spectres de PL pour chacun des cinq échantillons était irréalisable avec notre dispositif.

- Enfin, il s'est avéré que pour des puissances d'excitations raisonnables (très inférieures à la saturation) il y avait une "destruction" du signal de PL sur une durée assez courte de l'ordre de la minute. Cela est probablement dû à un échauffement local de la nanoparticule dû à une forte exaltation du champ électromagnétique [318–322], cet échauffement peut entraîner un décalage de la résonance plasmonique ce qui fait perdre l'exaltation.

Finalement, de par le système actuel de mesure et le contrôle dont nous disposons dans la réalisation de la cavité plasmonique, obtenir EF_2 en fonction de la distance d n'a pas été possible. Cela aurait pourtant eu un intérêt particulier puisque d'après l'étude présentée section 2.4.2.2 nous pouvons imaginer que l'exaltation caractérisée par $EF_2(d)$ passe par un maximum pour une certaine distance d . La valeur optimale de d n'a rien d'évident et semble dépendre fortement du système étudiée (voir section 2.4.2.2) ; l'ordre de grandeur semble cependant être la dizaine de nanomètres [300, 309].

À défaut d'une courbe $EF_2(d)$, nous présentons figure 2.24 l'une des meilleures (et l'une des rares) exaltations obtenues pour l'échantillon caractérisé par $d = 22,5$ nm. On remarque que l'intensité de PL dans la cavité plasmonique est fortement augmentée par rapport au cas du nanotube placé à très grande distance du substrat ($d = 202,5$ nm). Le facteur d'exaltation est évalué à $EF_2 \simeq 50 \pm 5$. Malgré nos efforts nous n'avons que très rarement obtenu de telles exaltations et surtout de telles exaltations se révèlent rapidement dégradées au cours du temps (même en baissant fortement la puissance du laser excitateur).

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que nous sommes arrivés à mesurer l'exaltation de la PL de quelques nanotubes de carbone grâce à une structure de type antenne *patch*. Les antennes plasmoniques semblent donc être une bonne méthode pour améliorer la PL des nanotubes de carbone même si des problématiques (comme celle de l'échauffement local d'une nanoparticule) restent à étudier afin d'obtenir une exaltation stable dans le temps.

Enfin, on peut tout de même dire que les résultats obtenus sur l'exaltation de la PL des nanotubes de carbone ont été en deçà de nos espérances. Cela est dû à la complexité du système dans son ensemble (nous manquons trop de contrôle sur les nombreux paramètres caractérisant le système) qui de par nos techniques actuelles nous a empêché d'être plus quantitatif.

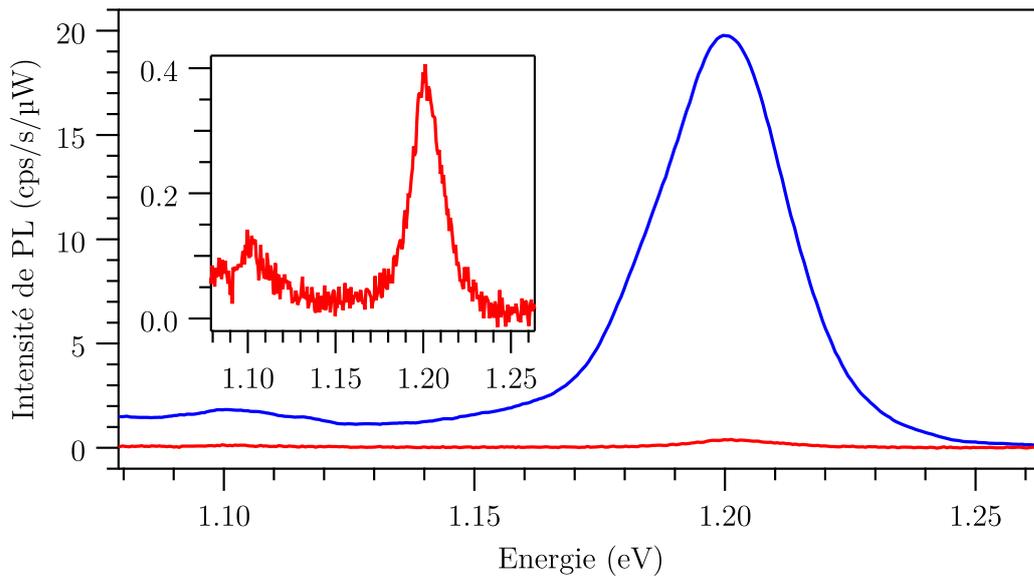


FIGURE 2.24 – En rouge : spectre de photoluminescence d'un nanotube de carbone unique déposé à une distance $d = 202,5$ nm d'un substrat en or. En bleu : spectre de photoluminescence exalté d'un autre nanotube de carbone dans une cavité plasmonique constituée d'un substrat d'or, d'une résine isolante d'épaisseur 20 nm, d'un nanotube de carbone et d'un nano-triangle d'argent. Dans le cadre est représenté un zoom sur le spectre rouge du graphique principal.

2.4.3.2 Points chauds électromagnétiques : "Hot-spot"

Nous avons aussi essayé d'observer de l'exaltation en changeant les nanoparticules utilisées ; ainsi nous avons réalisé un autre échantillon constitué dans l'ordre par : (1) un substrat en or, (2) une couche de résine isolante de 5 nm d'épaisseur, (3) une couche de nanotubes de 5 nm d'épaisseur et (4) une couche de nano-bâtonnets d'or résonants à 1200 nm. Ces nano-bâtonnets sont donc résonants avec l'émission des nanotubes dans le proche infrarouge : $\lambda_{\text{res}} \sim \lambda_{\text{emi}}$. Là encore le choix n'est pas anodin puisque nous avons étudié longuement les propriétés de diffusion de ces nanoparticules (voir chapitre 1 section 1.3.1). Bien que nous n'ayons pas été capables d'étudier des nanoparticules uniques, nous avons tout de même observé des résonances plasmoniques dans le spectre de diffusion. Lors de toute l'étude on se place à température ambiante et l'excitation est réalisée par un laser He-Ne à 633 nm polarisé rectilignement.

Nous commençons par présenter des spectres de PL associés à des cartes de PL avant le dépôt des nano-bâtonnets d'or (section 2.4.3.2.a). Une carte de PL consiste en la représentation de l'intensité de PL en différents points de l'échantillon

(voir figure 2.25 (b) pour un exemple d'une telle carte). Ces cartes nous permettent d'évaluer la densité de nanotubes de l'échantillon avant le dépôt des antennes plasmoniques.

Ensuite nous présentons des spectres de PL associés à des cartes de PL après le dépôt des nano-bâtonnets d'or (section 2.4.3.2.b); nous présentons aussi des cartes de réflectivité. Une carte de réflectivité consiste en la représentation de l'intensité du laser excitateur réfléchi sur l'échantillon en différents points de l'échantillon (voir figure 2.27 (b) pour un exemple d'une telle carte). Cette section 2.4.3.2.b nous permet de mettre en évidence : (i) une correspondance entre carte de PL et carte de réflectivité qui signifie que l'exaltation est due aux nano-bâtonnets et (ii) la présence de points chauds électromagnétiques dus aux nano-bâtonnets.

2.4.3.2.a Échantillons avant le dépôt d'antennes plasmoniques

Afin d'estimer la densité de nanotubes photoluminescents lors d'une excitation par un laser He-Ne dans nos échantillons, nous avons réalisé des cartes de PL à une échelle sub-micrométrique. Ces cartes de PL sont obtenues grâce à un programme LabView qui permet d'automatiser le miroir pivotant ("steering mirror") (voir [244] pour plus de détails); en chaque pixel d'une carte de PL est associée l'intensité intégrée entre deux longueurs d'onde choisies par l'utilisateur.

Dans cette section, les échantillons utilisés sont constitués dans l'ordre par : (1) un substrat en or, (2) une couche de PFO de 5 nm d'épaisseur, (3) une couche de nanotubes dans le PFO de 5 nm d'épaisseur (voir figure 2.25 (a)); il n'y a donc pas d'antennes plasmoniques déposées.

Une carte de PL typique associée à ces échantillons est présentée figure 2.25 (b) pour une intensité intégrée entre 950 et 1450 nm. On remarque sur cette carte qu'il est possible de parcourir l'échantillon avec un pas de la taille du spot laser (il est même possible de faire des pas plus petits puisque le miroir pivotant permet de réaliser des pas de quelques nanomètres seulement). On remarque aussi des variations spatiales d'intensités sur des distances de l'ordre de 500 nm ce qui est une première indication de la densité en nanotubes de carbone photoluminescents.

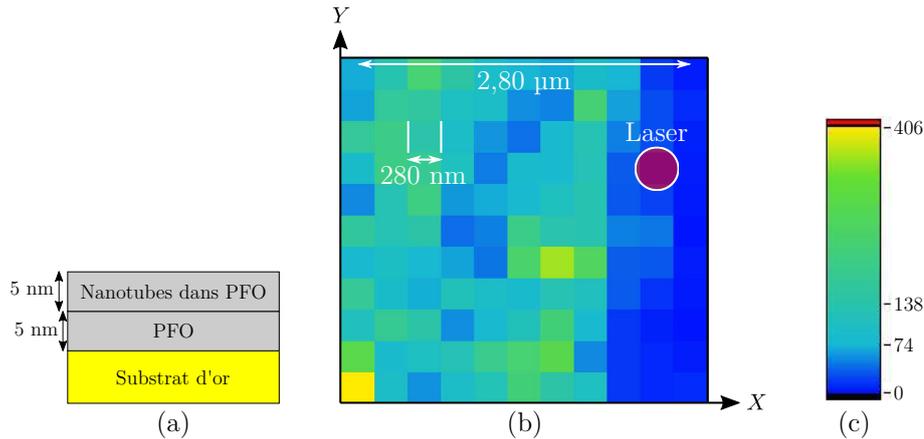


FIGURE 2.25 – (a) Schéma de l'échantillon. (b) Carte de PL; en chaque pixel, l'intensité affichée correspond à l'intensité du spectre de PL intégrée entre 950 et 1450 nm. La taille caractéristique du spot laser est indiquée, les échelles en X et en Y sont identiques. De plus en chaque pixel est associé un spectre de PL. L'échantillon est parcouru ligne par ligne de gauche à droite et de bas en haut. (c) Échelle de couleur pour la carte de PL tracée en (b).

Un intérêt d'une telle carte est d'évaluer la densité en nanotubes de carbone qui émettent de la lumière lors d'une excitation par un laser He-Ne. Pour cela, nous avons représenté figure 2.26 (a) la même carte de PL que figure 2.25 ainsi que les spectres associés en différents points figure 2.26 (b), (c) et (d). Une telle étude permet d'avoir accès aux variations spatiales du spectre de PL et ainsi de déterminer un ordre de grandeur de la densité en nanotubes de carbone. On remarque que les variations spatiales du spectre de PL ont lieu sur des distances caractéristiques de l'ordre de 500 nm. En réalisant d'autres cartes de PL en diverses zones de l'échantillon, nous pouvons ainsi déterminer l'ordre de grandeur de la densité de nanotubes de carbone. Pour cet échantillon, cette densité est de l'ordre de 1 à 3 nanotubes de carbone par carré de 500 nm de côté. Cette densité nous convenait puisqu'elle permet d'étudier des ensembles de nanotubes de carbone mais aussi des nanotubes de carbone uniques. Cet échantillon étant caractérisé, nous avons ensuite déposé des nano-bâtonnets d'or résonants à 1200 nm afin d'observer de l'exaltation de la PL. Nous présentons les résultats obtenus dans la section suivante.

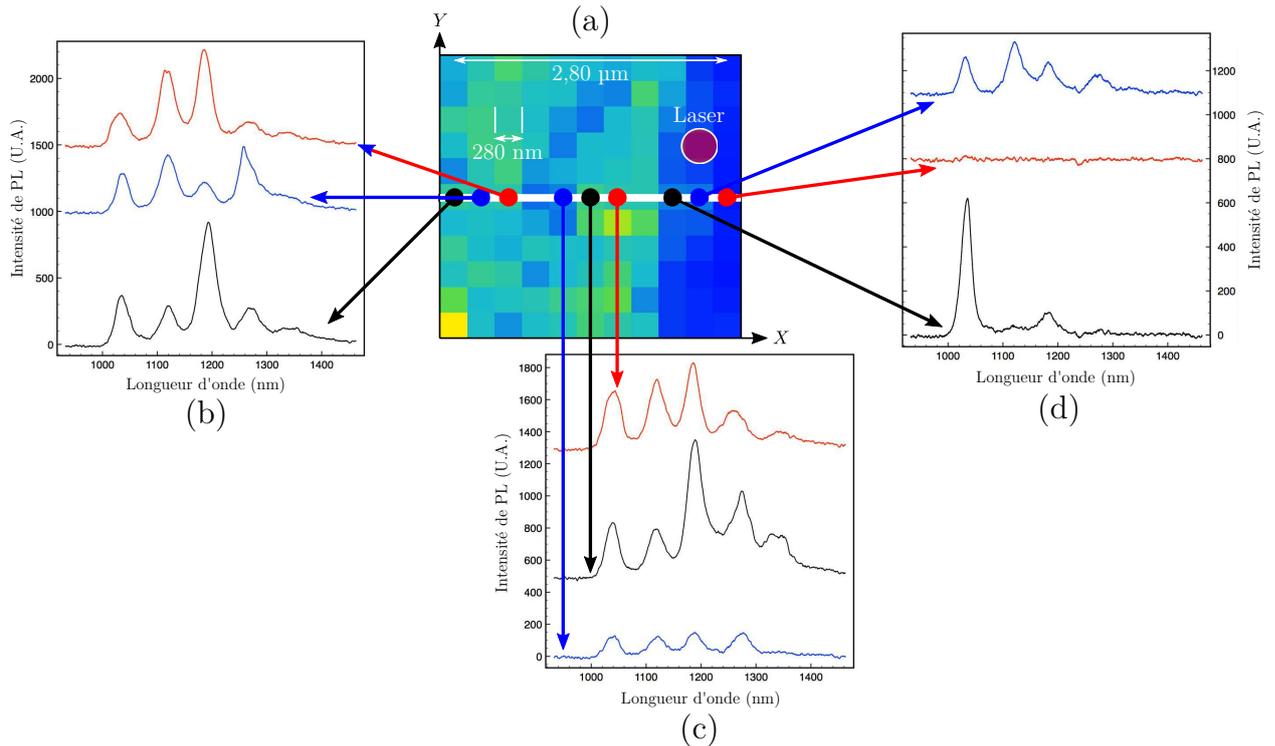


FIGURE 2.26 – (a) Carte de PL déjà présentée figure 2.25. (b), (c), (d) Spectres de PL provenant de divers pixels de la carte de PL ; les pixels sont indiqués sur la carte de PL par des disques de la même couleur que le spectre correspondant.

2.4.3.2.b Échantillons après le dépôt d'antennes plasmoniques

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, nous ne sommes pas capables de déposer des nano-bâtonnets uniques. Nous allons donc étudier ici une antenne de type antenne *patch* constituée dans l'ordre par : (1) un substrat en or, (2) une couche de PFO de 5 nm d'épaisseur, (3) une couche de nanotubes de 5 nm d'épaisseur et (4) un ensemble de nano-bâtonnets d'or résonants à 1200 nm (voir figure 2.27 (a)). Afin de caractériser l'amas de nano-bâtonnets, nous disposons de deux outils :

- Les mesures de spectre de diffusion comme celles présentées chapitre 1 section 1.3.1.
- Des mesures de réflectivité. Ces mesures consistent à comparer l'intensité du spot laser sur l'échantillon à l'intensité qu'a le spot laser sur un miroir plan (pour une puissance d'excitation fixée). Pour déterminer ces intensités, nous utilisons la caméra CCD-visible qui donne une image en champ large du spot laser sur l'échantillon. Lorsque le laser est focalisé hors d'un amas d'antennes, la réflexion du laser est spéculaire et donc le spot laser apparaît à symétrie circulaire et a une intensité maximale ; tandis que lorsque le laser est focalisé

sur un amas d'antenne, la réflexion du laser est diffuse et donc le spot laser apparaît déformé et a une intensité minimale. Cela nous permet d'estimer la taille de l'amas de nano-bâtonnets ainsi que de localiser cet amas.

Nous nous intéressons ici à la corrélation entre cartes de PL et cartes de réflectivité. La figure 2.27 représente les cartes de réflectivité et de PL sur un amas d'antennes. On observe une correspondance entre les cartes de réflectivité et de luminescence. En effet, lorsque le signal de PL est maximum (car exalté par les antennes), la réflectivité est minimale (signe de la présence de l'amas d'antennes); tandis que lorsque le signal de PL est minimum (car non exalté par les antennes), la réflectivité est maximale (signe de la non présence de l'amas d'antennes). Cela montre que l'exaltation de la PL est effectivement due aux nano-bâtonnets d'or. De plus nous pouvons estimer le facteur d'exaltation de la PL à environ 3 sur toute la zone où l'amas est présent.

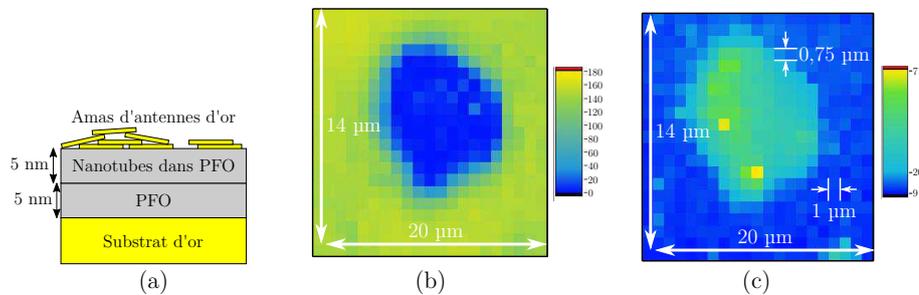


FIGURE 2.27 – (a) Schéma de l'échantillon. (b) Carte de réflectivité et échelle de couleur. (c) Carte de luminescence (intensité intégrée entre 950 et 1450 nm) et échelle de couleur.

De plus, sur la carte de PL figure 2.27 (c), nous pouvons remarquer la présence de deux pixels dont l'intensité est bien plus intense que les autres (exaltation de la PL d'un facteur 20 typiquement). Sur la figure 2.28, sont représentés les spectres associés à ces deux pixels. On remarque que les antennes plasmoniques modifient le spectre de PL de ces nanotubes par rapport à ceux présentés section 2.3; en particulier les raies d'émissions sont plus fines que celles mesurées sur ensemble de nanotubes ou sur nanotube individuel (voir ci-dessous pour une comparaison quantitative); de plus ces raies d'émission présentent parfois deux composantes spectrales ce qui n'était jamais le cas lors de l'étude de la PL des nanotubes de carbone sans antennes plasmoniques (voir section 2.3). Enfin, ces pixels présentant une exaltation plus importante que les autres sont très localisés spatialement; nous allons voir ci-dessous que cette localisation est caractérisée par des distances de l'ordre de la centaine de nanomètres.

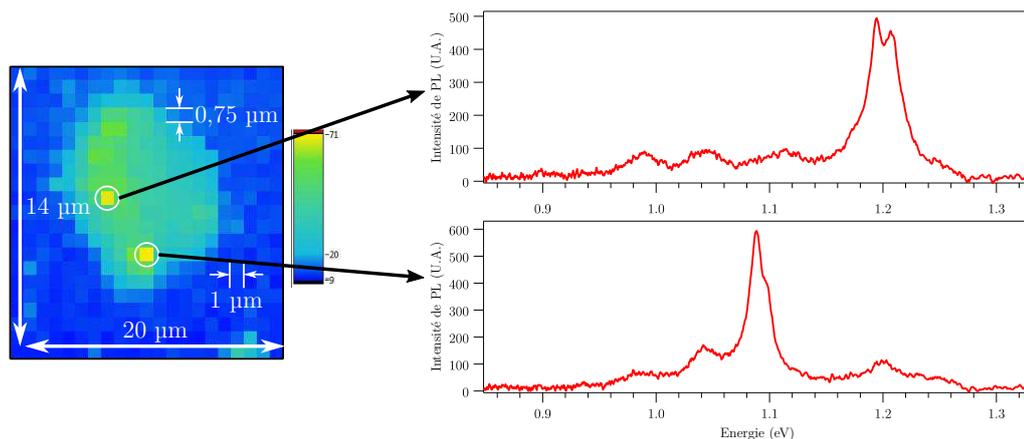


FIGURE 2.28 – Carte de PL de la figure 2.27 avec les deux spectres de PL provenant des points encerclés.

Afin d'évaluer plus précisément les modifications spectrales dues aux nano-bâtonnets d'or (affinement des raies d'émissions et plusieurs composantes spectrales dans une raie d'émission donnée), nous avons cherché d'autres spectres provenant de nanotubes uniques (tels que ceux présentés figure 2.28). De tels spectres sont représentés figure 2.29. À nouveau, ces spectres sont très différents de ceux observés sur ensemble (figure 2.12 (a)) ou sur nanotube unique sans antenne (figure 2.14) :

- Les spectres de PL présentent parfois plusieurs composantes spectrales. Cela est nettement visible sur les spectres (a), (b), (c), (e) et (f) de la figure 2.29. De plus, afin d'illustrer cette modification, nous avons représenté dans le tableau 2.3 les énergies d'émissions de chacun des six spectres de la figure 2.29.
- Les pics présents dans les spectres sont bien plus fins que ceux rencontrés sur ensemble (section 2.3.1) ou sur nanotubes de carbone uniques hors d'une cavité plasmonique (section 2.3.2). En ajustant les spectres par des sommes de fonctions lorentziennes on obtient pour les différents spectres les caractéristiques données dans le tableau 2.3.

Ainsi, alors que pour un ensemble de nanotubes on avait des facteurs de qualité $Q \sim 30 - 45$ et que pour des nanotubes uniques hors cavité plasmonique on avait $Q \sim 45 - 65$, pour des nanotubes de carbone dans des cavités plasmoniques on obtient des facteurs de qualité supérieurs à 60 et pouvant s'approcher voire dépasser 100 (maximum mesuré à 127 ± 25).

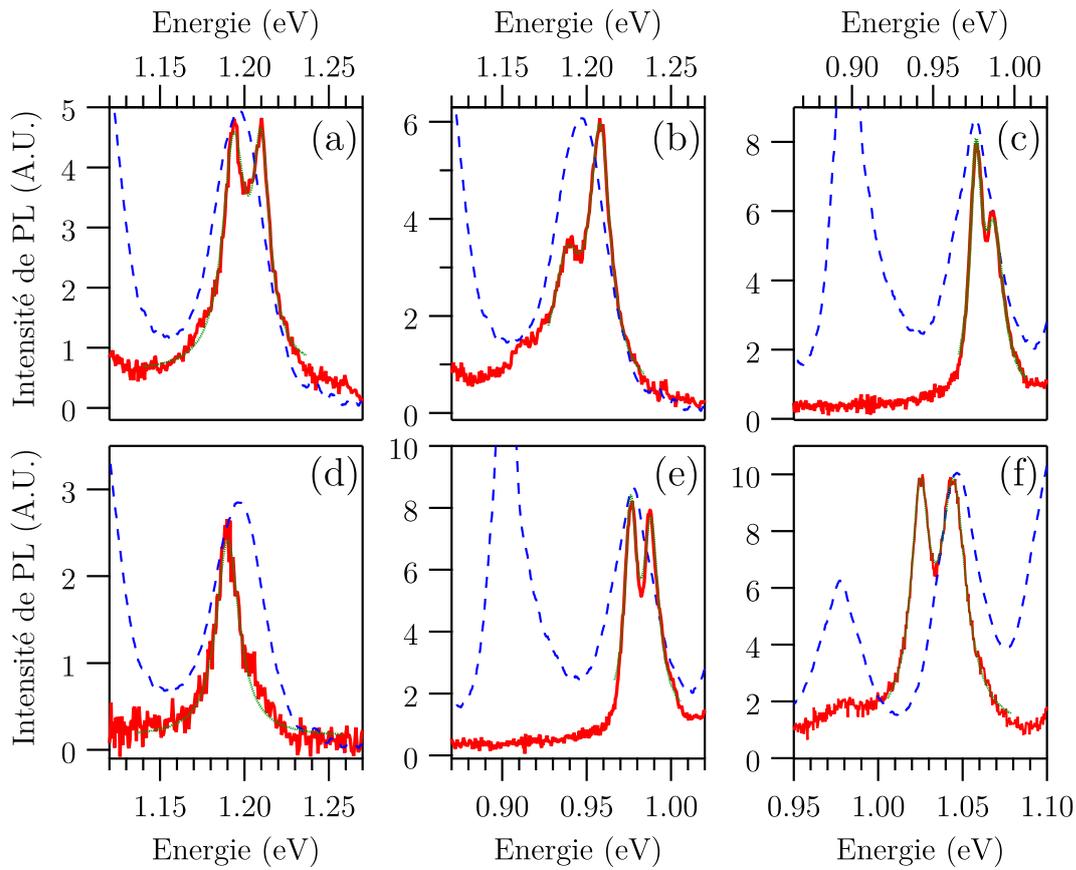


FIGURE 2.29 – En trait plein rouge : six spectres de PL exaltés de nanotubes de carbone uniques placés dans une cavité plasmonique constituée d’un substrat d’or, d’une résine isolante d’épaisseur 5 nm, d’un nanotube de carbone et de plusieurs nano-bâtonnets d’or. En tirets bleu : spectre de PL provenant d’un ensemble de nanotubes déjà présenté figure 2.12 (a) ; sur chacun des six graphiques ce spectre a été renormalisé afin de pouvoir comparer les largeurs des pics. En pointillé vert : ajustement des spectres expérimentaux par des sommes de fonctions lorentziennes ; ces ajustement permettent d’évaluer les caractéristiques des spectres (énergie, largeur, facteur de qualité) données dans le tableau 2.3.

	E_1 (eV)	ΔE_1 (meV)	Q_1	E_2 (eV)	ΔE_2 (meV)	Q_2
(a)	$1,194 \pm 0,001$	16 ± 3	75 ± 15	$1,210 \pm 0,001$	13 ± 2	95 ± 15
(b)	$1,189 \pm 0,003$	21 ± 5	55 ± 15	$1,208 \pm 0,001$	15 ± 2	80 ± 10
(c)	$0,978 \pm 0,001$	8 ± 2	120 ± 30	$0,988 \pm 0,001$	14 ± 3	70 ± 15
(d)	$1,190 \pm 0,003$	18 ± 2	66 ± 7			
(e)	$0,976 \pm 0,001$	$7,7 \pm 1,5$	127 ± 25	$0,988 \pm 0,001$	11 ± 2	90 ± 16
(f)	$1,025 \pm 0,001$	13 ± 1	79 ± 6	$1,044 \pm 0,001$	18 ± 2	58 ± 6

TABLE 2.3 – Caractéristiques des six spectres (a) à (f) de la figure 2.29. Ces caractéristiques ont été obtenues par l’ajustement des spectres par des fonctions lorentziennes (voir figure 2.29).

En plus de ces caractéristiques, la PL de nanotubes uniques issue de ces échantillons présente aussi les caractéristiques suivantes :

- au niveau des points chauds, la PL est exaltée d’un facteur compris entre 10 et 20 (par rapport au cas d’un nanotube unique placé en dehors d’une cavité plasmonique). Sur l’amas d’antenne mais hors des points chauds, la PL est aussi exaltée d’un facteur compris entre 3 et 5.
- L’exaltation au niveau des points chauds est très localisée spatialement : typiquement l’exaltation est maximale sur une distance caractéristique de l’ordre de 100 nm (voir figure 2.30).

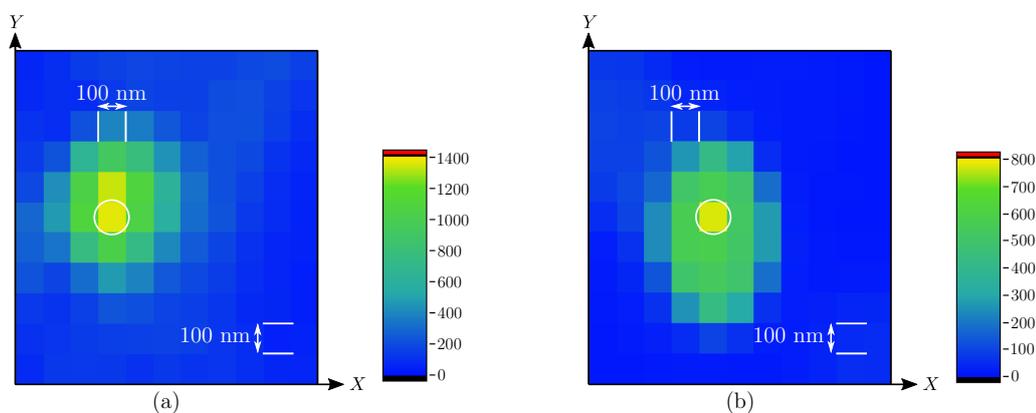


FIGURE 2.30 – (a) Carte de PL centrée sur un point chaud (intensité à l’énergie 1,044 eV). Au point encerclé est associé le spectre figure 2.29 (f). (b) Carte de PL centrée sur un point chaud (intensité à l’énergie 1,190 eV). Au point encerclé est associé le spectre figure 2.29 (d).

Finalement, ces éléments laissent à penser que ces différents pics présentant de fortes exaltations sont issus de points chauds électromagnétiques (appelés "hot-spots" dans la suite) [323]. Ces hot-spots sont caractérisés par une forte augmentation

du champ électromagnétique [324] ; de plus, cette zone de fort champ électromagnétique est très localisée spatialement (typiquement sur des distances de l'ordre de la centaine de nanomètres) [325, 326]. Ces hot-spots sont peut-être liés à un amas de nano-bâtonnets d'or distribués aléatoirement mais dont l'arrangement local peut aboutir à la création de hot-spots localisés spatialement. Afin de valider cette hypothèse, des études en polarisation semblent indispensables ; hélas même à très faible puissance d'excitation (très inférieure à la puissance de saturation des nanotubes), le signal de PL se dégrade fortement en une dizaine de secondes ce qui rend toute étude en polarisation irréalisable en l'état. Cette dégradation (on peut même parler de destruction) de la PL peut être liée à un réarrangement ou une restructuration des nano-bâtonnets sous illumination ce qui aboutit à la destruction des hot-spots [327].

2.4.4 Discussion et perspectives

Comme nous l'avons vu au cours de la section 2.4.3, il fut difficile d'être quantitatif et de tirer des conclusions à propos de l'exaltation de la PL de nanotubes de carbone individuels (que ce soit en utilisant des nano-triangles d'argent ou des nano-bâtonnets d'or) car le signal étudié diminuait sur une constante de temps de l'ordre de la minute.

Nous avons tout de même pu observer l'exaltation de la PL de nanotubes uniques en réalisant des antennes *patch*. Ceci est une nouveauté dans la littérature actuelle de la plasmonique et des nanotubes puisque l'exaltation de la PL de nanotubes uniques a été réalisé par un substrat d'or rugueux [300, 309], par une antenne en forme de noeud-papillon ("bowtie antenna" en anglais) [295] ou par une nano-pointe d'or [328]. L'antenne *patch* n'avait pas été étudiée et nos résultats sont donc originaux. En particulier la présence de points chauds électromagnétiques permettant d'exalter la PL est un résultat qui nous semble intéressant et qui est à approfondir.

Cependant, bien que nous ayons observé sur plusieurs points de l'exaltation en utilisant des nano-triangles d'argent ou des nano-bâtonnets d'or, nous ne pouvons pas en tirer de conclusions générales (en particulier nous ne sommes pas capables d'obtenir le facteur d'exaltation en fonction de la distance entre le nanotube et le substrat). Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, ces difficultés furent dues à la complexité du système "substrat-nanotube-nanoparticule". Le caractère aléatoire de la distribution et de l'orientation des nanotubes et des nanoparticules métalliques a été un facteur problématique puisqu'il nécessite une accumulation élevée de statistique que nous n'avons pas été capables de réaliser par faute de temps. Afin de rendre une telle étude plus facilement réalisable nous pouvons proposer deux possibilités :

- Diminuer le caractère aléatoire en ayant un meilleur contrôle du dépôt des nanoparticules et des nanotubes. Par exemple, en contrôlant la position des nanoparticules individuellement via une pointe de microscope à force atomique [323]. Ou alors en ayant recours à des synthèses physiques (lithogra-

phie électronique, lithographie par nanoimpression ou lithographie par nano-sphères) de nanoparticules permettant d'obtenir des réseaux réguliers de nanoparticules ; cependant le dépôt devrait être réalisé par dessus la couche de nanotubes ce qui rajoute une contrainte par rapport aux techniques usuelles. La lithographie par nano-sphères [56–58] serait à investiguer car elle semble moins invasive que les autres méthodes physiques. Dans tous les cas, ce contrôle semble complexe et nécessiterait le travail d'une thèse ; en l'état nous sommes loin d'être capables de réaliser cela.

- Diminuer le temps nécessaire pour trouver un nanotube unique placé dans une cavité plasmonique. Pour cela il est possible d'utiliser une photodiode à avalanche (ou "avalanche photodiode=APD" en anglais) en plus du spectromètre. Le spectromètre est crucial car il donne l'information spectrale mais il répartit la fluorescence sur 1024 pixels ; en pratique pour un nanotube de carbone unique à température ambiante la largeur de la raie se répartie sur au moins 20 nm ce qui correspond à 40 pixels avec le réseau le moins dispersif. Un détecteur à APD intègre le signal sur toute une plage de fréquence, l'APD permet ainsi de réaliser des cartes de luminescence qui donnent l'évolution spatiale de la PL beaucoup plus rapidement qu'avec le spectromètre. En pratique, une carte de PL est obtenue au moins 50 fois plus rapidement avec un détecteur à APD qu'avec un spectromètre (même si l'on perd de l'information spectrale). En associant le détecteur à APD avec des filtres optiques adaptés il est même possible de choisir d'intégrer le signal provenant de quelques chiralités. Ainsi les détecteurs à APD permettraient de localiser plus précisément et plus rapidement des nanotubes uniques qu'avec le spectromètre ; puis en basculant sur le spectromètre on pourrait obtenir l'information spectrale. À la fin de cette thèse deux détecteurs à APD étaient en place et parfaitement opérationnels ; nous les avons utilisés pour étudier la PL des centres G dans le silicium (voir chapitre 3). Il semble donc parfaitement possible de les utiliser pour étudier l'exaltation de la PL des nanotubes de carbone.

En plus d'un manque de contrôle nous avons rencontré des problèmes de dégradation du signal de PL que nous attribuons à un échauffement local des nanoparticules [327]. Cette dégradation nous empêche de réaliser des études nécessitant une excitation sur de longues durées (comme les études en polarisation ou l'influence de la puissance d'excitation). Afin d'éviter cette dégradation nous pouvons penser à hacher le laser d'excitation. Pour cela nous pouvons penser à deux types de hachage :

- Un hachage mécanique en faisant passer le laser continu à travers un hacheur mécanique appelé plus communément "optical chopper" et qui consiste en un disque opaque découpé radialement et régulièrement et tournant à la vitesse de rotation ω ⁶. Ce hachage très intuitif est le plus simple à réaliser

6. En sortie du hacheur on obtient un signal rectangulaire de fréquence $f = N \frac{\omega}{2\pi}$ (N nombre

mais ne permet pas d'atteindre des fréquences de hachage très élevées : avec $N = 100$ lames et un moteur tournant à $\omega = 100 \text{ tours} \cdot \text{s}^{-1}$ on obtient une fréquence de $f = 10 \text{ kHz}$ ce qui constitue une valeur limite (d'après les valeurs constructeurs rencontrées).

- Un hachage acoustique via un modulateur acousto-optique : le laser continu passe à travers une variation périodique de pression ; plus précisément c'est une onde acoustique progressive de fréquence f créée par un oscillateur piézoélectrique. L'indice optique dépendant de la pression, le laser voit donc un réseau de diffraction. Le réseau de diffraction étant mobile (puisque l'onde acoustique est progressive) les divers ordres de diffraction m vont être hachés à la fréquence f^7 . Cette technique de hachage plus complexe permet d'obtenir des fréquences de hachage comprise entre la dizaine de hertz et allant jusqu'au gigahertz.

Malgré ces problèmes qu'il faut résoudre, on peut envisager d'autres études afin d'approfondir les résultats déjà obtenus voire en obtenir de nouveaux :

- En utilisant un laser impulsionnel avec un détecteur à APD on pourrait réaliser des mesures résolues en temps. En particulier on pourrait réaliser des mesures de temps de vie, et donc en mesurant le temps de vie d'un nanotube de carbone placé dans une cavité plasmonique et en le comparant au temps de vie d'un nanotube placé à une grande distance d'un substrat d'or on pourrait déterminer le facteur de Purcell.
- En utilisant un laser impulsionnel (ou continu) avec deux détecteurs à APD on pourrait réaliser des mesures de corrélation d'intensité afin de mettre en évidence un antibunching et ainsi démontrer que l'on étudie bien un nanotube unique. Cela a déjà été réalisé [267, 294, 295] mais cela reste une prouesse technique de par le faible rendement radiatif des nanotubes de carbone. Pour cela il faudrait déjà obtenir une exaltation stable dans le temps ce qui n'est pas le cas actuellement.
- Obtenir l'exaltation la plus élevée possible en jouant sur les nanoparticules. Par exemple en changeant la forme des nanoparticules (on pourrait utiliser des cubes, des disques, des sphères voire d'autres géométries plus complexes), la taille et leur matériau, on peut jouer sur les résonances plasmoniques et l'exaltation locale du champ électromagnétique. Il serait en particulier intéressant d'étudier des nanoparticules résonantes avec l'excitation ($\lambda_{\text{res}} \sim \lambda_{\text{exc}}$) afin de vérifier si cela permet d'obtenir des facteurs d'exaltation plus importants qu'avec des nanoparticules résonantes avec l'émission (comme énoncé par *Rose et al* [280, 293]).
- En réalisant des études en température : modification du spectre avec la

de découpe, ω vitesse de rotation du moteur) et de rapport cyclique $\alpha = \frac{t_{\text{up}}}{T} = \frac{N}{2\pi} \Delta\theta$ ($\Delta\theta$ largeur angulaire d'une découpe).

7. Le rapport cyclique α est alors celui du signal alimentant l'oscillateur piézoélectrique.

température (les pics doivent s'affiner puisqu'il y a moins d'élargissement homogène à basse température), mesure du temps de vie en fonction de la température, facteur de Purcell en fonction de la température, exaltation en fonction de la température (comme dans l'étude de *Le-Van et al* [329]).

- En réalisant des simulations numériques il serait possible de comprendre plus précisément la nature de l'exaltation par des nanoparticules de géométries et de tailles différentes.

Chapitre 3

Photoluminescence des centres G dans le silicium

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude de la photoluminescence des centres G dans le silicium.

Dans le chapitre 2 dédié à l'émission dans le proche infrarouge des nanotubes de carbone, nous avons mis à profit les techniques expérimentales acquises lors du chapitre 1 afin d'étudier l'exaltation de l'émission par des antennes plasmoniques résonantes dans le proche infrarouge. Nous avons étudié un autre émetteur dans le proche infrarouge : les centres G dans le silicium. Les centres G sont des défauts qui émettent dans le proche infrarouge ; ces émetteurs se situent dans une matrice solide de silicium ce qui permet un contrôle de leur localisation ; de plus la matrice de silicium peut être nano-structurée afin d'améliorer l'émission des centres G. Dans un raisonnement similaire à celui suivi lors de l'étude des nanotubes de carbone, nous avons d'abord caractérisé la PL d'un ensemble de centres G ; c'est principalement ces résultats que nous présenterons dans ce chapitre. Nous avons ensuite essayé d'étudier les centres G uniques ; nous verrons en fin de ce chapitre que quelques résultats laissent à penser que nous avons observé des centres G uniques. Afin de démontrer notre capacité à étudier des centres G uniques nous avons tenté de réaliser des mesures de corrélation d'intensité ; cependant le signal de PL n'étant pas suffisamment important pour notre montage expérimental, ces mesures n'ont pas abouti. L'objectif de l'étude des centres G dans le cadre de ma thèse était donc, à terme, d'exalter la PL des centres G par des antennes plasmoniques afin de rendre cette mesure de corrélation d'intensité réalisable. Hélas, faute de temps, l'étude de l'exaltation des centres G associée à de nouvelles mesures de corrélation d'intensité n'a pas pu être réalisée.

Le plan de ce chapitre se structure comme suit. Dans une première partie nous définissons ce qu'est un centre G dans le silicium ; en particulier nous discuterons de sa structure microscopique. Dans la seconde partie, nous décrivons le dispositif

expérimental et ses modifications par rapport à l'étude expérimentale de la PL des nanotubes de carbone (chapitre 2) permettant de réaliser des mesures résolues en temps (mesure de temps de vie par exemple); dans cette partie nous présentons aussi les échantillons et leur préparation. Dans la troisième partie nous présentons les résultats concernant la PL d'un ensemble de centres G; ces résultats ont fait l'objet d'une publication [171] qui présente entre autre la première mesure du temps de vie des centres G dans le silicium.

3.1 Qu'est-ce qu'un centre G dans le silicium ?

Ici nous développons les outils nécessaires à la compréhension de la structure d'un centre G dans le silicium. Nous commençons par rappeler des généralités sur la structure cristalline du silicium (section 3.1.1); cela est nécessaire puisque les centres G sont des défauts dans cette structure cristalline de type diamant. Ensuite nous présentons différents types de défauts dans le silicium (section 3.1.2). Enfin grâce à ces deux premières sections nous pourrons expliciter ce qu'est un centre G dans le silicium et discuter de sa structure microscopique (section 3.1.3).

3.1.1 Structure cristalline du silicium

Le silicium de numéro atomique $Z(\text{Si}) = 14$ est isoélectronique avec le carbone et le germanium puisqu'il présente quatre électrons de valence. À l'état solide (sous pression $P \lesssim 10$ GPa et température $T \lesssim 1000$ °C [330, 331]) le silicium cristallise dans une structure de type diamant tout comme le germanium (et le carbone sous certaines conditions). On rappelle que la structure diamant correspond à un réseau cubique faces centrées dont les nœuds et la moitié des sites tétraédriques en alternance sont occupés par des atomes de silicium. Sur la figure 3.1 on peut observer différentes représentations équivalentes de cette structure diamant.

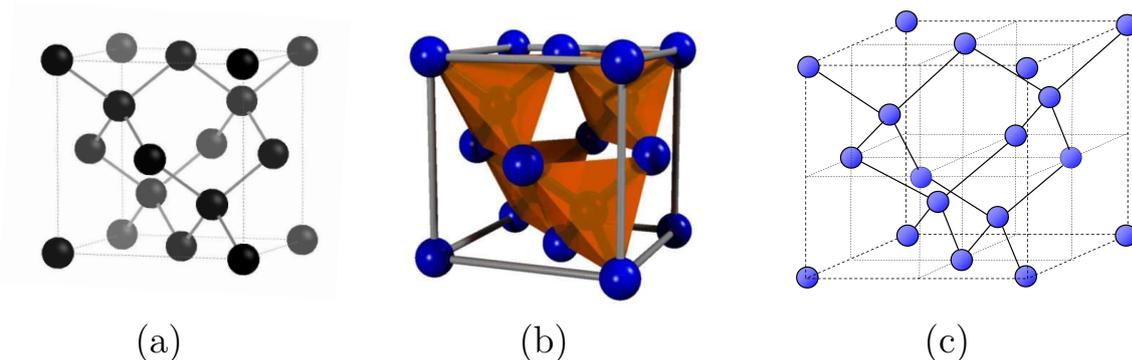


FIGURE 3.1 – Différentes représentations de la structure diamant du silicium (soit un réseau cubique face-centrée dont les nœuds et la moitié des sites tétraédriques en alternance sont occupés par des atomes de silicium). Sur ces représentations les traits pleins représentent les liaisons covalentes. (a) Représentation éclatée avec les atomes de Si en nuance de gris : les nuances de gris traduisent un effet de relief : les atomes les plus en avant étant plus foncés. (b) Même représentation qu'en (a) mais avec les atomes de Si en bleu et mettant en évidence l'occupation de la moitié des sites tétraédriques en alternance (les tétraèdres réguliers sont représentés en orange). (c) Représentation mettant en évidence que la structure diamant est un réseau cubique centrée avec occupation de la moitié des sites tétraédriques.

On rappelle quelques propriétés élémentaires de cette structure :

- La coordinence (nombre de plus proches voisins) est de 4 puisque le silicium est tétravalent et forme donc quatre liaisons covalentes.
- La population de la maille cubique est de $N = 8\frac{1}{8} + 6\frac{1}{2} + 4 = 8$ atomes de Si (voir figure 3.1 pour la représentation de la maille choisie usuellement pour la structure diamant).
- La condition de contact dans un tétraèdre s'écrit $2r = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ (a paramètre de la maille cubique faces centrées et r le rayon covalent du silicium).
- La compacité caractérisant le remplissage de la structure : $C = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$ s'exprime par :

$$C = \frac{N \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} \simeq 34 \% \quad (3.1)$$

en utilisant la population $N = 8$ et la condition de contact. Cette compacité fait de cette structure diamant une structure peu compacte par rapport à la structure cubique faces centrées (ou la structure hexagonale compacte) qui est de compacité $C_{\text{max}} \simeq 74 \%$ (compacité maximale pour une structure monoatomique mais qui est plutôt atteinte pour les solides métalliques et pas pour les solides covalents comme le silicium).

- La masse volumique ρ est reliée au paramètre de maille par :

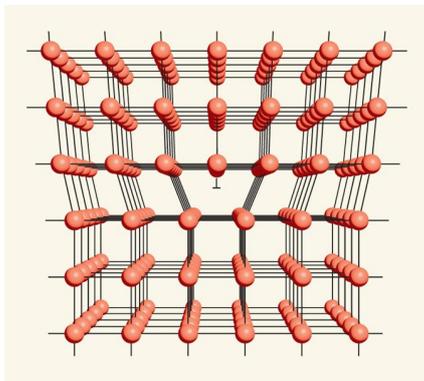
$$\rho = \frac{m_{\text{maille}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{8 \frac{M_{\text{Si}}}{N_A}}{a^3} \quad (3.2)$$

Avec $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ le nombre d'Avogadro et $M_{\text{Si}} = 28,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ la masse molaire du silicium. Cette relation avec la condition de contact permet en particulier de déterminer le rayon covalent r du silicium (grandeur microscopique) grâce à une mesure de masse volumique (grandeur macroscopique). Avec $\rho = 2330 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ on trouve facilement $r \simeq 118 \text{ pm}$.

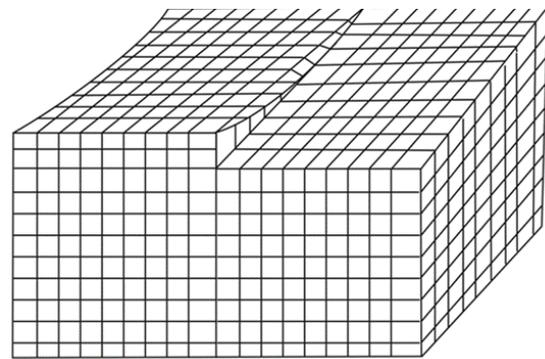
3.1.2 Défauts dans le silicium

On rencontre différents types de défauts dans le silicium cristallin. On distingue habituellement (i) les défauts liés au réseau cristallin et que l'on appelle des dislocations et (ii) les défauts ponctuels. Nous expliquons qualitativement ces types de défauts ci-dessous. Ces notions nous seront utiles par la suite afin d'expliciter la structure du centre G.

- (i) Les dislocations correspondent à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. On peut rencontrer des dislocations coins ("edge dislocation" en anglais) qui peuvent être visualisées en insérant un demi-plan atomique supplémentaire dans la structure cristalline (voir figure 3.2 (a)). On rencontre aussi des dislocations vis ("screw dislocation" en anglais) qui sont schématisées figure 3.2 (b). Ces défauts bien que pouvant être présents dans le silicium ne nous intéresseront pas par la suite puisqu'ils n'impliquent pas de photoluminescence. Nous n'entrons donc pas dans le détail de ces défauts.



(a) Dislocation en coin



(b) Dislocation en vis

FIGURE 3.2 – Représentation des dislocations coins et vis dans un cristal quelconque.

- (ii) Les défauts ponctuels dans le silicium peuvent être des défauts intrinsèques (dus à des atomes de silicium) ou extrinsèques (dus à d'autres atomes que le silicium). Pour un réseau de silicium, un défaut intrinsèque correspond soit à

l'absence d'un atome de silicium (on parle de lacune) soit à la présence d'un atome de silicium en plus dans un site interstitiel (on parle de défaut "self interstitiel") tandis qu'un défaut extrinsèque correspond soit à la substitution d'un atome de silicium par un atome X (avec X qui peut être du bore, du phosphore lorsque l'on réalise du dopage mais qui peut aussi être du carbone, de l'oxygène, etc) soit à la présence d'un atome X dans un site interstitiel. Ces différentes notions concernant les défauts ponctuels sont schématisées figure 3.3. Par la suite nous allons voir que les défauts extrinsèques dus au carbone vont être d'un intérêt particulier dans la définition de la structure du centre G.

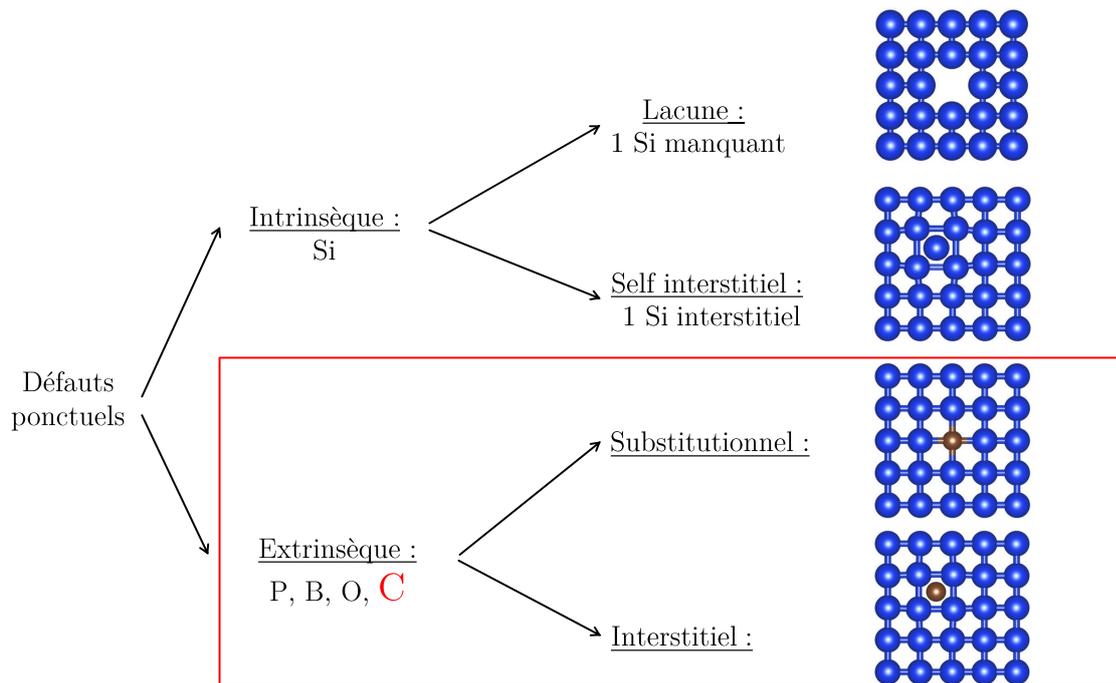


FIGURE 3.3 – Organigramme représentant les différents défauts ponctuels dans le silicium. À droite sont représentées quatre structures bidimensionnelles illustrant les quatre types de défauts ponctuels ; en bleu sont représentés les atomes de silicium, en marron les autres atomes. Ces structures n'ont pas de réalité physique ; elles permettent seulement d'introduire les notions de défauts ponctuels de manière très visuelle.

La structure microscopique du centre G a été longuement étudiée et il est maintenant communément accepté que le centre G est constitué d'un atome de carbone interstitiel (noté C_i dans la suite) et d'un atome de carbone substitutionnel (noté C_s dans la suite) liés à un **même** atome de silicium (noté Si_{2C} dans la suite) [165–170]. On peut donc retenir qualitativement que le centre G est une paire d'atomes de

carbone reliés par un atome de silicium et formant ainsi un complexe triatomique $C_i - Si_{2C} - C_s$.

En réalité il existe deux formes du centre G qui diffèrent légèrement dans leur structure et leur environnement ; nous présentons ces deux structures en 3.1.3.

3.1.3 Deux formes des centres G

Les études concernant la structure du centre G ont en fait abouti à l'existence de deux formes de centre G. Les structures de ces deux formes sont données figure 3.4 (figure tirée de [168]). Voici les caractéristiques de ces deux formes :

- Dans la forme A le carbone interstitiel C_i forme trois liaisons covalentes avec trois atomes de silicium (noté $C_{i,3}$ figure 3.4) et le carbone substitutionnel C_s forme quatre liaisons covalentes avec quatre atomes de silicium (noté $C_{s,4}$ figure 3.4). Le silicium Si_{2C} est lié via deux liaisons covalentes à ces deux atomes de carbone. Dans cette forme la coordinence de Si_{2C} est de trois.
- Dans la forme B le carbone interstitiel C_i forme quatre liaisons covalentes avec quatre atomes de silicium (noté $C_{i,4}$ figure 3.4) et le carbone substitutionnel C_s forme quatre liaisons covalentes avec quatre atomes de silicium (noté $C_{s,4}$ figure 3.4). Le silicium Si_{2C} est lié via deux liaisons covalentes à ces deux atomes de carbone. Dans cette forme la coordinence de Si_{2C} est de deux.

La forme A est métastable et ne photoluminesce pas tandis que la forme B est stable et photoluminesce. De plus comme l'ont montré *Song et al* [163] la forme métastable A peut devenir la forme stable B sous illumination.

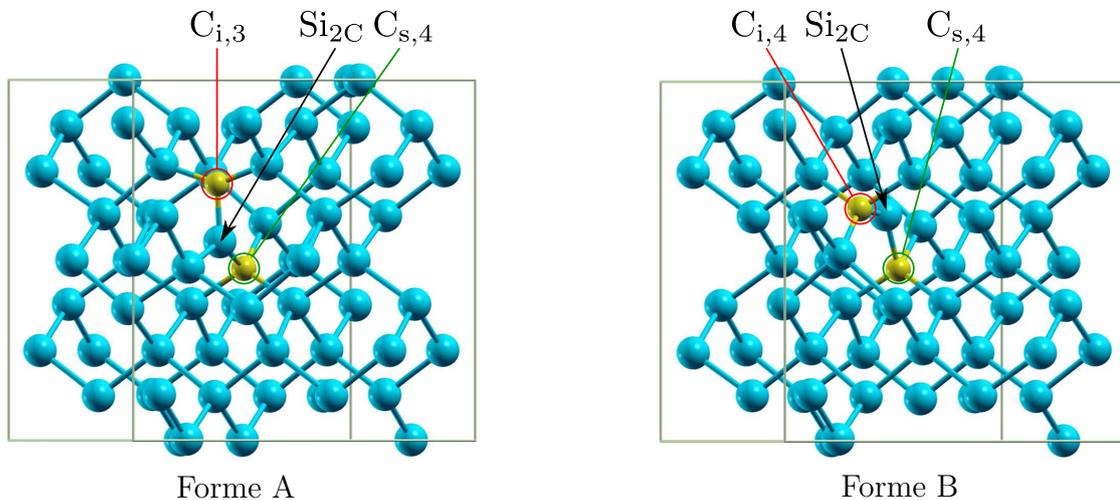


FIGURE 3.4 – Structures des deux formes A et B du centre G dans le silicium. En rouge est encadré le carbone interstitiel, en vert le carbone substitutionnel. D'après [168].

La distinction entre les formes A et B du centre G n'est pas évidente ni intuitive ;

afin de combler ce manque d'intuition nous présentons schématiquement le passage de la forme A à la forme B sur la figure 3.5. Ce passage s'effectue par le déplacement de l'entité $C_i - Si_{2C}$ et le changement d'une liaison $Si_{2C} - Si$ au profit d'une liaison $C_i - Si$. Sur la figure 3.5 il faut noter le tétraèdre régulier (constitué des trois atomes de silicium aux sommets du cube d'arête $a/2$ et du carbone substitutionnel) dans lequel l'entité $C_i - Si$ s'inscrit en son centre. Ainsi l'entité $C_i - Si$ est assimilable à une molécule qui occuperait un site tétraédrique de la structure diamant du silicium. En particulier cette entité forme bien quatre liaisons avec les atomes extérieurs.

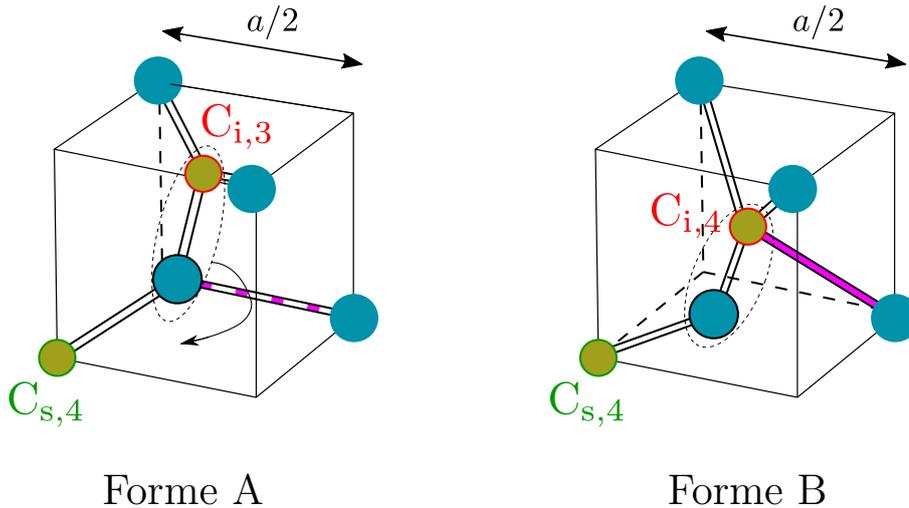


FIGURE 3.5 – Principe du passage de la forme A vers la forme B du centre G dans un cube d'arête $a/2$ (a étant le paramètre de maille). En bleu sont représentés les atomes de silicium et en jaune les atomes de carbone. En rouge est encadré le carbone interstitiel C_i , en vert le carbone substitutionnel C_s et en noir le carbone reliant les deux Si_{2C} . Le passage de la forme A vers la forme B s'effectue via le déplacement de l'entité $C_i - Si_{2C}$ (ligne fléchée à gauche) et le changement d'une liaison $Si_{2C} - Si$ (en traits pointillés magenta à gauche) au profit d'une liaison $C_i - Si$ (en trait plein magenta à droite).

3.2 Aspects expérimentaux

Dans cette section nous exposons les aspects expérimentaux relatifs à l'étude de la PL des centres G dans le silicium. Nous décrivons d'abord le dispositif expérimental (section 3.2.1) qui, bien que similaire à celui utilisé pour l'étude de la PL des nanotubes de carbone (chapitre 2 section 2.2.1), est ici complété par une instrumentation permettant de réaliser de la spectroscopie résolue en temps. Ensuite nous décrivons les échantillons et plus précisément leur procédé de fabrication qui résulte de la coopération entre plusieurs groupes de recherches (section 3.2.2).

3.2.1 Dispositif expérimental

Similairement au dispositif permettant d'étudier la PL des nanotubes de carbone, le dispositif expérimental permettant d'étudier la PL des centres G est basé sur un microscope confocal associé à un miroir pivotant. Ces aspects ayant déjà été discutés précédemment (sections 1.2.1 et 2.2.1) nous présentons ici un nouvel aspect : la possibilité de réaliser des mesures de spectroscopie résolue en temps. Pour de telles mesures, une diode laser pulsée avec un taux de répétition de 20 MHz était utilisée pour l'excitation. Le signal de PL était ensuite détecté par une photodiode à avalanche (ou "avalanche photodiode=APD" en anglais) en InGaAs dont la plage de sensibilité s'étend de $\sim 1 \mu\text{m}$ jusqu'à $1,7 \mu\text{m}$. La décroissance de la photoluminescence (suite à l'excitation par une impulsion du laser) était caractérisée par la technique de comptage de photons uniques corrélé en temps ("Time Correlated Single Photon Counting=TCSPC" en anglais). Ce comptage est effectué en général par un détecteur haute sensibilité (comme un tube photomultiplicateur ou une photodiode à avalanche) associé à une carte de corrélation (voir [332] par exemple pour plus de détails). Avec ce dispositif, la résolution globale de nos mesures résolues en temps était de 400 ps. Par ailleurs, en utilisant des filtres adaptés sur le signal de PL on peut sélectionner différentes plages de longueur d'onde à étudier.

Enfin, en tenant compte de ce nouvel aspect, nous avons schématisé de manière simplifiée le montage expérimental figure 3.6. Sur ce schéma, et dans un souci de clarté, ni le miroir pivotant associé au montage "4f", ni le montage de Czerny-Turner dans le spectromètre ne sont représentés. Pour une vision complète du dispositif expérimental, le lecteur pourra mettre en relation la figure 1.11 avec la figure 3.6.

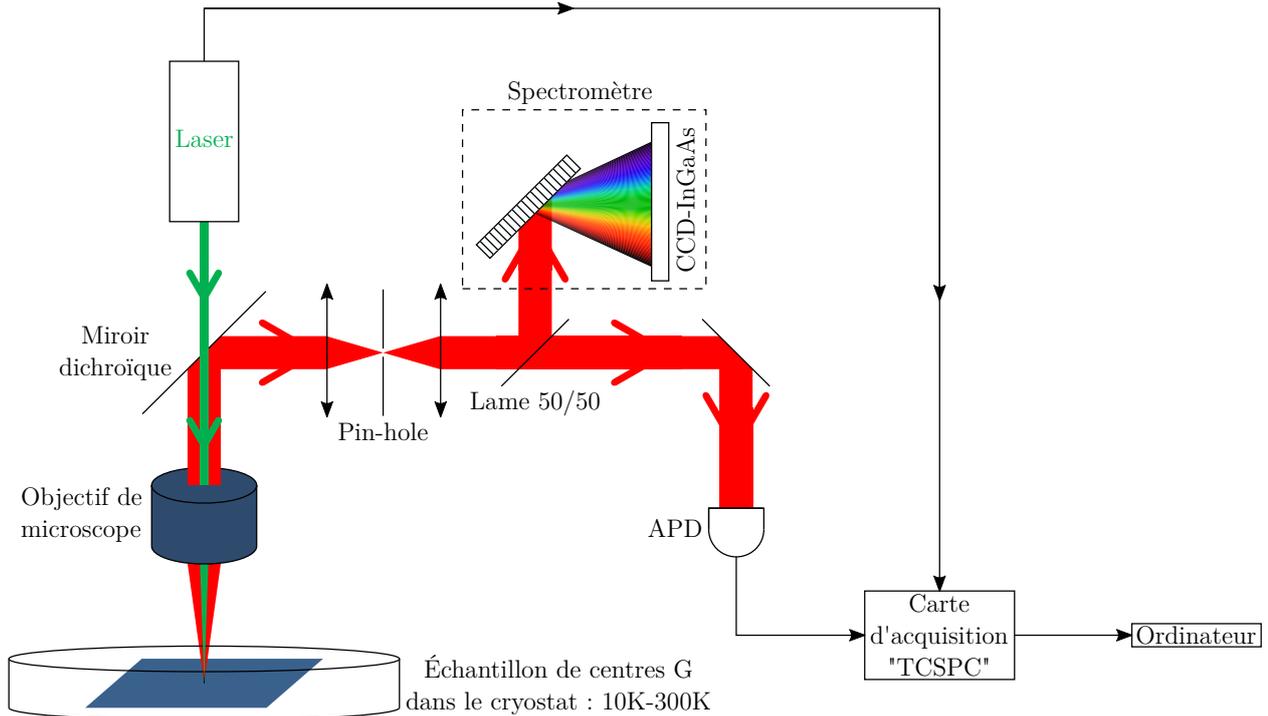


FIGURE 3.6 – Schéma du montage expérimental permettant de caractériser la PL des centres G. En vert est représenté le laser excitateur et en rouge le signal de photoluminescence. La photodiode à avalanche (APD) intègre le signal sur toute sa plage de sensibilité. La lame 50/50 permettant de réaliser en même temps des mesures spectrales et des mesures résolues en temps peut être remplacée par un miroir amovible permettant de choisir entre mesures spectrales et mesures résolues en temps.

3.2.2 Échantillons

Dans cette sous-section nous décrivons les échantillons ainsi que leur procédé de fabrication. La préparation des échantillons durant ma thèse provenait d'une coopération européenne entre plusieurs groupes de recherche :

- le groupe de *Marco Abbarchi* de l'université d'Aix-Marseille s'occupait des substrats à base de silicium.
- le groupe d'*Andrej Kuznetsov* de l'université d'Oslo s'occupait des implantations d'ions carbone.
- le groupe de *Jan Meijer et Sebastien Pezzagna* s'occupait des implantations de protons.

Nous explicitons ci-dessous les différentes étapes et le rôle de chacun des groupes dans la création des différents échantillons de centres G que nous avons par la suite caractérisés optiquement. La procédure suivie est basée sur celle décrite par *Berha-*

nuddin et al [333].

3.2.2.1 Substrats

Les substrats utilisés sont du silicium sur isolant ("Silicon on insulator=SOI" en anglais). L'isolant est ici du dioxyde de silicium SiO_2 et l'épaisseur de silicium mono-cristallin est de 220 nm. Le silicium est déposé par épitaxie par jet moléculaire ("Molecular beam epitaxy=MBE" en anglais) tandis que la croissance peut être suivie en continue par diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante ("reflection high energy electron diffraction=RHEED" en anglais).

Le laboratoire "Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence" possède deux appareils permettant de réaliser de l'épitaxie par jet moléculaire, l'appareil le plus récent permet de réaliser la croissance de disques de 300 mm de diamètre et de manière quasi-industrielle.

3.2.2.2 Implantation carbone

Les substrats sont ensuite envoyés à l'université d'Oslo dans le groupe d'*Andrej Kuznetsov* afin de réaliser une implantation par des ions de carbone. L'implantation est réalisée par des ions carbone accélérés sous 36 keV. Les densités implantées étaient variables mais se situaient typiquement entre $5 \cdot 10^{13}$ ions $\cdot \text{cm}^{-2}$ et $2 \cdot 10^{14}$ ions $\cdot \text{cm}^{-2}$ (les hautes densités sont préférables pour étudier des ensembles de centres G tandis que les basses densités le sont pour des centres G uniques). La profondeur d'implantation moyenne des ions est estimée à 100 nm sous la surface. Suite à cette implantation par des ions carbone, les échantillons étaient renvoyés à Marseille enfin de réaliser une série de recuits sous atmosphère de diazote N_2 pendant 20 s à 1000 °C. Ce recuit permet d'enlever les dommages dus à l'implantation carbone.

3.2.2.3 Implantation proton

Finalement, les échantillons sont envoyés à l'université de Leipzig afin de réaliser une implantation par des protons. L'implantation est réalisée par des protons accélérés sous 2,25 MeV. Sur chacun des échantillons (dont la taille était typiquement de 1 cm \times 0,5 cm) précédemment implantés par les ions carbone, étaient implantées cinq zones carrées de tailles 25 μm \times 25 μm dont les densités respectives en ions H^+ étaient de : 0.1, 0.3, 1.0, 3.0 et 9.0 $\cdot 10^{14}$ H^+ $\cdot \text{cm}^{-2}$. La profondeur d'implantation moyenne des protons dépasse la couche de silicium d'épaisseur 220 nm.

3.2.2.4 Bilan

Ces différentes étapes de fabrication sont schématisées figure 3.7. Par la suite, d'autres échantillons ont été réalisés et étudiés en impliquant d'autres groupes, mais

les échantillons dont nous présentons les résultats expérimentaux dans la section suivante (3.3) ont été produits selon la procédure de cette figure.

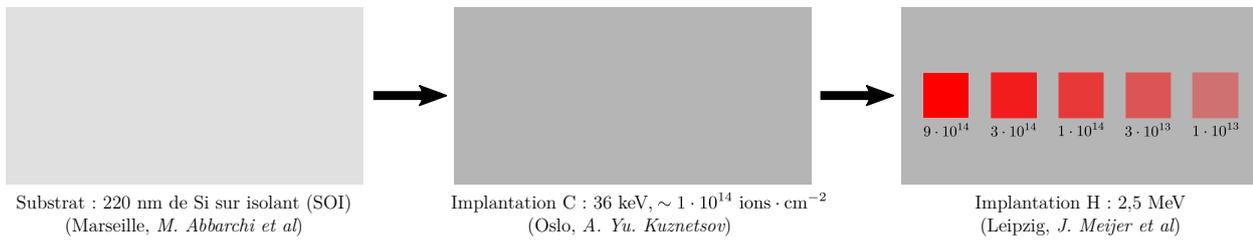


FIGURE 3.7 – Les différentes étapes de la préparation des échantillons de centres G dont nous présentons les résultats en section 3.3. Les lieux de réalisation sont indiqués. Sur le schéma de droite les zones rouges représentent les zones implantées par des protons, la densité en proton (exprimée en cm $^{-2}$) est indiquée pour chacune des zones.

Nous allons voir que cette procédure de fabrication a bien abouti à la création de centres G puisque nous détectons bien le signal de photoluminescence. Cependant nous ne sommes pas capable actuellement d'évaluer la densité de centres G créés.

3.3 Résultats expérimentaux sur un ensemble de centres G

Dans cette section nous présentons les résultats expérimentaux obtenus sur un ensemble de centres G.

Nous commençons par réaliser un état de l'art rapide des travaux déjà réalisés sur les centres G avant cette thèse (section 3.3.1). Cela nous permet de situer cette thèse dans la littérature actuelle avant de présenter nos résultats.

Nous décrivons ensuite la caractérisation optique des centres G (section 3.3.2) ; cela inclut l'intensité de PL en fonction de la densité de protons, le spectre de photoluminescence ainsi qu'une étude d'excitation de photoluminescence ("Photoluminescence excitation=PLE" en anglais).

Puis nous présentons des mesures caractérisant la saturation par un ensemble de centres G excités par un faisceau gaussien (section 3.3.3), avant de présenter les mesures de spectroscopie résolue en temps qui nous ont permis de mesurer le temps de vie des centres G (section 3.3.4). Ensuite nous caractérisons la PL des centres G sur une large gamme d'énergie, qui est attribuée à la bande latérale de phonons ; cette émission consiste en une désexcitation radiative impliquant un ou plusieurs phonons (section 3.3.5). Enfin nous présentons une étude en température ; cela inclut l'énergie d'émission en fonction de la température, la largeur de la raie d'émission à zéro phonon (désexcitation radiative n'impliquant aucun phonon) en fonction de la

température, l'intensité de PL en fonction de la température et le temps de vie en fonction de la température (section 3.3.6).

3.3.1 État de l'art

Comme évoqué dans l'introduction, les semi-conducteurs et en particulier le silicium sont au cœur de notre société technologique. Le silicium peut ainsi être considéré comme la pierre angulaire des industries de l'électronique et du photovoltaïque. Cependant le gap indirect du silicium constitue un drame pour ses applications optoélectroniques. Nous avons vu dans l'introduction, qu'une possibilité pour développer les propriétés optoélectroniques du silicium consiste à utiliser les centres G.

L'intérêt des centres G pour des applications optoélectroniques a été mis en évidence par plusieurs études et repose sur plusieurs de leurs propriétés :

- l'émission à 969 meV avec une largeur à mi-hauteur de quelques dixièmes de meV à 5 K [161]. Cette émission se situe donc dans le domaine des télécommunications par fibre optique.
- la possibilité de réaliser de l'injection électrique, ceci permettant de réaliser des dispositifs électroluminescents [334–337].
- la possibilité de réaliser de l'émission stimulée (démontrée en 2005 par *Cloutier et al*) [158, 159].
- l'émission à haute température (au-dessus des températures cryogéniques) et possiblement à température ambiante [338].
- la facilité de fabrication d'échantillons à haute densité de centres G via une implantation carbone, un recuit et une implantation hydrogène [333, 336, 339, 340]

De plus, le renouveau de l'étude des centres G est aussi montré par une étude numérique par calcul *ab initio* montrant l'existence de trois formes du centre G [168]. Malgré cet intérêt pour les centres G, il reste à éclaircir de nombreux points concernant la dynamique de désexcitation. En particulier la valeur du temps de vie restait indéterminée au début de cette thèse ; pourtant le temps de vie est un élément déterminant dans la caractérisation de la brillance d'une source de photons uniques à base de centres G. Nous avons pu au cours de cette thèse déterminer la valeur de ce temps de vie, et étudier sa dépendance avec la température. De plus la structure de la bande latérale de phonons (large bande d'émission consistant en une désexcitation radiative du centre G en impliquant un ou plusieurs phonons) n'avait pas été étudiée au regard de la théorie de Huang et Rhys [341] ; nous avons réalisé cette étude dans cette thèse.

Enfin il ne semble pas avoir été réalisé d'excitation de la PL des centres G dans la littérature ; nous avons réalisé une telle étude durant cette thèse.

3.3.2 Caractérisation optique de centres G

Dans cette sous-section nous présentons quelques résultats fondamentaux permettant l'étude des propriétés optiques des centres G. Nous abordons : (i) l'intensité de photoluminescence en fonction de la dose de protons (section 3.3.2.1), (ii) le spectre de photoluminescence (section 3.3.2.2) et (iii) une étude d'excitation de la photoluminescence (section 3.3.2.3).

3.3.2.1 Intensité de photoluminescence

De par la procédure de fabrication des échantillons (section 3.2.2) et la structure microscopique du centre G (section 3.1), on peut qualitativement s'attendre à ce que pour une densité en carbones donnée la densité de centres G créés augmente avec le densité de l'implantation protons. Afin de confirmer cette prédiction qualitative nous avons étudié la PL provenant d'un échantillon implanté à $2 \cdot 10^{14} \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$ et présentant cinq zones implantées protons avec des densités variant entre 0,3 et $9,0 \cdot 10^{14} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$. De plus cette étude nous permettra d'évaluer la dépendance de l'intensité de PL avec la densité de protons : cette dépendance est-elle linéaire ? sous linéaire ? présente-t-elle une saturation à haute densité ? Les résultats de cette étude sont présentés figure 3.8. On remarque d'abord sur la figure 3.8 (a) que l'implantation protons induit un signal de photoluminescence intense ; au centre de la zone implantée protons, l'intensité de PL est plus de 1000 fois plus importante que le niveau de bruit (ce niveau de bruit pouvant être estimé en se plaçant très loin des zones implantées protons). Par ailleurs, la figure 3.8 (b), sur laquelle est représentée en échelle logarithmique l'intensité de photoluminescence en fonction de la densité en protons, confirme que plus la densité en protons est élevée et plus la densité en centres G est élevée. De manière plus quantitative, cette dépendance paraît être sur-linéaire puisque l'intensité de PL augmente suivant une loi de puissance d'exposant $1,25 \pm 0,05$. Ce comportement non-linéaire est peut être issu de la nature complexe du défaut (voir section 3.1) et a déjà été mis en évidence dans la littérature [333].

On fait remarquer qu'avant la mise en place des photodiodes à avalanche, une carte comme celle présentée figure 3.8 (a) (qui fait tout de même 200×200 pixels soit 40000 points) n'aurait pas été réalisable en un temps raisonnable (c'est-à-dire en moins d'une heure environ). Le fait d'intégrer le signal sur toute la plage disponible change considérablement la donne en fournissant des cartes avec une grande résolution spatiale (même si cela fait perdre l'information spectrale). Une fois une zone intéressante détectée par les APD il est alors possible de passer aux méthodes fournissant l'information spectrale ; c'est ce que nous faisons ci-après en mesurant le spectre de PL des centres G.

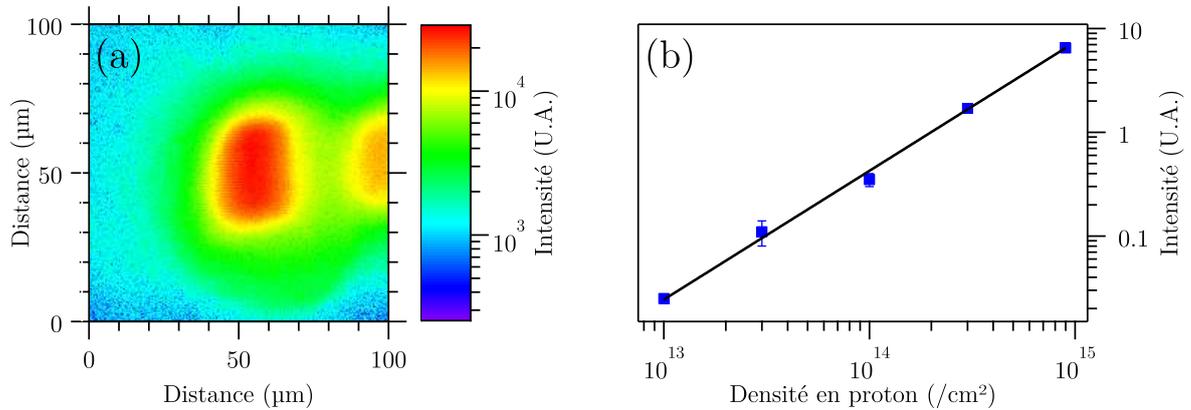


FIGURE 3.8 – (a) Balayage de la zone contenant le carré implanté en protons avec une densité de $9,0 \cdot 10^{14} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$; sur la droite on devine le carré implanté avec une densité de $3,0 \cdot 10^{14} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$. L'intensité est ici intégrée par la photodiode à avalanche entre $1,0 \mu\text{m}$ et $1,7 \mu\text{m}$. (b) Intensité de photoluminescence en fonction de la densité en protons. Pour (a) et (b) les mesures sont réalisées à 10 K et l'excitation est réalisée par un laser Nd-YAG continu doublé en fréquence (532 nm).

3.3.2.2 Spectre de photoluminescence

En utilisant le spectromètre avec la plus grande résolution spectrale (c'est-à-dire avec le réseau le plus dispersif) (voir figure 3.6), nous avons mesuré le spectre de PL provenant d'un ensemble de centres G. Le spectre présenté a été mesuré au centre du carré implanté protons avec une densité de $9,0 \cdot 10^{14} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ (voir figure 3.8 (a)); la température est de 10 K et l'excitation est réalisée par un laser continu vert à 532 nm. Ce spectre est présenté figure 3.9 en échelle linéaire (a) et en échelle semi-logarithmique (b).

On remarque :

- La présence d'une émission fine (largeur à mi-hauteur de $\sim 0,3 \text{ meV}$) et intense centrée sur l'énergie 969 meV (facteur de qualité $Q \sim 3 \cdot 10^3$). Cette raie provient de l'émission des centres G sans aucune émission de phonon; c'est pourquoi dans la suite on appellera cette raie spectrale la "raie à zéro phonon" ou plutôt l'appellation anglaise "zero phonon line=ZPL". Nous proposerons une étude de cette ZPL avec la température (énergie d'émission et largeur à mi-hauteur) dans la section 3.3.6.
- À plus basse énergie on observe aussi une composante bien plus large spectralement que la ZPL et qui est due à la recombinaison radiative d'un centre G

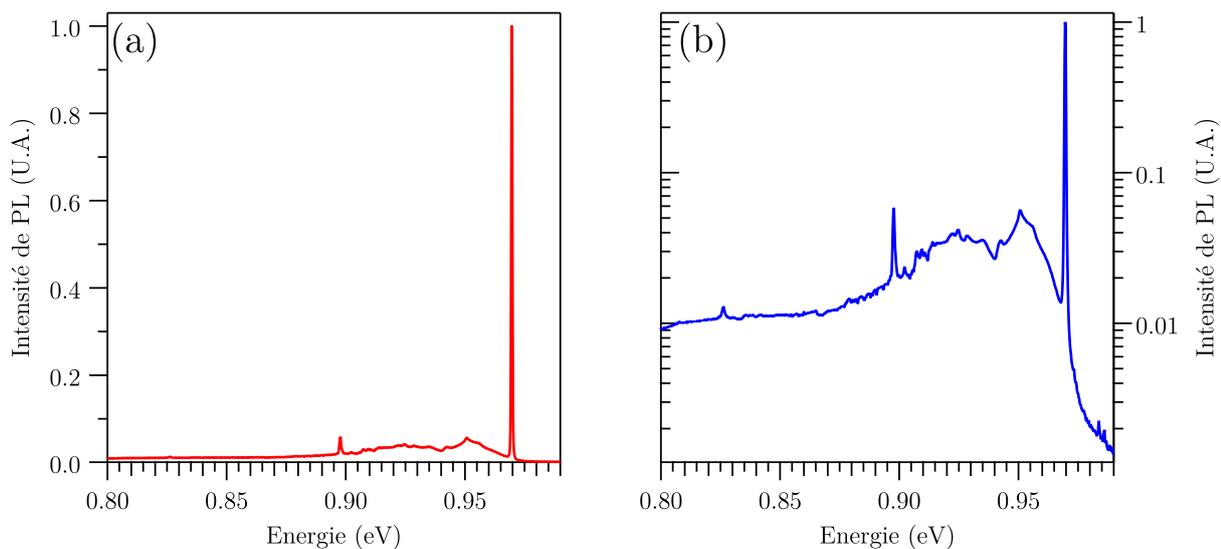


FIGURE 3.9 – (a) Spectre de photoluminescence d'un ensemble de centres G en échelle linéaire. (b) Spectre de photoluminescence d'un ensemble de centres G en échelle semi-logarithmique. Pour (a) et (b) les mesures sont réalisées au centre du carré présenté en figure 3.8 (a) à 10 K et l'excitation est réalisée par un laser Nd-YAG continu doublé en fréquence (532 nm).

impliquant un ou plusieurs phonons ; c'est pourquoi dans la suite on appellera cette bande spectrale la "bande latérale de phonons" (ou "phonon sideband" en anglais). L'intensité intégrée sur toute la plage spectrale de la bande latérale de phonons se révèle être plus de 5 fois plus intense que l'intensité intégrée sur la raie à zéro phonon ; cela se révélera un élément déterminant dans l'étude des centres G uniques. Nous reviendrons plus précisément sur cette autre composante du spectre en section 3.3.5.

3.3.2.3 Excitation de la photoluminescence

Bien que des mesures de spectroscopie d'absorption aient été réalisées sur les centres G [127], il n'y avait à notre connaissance aucune étude d'excitation de photoluminescence (notée PLE pour "Photoluminescence excitation" dans la suite) réalisée sur les centres G. Une étude de PLE renseigne sur les dynamiques d'absorption et de désexcitation d'un émetteur (alors qu'une étude de spectroscopie d'absorption ne renseigne que sur l'absorption). Ainsi l'étude de PLE permet de savoir pour quelle énergie d'excitation le signal de PL est maximum (à puissance d'excitation constante évidemment) ; ceci s'avère d'une importance particulière dès lors que l'on cherche à étudier des signaux peu intenses (comme ceux provenant de centres G

uniques par exemple).

Le principe d'une PLE est simple : cela consiste à étudier le signal de PL en changeant la longueur d'onde d'excitation. En pratique cependant, cela exige du matériel très spécifique et coûteux comme un laser accordable en longueur d'onde ou bien un super continuum. N'ayant pas un tel matériel à disposition, j'ai eu la chance de pouvoir utiliser le dispositif expérimental de PLE de l'équipe de *Christophe Voisin* au laboratoire Pierre Aigrain. Il a alors été possible de réaliser une étude de PLE à 10 K sur la plage 400 nm – 1 μm en utilisant (i) un supercontinuum associé à un filtre pour la plage 400 – 700 nm et (ii) un laser titane-saphir accordable pour la plage 600 – 1000 nm.

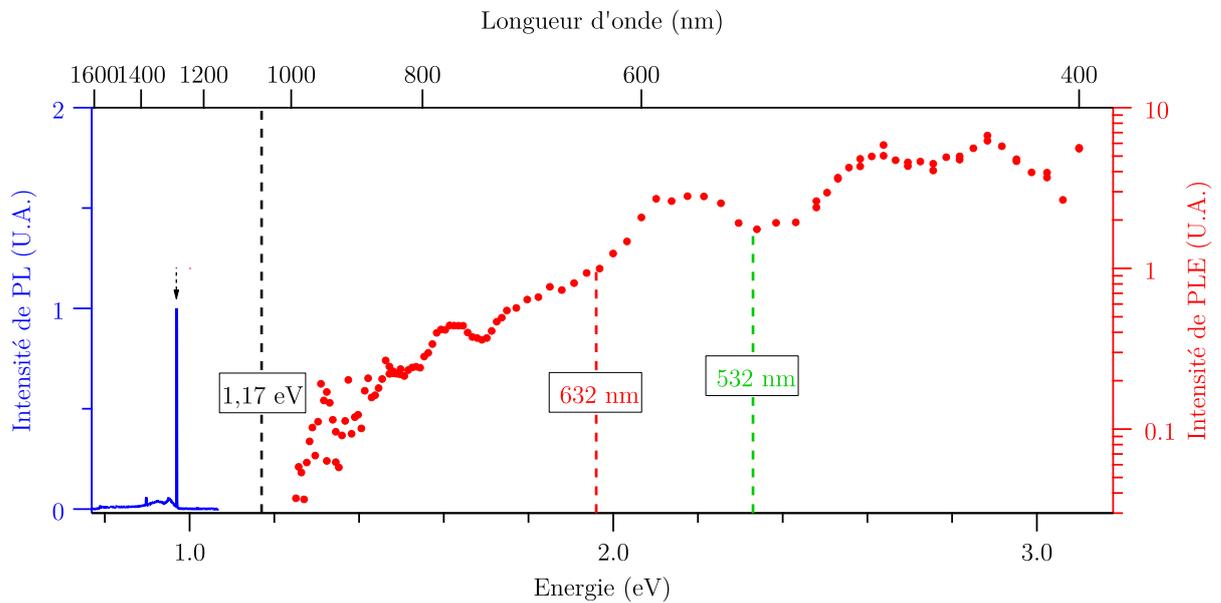


FIGURE 3.10 – Intensité de photoluminescence à 969 meV en fonction de l'énergie d'excitation (disques rouges) pour un même ensemble de centres G dans le silicium à 10 K et une puissance d'excitation constante de $10 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (puissance située dans le domaine linéaire d'excitation); la représentation est semi-logarithmique et l'échelle est donnée en rouge à droite. Le spectre de PL est rappelé en bleu avec la ZPL à 969 meV qui est indiquée par une flèche pointillée noire; la représentation est linéaire et l'échelle est donnée en bleu à gauche. En ligne pointillée noire est indiqué le gap du silicium à 10 K. Les deux excitations principalement utilisées (laser Nd-YAG doublé en fréquence et laser He-Ne) durant ma thèse sont indiquées en lignes pointillés rouge et verte.

L'étude de PLE sur un ensemble de centres G à 10 K est représentée figure 3.10. Pour cette étude, la puissance d'excitation était maintenue constante à $10 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$;

cette puissance se situe dans le régime linéaire d'excitation (voir section 3.3.3 pour plus de détails sur la saturation). On remarque que le signal de PL augmente d'un facteur 1000 en augmentant l'énergie de 1, 2 à 3, 0 eV. Le gap du silicium est indirect (ce qui constitue le "drame" du silicium pour les applications optiques comme nous l'avions évoqué dans l'introduction) et a pour valeur 1, 17 eV à 10 K. La gamme d'excitation que nous avons explorée correspond donc à une excitation non résonante au dessus du gap. Dans ce cas la désexcitation consiste en une relaxation non radiative des porteurs de charges aux extremums des bandes de valence et de conduction du silicium, suivie d'une capture par les centres G. Ainsi comme dans notre étude l'énergie d'excitation reste supérieure au gap du silicium, notre spectre de PLE reproduit essentiellement le spectre d'absorption de films fins de silicium [342]. Il était cependant nécessaire de s'assurer qu'il n'y ait pas de phénomènes complexes (capture par d'autres défauts, ou existence d'un canal de désexcitation non radiatif à haute énergie d'excitation par exemple) aboutissant à un minimum de PL pour une des énergies d'excitation que nous utilisons (laser Nd-YAG doublé en fréquence et laser He-Ne).

Finalement cette étude nous montre qu'il est acceptable de travailler avec une excitation par un laser Nd-YAG doublé en fréquence (ou bien par laser He-Ne); c'est donc ce qui a été réalisé dans cette thèse.

3.3.3 Saturation d'un ensemble de centres G

Dans cette sous-section nous étudions le phénomène de saturation d'un ensemble de centres G. Nous montrons d'abord une augmentation sous-linéaire du signal de PL avec la puissance d'excitation (section 3.3.3.1) que nous expliquons ensuite par la saturation d'un ensemble étendu de systèmes à deux niveaux identiques (section 3.3.3.2). L'interprétation fournit un ajustement qui s'ajuste quantitativement à la courbe expérimentale.

3.3.3.1 Résultat expérimental

Nous avons mesuré la variation de l'intensité de PL provenant d'un ensemble de centres G avec la puissance d'excitation. Cette étude est réalisée à 10 K, l'excitation provient du laser He-Ne continu (à 632, 8 nm). Le résultat de cette étude est présenté figure 3.11. On remarque qu'à faible puissance d'excitation ($P \lesssim 20 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$) l'intensité de PL I_{PL} augmente linéairement avec la puissance d'excitation P tandis qu'à plus haute puissance ($P \gtrsim 20 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$) I_{PL} varie de manière sous linéaire avec P .

Comme nous allons le présenter en section 3.3.6 le signal de PL d'un ensemble de centres G diminue fortement avec la température. Il était donc nécessaire de nous assurer que la dépendance sous linéaire observée pour les puissances $P \gtrsim 20 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ n'était pas due à un échauffement local entraînant une diminution du signal de PL. Pour nous assurer de cela nous avons exploité le fait que la raie à zéro

phonon (ZPL) se décale vers les basses énergies et s'élargit lorsque la température augmente. Comme nous n'avons constaté ni décalage en énergie de la ZPL, ni élargissement de cette dernière lors de nos mesures nous pouvons en conclure que les effets de saturation mis en évidence figure 3.11 sont bien dus aux centres G (et pas à des effets thermiques). Nous proposons une interprétation quantitative ci-dessous.

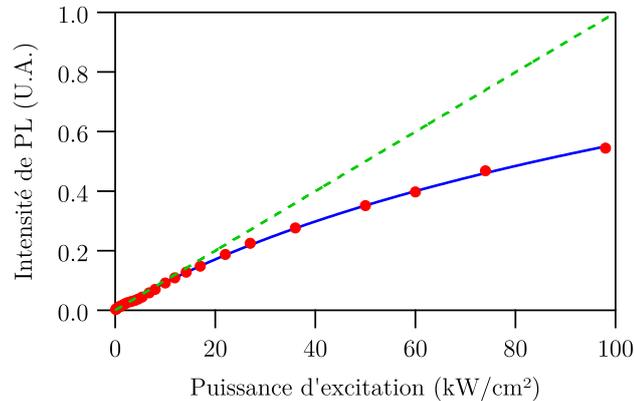


FIGURE 3.11 – Intensité de photoluminescence (PL) d'un ensemble de centres G en fonction de la puissance d'excitation (à 10 K et excitation à 632,8 nm). Les données expérimentales sont représentées par des disques rouges. L'ajustement en accord avec l'équation (3.6) pour $P_{\text{sat}} = 35 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (dans le cadre de l'excitation par un faisceau gaussien d'un ensemble étendu de systèmes à deux niveaux identiques : voir 3.3.3.2) est représenté par une ligne bleue. La ligne pointillée verte représente une dépendance linéaire avec la puissance d'excitation : $I_{\text{PL}} = I_0 \frac{P}{P_{\text{sat}}/\ln 2}$ (valable à faible puissance d'excitation).

3.3.3.2 Interprétation

Le cadre

Dans cette partie nous nous plaçons dans le cadre de la figure 3.12 déjà présenté pour les nanotubes de carbone dans la section 2.1.3.4. Le processus de PL des centres G est schématisé via un système à trois niveaux ; le principe est le suivant :

- Un photon incident d'énergie $\hbar\omega_{\text{exc}}$ provenant d'un laser exciteur peut-être absorbé via la transition $0 \rightarrow 2$. Le taux d'absorption est noté Γ_a .
- Le système se désexcite non radiativement (sans émettre de photons) vers l'état 1. Le taux de désexcitation est noté Γ'_{nr} . On supposera que cette désexcitation est rapide de sorte que l'on ait $\Gamma'_{nr} \gg \Gamma_a$; on a montré en section 2.1.3.4 que dans ce cas le système est équivalent à un système à deux niveaux : 0 et 1. Le système est alors dans l'état 1.
- Depuis l'état 1 le système peut revenir vers l'état fondamental de deux ma-

nières. (i) Via un processus de recombinaison non radiatif ; on note Γ_{nr} le taux de tous les processus non radiatifs. (ii) Via une recombinaison radiative ; il y a alors l'émission d'un photon qui constitue le signal de photoluminescence. Le taux de ce seul processus radiatif est noté Γ_r .

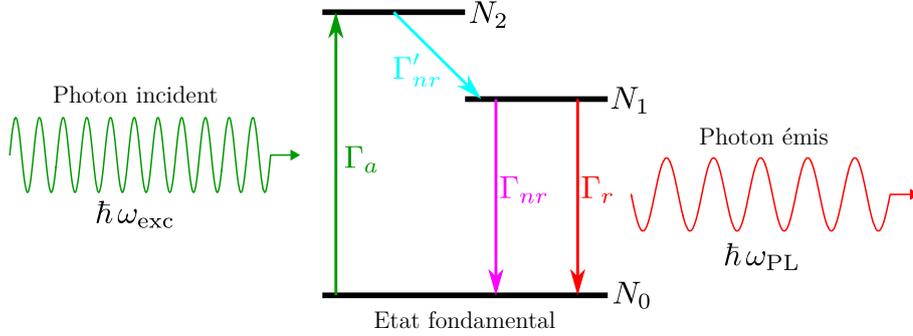


FIGURE 3.12 – Représentation du processus de photoluminescence d'un centre G via un système à trois niveaux. Les différentes transitions sont représentées par des flèches avec leur taux associé. Dans le cas où $\Gamma'_{nr} \gg \Gamma_a$, ce système est équivalent à un système à deux niveaux : 1 et 2.

Ci-dessous nous commençons par rappeler la formule classique de la saturation $I_{PL} = f(P)$ d'un unique système à deux niveaux. Puis nous appliquons cette formule à un ensemble de systèmes à deux niveaux

Saturation d'un système à deux niveaux.

Dans le cadre défini au paragraphe précédent nous avons montré en section 2.1.3.4 (équation (2.37)) que l'intensité de photoluminescence d'un unique émetteur pouvait se mettre sous la forme suivante :

$$I_{PL} = \alpha\eta\Phi \frac{\Gamma_a}{1 + \frac{\Gamma_a}{\Gamma_s}} \quad (3.3)$$

Où α est un coefficient de proportionnalité, η est l'efficacité de collection du signal de PL par l'objectif, $\Phi = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ est le rendement radiatif et $\Gamma_s = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$ est le taux de saturation. Parmi les grandeurs de l'équation (3.3) seule Γ_a dépend de la puissance d'excitation (et lui est proportionnelle). On peut donc ré-écrire (3.3) sous la forme suivante :

$$I_{PL} \propto \frac{P}{1 + \frac{P}{P_{sat}}} \quad (3.4)$$

Où P_{sat} est la puissance de saturation de cet unique système à deux niveaux. Cette formule bien connue des spectroscopistes montre que la saturation d'un unique système à deux niveaux est caractérisée par une valeur seuil dans l'intensité de PL qui est proportionnelle à P_{sat} . Cependant ce n'est pas le type de comportement que nous

avons observé (voir figure 3.11). Comme nous allons le voir ci-dessous, cette différence de comportement est due au fait que nous étudions des ensembles de centres G. Nous avons donc à faire à un ensemble de systèmes à deux niveaux, et non à un unique système à deux niveaux.

Saturation d'un ensemble étendu de systèmes à deux niveaux identiques

De manière qualitative il n'est pas étonnant que notre étude expérimentale consistant à augmenter la puissance d'excitation ne montre pas l'existence d'une valeur seuil dans l'intensité de photoluminescence. En effet l'échantillon étudié ici consiste en un ensemble de centres G répartis uniformément à la surface. Ainsi en considérant un spot gaussien à la surface de l'échantillon de la forme $P(r) = P_0 e^{-r^2/w^2}$ où w est le "waist" du spot gaussien (qui caractérise la largeur du faisceau) on voit qu'en fonction de la valeur de P_0 il est possible que la zone centrale (celle proche du centre du spot en $r \simeq 0$) soit à saturation (c'est-à-dire que $P > P_{\text{sat}}$) tandis que la zone périphérique infiniment étendue va être dans le domaine linéaire (c'est-à-dire que $P < P_{\text{sat}}$). Explicitons cela au regard de la figure 3.13 :

- en partant d'une excitation peu intense $P_0 = 0,5P_{\text{sat}}$ (figure 3.13 (a)) tous les centres G situés sous le spot laser sont dans le domaine linéaire. Ainsi tant que $P_0 < P_{\text{sat}}$ l'intensité de PL augmente de manière linéaire.
- lorsque l'on augmente la puissance d'excitation jusqu'à arriver à $P_0 = 1P_{\text{sat}}$ (figure 3.13 (b)) les centres G situés très proches du centre du spot commencent à être à saturation. L'intensité de PL va donc commencer à rentrer dans sa zone de dépendance sous linéaire.
- en augmentant encore la puissance d'excitation jusqu'à à $P_0 = 1,5P_{\text{sat}}$ (figure 3.13 (c)) de nombreux centres G proches du centre du spot sont à saturation. Cependant, tous les centres G situés en dehors de cette zone continuent à contribuer de manière linéaire à l'intensité de PL. En augmentant la puissance P_0 l'intensité de PL va donc augmenter de manière sous linéaire sans jamais atteindre de valeur seuil.

Évidemment, dans la description qualitative faite ci-dessus, il faut garder conscience que pour un centre G unique, le domaine de variation linéaire de I_{PL} avec la puissance d'excitation se situe plutôt dans la zone $P \lesssim 0,2P_{\text{sat}}$ que dans la zone $P \lesssim P_{\text{sat}}$. Ainsi, pour un ensemble de centres G, la variation sous-linéaire de I_{PL} avec la puissance d'excitation commence dès $0,2P_{\text{sat}}$ (et pas brusquement à P_{sat} comme un lecteur non avisé pourrait le croire).

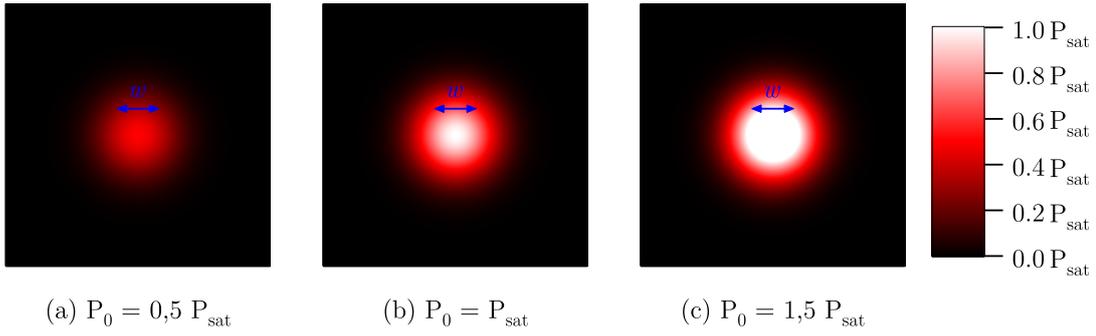


FIGURE 3.13 – Allure spatiale d'un spot gaussien de la forme $P(r) = P_0 e^{-r^2/w^2}$ pour différentes valeurs de P_0 . L'échelle de couleur est prise telle que les points apparaissent blancs s'ils sont soumis à une puissance supérieure à P_{sat} . Le waist w est représenté par une double flèche bleue.

Cette explication qualitative étant donnée, nous pouvons facilement comprendre la description quantitative de ce phénomène. Pour cela nous considérons une densité n uniforme de centres G infiniment étendue. Nous supposons que chacun de ces centres G peut être assimilé à un même système à deux niveaux ; en particulier nous supposons qu'ils présentent tous la même puissance de saturation P_{sat} . Enfin on suppose un spot gaussien à la surface de l'échantillon de la forme $P(r) = P_0 e^{-r^2/w^2}$ où w est le "waist" du spot gaussien et P_0 est la puissance au centre du spot. À partir de l'équation (3.4) appliquée sur une couronne circulaire comprise entre r et $r + dr$ nous pouvons exprimer l'intensité de PL provenant de cette couronne circulaire :

$$\begin{aligned} dI_{\text{PL}} &\propto \frac{P(r)}{1 + \frac{P(r)}{P_{\text{sat}}}} n 2\pi r dr \\ &\propto \frac{P_0 e^{-r^2/w^2}}{1 + \frac{P_0 e^{-r^2/w^2}}{P_{\text{sat}}}} 2\pi r dr \end{aligned} \quad (3.5)$$

Puisque la surface de la couronne circulaire est de $2\pi r dr$ (au premier ordre en dr) et que la densité de centres G supposée uniforme est n .

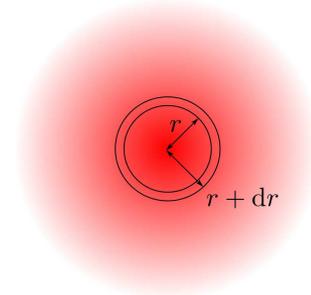


FIGURE 3.14 – En rouge le spot gaussien ; en noir la couronne circulaire.

Ainsi, pour avoir la contribution à l'intensité de PL de tous les centres G, il suffit d'intégrer l'équation (3.5) sur toute la surface du spot, c'est-à-dire entre $r = 0$ et

$r = +\infty$. Le calcul de l'intégrale se révèle être analytique et tous calculs faits on obtient :

$$I_{\text{PL}} = I_0 \ln \left(1 + \frac{P}{P_{\text{sat}}/\ln 2} \right) \quad (3.6)$$

Où l'on a posé $P = P_0/\ln 2$ qui représente la puissance moyenne du spot (et qui est celle que l'on mesure expérimentalement avec un wattmètre optique).

Cette évolution est bien linéaire pour $P \ll P_{\text{sat}}$ tandis qu'elle est sous linéaire dès que $P \gtrsim 0.2P_{\text{sat}}$. Sur la figure 3.11 l'ajustement des données expérimentales par l'équation (3.6) se révèle être très bon pour une puissance de saturation évaluée à $P_{\text{sat}} = 35 \pm 7 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Finalement cette interprétation quantitative montre que la puissance de saturation d'un unique centre G peut être estimée via l'étude en puissance de l'intensité de PL d'un ensemble de centres G. Une telle méthode pour estimer la puissance de saturation est spécifique aux défauts ponctuels pour lesquels la puissance de saturation est identique quel que soit le défaut. Cela est une hypothèse déterminante dans notre raisonnement qui n'est pas vérifiée dans d'autres nanostructures comme des boîtes quantiques ou des nanocristaux; dès lors que cette hypothèse n'est pas vérifiée une telle étude n'est pas réalisable.

3.3.4 Spectroscopie résolue en temps de centres G

Dans cette sous-section nous présentons les études de spectroscopie résolue en temps. Nous commençons par rappeler le principe de la spectroscopie résolue en temps (section 3.3.4.1). Puis nous présentons la mesure du temps de vie des centres G (section 3.3.4.2). Enfin nous montrons l'influence de l'implantation en protons sur le temps de vie (section 3.3.4.3).

3.3.4.1 Principe de la spectroscopie résolue en temps

On se base sur la figure 3.12 pour les explications qualitatives et quantitatives données ci-dessous.

Qualitativement

La mesure du temps de vie τ que nous avons réalisée est basée sur le principe décrit ci-après. Grâce à un laser impulsif de longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ qui émet des impulsions de durée $t_{\text{pulse}} \ll \frac{1}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ avec une période de répétition de $T_{\text{laser}} = \frac{1}{20} \text{ MHz} = 50 \text{ ns} \gtrsim 5\tau$ il est possible de faire passer un grand nombre de centres G dans l'état excité 1 (voir figure 3.12). En supposant que la durée d'une impulsion est très courte devant l'inverse du taux de désexcitation : $t_{\text{pulse}} \ll \frac{1}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$, à la fin d'une impulsion il reste un grand nombre de centres G dans l'état excité 1 qui vont alors se désexciter (radiativement ou non) vers l'état fondamental avec une probabilité par unité de temps $\Gamma_r + \Gamma_{nr}$. Il suffit donc de suivre la décroissance de

$N_1(t)$ pour avoir accès à la probabilité de désexcitation $\Gamma_r + \Gamma_{nr}$ par unité de temps. Évidemment on ne peut avoir accès directement à l'évolution de $N_1(t)$; cependant comme l'intensité de photoluminescence $I_{PL}(t)$ est directement proportionnelle à $N_1(t)$ via : $I_{PL}(t) = \alpha\eta\Gamma_r N_1(t)$ (avec α un coefficient de proportionnalité, η l'efficacité de collection du signal de PL par l'objectif) suivre l'évolution de $I_{PL}(t)$ permet de suivre indirectement l'évolution de $N_1(t)$. L'évolution de $I_{PL}(t)$ est réalisée par une photodiode à avalanche rapide (notée APD) en InGaAs (sensible dans l'infrarouge de $\sim 1 \mu\text{m}$ à $1,7 \mu\text{m}$). Le système dans sa globalité permet d'atteindre une résolution temporelle de l'ordre de 400 ps. Ce type d'étude permet de déterminer le taux de désexcitation total $\Gamma_r + \Gamma_{nr}$ et donc le temps de vie $\tau = \frac{1}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ comme nous allons le justifier quantitativement ci-dessous.

Enfin on rajoute qu'une seule impulsion n'est pas suffisante pour obtenir un bon rapport signal sur bruit pour la courbe $I_{PL} = f(t)$; c'est pourquoi il est nécessaire de ré-exciter les centres G tous les intervalles de temps $T_{\text{laser}} = 50 \text{ ns}$ afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Évidemment il faut veiller à ce que lors de l'impulsion $n+1$, les centres G excités par l'impulsion n se soient tous désexcités, c'est pourquoi avoir $T_{\text{laser}} \gtrsim 5\tau$ est nécessaire.

À la vue de ce principe, l'appellation "spectroscopie résolue en temps" de ce type de méthode prend désormais tout son sens. Il nous reste à décrire ces méthodes quantitativement.

Quantitativement

L'équation d'évolution du niveau N_1 s'écrit :

$$\frac{dN_1}{dt} = \Gamma_a N_0 - (\Gamma_r + \Gamma_{nr})N_1 \quad (3.7)$$

En prenant l'origine des temps à la fin d'une impulsion, on a $\Gamma_a = 0$ et l'équation d'évolution qui traduit la désexcitation du niveau 1 s'écrit :

$$\frac{dN_1}{dt} = -(\Gamma_r + \Gamma_{nr})N_1 \quad (3.8)$$

On en déduit l'évolution de $N_1(t)$ sous la forme suivante :

$$N_1(t) = N_1(t=0)e^{-(\Gamma_r + \Gamma_{nr})t} \quad (3.9)$$

En introduisant le temps de vie $\tau = \frac{1}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ on peut ré-écrire (3.9) sous la forme :

$$N_1(t) = N_1(t=0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.10)$$

Le temps de vie $\tau = \frac{1}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ des centres G représente donc le temps caractéristique de décroissance de N_1 . Plus précisément, au bout de chaque durée $t_{\frac{1}{2}} = \tau \ln 2$ la

moitié du nombre de centres G initialement excités s'est désexcitée¹. Enfin l'intensité de photoluminescence I_{PL} est proportionnelle à $N_1(t)$ via $I_{\text{PL}}(t) = \alpha\eta\Gamma_r N_1(t)$ ce qui nous permet d'écrire :

$$I_{\text{PL}}(t) = I_{\text{PL}}(t=0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.11)$$

Finalement une fois la mesure de $I_{\text{PL}} = f(t)$ faite, il suffit de réaliser un ajustement exponentiel de la forme $I_{\text{PL}}(t) = I_{\text{PL}}(t=0)e^{-\frac{t}{\tau}}$ (avec $I_{\text{PL}}(t=0)$ et τ comme paramètres d'ajustement) pour avoir accès au temps de vie des centres G. En pratique on préfère réaliser des ajustements affines, pour cela on passe au logarithme dans l'équation (3.11) :

$$\log I_{\text{PL}}(t) = \log(I_{\text{PL}}(t=0)) - \frac{t}{\tau \ln 10} \quad (3.12)$$

Ainsi en représentant en échelle semi-logarithmique $I_{\text{PL}}(t)$ en fonction de t on obtient une droite affine de pente $\frac{-1}{\tau \ln 10}$. Dans la section 3.3.4.2 et 3.3.6 c'est uniquement ce type d'ajustement affine que nous présenterons.

3.3.4.2 Mesure du temps de vie des centres G

En tant que marqueur de la concentration résiduelle en carbone dans des échantillons de silicium, les centres G ont été longuement étudiés dans les années 1980 dans le but de fabriquer des échantillons de silicium le plus pur possible [127]. Cependant, de manière surprenante, la mesure du temps de vie du centre G n'a jamais été réalisée (cela étant certainement lié à la résolution temporelle qui était bien plus limitée dans les années 1980 qu'aujourd'hui) ; ainsi seuls des majorants de 4 μs [127] et de 10 ns [161] sont mentionnés dans la littérature. La valeur (et pas seulement une borne supérieure) du temps de vie τ restait donc une question non résolue durant ma thèse.

Sur la figure 3.15 nous présentons nos résultats ayant abouti à la première mesure du temps de vie τ des centres G. Le graphique 3.15 (a) rappelle le spectre des centres G et précise les domaines d'intégration utilisés pour le graphique 3.15 (b). La figure 3.15 (b) contient de nombreuses informations :

- La ligne noire représente en échelle semi-logarithmique l'intensité de PL en fonction du temps lorsque le signal est intégré entre 1250 à 1700 nm. En effet, en dessous de 1250 nm il y a un signal de PL dû au silicium que l'on appelle réplique phonon du silicium [337]. Ainsi pour étudier uniquement le signal de PL provenant des centres G il faut utiliser un filtre passe-haut sur le signal de PL total provenant de l'échantillon. On remarque que la décroissance de I_{PL} est purement exponentielle sur les deux décades mesurées. Le temps de vie est évalué à $5,9 \pm 0,2$ ns ce qui est plus long que les 1,3 ns de certaines boîtes quantiques en InAs [343, 344] mais plus court que les 11 ns typiques des centres NV dans le diamant [345]. Ce temps de vie relativement court

1. Ou plus généralement, on a : $N_1(n\tau \ln 2) = \frac{N_1(t=0)}{2^n} \forall n \in \mathbb{R}^+$.

nous fait penser que les centres G pourraient être utilisés en tant que source brillante de photons uniques ; pour cela il faudrait pouvoir isoler un centre G unique ce qui n'était pas l'objectif de cette thèse.

- La ligne bleue représente en échelle semi-logarithmique l'intensité de PL en fonction du temps lorsque le signal est intégré autour de la ZPL (la zone d'intégration est représentée par une zone ombrée en bleu sur le spectre 3.15 (a)). Pour cela il suffit d'utiliser un filtre passe-bande centré sur la ZPL. On remarque que la décroissance de I_{PL} est à nouveau purement exponentielle et de pente identique à la courbe noire obtenue en intégrant tout le signal des centres G (ZPL et bande latérale de phonons). Le temps de vie est donc identique et évalué à $5,9 \pm 0,2$ ns.
- La ligne rouge représente en échelle semi-logarithmique l'intensité de PL en fonction du temps lorsque le signal est intégré sur une partie de la bande latérale de phonons (la zone d'intégration est représentée par une zone ombrée en rouge sur le spectre 3.15 (a)). On remarque que la décroissance de I_{PL} est à nouveau purement exponentielle et de pente identique aux courbes noires et bleues avec un temps de vie de $5,9 \pm 0,2$ ns. D'un point de vue fondamental, cette observation met en évidence le fait que les dynamiques de recombinaisons sans émission de phonon (correspondant à la ZPL) et avec émission de phonons (correspondant à la bande latérale de phonons) sont identiques. Cela n'est pas surprenant puisque les processus aboutissant à l'émission de photons d'énergies différentes partagent tous la même origine microscopique ; en effet, la mise en parallèle de tous les canaux de désexcitation aboutissant à la recombinaison de la paire électron-trou définit le taux de désexcitation total et donc le temps de vie. Cependant le fait que les temps de vie de la ZPL et de la bande latérale de phonons soient identiques n'est que très peu documenté [346, 347].

3.3.4.3 Influence de l'implantation en protons

L'estimation de la densité de centres G dans nos échantillons à haute densité n'est pas possible actuellement pour deux raisons :

- bien que la structure des centres G soit connue (voir section 3.1.3), le mécanisme de formation des centres G via la méthode de synthèse utilisée (décrite section 3.2.2) reste inconnu actuellement. Il n'est donc pas possible connaissant les caractéristiques des implantations carbonées et protons d'en déduire la densité de centres G créés.
- l'étude de la PL de centres G uniques n'est pas suffisamment aboutie (voir 3.4).

Cependant, nous savons d'après la figure 3.8 (section 3.3.2.1) que plus l'implantation protons est importante et plus la densité de centres G créés est importante. Afin de caractériser la dépendance du temps de vie avec la densité de centres G nous avons donc étudié le temps de vie en fonction de l'implantation en protons. Notre

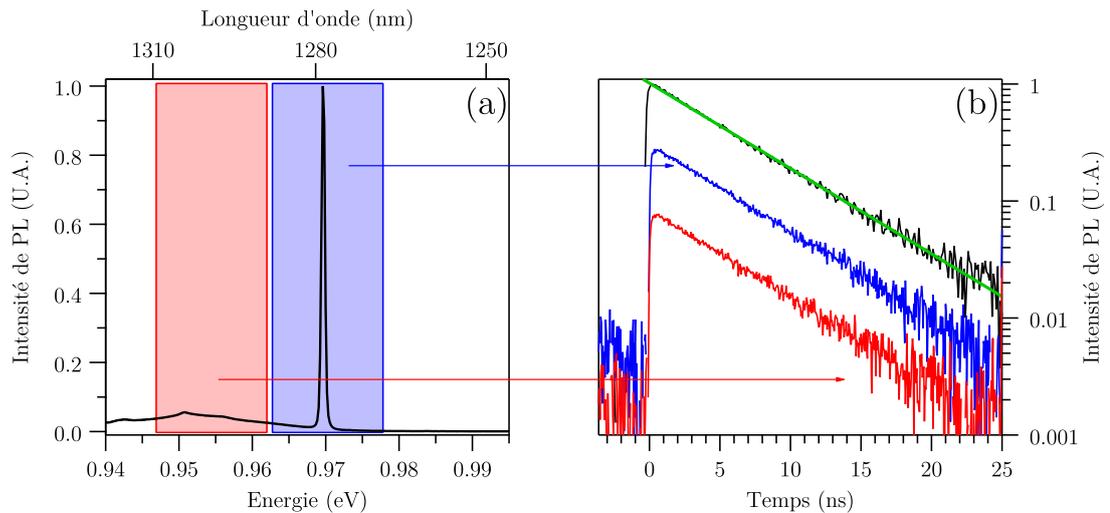


FIGURE 3.15 – (a) Spectre de photoluminescence des centres G à 10 K. Les deux zones ombrées bleu et rouge sur le spectre représentent les bandes passantes des deux filtres passe-bande utilisés pour mesurer le temps de vie provenant respectivement de la ZPL et de la bande latérale de phonon. (b) Intensité de photoluminescence en fonction du temps pour l'intégralité du spectre des centres G (ligne noire), pour la ZPL uniquement (ligne bleu) et pour la bande latérale de phonons uniquement (ligne rouge) en échelle semi-logarithmique. La puissance moyenne d'excitation est de $1 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$. La ligne verte représente un ajustement en accord avec les équations (3.11) et (3.12) pour un temps de vie de 5,9 ns.

motivation dans cette étude consistait à savoir si la trop grande proximité de deux centres G pouvait induire des nouveaux canaux de désexcitation non radiative ce qui impliquerait une réduction du temps de vie.

Nous avons ainsi mesuré le temps de vie d'environ 40 points différents sur chacune des trois zones implantées protons avec des densités respectives de 0,9, 3 et $9 \cdot 10^{14} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ (voir section 3.2.2). Les zones implantées protons avec des densités de 0, 1 et $0,3 \cdot 10^{14} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ n'ont pas pu être étudiées car le laser impulsif utilisé pour réaliser ces mesures de temps de vie présentait une puissance moyenne maximale de $1 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ce qui était insuffisant pour obtenir $I_{\text{PL}} = f(t)$ avec un bon rapport signal sur bruit. Les résultats de cette étude sont représentés figure 3.16 avec un sous graphique représentant l'histogramme des temps de vie sur la zone implantée protons avec une densité de $3 \cdot 10^{14} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$. Les disques rouges représentent la valeur moyenne de chacune des séries de mesure tandis que les barres d'erreurs représentent les écarts types pour chacune des séries de mesures. On remarque une diminution du temps de vie moyen de 6,1 à 5,9 ns lorsque la densité en protons augmente. Cependant cette variation reste dans l'intervalle de confiance

de $\pm 0,2$ ns ; on ne peut donc pas tirer de conclusion définitive quant à l'effet de la densité de centres G sur leur temps de vie (du moins dans l'intervalle d'implantation en protons que nous avons étudié : $0,9-9 \cdot 10^{14} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$).

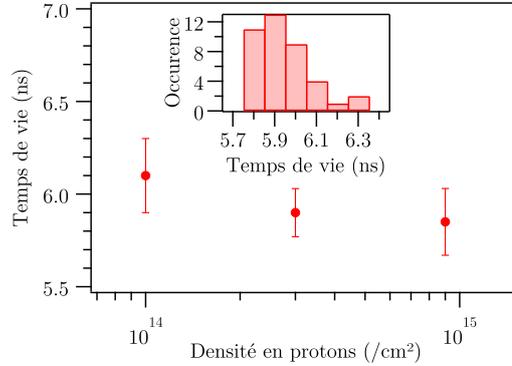


FIGURE 3.16 – Temps de vie moyen (disques rouges) pour les trois zones les plus implantées en protons. Le sous-graphique représente l'histogramme pour la zone implantée à $3 \cdot 10^{14} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$.

3.3.5 Étude de la bande latérale de phonons

Dans cette sous-section consacrée à la bande latérale de phonons nous commençons par préciser l'origine physique de la bande latérale de phonons (section 3.3.5.1). Nous présentons ensuite les résultats obtenus sur les centres G (section 3.3.5.2) avant de discuter de l'ajustement de la bande latérale de phonons (section 3.3.5.3).

3.3.5.1 Origine de la bande latérale de phonons

Un système couplé à un ensemble de phonons va voir son spectre d'absorption et d'émission influencé par la structure de bande phononique. En effet comme l'ont montré *Duke et Mahan* [348] le spectre d'émission d'un tel système peut s'écrire sous la forme générale suivante :

$$I(E) \propto \sum_{\vec{p}=\{p_1, p_2, \dots, p_N\}} \prod_{i=1}^N W_{\vec{q}_i}(p_i) \delta \left(E - E_{\text{ZPL}} - \sum_{j=1}^N p_j \hbar \omega_j \right) \quad (3.13)$$

Où $W_{\vec{q}_i}(p_i)$ est la probabilité d'avoir p_i phonons de vecteur d'ondes \vec{q}_i et d'énergie $\hbar \omega_i$ émis (si $p_i < 0$) ou absorbés (si $p_i > 0$) durant le processus de recombinaison électron-trou. N est le nombre d'états phononiques du système ($N \gg 1$ puisqu'en pratique on a un quasi-continuum d'états phononiques) ; $\vec{p} = \{p_1, p_2, \dots, p_N\}$ est un vecteur à N dimensions dans l'espace des états phononiques et chaque entier p_i varie entre $-\infty$ et $+\infty$. Enfin δ est la distribution de Dirac. Cette formule est compliquée

puisqu'elle tient compte de l'existence de tous les canaux possibles de désexcitation de l'exciton. En pratique le spectre associé à cette formule (3.13) consiste en une émission à l'énergie E_{ZPL} ($\sum_{j=1}^N p_j \hbar \omega_j = 0$) et en deux quasi-continuum à plus haute énergie et plus basse énergie. L'émission à E_{ZPL} se fait sans phonon et c'est pourquoi on parle de raie à zéro phonon (ou "zéro phonon line=ZPL" en anglais). L'émission à plus haute énergie est due à l'absorption d'un ou de plusieurs phonons ($p_i > 0$) tandis que l'émission à plus basse énergie est due à l'émission d'un ou de plusieurs phonons ($p_i < 0$). Ce sont ces bandes de part et d'autre de la ZPL que nous appelons les bandes latérales de phonons (ou "phonon sidebands" en anglais).

De manière simplifiée nous pouvons représenter ces processus comme sur la figure 3.17. Via cette vision simplifiée on comprend intuitivement l'apparition possible des deux bandes latérales de part et d'autre de la ZPL. Cependant nous allons voir dans la partie suivante (3.3.5.2) que pour les centres G nous n'observons qu'une seule bande latérale de phonons. Cette dissymétrie est due au fait que les processus d'absorption via un ou plusieurs phonons et d'émission par un ou plusieurs phonons ne sont pas équiprobables à basse température. En effet, en notant $n(\vec{q})$ la statistique de Bose-Einstein caractérisant l'occupation des différents niveaux de phonons à la température T (les phonons étant des bosons on a : $n(\vec{q}) = (e^{E(\vec{q})/(k_B T)} - 1)^{-1}$) on a [348] : $W_{\vec{q}_i}(p_i)$ qui est proportionnel à $n(\vec{q}) + 1$ si $p_i < 0$ (émission de phonons) tandis que $W_{\vec{q}_i}(p_i)$ est proportionnel à $n(\vec{q})$ si $p_i > 0$ (absorption de phonons). Ainsi à basse température on a $n(\vec{q}) \ll 1$ et la bande latérale d'énergie $E < E_{ZPL}$ domine celle d'énergie $E > E_{ZPL}$ tandis qu'à haute température $n(\vec{q}) \gg 1$ les deux processus deviennent équiprobables et le spectre présente deux bandes latérales de phonons symétriques par rapport à la ZPL. Ce type de comportement a été observé expérimentalement dans un défaut dans le nitrure de bore [349].

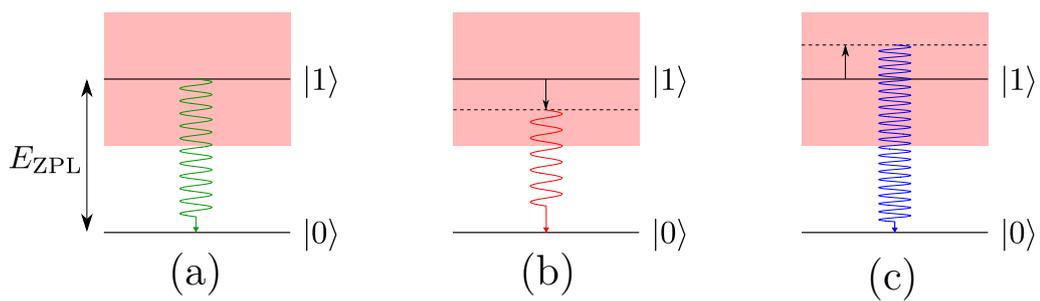


FIGURE 3.17 – Différents processus de désexcitation radiatifs. (a) Émission avec zéro phonon (ZPL). (b) Émission avec un ou plusieurs phonons émis. (c) Émission après absorption d'un ou de plusieurs phonons.

3.3.5.2 Caractérisation expérimentale de la bande latérale de phonons

À la lumière de la section précédente (3.3.5.1) nous pouvons analyser plus précisément le spectre de PL des centres G à 10 K. Le spectre de PL d'un ensemble de centres G à 10 K est représenté figure 3.18. Le spectre à 10 K est dominé par la ZPL centrée sur 969 meV de largeur à mi-hauteur 0,3 meV. À plus basse énergie on remarque la bande latérale de phonons (due à l'émission de phonons); comme nous l'avons évoqué en section 3.3.5.1 on n'observe pas de bande latérale à plus haute énergie que la ZPL car la probabilité d'absorption de phonons est négligeable devant la probabilité d'émission de phonons. Dans la bande latérale de phonons observons aussi deux bandes d'émission larges, centrées respectivement sur 0,95 et 0,93 eV (largeur de ~ 10 meV). Nous allons voir dans la section suivante (3.3.5.3) que ces deux bandes peuvent être reliées à la densité d'états phononiques du silicium. Par ailleurs on remarque la présence de deux raies fines (de largeurs à mi-hauteur ~ 1 meV) à respectivement 0,897 et 0,826 eV; ces deux raies sont respectivement les lignes E et E' [161]. Nous discuterons qualitativement de l'origine des deux raies E et E' dans la section suivante (3.3.5.3). Enfin une raie de luminescence apparaît à 0,898 eV (largeur à mi-hauteur de $\sim 0,3$ meV), cette raie est due à un défaut ponctuel à base d'oxygène [163]. Cette raie n'est pas due aux centres G; vers la fin de ma thèse ceci s'est révélé important dans l'optique de réaliser des mesures de corrélation d'intensité sur centre G unique afin de mettre en évidence un antibunching puisqu'il ne fallait surtout pas intégrer ce signal parasite.

Enfinement toutes ces structures se superposent à un large piédestal s'étendant au delà de 0,79 eV (la coupure de la sensibilité des pixels en InGaAs de la CCD est responsable de la chute d'intensité en dessous de 0,79 eV). Nous décrivons et calculons quantitativement ce piédestal dans la section suivante (3.3.5.3) et nous verrons qu'il est dû à la recombinaison radiative via l'émission de phonons acoustiques longitudinaux [349, 350].

Pour conclure cette partie nous avons représenté figure 3.19 une synthèse des différents processus de recombinaison précédemment décrits et aboutissant au spectre observé.

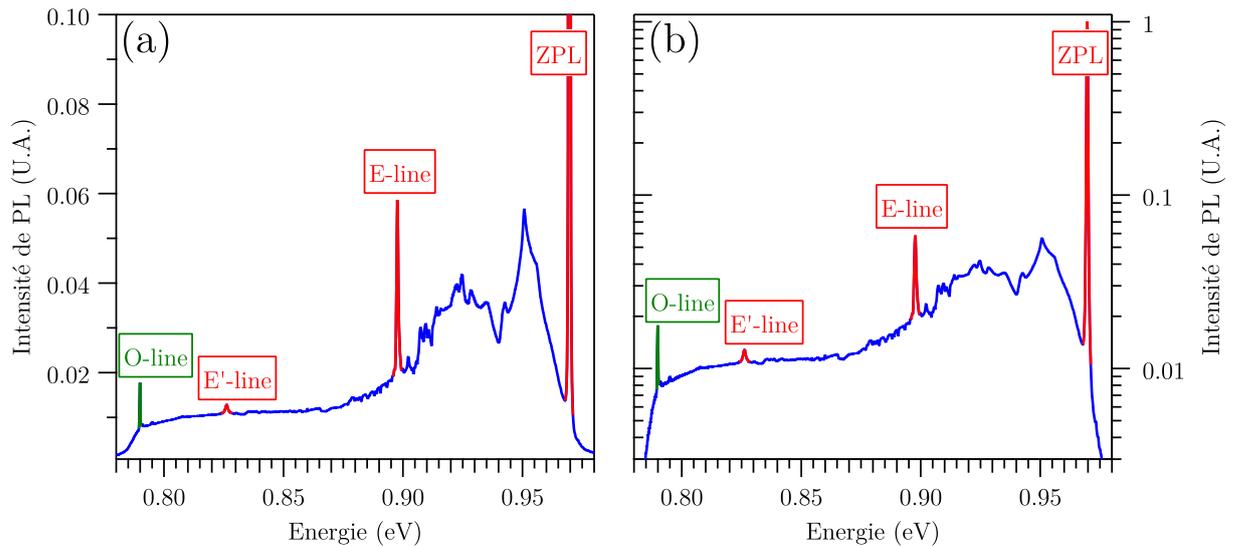


FIGURE 3.18 – Spectre de photoluminescence d’un ensemble de centres G à 10 K avec identification des diverses raies d’émission. (a) En échelle linéaire. (b) En échelle semi-logarithmique. En rouge sont représentées les émissions avec et sans phonon dans le centre G. En bleu est représentée la bande latérale de phonons. En vert est représentée une raie d’émission due à un défaut ponctuel à base d’oxygène.

3.3.5.3 Ajustement de la bande latérale de phonons

Les processus d’émission de photons accompagnés par l’émission de phonons ont été décrits dans les années 1950 par *Huang et Rhys* [341]. À partir de cette étude pionnière, des modèles ont été développés pour calculer les bandes latérales de phonons issues du couplage entre des phonons acoustiques et un défaut [349–351]. Le modèle que nous utilisons est basé sur l’expression de la susceptibilité électrique dans le domaine temporel $\chi(t)$ développée par *Krummheuer et al* [350]. Plus précisément *Krummheuer et al* explicitent la susceptibilité après une excitation pulsée ; en effet le but de leur étude était d’interpréter les résultats d’expériences de spectroscopie résolue en temps concernant la réponse non-linéaire de boîtes quantiques semiconductrices. L’expression de la susceptibilité de *Krummheuer et al* tient compte de tous les processus de recombinaison radiative ; en particulier l’émission de photons accompagnée par l’émission d’un nombre arbitraire de phonons. Ceci est prodigieux et se révèle fondamental lorsque la température augmente, en effet alors qu’à basse température les processus d’émission à un phonon dominent la bande latérale de phonons, à plus haute température les processus multi-phononiques ne peuvent plus être négligés rendant l’utilisation d’une méthode non perturbative indispensable.

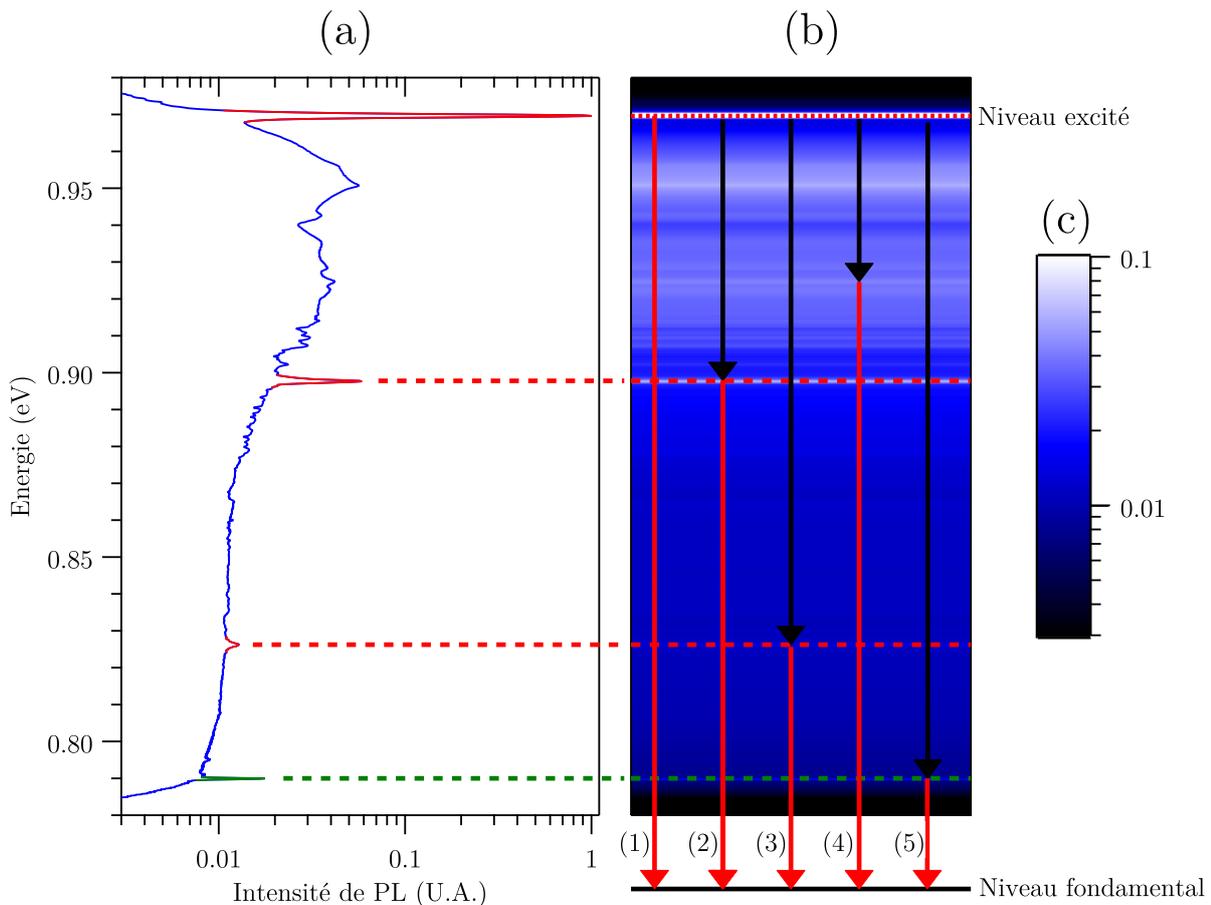


FIGURE 3.19 – (a) Spectre de photoluminescence d’un ensemble de centres G à 10 K. Différentes gammes d’énergie sont colorisées selon le même code couleur que la figure 3.18. (b) Représentation schématique des niveaux excités, du continuum des niveaux phononiques et du niveau fondamental. Les flèches rouges représentent des émissions de photons, les flèches noires représentent des émissions de phonons. Les processus radiatifs représentés sont les suivants : (1) Émission sans phonon, (2) Émission de la raie E, (3) Émission de la raie E’, (4) Émission avec un phonon, (5) Émission du défaut oxygène. Sur cette représentation, les nuances de bleu représentent l’intensité de PL, l’échelle des couleurs étant donnée en (c).

Pour notre ajustement nous avons procédé en deux temps que nous décrivons ci-dessous.

Contribution des phonons acoustiques longitudinaux : un modèle quantitatif

Dans un premier temps nous réalisons l'ajustement de la bande latérale de phonons issue du couplage entre les phonons acoustiques et un centre G placé dans la matrice de silicium. Ceci permet de décrire convenablement la bande latérale de phonons dans un domaine d'énergie proche de la ZPL. En effet seuls les phonons acoustiques tendent vers une énergie nulle en centre de zone (c'est-à-dire proche de $k = 0$ et donc proche du point Γ : voir la structure de bande phononique figure 3.20). Par ailleurs le couplage entre les phonons acoustiques d'un cristal et d'un défaut ponctuel peut avoir deux origines a priori : (i) il peut être dû au potentiel de déformation D^α et dans ce cas le couplage ne peut se faire que via des phonons acoustiques longitudinaux (LA) ou (ii) il peut être dû à un couplage piézoélectrique si le cristal est piézoélectrique et dans ce cas le couplage peut se faire via des phonons acoustiques longitudinaux ou transversaux (LA ou TA). Dans le cas du silicium et des centres G, le couplage ne peut se faire que par le potentiel de déformation puisque le silicium étant centrosymétrique, il n'est pas piézoélectrique. Le spectre d'émission est alors calculé en prenant la transformée de Fourier de l'expression de la susceptibilité dépendant du temps $\chi(t)$ fournie par *Krummheuer et al* qui s'exprime par [350] :

$$\chi(t) = \exp \left[\sum_{\vec{k}} |\gamma_{\vec{k}}|^2 \left(e^{-i\omega(\vec{k})t} - n(\vec{k}) \left| e^{-i\omega(\vec{k})t} - 1 \right|^2 - 1 \right) \right] \quad (3.14)$$

Où $\hbar\omega(\vec{k})$ est l'énergie du phonon LA de vecteur d'onde \vec{k} et $n(\vec{k}) = (e^{E(\vec{k})/(k_B T)} - 1)^{-1}$ est la statistique de Bose-Einstein caractérisant l'occupation des niveaux phononiques. Le facteur $\gamma_{\vec{k}}$ caractérise le couplage avec les phonons, c'est un facteur adimensionné s'exprimant par :

$$\gamma_{\vec{k}} = \frac{g_{\vec{k}}^e - g_{\vec{k}}^p}{\omega(\vec{k})} \quad (3.15)$$

Où $g_{\vec{k}}^\alpha$ représente la force de couplage pour les électrons ($\alpha = e$) et les trous ($\alpha = h$) et qui s'exprime selon :

$$g_{\vec{k}}^\alpha = G_{\vec{k}}^\alpha F_{\vec{k}}^\alpha \quad (3.16)$$

Avec $G_{\vec{k}}^\alpha$ qui caractérise le couplage électron-phonon ($\alpha = e$) ou trou-phonon ($\alpha = h$). $F_{\vec{k}}^\alpha$ est la transformée de Fourier du module carré de la fonction d'onde :

$$F_{\vec{k}}^\alpha = \int |\Psi^\alpha(\vec{r})|^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (3.17)$$

Avec $\Psi^\alpha(\vec{r})$ qui est la fonction d'onde dans le défaut ponctuel. Afin de caractériser l'extension spatiale de la fonction d'onde dans un centre G, nous avons considéré une gaussienne d'extension σ que nous avons supposé identique pour les électrons ($\alpha = e$) et les trous ($\alpha = h$) de sorte que l'on ait : $F_{\vec{k}}^\alpha = \exp(-k^2\sigma^2/4)$.

Comme dans notre cas seul le couplage par le potentiel de déformation est possible, $G_{\vec{k}}^\alpha$ peut se mettre sous la forme suivante [350] :

$$G_{\vec{k}}^\alpha = \frac{kD^\alpha}{\sqrt{2\rho\hbar\omega(\vec{k})}V} \quad (3.18)$$

Où D^α est le potentiel de déformation, ρ est la masse volumique du silicium et V est un volume de normalisation.

Par ailleurs le modèle présenté ici ne tenant compte que du couplage linéaire électron-phonon (et trou-phonon), l'élargissement de la ZPL ne peut pas être décrit dans nos calculs [350]. Afin de palier cet inconvénient, nous tenons compte de la largeur de la ZPL de manière phénoménologique en réalisant le produit de convolution entre le spectre d'émission assistée par phonons et une raie lorentzienne de largeur à mi-hauteur Γ_{ZPL} . Dans le domaine temporel, cet ajout phénoménologique revient à multiplier l'expression analytique de la susceptibilité donnée par (3.14) par une fonction exponentielle de constante de temps $2\hbar/\Gamma_{\text{ZPL}}$ (puisque la transformée de Fourier d'une telle fonction donne bien une lorentzienne de largeur à mi-hauteur Γ_{ZPL}) :

$$\widetilde{\chi}(t) = \chi(t)e^{-\frac{\Gamma_{\text{ZPL}}t}{2\hbar}} \quad (3.19)$$

Le résultat de cette première analyse pour une étude à 10 K fournit alors la ligne pointillée bleue représentée figure 3.21. Pour cet ajustement les potentiels de déformation D^α des électrons et des trous ont été pris respectivement égaux à $D^e = 10$ eV et $D^h = 5$ eV [352]. Il reste alors deux paramètres libres que sont l'extension spatiale de la fonction d'onde : $\sigma = 1,6$ Å et la largeur de la ZPL qui a été prise égale à $2\hbar/\Gamma_{\text{ZPL}} = 0,3$ meV afin de reproduire la largeur expérimentale. Finalement, on observe qu'après cette première étape (en ne tenant compte que du couplage avec les phonons longitudinaux acoustiques) on a bien l'apparition d'un piédestal à plus basse énergie que la ZPL mais l'accord avec la bande latérale expérimentale est au mieux qualitatif. Tout de même, en échelle linéaire (voir figure 3.21 (a)), l'accord est déjà acceptable pour la ZPL et la bande latérale en-dessous de 0,90 eV.

Ainsi cette première étape est insuffisante pour l'analyse quantitative de la bande latérale de phonons en particulier on ne peut estimer correctement l'extension spatiale σ . Cependant, elle pose une ligne de base sur laquelle se trouvent les lignes E et E' ainsi que les larges bandes autour de 0,95 et 0,93 eV. Or nous allons voir que cette ligne de base est fondamentale pour la deuxième étape qui va tenir compte de manière semi-quantitative du couplage avec tous les phonons possibles.

Contribution des autres phonons : une contribution semi-quantitative au modèle précédent

Afin d'améliorer la modélisation et ainsi obtenir une estimation de l'extension spatiale du défaut, nous ajoutons à la ligne de base précédente une contribution proportionnelle à la densité d'états phononiques. En pratique cela permet d'améliorer

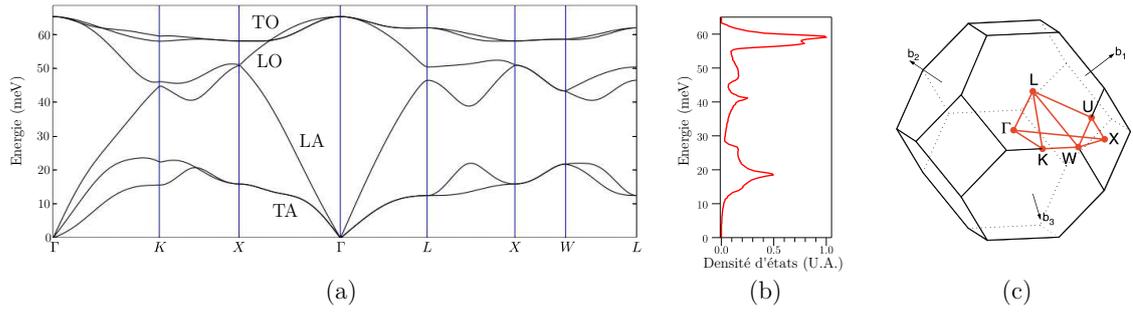


FIGURE 3.20 – (a) Structure de bande phononique du silicium ; les notations sont les suivantes : LA/LO = longitudinal acoustique/optique et TA/TO = Transverse acoustique/optique. (b) Densité d'états phononiques du silicium. (c) Zone de Brillouin du silicium et définition des points de hautes symétries dans le réseau réciproque $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$: $\Gamma = (0, 0, 0)$, $K = (3/8, 3/8, 3/4)$, $L = (1/2, 1/2, 1/2)$, $W = (1/2, 1/4, 3/4)$, $X = (1/2, 0, 1/2)$ (d'après [353]).

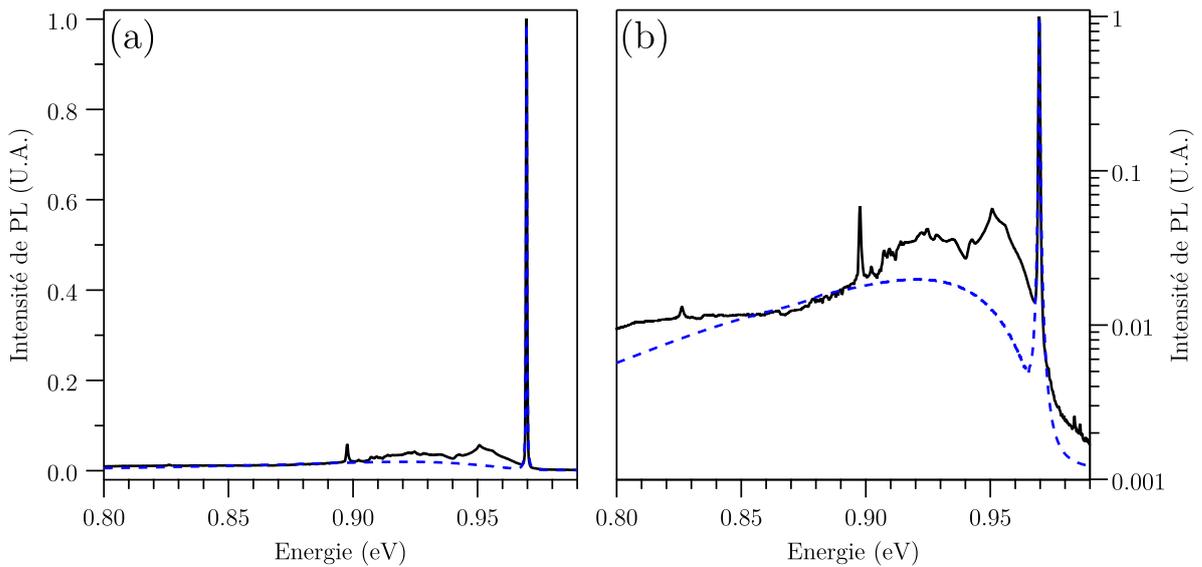


FIGURE 3.21 – Ajustement de la bande latérale de phonons à 10 K en tenant compte uniquement du couplage avec les phonons acoustiques. En noir est représenté le spectre expérimental mesuré à 10 K. En ligne pointillée bleue est représenté l'ajustement en tenant compte uniquement des phonons acoustiques longitudinaux. (a) En échelle linéaire. (b) En échelle semi-logarithmique.

l'ajustement de manière très simple de sorte que cette méthode ne soit que semi-

quantitative puisqu'elle ne tient pas compte de la nature des interactions électrons-phonons ni des règles de sélection. Par ailleurs cette méthode suppose que la recombinaison radiative via l'émission de phonons est dominée par les processus avec émission d'un seul phonon. L'hypothèse de processus à un phonon est ici raisonnable puisque l'on travaille à basse température (10 K) [349].

Pour les centres G, l'ajout de cette contribution augmente sensiblement la qualité de l'ajustement comme la figure 3.22 le met en évidence. En faisant varier l'extension spatiale σ on obtient un ajustement convenable pour $\sigma = 1,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$ (les autres paramètres d'ajustement sont les mêmes que pour la figure 3.21). Cette valeur est plus petite que la distance de 2,3 Å entre deux atomes plus proches voisins dans le silicium et se révèle très proche de la longueur de la liaison C – Si pour les centres G [130, 165, 168, 169]. Ainsi notre approche théorique associant un modèle quantitatif pour la contribution des phonons acoustiques longitudinaux et un ajout semi-quantitatif pour les autres phonons constitue une méthode originale pour estimer l'extension spatiale de la fonction d'onde dans les centres G.

Par ailleurs, l'ajustement met en évidence l'origine des émissions centrées sur 0,93 et 0,95 eV. En effet on observe deux pics à 0,95 et 0,94 eV qui correspondent aux maximums de la densité d'états phononiques dus aux phonons transverses acoustiques des points X et W de la zone de Brillouin (voir la structure de bande phononique figure 3.20 et la figure 3.22 (b)). Concernant les émissions comprises entre 0,90 et 0,93 eV, on remarque un accord variable entre l'ajustement et le spectre : (i) l'ajustement met en évidence l'émission de photons assistée par des phonons acoustiques et optiques respectivement aux points W et L de la structure de bande (voir figure 3.22 (b)) mais (ii) le maximum dans la densité d'états phononiques associé aux phonons optiques au point L n'apparaît absolument pas expérimentalement. Cela suggère une suppression de ce mode d'émission possiblement à cause de règles de sélection ; cela met aussi en évidence le caractère semi-quantitatif de notre ajustement qui dans ce cas est insuffisant.

L'ajustement n'est pas non plus en très bon accord avec le spectre compris entre 0,95 et 0,97 eV puisque l'émission mesurée expérimentalement est bien plus intense que celle prévue par notre ajustement. Par analogie avec le spectre vibronique des centres NV dans le diamant [354], on peut penser que cela est dû à la contribution des vibrations des centres G elles-mêmes (et qui ne sont donc pas des phonons dus au silicium).

Enfin les lignes E et E' ne peuvent pas correspondre à des phonons du silicium comme nous pouvons le voir nettement sur la figure 3.22 puisque la densité d'états phononiques du silicium est nulle pour $E \gtrsim 0,65 \text{ eV}$. Ces deux raies d'émission sont dues à des modes phononiques très localisés spatialement autour des centres G [161]. Ces phonons n'apparaissent évidemment pas sur la structure de bandes phononiques du silicium (puisque par construction de cette structure de bande, il n'y a pas de défauts tels que les centres G dans le cristal).

En conclusion nous pouvons dire que l'ajustement semi-quantitatif décrit ici nous

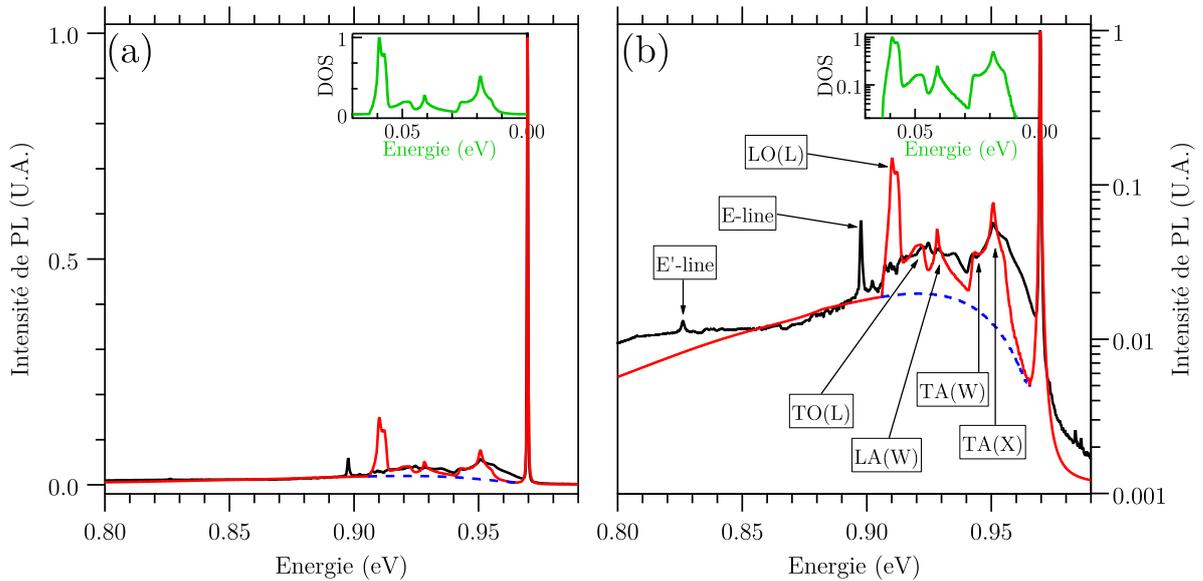


FIGURE 3.22 – Spectre de PL des centres G à 10 K en échelle linéaire (a) et semi-logarithmique (b). En ligne noire : le spectre expérimental ; en ligne rouge : le spectre calculé ; en ligne pointillée bleue : la contribution des phonons acoustiques longitudinaux à la bande latérale de phonons (voir figure 3.21) pour une extension spatiale de $\sigma = 1,6 \text{ \AA}$. Les deux sous graphiques représentent la densité d'états des phonons du silicium en fonction de l'énergie (en échelle linéaire en (a) et en échelle semi logarithmique en (b)) ; pour une meilleure visualisation les échelles d'énergies sont prises de sorte qu'elles soient identiques à celles des deux graphiques (a) et (b).

a permis d'estimer l'extension spatiale du défaut σ et de préciser l'origine des différentes bandes d'émission des centres G. En particulier nous avons pu identifier les phonons responsables de certaines émissions de la bande latérale de phonons. Cependant l'ajustement n'étant que semi-quantitatif, certains aspects restent à élucider (comme l'absence du mode transverse optique dans le spectre). Nous pensons que ces aspects pourraient être clarifiés via des études "ab-initio" (comme celle proposée par *Alkauskas et al* [354] pour les centres NV), ceci permettrait de compléter la vision des recombinaisons radiatives de centres G assistées par un ou plusieurs phonons.

3.3.6 Études en température

Dans cette sous-section étudiant l'influence de la température sur les propriétés de photoluminescence des centres G nous commençons par présenter des spectres

de PL pour des températures comprises entre 10 K et 110 K (section 3.3.6.1). Cela nous permet d'aborder trois aspects dépendant de la température : *(i)* l'énergie d'émission de la ZPL (section 3.3.6.2), *(ii)* la largeur de la ZPL (section 3.3.6.3) et *(iii)* l'intensité de PL (section 3.3.6.4). Enfin les études de spectroscopie résolue en temps nous ont permis d'étudier le temps de vie en fonction de la température (section 3.3.6.5).

3.3.6.1 Spectre pour différentes températures

Grâce à notre dispositif expérimental (section 3.2.1) nous avons pu réguler la température afin de mesurer le spectre de PL des centres G pour des températures comprises entre 5 K et 110 K. L'excitation est réalisée par un laser continu vert à 532 nm. La puissance d'excitation est maintenue constante et est suffisamment faible pour être dans le domaine linéaire (voir section 3.3.3); typiquement nous avons $P \lesssim 20 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Il est fondamental de rester dans le domaine linéaire d'excitation afin de faciliter l'interprétation quantitative; expérimentalement nous réalisons toujours une étude en puissance afin de s'assurer d'être dans le domaine linéaire.

Des spectres de PL pour 10, 30, 50, 70, 90 et 110 K sont présentés figure 3.23. Au delà de 110 K le signal de PL étant fortement diminué il devient plus difficile d'obtenir un spectre avec un bon rapport signal sur bruit. Pour donner un ordre de grandeur, le spectre présenté à 110 K a été intégré pendant 10 min lors d'une excitation à $20 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$. On remarque que lorsque la température augmente :

- (i)* la raie à zéro phonon se décale vers les basses énergies; le décalage est de plus de 2 meV à 110 K.
- (ii)* la raie à zéro phonon s'élargit; à 110 K la raie à zéro phonon est plus de 10 fois plus large qu'à basse température ($\lesssim 50 \text{ K}$).
- (iii)* l'intensité de PL diminue d'un facteur supérieur à 10. Cela est dû à la diminution de l'intensité de la ZPL et de la bande latérale de phonons.
- (iv)* l'aspect asymétrique de la bande latérale de phonons diminue. Bien que l'asymétrie demeure à 110 K elle est fortement diminuée à cause du phénomène d'absorption assistée par un ou plusieurs phonons (qui induit une émission à plus haute énergie que la ZPL) et qui n'est plus négligeable contrairement aux basses températures (voir section 3.3.5.1).

Nous discutons quantitativement des aspects *(i)* à *(iii)* dans les sections suivantes. L'aspect *(iv)* ne sera pas discuté quantitativement car nous n'avons pas pu mesurer un spectre de PL à température suffisamment élevée illustrant la présence d'une bande latérale de phonons absorbés symétrique à celle de la bande latérale de phonons émis.

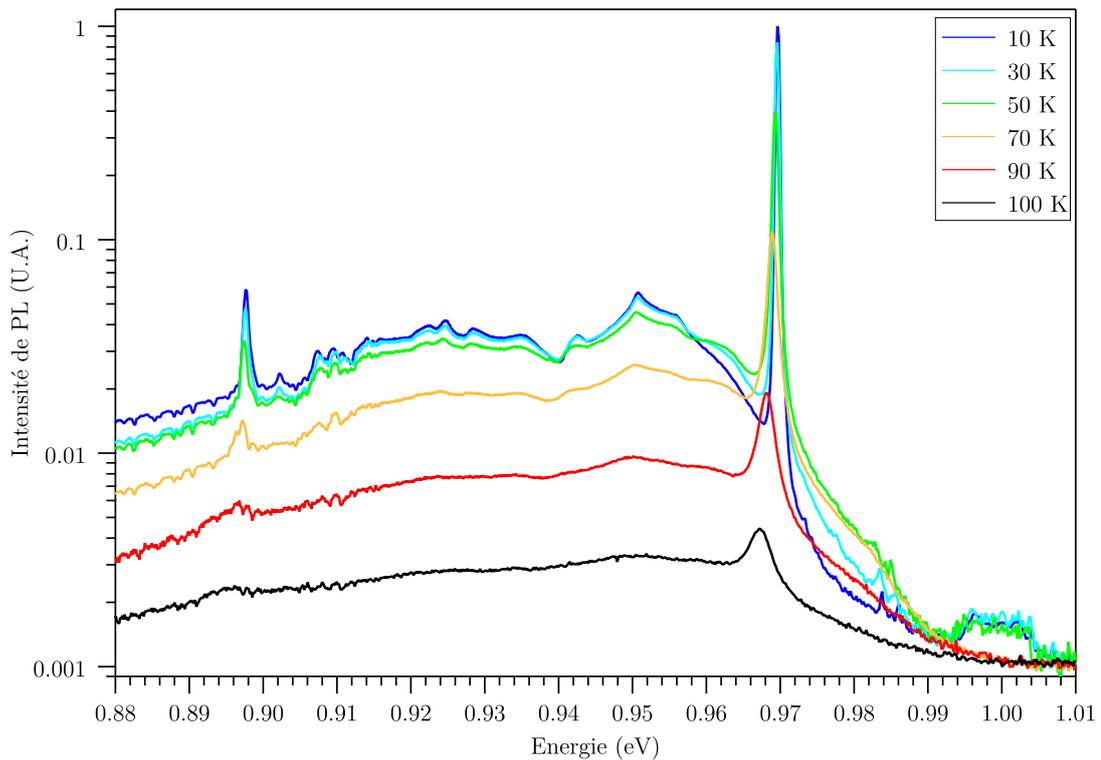


FIGURE 3.23 – Spectre de PL des centres G en échelle semi-logarithmique pour des températures comprises entre 10 et 110 K.

3.3.6.2 Énergie d'émission de la ZPL

L'énergie d'émission de la raie à zéro phonon en fonction de la température est représentée figure 3.24. On constate un décalage vers les basses énergies de l'émission. Pour rendre compte de ce décalage nous avons d'abord comparé ces variations aux variations du gap du silicium [355]. Les variations du gap de divers semi-conducteurs avec la température peuvent être décrites par la formule empirique de Varshni qui donne l'expression du gap sous la forme suivante :

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (3.20)$$

Où $E_g(0)$, α et β sont des paramètres dépendants du matériau. Dans le cas du silicium, ces variations du gap sont dues à (i) l'expansion du réseau cristallin avec la température, aboutissant à la décroissance linéaire du gap à haute température et (ii) une renormalisation de 90 meV due à l'énergie de point zéro [356]. Pour le silicium nous avons pris $E_g(0) = 1,1692$ eV, $\alpha = 4,9 \cdot 10^{-4}$ eV \cdot K $^{-1}$ et $\beta = 655$ K [355]. Les variations en accord avec la loi de Varshni sont représentées

en pointillés gris figure 3.24; on remarque qu'elles ne décrivent pas correctement nos données. Ce désaccord suggère que les centres G modifient le couplage électron-phonon du silicium pur.

L'évaluation de la modification du couplage électron-phonon par les centres G dépasse largement le cadre de cette thèse. Cependant on remarque de manière phénoménologique que dans le domaine de température que nous avons étudié, le décalage est correctement décrit par une loi de puissance de la forme suivante :

$$E_{\text{ZPL}} = E_0 - AT^p \quad (3.21)$$

L'ajustement est valide pour tout notre domaine d'étude : 10 K – 110 K et fournit les valeurs des paramètres d'ajustement suivantes : $E_0 = 969,6 \pm 0,1$ meV, $A = 1,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ meV \cdot K $^{-3}$ et $p = 3,0 \pm 0,1$. Cette valeur de p est cohérente avec l'intervalle 2,0 – 3,3 obtenue sur des dizaines de semi-conducteurs [356].

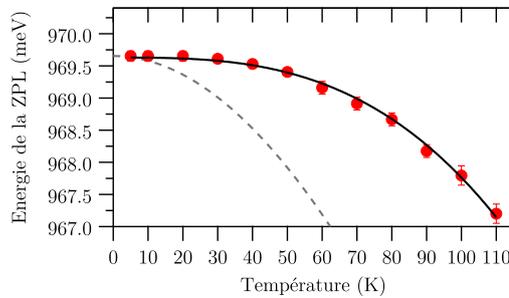


FIGURE 3.24 – Énergie de la ZPL en fonction de la température. En disque rouge : les données expérimentales. Ligne pointillée grise : variation du gap du silicium. Ligne noire : ajustement par $E_{\text{ZPL}} = E_0 - AT^p$ avec $E_0 = 969,6 \pm 0,1$ meV, $A = 1,9 \pm 0,2 \cdot 10^{-6}$ meV \cdot K $^{-3}$ et $p = 3,0 \pm 0,1$.

3.3.6.3 Largeur de la ZPL

La largeur à mi-hauteur ("full width at half maximum=FWHM" en anglais) de la raie à zéro phonon en fonction de la température est représentée figure 3.25. Pour ces données, la largeur de la raie à zéro phonon a été obtenue en réalisant l'ajustement de tout le spectre selon la procédure décrite section 3.3.5.3 et en ne faisant varier que Γ_{ZPL} . On remarque que la largeur de la ZPL est constante à basse température ($T \lesssim 20$ K) et vaut $\Gamma_{\text{ZPL}} \simeq 0,3$ meV alors qu'au delà de ~ 20 K on commence à voir l'élargissement de la ZPL qui atteint 4,5 meV à 110 K.

Cette élargissement de la ZPL est correctement décrit par l'équation suivante [357] :

$$\Gamma_{\text{ZPL}} = \Gamma_{\text{ZPL}}(0) + ae^{-E_{\text{ph}}/(k_{\text{B}}T)} \quad (3.22)$$

L'ajustement est valide pour tout notre domaine d'étude : 10 K – 110 K et fournit les valeurs des paramètres d'ajustement suivantes : $\Gamma_{\text{ZPL}}(0) = 0,30 \pm 0,05$ meV, $a = 34 \pm 5$ meV et $E_{\text{ph}} = 21 \pm 2$ meV.

L'équation (3.22) n'est pas phénoménologique (contrairement à (3.21)), les paramètres peuvent s'interpréter de la sorte :

- $\Gamma_{\text{ZPL}}(0)$ est la limite à basse température de la largeur à mi-hauteur de la ZPL. Puisque les mesures que nous présentons ici sont effectuées sur un ensemble de centres G, on peut penser que la ZPL que nous observons subit un élargissement inhomogène. Cela implique que notre paramètre $\Gamma_{\text{ZPL}}(0) = 0,3$ meV constitue un majorant de la largeur homogène. Par ailleurs, au vu de notre mesure du temps de vie à basse température (voir 3.3.4) on peut estimer la largeur due à l'élargissement homogène via $\Gamma_{\text{ZPL}} = \frac{2\hbar}{\tau} \sim 0,2$ μeV (voir équation (3.19)) ; ceci suggère la présence d'autres sources d'élargissement que de l'élargissement purement radiatif [358] à basse température.
- l'autre terme $ae^{-E_{\text{ph}}/(k_{\text{B}}T)}$ traduit l'élargissement de la ZPL assisté par phonons. La variation exponentielle provient du taux d'occupation des phonons $n(\vec{k}, T) = (e^{E(\vec{k})/(k_{\text{B}}T)} - 1)^{-1}$. À basse température, $k_{\text{B}}T \ll E_{\text{ph}}$ et donc l'efficacité des processus d'élargissement est faible car proportionnel à $n(\vec{k}, T)$; mais lorsque la température augmente, l'efficacité de ces processus augmente jusqu'à devenir non négligeable de sorte qu'ils impliquent un élargissement de la ZPL. E_{ph} est l'énergie caractéristique des processus d'élargissement. Notre ajustement fournissant $E_{\text{ph}} = 21 \pm 2$ meV, on remarque que cette valeur correspond environ au premier maximum de la densité d'états phononiques (voir figure 3.20). Ce premier maximum étant dû au mode transverse acoustique au point X (voir figure 3.22), cela suggère que ce mode phononique est le mode majoritairement responsable de l'élargissement assisté par phonons de la ZPL.

3.3.6.4 Intensité de photoluminescence

L'intensité de photoluminescence intégrée entre 0,82 et 1,00 eV en fonction de la température est représentée figure 3.26 (a). On remarque une intensité constante pour $T \lesssim 30$ K puis l'intensité de PL diminue fortement jusqu'à devenir à 110 K plus de 10 fois inférieure à la valeur à basse température. Afin de décrire cette diminution de l'intensité de PL avec la température, on se place dans le cadre du système à deux niveaux précédemment décrit (section 2.1.3.4 et 3.3.3). On rappelle que dans ce cadre et comme nous ne sommes pas à saturation, l'intensité de PL s'exprime suivant (équation (2.37)) :

$$I_{\text{PL}} = \alpha\eta\Gamma_a\Phi N_{\text{tot}} = \alpha\eta\Gamma_a \frac{1}{1 + \frac{\Gamma_{nr}}{\Gamma_r}} N_{\text{tot}} \quad (3.23)$$

Où α est un coefficient de proportionnalité, η est l'efficacité de collection du signal de PL par l'objectif, N_{tot} est le nombre d'émetteurs sous le spot laser. Γ_a , Γ_r , Γ_{nr}

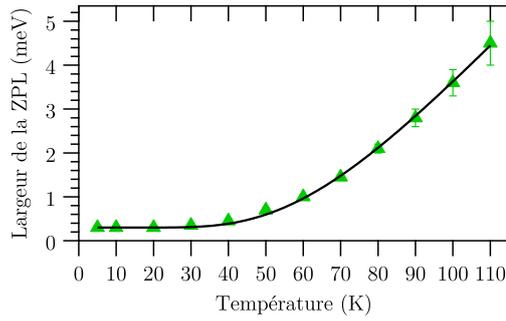


FIGURE 3.25 – Largeur à mi-hauteur de ZPL en fonction de la température. En triangle vert : les données expérimentales. Ligne noire : ajustement par $\Gamma_{\text{ZPL}} = \Gamma_{\text{ZPL}}(0) + ae^{-E_{\text{ph}}/(k_{\text{B}}T)}$ avec $\Gamma_{\text{ZPL}}(0) = 0,30 \pm 0,05$ meV, $a = 34 \pm 5$ meV et $E_{\text{ph}} = 21 \pm 2$ meV.

sont respectivement le taux d'absorption, le taux radiatif et le taux non radiatif de désexcitation. $\Phi = \Gamma_r/(\Gamma_r + \Gamma_{nr})$ est le rendement radiatif. Parmi ces différents termes il est légitime de supposer que seuls les taux radiatifs Γ_r et non-radiatifs Γ_{nr} dépendent de la température. De plus en supposant qu'à basse température le taux radiatif domine sur le taux non radiatif : $\Gamma_r(T = 0 \text{ K}) \gg \Gamma_{nr}(T = 0 \text{ K})$ on a $I_{\text{PL}}(T = 0 \text{ K}) = \alpha\eta\Gamma_a N_{\text{tot}}$, et on obtient l'expression suivante de l'intensité de PL en fonction de la température :

$$I_{\text{PL}}(T) = \frac{I_{\text{PL}}(T = 0 \text{ K})}{1 + Ae^{-\frac{E_a}{k_{\text{B}}T}}} \quad (3.24)$$

Où l'on a posé $\frac{\Gamma_{nr}}{\Gamma_r} = Ae^{-\frac{E_a}{k_{\text{B}}T}}$ en accord avec une loi similaire à celle d'Arrhenius en chimie. C'est donc par cette équation que nous avons ajusté nos données expérimentales (figure 3.26 (a)). L'accord est tout à fait acceptable et nous permet d'évaluer l'énergie d'activation des processus non radiatifs $E_a = 41 \pm 5$ meV ainsi que le facteur pré-exponentiel $A = 700 \pm 200$. De plus en traçant I_{PL} en fonction de l'inverse de la température (voir figure 3.26 (a)) on met en évidence le fait qu'une seule énergie d'activation suffit pour décrire correctement les données expérimentales. L'énergie d'activation obtenue est cohérente avec la littérature : [142] (35 ± 5 meV) et [336] (39 ± 5 meV). Nous reviendrons sur cette énergie d'activation dans la section suivante (3.3.6.5) et montrerons qu'elle peut aussi être estimée par des mesures de spectroscopie résolue en temps.

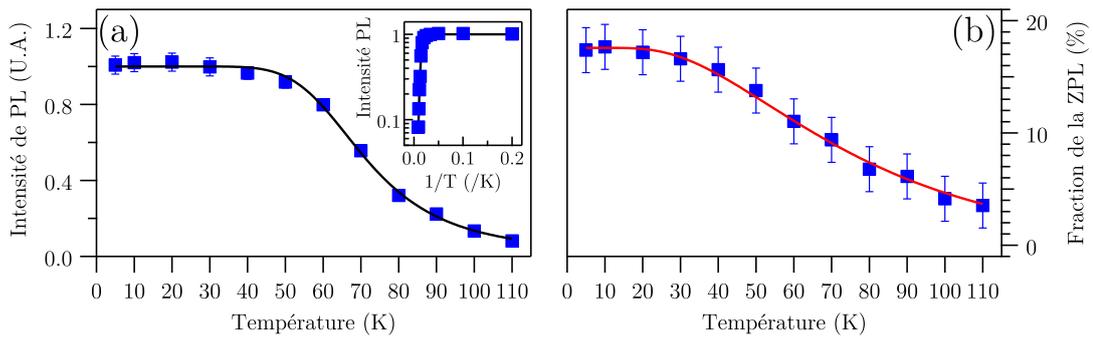


FIGURE 3.26 – (a) Intensité de PL en fonction de la température. Les carrés bleus sont les données expérimentales ; la ligne noire est l’ajustement en accord avec l’équation (3.24). Le sous graphique représente l’intensité de PL tracée en fonction de l’inverse de la température. (b) Fraction de l’intensité de la ZPL par rapport au signal de PL intégré entre 0,82 et 1,00 eV : $\theta(T) = I_{ZPL}/I_{0,82 \rightarrow 1 \text{ eV}}$ en fonction de la température. Les carrés bleus sont les données expérimentales ; la ligne rouge est l’ajustement selon l’équation (3.25).

En terme d’intensité on note que la raie à zéro phonon et la bande latérale de phonons ne se comportent pas quantitativement de la même manière avec la température. Bien que les deux intensités provenant de la ZPL et de la bande latérale de phonons diminuent, elle diminue bien plus fortement pour la ZPL que pour la bande latérale de phonons. Afin d’être quantitatif sur cette différence de comportement nous avons représenté figure 3.26 (b) la fraction de ZPL par rapport au signal de PL intégré entre 0,82 et 1,00 eV : $I_{ZPL}/I_{0,82 \rightarrow 1 \text{ eV}}$ en fonction de la température. On observe que la fraction de la ZPL passe de 18 % à basse température à moins de 5 % à 110 K. Ce comportement peut être approximativement décrit par le facteur de Debye-Waller donné par l’équation suivante [359] :

$$\theta(T) = \exp \left[-\xi^2 \coth\left(\frac{\Lambda}{2k_B T}\right) \right] \quad (3.25)$$

Où ξ est un coefficient sans dimension caractérisant le couplage électron-phonon et Λ est une énergie caractérisant le "bain de phonon". Ce modèle décrit correctement nos données expérimentales pour les paramètres d’ajustement suivant : $\xi = 1,30 \pm 0,05$ et $\Lambda = 11 \pm 2 \text{ meV}$. La valeur obtenue pour Λ est plus faible que l’énergie $E_{\text{ph}} = 21 \pm 2 \text{ meV}$ caractérisant l’élargissement de la ZPL (section 3.3.6.3) ce qui suggère que l’élargissement de la ZPL et la diminution de son intensité ont différentes origines.

3.3.6.5 Temps de vie

Pour cette dernière étude en température nous avons mesuré le temps de vie d’un ensemble de centres G pour des températures comprises entre 10 et 110 K.

L'excitation était réalisée par une diode laser pulsée avec un taux de répétition de 20 MHz. Les résultats bruts de cette étude ainsi que les ajustements sont présentés figure 3.27 en échelle semi-logarithmique (a) et en échelle linéaire (b). On remarque qu'à basse température ($T \lesssim 50$ K) le temps de vie est constant et vaut environ 6 ns alors qu'à partir de 50 K le temps de vie se raccourcit. De plus, à partir de 90 K le temps de vie devient si court qu'il est nécessaire de tenir compte de la fonction de réponse du système $s(t)$ (représentée en trait pointillé sur la figure 3.27) afin d'obtenir une bonne estimation du temps de vie. Cette fonction de réponse étant connue, il est alors possible de déterminer le temps de vie des centres G puisque par définition de la fonction de réponse du système on a : $I_{\text{mesurée}}(t) = (I_{\text{PL}} * s)(t)$ où $*$ est l'opérateur produit de convolution et $I_{\text{PL}}(t) = I_{\text{PL}}(t=0)e^{-\frac{t}{\tau}}$. Les ajustements sont en accord avec les données expérimentales et les décroissances sont bien exponentielles pour toutes les températures.

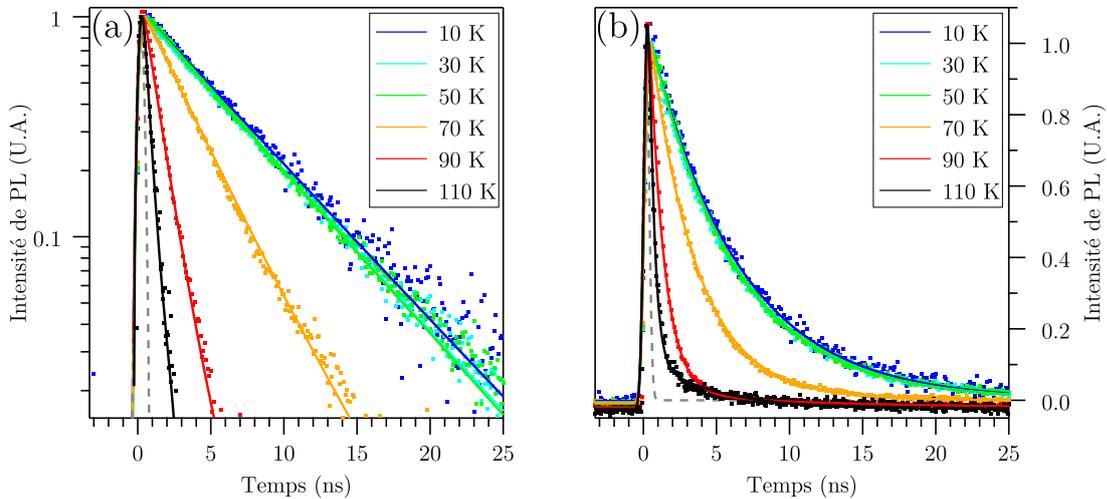


FIGURE 3.27 – Intensité de photoluminescence en fonction du temps en échelle semi-logarithmique (a) et en échelle linéaire (b) pour des températures comprises entre 10 et 110 K. Les points représentent les données expérimentales et les lignes pleines représentent les ajustements en tenant compte de la fonction de réponse du système.

Afin d'être plus quantitatif sur la diminution du temps de vie avec la température nous avons représenté figure 3.28 (a) l'inverse du temps de vie en fonction de la température. L'inverse du temps de vie augmente avec la température de manière évidente d'après la figure 3.27. Justifions l'ajustement réalisé sachant que par définition du temps de vie (voir section 3.3.4) nous avons $\frac{1}{\tau} = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$. Pour cela, nous commençons par supposer que le taux radiatif dépend peu de la température $\Gamma_r(T) \simeq \Gamma_r(T=0 \text{ K})$. En effet il a été identifié que la dépendance du taux radiatif Γ_r avec la température était une caractéristique intrinsèque des maté-

riaux semi-conducteurs présentant une invariance par translation suivant au moins une direction ; parmi ces matériaux on retrouve donc les semi-conducteurs massifs ("bulk material" en anglais), les puits quantiques, les fils quantiques ou encore les nanotubes de carbone [360–362]. Cependant, dans les nanostructures 0D comme les boîtes quantiques, le taux radiatif ne dépend plus de la température à cause de l'absence d'effets de thermalisation liés à la relation de dispersion électronique. La même phénoménologie est attendue pour les défauts ponctuels ; il semble donc raisonnable de supposer que $\Gamma_r(T) \simeq \Gamma_r(T = 0 \text{ K}) = \frac{1}{\tau_0}$ sur tout l'intervalle de température que nous étudions (où l'on a posé τ_0 le temps de vie à 0 K).

Le taux non radiatif Γ_{nr} dépend de la température et peut, dans une première approche, s'écrire selon une loi similaire à celle d'Arrhenius en chimie : $\Gamma_{nr} = B e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$ où E_a est l'énergie d'activation des processus non radiatifs et B est le facteur pré-exponentiel (en s^{-1}).

Finalement, en tenant compte de ces deux aspects, on peut écrire l'inverse du temps de vie sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \Gamma_r + \Gamma_{nr} = \frac{1}{\tau_0} + B e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (3.26)$$

L'ajustement représenté figure 3.28 est excellent et fournit les paramètres d'ajustement suivant : $\tau_0 = 5,9 \pm 0,1 \text{ ns}$, $B = 120 \pm 20 \text{ ns}^{-1}$ et $E_a = 39 \pm 5 \text{ meV}$.

Ces paramètres d'ajustement obtenus par spectroscopie résolue en temps sont cohérents avec ceux obtenus lors de l'étude de l'intensité de PL avec la température (section 3.3.6.4). En effet lors de ces mesures nous avons exploité le fait que $1 + \frac{\Gamma_{nr}}{\Gamma_r} = 1 + A e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$ et nous avons trouvé $E_a = 41 \pm 5 \text{ meV}$ (ce qui est compatible avec la valeur de $39 \pm 5 \text{ meV}$ déterminée ici) et $A = 700 \pm 200$ (ce qui est compatible avec $B \tau_0 \simeq 700 \pm 120$ déterminé ici). Il nous paraît convaincant que, par le biais de deux études de nature différente, nous obtenons bien les mêmes paramètres physiques traduisant l'activation thermique des processus non radiatifs.

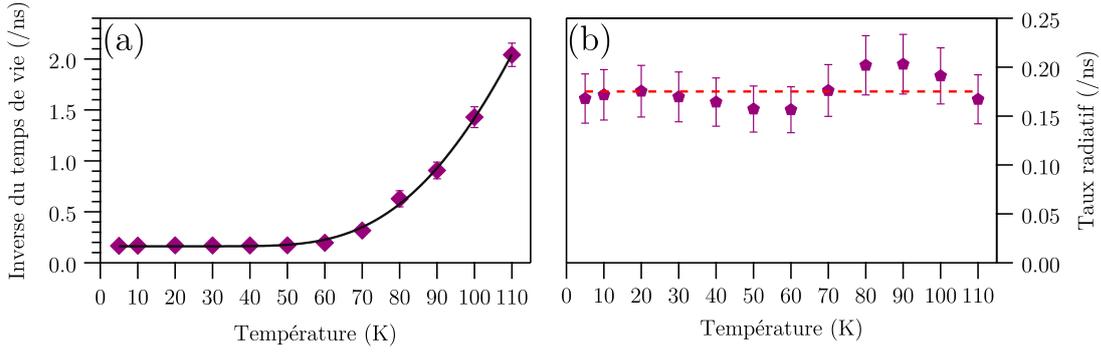


FIGURE 3.28 – (a) Inverse du temps de vie $\tau^{-1} = \Gamma_r + \Gamma_{nr}$ en fonction de la température. Les losanges violets sont les données expérimentales tirées de la figure 3.27 ; la ligne noire est l’ajustement selon l’équation (3.26). (b) Taux radiatif en fonction de la température. Les pentagones sont les données expérimentales tirées de 3.28 (a) et 3.26 (a) selon l’équation (3.27). La ligne pointillée rouge est la valeur moyenne des données expérimentales.

Enfin cette étude en température en lien avec l’étude de l’intensité de PL en fonction de la température (section 3.3.6.4) nous permet de remonter à l’évaluation d’un paramètre physique : le taux radiatif Γ_r . En effet nous avons montré que si $\Gamma_r(T = 0) \gg \Gamma_{nr}(T = 0)$ nous avons $I_{PL}(T) = I_{PL}(T = 0 \text{ K})\Phi = I_{PL}(T = 0 \text{ K})\frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}$ avec Φ le rendement radiatif. Or par définition nous avons $\tau = (\Gamma_r + \Gamma_{nr})^{-1}$. En combinant ces deux dernières relations on obtient le taux radiatif Γ_r sous la forme suivante :

$$\Gamma_r = \frac{I_{PL}(T)}{I_{PL}(T = 0 \text{ K})} \times \frac{1}{\tau} \quad (3.27)$$

Les valeurs expérimentales de Γ_r tirées de (3.27) sont représentées figure 3.28 (b). Le taux radiatif apparaît constant à notre erreur expérimentale près ; ceci nous permet de vérifier a posteriori l’hypothèse énoncée plus haut : « dans les nanostructures 0D comme les boîtes quantiques, le taux radiatif ne dépend plus de la température à cause de l’absence d’effets de thermalisation liés à la relation de dispersion électronique ». Finalement, cette étude nous permet d’affirmer que le raccourcissement du temps de vie observé expérimentalement à partir de $\sim 50 \text{ K}$ est uniquement dû à l’activation thermique des processus non radiatifs ; cette activation est caractérisée par une loi de type Arrhenius d’énergie d’activation $E_a \sim 40 \text{ meV}$ et de facteur pré-exponentiel $B \sim 120 \text{ ns}^{-1}$.

3.4 Discussion et perspectives

En conclusion de cette partie expérimentale, nous pouvons dire qu’il est satisfaisant d’avoir pu obtenir rapidement de nombreux résultats. Cela était différent pour

les études réalisées sur les nanoparticules métalliques (chapitre 1) et les nanotubes de carbone (chapitres 2 et 2.4) ; cette différence est principalement due au fait que nous travaillions ici sur un ensemble d'émetteurs ; il n'y avait donc pas de difficultés particulières pour obtenir les résultats présentés ici.

De manière très pragmatique, nous avons d'abord pu établir que la préparation des échantillons (section 3.2.2) aboutissait bien à la création de centres G avec une densité élevée.

De plus les diverses études réalisées nous ont permis d'explorer la photo-physique des centres G. Ces études furent de deux types et nous ont permis d'étudier différents aspects :

- D'abord les études résolues spectralement nous ont permis d'étudier précisément le spectre de photoluminescence. L'étude du spectre a mis en évidence la prépondérance des processus de recombinaison radiatifs assistés par phonons ; ces processus aboutissent à la bande latérale de phonons qui présente une intensité intégrée plus de 5 fois plus élevée que la raie d'émission à zéro phonon. L'ajustement du spectre a par ailleurs permis d'estimer l'extension spatiale du défaut à une valeur de $\sigma = 1,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$. En supposant que les centres G sont assimilables à des systèmes à deux niveaux identiques, l'étude de la saturation d'un ensemble de centres G a permis d'évaluer la puissance de saturation d'un unique centre G à $P_{\text{sat}} = 35 \pm 7 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. Enfin, les études du spectre avec la température ont permis de remonter à des paramètres physiques tels que l'énergie d'activation des processus de désexcitations non radiatifs ou bien l'énergie caractéristique traduisant l'élargissement de la ZPL.
- Ensuite les études de spectroscopie résolue en temps nous ont permis de mesurer le temps de vie des centres G à une valeur de $\tau = 5,9 \pm 0,1 \text{ ns}$; chose qui n'avait jamais été réalisée avant cette thèse. La décroissance purement exponentielle illustre la très grande homogénéité des centres G. De plus le fait que la bande latérale de phonons et la raie à zéro phonon présentent le même temps caractéristique de décroissance montre que les canaux de désexcitations associés à ces processus ont la même origine physique ; ceci sera un élément déterminant pour se rapprocher de l'étude de centres G uniques (comme nous allons en discuter ci-dessous).

Nous pouvons suggérer des études permettant de compléter le travail présenté ici ainsi que de nouvelles études qui n'ont pas (ou pas pleinement) été réalisées au cours de cette thèse.

Parmi les études permettant de compléter le travail présenté ici nous pouvons proposer :

- de réaliser des études numériques. Par exemple l'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité ("density functional theory=DFT" en anglais) aux centres G permettrait d'être plus quantitatif sur l'ajustement du spectre

de photoluminescence. En particulier une telle étude fournirait des compléments ou des réponses concernant les recombinaisons radiatives assistées par phonons ou l'énergie de la ZPL. Cela permettrait aussi de déterminer l'extension spatiale des centres G et de la comparer avec la nôtre, obtenue de manière semi-quantitative. Enfin une étude par DFT permettrait de déterminer la largeur de raie homogène de la ZPL des centres G et d'étudier les phénomènes induisant un élargissement de la ZPL.

- d'étudier des échantillons avec des densités de centres G plus élevées afin de déterminer si le temps de vie τ diminue à cause du taux non radiatif Γ_{nr} qui augmenterait de par la trop grande proximité de deux centres G.
- d'étudier la saturation en fonction de la température. En effet la puissance de saturation doit augmenter avec la température puisqu'il y a l'activation des processus non radiatifs lorsque la température augmente. Cela permettrait de déterminer l'énergie d'activation des processus non radiatifs par une autre méthode que les deux présentées ici (sections 3.3.6.4 et 3.3.6.5).

Une des études non présentées dans ce manuscrit consistait à étudier des échantillons avec des densités de centres G très faibles. En effet, explorer le domaine des très faibles densités permet d'atteindre le régime de l'émetteur unique ce qui est fondamental en vue d'applications en tant qu'émetteur de photons uniques. J'ai donc longuement travaillé sur ce que l'on pense être des émetteurs de photons uniques. Le spectre de photoluminescence à 10 K lors d'une excitation par un laser vert continu à 532 nm d'un tel émetteur est représenté figure 3.29 (a) ; ce signal provient d'une zone non implantée en protons d'un échantillon implanté carbone à $2 \cdot 10^{14}$ ions \cdot cm $^{-2}$ (voir section 3.2.2). Nous pensons que le pic de photoluminescence à 967 meV peut être attribué à la raie à zéro phonon d'un centre G unique. On remarque cependant que cette énergie ne correspond pas exactement à l'énergie de la ZPL obtenue sur ensemble à la même température ($969,6 \pm 0,6$ meV d'après la section 3.3.6.2), il semble donc y avoir une dispersion entre l'énergie de la ZPL d'un ensemble de centres G et celle d'un centre G unique. De plus, le signal de PL figure 3.29 (a) étant relativement faible, nous ne sommes pas capables d'identifier la bande latérale de phonons. Nous pensons que la bande latérale est présente puisque les mécanismes de recombinaisons avec émission de phonons doivent aussi exister sur émetteur unique ; cependant, elle est possiblement cachée par le bruit électromagnétique sur le spectre 3.29 (a). On constate aussi que la raie à zéro phonon est de largeur à mi hauteur $\Delta E \sim 0,15 \pm 0,05$ meV contre $\Delta E \simeq 0,30 \pm 0,05$ meV pour le spectre d'ensemble. Cet affinement fait que la ZPL provenant d'un centre G unique n'est pas bien résolue par notre spectromètre puisqu'elle se trouve sur seulement 8 pixels de la CCD-InGaAs ; la largeur à mi-hauteur est donc entachée d'une incertitude relative importante : typiquement plus de 30 %. Par ailleurs nous avons pu étudier la saturation d'un tel émetteur, les résultats de cette étude sont présentés figure 3.30. L'étude de la saturation montre un comportement complètement différent de celui présenté en section 3.3.3. En effet on observe la saturation d'un unique système

à deux niveaux (décrite par l'équation (3.4)) avec une puissance de saturation de $P_{\text{sat}} = 29 \pm 6 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (qui est cohérente avec la valeur obtenue en section 3.3.3 via des mesures sur ensembles : $P_{\text{sat}} = 35 \pm 7 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Cela nous confirme dans l'idée que le signal provenait bien d'un unique centre G.

Cependant afin de démontrer rigoureusement le fait que nous avons bien étudié un centre G unique il faudrait réaliser des mesures de corrélation d'intensité afin de mettre en évidence un antibunching. Ces mesures n'ont pas pu être réalisées durant ma thèse à cause d'un signal de photoluminescence trop faible de la part d'un unique centre G. Pour donner un ordre d'idée, le spectre présenté figure 3.29 (a) a nécessité une intégration de 40 minutes (ce qui correspondait au spectromètre, à une intensité intégrée sur la ZPL de ~ 7 counts/s, et à une intensité maximale de ~ 3 counts/s).

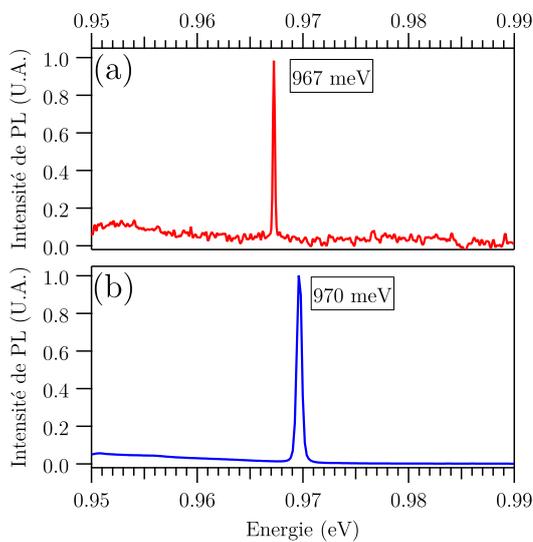


FIGURE 3.29 – (a) Spectre de photoluminescence d'un centre G unique à 10 K. (b) Spectre de photoluminescence d'un ensemble de centres G à 10 K. Les énergies de la ZPL sont encadrées.

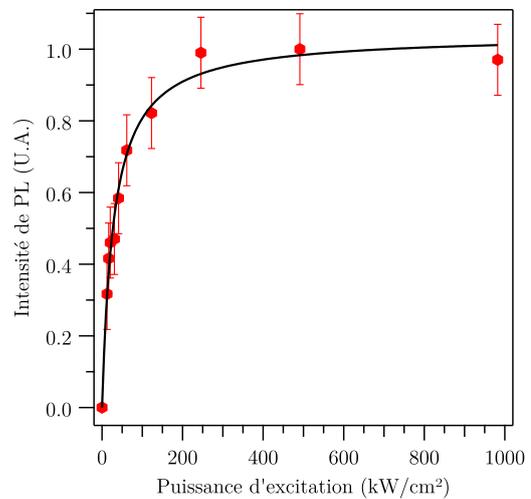


FIGURE 3.30 – Intensité de PL d'un unique centre G en fonction de la puissance d'excitation (à 10 K et excitation à 532 nm). Hexagones rouges : données expérimentales ; ligne noire : ajustement selon l'équation (3.4) avec $P_{\text{sat}} = 29 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Les nouvelles manipulations à réaliser seront donc essentiellement concentrées sur l'étude du centre G unique. Afin d'améliorer les propriétés d'émission d'un unique centre G dans le but de démontrer notre capacité à étudier et à créer un centre G unique nous pouvons proposer :

- d'exalter la photoluminescence par l'utilisation de cavité diélectrique ou plasmonique. En ce qui concerne les cavités plasmoniques, nous avons déjà décrit de telles manipulations pour les nanotubes de carbone (chapitre 2). Je n'ai

cependant pas eu le temps d'étudier l'exaltation de la PL des centres G par des nanoparticules.

- d'exalter la photoluminescence par l'utilisation de cristaux photoniques. Le but serait alors d'améliorer l'extraction des photons et de modifier les taux radiatifs et non radiatifs.

Améliorer la PL d'un centre G unique permettrait potentiellement de démontrer que l'on est bien dans le régime de l'émetteur unique en facilitant la mesure d'un antibunching. L'amélioration de la PL permettrait aussi de mesurer *(i)* le spectre d'un unique centre G avec un meilleur rapport signal sur bruit que sur la figure 3.29 (a) et *(ii)* le temps de vie d'un unique centre G. Ces mesures seront à réaliser afin de les comparer avec nos résultats obtenus sur des ensembles de centres G.

Enfin dans un futur plus éloigné, on peut proposer d'étudier les effets isotopiques sur la photoluminescence des centres G. Plus explicitement on peut se demander comment sont modifiés le spectre d'émission ou le temps de vie lorsque le centre G est constitué de deux atomes de carbone 13 ou bien deux atomes de carbone 14. On peut aussi proposer de réaliser de l'excitation résonante : en excitant les centres G à l'énergie de la ZPL nous pourrions sonder plus précisément la nature de la ZPL.

Conclusion

Le but de cette thèse était d'exalter la photoluminescence d'émetteurs fluorescents afin de réaliser des sources brillantes de photons uniques dans le domaine des émetteurs pour les télécommunications (c'est-à-dire dans le proche infrarouge). Les nanotubes de carbone semi-conducteurs mais aussi les centres G dans le silicium, de par leur propriété de photoluminescence dans le proche infrarouge, étaient des candidats intéressants et originaux pour réaliser de telles sources. Durant cette thèse, le moyen choisi pour exalter l'émission consistait à coupler ces émetteurs à des cavités plasmoniques ; en effet, ces cavités constituent un moyen original et potentiellement efficace d'exalter la photoluminescence d'émetteurs fluorescents.

En conclusion de cette thèse, nous pouvons dire que l'étude des propriétés de diffusion de nanoparticules ainsi que l'étude spectroscopique des nanotubes de carbone et des centres G dans le silicium nous a amené à réaliser quelques avancées expérimentales et nous a permis d'obtenir des résultats originaux et/ou nouveaux. Les avancées de cette thèse se situent dans :

- la mesure de spectres de diffusion de nanoparticules uniques dans le proche infrarouge et à basse température.
- l'exaltation de la photoluminescence de nanotubes de carbone semi-conducteurs par la biais d'antennes plasmoniques.
- la caractérisation optique d'un ensemble de centres G avec en particulier la première mesure du temps de vie dans la littérature.

Nous détaillons ces trois points ci-dessous.

Lors de l'étude des propriétés de diffusion de nanoparticules (chapitre 1), nous avons développé une technique permettant d'obtenir dans certaines conditions des dépôts uniformes et sans amas de nanoparticules sur substrat métallique (section 1.2.2). Grâce à une caractérisation optique basée sur des études en polarisation, nous avons démontré que cette technique de dépôt donnait bien des nanoparticules uniques isolées les unes des autres dans le cas de nano-triangles d'argent (section 1.3.2). A contrario, la technique de dépôt ne s'est pas révélée satisfaisante pour obtenir des nano-batonnets d'or uniques (section 1.3.1).

L'étude des propriétés de diffusion nous a amené à développer un dispositif expérimental de type champ sombre parfaitement fonctionnel (section 2.2.1). Ce type de dispositif n'est absolument pas courant dans le domaine du proche infrarouge, en

particulier avec la possibilité de travailler à basse température.

Ce dispositif nous a permis de mesurer des spectres de diffusion dans l'infrarouge. Ces spectres se sont révélés intéressants avec la présence de pics de diffusion de forme lorentzienne. En particulier les spectres de diffusion des nano-triangles d'argent sur substrat métallique présentent deux résonances lorentziennes sur substrat d'or mais une seule sur substrat de chrome et d'aluminium ; ceci illustre l'influence du substrat sur les spectres de diffusion (section 1.3.2.5).

Concernant les nano-triangles sur substrat d'or, l'étude de l'influence de la polarisation incidente a montré que les deux pics de diffusion correspondaient à deux dipôles électriques perpendiculaires. Nous pensons que le dipôle contenu dans le plan du substrat est dû à l'oscillation dipolaire des charges libres dans le nano-triangle tandis que le dipôle perpendiculaire au plan du substrat est dû à l'oscillation dipolaire des charges libres dans le nano-triangle et dans le substrat via le dipôle image (section 1.3.2.2). Cependant la confirmation de cette hypothèse passe par une étude numérique qui n'a pas pu être réalisée dans cette thèse.

Une étude numérique permettrait de plus d'analyser quantitativement l'influence du substrat sur les spectres de diffusion : pourquoi n'observe-t-on qu'une seule résonance sur substrat d'aluminium et de chrome et pourquoi les résonances sont plus fines sur substrat d'or ? Qualitativement nous pensons que ces différences sont dues aux pertes par effet Joule bien plus importante dans le chrome et l'aluminium que dans l'or (10 fois plus importantes environ à 1 μm) (section 1.3.2.5). Cependant, seule l'étude numérique permettra de justifier précisément cette influence.

Enfin nous avons pu réaliser une étude en température pour étudier la modification des résonances de nano-triangles d'argent sur substrat d'or (section 1.3.2.4). Cette étude est très originale pour deux raisons : (i) il y a très peu d'étude en température sur les spectres de diffusion de nanoparticules uniques et (ii) il n'y en a aucune (à notre connaissance) dans la gamme spectrale du proche infrarouge. Bien que cette étude se soit révélée complexe expérimentalement (à cause de la très haute sensibilité de ces mesures), nous sommes parvenus, en multipliant les mesures sur nano-triangles uniques, à établir les variations de la largeur des deux résonances plasmoniques en fonction de la température. L'évolution des largeurs a été modélisée correctement en prenant en compte la modification thermique des processus de relaxation électron-phonon [228–230] (section 1.3.2.4).

Tous ces travaux se sont révélés cruciaux afin de développer des cavités plasmoniques dans ce qui était l'objectif majeur de ma thèse : exalter la photoluminescence d'émetteurs dans le proche infrarouge (ici les nanotubes de carbone et les centres G dans le silicium).

L'étude de la photoluminescence des nanotube de carbone (chapitre 2) s'est aussi révélée riche. Les premières mesures de spectre de photoluminescence consistaient en l'étude d'un amas de nanotubes de carbone ; nous avons ainsi mis en évidence la présence d'environ 8 chiralités différentes de nanotubes de carbone participant au spectre de PL lors d'une excitation à 1,96 eV (section 2.3.1). Cependant, l'étude

quantitative des propriétés de photoluminescence des nanotubes de carbone passant nécessairement par l'étude de l'émetteur unique, nous nous sommes rapidement tournés vers le régime de l'émetteur unique.

Nous avons été capables d'atteindre le régime du nanotube unique. Dans ce cas, l'intensité de photoluminescence est bien plus faible que sur ensemble et les raies d'émission sont plus fines que sur un ensemble (section 2.3.2). Cette étude préliminaire sur la PL des nanotubes de carbone était nécessaire avant d'étudier l'exaltation de la PL puisque pour être quantitatif sur l'exaltation il est nécessaire d'avoir une référence d'intensité (section 2.4.3.1).

Cependant l'étude du nanotube de carbone unique est rendue difficile par un rendement radiatif faible ; typiquement de l'ordre du % pour un nanotube unique [261]. Ce faible rendement radiatif limitant les potentielles applications telles que les sources à photons uniques, il nous fallait essayer d'exalter la photoluminescence. La stratégie choisie pour améliorer la PL consistait à réaliser des cavités plasmoniques ; plus précisément nous utilisions une antenne de type *patch* (section 2.4.1). Le régime du nanotube unique étant atteint, nous avons d'abord voulu étudier l'influence de la distance entre les nanotubes et le substrat d'or sur la PL. Cela nous a amené à créer de nouveaux échantillons dans lesquels la distance moyenne nanotubes-substrat était variable via l'utilisation d'une résine isolante déposée par enduction centrifuge sur le substrat (les nanotubes étaient ensuite déposés par enduction centrifuge sur la résine isolante). Les mesures ont montré que lorsque les nanotubes sont situés à plus de 100 nm du substrat, l'intensité de photoluminescence est constante ; a contrario, lorsque les nanotubes sont situés à moins de 50 nm du substrat, la photoluminescence est fortement atténuée. Cette atténuation de la photoluminescence par le substrat est due à des processus de désexcitation non radiatifs liés à l'interaction entre les nanotubes et le métal.

Nous avons ensuite réinvesti les connaissances du chapitre 1 pour améliorer l'émission des nanotubes de carbone (section 2.4). Pour cela, nous avons décidé d'utiliser des nanoparticules métalliques afin de créer des antennes plasmoniques de type antenne *patch*. Cela nous a permis de réinvestir l'expertise acquise lors de l'étude des propriétés de diffusion de nanoparticules métalliques. Le système substrat-résine isolante-nanotube de carbone-nanoparticule métallique étant très complexe (l'orientation du nanotube et de la nanoparticule et la chiralité du nanotube ne sont pas contrôlées par exemple) il fut difficile d'analyser quantitativement l'exaltation de la photoluminescence et d'en tirer des conclusions. Cependant, nous avons tout de même pu mettre en évidence de manière ponctuelle deux phénomènes : (i) l'exaltation de la photoluminescence avec des facteurs d'exaltation de l'ordre de 50 (section 2.4.3.1) et (ii) la présence de points chauds électromagnétiques (section 2.4.3.2). Le deuxième point est particulièrement original dans la littérature et serait à approfondir ; une des clefs de cette étude sera de rendre le signal de PL stable dans le temps puisqu'on rappelle que lors de nos mesures il y avait une "destruction" du signal de PL sur une durée assez courte de l'ordre de la minute. De plus, la non répétabilité des mesures liée au caractère aléatoire des divers paramètres caractérisant le système

fut très frustrante et un meilleur contrôle du système aurait été nécessaire pour tirer plus de conclusions sur l'exaltation de la photoluminescence (section 2.4.4).

Suite à l'étude des nanotubes de carbone, nous nous sommes tournés vers une source alternative dans le proche infrarouge : les centres G dans le silicium (chapitre 3). Depuis les années 1960, des développements techniques prodigieux ont été réalisés pour les applications électroniques à base de silicium. Cependant l'émission de lumière du silicium est rendue inefficace de par son gap indirect ; l'émission de lumière par un matériau à base de silicium reste donc un domaine de recherche actuel afin de pouvoir développer un nouveau domaine : la nano-photonique à base de silicium. Les centres G constituent une possibilité pour développer les propriétés optiques du silicium. L'objectif de l'étude des centres G était donc d'exalter leur photoluminescence par le biais d'antennes plasmoniques afin de réaliser des sources brillantes de photons uniques. Dans ce sens, l'expertise acquise lors des deux premiers chapitres s'est révélée importante.

Dans le cadre d'une coopération européenne de plusieurs laboratoires, nous avons réalisé la caractérisation optique de ces échantillons, nous avons acquis de nouveaux outils expérimentaux : (i) deux photodiodes à avalanche sensibles dans le proche infrarouge et (ii) un laser impulsif. Ceci nous a permis de réaliser des mesures de spectroscopie résolue en temps (section 3.2.1) que nous ne pouvions pas réaliser auparavant.

Durant cette thèse nous nous sommes principalement consacrés à l'étude de la photoluminescence d'un ensemble de centres G (même si le but était de tendre vers l'étude de centres G uniques). De nombreux résultats expérimentaux ont été obtenus parmi lesquels [171] :

- la mesure et l'analyse semi-quantitative du spectre de photoluminescence (sections 3.3.2.2 et 3.3.5). Nous avons mis en évidence les deux émissions possibles pour un centre G : (i) une émission sans phonon qui correspond à la raie à zéro phonon et (ii) une émission assistée par un ou plusieurs phonons qui correspond à la bande latérale de phonons et est située à plus basse énergie que la raie à zéro phonon. De plus, l'analyse semi-quantitative du spectre nous a permis d'estimer de manière originale l'extension spatiale d'un centre G : $\sigma = 1,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$.
- l'étude de la saturation d'un ensemble de centres G (section 3.3.3). Cela a permis d'estimer la puissance de saturation d'un centre G unique à partir d'une mesure effectuée sur ensemble. La puissance de saturation a été estimée à $P_{\text{sat}} = 35 \pm 7 \text{ kW} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- le temps de vie d'un ensemble de centres G à 10 K grâce à une mesure spectroscopique résolue en temps (section 3.3.4). Nous avons mesuré un temps de vie de $\tau = 5,9 \pm 0,1 \text{ ns}$. Ceci constitue la première mesure du temps de vie des centres G et constitue le résultat majeur de cette thèse.
- l'étude de l'influence de la température sur les propriétés d'émission des centres G (section 3.3.6). Nous avons montré grâce aux analyses de l'in-

tensité de photoluminescence et du temps de vie avec la température que les processus radiatifs présentaient un taux indépendant de la température : $\Gamma_r \sim 0,2 \text{ ns}^{-1}$. Par ailleurs nous avons montré que les processus non radiatifs sont caractérisés par une loi de type Arrhenius de la forme $\Gamma_{nr} = B e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$ avec l'énergie d'activation qui vaut $E_a = 40 \pm 5 \text{ eV}$ et un facteur pré-exponentiel de $B = 120 \pm 20 \text{ ns}^{-1}$. C'est l'apparition de ces processus non radiatifs qui est responsable de la diminution d'intensité de photoluminescence des centres G ainsi que du raccourcissement du temps de vie lorsque la température augmente.

L'étude sur un ensemble de centres G a donc été très fructueuse.

Cependant, dans le but de réaliser des sources de photon unique dans le proche infrarouge, l'étude de la photoluminescence des centres G doit passer par l'étude de centres G uniques. En effet, atteindre le régime du centre G unique sera crucial afin de proposer des applications de nano-photonique intégrée (avec un centre G comme source de photons uniques). Nous pensons avoir été capables d'isoler des centres G uniques puisqu'ils présentent des raies d'émission à zéro phonon plus fines que celles mesurées sur un ensemble de centres G (section 3.4). De plus, ce que nous pensons être des centres G uniques présentent une saturation modélisable par un unique système à deux niveaux (ce qui n'était pas le cas pour la saturation d'un ensemble de centres G). La démonstration rigoureuse de l'étude d'un unique centre G passe par la réalisation de mesures de corrélation d'intensité ; ces mesures n'ont pas pu être réalisées pendant cette thèse.

Finalement, les études réalisées au cours de cette thèse sur les centres G ont permis de réaliser un travail préliminaire complétant les premières études des centres G datant d'il y a environ 40 ans. Ce travail préliminaire ouvre une nouvelle page dans le renouveau de l'étude des centres G dans le silicium ; en particulier dans l'étude des centres G uniques en tant que source de photons uniques dans le domaine des télécommunications.

Suite à cette thèse, les perspectives envisageables sont multiples :

- Il sera nécessaire de réaliser la modélisation numérique permettant d'étudier les spectres de diffusion de nanoparticules afin de clarifier l'influence du substrat sur les propriétés de diffusion de nanoparticules métalliques. Une meilleure compréhension de cette influence pourrait permettre de créer des cavités plasmoniques plus efficaces. Par exemple pour les nanoparticules présentant deux résonances plasmoniques aux longueurs d'onde $\lambda_{\text{rés},1}$ et $\lambda_{\text{rés},2}$, on pourrait penser à les utiliser pour réaliser des cavités plasmoniques résonantes à la fois avec l'excitation ($\lambda_{\text{rés},1} \simeq \lambda_{\text{exc}}$) et avec l'émission ($\lambda_{\text{rés},2} \simeq \lambda_{\text{émi}}$).
- Les applications optiques des nanotubes de carbone passeront certainement par une exaltation de leur émission que ce soit par des cavités plasmoniques ou diélectriques afin de pallier à leur faible rendement radiatif. Dans le but de proposer des applications optiques, l'étude de l'exaltation est donc à poursuivre. Plus généralement, une des clefs pour réaliser des applications à fort

impact sociétal à base de nanotubes de carbone sera de briser le verrou technologique lié à la synthèse contrôlée des nanotubes de chiralités données. En ce sens, les avancées technologiques des années futures visant à mettre à profit les propriétés particulières (voire prodigieuses) des nanotubes seront sans aucun doute passionnantes à suivre.

- L'étude des centres G uniques est à développer car la nano-photonique intégrée à base de silicium pourrait révolutionner le monde de demain. Les techniques liées aux propriétés électroniques du silicium sont considérables et il ne fait que peu de doutes que la réalisation d'une source de photons uniques dans une matrice de silicium saurait utiliser ces techniques pré-existantes pour se développer rapidement.

Ces perspectives constituent des défis à relever pour envisager l'utilisation de nanotubes de carbone ou de centres G pour des applications de la nano-photonique intégrée ou de l'information quantique.

Bibliographie

- [1] R. P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1(1) :60–66, 1992.
- [2] The Royal Society and The Royal Academy of Engineering. *Nanoscience and nanotechnologies : opportunities and uncertainties*. Royal Society, 2004.
- [3] R. B. Best and J. Clarke. What can atomic force microscopy tell us about protein folding? *Chemical Communications*, 3 :183–192, 2002.
- [4] A. Whited and P. Park. Atomic force microscopy : A multifaceted tool to study membrane proteins and their interactions with ligands. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*, 1838(1, Part A) :56–68, 2014.
- [5] M. E. Vance, T. Kuiken, E. P. Vejerano, S. P. McGinnis, M. F. Jr Hochella, D. Rejeski, and M. S. Hull. Nanotechnology in the real world : Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6 :1769–1780, 2015.
- [6] N. Li, C. Sioutas, A. Cho, D. Schmitz, C. Misra, J. Sempf, M. Wang, T. Oberley, J. Froines, and A. Nel. Ultrafine particulate pollutants induce oxidative stress and mitochondrial damage. *Environmental Health Perspectives*, 111(4) :455–460, 2003.
- [7] M. Geiser, B. Rothen-Rutishauser, N. Kapp, S. Schürch, W. Kreyling, H. Schulz, M. Semmler, V. Im Hof, J. Heyder, and P. Gehr. Ultrafine particles cross cellular membranes by non-phagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells. *Environmental Health Perspectives*, 113(11) :1555–1560, 2005.
- [8] A. E. Porter, M. Gass, K. Muller, J. Skepper, P. Midgley, and M. Welland. Visualizing the uptake of C₆₀ to the cytoplasm and nucleus of human monocyte-derived macrophage cells using energy-filtered transmission electron microscopy and electron tomography. *Environmental Science & Technology*, 41(8) :3012–3017, 2007.
- [9] U. Kreibig and C. v. Fragstein. The limitation of electron mean free path in small silver particles. *Zeitschrift für Physik*, 224(4) :307–323, 1969.
- [10] U. Kreibig and L. Genzel. Optical absorption of small metallic particles. *Surface Science*, 156 :678–700, 1985.
- [11] M. Kerker. *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, volume 16 of *Physical Chemistry : A Series of Monographs*. Academic Press, 1969.
- [12] M. Kerker, D.-S. Wang, and H. Chew. Surface enhanced Raman scattering (SERS) by molecules adsorbed at spherical particles. *Applied Optics*, 19(19) :3373–3388, 1980.
- [13] M. Kerker, D.-S. Wang, and C. L. Giles. Electromagnetic scattering by magnetic spheres. *Journal of the Optical Society of America*, 73(6) :765–767, 1983.
- [14] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, Ltd, 1983.
- [15] J.W. Strutt Rayleigh. On the light from the sky, its polarization and colour. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41, 1871.

- [16] Gustav Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3) :377–445, 1908.
- [17] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt. The lycurgus cup — a roman nanotechnology. *Gold Bulletin*, 40(4) :270–277, 2007.
- [18] D. L. Jeanmaire and R. P. Van Duyne. Surface Raman spectroelectrochemistry : Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 84(1) :1–20, 1977.
- [19] M. G. Albrecht and J. A. Creighton. Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 99(15) :5215–5217, 1977.
- [20] G. C. Schatz, M. A. Young, and R. P. Van Duyne. *Electromagnetic mechanism of SERS*, pages 19–45. Topics in Applied Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [21] A. D. McFarland and R. P. Van Duyne. Single silver nanoparticles as real-time optical sensors with zeptomole sensitivity. *Nano Letters*, 3(8) :1057–1062, 2003.
- [22] G. Raschke, J. Feldmann, A. Nichtl, K. Kurzinger, T. Franzl, S. Kowarik, C. Sonnichsen, and T. Klar. Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering. *Nano Letters*, 3(7) :935–938, 2003.
- [23] A. J. Haes, W. P. Hall, L. Chang, W. L. Klein, and R. P. Van Duyne. A localized surface plasmon resonance biosensor : First steps toward an assay for alzheimer’s disease. *Nano Letters*, 4(6) :1029–1034, 2004.
- [24] A. J. Haes, L. Chang, W. L. Klein, and R. P. Van Duyne. Detection of a biomarker for Alzheimer’s disease from synthetic and clinical samples using a nanoscale optical biosensor. *Journal of the American Chemical Society*, 127(7) :2264–2271, 2005.
- [25] C. R. Yonzon, D. A. Stuart, X. Zhang, A. D. McFarland, C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne. Towards advanced chemical and biological nanosensors - An overview. *Talanta*, 67(3) :438–448, 2005.
- [26] D. Lasne, G. A. Blab, S. Berciaud, M. Heine, L. Groc, D. Choquet, L. Cognet, and B. Lounis. Single nanoparticle photothermal tracking (SNaPT) of 5-nm gold beads in live cells. *Biophysical Journal*, 91(12) :4598–4604, 2006.
- [27] K. K. Jensen, H. Ørum, P. E. Nielsen, and B. Nordén. Kinetics for hybridization of peptide nucleic acids (PNA) with DNA and RNA studied with the Biacore technique. *Biochemistry*, 36(16) :5072–5077, 1997.
- [28] D. G. Myszka, X. He, M. Dembo, T. Morton, and B. Goldstein. Extending the range of rate constants available from Biacore : Interpreting mass transport-influenced binding data. *Biophysical Journal*, 75(2) :583–594, 1998.
- [29] W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun, Q. Luo, and X. Zhang. Plasmonic nanolithography. *Nano Letters*, 4(6) :1085–1088, 2004.
- [30] P. G. Kik, S. A. Maier, and H. Atwater. Surface plasmons for nanofabrication. *Proceedings of SPIE*, 5347 :215–223, 2003.
- [31] A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, N. R. Conley, D. P. Fromm, G. S. Kino, and W. E. Moerner. Toward nanometer-scale optical photolithography : Utilizing the near-field of bowtie optical nanoantennas. *Nano Letters*, 6(3) :355–360, 2006.
- [32] J.-F. Bryche, R. Gillibert, G. Barbillon, P. Gogol, J. Moreau, M. Lamy de la Chapelle, B. Bartenlian, and M. Canva. Plasmonic enhancement by a continuous gold underlayer : Application to SERS sensing. *Plasmonics*, 11(2) :601–608, 2016.
- [33] J.-F. Li, Y.-J. Zhang, S.-Y. Ding, R. Panneerselvam, and Z.-Q. Tian. Core-shell nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy. *Chemical Reviews*, 117(7) :5002–5069, 2017.
- [34] F. Neubrech, C. Huck, K. Weber, A. Pucci, and H. Giessen. Surface-enhanced infrared spectroscopy using resonant nanoantennas. *Chemical Reviews*, 117(7) :5110–5145, 2017.

- [35] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 7 :801–802, 1994.
- [36] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, 13(18) :1389–1393, 2001.
- [37] B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 15(10) :1957–1962, 2003.
- [38] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, 287(5460) :1989–1992, 2000.
- [39] N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(19) :4065–4067, 2001.
- [40] Y. Sun and Y. Xia. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 298(5601) :2176–2179, 2002.
- [41] S. S. Shankar, A. Rai, A. Ahmad, and M. Sastry. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(2) :496–502, 2004.
- [42] T. K. Sau and A. L. Rogach. Nonspherical noble metal nanoparticles : Colloid-chemical synthesis and morphology control. *Advanced Materials*, 22(16) :1781–1804, 2010.
- [43] D. Ling, N. Lee, and T. Hyeon. Chemical synthesis and assembly of uniformly sized iron oxide nanoparticles for medical applications. *Accounts of Chemical Research*, 48(5) :1276–1285, 2015.
- [44] H. Duan, D. Wang, and Y. Li. Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 44 :5778–5792, 2015.
- [45] M. Lengke, M. E. Fleet, and G. Southam. Biosynthesis of silver nanoparticles by filamentous cyanobacteria from a silver(I) nitrate complex. *Langmuir*, 23(5) :2694–2699, 2007.
- [46] B. Kumar, K. Smita, L. Cumbal, and A. Debut. Green synthesis of silver nanoparticles using Andean blackberry fruit extract. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 24(1) :45–50, 2015.
- [47] H. Mirzaei and M. Darroudi. Zinc oxide nanoparticles : Biological synthesis and biomedical applications. *Ceramics International*, 43(1, Part B) :907–914, 2017.
- [48] H. Barabadi, S. Honary, M. A. Mohammadi, and E. Ahmadpour. Green chemical synthesis of gold nanoparticles by using *Penicillium aculeatum* and their scolicidal activity against hydatid cyst protoscolices of *Echinococcus granulosus*. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(6) :5800–5810, 2017.
- [49] B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Metal nanoparticle gratings : Influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance. *Physical Review Letters*, 84 :4721–4724, 2000.
- [50] C. L. Haynes, A. D. McFarland, L. Zhao, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz, L. Gunnarsson, J. Prikulis, B. Kasemo, and M. Käll. Nanoparticleoptics : The importance of radiative dipole coupling in two-dimensional nanoparticle arrays. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(30) :7337–7342, 2003.
- [51] D. P. Fromm, A. Sundaramurthy, P. J. Schuck, G. Kino, and W. E. Moerner. Gap-dependent optical coupling of single “bowtie” nanoantennas resonant in the visible. *Nano Letters*, 4(5) :957–961, 2004.
- [52] E. M. Hicks, S. Zou, G. C. Schatz, K. G. Spears, R. P. Van Duyne, L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, B. Kasemo, and M. Käll. Controlling plasmon line shapes through diffractive coupling in linear arrays of cylindrical nanoparticles fabricated by electron beam lithography. *Nano Letters*, 5(6) :1065–1070, 2005.

- [53] G. Barbillon, F. Hamouda, and B. Bartenlian. *Large Surface Nanostructuring by Lithographic Techniques for Bioplasmonic Applications*, pages 244–262. One Central Press, 2014.
- [54] M. Cottat, N. Lidgi-Guigui, I. Tijunelyte, G. Barbillon, F. Hamouda, P. Gogol, A. Aassime, J.-M. Lourtioz, B. Bartenlian, and M. Lamy de la Chapelle. Soft UV nanoimprint lithography-designed highly sensitive substrates for SERS detection. *Nanoscale Research Letters*, 9(1) :623, 2014.
- [55] F. Hamouda, J.-F. Bryche, A. Aassime, E. Maillart, V. Gâté, S. Zanettini, J. Ruscica, D. Turover, and B. Bartenlian. Soft nanoimprint lithography on SiO₂ sol-gel to elaborate sensitive substrates for SERS detection. *AIP Advances*, 7(12) :125125, 2017.
- [56] J. C. Hulteen and R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography : A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 13(3) :1553–1558, 1995.
- [57] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography : A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(24) :5599–5611, 2001.
- [58] C. L. Haynes, A. D. McFarland, M. T. Smith, J. C. Hulteen, and R. P. Van Duyne. Angle-resolved nanosphere lithography : Manipulation of nanoparticle size, shape, and interparticle spacing. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(8) :1898–1902, 2002.
- [59] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C₆₀ : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042) :162–163, 1985.
- [60] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71 :622–634, 1947.
- [61] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696) :666–669, 2004.
- [62] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, 1991.
- [63] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, and F. Wei. Growth of half-meter long carbon nanotubes based on schulz–flory distribution. *ACS Nano*, 7(7) :6156–6161, 2013.
- [64] H. Golnabi. Carbon nanotube research developments in terms of published papers and patents, synthesis and production. *Scientia Iranica*, 19(6) :2012 – 2022, 2012.
- [65] M. M. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. Exceptionnaly high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381 :678–680, 1996.
- [66] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber. Nanobeam mechanics : Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277(5334) :1971–1975, 1997.
- [67] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453) :637–640, 2000.
- [68] B. I. Yakobson, M. P. Campbell, C. J. Brabec, and J. Bernholc. High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, 8(4) :341–348, 1997.
- [69] Jian Ping Lu. Elastic properties of single and multilayered nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(11) :1649–1652, 1997.
- [70] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, and R. Superfine. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, 389 :582–584, 1997.
- [71] J. Bernholc, C. Brabec, M. B. Nardelli, A. Maiti, C. Roland, and B. I. Yakobson. Theory of growth and mechanical properties of nanotubes. *Applied Physics A*, 67(1) :39–46, 1998.

- [72] H. Dai, E. W. Wong, and C. M. Lieber. Probing electrical transport in nanomaterials : Conductivity of individual carbon nanotubes. *Science*, 272(5261) :523–526, 1996.
- [73] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382(6586) :54–56, 1996.
- [74] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, 280(5370) :1744–1746, 1998.
- [75] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79(8) :1172–1174, 2001.
- [76] Y. Saito and S. Uemura. Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources. *Carbon*, 38(2) :169 – 182, 2000.
- [77] Cheng Y. and O. Zhou. Electron field emission from carbon nanotubes. *Comptes Rendus Physique*, 4(9) :1021 – 1033, 2003.
- [78] Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig, Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, and E. W. Seelig. A nanotube-based field-emission flat panel display. *Applied Physics Letters*, 22(72) :2912–2913, 1998.
- [79] Q. Li, C. Liu, X. Wang, and S. Fan. Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method. *Nanotechnology*, 20(14) :145702, 2009.
- [80] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Letters*, 6(1) :96–100, 2006.
- [81] S. Berciaud, L. Cognet, P. Poulin, R. B. Weisman, and B. Lounis. Absorption spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(5) :1203–1207, 2007.
- [82] S. H. Jeong, Kim K. K., Jeong S. J., An K. H., Lee S. H., and Lee Y. H. Optical absorption spectroscopy for determining carbon nanotube concentration in solution. *Synthetic Metals*, 157(13) :570 – 574, 2007.
- [83] S. Berciaud, L. Cognet, and B. Lounis. Luminescence decay and the absorption cross section of individual single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 101 :077402, 2008.
- [84] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297(5581) :593–596, 2002.
- [85] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, and S. Maruyama. Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes synthesized from alcohol. *Chemical Physics Letters*, 387(1) :198–203, 2004.
- [86] R. B. Weisman. *Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes*, pages 183–202. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [87] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409(2) :47–99, 2005.
- [88] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3) :751–758, 2010.
- [89] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, and M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 60(3) :413–550, 2011.
- [90] P. M. Ajayan and J. M. Tour. Nanotube composites. *Nature*, 447 :1066–1068, 2007.
- [91] L. Ge, S. Sethi, L. Ci, P. M. Ajayan, and A. Dhinojwala. Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(26) :10792–10795, 2007.
- [92] S. S. Wicks, R. Guzman de Villoria, and B. L. Wardle. Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 70(1) :20–28, 2010.

- [93] B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo, and R. P. Raffaele. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2(6) :638–654, 2009.
- [94] Z. Xiong, Y. S. Yun, and H.-J. Jin. Applications of carbon nanotubes for lithium ion battery anodes. *Materials (Basel)*, 6(3) :1138–1158, 2013.
- [95] J. Yan, M. J. Uddin, T. J. Dickens, and O. I. Okoli. Carbon nanotubes enrich the solar cells. *Solar Energy*, 96 :239–252, 2013.
- [96] S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, and Ph. Avouris. Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes. *Applied Physics Letters*, 80(20) :3817–3819, 2002.
- [97] B. Chandra, H. Park, A. Maarouf, G. J. Martyna, and G. S. Tulevski. Carbon nanotube thin film transistors on flexible substrates. *Applied Physics Letters*, 99(7) :072110, 2011.
- [98] P. H. Lau, K. Takei, C. Wang, Y. Ju, J. Kim, Z. Yu, T. Takahashi, G. Cho, and A. Javey. Fully printed, high performance carbon nanotube thin-film transistors on flexible substrates. *Nano Letters*, 13(8) :3864–3869, 2013.
- [99] B. S. Wong, S. L. Yoong, A. Jagusiak, T. Panczyk, H. K. Ho, W. H. Ang, and G. Pastorin. Carbon nanotubes for delivery of small molecule drugs. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(15) :1964–2015, 2013.
- [100] V. Rastogi, P. Yadav, S. S. Bhattacharya, A. K. Mishra, N. Verma, A. Verma, and J. K. Pandit. Carbon nanotubes : An emerging drug carrier for targeting cancer cells. *Journal of Drug Delivery*, 2014 :670815, 2014.
- [101] M. Trojanowicz. Analytical applications of carbon nanotubes : a review. *Trends in Analytical Chemistry*, 25(5) :480–489, 2006.
- [102] K. Donaldson, R. Aitken, L. Tran, V. Stone, R. Duffin, G. Forrest, and A. Alexander. Carbon Nanotubes : A Review of Their Properties in Relation to Pulmonary Toxicology and Workplace Safety. *Toxicological Sciences*, 92(1) :5–22, 2006.
- [103] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris. *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. Topics in Applied Physics. Springer, 2001.
- [104] J.-C. Charlier and S. Iijima. *Growth Mechanisms of Carbon Nanotubes*, pages 55–81. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [105] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, and C. M. Lieber. Diameter-controlled synthesis of carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(10) :2429–2433, 2002.
- [106] P. Cherukuri, S. M. Bachilo, S. H. Litovsky, and R. B. Weisman. Near-infrared fluorescence microscopy of single-walled carbon nanotubes in phagocytic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 126(48) :15638–15639, 2004.
- [107] A. J. Lee, X. Wang, L. J. Carlson, J. A. Smyder, B. Loesch, X. Tu, M. Zheng, and T. D. Krauss. Bright fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 11(4) :1636–1640, 2011.
- [108] C. Li and G. Shi. Carbon nanotube-based fluorescence sensors. *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 19 :20–34, 2014.
- [109] David J. Lockwood. Light emission in silicon. *Semiconductors and Semimetals*, 49 :1–35, 1997.
- [110] T. Suemasu, Y. Negishi, K. Takakura, and F. Hasegawa. Room temperature 1.6 μm electroluminescence from a Si-based light emitting diode with $\beta\text{-FeSi}_2$ active region. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(Part 2, No. 10B) :L1013–L1015, 2000.
- [111] X. Sun, J. Liu, L. C. Kimerling, and J. Michel. Room-temperature direct bandgap electroluminescence from Ge-on-Si light-emitting diodes. *Optics Letters*, 34(8) :1198–1200, 2009.

- [112] S.-L. Cheng, J. Lu, G. Shambat, H.-Y. Yu, K. Saraswat, J. Vuckovic, and Y. Nishi. Room temperature 1.6 μm electroluminescence from Ge light emitting diode on Si substrate. *Optics Express*, 17(12) :10019–10024, 2009.
- [113] C. Claeys and E. Simoen. *Germanium-based technologies : from materials to devices*. Elsevier, 2011.
- [114] J. R. Sánchez-Pérez, C. Boztug, F. Chen, F. F. Sudradjat, D. M. Paskiewicz, R. Jacobson, M. G. Lagally, and R. Paiella. Direct-bandgap light-emitting germanium in tensilely strained nanomembranes. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(47) :18893–18898, 2011.
- [115] J. R. Jain, A. Hryciw, T. M. Baer, D. Miller, M. L. Brongersma, and R. T. Howe. A micromachining-based technology for enhancing germanium light emission via tensile strain. *Nature Photonics*, 6(6) :398–405, 2012.
- [116] R. E. Camacho-Aguilera, Y. Cai, N. Patel, J. T. Bessette, M. Romagnoli, L. C. Kimerling, and J. Michel. An electrically pumped germanium laser. *Optics Express*, 20(10) :11316–11320, 2012.
- [117] M. J. Süess, R. Geiger, R. A. Minamisawa, G. Schiefler, J. Frigerio, D. Chrastina, G. Isella, R. Spolenak, J. Faist, and H. Sigg. Analysis of enhanced light emission from highly strained germanium microbridges. *Nature Photonics*, 7(6) :466–472, 2013.
- [118] D. J. Lockwood, Z. H. Lu, and J.-M. Baribeau. Quantum confined luminescence in Si/SiO₂ superlattices. *Physical Review Letters*, 76(3) :539–541, 1996.
- [119] G. Dehlinger, L. Diehl, U. Gennser, H. Sigg, J. Faist, K. Ensslin, D. Grützmacher, and E. Müller. Intersubband electroluminescence from silicon-based quantum cascade structures. *Science*, 290(5500) :2277–2280, 2000.
- [120] N.-M. Park, T.-S. Kim, and S.-J. Park. Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 78(17) :2575–2577, 2001.
- [121] S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo. *Light emitting silicon for microphotonics*, volume 194. Springer Science & Business Media, 2003.
- [122] M. Grydlik, F. Hackl, H. Groiss, M. Glaser, A. Halilovic, T. Fromherz, W. Jantsch, F. Schäffler, and M. Brehm. Lasing from glassy Ge quantum dots in crystalline Si. *ACS photonics*, 3(2) :298, 2016.
- [123] M. Grydlik, M. T. Lusk, F. Hackl, A. Polimeni, T. Fromherz, W. Jantsch, F. Schäffler, and M. Brehm. Laser level scheme of self-interstitials in epitaxial Ge dots encapsulated in Si. *Nano letters*, 16(11) :6802–6807, 2016.
- [124] J. Weber, W. Schmid, and R. Sauer. Localized exciton bound to an isoelectronic trap in silicon. *Physical Review B*, 21(6) :2401–2414, 1980.
- [125] M. T. Asom, J. L. Benton, R. Sauer, and L. C. Kimerling. Interstitial defect reactions in silicon. *Applied Physics Letters*, 51(4) :256–258, 1987.
- [126] G. Davies, E. C. Lightowers, R. C. Newman, and A. S. Oates. A model for radiation damage effects in carbon-doped crystalline silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 2(8) :524–532, 1987.
- [127] Gordon Davies. The optical properties of luminescence centres in silicon. *Physics reports*, 176(3) :83–188, 1989.
- [128] J. Tersoff. Carbon defects and defect reactions in silicon. *Physical Review Letters*, 64(15) :1757–1760, 1990.
- [129] O. O. Awadelkarim, A. Henry, B. Monemar, J. L. Lindström, Y. Zhang, and J. W. Corbett. Photoluminescence study of radiative channels in ion-implanted silicon. *Physical Review B*, 42(9) :5635–5640, 1990.

- [130] R. B. Capaz, A. Dal Pino, and J. D. Joannopoulos. Identification of the migration path of interstitial carbon in silicon. *Physical Review B*, 50(11) :7439–7442, 1994.
- [131] U. Wahl, A. Vantomme, G. Langouche, J. G. Correia, and ISOLDE Collaboration. Lattice location and stability of ion implanted Cu in Si. *Physical Review Letters*, 84(7) :1495–1498, 2000.
- [132] S. Mirabella, A. Coati, D. Salvador, E. Napolitani, A. Mattoni, G. Bisognin, M. Berti, A. Carnera, A. V. Drigo, S. Scalese, S. Pulvirenti, A. Terrasi, and F. Priolo. Interaction between self-interstitials and substitutional C in silicon : interstitial trapping and C clustering mechanism. *Physical Review B*, 65(4) :045209, 2002.
- [133] S. K. Estreicher, D. West, J. Goss, S. Knack, and J. Weber. First-principles calculations of pseudolocal vibrational modes : the case of Cu and Cu pairs in Si. *Physical Review Letters*, 90(3) :035504, 2003.
- [134] P. Pichler. *Intrinsic Point Defects, Impurities, and Their Diffusion in Silicon*. Computational Microelectronics. Springer Vienna, 2004.
- [135] A. Carvalho, D. J. Backlund, and S. K. Estreicher. Four-copper complexes in Si and the Cu-photoluminescence defect : A first-principles study. *Physical Review B*, 84(15) :155322, 2011.
- [136] Daniel Recht. *Energetic beam processing of silicon to engineer optoelectronically active defects*. Theses, Harvard University, 2012.
- [137] Michael Steger. History of the observed centres in silicon. In *Transition-Metal Defects in Silicon : New Insights from Photoluminescence Studies of Highly Enriched ²⁸Si*, pages 29–46. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [138] A. Chroneos, E. N. Sgourou, C. A. Londos, and U. Schwingenschlögl. Oxygen defect processes in silicon and silicon germanium. *Applied Physics Reviews*, 2(2) :021306, 2015.
- [139] A. V. Yuhnevich. The structure of the spectrum of radiative capture of holes by the A-center in silicon. *Fizika Tverdogo Tela*, 7(1) :259–260, 1965.
- [140] R. J. Spry and W. D. Compton. Recombination luminescence in irradiated silicon. *Physical Review*, 175(3) :1010–1020, 1968.
- [141] A. R. Bean and R. C. Newman. Low temperature electron irradiation of silicon containing carbon. *Solid State Communications*, 8(3) :175–177, 1970.
- [142] C. E. Jones, E. S. Johnson, W. D. Compton, J. R. Noonan, and B. G. Streetman. Temperature, stress, and annealing effects on the luminescence from electron-irradiated silicon. *Journal of Applied Physics*, 44(12) :5402–5410, 1973.
- [143] A. V. Yuhnevich and A. V. Mudryj. Deformational splitting of a luminescence line 0,97 eV in irradiated silicon. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, 7(6) :1215–1217, 1973.
- [144] J. R. Noonan, C. G. Kirkpatrick, and B. G. Streetman. Photoluminescence from Si irradiated with 1.5-MeV electrons at 100 K. *Journal of Applied Physics*, 47(7) :3010–3015, 1976.
- [145] C. G. Kirkpatrick, J. R. Noonan, and B. G. Streetman. Recombination luminescence from ion implanted silicon. *Radiation Effects*, 30(2) :97–106, 1976.
- [146] C. P. Foy, M. Celeste do Carmo, G. Davies, and E. C. Lightowers. Uniaxial stress measurements on the 0.97 eV line in irradiated silicon. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 14(1) :L7–L12, 1981.
- [147] G. Davies and M. Celeste do Carmo. Isotope effects on the 969 meV vibronic band in silicon. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 14(23) :L687–L691, 1981.
- [148] G. Davies, E. C. Lightowers, M. F. Thomaz, and J. G. Wilkes. A metastable precursor to the production of the two-carbon-atom 'G' centre in irradiated crystalline silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 3(6) :608–611, 1988.

- [149] R. Sauer and J. Weber. Photoluminescence characterization of deep defects in silicon. *Physica B+C*, 116(1) :195–209, 1983.
- [150] N. Magnea, A. Lazrak, and J. L. Pautrat. Luminescence of carbon and oxygen related complexes in annealed silicon. *Applied Physics Letters*, 45(1) :60–62, 1984.
- [151] J. Weber, R. J. Davis, H.-U. Habermeier, W. D. Sawyer, and M. Singh. Photoluminescence detection of impurities introduced in silicon by dry etching processes. *Applied Physics A*, 41(3) :175–178, 1986.
- [152] J. L. Benton, J. Michel, L. C. Kimerling, B. E. Weir, and R. A. Gottscho. Carbon reactions in reactive ion etched silicon. *Journal of Electronic Materials*, 20(9) :643–647, 1991.
- [153] G. Davies, K. T. Kun, and T. Reade. Annealing kinetics of the dicarbon radiation-damage center in crystalline silicon. *Physical Review B*, 44(22) :12146–12157, 1991.
- [154] T. K. Kwok. Carbon and oxygen-related point defects created by annealing the dicarbon radiation-damage center in crystalline silicon. *Physical Review B*, 51(23) :17188–17191, 1995.
- [155] E. V. Lavrov, L. Hoffmann, and B. B. Nielsen. Local vibrational modes of the metastable dicarbon center ($C_s - C_i$) in silicon. *Physical Review B*, 60(11) :8081–8086, 1999.
- [156] S. Hayama, G. Davies, J. Tan, J. Coutinho, R. Jones, and K. M. Itoh. Lattice isotope effects on optical transitions in silicon. *Physical Review B*, 70(3) :035202, 2004.
- [157] G. Davies, S. Hayama, L. Murin, R. Krause-Rehberg, V. Bondarenko, A. Sengupta, C. Davia, and A. Karpenko. Radiation damage in silicon exposed to high-energy protons. *Physical Review B*, 73(16) :165202, 2006.
- [158] S. G. Cloutier, P. A. Kossyrev, and J. Xu. Optical gain and stimulated emission in periodic nanopatterned crystalline silicon. *Nature Materials*, 4(12) :887–891, 2005.
- [159] S. G. Cloutier, C.-H. Hsu, P. A. Kossyrev, and J. Xu. Enhancement of radiative recombination in silicon via phonon localization and selection-rule breaking. *Advanced Materials*, 18(7) :841–844, 2006.
- [160] C. A. Londos, E. N. Sgourou, and A. Chroneos. Impact of isovalent defect engineering strategies on carbon-related clusters in silicon. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 24(5) :1696–1701, 2013.
- [161] K. Thonke, H. Klemisch, J. Weber, and R. Sauer. New model of the irradiation-induced 0.97-eV (G) line in silicon : A $C_S - Si^*$ complex. *Physical Review B*, 24(10) :5874, 1981.
- [162] K. Thonke, G. D. Watkins, and R. Sauer. Carbon and oxygen isotope effects in the 0.79 eV defect photoluminescence spectrum in irradiated silicon. *Solid State Communications*, 51(3) :127–130, 1984.
- [163] L. W. Song, X. D. Zhan, B. W. Benson, and G. D. Watkins. Bistable interstitial-carbon-substitutional-carbon pair in silicon. *Physical Review B*, 42(9) :5765–5783, 1990.
- [164] P. Leary, R. Jones, S. Öberg, and V. J. B. Torres. Dynamic properties of interstitial carbon and carbon-carbon pair defects in silicon. *Physical Review B*, 55(4) :2188–2194, 1997.
- [165] R. B. Capaz, A. Dal Pino, and J. D. Joannopoulos. Theory of carbon-carbon pairs in silicon. *Physical Review B*, 58(15) :9845–9850, 1998.
- [166] A. Mattoni, F. Bernardini, and L. Colombo. Self-interstitial trapping by carbon complexes in crystalline silicon. *Physical Review B*, 66(19) :195214, 2002.
- [167] M. S. Potsidi and C. A. Londos. The $C_i C_s (Si_I)$ defect in silicon : An infrared spectroscopy study. *Journal of Applied Physics*, 100(3) :033523, 2006.
- [168] H. Wang, A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou, and U. Schwingenschlögl. G-centers in irradiated silicon revisited : A screened hybrid density functional theory approach. *Journal of Applied Physics*, 115(18) :183509, 2014.

- [169] H. Wang, A. Chroneos, C. A. Londos, E. N. Sgourou, and U. Schwingenschlögl. Carbon related defects in irradiated silicon revisited. *Scientific Reports*, 4 :4909, 2014.
- [170] D. Timerkaeva, C. Attacalite, G. Brenet, D. Caliste, and P. Pochet. Structural, electronic, and optical properties of the C-C complex in bulk silicon from first principles. *Journal of Applied Physics*, 123(16) :161421, 2018.
- [171] C. Beaufiles, W. Redjem, E. Rousseau, V. Jacques, A. Yu. Kuznetsov, C. Raynaud, C. Voisin, A. Benali, T. Herzig, S. Pezzagna, J. Meijer, M. Abbarchi, and G. Cassabois. Optical properties of an ensemble of G-centers in silicon. *Physical Review B*, 97 :035303, 2018.
- [172] John D. Jackson. *Classical Electrodynamics : Third Edition*. John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [173] B. U. Felderhof and R. B. Jones. Hydrodynamic scattering theory of flow about a sphere. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 136(1) :77–98, 1986.
- [174] James J. Faran. Sound scattering by solid cylinders and spheres. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 23(4) :405–418, 1951.
- [175] B. T. Draine and P. J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *Journal of the Optical Society of America A*, 11(4) :1491–1499, 1994.
- [176] Roger G. Newton. Optical theorem and beyond. *American Journal of Physics*, 44(7) :639–642, 1976.
- [177] Julius A. Stratton. *Electromagnetic Theory*. McGraw-Hill Book Company, 1941.
- [178] Stefan A. Maier. *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [179] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*, volume 25. Springer, 1995.
- [180] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6(12) :4370–4379, 1972.
- [181] X. Fan, W. Zheng, and D. J. Singh. Light scattering and surface plasmons on small spherical particles. *Light : Science & Applications*, 3 :e179, 2014.
- [182] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, and A. A. Maradudin. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics Reports*, 408(3) :131–314, 2005.
- [183] M. Blaber, M. Arnold, and M. Ford. Search for the ideal plasmonic nanoshell : The effects of surface scattering and alternatives to gold and silver. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(8) :3041–3045, 2009.
- [184] H. Ehrenreich and H. R. Philipp. Optical properties of Ag and Cu. *Physical Review*, 128(4) :1622–1629, 1962.
- [185] D. E. Aspnes, E. Kinsbron, and D. D. Bacon. Optical properties of Au : Sample effects. *Physical Review B*, 21(8) :3290–3299, 1980.
- [186] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light, seventh edition*. Cambridge University Press, 1999.
- [187] Kasra Barkeshli. *Advanced Electromagnetics and Scattering Theory*. Springer, 2015.
- [188] F. W. Olver, D. W. Lozier, R. F. Boisvert, and C. W. Clark. *Nist Handbook of Mathematical Functions*. Cambridge University Press, 2010.
- [189] M. Hu, C. Novo, A. Funston, H. Wang, H. Staleva, S. Zou, P. Mulvaney, Y. Xia, and G. V. Hartaland. Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles : understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance. *Journal of Materials Chemistry*, 18(17) :1949–1960, 2008.
- [190] Robert H. Webb. Confocal optical microscopy. *Reports on Progress in Physics*, 59(3) :427–471, 1996.
- [191] A. B. Shafer, L. R. Megill, and L. Dippleman. Optimization of the Czerny–Turner spectrometer. *Journal of the Optical Society of America*, 54(7) :879–887, 1964.

- [192] J. Azevedo, C. Costa-Coquelard, P. Jegou, T. Yu, and J.-J. Benattar. Highly ordered monolayer, multilayer, and hybrid films of graphene oxide obtained by the bubble deposition method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(30) :14678–14681, 2011.
- [193] A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, Wiley B. J., A. Chilkoti, and D. R. Smith. Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas. *Nature*, 492 :86–89, 2012.
- [194] H. Chen, L. Shao, Q. Li, and J. Wang. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chemical Society Reviews*, 42 :2679–2724, 2013.
- [195] N. R. Jana, L. A. Gearheart, S. O. Obare, C. J. Johnson, K. J. Edler, S. Mann, and C. J. Murphy. Liquid crystalline assemblies of ordered gold nanorods. *Journal of Materials Chemistry*, 12 :2909–2912, 2002.
- [196] T. K. Sau and C. J. Murphy. Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-coated gold nanoparticles of various shapes. *Langmuir*, 21(7) :2923–2929, 2005.
- [197] Y. Xie, S. Guo, Y. Ji, C. Guo, X. Liu, Z. Chen, X. Wu, and Q. Liu. Self-assembly of gold nanorods into symmetric superlattices directed by oh-terminated hexa(ethylene glycol) alkanethiol. *Langmuir*, 27(18) :11394–11400, 2011.
- [198] J. Lermé, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, D. Manchon, and M. Pellarin. Optical properties of a particle above a dielectric interface : Cross sections, benchmark calculations, and analysis of the intrinsic substrate effects. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(12) :6383–6398, 2013.
- [199] T. Yamagushi, S. Yoshida, and A. Kinbara. Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films. *Thin Solid Films*, 21(1) :173–187, 1974.
- [200] L. J. Sherry, S. H. Chang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley, and Y. Xia. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes. *Nano Letters*, 5(10) :2034–2038, 2005.
- [201] M. W. Knight, Y. Wu, J. B. Lassiter, P. Nordlander, and J. Halas. Substrates matter : Influence of an adjacent dielectric on an individual plasmonic nanoparticle. *Nano Letters*, 9(5) :2188–2192, 2009.
- [202] S. Marhaba, G. Bachelier, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, N. Grillet, J. Lermé, J.-L. Vialle, and M. Pellarin. Surface plasmon resonance of single gold nanodimers near the conductive contact limit. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11) :4349–4356, 2009.
- [203] N. Grillet, D. Manchon, F. Bertorelle, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, J. Lermé, M. Hillenkamp, and M. Pellarin. Plasmon coupling in silver nanocube dimers : Resonance splitting induced by edge rounding. *ACS Nano*, 5(12) :9450–9462, 2011.
- [204] J. Schwinger, L. L. Deraad, K. Milton, W. Tsai, and J. Norton. *Classical Electrodynamics*. CRC Press, 1998.
- [205] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, and F. J. García de Abajo. Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 37(9) :1792–1805, 2008.
- [206] B. S. Luk'yanchuk, M. I. Tribelsky, V. Ternovsky, Z. B. Wang, M. H. Hong, L. P. Shi, and T. C. Chong. Peculiarities of light scattering by nanoparticles and nanowires near plasmon resonance frequencies in weakly dissipating materials. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 9(9) :S294–S300, 2007.
- [207] Nadia Grillet. *Réponse optique de nano-objets uniques d'argent : couplage plasmonique et photo-oxydation*. Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- [208] Nicolas I. Grigorichuk. Radiative damping of surface plasmon resonance in spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric medium. *Journal of the Optical Society of America*, 29(12) :3404–3411, 2012.

- [209] Daniel Gall. Electron mean free path in elemental metals. *Journal of Applied Physics*, 119(8) :085101, 2016.
- [210] M. Meier and A. Wokaun. Enhanced fields on large metal particles : dynamic depolarization. *Optics Letters*, 8(11) :581–583, 1983.
- [211] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, O. Wilson, and P. Mulvaney. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. *Physical Review Letters*, 88 :077402, Jan 2002.
- [212] C. Dahmen, B. Schmidt, and G. von Plessen. Radiation damping in metal nanoparticle pairs. *Nano Letters*, 7(2) :318–322, 2007.
- [213] M. Liu, M. Pelton, and P. Guyot-Sionnest. Reduced damping of surface plasmons at low temperatures. *Physical Review B*, 79 :035418, 2009.
- [214] R. Fuchs and K. L. Kliewer. Optical modes of vibrations in an ionic crystal slab. *Physical Review*, 140(3) :A2076–A2088, 1965.
- [215] Michael I. Tribelsky. Resonant scattering of light by small particles. *Soviet Physics JETP*, 59(3) :534–536, 1984.
- [216] M. I. Tribelsky and B. S. Luk'yanchuk. Anomalous light scattering by small particles. *Physical Review Letters*, 97(26) :1–4, 2006.
- [217] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 116(15) :6755–6759, 2002.
- [218] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms. *Nano Letters*, 6(9) :2060–2065, 2006.
- [219] K. Munekata, J. M. Smith, Y. Chen, and D. S. Ginger. Plasmon line widths of single silver nanoprisms as a function of particle size and plasmon peak position. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(51) :18906–18911, 2007.
- [220] M. G. Blaber, A. I. Henry, J. M. Bingham, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne. LSPR imaging of silver triangular nanoprisms : Correlating scattering with structure using electrostatics for plasmon lifetime analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1) :393–403, 2012.
- [221] C. Awada, T. Popescu, L. Douillard, F. Charra, A. Perron, H. Yockell-Lelièvre, A.-L. Baudrion, P.-M. Adam, and R. Bachelot. Selective excitation of plasmon resonances of single Au triangles by polarization-dependent light excitation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(27) :14591–14598, 2012.
- [222] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, F. J. García de Abajo, M. Tencé, L. Henrard, D. Taverna, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and C. Colliex. Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Physics*, 3 :348–353, 2007.
- [223] M. Rang, A. C. Jones, F. Zhou, Z.-Y. Li, B. J. Wiley, Y. Xia, and M. B. Raschke. Optical near-field mapping of plasmonic nanoprisms. *Nano Letters*, 8(10) :3357–3363, 2008.
- [224] J. Nelayah, M. Kociak, O. Stéphan, N. Geuquet, L. Henrard, F. J. García de Abajo, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and C. Colliex. Two-dimensional quasistatic stationary short range surface plasmons in flat nanoprisms. *Nano Letters*, 10(3) :902–907, 2010.
- [225] A. Sobhani, A. Manjavacas, Y. Cao, M. J. McClain, F. J. García de Abajo, P. Nordlander, and N. J. Halas. Pronounced linewidth narrowing of an aluminum nanoparticle plasmon resonance by interaction with an aluminum metallic film. *Nano Letters*, 15(10) :6946–6951, 2015.
- [226] X. Chen, Y. Yang, Y.-H. Chen, M. Qiu, R. J. Blaikie, and B. Ding. Probing plasmonic gap resonances between gold nanorods and a metallic surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(32) :18627–18634, 2015.

- [227] M. Liu and P. Guyot-Sionnest. Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(47) :22192–22200, 2005.
- [228] R. N. Gurzhi. On the theory of the infrared absorptivity of metals. *Soviet Physics JETP*, 6(33) :506–512, 1958.
- [229] R. N. Gurzhi. Mutual electron correlations in metal optics. *Soviet Physics JETP*, 35(8) :673, 1959.
- [230] C. A. Kukkonen and J. W. Wilkins. Electron-electron scattering in simple metals. *Physical Review B*, 19(12) :6075–6093, 1979.
- [231] G. R. Parkins, W. E. Lawrence, and R. W. Christy. Intraband optical conductivity $\sigma(\omega, T)$ of Cu, Ag, and Au : Contribution from electron-electron scattering. *Physical Review B*, 23 :6408–6416, 1981.
- [232] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [233] S. Reich, J. Maultzsch, and P. Thomsen, C. Ordejón. Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, 66(3) :35412, 2002.
- [234] J. C. Charlier, X. Blase, and S. Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *Review of Modern Physics*, 79(2) :677–732, 2007.
- [235] J. W. Mintmire and C. T. White. Universal density of states for carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 81(12) :2506–2509, 1998.
- [236] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391(6652) :59–62, 1998.
- [237] A. Grüneis, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, T. Kimura, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Inhomogeneous optical absorption around the k point in graphite and carbon nanotubes. *Physical Review B*, 67 :165402, 2003.
- [238] E. Malić, M. Hirtschulz, F. Milde, A. Knorr, and S. Reich. Analytical approach to optical absorption in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74 :195431, 2006.
- [239] M. F. Lin. Optical spectra of single-wall carbon nanotube bundles. *Physical Review B*, 62(19) :13153–13159, 2000.
- [240] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Optical absorption matrix elements in single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 42(15) :3169–3176, 2004.
- [241] Y. Miyauchi, M. Oba, and S. Maruyama. Cross-polarized optical absorption of single-walled nanotubes by polarized photoluminescence excitation spectroscopy. *Physical Review B*, 74 :205440, 2006.
- [242] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, and S. Maruyama. Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 94 :087402, 2005.
- [243] J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma. Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 69(7) :075403, 2004.
- [244] Léo Colombier. *Spectroscopie optique de nanotubes de carbone : complexes excitoniques et cavités plasmoniques*. Thèse, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2014.
- [245] E. Chang, G. Bussi, A. Ruini, and E. Molinari. Excitons in carbon nanotubes : An ab initio symmetry-based approach. *Physical Review Letters*, 92(19) :1–4, 2004.
- [246] S. Uryu and T. Ando. Prominent exciton absorption of perpendicularly polarized light in carbon nanotubes. *AIP Conference Proceedings*, 893(1) :1033–1034, 2007.
- [247] H. Ajiki and T. Ando. Carbon nanotubes : Optical absorption in Aharonov-Bohm flux. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(S1) :107–109, 1995.

- [248] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103(1) :2555–2558, 1999.
- [249] R. B. Weisman and S. M. Bachilo. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension, an empirical Kataura plot. *Nano Letters*, 3(9) :1235–1238, 2003.
- [250] M. Freitag, M. Steiner, A. Naumov, J. P. Small, A. A. Bol, V. Perebeinos, and P. Avouris. Carbon nanotube photo- and electroluminescence in longitudinal electric fields. *ACS Nano*, 3(11) :3744–3748, 2009.
- [251] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science*, 308(5723) :838–841, 2005.
- [252] B. Yuma, S. Berciaud, J. Besbas, J. Shaver, S. Santos, S. Ghosh, R. B. Weisman, L. Cognet, M. Gallart, M. Ziegler, B. Hönerlage, B. Lounis, and P. Gilliot. Biexciton, single carrier, and trion generation dynamics in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 87 :205412, 2013.
- [253] Christophe Voisin. *Propriétés Optiques des Nanotubes de Carbone*. Habilitation à diriger des recherches, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009.
- [254] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz. Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes. *Physical Review Letters*, 92(17) :177401, 2004.
- [255] A. Hagen, G. Moos, V. Talalaev, and T. Hertel. Electronic structure and dynamics of optically excited single-wall carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 78(8) :1137–1145, 2004.
- [256] S. Reich, M. Dworzak, A. Hoffmann, C. Thomsen, and M. S. Strano. Excited-state carrier lifetime in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71(3) :033402, 2005.
- [257] A. Hagen, M. Steiner, M. B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Qian, A. J. Meixner, and A. Hartschuh. Exponential decay lifetimes of excitons in individual single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(19) :1–4, 2005.
- [258] B. F. Habenicht and O. V. Prezhdo. Nonradiative quenching of fluorescence in a semiconducting carbon nanotube : A time-domain Ab initio study. *Physical Review Letters*, 100(19) :197402, 2008.
- [259] L. Huang, H. N. Pedrosa, and T. D. Krauss. Ultrafast ground-state recovery of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 93(1) :017403, 2004.
- [260] M. Jones, C. Engtrakul, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, M. J. Heben, and G. Rumbles. Analysis of photoluminescence from solubilized single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71(11) :115426, 2005.
- [261] L. J. Carlson, S. E. Maccagnano, M. Zheng, J. Silcox, and T. D. Krauss. Fluorescence efficiency of individual carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(12) :3698–3703, 2007.
- [262] N. Izard, S. Kazaoui, K. Hata, T. Okazaki, T. Saito, S. Iijima, and N. Minami. Semiconductor-enriched single wall carbon nanotube networks applied to field effect transistors. *Applied Physics Letters*, 92(24) :243112, 2008.
- [263] E. Gauffrès, N. Izard, L. Vivien, S. Kazaoui, D. Marris-Morini, and E. Cassan. Enhancement of semiconducting single-wall carbon-nanotube photoluminescence. *Optics Letters*, 34(24) :3845–3847, 2009.
- [264] A. Noury, X. Le Roux, L. Vivien, and N. Izard. Controlling carbon nanotube photoluminescence using silicon microring resonators. *Nanotechnology*, 25(21) :215201, may 2014.
- [265] N. Izard, E. Gauffrès, X. Le Roux, S. Kazaoui, Y. Murakami, D. Marris-Morini, E. Cassan, S. Maruyama, and L. Vivien. Electroabsorption study of index-defined semiconducting carbon nanotubes - a direct probe into carbon nanotube excitonic states. *The European Physical Journal Applied Physics*, 55(2) :20401, 2011.

- [266] Fabien Vialla. *Interaction entre les nanotubes de carbone et leur environnement physico-chimique : vers un contrôle des propriétés optiques*. Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014.
- [267] A. Högele, C. Galland, M. Winger, and A. Imamoglu. Photon antibunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube. *Physical Review Letters*, 100 :217401, May 2008.
- [268] Jean-Jacques Greffet. *Introduction to Surface Plasmon Theory*, pages 105–148. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [269] Benjamin Habert. *Contrôle de la fluorescence par des nanoantennes plasmoniques*. Thèse, Institut d’Optique Graduate School, 2014.
- [270] E. M. Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, 69 :681, 1946.
- [271] Kerry J. Vahala. Optical microcavities. *Nature*, 424(6950) :839–846, 2003.
- [272] W. G. Breiland, A. A. Allerman, J. F. Klem, and K. E. Waldrip. Distributed bragg reflectors for vertical-cavity surface-emitting lasers. *MRS Bulletin*, 27(7) :520–524, 2002.
- [273] Ruth Oulton. Electrifying cavities. *Nature Nanotechnology*, 9 :169–170, 2014.
- [274] Daniel Kleppner. Inhibited spontaneous emission. *Physical Review Letters*, 47(4) :233–236, 1981.
- [275] R. K. Chang and A. J. Campillo. *Optical Processes in Microcavities*. World Scientific, 1996.
- [276] Jean-Michel Gérard. *Solid-State Cavity-Quantum Electrodynamics with Self-Assembled Quantum Dots*, pages 269–314. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [277] C. Sauvan, J. P. Hugonin, I. S. Maksymov, and P. Lalanne. Theory of the spontaneous optical emission of nanosize photonic and plasmon resonators. *Physical Review Letters*, 110 :237401, 2013.
- [278] D. Gramotnev and S. Bozhevolnyi. Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nature Photonics*, 4 :83–91, 2010.
- [279] Mario Agio. Optical antennas as nanoscale resonators. *Nanoscale*, 4(3) :692–706, 2012.
- [280] G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, T. B. Hoang, C. Ciraci, C. Fang, J. Huang, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen. Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas. *Nature Photonics*, 8 :835–840, 2014.
- [281] N. Berkovitch, P. Ginzburg, and M. Orenstein. Nano-plasmonic antennas in the near infrared regime. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(7) :073202, 2012.
- [282] L. Novotny and N. van Hulst. Antennas for light. *Nature Photonics*, 5 :83–90, 2011.
- [283] S. Irvani, H. Korbekandi, S. V. Mirmohammadi, and B. Zolfaghari. Synthesis of silver nanoparticles : chemical , physical and biological methods. *Research in Pharmaceutical Sciences*, 9(6) :385–406, 2014.
- [284] M. Bosman, L. Zhang, H. Duan, S. F. Tan, C. A. Nijhuis, C.-W. Qiu, and J. K. W. Yang. Encapsulated annealing : Enhancing the plasmon quality factor in lithographically-defined nanostructures. *Scientific Reports*, 4 :5537, 2014.
- [285] H. Altug, D. Englund, and J. Vučković. Ultrafast photonic crystal nanocavity laser. *Nature Physics*, 2(7) :484–488, 2006.
- [286] S. Schietinger, M. Barth, T. Aichele, and O. Benson. Plasmon-enhanced single photon emission from a nanoassembled metal-diamond hybrid structure at room temperature. *Nano Letters*, 9(4) :1694–1698, 2009.
- [287] A. David, H. Benisty, and C. Weisbuch. Photonic crystal light-emitting sources. *Reports on Progress in Physics*, 75(12), 2012.

- [288] Koichi O., Saurabh V., and Axel S. Surface-plasmon enhanced bright emission from cdse quantum-dot nanocrystals. *Journal of the Optical Society of America B*, 23(8) :1674–1678, 2006.
- [289] O. L. Muskens, V. Giannini, J. A. Sánchez-Gil, and J. Gómez Rivas. Strong enhancement of the radiative decay rate of emitters by single plasmonic nanoantennas. *Nano Letters*, 7(9) :2871–2875, 2007.
- [290] D. Ratchford, F. Shafiei, S. Kim, S. K. Gray, and X. Li. Manipulating coupling between a single semiconductor quantum dot and single gold nanoparticle. *Nano Letters*, 11(3) :1049–1054, 2011.
- [291] E. B. Ureña, M. P. Kreuzer, S. Itzhakov, H. Rigneault, R. Quidant, D. Oron, and J. Wenger. Excitation enhancement of a quantum dot coupled to a plasmonic antenna. *Advanced Materials*, 24(44) :OP314–OP320, 2012.
- [292] C. T. Yuan, Y. C. Wang, H. W. Cheng, H. S. Wang, M. Y. Kuo, M. H. Shih, and J. Tang. Modification of fluorescence properties in single colloidal quantum dots by coupling to plasmonic gap modes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(24) :12762–12768, 2013.
- [293] A. Rose, T. B. Hoang, F. McGuire, J. J. Mock, C. Ciraci, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen. Control of radiative processes using tunable plasmonic nanopatch antennas. *Nano Letters*, 14(8) :4797–4802, 2014.
- [294] A. Jeantet, Y. Chassagneux, T. Claude, P. Roussignol, J. S. Lauret, J. Reichel, and C. Voisin. Exploiting one-dimensional exciton–phonon coupling for tunable and efficient single-photon generation with a carbon nanotube. *Nano Letters*, 17(7) :4184–4188, 2017.
- [295] Y. Luo, E. D. Ahmadi, K. Shayan, Y. Ma, K. S. Mistry, C. Zhang, J. Hone, J. L. Blackburn, and S. Strauf. Purcell-enhanced quantum yield from carbon nanotube excitons coupled to plasmonic nanocavities. *Nature Communications*, 8 :1413, 2017.
- [296] R. Esteban, T. V. Teperik, and J. J. Greffet. Optical patch antennas for single photon emission using surface plasmon resonances. *Physical Review Letters*, 104 :026802, Jan 2010.
- [297] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J.-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J.-J. Greffet, P. Senellart, and A. Maitre. Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas. *Nano Letters*, 13(4) :1516–1521, 2013.
- [298] Mathieu Emmanuel Jeannin. *Control of the emission properties of semiconducting nanowire quantum dots using plasmonic nanoantennas*. Theses, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [299] Jérôme Wenger. Fluorescence enhancement factors on optical antennas : Enlarging the experimental values without changing the antenna design. *International Journal of Optics*, 2012.
- [300] T. Sakashita, Y. Miyauchi, K. Matsuda, and Y. Kanemitsu. Plasmon-assisted photoluminescence enhancement of single-walled carbon nanotubes on metal surfaces. *Applied Physics Letters*, 97(6) :063110, 2010.
- [301] B. N. J. Persson and N. D. Lang. Electron-hole-pair quenching of excited states near a metal. *Physical Review B*, 26 :5409–5415, 1982.
- [302] G.W. Ford and W. H. Weber. Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces. *Physics Reports*, 113(4) :195–287, 1984.
- [303] K. Kuhnke, R. Becker, M. Epple, and K. Kern. C₆₀ Exciton quenching near metal surfaces. *Physical Review Letters*, 79 :3246–3249, 1997.
- [304] K. Joulain, R. Carminati, J.-P. Mulet, and J.-J. Greffet. Definition and measurement of the local density of electromagnetic states close to an interface. *Physical Review B*, 68 :245405, 2003.

- [305] L. Novotny and B. Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [306] A. Kumar, P. Tyagi, R. Srivastava, D. S. Mehta, and M. N. Kamalasanan. Energy transfer process between exciton and surface plasmon : Complete transition from forster to surface energy transfer. *Applied Physics Letters*, 102(20) :203304, 2013.
- [307] R. Faggiani, J. Yang, and P. Lalanne. Quenching, plasmonic, and radiative decays in nanogap emitting devices. *ACS Photonics*, 2(12) :1739–1744, 2015.
- [308] M. Campoy-Quiles, P. G. Etchegoin, and D. D. C. Bradley. Exploring the potential of ellipsometry for the characterisation of electronic, optical, morphologic and thermodynamic properties of polyfluorene thin films. *Synthetic Metals*, 155(2) :279–282, 2005.
- [309] G. Hong, S. M. Tabakman, K. Welsher, H. Wang, X. Wang, and H. Dai. Metal-enhanced fluorescence of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 132(45) :15920–15923, 2010.
- [310] J. N. Farahani, D. W. Pohl, H.-J. Eisler, and B. Hecht. Single quantum dot coupled to a scanning optical antenna : A tunable superemitter. *Physical Review Letters*, 95 :017402, 2005.
- [311] P. Anger, P. Bharadwaj, and L. Novotny. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Physical Review Letters*, 96 :113002, 2006.
- [312] S. Kühn, U. Håkanson, L. Rogobete, and V. Sandoghdar. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Physical Review Letters*, 97 :017402, 2006.
- [313] F. Tam, G. P. Goodrich, B. R. Johnson, and N. J. Halas. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence. *Nano Letters*, 7(2) :496–501, 2007.
- [314] J. Zhang, Y. Fu, M. H. Chowdhury, and J. R. Lakowicz. Metal-enhanced single-molecule fluorescence on silver particle monomer and dimer : Coupling effect between metal particles. *Nano Letters*, 7(7) :2101–2107, 2007.
- [315] T. H. Taminiau, F. D. Stefani, F. B. Segerink, and N. F. van Hulst. Optical antennas direct single-molecule emission. *Nature Photonics*, 2(4) :234–237, 2008.
- [316] M. Ringler, A. Schwemer, M. Wunderlich, A. Nichtl, K. Kürzinger, T. A. Klar, and J. Feldmann. Shaping emission spectra of fluorescent molecules with single plasmonic nanoresonators. *Physical Review Letters*, 100 :203002, 2008.
- [317] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, and W. E. Moerner. Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nature Photonics*, 3(11) :654–657, 2009.
- [318] A. O. Govorov and H. H. Richardson. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano Today*, 2(1) :30–38, 2007.
- [319] S. Merabia, S. Shenogin, L. Joly, P. Keblinski, and J.-L. Barrat. Heat transfer from nanoparticles : A corresponding state analysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(36) :15113–15118, 2009.
- [320] D. Jaque and F. Vetrone. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale*, 4 :4301–4326, 2012.
- [321] G. Baffou and R. Quidant. Thermo-plasmonics : using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser & Photonics Reviews*, 7(2) :171–187, 2013.
- [322] X. Liu, G. Shan, J. Yu, W. Yang, Z. Ren, X. Wang, X. Xie, H.-j. Chen, and X. Chen. Laser heating of metallic nanoparticles for photothermal ablation applications. *AIP Advances*, 7(2) :025308, 2017.
- [323] A. Bek, R. Jansen, M. Ringler, S. Mayilo, T. A. Klar, and J. Feldmann. Fluorescence enhancement in hot spots of AFM-designed gold nanoparticle sandwiches. *Nano Letters*, 8(2) :485–490, 2008.

- [324] T. Kinoshita, D. Q. Nuyen, T. Nishino, H. Nakao, H. Shiigi, and T. Nagaoka. Fluorescence enhancement of nanoraspberry hot-spot source composed of gold nanoparticles and aniline oligomers. *Analytical Sciences*, 31(6) :487–493, 2015.
- [325] J. B. Sambur, T. Y. Chen, E. Choudhary, G. Chen, E. J. Nissen, E. M. Thomas, N. Zou, and P. Chen. Sub-particle reaction and photocurrent mapping to optimize catalyst-modified photoanodes. *Nature*, 530 :77–80, 2016.
- [326] N. Zou, G. Chen, X. Mao, H. Shen, E. Choudhary, X. Zhou, and P. Chen. Imaging catalytic hotspots on single plasmonic nanostructures via correlated super-resolution and electron microscopy. *ACS Nano*, 12(6) :5570–5579, 2018.
- [327] M. Caldarola, P. Albella, E. Cortés, M. Rahmani, T. Roschuk, G. Grinblat, R. F. Oulton, A. V. Bragas, and S. A. Maier. Non-plasmonic nanoantennas for surface enhanced spectroscopies with ultra-low heat conversion. *Nature Communications*, 6 :7915, 2015.
- [328] M. Böhmmler, N. Hartmann, C. Georgi, F. Hennrich, A. A. Green, M. C. Hersam, and A. Hartschuh. Enhancing and redirecting carbon nanotube photoluminescence by an optical antenna. *Optics Express*, 18(16) :16443–16451, 2010.
- [329] Q. Le-Van, X. Le Roux, T. V. Teperik, B. Habert, F. Marquier, J.-J. Greffet, and A. Degiron. Temperature dependence of quantum dot fluorescence assisted by plasmonic nanoantennas. *Physical Review B*, 91 :085412, 2015.
- [330] F. P. Bundy. Phase diagrams of silicon and germanium to 200 kbar, 1000°C. *The Journal of Chemical Physics*, 41(12) :3809–3814, 1964.
- [331] J. A. Van Vechten. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. III. pressure-temperature phase diagrams, heats of mixing, and distribution coefficients. *Physical Review B*, 7 :1479–1507, 1973.
- [332] D. V. O’Connor and D. Phillips. *Time-Correlated Single Photon Counting*. Academic Press, 1984.
- [333] D. D. Berhanuddin, M. A. Lourenço, R. M. Gwilliam, and K. P. Homewood. Co-implantation of carbon and protons : An integrated silicon device technology compatible method to generate the lasing G-center. *Advanced Functional Materials*, 22(13) :2709–2712, 2012.
- [334] L. T. Canham, K. G. Barraclough, and D. J. Robbins. 1.3- μm light-emitting diode from silicon electron irradiated at its damage threshold. *Applied Physics Letters*, 51(19) :1509–1511, 1987.
- [335] L.T. Canham, M.R. Dyball, and K.G. Barraclough. A study of carbon-implanted silicon for light-emitting diode fabrication. *Materials Science and Engineering : B*, 4(1) :95–99, 1989.
- [336] E. Rotem, J. M. Shainline, and J. M. Xu. Enhanced photoluminescence from nanopatterned carbon-rich silicon grown by solid-phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 91(5) :051127, 2007.
- [337] K. Murata, Y. Yasutake, K.-i. Nittoh, S. Fukatsu, and K. Miki. High-density G-centers, light-emitting point defects in silicon crystal. *AIP Advances*, 1(3) :032125, 2011.
- [338] S. G. Cloutier, C.-H. Hsu, and J. Xu. Directly-pumped all-silicon laser. In *Integrated Photonics Research and Applications/Nanophotonics*, page NWC1. Optical Society of America, 2006.
- [339] D. D. Berhanuddin, M. A. Lourenço, C. Jeynes, M. Milosavljević, R. M. Gwilliam, and K. P. Homewood. Structural analysis of silicon co-implanted with carbon and high energy proton for the formation of the lasing G-centre. *Journal of Applied Physics*, 112(10) :103110, 2012.
- [340] Dilla D Berhanuddin. *Generation and characterisation of the carbon G-centre in silicon*. Theses, University of Surrey, 2015.

- [341] K. Huang and A. Rhys. Theory of light absorption and non-radiative transitions in F -centres. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 204(1078) :406–423, 1950.
- [342] L. Wang, M. T. Wilson, and N. M. Haegel. Interpretation of photoluminescence excitation spectroscopy of porous Si layers. *Applied Physics Letters*, 62(10) :1113–1115, 1993.
- [343] J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity. *Physical Review Letters*, 81 :1110–1113, 1998.
- [344] A. Dousse, J. Suffczyński, A. Beveratos, O. Krebs, A. Lemaître, I. Sagnes, J. Bloch, P. Voisin, and P. Senellart. Ultrabright source of entangled photon pairs. *Nature*, 466(7303) :217–220, 2010.
- [345] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski. Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers. *Science*, 276(5321) :2012–2014, 1997.
- [346] M. Abbarchi, M. Gurioli, A. Vinattieri, S. Sanguinetti, M. Bonfanti, T. Mano, K. Watanabe, T. Kuroda, and N. Koguchi. Phonon sideband recombination kinetics in single quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 104(2) :023504, 2008.
- [347] G. Cassaboïs, P. Valvin, and B. Gil. Intervalley scattering in hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, 93 :035207, 2016.
- [348] C. B. Duke and G. D. Mahan. Phonon-broadened impurity spectra. i. density of states. *Physical Review*, 139 :A1965–A1982, 1965.
- [349] T. Q. P. Vuong, G. Cassaboïs, P. Valvin, A. Ouerghi, Y. Chassagneux, C. Voisin, and B. Gil. Phonon-photon mapping in a color center in hexagonal boron nitride. *Physical Review Letters*, 117 :097402, 2016.
- [350] B. Krummheuer, V. M. Axt, and T. Kuhn. Theory of pure dephasing and the resulting absorption line shape in semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, 65 :195313, 2002.
- [351] F. Vialla, Y. Chassagneux, R. Ferreira, C. Roquelet, C. Diederichs, G. Cassaboïs, Ph. Roussignol, J. S. Lauret, and C. Voisin. Unifying the low-temperature photoluminescence spectra of carbon nanotubes : The role of acoustic phonon confinement. *Physical Review Letters*, 113 :057402, 2014.
- [352] A. K. Buin, A. Verma, and M. P. Anantram. Carrier-phonon interaction in small cross-sectional silicon nanowires. *Journal of Applied Physics*, 104(5) :053716, 2008.
- [353] W. Setyawan and S. Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations : Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49(2) :299–312, 2010.
- [354] A. Alkauskas, B. B. Buckley, D. D. Awschalom, and C. G. Van de Walle. First-principles theory of the luminescence lineshape for the triplet transition in diamond NV centres. *New Journal of Physics*, 16(7) :073026, 2014.
- [355] V. Alex, S. Finkbeiner, and J. Weber. Temperature dependence of the indirect energy gap in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 79(9) :6943–6946, 1996.
- [356] M. Cardona and M. L. W. Thewalt. Isotope effects on the optical spectra of semiconductors. *Reviews of Modern Physics*, 77 :1173–1224, 2005.
- [357] S. Rudin, T. L. Reinecke, and B. Segall. Temperature-dependent exciton linewidths in semiconductors. *Physical Review B*, 42 :11218–11231, 1990.
- [358] A. Berthelot, I. Favero, G. Cassaboïs, C. Voisin, C. Delalande, Ph Roussignol, R. Ferreira, and J. M. Gérard. Unconventional motional narrowing in the optical spectrum of a semiconductor quantum dot. *Nature Physics*, 2 :759–764, 2006.

- [359] S. Saikan, A. Imaoka, Y. Kanematsu, K. Sakoda, K. Kominami, and M. Iwamoto. Temperature dependence of Debye-Waller factor in dye-doped polymers. *Physical Review B*, 41 :3185–3189, 1990.
- [360] Lucio Claudio Andreani. *Optical Transitions, Excitons, and Polaritons in Bulk and Low-Dimensional Semiconductor Structures*, pages 57–112. Springer US, Boston, MA, 1995.
- [361] S. Berger, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, P. Roussignol, and X. Marie. Temperature dependence of exciton recombination in semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(2) :398–402, 2007.
- [362] D. Rosales, T. Bretagnon, B. Gil, A. Kahouli, J. Brault, B. Damilano, J. Massies, M. V. Durnev, and A. V. Kavokin. Excitons in nitride heterostructures : From zero- to one-dimensional behavior. *Physical Review B*, 88 :125437, 2013.

Annexe A

Montage "4f"

A.1 Principe et tracé

Dans cette annexe on explique le principe du montage dit "4f" ainsi que son intérêt pour le balayage de l'échantillon. L'intérêt du montage 4f étant compréhensible avec l'optique géométrique, on se place dans ce cadre pour la suite.

Le montage dit "4f" est un montage à deux lentilles convergentes permettant de réaliser un balayage de l'échantillon suivant deux axes \vec{u}_x et \vec{u}_y orthogonaux. Le principe du montage est représenté figure A.1 dans le plan Oxz (à gauche) et Oyz (à droite). Dans le cas général, les deux lentilles (L_1) et (L_2) sont de focales f'_1 et f'_2 différentes ; cependant si ce n'est pour des questions d'encombrements spatial il sera choisi en général $f'_1 = f'_2 \equiv f'$. De plus, avoir $f'_1 \neq f'_2$ impliquerait un élargissement (ou inversement) du faisceau, ce qui semble inapproprié dans tous les cas. Pour les explications ci-dessous, on considère un faisceau de rayons incidents parallèles entre eux provenant du laser excitateur par exemple. On pourrait tout aussi bien considérer un faisceau émergent de l'échantillon par luminescence mais cela ne change rien par principe du retour inverse de la lumière.

La description du montage élément par élément est donné ci-dessous :

- Les rayons incidents arrivent d'abord sur le miroir pivotant. Ce miroir peut pivoter autour de Ix et Iy grâce à deux piézoélectriques et un asservissement électronique de précision. La rotation du miroir est caractérisée de manière équivalente par la donnée de (α_x, α_y) ou par la donnée des différences de potentiels appliquées aux deux piézoélectriques (U_x, U_y) (en pratique on a accès à (U_x, U_y) et la relation avec (α_x, α_y) est linéaire). La position latérale du faisceau est réglée de sorte que le faisceau soit centré sur I . Lorsque les piézoélectriques du miroir pivotant sont soumis à des différences de potentielles nulles, il est préférable que les rayons arrivent avec un angle de 45° suivant les deux directions (cela permet d'avoir un balayage centré sur la tension $(U_x, U_y) = (0 \text{ V}, 0 \text{ V})$).
- À une distance f'_1 de I est placée une lentille convergente (L_1). Les rayons convergent alors vers un foyer secondaire image (i.e. un point appartenant au

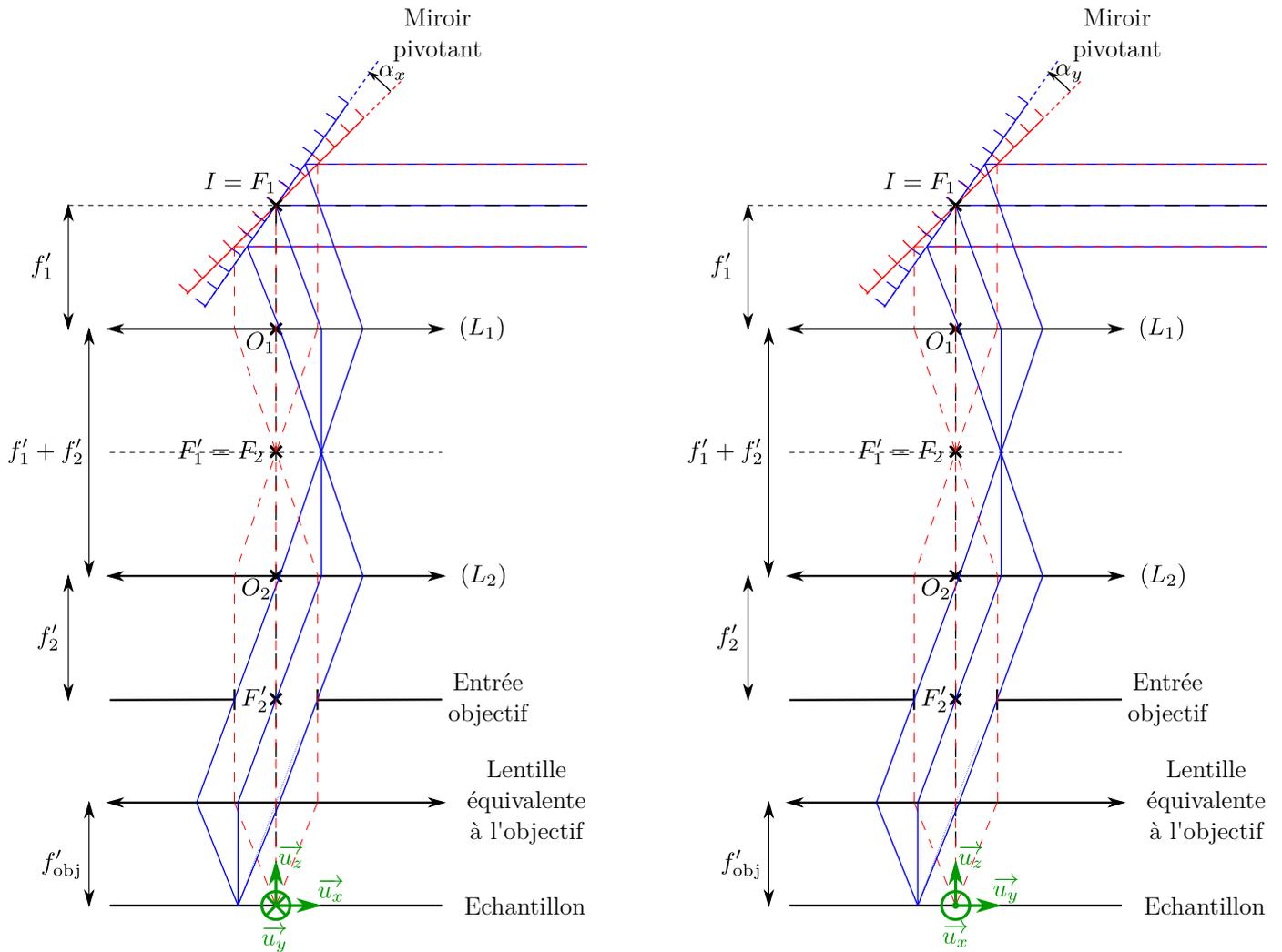


FIGURE A.1 – Principe du montage "4f". À gauche, le plan est Oxz et le miroir pivotant entraîne un déplacement du faisceau le long de l'axe \vec{u}_x de l'échantillon. À droite, le plan est Oyz et le miroir pivotant entraîne un déplacement du faisceau le long de l'axe \vec{u}_y de l'échantillon. Le centre de rotation du miroir est noté I ; les deux lentilles L_1 et L_2 sont de focale f'_1 et f'_2 et leurs foyers principaux sont notés de manière usuelle. En trait noir pointillé est représenté l'axe optique du système. En rouge est représenté le système et les rayons lorsque le miroir pivotant n'a pas pivoté (aucune tension sur les piézoélectriques). Enfin, en bleu est représenté le système et les rayons lorsque le miroir a pivoté d'un angle α_x (resp α_y) autour de \vec{u}_y (resp \vec{u}_x). Pour des questions de lisibilité les angles ne sont pas à l'échelle.

plan focal image de (L_1)).

— À une distance $f'_1 + f'_2$ de (L_1) est placée une lentille convergente (L_2). Les

rayons provenant d'un foyer secondaire objet sortent alors parallèles entre eux. Dans le cas où $f'_1 < f'_2$ l'ensemble de ces deux lentilles constitue un élargisseur de faisceau (et inversement si $f'_1 > f'_2$).

- À une distance f'_2 de (L_2) est localisée la pupille d'entrée de l'objectif. Le respect rigoureux de toutes ces distances permet d'assurer que pour toute rotation (α_x, α_y) du miroir pivotant le faisceau sera toujours centré par rapport à la pupille d'entrée de l'objectif. Dans cette configuration, le maximum de lumière peut atteindre l'échantillon.

Nous démontrons en A.2 que cette configuration n'est pas la seule permettant de respecter un centrage du faisceau au niveau de la pupille d'entrée. Cependant c'est certainement la plus élégante car elle est symétrique et car la largeur du faisceau à l'entrée de l'objectif est constante pour tout angle (α_x, α_y) ; s'il n'y a pas de problème d'encombrement c'est donc préférablement vers elle qu'il faut s'orienter.

A.2 Démonstration

A.2.1 Calcul dans le cadre de l'optique géométrique

Nous démontrons ici la condition pour que le faisceau soit toujours centré par rapport à la pupille d'entrée de l'objectif. Toutes les notations de la démonstration sont données figure A.2 et l'on se place dans le cas général; c'est-à-dire que :

- Le centre du miroir pivotant I n'est pas confondu avec le foyer objet de la lentille (L_1) (voir figure A.2)
- Le centre de la pupille d'entrée de l'objectif J n'est pas confondu avec le foyer image de la lentille (L_2) (voir figure A.2)
- Le système doit être afocal (des rayons incidents parallèles entre eux doivent sortir parallèles entre eux), donc la distance entre (L_1) et (L_2) est de $f'_1 + f'_2$ (i.e. $F'_1 = F_2$).

Déterminons la distance algébrique $\overline{JE_x}$ en fonction de $\alpha_x, f'_1, f'_2, \overline{F'_2J}$ et $\overline{IF_1}$ (voir figure A.2). En effet la distance $\overline{JE_x}$ caractérise le centrage du faisceau selon l'axe Ox au niveau de la pupille d'entrée de l'objectif. La condition de centrage selon Ox se traduira alors simplement par $\overline{JE_x} = 0$ pour tout angle α_x . L'orientation des angles et des distances est donné sur la figure A.2. Le centrage du faisceau selon l'axe Oy est soumis à la même condition selon l'axe Ox que nous établissons ci-dessous puisqu'il suffit de remplacer α_x et α'_x par α_y et α'_y .

Nous avons, de manière évidente :

$$\overline{JE_x} = \underbrace{\overline{JK}}_{\textcircled{1}} + \underbrace{\overline{KE_x}}_{\textcircled{2}} \quad (\text{A.1})$$

avec les deux termes $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$ que nous exprimons ci-dessous (dans le cas où $I \neq F_1$ et $J \neq F'_2$) :

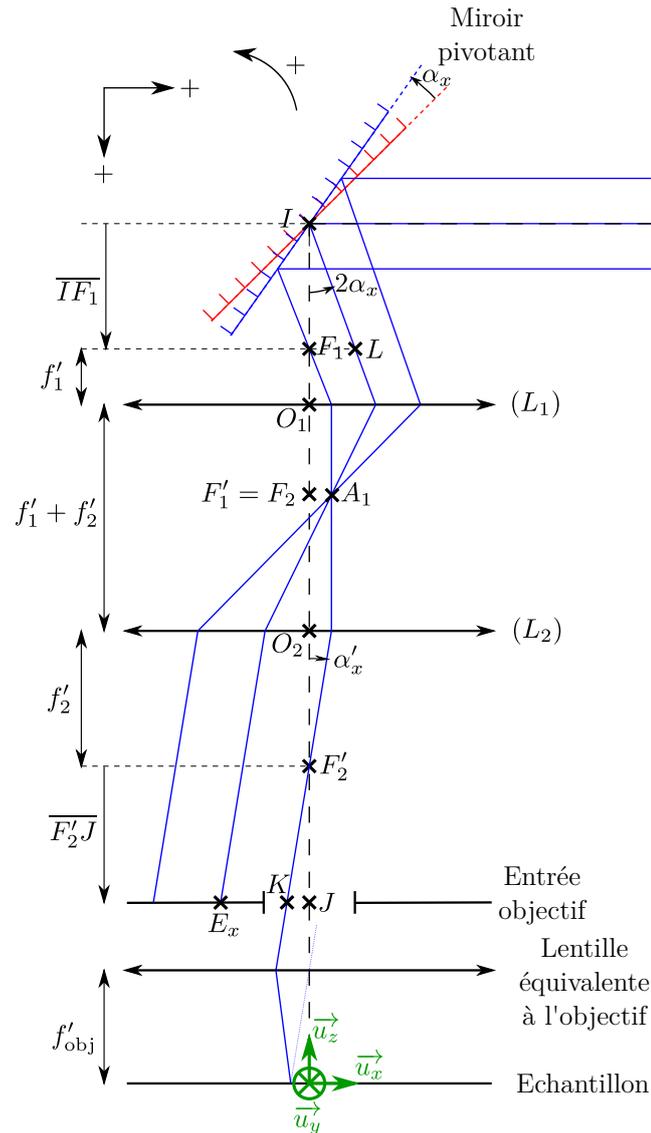


FIGURE A.2 – Notations utiles pour le calcul de la distance algébrique $\overline{JE_x}$ caractérisant le centrage du faisceau au niveau de la pupille d'entrée de l'objectif en J . L'orientation des angles et des distances est donné en haut à gauche.

- ① On a $\tan \alpha'_x = \frac{\overline{JK}}{\overline{F'_2J}}$ puisque $J \neq F'_2$ et donc $\overline{JK} = \overline{F'_2J} \tan \alpha'_x$. Or nous avons aussi les relations trigonométriques suivantes :

$$\begin{cases} \tan \alpha'_x = -\frac{\overline{F'_1A_1}}{f'_2} \\ \tan 2\alpha_x = \frac{\overline{F'_1A_1}}{f'_1} \end{cases} \Rightarrow \tan \alpha'_x = -\frac{f'_1}{f'_2} \tan 2\alpha_x$$

On en déduit ① sous la forme :

$$\overline{JK} = \overline{F'_2 J} \tan \alpha'_x = -\overline{F'_2 J} \frac{f'_1}{f'_2} \tan 2\alpha_x \quad (\text{A.2})$$

② $\overline{E_x K}$ est la demi-largeur du faisceau après (L_2). On a $\frac{\overline{E_x K}}{\overline{F_1 L}} = \frac{f'_2}{f'_1}$ (Théorème de Thalès entre (L_1) et (L_2) qui traduit simplement l'élargissement du faisceau si $f'_2 > f'_1$). De plus on a $\tan 2\alpha_x = \frac{\overline{F_1 L}}{\overline{IF_1}}$ puisque $I \neq F'_1$ et donc $\overline{F_1 L} = \overline{IF_1} \tan(2\alpha_x)$. En combinant ces deux dernières relations, nous obtenons ② sous la forme :

$$\overline{KE_x} = -\overline{IF_1} \frac{f'_2}{f'_1} \tan 2\alpha_x \quad (\text{A.3})$$

En mettant (A.2) et (A.3) dans (A.1) on obtient ainsi :

$$\boxed{\overline{JE_x} = -\left(\overline{F'_2 J} \frac{f'_1}{f'_2} + \overline{IF_1} \frac{f'_2}{f'_1}\right) \tan 2\alpha_x} \quad (\text{A.4})$$

On a aussi de manière évidente :

$$\boxed{\overline{JE_y} = -\left(\overline{F'_2 J} \frac{f'_1}{f'_2} + \overline{IF_1} \frac{f'_2}{f'_1}\right) \tan 2\alpha_y} \quad (\text{A.5})$$

Les deux relations et sont aussi vérifiées lorsque $I = F_1$ et $J = F'_2$ puisque l'on a dans ce cas $E_x = E_y = J$ d'après la figure A.1.

Nous pouvons maintenant déterminer les conditions permettant d'assurer le centrage du faisceau au niveau de la pupille d'entrée de l'objectif.

A.2.2 Interprétation

Dans la suite plaçons nous dans le cas où $f'_1 = f'_2 \equiv f'$; en effet l'intérêt d'avoir un élargissement (ou inversement) du faisceau semble inapproprié dans tous les cas. On a alors :

$$\overline{JE_x} = -\left(\overline{F'_2 J} + \overline{IF_1}\right) \tan 2\alpha_x \quad \text{et} \quad \overline{JE_y} = -\left(\overline{F'_2 J} + \overline{IF_1}\right) \tan 2\alpha_y \quad (\text{A.6})$$

Ainsi pour avoir un centrage au niveau de la pupille d'entrée de l'objectif pour tout couple d'angle (α_x, α_y) il faut $\overline{JE_x} = \overline{JE_y} = 0$. La condition de centrage est donc :

$$\boxed{\overline{F'_2 J} + \overline{IF_1} = 0} \quad (\text{A.7})$$

Cela se traduit par plusieurs configurations possibles permettant d'obtenir un centrage :

Soit $\overline{F_2'J} = 0$ et $\overline{IF_1} = 0$. On pourra qualifier ce montage de "montage 4f symétrique". C'est cette configuration que nous avons tracé figure A.1.

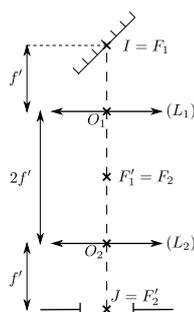


FIGURE A.3 – Montage 4f symétrique.

Soit $\overline{F_2'J} = -\overline{IF_1}$ avec $\overline{F_2'J} > 0$. On pourra qualifier ce montage de "montage 4f asymétrique". Cette configuration n'avait rien d'évident a priori.

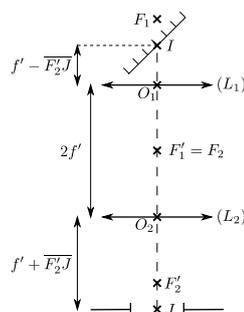


FIGURE A.4 – Montage 4f asymétrique 1.

Soit $\overline{F_2'J} = -\overline{IF_1}$ avec $\overline{F_2'J} < 0$. On pourra qualifier ce montage de "montage 4f asymétrique". Cette configuration n'avait rien d'évident a priori.

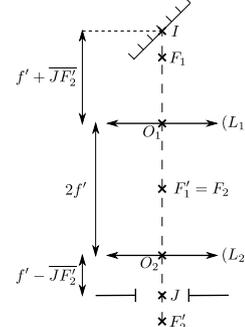


FIGURE A.5 – Montage 4f asymétrique 2.

Dans tous les cas, on remarque que la distance entre le centre du miroir pivotant I et le centre de la pupille d'entrée de l'objectif J est alors bien de $4f$.

Bilan : pour avoir un centrage du faisceau sur la pupille d'entrée de l'objectif pour tout angle (α_x, α_y) , il faut que la distance IJ suivant l'axe optique soit de $4f$ et que la distance entre les deux lentilles $(L_1)-(L_2)$ soit de $2f$. C'est ce que l'on appelle le montage 4f.

Cela n'impose cependant pas de condition sur la position "en bloc" de l'ensemble des deux lentilles (en particulier la configuration symétrique présentée schématiquement figure A.1 n'a pas besoins d'être respectée précisément). D'un point de vue expérimental, le fait que la condition de symétrie du montage n'ait pas besoins d'être vérifiée rigoureusement permet de simplifier grandement le réglage du montage "4f".

A.3 Ordres de grandeur

Expérimentalement, avec notre montage 4f réglé de manière optimale, nous obtenons un faisceau convenablement transmis par l'objectif de microscope pour un couple de tension allant jusqu'à $(U_x, U_y) \sim (\pm 7V, \pm 7V)$. Cela correspond à une plage de balayage d'environ $(150 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m})$ sur l'échantillon (la sensibilité est de $11, 0 \pm 0, 1 \mu\text{m}/V$ suivant \vec{u}_x et de $8, 0 \pm 0, 1 \mu\text{m}/V$ suivant \vec{u}_y pour notre montage). Ceci est amplement suffisant pour les applications que nous envisagions. Au-delà de ces tensions, le faisceau rentre trop inclinée dans l'objectif de microscope ; le faisceau est alors transmis par l'objectif mais lors de sa transmission, la qualité gaussienne du faisceau est fortement dégradé ce qui rend impossible toute étude quantitative pour

des angles trop important. Ce sont des effets ondulatoires qu'il serait passionnant de modéliser avec un logiciel comme "Zemax" par exemple.

Le pas minimum de tension sur les piézoélectriques est de 0,001 V ce qui correspond sur notre montage à une localisation spatiale de l'ordre de $\sim 10\text{nm}$.

Annexe B

Réflexion d'une onde plane sur un conducteur parfait

Dans cette annexe, on caractérise la réflexion d'une onde plane par un conducteur parfait (i.e. de conductivité σ infinie).

On rappelle que dans le cas d'un conducteur parfait, la finitude du vecteur densité volumique de courant $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ implique nécessairement un champ électrique nul dans le conducteur : $\vec{E} = \vec{0}$. Les équations de Maxwell impliquent alors une densité volumique de charge nulle $\rho = 0$, un champ magnétique nul $\vec{B} = \vec{0}$ et une densité volumique de courant nulle $\vec{j} = 0$ (on peut aussi parler d'épaisseur de peau qui tend vers 0 lorsque la conductivité tend vers plus l'infini pour justifier que le champ électromagnétique est nul dans un conducteur parfait). Ainsi les seuls champs, charges et courants pouvant exister sont surfaciques ; on notera σ la densité surfacique de charge (en $C \cdot m^{-2}$) et \vec{j}_s la densité surfacique de courant (en $A \cdot m^{-1}$).

B.1 Le cadre

On considère un conducteur semi-infini occupant le demi-espace $z < 0$. Le milieu occupant le demi espace $z > 0$ est assimilé au vide (voir figure B.1). Une onde plane incidente $(\vec{k}_i, \vec{E}_i, \vec{B}_i)$ arrive en incidence oblique sur le conducteur (on note θ_i l'angle d'incidence) de sorte que l'on ait le vecteur d'onde incident qui s'exprime par : $\vec{k}_i = k(\sin \theta_i \vec{u}_y - \cos \theta_i \vec{u}_z)$ avec \vec{u}_y définit figure B.1.

Afin d'être le plus général, il suffit de considérer deux polarisations linéaires pour le champ incident :

- Une polarisation linéaire contenue dans le plan d'incidence (voir figure B.1 (a)). Cette polarisation est appelée le mode *TM* pour "transverse magnetic" (ou polarisation P ou polarisation parallèle). Le champ incident s'exprime

alors par :

$$\begin{cases} \vec{E}_i = E_0(\sin \theta_i \vec{u}_z + \cos \theta_i \vec{u}_y) \cos [\omega t - k(y \sin \theta_i - z \cos \theta_i)] \\ \vec{B}_i = \frac{\vec{k}_i \wedge \vec{E}_i}{\omega} = \frac{E_0}{c} \cos [\omega t - k(y \sin \theta_i - z \cos \theta_i)] \vec{u}_x \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

- Une polarisation linéaire perpendiculaire au plan d'incidence (voir figure B.1 (b)). Cette polarisation est appelée le mode *TE* pour "transverse electric" (ou polarisation S ou polarisation perpendiculaire). Le champ incident s'exprime alors par :

$$\begin{cases} \vec{E}_i = E_0 \cos [\omega t - k(y \sin \theta_i - z \cos \theta_i)] \vec{u}_x \\ \vec{B}_i = \frac{\vec{k}_i \wedge \vec{E}_i}{\omega} = -\frac{E_0}{c} (\sin \theta_i \vec{u}_z + \cos \theta_i \vec{u}_y) \cos [\omega t - k(y \sin \theta_i - z \cos \theta_i)] \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

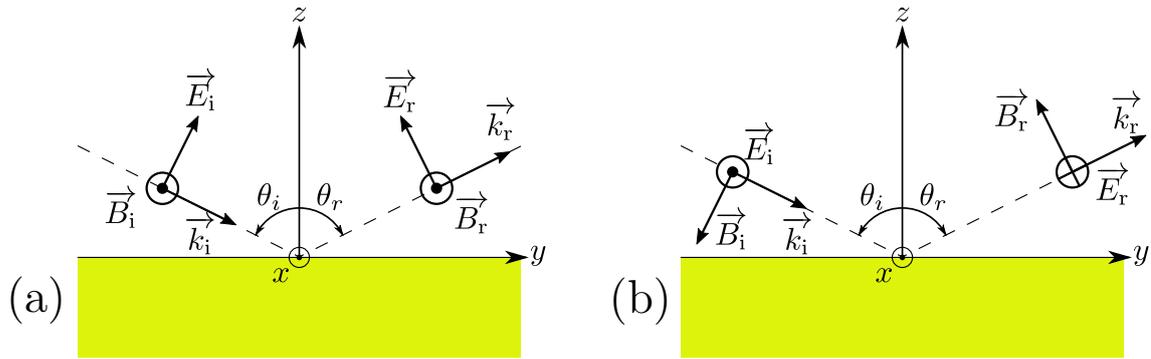


FIGURE B.1 – Incidence oblique d'une onde plane sur un plan conducteur parfait. (a) Polarisation *TM* : le champ électrique incident est contenu dans le plan d'incidence. (b) Polarisation *TE* : le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence. Les indices "i" et "r" font références respectivement au champ incident et réfléchi.

Nous traitons les deux cas ci-dessous.

B.2 Cas *TM*

B.2.1 Champ électrique réfléchi

On cherche le champ électrique réfléchi sous la forme d'une onde plane :

$$\vec{E}_r = \vec{E}_{0r} \cos [\omega_r t - \vec{k}_r \cdot \vec{r}]$$

avec $\vec{E}_{0r} = E_{rx}\vec{u}_x + E_{ry}\vec{u}_y + E_{rz}\vec{u}_z$ et $\vec{r}' = x\vec{u}_x + y\vec{u}_y + z\vec{u}_z$. On commence par écrire la continuité de la composante parallèle à la surface du champ électrique :

$$\begin{cases} (\vec{E}_i + \vec{E}_r)(z=0) \cdot \vec{u}_x = (\vec{E}_t)(z=0) \cdot \vec{u}_x \\ (\vec{E}_i + \vec{E}_r)(z=0) \cdot \vec{u}_y = (\vec{E}_t)(z=0) \cdot \vec{u}_y \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

Avec ici $\vec{E}_t = \vec{0}$ puisque le conducteur est parfait. La condition suivant \vec{u}_x donne directement $\boxed{E_{rx} = 0}$ tandis que sur \vec{u}_y on a :

$$E_0 \cos(\theta_i) \cos[\omega t - k(y \sin \theta_i)] + E_{ry} \cos[\omega_r t - \vec{k}_r \cdot \vec{r}'(z=0)] = 0 \quad (\text{B.4})$$

Cette dernière condition devant être vérifiée $\forall x, y, t$ et les fonctions sinusoïdales formant une famille libre on doit avoir nécessairement égalité des phases instantanées :

$$\omega t - ky \sin \theta_i = \omega_r t - \vec{k}_r \cdot \vec{r}'(z=0) \quad \forall x, y, t \Rightarrow \begin{cases} \boxed{\omega_r = \omega} \text{ (linéarité du phénomène)} \\ \text{et} \\ ky \sin \theta_i = k_{rx}x + k_{ry}y \end{cases}$$

La deuxième condition devant être vérifiée $\forall x, y$ on en déduit $\boxed{k_{rx} = 0}$ (ce qui constitue la 1^{ère} loi de Descartes de la réflexion : le vecteur d'onde réfléchi appartient au plan d'incidence) et $\boxed{k_{ry} = k \sin \theta_i}$. De plus l'équation (B.4) fournit aussi

$$\boxed{E_{ry} = -E_0 \cos(\theta_i)}.$$

Il reste à déterminer k_{rz} et E_{rz} :

- Pour k_{rz} on exploite la relation de dispersion pour l'onde réfléchie : $k_r = \frac{\omega}{c} = k = \sqrt{k_{ry}^2 + k_{rz}^2}$ et l'on en déduit $\boxed{k_{rz} = +\sqrt{k^2 - k_{ry}^2} = k \cos \theta_i}$ (on a gardé la solution en $+\sqrt{\quad}$ car l'onde réfléchie doit fuir le métal). On a donc déterminé le vecteur d'onde réfléchi sous la forme $\vec{k}_r = k(\sin \theta_i \vec{u}_y + \cos \theta_i \vec{u}_z)$ et on remarque que c'est le symétrique de \vec{k}_i par rapport à la normale au plan (on retrouve la 2^{ème} loi de Descartes de la réflexion).
- Pour E_{rz} on utilise que \vec{E}_r doit être perpendiculaire à \vec{k}_r : $\vec{E}_r \cdot \vec{k}_r = 0$ ce qui donne $k \sin \theta_i E_{ry} + k \cos \theta_i E_{rz} = 0$ et donc $\boxed{E_{rz} = E_0 \sin \theta}$

Ainsi le champ électrique réfléchi s'écrit :

$$\boxed{\vec{E}_r = E_0(\sin \theta_i \vec{u}_z - \cos \theta_i \vec{u}_y) \cos[\omega t - k(y \sin \theta_i + z \cos \theta_i)]} \quad (\text{B.5})$$

Finalement pour déterminer entièrement le champ électrique réfléchi sous la forme d'une onde plane on a utilisé trois équations : (i) continuité de la composante parallèle au plan du champ électrique (2 équations scalaires), (ii) relation de dispersion dans le vide et (iii) champ électrique et vecteur d'onde sont perpendiculaires dans le vide.

B.2.2 Champ magnétique réfléchi

Pour déterminer le champ magnétique réfléchi il suffit d'utiliser la relation de constitution du champ électromagnétique dans le vide pour une onde plane : $\vec{B}_r = \frac{k_r \wedge \vec{E}_r}{\omega}$ (Maxwell-Faraday écrit pour une onde plane). Avec les résultats obtenus en B.2.1 on obtient directement :

$$\boxed{\vec{B}_r = \frac{E_0}{c} \cos[\omega t - k(y \sin \theta_i + z \cos \theta_i)] \vec{u}_x} \quad (\text{B.6})$$

B.2.3 Charges et courants surfaciques

- La charge surfacique se détermine en utilisant la relation de passage concernant la composante du champ électrique normale à la surface : $\vec{E}(z = 0^+) - \vec{E}(z = 0^-) = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \vec{u}_z$ (avec $\vec{E}(z = 0^+) = \vec{E}_i(z = 0^+) + \vec{E}_r(z = 0^+)$ et $\vec{E}(z = 0^-) = \vec{0}$). En utilisant les composantes suivant z dans (B.1) et (B.5) on obtient :

$$E_0 \sin \theta_i \cos[\omega t - ky \sin \theta_i] + E_0 \sin \theta_i \cos[\omega t - ky \sin \theta_i] - 0 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad (\text{B.7})$$

Et l'on en déduit l'existence d'une densité surfacique de charge σ :

$$\sigma = 2E_0 \epsilon_0 \sin \theta_i \cos[\omega t - ky \sin \theta_i] \quad (\text{B.8})$$

- Le courant surfacique se détermine en utilisant la relation de passage concernant la composante du champ magnétique parallèle à la surface : $\vec{B}(z = 0^+) - \vec{B}(z = 0^-) = \mu_0 \vec{j}_s \wedge \vec{u}_z$ (avec $\vec{B}(z = 0^+) = \vec{B}_i(z = 0^+) + \vec{B}_r(z = 0^+)$ et $\vec{B}(z = 0^-) = \vec{0}$). En utilisant les composantes suivant z dans (B.1) et (B.6) on obtient :

$$\frac{E_0}{c} \cos[\omega t - ky \sin \theta_i] \vec{u}_x + \frac{E_0}{c} \cos[\omega t - ky \sin \theta_i] \vec{u}_x - \vec{0} = \mu_0 \vec{j}_s \wedge \vec{u}_z \quad (\text{B.9})$$

Et l'on en déduit l'existence d'une densité surfacique de courant \vec{j}_s :

$$\vec{j}_s = 2E_0 \epsilon_0 c \cos[\omega t - ky \sin \theta_i] \vec{u}_y \quad (\text{B.10})$$

C'est ce courant surfacique qui par rayonnement est à l'origine du champ réfléchi.

B.2.4 Champ électrique total

Ce qui nous intéresse particulièrement est le champ électrique total résultant de la superposition du champ réfléchi et du champ incident. À partir de (B.1) et (B.5) on obtient le champ électrique total \vec{E}_{tot} :

$$\boxed{\vec{E}_{\text{tot}} = 2E_0 \sin \theta_i \cos[\omega t - ky \sin \theta_i] \cos(kz \cos \theta_i) \vec{u}_z + 2E_0 \cos \theta_i \sin[\omega t - ky \sin \theta_i] \sin(kz \cos \theta_i) \vec{u}_y} \quad (\text{B.11})$$

Ce champ total à la structure d'une onde progressive suivant l'axe y et d'une onde stationnaire suivant l'axe z . En posant $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ la longueur d'onde on peut exprimer la position des nœuds et des ventres de champs électriques :

- Dans la direction de \vec{u}_z on trouve des nœuds de champ électrique en $z_p = \left(\frac{\lambda}{4} + p\frac{\lambda}{2}\right) \frac{1}{\cos\theta_i}$ et des ventres de champ électrique en $z_p = p\frac{\lambda}{2} \frac{1}{\cos\theta_i}$ avec $p \in \mathbb{N}$.
- Dans la direction de \vec{u}_y on trouve des nœuds de champ électrique en $z_{p'} = p'\frac{\lambda}{2} \frac{1}{\cos\theta_i}$ et des ventres de champ électrique en $z_{p'} = \left(\frac{\lambda}{4} + p'\frac{\lambda}{2}\right) \frac{1}{\cos\theta_i}$ avec $p' \in \mathbb{N}$.

La position des ventres dans la direction de \vec{u}_y était d'une importance particulière dans cette thèse puisque l'on souhaitait exciter des dipôles électriques contenus dans un plan parallèle à celui du conducteur.

B.3 Cas TE

Le raisonnement déjà présenté en B.2.1 est complètement similaire pour le cas TE et il est assez souvent présenté dans les livres. On donne donc les résultats quasi-directement. Par ailleurs le lecteur peut être amené à vérifier que lorsque $\theta_i = \frac{\pi}{2}$ (incidence normale) les deux cas TE et TM sont équivalents par symétrie et donc toutes les formules aussi (ce qui est rassurant !).

B.3.1 Champ électrique réfléchi

Le champ électrique réfléchi s'écrit :

$$\boxed{\vec{E}_r = -E_0 \cos[\omega t - k(y \sin \theta_i + z \cos \theta_i)] \vec{u}_x} \quad (\text{B.12})$$

B.3.2 Champ magnétique réfléchi

Pour déterminer le champ magnétique réfléchi il suffit d'utiliser la relation de constitution du champ électromagnétique dans le vide pour une onde plane : $\vec{B}_r = \frac{\vec{k}_r \wedge \vec{E}_r}{\omega}$ (Maxwell-Faraday écrit pour une onde plane). Avec les résultats obtenus en B.3.1 on obtient directement :

$$\boxed{\vec{B}_r = \frac{E_0}{c} (\sin \theta_i \vec{u}_z - \cos \theta_i \vec{u}_y) \cos[\omega t - k(y \sin \theta_i + z \cos \theta_i)]} \quad (\text{B.13})$$

B.3.3 Charges et courants surfaciques

- La charge surfacique est ici nulle puisqu'il n'y a pas de composante du champ électrique perpendiculaire au plan du conducteur.
- Le courant surfacique se détermine en utilisant la relation de passage concernant la composante du champ magnétique parallèle à la surface : $\vec{B}(z =$

$0^+)$ – $\vec{B}(z = 0^-) = \mu_0 \vec{j}_s \wedge \vec{u}_z$ (avec $\vec{B}(z = 0^+) = \vec{B}_i(z = 0^+) + \vec{B}_r(z = 0^+)$ et $\vec{B}(z = 0^-) = \vec{0}$). En utilisant les composantes suivant z dans (B.2) et (B.13) on obtient :

$$-\frac{E_0}{c} \cos \theta_i \cos [\omega t - ky \sin \theta_i] \vec{u}_y - \frac{E_0}{c} \cos \theta_i \cos [\omega t - ky \sin \theta_i] \vec{u}_y - \vec{0} = \mu_0 \vec{j}_s \wedge \vec{u}_z \quad (\text{B.14})$$

Et l'on en déduit l'existence d'une densité surfacique de courant \vec{j}_s :

$$\vec{j}_s = 2E_0 \epsilon_0 c \cos \theta_i \cos [\omega t - ky \sin \theta_i] \vec{u}_x \quad (\text{B.15})$$

C'est le champ électrique incident qui met les électrons libres de la surface du conducteur parfait en mouvement suivant \vec{u}_x . Cette nappe de courant harmonique engendre à son tour, par rayonnement, une onde plane qui est justement l'onde réfléchie.

B.3.4 Champ électrique total

Ce qui nous intéresse particulièrement est le champ électrique total résultant de la superposition du champ réfléchi et du champ incident. À partir de (B.2) et (B.12) on obtient le champ électrique total \vec{E}_{tot} :

$$\vec{E}_{\text{tot}} = 2E_0 \sin [\omega t - ky \sin \theta_i] \sin(kz \cos \theta_i) \vec{u}_x \quad (\text{B.16})$$

Ce champ total à la structure d'une onde progressive suivant l'axe y et d'une onde stationnaire suivant l'axe z . En posant $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ la longueur d'onde on peut exprimer la position des nœuds et des ventres de champs électriques :

- Dans la direction de \vec{u}_x on trouve des nœuds de champ électrique en $z_p = p \frac{\lambda}{2 \cos \theta_i}$ et des ventres de champ électrique en $z_p = \left(\frac{\lambda}{4} + p \frac{\lambda}{2}\right) \frac{1}{\cos \theta_i}$ avec $p \in \mathbb{N}$.

La position des ventres dans la direction de \vec{u}_x était d'une importance particulière dans cette thèse puisque l'on souhaitait exciter des dipôles électriques contenus dans un plan parallèle à celui du conducteur.