



HAL
open science

Cohérence dans les systèmes métal/organique en couplage fort : états étendus et métasurfaces

Kevin Chevrier

► **To cite this version:**

Kevin Chevrier. Cohérence dans les systèmes métal/organique en couplage fort : états étendus et métasurfaces. Physique [physics]. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1235 . tel-02482524v2

HAL Id: tel-02482524

<https://theses.hal.science/tel-02482524v2>

Submitted on 18 Feb 2020

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

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



N°d'ordre NNT : xxx

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale ED52
Physique et Astrophysique

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le 18/11/2019, par :
Kévin Chevrier

**Cohérence dans les systèmes
métal/organique en couplage fort :
états étendus et métasurfaces**

Devant le jury composé de :

Adam Pierre-Michel, Professeur des universités, Univ. de Technologie Troyes	Rapporteur
Krachmalnicoff Valentina, Chargée de Recherche CNRS, Institut Langevin	Examinatrice
Mermet Alain, Professeur des universités, Université Lyon 1	Examinateur
Stéphan Odile, Professeure des universités, Université Paris Sud	Rapporteure

Bellessa Joel, Professeur des universités, Université Lyon 1	Directeur de thèse
Benoit Jean-Michel, Maître de conférences, Université Lyon 1	Co-directeur de thèse

Gregory Stephen, Professeur associé, University of Oregon	Invité
---	--------

Université Claude Bernard – LYON 1

Président de l'Université
Président du Conseil Académique
Vice-Président du Conseil d'Administration
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire
Vice-Président de la Commission de Recherche
Directeur Général des Services

M. Frédéric FLEURY
M. Hamda BEN HADID
M. Didier REVEL
M. Philippe CHEVALLIER
M. Jean-François MORNEX
M. Damien VERHAEGHE

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon-Est – Claude Bernard
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud Charles. Mérieux
UFR d'Odontologie
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation
Département de Formation et Centre de Recherche
en Biologie Humaine

Doyen : M. Gilles RODE
Doyenne : Mme Carole BURILLON
Doyenne : Mme Dominique SEUX
Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA
Directeur : M. Xavier PERROT

Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

UFR Biosciences
Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)
Département Informatique
Département Mécanique
UFR - Faculté des Sciences
UFR (STAPS)
Observatoire de Lyon
Ecole Polytechnique Universitaire Lyon 1
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1
Institut de Science Financière et d'Assurances
ESPE

Directrice : Mme Kathrin GIESELER
Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Directeur : M. Behzad SHARIAT
Directeur M. Marc BUFFAT
Administrateur provisoire : M. Bruno ANDRIOLETTI
Directeur : M. Yannick VANPOULLE
Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Directeur : Emmanuel PERRIN
Directeur : Gérard PIGNAULT
Directeur : M. Christophe VITON
Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON

Remerciements

Une thèse dure trois ans et un peu plus, mille cent quarante-trois jours pour se plonger dans un sujet qui nous passionne, qui nous obsède (parfois trop), mais c'est surtout une incroyable aventure qui vous construit et vous déconstruit, pour mieux vous reconstruire. Pour me guider et m'accompagner durant cette aventure, j'ai eu la chance de côtoyer des personnes de grandes valeurs.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèse Joel Bellessa et Jean-Michel Benoit et je veux ajouter Clémentine Symonds. Je suis très reconnaissant envers vous trois pour la confiance que vous m'avez portée tout au long de ma thèse, pour tout ce que vous avez fait pour moi, pour tout ce que vous m'avez appris, pour ces discussions, ces conseils qui font de moi le scientifique et la personne que je suis aujourd'hui. Merci !

Je remercie l'Institut Lumière Matière et sa direction, Philippe Dugourd, Anne-Marie Jurdyc, Brigitte Prével et Loïc Vanel pour m'avoir accueilli et soutenu avant et pendant ma thèse.

Je remercie l'école doctorale PHAST, Dany Davesne, Sylvie Flores et son ancien directeur Christophe Dujardin pour leur soutien et leur implication importante envers les thésards.

Merci à Alain Mermet d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse. Merci à Pierre-Michel Adam et Odile Stephan d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Merci à Valentina Krachmalnicoff d'avoir accepté de prendre part à ce jury. Je vous remercie chaleureusement pour vos remarques, vos questions et pour le temps que vous avez bien voulu me consacrer. Votre approbation représente beaucoup pour moi.

Je remercie les personnes du 3^{ème} étage du bâtiment Brillouin et toute l'équipe MNP pour leur gentillesse et leur bonne humeur, je vous souhaite plein de réussite. Merci au service administratif de l'ILM pour votre aide et votre patience.

Je veux profiter de cette tribune pour remercier ces personnes qui sont des exemples pour ceux qui ont la chance de les côtoyer.

Je tiens à remercier Jean-Michel, Corinne et mes collègues d'enseignement de SVT. Vous êtes des modèles de pédagogie et de dévotion pour vos étudiants. Je garderai avec moi tous vos bons conseils et votre exemplarité.

Je remercie Cécile et Amina pour vos engagements dans la pédagogie et la vulgarisation notamment la Fête de la Science. Votre énergie et votre passion pour la science en dehors du labo sont inspirantes.

Je souhaite remercier le département de Physique de l'Université de Lyon et son directeur Jean-Claude Plénet pour votre bienveillance. De plus, je veux remercier mes professeurs durant mon parcours à l'Université de Lyon et University of Oregon. Merci à ces professeurs qui vous fascinent, changent votre façon de voir la Physique et vous font dire « j'ai envie de faire ça ! ». Une vocation peut naître durant un cours d'optique du vendredi matin de L2 ! Comme une passion se doit d'être nourrie et soignée, merci à Bryan Boggs et Stephen Gregory !

Steve, thank you so much! Thanks for everything you taught me, for our discussions about the world, for your positive energy and your kindness. Thank you and Anne for delicious food and laughter.

Merci à Dany, Sophie et toute l'équipe du marathon de l'université, vous m'avez offert une parenthèse ensoleillée durant une rédaction bien maussade. Merci de rassembler les gens pour des moments conviviaux. Et que dire de mes partenaires du CdV, Alexis, Floriane et Mathilde ? Merci d'avoir été des oreilles attentives à mes nombreuses galères aussi bien pendant les heures d'entraînement qu'autour d'une bière de récupération ! Vous faites pleinement partie de la réussite de ma thèse et je vous en suis tellement reconnaissant !

Merci aux copains de thèse, le bureau 13-003 du Brillouin, Anthony, Clément, Matthieu, Charles, Laura et Samir. Merci pour tous ces moments qui resteront dans les annales ! On a ri, fait et refait le monde... et toutes ces histoires qu'on taira. Je n'aurai pu espérer meilleurs compagnons d'aventure ! J'ai hâte de vous retrouver... 11h30 ? Guillaume, merci pour tes encouragements et ton soutien. Merci aussi à toutes ces têtes amicales qui égaye le labo, Damien, Agnès, Rémy, Marie-Charlotte, Alban, Gilles, Olivier, Romain, Mehdi,

Cassandra, Simon et j'espère ne pas oublier trop de noms (je m'en excuse). Antoine et Vincent, je vous souhaite bon courage et beaucoup de réussite pour votre thèse.

Merci à la famille Chan pour votre soutien et votre gentillesse. Thanks for the memories and can't wait for more!

Merci à mes grands-parents, merci d'être des modèles pour vos petits-enfants ! Je suis conscient que je vous dois énormément pour tout ce que vous avez fait pour moi. Je suis très fier de vous avoir comme exemple de vie.

Merci à mes parents ! Vous avez toujours tout fait pour Seb et moi et je n'ai aucun doute que sans vous, nous ne serions pas où nous sommes aujourd'hui ! Merci du fond du cœur pour votre gentillesse, votre soutien sans faille et votre confiance ! Vous aurez toujours ma plus grande admiration et tout mon amour.

Seb, mon frère, mon meilleur ami, merci d'avoir toujours été là pour ton petit frère ! Quelle chance j'ai eu d'avoir à mes côtés un modèle auquel j'ai toujours voulu ressembler.

Karen, comme j'ai été chanceux de te trouver de l'autre côté du monde ! Merci pour ta tendresse, ton sourire et tout le bonheur que tu me donnes ! Je suis impatient pour notre futur ensemble.

Table des matières

<i>Introduction</i>	1
Chapitre 1 Eléments Théoriques.....	7
1.1 Le plasmon de surface	9
1.1.1 Lumière et métaux.....	9
1.1.2 Champ électromagnétique du plasmon de surface.....	13
1.1.3 Relation de dispersion et caractéristiques du plasmon de surface.....	17
1.1.4 Observer les plasmons de surface.....	21
1.1.5 Simuler le plasmon de surface	25
1.1.6 Plasmon Long Range.....	30
1.2 Le couplage fort.....	32
1.2.1 Approche électromagnétique.....	32
1.2.2 Modèle d'oscillateurs couplés	36
1.2.3 Systèmes à grand nombre d'émetteurs et cohérence	39
1.3 Matériaux actifs pour le couplage fort : l'exemple des J-agrégats	41
1.3.1 La J-agrégation	41
1.3.2 Modélisation des J-agrégats	43
1.4 Conclusion du chapitre.....	47
1.5 Annexes	48
1.5.1 Simulations d'un milieu stratifié	48

Table des matières

1.5.2 Interaction entre deux dipôles.....	52
Chapitre 2 Dispositifs Expérimentaux.....	55
2.1 Observation de plasmons de surface	57
2.1.1 Qu'est-ce que la microscopie par modes de fuite ?.....	57
2.1.2 Principe de l'imagerie de Fourier	59
2.1.3 Dispositifs de microscopie par modes de fuite.....	60
2.1.4 Génération et propagation de plasmon de surface	68
2.2 Film d'argent	71
2.2.1 Substrat.....	71
2.2.2 Techniques de dépôt de film d'argent.....	72
2.2.3 Caractérisation des films d'argent.....	75
2.3 Elaboration de couches actives.....	77
2.3.1 Le PDAC comme couche d'accroche	77
2.3.2 Les matériaux actifs	78
2.3.3 Le dépôt par enduction centrifuge (spin coating).....	85
2.3.4 Structuration spatiale de couches actives	86
2.4 Conclusion du chapitre.....	91
Chapitre 3 Couplage Fort et Plasmon Long Range	93
3.1 Observation du couplage fort	95
3.1.1 En réflectométrie	95
3.1.2 En photoluminescence.....	99
3.1.3 Mesure de l'extension de l'état polaritonique.....	100
3.2 Le plasmon Long Range	101
3.2.1 Description du LRSPP	102
3.2.2 Structure de LRSPP	104
3.2.3 Elaboration du système	110
3.3 Observation et caractérisation du LRSPP	115

3.3.1 Montage expérimental	115
3.3.2 Observation	117
3.3.3 Extension du LRSPP	118
3.4 Génération du couplage fort entre le plasmon Long Range et des émetteurs.....	118
3.4.1 Elaboration des échantillons	118
3.4.2 Couplage du LRSPP aux J-agrégats.....	119
3.4.3 Extension des polaritons.....	123
3.5 Couplage fort et modes de guides	124
3.6 Conclusion du chapitre.....	127
Chapitre 4 Métasurfaces Polaritoniques	129
4.1 Structurations de la couche active et extension des polaritons	131
4.1.1 Description des échantillons	131
4.1.2 Effets de la structuration sur le couplage fort	133
4.1.3 Etude de la taille de structuration	139
4.2 Effets d'anisotropie.....	141
4.2.1 Mesure de relation de dispersion à 2 dimensions en vecteur d'onde	142
4.2.2 Propagations perpendiculaire et parallèle aux lignes de la structuration.....	143
4.2.3 Simulations des systèmes	145
4.2.4 Directions de propagations intermédiaires.....	147
4.3 Emission d'une métasurface active	148
4.4 Vers un couplage fort unidirectionnel : influence du facteur de remplissage	152
4.5 Cohérence et états incohérents.....	154
4.6 Conclusion du chapitre.....	158
Chapitre 5 Matériaux Bi-Fonctionnels	159
5.1 Contexte	161
5.2 Elaboration des échantillons.....	162
5.3 Etude du couplage dans un système à 2 ou 3 entités	165

Table des matières

5.3.1 TDBC inactif.....	166
5.3.2 TDBC actif.....	169
5.4 Photo-contrôle du couplage	174
5.5 Photoluminescence contrôlable	175
5.6 Conclusion du chapitre.....	177
<i>Conclusion générale</i>	179
<i>Perspectives</i>	181
Bibliographie.....	183
Résumé	189

Introduction

Le couplage fort est un régime particulier de l'interaction entre la lumière et la matière qui prend place quand l'interaction optique entre les composants, prévaut sur les pertes du système. Dans ce régime, les constituants initiaux s'hybrident et forment des états mixtes lumière/matière appelés polaritons. En 1992, Weisbuch *et al* mettent en évidence la première observation expérimentale du couplage fort à basse température entre un mode de microcavité semi-conductrice et des puits quantiques [1]. Deux ans plus tard, l'observation est faite à température ambiante [2] et des études portant sur la dynamique des polaritons (observations des oscillations de Rabi) sont conduites [3]. En 1998, le couplage fort se diversifie et prend une nouvelle tournure avec la démonstration du couplage fort entre un mode de cavité et l'exciton de matériaux organiques [4]. Ces matériaux, par leur force d'oscillateur élevée, permettent d'obtenir des énergies de couplage de l'ordre de la centaine de meV même à température ambiante. Suite à ces recherches, quel que soit le matériau actif, l'étude du couplage fort a rencontré un intérêt grandissant auprès de la communauté scientifique. Parmi les travaux réalisés, on peut mentionner la condensation de Bose de polaritons [5] et le laser à polaritons à température ambiante [6].

En parallèle du couplage fort, l'étude des plasmons de surface a connu un regain d'intérêt. L'idée de surpasser l'électronique par la photonique est lancée [7]–[9]. Néanmoins, la photonique est restreinte par la limite de diffraction de la lumière, ce qui freine considérablement la miniaturisation et l'intégration de circuits photoniques. C'est là que la plasmonique prend sa place. Les plasmons de surfaces sont des modes électromagnétiques confinés dans des volumes sub-longueur d'onde à l'interface entre un milieu diélectrique et un métal. Le confinement nanométrique de la lumière fait du plasmon de surface un candidat pour la miniaturisation de circuits photoniques. Néanmoins, on peut noter que les pertes inhérentes aux métaux constituent et demeurent

Introduction

un problème à l'utilisation de plasmon de surface bien que des travaux cherchent à les contrecarrer [10]–[12].

Au-delà de ces considérations de circuiterie plasmonique, les plasmons de surface sont aussi étudiés pour leur influence sur les propriétés optiques de matériaux émetteurs. Dès les années 1970, il a été découvert qu'en approchant un émetteur d'une surface métallique, celui-ci voit son émission spontanée modifiée [13]. Le plasmon de surface offre une voie de désexcitation privilégiée à l'émetteur lorsque que celui-ci se situe à moins de 50 nm de la surface du métal [14]. La proximité plasmon de surface/émetteurs engendre des modifications encore plus importantes telles que la modification de l'énergie d'émission si le régime de couplage fort est atteint. En 2004, la démonstration du couplage fort est faite pour un système plasmon de surface/matériaux semi-conducteurs organiques [15], [16]. Cette démonstration a ouvert la porte à de nombreux travaux liant le domaine du couplage fort et celui de la plasmonique [17].

Dans le même temps, le domaine du couplage fort prend une nouvelle tournure lorsque quelques groupes prennent conscience et démontrent l'existence d'effets collectifs dans ces systèmes fortement couplés. V. Agranovich étudie théoriquement le couplage fort entre une assemblée d'émetteurs et un mode de microcavité. Il montre ainsi qu'il y a une cohabitation d'états délocalisés (étendus) cohérents et d'états localisés incohérents [18]. C'est-à-dire que l'ensemble des émetteurs initialement indépendants se comporte comme un objet macroscopique grâce au couplage fort avec le mode électromagnétique. Dans les années 2010, des démonstrations expérimentales [19], [20] et théoriques [21] sont apportées pour le cas d'une assemblée d'émetteurs couplée à un mode plasmonique.

Par ailleurs, le régime de couplage fort s'étend au-delà même du domaine de la photonique. Les polaritons sont vus comme des nouveaux objets (ou macromolécules) innovants que l'on peut contrôler ou utiliser dans divers domaines. Parmi ces applications notables, nous pouvons citer la mise en évidence de la modification du paysage chimique qui entraîne des modifications des taux de réaction et du rendement chimique [22]. Dans le même esprit, il est possible d'utiliser le couplage d'un mode de cavité aux modes vibrationnels d'une molécule pour modifier la réactivité de celle-ci et ainsi créer un catalyseur photonique [23], [24]. Dans un autre registre, la création d'états polaritoniques délocalisés favorisent la conductivité électrique dans les matériaux conducteurs couplés à un mode optique [25]. Enfin, des travaux sont menés sur un transfert d'énergie efficace

entre un matériau donneur et un accepteur, tous deux couplés à un même mode de cavité, ceci aussi bien dans le cas de matériaux séparés spatialement ou non [26]–[29].

Cette thèse se positionne dans ce contexte d'utilisation d'états étendus et cohérents engendrés par le couplage fort entre des matériaux émetteurs et des plasmons de surface. Par ces travaux, nous nous sommes attachés à augmenter l'extension spatiale de ces états cohérents pour coupler des matériaux sur des distances toujours plus importantes. Aussi, nous avons entrepris d'utiliser à notre avantage l'aspect étendu des polaritons (dans les 3 directions spatiales) pour créer des matériaux hybrides aux propriétés nouvelles : soit en les structurant pour leur conférer des attributs de géométrie, soit en couplant des matériaux aux caractéristiques complémentaires.

Ainsi cette thèse s'articule comme suit :

Le **Chapitre 1** s'attachera à introduire les éléments théoriques relatifs à cette thèse. Une partie importante sera consacrée au plasmon de surface. Nous décrirons le champ associé à ce mode électromagnétique, nous établirons ses conditions d'existence et nous détaillerons ses caractéristiques, en particulier le confinement du champ, la propagation du mode et l'influence de l'environnement sur le mode. Le plasmon de surface étant non-radiatif, nous aborderons les méthodes de couplage pour son observation. Le plasmon Long Range, résultant de l'hybridation de plasmons de surface au travers d'un film fin de métal sera brièvement présenté. Ensuite, le couplage fort entre plasmon et émetteurs sera présenté par une approche électromagnétique et une approche dite « d'oscillateurs couplés ». Un modèle plus complexe permettant d'introduire les effets collectifs dont la cohérence dans les systèmes en couplage fort sera mentionné. Enfin une description des J-agrégats, matériau actif largement utilisé dans le domaine du couplage fort, sera faite.

Le **Chapitre 2** s'accordera à décrire les méthodes expérimentales utilisées durant cette thèse. Une grande attention sera portée à la génération et l'observation de plasmon de surface par microscopie par modes de fuite. Ce type de montage, nous permet de satisfaire les exigences de couplage de la lumière radiative au plasmon de surface tout en disposant d'un accès à l'information spatiale et angulaire de nos systèmes. Ces systèmes sont constitués d'empilement de films métalliques et diélectriques d'épaisseur nanométriques. Nous passerons donc en revue les méthodes de dépôt de films d'argent et de couches de

Introduction

matériaux actifs ; aussi nous définirons leurs propriétés optiques. Enfin, nous décrirons un montage optique pour la structuration de couche de matériaux actifs à l'échelle micrométrique.

Le **Chapitre 3** est consacré à l'utilisation de plasmons à faibles pertes pour augmenter l'extension spatiale des polaritons. Dans un premier temps, nous aborderons l'observation expérimentale, la description et la caractérisation du couplage fort entre un plasmon de surface et l'exciton d'un matériau actif. Cette description impliquera deux caractéristiques importantes du couplage fort : l'énergie de Rabi et l'extension spatiale de l'état polaritonique cohérent. Dans la suite de ce chapitre, nous nous proposons d'étudier le plasmon « Long Range ». Ce mode particulier est caractérisé par une capacité de propagation sur des distances de l'ordre de la centaine de micromètres. Nous proposons donc, dans ce chapitre, d'utiliser ce mode grandement propagatif afin d'étendre l'extension spatiale du domaine de cohérence inhérent au couplage fort lumière/matière.

Dans le **Chapitre 4**, notre travail prend une nouvelle tournure. L'objectif sera d'exploiter l'extension spatiale de l'état polaritonique pour générer des métasurfaces, c'est-à-dire des matériaux aux propriétés exotiques souvent liées à leur géométrie. Pour ce faire, nous proposons de structurer la couche active. Après avoir décrit les différentes structures réalisables, nous décrirons les effets de celles-ci sur le système en couplage fort. Nous verrons que la longueur de cohérence joue un rôle essentiel dans les propriétés optiques d'un système structuré. Nous mettrons en évidence un nouveau type de métamatériau actif : les métasurfaces polaritoniques. De façon générale, les métamatériaux ou métasurfaces sont réalisés par des structurations de la matière à des échelles comparables à la longueur d'onde. Grâce au couplage fort, la longueur caractéristique du métamatériau est augmentée d'au moins un ordre de grandeur.

Le **Chapitre 5** est lui aussi inscrit dans notre volonté de création de nouveaux matériaux par le couplage fort. En choisissant de coupler des matériaux actifs différents dont les propriétés peuvent être complémentaires, nous montrons que la création de matériaux bi-fonctionnels est possible. Dans notre étude, nous avons couplé deux matériaux au

plasmon de surface : un matériau à forte émission et un autre faiblement luminescent et photo-modifiable. Ce choix a été fait afin de réaliser un système final très luminescent où les énergies d'absorption et d'émission peuvent être contrôlées grâce au matériau photo-modifiable.

Enfin, une conclusion sur les résultats de cette thèse sera présentée. Les résultats obtenus lors de ces travaux de recherches y seront rappelés avant d'ouvrir sur des perspectives fondées sur les résultats innovants mis en évidence.

Chapitre 1

Eléments Théoriques

Les travaux de cette thèse s'intéressent à l'interaction forte entre le mode plasmon de surface et les excitons dans des émetteurs organiques. Pour expliciter au mieux le principe de couplage fort, ses origines et ses conséquences, nous nous proposons de décrire les éléments sur lesquels se fondent le couplage entre le mode plasmon de surface et l'exciton de matériaux semi-conducteurs organiques.

Tout d'abord, nous ferons une description simple du mode plasmon de surface qui constitue la base de nos recherches. Ce mode électromagnétique se propageant à l'interface entre un métal et un diélectrique sera introduit. Nous évoquerons ses attributs électromagnétiques notamment son confinement, sa propagation et ses conditions d'observation particulières. De plus, ces travaux de thèse ont vu l'entrée du plasmon Long Range dans le domaine du couplage fort. Une description lui sera donc dédiée.

Chapitre 1 - Eléments Théoriques

Ensuite, nous évoquerons le couplage fort entre les plasmons de surface et des émetteurs. Pour cela nous exposerons, dans un premier temps, un modèle qui repose sur l'interaction du champ du plasmon avec un milieu actif décrit par le modèle de Lorentz. Dans un second temps, un système d'oscillateurs couplés sera développé en considérant le hamiltonien d'interaction entre un plasmon de surface et un émetteur interprété comme un système de deux niveaux d'énergie. Les calculs des énergies et des états propres ainsi que la dynamique du système à la résonance seront menés.

Pour terminer, nous décrirons les J-agrégats, émetteurs organiques très utilisés pour le couplage fort. Nous expliquerons ce qui les rendent particulièrement favorables au couplage avec un champ électromagnétique.

Ce chapitre contient une annexe dans laquelle est explicitée la méthode de simulation par calculs de matrices de transfert, très utilisée durant cette thèse.

1.1 Le plasmon de surface

Les expériences menées durant cette thèse portent sur l'étude de systèmes plasmoniques. On qualifie de plasmoniques, les systèmes comportant des éléments métalliques nanométriques confinant et exaltant un champ électromagnétique (plasmon localisé, plasmon propagatif, nano-antenne plasmonique, ... [7], [30]–[33]). Nos recherches se concentrent sur le plasmon de surface propagatif.

Le mode plasmon de surface est un mode électromagnétique guidé à l'interface entre un milieu diélectrique et un métal. Il résulte de l'interaction entre la lumière et l'oscillation des électrons du métal. Ce couplage entre la lumière et les électrons justifie son nom complet de polariton de plasmon de surface (SPP : *Surface Plasmon Polariton* en anglais).

Le champ électromagnétique du plasmon de surface est exalté et confiné dans des volumes nanométriques à la surface du métal. Le confinement du champ rend le plasmon de surface très sensible à son environnement proche particulièrement dans les premiers nanomètres au-dessus de la surface de métal. En plus d'être confiné dans la direction perpendiculaire à la surface, le plasmon de surface se propage sur plusieurs micromètres dans le plan de l'interface, le rendant potentiellement utilisable pour des applications de circuits plasmoniques [34].

Afin de décrire le plasmon de surface et ses caractéristiques, intéressons-nous d'abord aux propriétés optiques d'un métal.

1.1.1 Lumière et métaux

Nous tâcherons dans cette partie de décrire les propriétés optiques et notamment la constante diélectrique du métal. Pour cela, nous proposons d'extraire les propriétés optiques principales du métal à partir du modèle de Drude et nous décrirons ses limites.

Modèle de Drude

Le modèle de Drude permet dans certaines limites que nous évoquerons, de décrire la dépendance énergétique de la constante diélectrique d'un métal noble (or, argent, ...). Dans ce modèle, les électrons sont considérés comme des particules classiques. Le modèle de Drude est fondé sur l'étude du mouvement des électrons « libres » du métal soumis à

Chapitre 1 - Eléments Théoriques

un champ électrique \mathbf{E} et aux collisions fluides des électrons entre eux, caractérisés par la fréquence de collision $\gamma = \frac{1}{\tau}$, où τ est le temps moyen entre deux collisions.

En considérant un seul électron (ponctuel), la loi fondamentale de la dynamique s'écrit :

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial t^2} + m\gamma \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = -e\mathbf{E} \quad (\text{I.1})$$

L'application d'un champ électrique harmonique de la forme $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, avec ω la pulsation du champ électrique, impose un mouvement à l'électron de charge $-e$ et de masse m .

L'équation I.1 est composée :

- d'un terme cinématique $m \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial t^2}$,
- d'un terme de frottement $m\gamma \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t}$ résultant du ralentissement de l'électron par les collisions à la fréquence γ
- d'un terme $-e\mathbf{E}$ rendant compte de la force engendrée par le champ électrique sur l'électron.

Le déplacement \mathbf{x} de l'électron étant induit par le champ électrique \mathbf{E} , nous pouvons faire l'hypothèse que celui-ci est de la forme $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$. Le déplacement de l'électron s'écrit donc :

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad (\text{I.2})$$

Le déplacement de charge induit un dipôle :

$$\mathbf{d}(t) = -e\mathbf{x}(t) = \frac{-e^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad (\text{I.3})$$

Pour revenir à un cas à plusieurs électrons, nous introduisons la densité d'électron N (nombre d'électron/ volume considéré). La polarisation macroscopique \mathbf{P} du métal s'écrit donc :

$$\mathbf{P}(t) = -N\mathbf{d}(t) = \frac{-Ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad (\text{I.4})$$

L'induction électrique \mathbf{D} s'écrit :

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(t) + \mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}(t) \quad (\text{I.5})$$

Il met en relation la constante diélectrique relative du matériau ε_r et l'influence du champ électrique \mathbf{E} sur la polarisation. En incorporant l'expression de la polarisation (I.4) dans celle du champ déplacement électrique (I.5), nous obtenons l'expression de la constante diélectrique relative :

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (\text{I.6})$$

Avec $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}}$ la pulsation plasma du matériau considéré.

Nous pouvons séparer les parties réelle et imaginaire :

- réelle : $\varepsilon_r' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}$
- imaginaire : $\varepsilon_r'' = i \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}$.

La partie imaginaire rend compte de l'absorption du milieu, ce qui correspond pour nous à des pertes pour le plasmon de surface.

Le cas de l'argent

Bien que le modèle de Drude soit applicable à l'ensemble des métaux nobles, nous traiterons et travaillerons exclusivement avec de l'argent.

Une comparaison entre le modèle de Drude (trait plein) et les mesures expérimentales de Johnson et Christy [35] (points) est présentée en Figure 1-1.

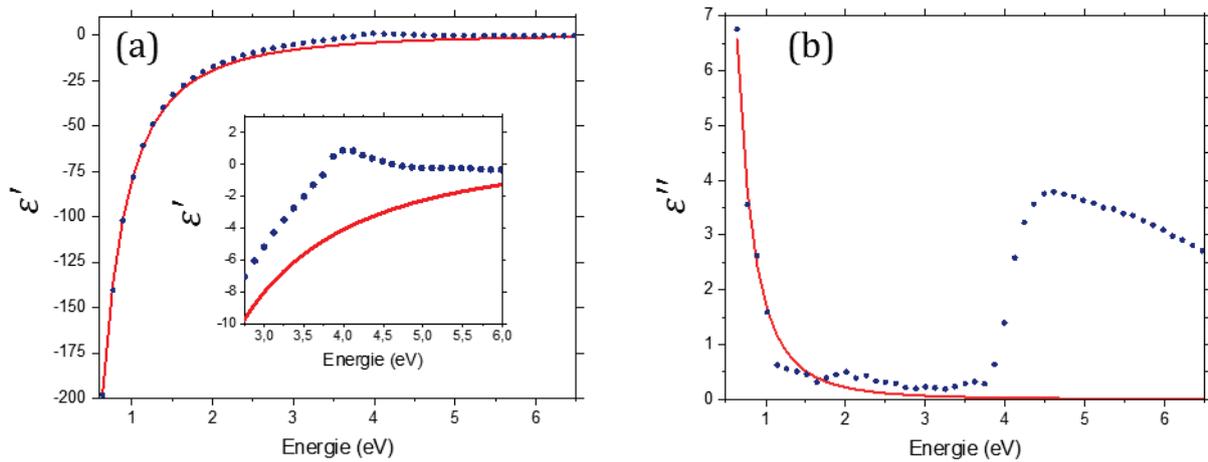


Figure 1-1 : Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la constante diélectrique de l'argent mesurées expérimentalement par Johnson et Christy [5] (points bleus). En trait plein rouge, ajustement par le modèle de Drude.

Le modèle de Drude (trait plein rouge) reproduit bien les mesures expérimentales de Johnson et Christy (points bleus) pour des énergies inférieures à 3.5 eV. A des énergies plus importantes, les mesures expérimentales s'éloignent du modèle de Drude aussi bien pour la partie réelle que la partie imaginaire. Ce brusque changement des propriétés optiques est dû à la proximité énergétique des couches électroniques *sp* (bandes de conduction partiellement remplies) et *d* (bande de valence complète). Un photon d'énergie E_{min} peut promouvoir des électrons de la couche *d* vers des couches *s* ou *p* au niveau de Fermi. Ainsi pour des énergies supérieures à E_{min} , les transitions interbandes deviennent possibles et expliquent les divergences entre le modèle de Drude et les mesures expérimentales. Un schéma de principe des transitions interbandes est présenté Figure 1-2.

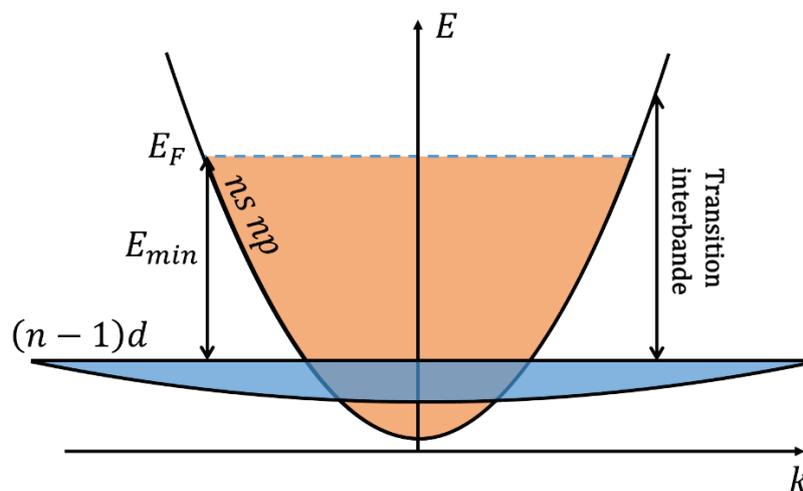


Figure 1-2 : Représentation schématique simplifiée de la structure de bande d'un métal noble et du processus de transition interbande.

Dans le cas de l'argent, les transitions interbandes apparaissent dans le proche Ultra Violet (UV) avec $E_{min} = 3.8 \text{ eV}$ (Cf. Figure 1-1) ce qui correspond à une longueur d'onde de 330 nm (à noter que nos travaux ne sondent pas de telles énergies).

Ainsi pour tenir compte de la contribution des transitions interbandes, une composante ε_{ib} est ajoutée. La constante diélectrique s'écrit donc : $\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_{Drude} + \varepsilon_{ib}$.

Pour tendre vers les données expérimentales de Johnson et Christy, nous modélisons les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique de l'argent ($\varepsilon_{Ag} = \varepsilon'_{Ag} + i\varepsilon''_{Ag}$) comme suit :

$$\varepsilon'_{Ag}(\lambda) = -14.46336 + 0.13725 \lambda - 3.91145 \times 10^{-4} \lambda^2 + 3.31078 \times 10^{-7} \lambda^3 - 1.13012 \times 10^{-10} \lambda^4$$

$$\varepsilon''_{Ag}(\lambda) = 2.804076 - 0.01862 \lambda + 4.73233 \times 10^{-5} \lambda^2 - 4.93745 \times 10^{-8} \lambda^3 + 1.83724 \times 10^{-11} \lambda^4$$

Nous venons de voir le modèle de Drude pour simuler la constante diélectrique ε_{Ag} de l'argent, métal de prédilection de cette thèse. Afin de décrire l'existence et les propriétés du mode plasmon de surface, nous allons maintenant réaliser son étude électromagnétique.

1.1.2 Champ électromagnétique du plasmon de surface

A l'interface entre un métal et un milieu diélectrique, les équations de Maxwell présentent une solution particulière correspondant à un mode se propageant le long de l'interface et évanescant dans la direction perpendiculaire à l'interface. Cette solution est appelée plasmon de surface. Une étude des équations de Maxwell ainsi que les conditions de passage à l'interface permettent d'appréhender le plasmon de surface. Nous nous intéresserons particulièrement à la relation de dispersion qui lie la pulsation ω de l'onde et son vecteur d'onde k . Pour cela, nous commencerons par déterminer les conditions d'existence d'un tel mode. Celui-ci devant à la fois satisfaire les équations de Maxwell et les conditions de passage de l'interface d'un milieu à un autre.

En considérant des milieux semi-infinis non magnétiques (susceptibilité magnétique relative $\mu_r = 1$) et l'absence de charge libre et de courant de charge, les équations de Maxwell s'écrivent :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (1.7) \qquad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.8)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.9) \qquad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.10)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (1.11) \qquad \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (1.12)$$

\mathbf{E} est le vecteur champ électrique, \mathbf{D} le vecteur induction électrique, \mathbf{H} le vecteur champ magnétique et \mathbf{B} le vecteur induction magnétique. Avec ε_0 et ε_r la permittivité diélectrique du vide et la permittivité diélectrique relative du milieu ; μ_0 la perméabilité magnétique du vide. Nous exprimons la dépendance temporelle des champs sous la forme $e^{-i\omega t}$, avec ω la pulsation de l'onde.

Ainsi en combinant les équations de Maxwell, nous obtenons l'équation de propagation d'une onde :

$$\Delta \mathbf{E} - \varepsilon_r \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} = 0 \quad (1.13)$$

$$\Delta \mathbf{H} - \varepsilon_r \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{H} = 0 \quad (1.14)$$

Avec c la célérité de la lumière dans le vide.

Pour décrire le plasmon de surface, nous choisissons de nous intéresser à une propagation selon l'axe x et nous posons une invariance du système selon l'axe y , ainsi les termes en $\partial/\partial y \rightarrow 0$. De plus, le plasmon est évanescent dans la direction z perpendiculaire à l'interface. Cette configuration est schématisée en Figure 1-3.

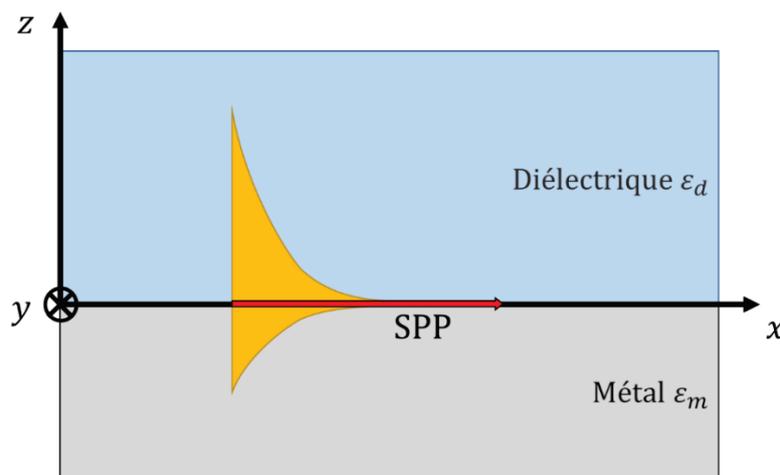


Figure 1-3 : Représentation schématique de l'évanescence et de la propagation du champ d'un plasmon de surface se propageant à l'interface de deux milieux semi-infinis, l'un diélectrique et l'autre métal. Le plasmon de surface se propage selon x et est évanescent selon y .

La composante transverse ψ_j du champ dans le milieu j (Avec $j = d, m$ selon que l'on considère le champ dans le diélectrique ou le métal) est définie par :

$$\psi_j = \begin{cases} E_{jy} & \text{en configuration Transverse Electrique} \\ H_{jy} & \text{en configuration Transverse Magnétique} \end{cases}$$

Et prend la forme :

$$\psi_d = A_d e^{-\alpha_d z} e^{i(\beta x - \omega t)} \quad \text{Dans le diélectrique } (z > 0) \quad (\text{I.15})$$

$$\psi_m = A_m e^{+\alpha_m z} e^{i(\beta x - \omega t)} \quad \text{Dans le métal } (z < 0) \quad (\text{I.16})$$

A noter que les paramètres α_d et α_m sont positifs pour garantir la non divergence du champ en $+\infty$ et $-\infty$.

Polarisation Transverse Electrique (TE)

En polarisation TE, le champ électrique est parallèle à l'axe Oy et seules les composantes E_y, H_x et H_z sont non nulles.

Le passage de l'interface entre le métal et le diélectrique impose la continuité des composantes parallèles (E_y et H_x) à l'interface. Néanmoins, on peut remarquer que l'équation (I.9) lie les composantes E_y et H_x suivant l'équation :

$$H_x = \frac{i}{\omega \mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z} \quad (\text{I.17})$$

De ce fait, la continuité de H_x dépend de celle de $\frac{\partial E_y}{\partial z}$, ainsi les conditions de passage à l'interface s'écrivent :

$$E_{dy}|_{z=0} = E_{my}|_{z=0} \quad (\text{I.18})$$

$$H_{dx}|_{z=0} = H_{mx}|_{z=0} \rightarrow \frac{\partial E_{dy}}{\partial z}|_{z=0} = \frac{\partial E_{my}}{\partial z}|_{z=0} \quad (\text{I.19})$$

Finalement, les conditions de passage imposent :

$$A_d = A_m \quad (\text{I.20})$$

$$-\alpha_d A_d = \alpha_m A_m \quad (\text{I.21})$$

Néanmoins les constantes α_d et α_m étant positives, cette condition n'est jamais vérifiée. De ce fait, les plasmons de surface n'existent pas en polarisation TE.

Polarisation Transverse Magnétique (TM)

Dans la polarisation TM, le champ magnétique est transverse au plan d'incidence et les composantes H_y , E_x et E_z sont non nulles.

L'équation I.10 lie les composantes H_y et E_x suivant l'équation :

$$E_x = \frac{-i}{\omega \epsilon_j \epsilon_0} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (\text{I.22})$$

Cette fois-ci, les conditions de passage à l'interface concernant E_x et H_y s'écrivent :

$$E_{dx}|_{z=0} = E_{mx}|_{z=0} \rightarrow \frac{1}{\epsilon_d} \frac{\partial H_{dy}}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{1}{\epsilon_m} \frac{\partial H_{my}}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (\text{I.23})$$

$$H_{dy}|_{z=0} = H_{my}|_{z=0} \quad (\text{I.24})$$

Et imposent :

$$-\frac{\alpha_d A_d}{\epsilon_d} = \frac{\alpha_m A_m}{\epsilon_m} \quad (\text{I.25})$$

$$A_d = A_m \quad (\text{I.26})$$

D'où la condition finale :

$$\frac{-\alpha_d}{\epsilon_d} = \frac{\alpha_m}{\epsilon_m} \quad (\text{I.27})$$

Les constantes α_d et α_m étant définies positives, cette condition n'est vérifiée que si les permittivités diélectriques ϵ_d et ϵ_m sont de signe opposé. La constante diélectrique du milieu diélectrique est positive ($\epsilon_d > 0$) quand celle du métal est négative ($\epsilon_m < 0$). La condition I.27 est donc vérifiée, la polarisation TM autorise donc l'existence du plasmon de surface.

1.1.3 Relation de dispersion et caractéristiques du plasmon de surface

Expression de la relation de dispersion

Nous nous intéressons à partir de maintenant uniquement à la polarisation TM. L'équation de propagation (I.14) appliquée au champ H_{jy} implique :

$$\alpha_j^2 - \beta^2 - \varepsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} = 0 \quad (\text{I.28})$$

En imposant la condition I.27 $\left(\frac{-\alpha_d}{\varepsilon_d} = \frac{\alpha_m}{\varepsilon_m}\right)$ à cette équation, nous obtenons une formule reliant le vecteur d'onde β et la pulsation ω , c'est-à-dire la relation de dispersion du plasmon de surface :

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} = k_{spp} \quad (\text{I.29})$$

Nous savons que $\varepsilon_d \varepsilon_m < 0$, ce qui ajoute la condition $\varepsilon_d + \varepsilon_m < 0$ pour que k_{spp} soit réel et donc que le mode que nous décrivons soit bien propagatif selon x .

En considérant les parties réelle ε'_m et imaginaire ε''_m de la constante diélectrique du métal $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$, nous pouvons mettre en évidence les parties réelle k'_{spp} et imaginaire k''_{spp} du vecteur d'onde du plasmon de surface tels que $k_{spp} = k'_{spp} + ik''_{spp}$. En considérant $|\varepsilon'_m| \gg \varepsilon''_m$, ces deux termes s'écrivent :

$$k'_{spp} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_d \varepsilon'_m}{\varepsilon_d + \varepsilon'_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.30})$$

$$k''_{spp} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_d \varepsilon'_m}{\varepsilon_d + \varepsilon'_m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon''_m}{2\varepsilon'^2_m} \quad (\text{I.31})$$

k'_{spp} décrit la propagation du plasmon à l'interface entre le métal et le diélectrique alors que le terme k''_{spp} renseigne sur les pertes d'énergie du mode dans ces milieux. Ces pertes vont limiter la propagation du plasmon.

Longueur de propagation du plasmon de surface

Afin d'accéder à la longueur de propagation du plasmon, il faut connaître son profil d'intensité qui peut être exprimée à partir du champ. En introduisant la formule I.29 du vecteur d'onde du plasmon dans l'équation du champ I.15, le profil d'intensité du plasmon est le suivant :

$$I(x) = I_0 e^{-2k''_{SPP}x} \quad (I.31)$$

La longueur de propagation L_{SPP} correspond à la distance pour laquelle l'intensité initiale est divisée par la constante exponentielle e ($I(L_{SPP}) = \frac{I_0}{e}$). Ainsi, cette longueur s'écrit :

$$L_{SPP} = \frac{1}{2k''_{SPP}} = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{\epsilon'_m}{\epsilon''_m} \left(\frac{\epsilon_d + \epsilon'_m}{\epsilon_d \epsilon'_m} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (I.32)$$

Nous calculons la longueur de propagation du plasmon pour différents cas de longueur d'onde et d'indice optique pour le milieu diélectrique (Tableau 1). A noter que 633 nm est la longueur d'onde à laquelle nous générerons des plasmons de surface pour mesurer expérimentalement leurs propagations dans le Chapitre 2.

	Air $n = 1.0$	Diélectrique $n = 1.5$
$\lambda = 600 \text{ nm}$	50.66 μm	13.18 μm
$\lambda = 633 \text{ nm}$	64.45 μm	17.06 μm

Tableau 1 : Longueurs de propagation d'un plasmon de surface à une interface argent/diélectrique en fonction de l'indice optique du milieu diélectrique et de la longueur d'onde considérée.

La théorie prévoit des longueurs de propagation de quelques dizaines de micromètres, nous verrons que l'expérience minore ces valeurs pour plusieurs raisons. D'abord, nous considérons dans ce modèle un système à deux milieux semi-infinis alors que nous travaillons sur des couches minces pour des raisons expérimentales (Cf. partie 1.1.4). Des pertes radiatives réduisent alors la propagation du plasmon. Aussi les couches réalisées expérimentalement restent intrinsèquement imparfaites malgré un travail important d'élaboration. Ces imperfections (joints de grains, rugosité, défauts) génèrent des dissipations d'énergies et donc réduisent la longueur de propagation du plasmon.

Confinement du champ du plasmon de surface

Le confinement correspond à l'extension spatiale du mode dans la direction perpendiculaire à l'interface (direction z , voir Figure 1-4). Dans cette direction, le plasmon est évanescent dans le diélectrique et dans le métal (voir équations I.15 et I.16 du champ TM). Les termes en $e^{\pm\alpha_j z}$ décrivent cette évanescence du champ dans les deux milieux.

Nous définissons la longueur de pénétration du champ dans le milieu j par $l_{z,j} = \frac{1}{\alpha_j}$.

$l_{z,j}$ correspond à la distance à partir de l'interface pour laquelle les champs sont divisés par la quantité e .

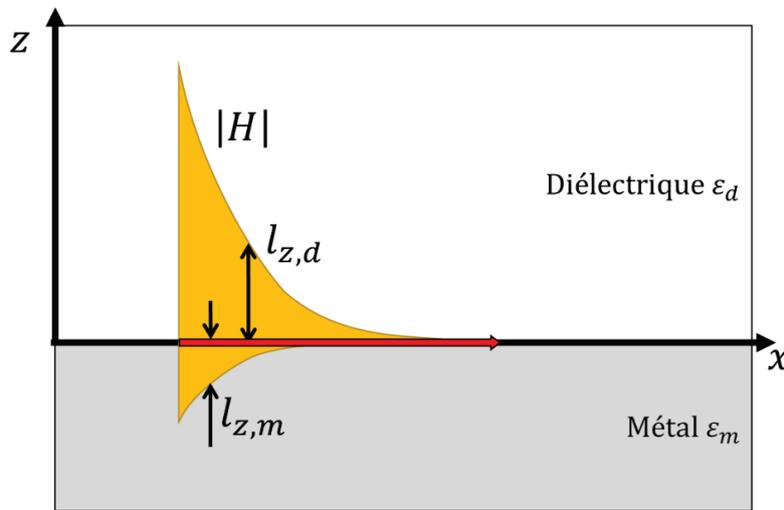


Figure 1-4 : Représentation de la décroissance exponentielle du champ du plasmon de surface dans le diélectrique et le métal.

La valeur de α_j peut être déduite en combinant la relation de dispersion du plasmon (I.29)

à l'équation I.28, ce qui donne :

$$\alpha_d = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_d^2}{|\varepsilon_d + \varepsilon'_m|} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.33) \quad \text{et} \quad \alpha_m = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_m'^2}{|\varepsilon_d + \varepsilon'_m|} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.34)$$

Nous pouvons donc expliciter les longueurs de pénétration du champ

- dans le diélectrique : $l_{z,d} = \frac{c}{\omega} \left(\frac{|\varepsilon_d + \varepsilon'_m|}{\varepsilon_d^2} \right)^{\frac{1}{2}}$
- dans le métal : $l_{z,m} = \frac{c}{\omega} \left(\frac{|\varepsilon_d + \varepsilon'_m|}{\varepsilon_m'^2} \right)^{\frac{1}{2}}$.

Le tableau suivant regroupe les valeurs théoriques des longueurs de pénétration du champ du plasmon de surface pour des interfaces argent/air ($n = 1.0$) et argent/diélectrique avec $n = 1.5$, pour des longueurs d'onde de 600 nm et 633 nm tout comme nous l'avons fait pour la longueur de propagation.

Longueur d'onde	Confinement	$n = 1.0$	$n = 1.5$
$\lambda = 600 \text{ nm}$	$l_{z,d}$	370.76 nm	157.80 nm
	$l_{z,m}$	23.06 nm	22.09 nm
$\lambda = 633 \text{ nm}$	$l_{z,d}$	418.97 nm	179.35 nm
	$l_{z,m}$	22.90 nm	22.06 nm

Tableau 2 : Distances de pénétration du champ du plasmon de surface dans les milieux diélectrique et métal en fonction de l'indice optique du milieu diélectrique et de la longueur d'onde considérée.

La pénétration du champ dans le milieu diélectrique renseigne sur la distance à laquelle le plasmon va interagir avec le milieu et potentiellement avec des émetteurs. Surtout le plasmon est très sensible à l'indice optique du milieu diélectrique présent dans la distance de pénétration. En effet, la relation de dispersion est largement modifiée par l'indice et l'épaisseur de la couche de diélectrique.

Description de la relation de dispersion

La relation de dispersion du plasmon de surface est schématisée en Figure 1-5. Aux faibles vecteurs d'onde, elle rejoint le cône de lumière ($k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d}$). Alors qu'aux grands vecteurs d'onde elle tend vers une asymptote à la pulsation $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon_d}}$. Cette asymptote est due la divergence de la relation de dispersion lorsque $\epsilon_d + \epsilon_m$ tend vers 0 ($\epsilon_m < 0$ et $\epsilon_d > 0$). Pour l'argent, cette asymptote se situe à $E = 6.4 \text{ eV}$ pour une interface argent/air et à $E = 5.0 \text{ eV}$ pour une interface argent/diélectrique ($n = 1.5$). Ces énergies sont largement supérieures aux énergies correspondant au domaine visible dans lequel nous travaillons dans cette thèse.

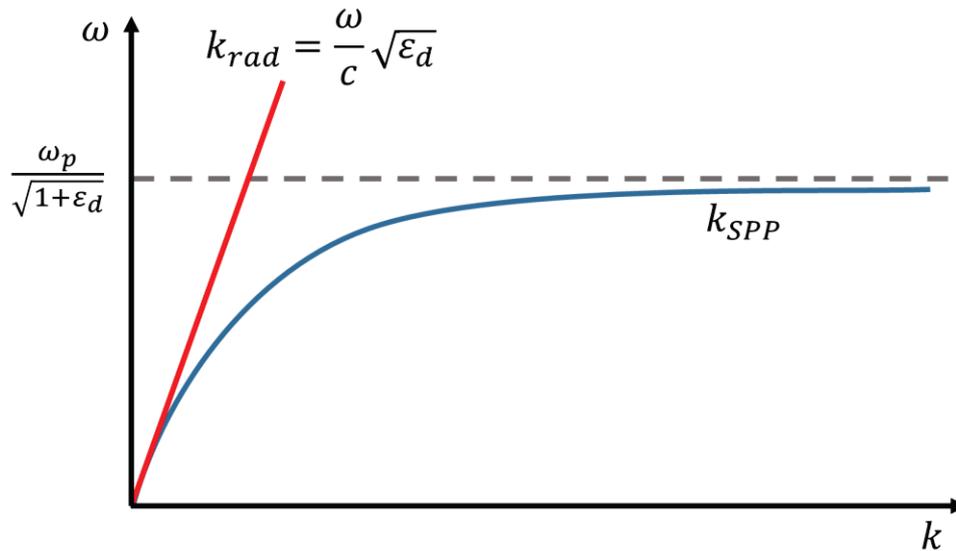


Figure 1-5 : Représentation schématique de la relation de dispersion d'un plasmon de surface (trait plein bleu). Le trait plein rouge représente la ligne de lumière dans le matériau diélectrique. Le trait pointillé correspond à l'asymptote du plasmon de surface.

L'indice optique du diélectrique modifie donc la relation de dispersion du plasmon de deux manières :

- aux faibles vecteurs d'onde où la relation de dispersion suit la ligne de lumière dans le diélectrique avec $k_{rad} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d}$
- aux grands vecteurs d'onde en rejoignant l'asymptote à $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon_d}}$.

1.1.4 Observer les plasmons de surface.

On peut remarquer que la relation de dispersion du plasmon est toujours sous le cône de lumière (Cf. Figure 1-5), par conséquent le plasmon ne peut se coupler directement à une onde radiative qui se propage dans le diélectrique déposé sur le métal. Ainsi, on dit du plasmon de surface qu'il est non-radiatif. Pour l'étudier, il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes de couplage particulières.

Couplage par réseau

Une structuration de la surface d'argent a pour conséquence de diffracter le plasmon de surface. Pour un réseau périodique de période P , une harmonique de réseau $k_{res} = m \frac{2\pi}{P}$ est générée avec m l'ordre de diffraction entier. Elle peut s'ajouter à la composante tangentielle du vecteur d'onde d'une onde incidente sur la surface k_{lum} (avec

$k_{lum} = \frac{2\pi}{\lambda} n \sin \theta$, où n est l'indice du milieu d'incidence et θ l'angle d'incidence par rapport à la normale de la surface) (voir Figure 1-6).

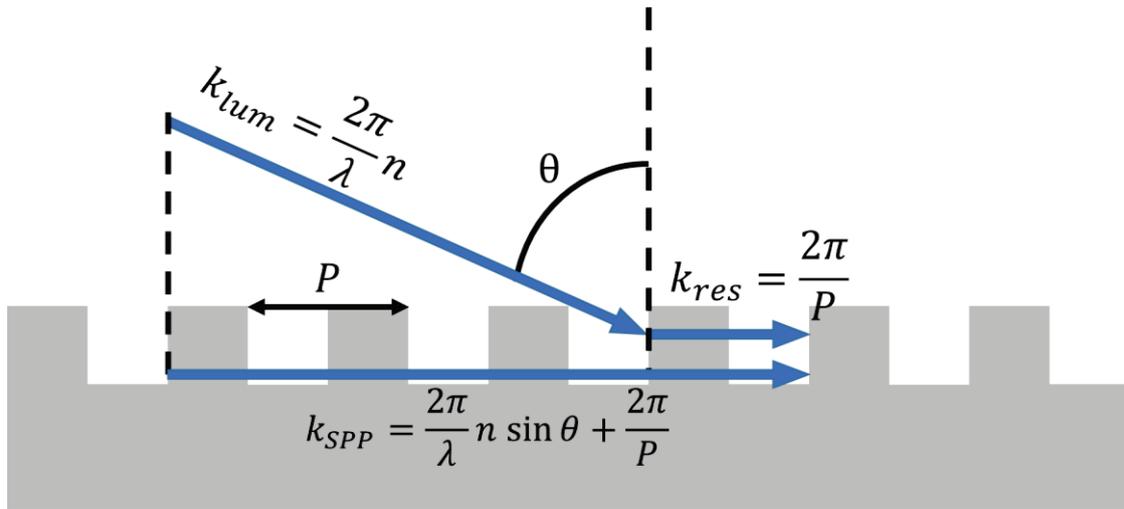


Figure 1-6 : Schéma de principe de couplage de la lumière radiative au plasmon de surface par un réseau. La surface d'argent est structurée par un réseau de période P .

Ainsi lorsque la condition suivante est vérifiée, le couplage au plasmon de surface est réalisé [36], [37].

$$k_{SPP} = \frac{2\pi}{\lambda} n \sin \theta + m \frac{2\pi}{P} \quad (I.35)$$

Cette méthode est puissante et nécessaire pour atteindre des modes de surface de très grands vecteurs d'onde mais contraint à l'impression d'un réseau sur la surface de métal.

Couplage par prisme

Configuration Kretschmann

La configuration Kretschmann [38] consiste à déposer une couche de métal de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur sur un prisme d'indice optique supérieur à celui du milieu diélectrique recouvrant le métal. Prenons pour exemple, une couche d'argent déposée sur un prisme d'indice n_p et le milieu diélectrique recouvrant le film d'argent est de l'air. La configuration décrite est présentée en Figure 1-7(a) avec une schématisation des vecteurs d'onde des modes radiatifs et plasmons de surface dans les différents milieux. Les relations de dispersion correspondantes aux différents modes sont représentées en Figure 1-7 (b).

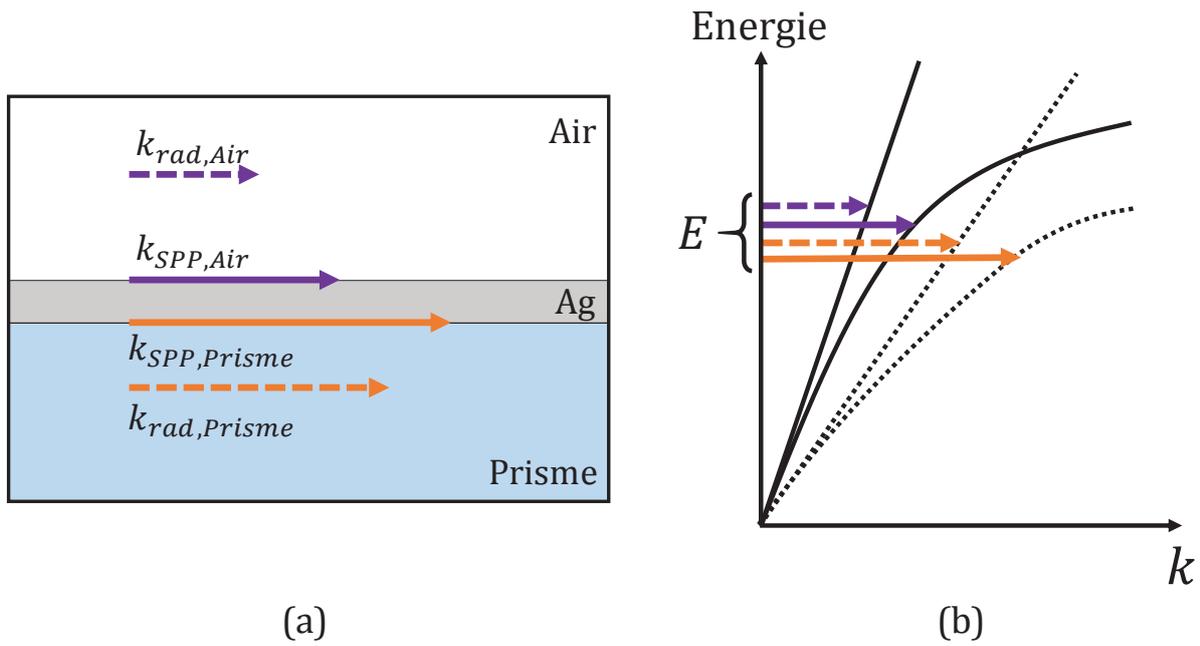


Figure 1-7 : (a) Représentation des vecteurs d'onde des modes radiatifs et plasmon de surface aux interfaces Ag/air et Ag/prisme. (b) Relations de dispersion des modes présentés en (a). Les vecteurs d'onde représentés correspondent à une même énergie.

Le vecteur d'onde du plasmon à l'interface Ag/air est toujours plus grand que celui de la lumière se propageant dans l'air. De la même façon, le vecteur d'onde du plasmon Ag/prisme est toujours plus grand que celui de la lumière se propageant dans le prisme. Il ne peut donc pas y avoir de couplage entre le plasmon d'une interface métal/diélectrique et la lumière se propageant dans ce même diélectrique.

Néanmoins le vecteur d'onde de la lumière dans le prisme $k_{rad,Prisme}$ est plus grand que le vecteur d'onde du plasmon Ag/air. Le couplage entre la lumière dans le prisme et le plasmon Ag/Air peut avoir lieu en ajustant angulairement la projection de $k_{rad,Prisme}$ sur l'interface (Figure 1-8 (a)). Le couplage se produit lorsque l'on vérifie la relation :

$$k_{SPP,Air} = k_{rad,Prisme} \sin \theta = \frac{2\pi n_p}{\lambda} \sin \theta \quad (1.36)$$

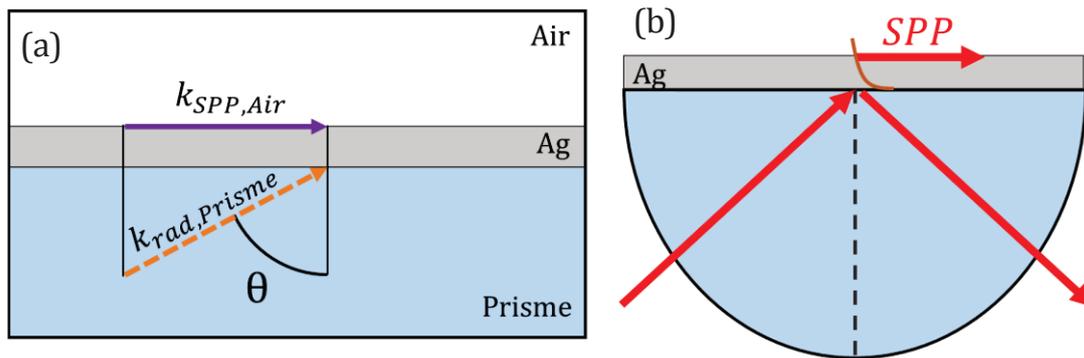


Figure 1-8 : (a) Projection sur la surface d'argent du vecteur d'onde de la lumière se propageant dans le prisme. (b) Configuration de couplage par prisme de Kretschmann.

Le couplage se fait via le champ évanescent engendré par l'onde incidence à la base du prisme. Ce champ évanescent s'étend au-delà de la couche de métal et se couple au plasmon de surface à l'interface Ag/air (Figure 1-8 (b)) sous réserve que la couche de métal soit suffisamment fine.

Configuration Otto

Dans la configuration Otto [39], les considérations de correspondance des vecteurs d'onde sont les mêmes que dans la configuration Kretschmann. Cette fois-ci, le film de métal est séparé de la base du prisme par une couche de diélectrique d'épaisseur nanométrique et d'indice inférieur à celui du prisme. Le champ évanescent va coupler le plasmon de l'interface métal-diélectrique faisant face à la base du prisme, comme illustré à la Figure 1-9). La configuration d'Otto est plus difficile à mettre en place que celle de Kretschmann, du fait de la fine couche de diélectrique insérée entre le prisme et le métal. Malgré cette contrainte supplémentaire, cette configuration reste réalisable comme nous le verrons dans nos systèmes de plasmon Long Range (Chapitre 3).

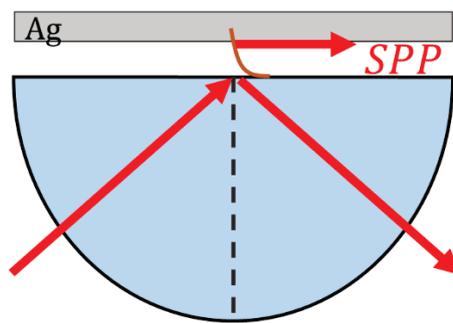


Figure 1-9 : Configuration de couplage par prisme de Otto.

1.1.5 Simuler le plasmon de surface

Pour terminer notre description du plasmon de surface, nous nous proposons de réaliser des simulations pour saisir l'influence de l'épaisseur d'argent et de diélectrique dans les systèmes que nous allons étudier.

Tout au long de cette thèse, il a été important de comprendre l'influence des divers éléments présents dans nos dispositifs afin d'anticiper, optimiser et concevoir nos systèmes. Il a été d'autant plus important d'appréhender l'influence des paramètres sur lesquels nous avons la main mise (choix de matériau, indice optique, épaisseur, etc.) afin de définir les caractéristiques structurales dont nous avons besoin pour nos études. Pour cela un programme de simulation basé sur un calcul de matrices de transfert est utilisé.

Cette méthode est particulièrement appropriée pour modéliser la réponse optique de systèmes composés d'un empilement de couches. Le calcul de matrices de transfert repose sur la résolution des équations de Maxwell dans un milieu stratifié. Le principe et la démonstration du modèle sont exposés en annexes de ce chapitre.

Cet outil sera largement utilisé tout au long de cette thèse aussi bien pour prévoir la fabrication d'échantillon que pour analyser des résultats. Il nous permet de calculer des relations de dispersion et des spectres pour différentes configurations de systèmes en réflectométrie (calcul du coefficient de réflexion) ou en transmission (calcul du coefficient de transmission). Le cas de la réflectométrie est principalement utilisé puisqu'il correspond aux résultats obtenus expérimentalement (cf. Chapitre 2).

Les prochains paragraphes montrent des exemples d'utilisation du calcul de matrices de transfert. Dans un premier temps, nous nous proposons de déterminer l'épaisseur d'argent adéquate pour l'observation de plasmon de surface. Cette étude nous permettra de comprendre l'influence de l'épaisseur de la couche d'argent sur la relation de dispersion et l'observation du plasmon. Une seconde étude traite de l'influence de l'épaisseur du matériau diélectrique sur la relation de dispersion du plasmon. Une telle méthode nous permettra de déterminer les épaisseurs de couches de matériaux déposées tout au long de cette thèse.

Influence de l'épaisseur d'argent

Pour ces simulations par matrices de transfert, nous considérons un travail de réflectométrie en configuration Kretschmann, l'argent (dont l'épaisseur va varier) est directement en contact avec le prisme. Dans cette configuration, l'épaisseur doit être suffisamment faible pour que le champ évanescent généré par la lumière incidente sur la surface d'argent s'étende au-delà du film de métal. La Figure 1-10 compare les images de réflectométrie obtenue pour des couches d'argent d'épaisseur de (b) 30, (c) 50 et (d) 100 nm. Les spectres des Figure 1-10 (e), (f) et (g) sont des spectres de réflectométrie à 600 nm pour les trois épaisseurs mentionnées ci-dessus.

La largeur du pic met en évidence les pertes du mode (k''_{SPP}) liées à l'absorption dans le métal et aux pertes radiatives. Plus le pic est large, plus le mode est sujet aux pertes. Le but sera donc d'obtenir des modes très fins (peu de pertes) qui vont pouvoir se propager sur de grandes distances. Pour cela, les grandes épaisseurs, moins sujettes aux pertes radiatives, sont plus appropriées (spectres (f) et (g) de la Figure 1-10).

Toutefois, il faut pouvoir observer le mode expérimentalement, ce qui est plus difficile pour de grandes épaisseurs de métal car le pic est très peu profond. Un compromis est donc choisi avec une épaisseur d'argent de 50 nm [40].

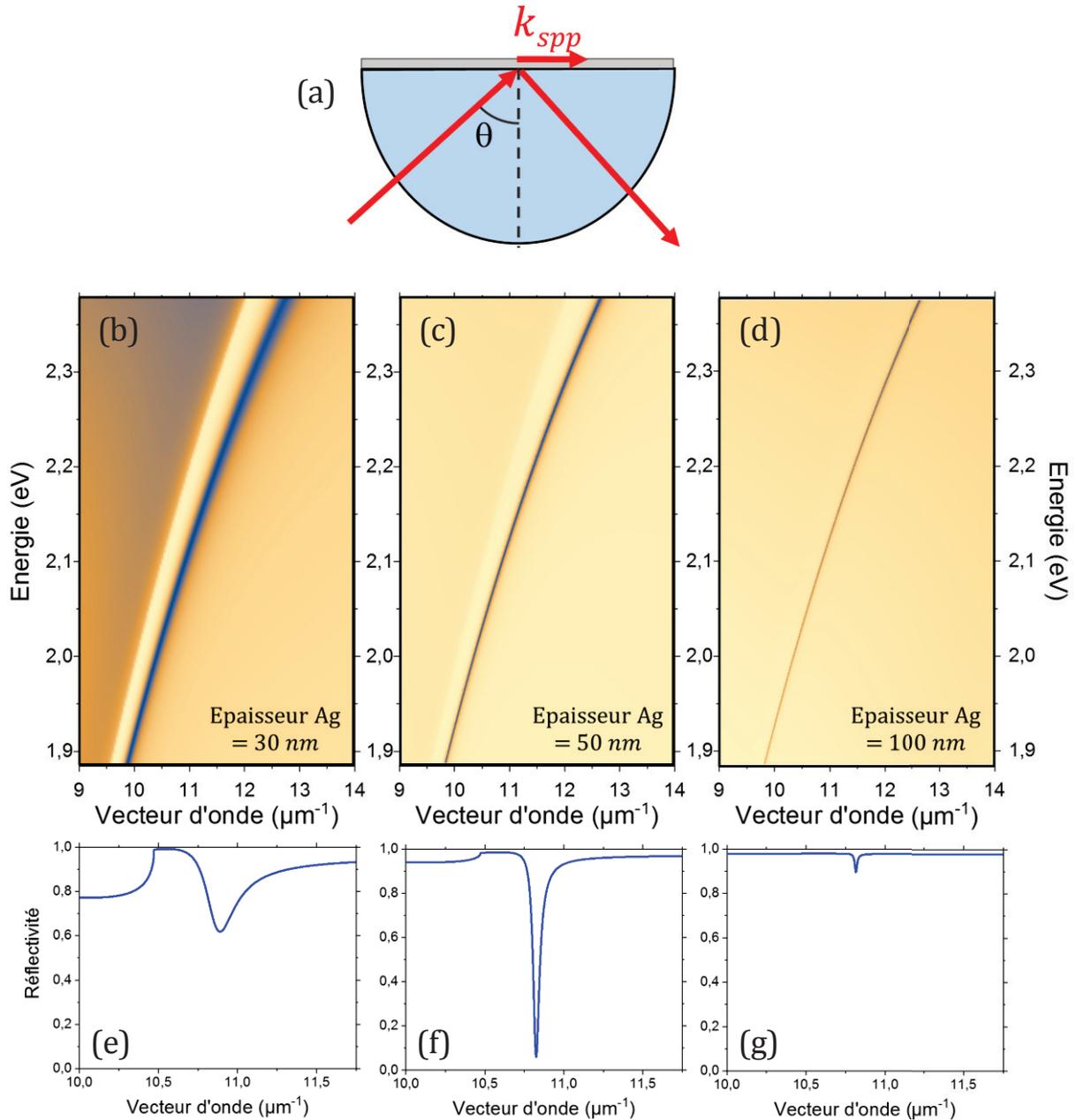


Figure 1-10 : (a) Configuration de Kretschmann considérée, l'indice optique du prisme est de 1.515. (b-d) Images de réflectométrie calculées par calculs de matrices de transfert pour des épaisseurs de (b) 30 nm, (c) 50 nm et (d) 100 nm. Les abscisses sont des vecteurs d'ondes en μm^{-1} et les ordonnées des énergies en eV. (e-g) Spectres de réflectométrie dispersées en vecteur d'onde à l'énergie $E=2.07$ eV ($\lambda = 600$ nm) pour les cas présentés en b, c et d.

Influence de l'épaisseur de la couche de diélectrique

Le dépôt d'une couche diélectrique (même nanométrique) modifie de façon significative la relation de dispersion du plasmon de surface. La mesure de la variation du vecteur d'onde permet de détecter et de déterminer l'épaisseur d'un dépôt. D'ailleurs, la sensibilité du plasmon à l'environnement proche de l'interface fait de lui un excellent capteur biologique [41].

La Figure 1-11 schématise la relation de dispersion d'un plasmon pour les configurations :

- Argent/air,
- Argent/milieu diélectrique d'indice $n_d > 1$
- Argent/couche mince d'indice $n_d > 1$

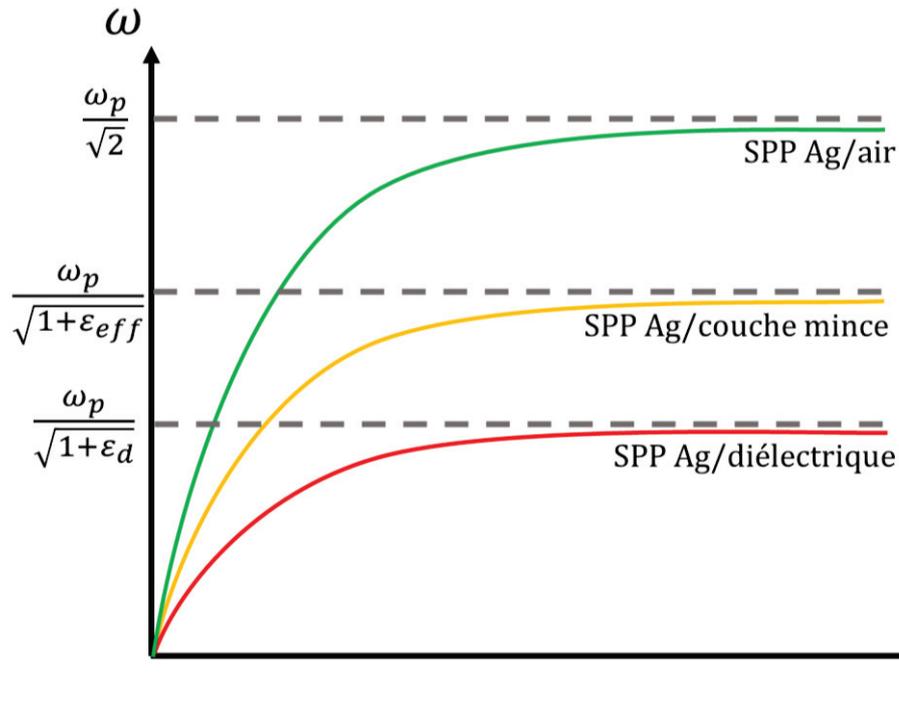


Figure 1-11 : Influence de l'indice optique du diélectrique sur la relation de dispersion du plasmon dans les cas où le film d'argent est recouvert d'air (trait vert), d'un milieu diélectrique de constante diélectrique $\epsilon_d > 1$ (trait rouge) et d'une couche mince de ce diélectrique (trait jaune). Dans le cas de la couche mince, le plasmon « voit » un indice effectif (air/diélectrique) n_{eff} tel que $n_d > n_{eff} > 1$.

La présence d'un milieu d'indice supérieur à 1 a pour conséquence de déplacer la relation de dispersion vers des vecteurs d'onde plus importants. Plus l'indice optique est fort, plus la relation de dispersion sera translatée vers les grands vecteurs d'onde.

Le cas de la couche mince est un entre deux diélectrique/air. En effet, si la couche a une épaisseur inférieure à la longueur de pénétration $l_{z,d}$, le champ du plasmon s'étend jusqu'à l'air. Ainsi il « voit » un indice optique effectif diélectrique/air n_{eff} plus élevé que l'indice de l'air seul, mais plus faible que celui du diélectrique seul. Plus la couche est fine, plus n_{eff} tend vers 1 (la relation de dispersion est peu modifiée par la couche), et plus la couche est épaisse, plus n_{eff} tend vers n_d (la relation de dispersion tend alors vers celle correspondant au système Ag/diélectrique).

Cette subtilité du plasmon nous permet de mesurer précisément l'épaisseur d'une couche déposée. Après avoir acquis expérimentalement des relations de dispersion de plasmon nu (Ag/air) et suite au dépôt de couche (Ag/diélectrique-air), nous simulons par calculs de matrices de transfert les deux situations. En reproduisant les relations de dispersion expérimentales, nous pouvons estimer de façon précise l'épaisseur déposée. La Figure 1-12 représente deux images de réflectométrie simulées par calculs de matrices de transfert dans un cas où le film d'argent de 50 nm d'épaisseur n'est pas recouvert de diélectrique (Figure 1-12 (a)) et un autre où une couche de 20 nm d'épaisseur est déposée (Figure 1-12 (b)). Le diélectrique considéré a un indice optique de 1.65.

On constate qu'une couche d'un tel diélectrique modifie la relation de dispersion de façon notable. Par exemple, à $E = 2.0 \text{ eV}$, sans couche de diélectrique, le plasmon est observé à $k = 10.34 \mu\text{m}^{-1}$. A la même énergie, mais avec la couche de 20 nm de diélectrique ($n_d = 1.65$), le vecteur d'onde du plasmon est de $k = 10.88 \mu\text{m}^{-1}$. Un tel changement est aisément observable expérimentalement.

Enfin, on peut remarquer que plus l'énergie considérée est grande, plus le changement en vecteur d'onde, engendré par la couche de diélectrique, est important.

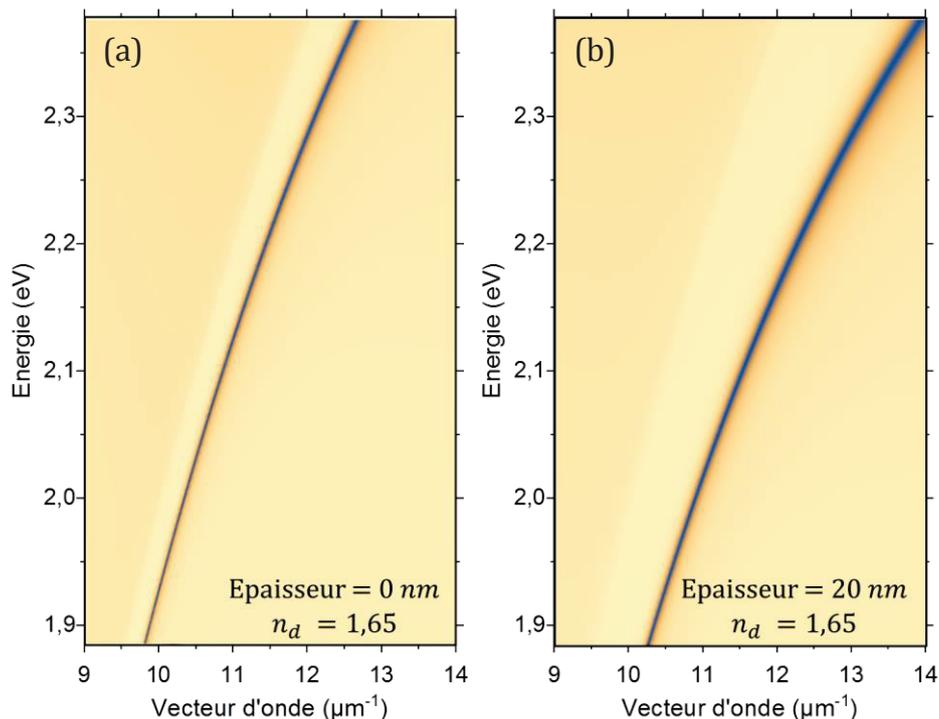


Figure 1-12 : Images de réflectométrie obtenues par calculs de matrices de transfert pour un système constitué d'une couche d'argent de 50 nm surmontée d'une couche de diélectrique d'indice $n=1.65$ d'épaisseur (a) 0 nm (pas de couche) le film d'argent est en contact avec l'air et (b) 20 nm.

1.1.6 Plasmon Long Range

Le plasmon de surface est intéressant pour des applications de détection ou de circuiterie mais sa propagation sur des distances supérieures aux micromètres reste limitée par les pertes dont il fait l'objet. Un moyen de réduire ces pertes consiste à considérer un système composé d'un film de métal entouré d'un milieu diélectrique (Figure 1-13). Une telle configuration voit l'apparition d'un mode appelé *Long Range Surface Plasmon Polariton* (LRSP). Ce mode tient sa désignation de « Long Range » du fait que sa propagation est largement augmentée par rapport à celle du plasmon de surface « classique » (SPP). Selon la longueur d'onde ou les matériaux considérés, la longueur de propagation du plasmon Long Range est de l'ordre de quelques centaines de micromètres [31], [42]–[44].

L'apparition du mode LRSP résulte de l'interaction des plasmons de surface supportés à chacune des deux interfaces métal/diélectrique. Ainsi le couplage des deux SPP a lieu lorsque l'épaisseur de la couche d'argent est suffisamment faible pour que leur champ se recouvrent et interagissent (Figure 1-13).

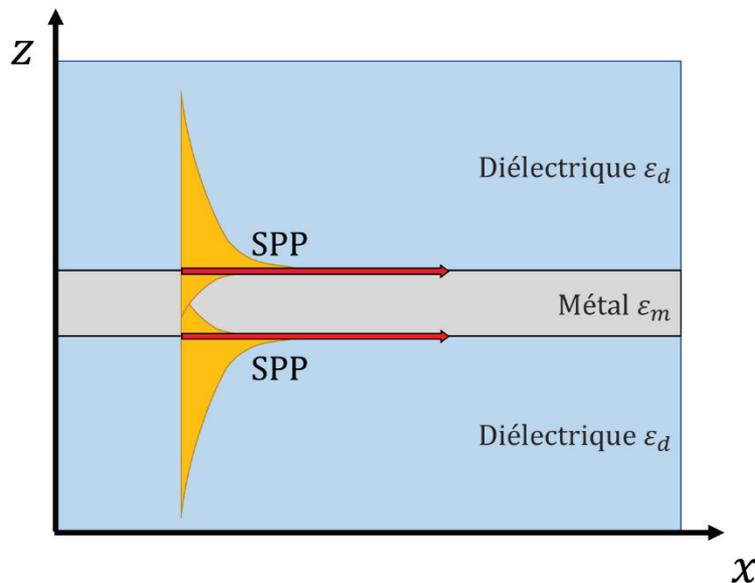


Figure 1-13 : Représentation schématique de l'interaction de deux plasmons de surface se propageant de part et d'autre d'un film d'argent.

Le mode hybride LRSP est un mode polarisé transverse magnétique (TM) tout comme les SPP qui l'engendre. Il est parfois qualifié de mode symétrique du fait que la composante E_z de son champ soit symétrique selon l'axe Oz (voir Figure 1-14).

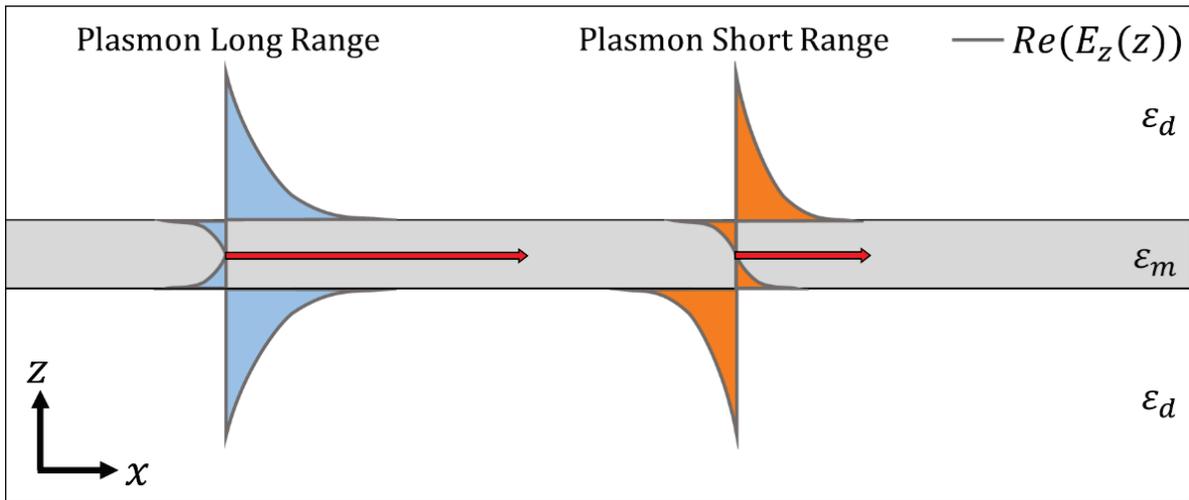


Figure 1-14 : Représentation spatiale de la composante E_z du champ du plasmon Long Range et du Short Range.

On peut mentionner que l'hybridation des deux SPP individuels peut engendrer un second mode dont la composante E_z est antisymétrique selon l'axe Oz . Ce dernier est appelé *Short Range Surface Plasmon Polariton* (SRSPP) du fait de sa faible capacité à se propager.

Les relations de dispersion des plasmon Long (k_+) et Short(k_-) Range encadrent celle du plasmon de surface (Figure 1-15). L'écartement entre les dispersions k_+ et k_- dépend de l'épaisseur de métal : plus celle-ci est faible, plus les courbes sont éloignées de celle de k_{SPP} . De cette façon, lorsque l'épaisseur de métal est très importante, les plasmons de chaque interface sont indépendants et les dispersions k_+ et k_- convergent vers celle de k_{SPP} .

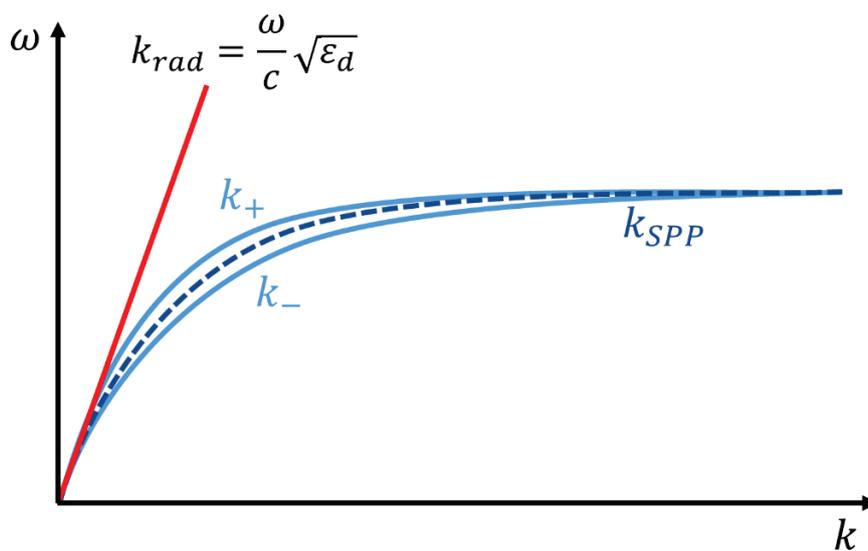


Figure 1-15 : Représentation des relations de dispersion des plasmons de surface (k_{SPP}), plasmon Long Range (k_+) et plasmon Short Range (k_-).

En réduisant l'épaisseur de métal, le champ du LRSPP pénètre moins dans le métal et il est repoussé dans les milieux diélectriques. Les pertes liées au métal sont moins importantes, ce qui explique en partie la grande propagation du LRSPP. La longueur de propagation du plasmon Long Range est de l'ordre de quelques centaines de micromètres [42], [44] voire quelques centimètres [45].

A l'inverse, le SRSPP est plus confiné dans le métal et sa propagation est réduite.

Nous nous intéresserons au plasmon Long Range au Chapitre 3, pour profiter de sa grande longueur de propagation afin de réaliser des états polaritoniques de grandes étendues.

1.2 Le couplage fort

Le couplage entre un mode électromagnétique et un émetteur se fait par l'interaction $\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ entre le champ électrique \mathbf{E} du mode et le moment dipolaire \mathbf{d} de la transition de l'émetteur. Lorsque l'interaction émetteur/mode électromagnétique devient prédominante devant les pertes du système, celui-ci rentre dans un régime dit de couplage fort lumière/matière. Le régime de couplage fort est notamment caractérisé par de nouveaux états hybrides lumière/matière appelés états polaritoniques séparés par un gap énergétique que l'on appelle *splitting* de Rabi.

Nous nous proposons de décrire le régime de couplage fort de deux manières différentes. L'une basée sur des considérations électromagnétiques et l'autre sur une description d'oscillateurs couplés.

1.2.1 Approche électromagnétique

Dans un premier temps, nous présentons une méthode basée sur l'électromagnétisme pour décrire un système en couplage fort. Dans celle-ci, la dispersion du plasmon (expression I.29), est modifiée par la présence d'émetteurs. Les émetteurs sont pris en compte en introduisant une constante diélectrique présentant un pic d'absorption lorentzien. Les nouveaux modes sont alors calculés.

Modèle de Lorentz

Le modèle de Lorentz est très similaire au modèle de Drude exposé précédemment, en rajoutant une force de rappel aux électrons $m\omega_0^2\mathbf{x}$ dans l'équation I.1. Il décrit convenablement les systèmes avec une transition bien définie. Pour décrire la réponse

optique d'un tel matériau, nous nous intéressons au mouvement d'un électron sous l'effet d'un champ électrique classique. La relation fondamentale de la dynamique s'écrit :

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial t^2} + m\gamma \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} + m\omega_0^2 \mathbf{x} = -e\mathbf{E} \quad (\text{I.37})$$

Avec \mathbf{x} le vecteur position de l'électron, m sa masse, e sa charge électrique et γ la fréquence de collision avec d'autres électrons et ω_0 la fréquence de l'oscillateur harmonique. Le champ électrique est considéré harmonique $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$. De façon analogue au modèle de Drude (page 9), on peut écrire l'expression de la polarisation macroscopique \mathbf{P} :

$$\mathbf{P}(t) = \frac{Ne^2}{mV(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \quad \text{avec } \frac{N}{V} \text{ la densité électronique} \quad (\text{I.38})$$

La constante diélectrique relative $\varepsilon_{r,L}$ prend alors la forme :

$$\varepsilon_{r,L} = \varepsilon_b + A \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} + iA \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (\text{I.39})$$

Avec $A = \frac{Ne^2}{mV\varepsilon_0}$ et ε_b la constante diélectrique du milieu si l'absorption lorentzienne était supprimée. Les parties réelles et imaginaires de $\varepsilon_{r,L}$ sont tracées en Figure 1-16.

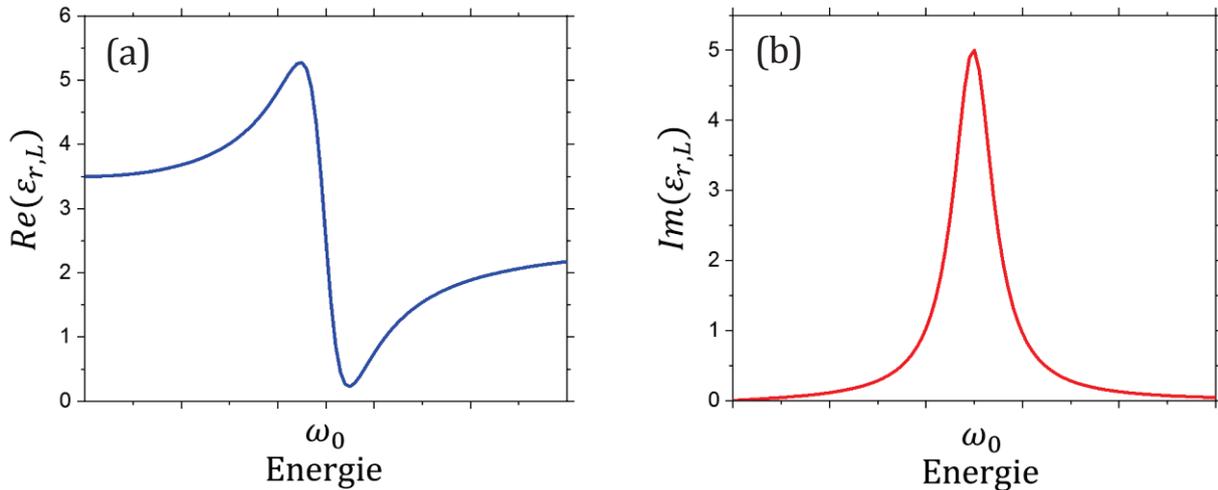


Figure 1-16 : Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la constante diélectrique d'un milieu diélectrique avec un pic d'absorption à l'énergie ω_0 .

Interaction plasmon/émetteur

A partir de là, nous pouvons étudier l'interaction émetteur/plasmon de surface en introduisant l'expression de la constante diélectrique de l'émetteur dans la relation de

dispersion du plasmon $\left(k_{SPP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_{r,L}\varepsilon_m}{\varepsilon_{r,L} + \varepsilon_m}}\right)$.

Pour la suite du calcul, les approximations invoquées sont les suivantes :

- ε_m est considérée constante sur une région spectrale relativement restreinte autour de ω_0 mais loin de ω_p .
- Loin de la fréquence plasma ω_p , $|\varepsilon_m| \gg \varepsilon_{r,L}$, la somme $\varepsilon_{r,L} + \varepsilon_m$ est considérée constante ($\varepsilon_{r,L} + \varepsilon_m \approx \varepsilon_b + \varepsilon_m$).
- On considérera le cas où les pertes sont considérées nulles ($\gamma = 0$) donc

$$\varepsilon_{r,L} = \varepsilon_b + \frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2} \tag{I.40}$$

En l'absence d'absorption dans le milieu diélectrique, la pulsation du plasmon de surface non couplé s'exprime :

$$\omega_{SPP}^2 = k^2 c^2 \frac{\varepsilon_b + \varepsilon_m}{\varepsilon_b \varepsilon_m} \tag{I.41}$$

En considérant la résonance I.40 du milieu lorentzien à la pulsation ω_0 , la relation de dispersion du système s'écrit :

$$\omega^2 = k^2 c^2 \frac{\varepsilon_b + \varepsilon_m}{\varepsilon_m \left(\varepsilon_b + \frac{A}{\omega_0^2 - \omega^2} \right)} \tag{I.41}$$

En introduisant la pulsation du SPP non couplé (équation I.41), on obtient :

$$\frac{\omega_{SPP}^2}{\omega^2} = 1 + \frac{A}{\varepsilon_b (\omega_0^2 - \omega^2)} \tag{I.42}$$

Les pulsations ω considérées sont proches de ω_0 et ω_{SPP} ($\omega \approx \omega_0 \approx \omega_{SPP}$), ainsi $(\omega + \omega_0) \approx 2\omega_0$, $(\omega + \omega_{SPP}) \approx 2\omega_0$ et $\omega^2 \approx \omega_0^2$.

La dispersion I.42 s'écrit alors sous la forme :

$$(\omega_0 - \omega)(\omega_{SPP} - \omega) = \frac{A}{4\varepsilon_b} \quad (I.43)$$

La résolution de cette équation pour ω implique deux solutions représentant deux modes :

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_{SPP} + \omega_0}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_{SPP} - \omega_0)^2 + \frac{A}{\varepsilon_b}} \quad (I.44)$$

On trace les états ω_+ et ω_- du système plasmon de surface/émetteur en fonction de la différence énergétique entre le plasmon et la transition de l'émetteur ($\omega_{SPP} - \omega_0$) en Figure 1-17.

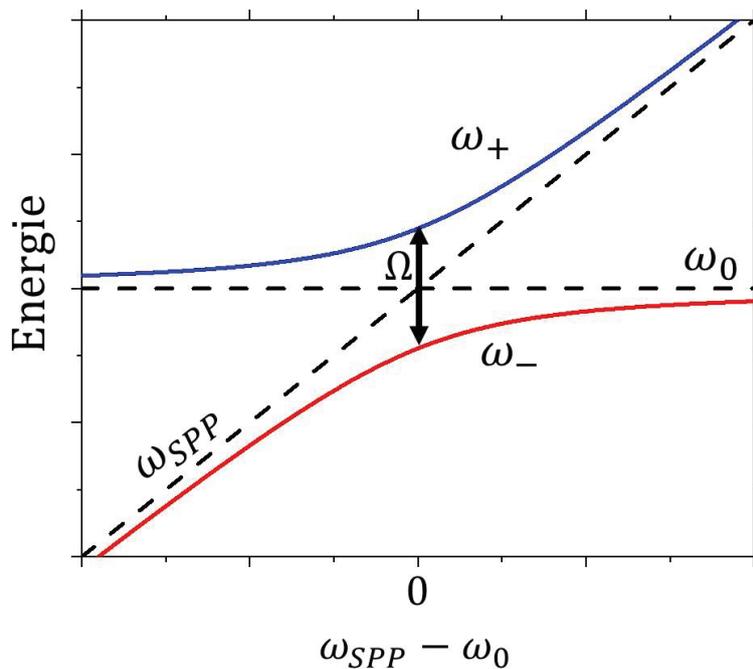


Figure 1-17 : Tracé des états ω_+ et ω_- du système plasmon de surface/émetteurs en interaction en fonction de la différence énergétique entre le plasmon et la transition de l'émetteur. Les traits pointillés correspondent aux modes plasmons et exciton de l'émetteur lorsqu'ils n'interagissent pas.

A la résonance ($\omega_{SPP} = \omega_0$), la séparation $\Omega = \omega_+ - \omega_-$ entre ces deux modes, appelée *splitting* de Rabi, est minimale et est proportionnelle à $\sqrt{A} = \sqrt{\frac{Ne^2}{mV\varepsilon_0}}$. Le *splitting* de Rabi traduit de la force du couplage. Plus le couplage est important, plus le *splitting* de Rabi est grand.

La charge e et la masse m de l'électron tout comme la constante diélectrique du vide ϵ_0 sont universelles. La dépendance du *splitting* de Rabi repose donc sur le terme $\frac{N}{V}$ qui représente la concentration en émetteurs. Le couplage varie donc selon la racine carrée de la concentration en émetteurs. Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement dans l'équipe [46].

On peut mentionner que le *splitting* de Rabi dépend aussi de la force d'oscillateur de la transition de l'émetteur qui n'est pas pris en compte dans ce modèle. La force d'oscillateur f est proportionnelle à la norme du moment dipolaire \mathbf{d} au carré ($f \propto |\mathbf{d}|^2$). Elle décrit la capacité d'interaction de l'émetteur avec le champ électrique. Elle peut être prise en compte à partir d'un calcul de mécanique quantique décrivant l'interaction d'un système à deux niveaux d'énergie avec un champ [47]. En prenant en compte la force d'oscillateur dans notre modèle de Lorentz, le terme A prend la forme $A = \frac{Ne^2f}{mV\epsilon_0}$.

1.2.2 Modèle d'oscillateurs couplés

Modélisation de deux oscillateurs couplés

Le système est composé d'un plasmon de surface d'énergie E_{SPP} et d'un émetteur d'énergie E_{EXC} . En l'absence de couplage, l'état $|f, 1\rangle$ (l'émetteur dans son état fondamental et un plasmon à l'énergie E_{SPP}) et l'état $|e, 0\rangle$ (l'émetteur dans son état excité et zéro plasmon) sont les états propres.

En considérant une interaction entre ces 2 états, le hamiltonien associé, dans la base $(|f, 1\rangle, |e, 0\rangle)$, est de la forme :

$$H = \begin{pmatrix} E_{SPP} & \frac{\hbar\Omega_R}{2} \\ \frac{\hbar\Omega_R}{2} & E_{EXC} \end{pmatrix} \quad (I.45)$$

Les termes anti-diagonaux $\frac{\hbar\Omega_R}{2}$ rendent compte de l'interaction plasmon/émetteur. Ω_R est la pulsation de Rabi, c'est-à-dire la fréquence des oscillations de Rabi (qui seront défini ci-dessous). En diagonalisant la matrice, on remarque que l'expression :

$$(E_{SPP} - E)(E_{EXC} - E) - \left(\frac{\hbar\Omega_R}{2}\right)^2 = 0 \quad (I.46)$$

Est équivalente à l'équation I.44 obtenue à partir du modèle électromagnétique, avec :

$$\frac{\hbar\Omega_R}{2} = \frac{A}{4\varepsilon_b} \quad (I.47)$$

Les énergies propres du système couplé s'écrivent :

$$E_{\pm} = \frac{E_{SPP} + E_{EXC}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\hbar^2\Omega_R^2 + (E_{SPP} - E_{EXC})^2} \quad (I.48)$$

Les états propres E_+ et E_- sont appelés respectivement états polaritoniques haute et basse énergie (*upper* et *lower polaritons* en anglais, abrégé en *UP* et *LP*). Ces états correspondent aux états ω_+ et ω_- calculés précédemment.

De façon similaire au cas électromagnétique, à la résonance ($E_{SPP} = E_{EXC}$), l'écart en énergie entre les états polaritoniques haut et bas est minimal et vaut $\Delta E = \hbar\Omega_R$: on dit que le *splitting* a une énergie de Rabi $\hbar\Omega_R$. Cette énergie caractérise la « force » du couplage. Les énergies d'un tel système sont schématisées en Figure 1-18.

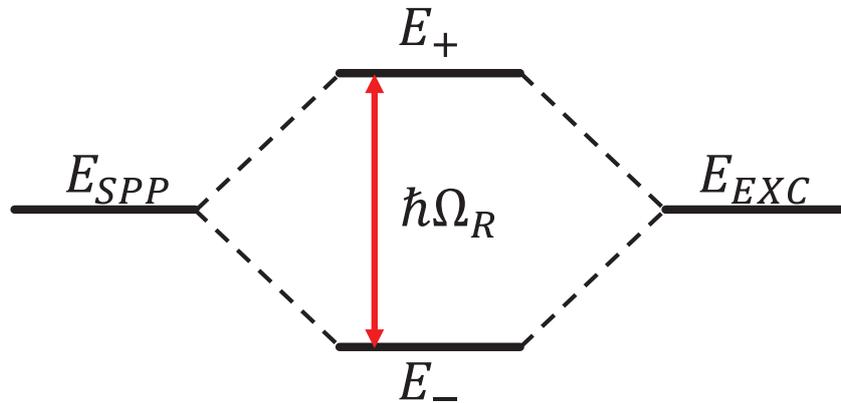


Figure 1-18 : Diagramme énergétique de deux oscillateurs couplés de même énergie. L'interaction des deux oscillateurs génère deux nouveaux états d'énergie E_+ et E_- séparés par l'énergie de Rabi $\hbar\Omega_R$.

Les états polaritoniques, nouveaux états propres du système sont des superpositions des états non couplés, ils s'écrivent sous la forme :

$$UP: |E_+\rangle = a|e, 0\rangle + b|f, 1\rangle \quad (I.49)$$

$$LP: |E_-\rangle = c|e, 0\rangle - d|f, 1\rangle \quad (I.50)$$

Les coefficients a , b , c et d satisfont l'égalité : $|a|^2 + |b|^2 = 1$ (de même pour c et d). Ils représentent respectivement la fraction excitonique et photonique de l'état polaritonique.

Les coefficients $|a|^2$, $|b|^2$, $|c|^2$ et $|d|^2$ sont appelés coefficients de Hopfield. A la résonance ($E_{SPP} = E_{EXC}$), les états polaritoniques s'écrivent :

$$UP: |E_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e, 0\rangle + |f, 1\rangle) \quad (I.51)$$

$$LP: |E_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|e, 0\rangle - |f, 1\rangle) \quad (I.52)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer l'évolution temporelle des états polaritoniques. On peut remarquer que si le système est initialement dans l'état $|f, 1\rangle$, la probabilité p de le trouver dans l'état $|e, 0\rangle$ à un temps t s'écrit :

$$p = \sin^2\left(\frac{E_+ - E_-}{2\hbar}t\right) = \sin^2\left(\frac{\Omega_R}{2}t\right) \quad (I.53)$$

La probabilité de trouver le système dans l'état $|e, 0\rangle$ oscille donc entre 0 et 1 au cours du temps avec une période $\frac{2\pi}{\Omega_R}$: c'est l'oscillation de Rabi. Typiquement, la fréquence de Rabi est comprise entre la dizaine et la centaine de térahertz. La période de l'oscillation de Rabi est donc de l'ordre de grandeur de la femtoseconde, centaine de femtosecondes pour des énergies de Rabi comprises entre 10 meV et 1 eV. La Figure 1-19 illustre la dynamique du couplage fort et les oscillations de Rabi.

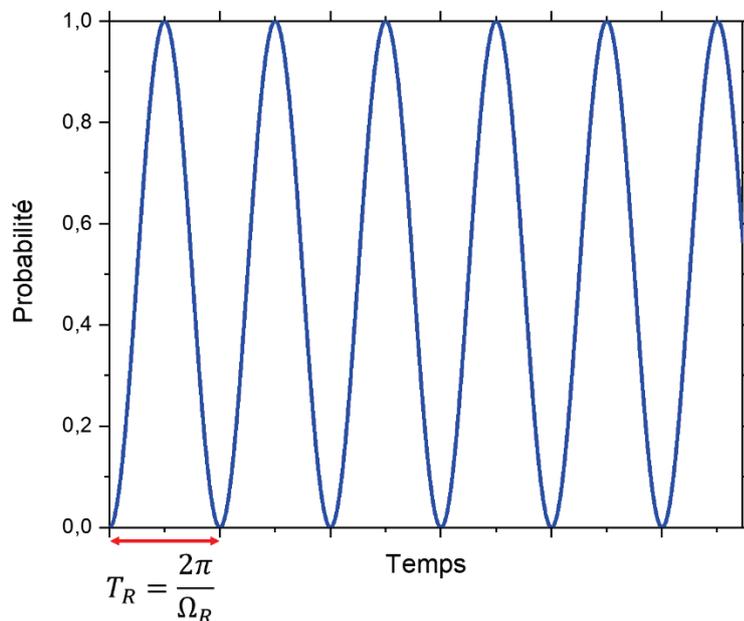


Figure 1-19 : Evolution temporelle de la probabilité de trouver le système dans l'état $|e, 0\rangle$, l'oscillation entre les états $|e, 0\rangle$ et $|f, 1\rangle$ est appelée oscillation de Rabi.

Un exemple pour visualiser le modèle

Un moyen intéressant de se représenter le couplage fort est de considérer un émetteur (système à deux niveaux d'énergie) placé dans une cavité de type Fabry Péroth dans laquelle, nous suivons l'évolution d'un photon.

Le photon se propage dans la cavité et est réfléchi par les miroirs de la cavité. Sur son parcours, il est absorbé par l'émetteur puis réémis dans la cavité dans laquelle il se propage de nouveau. Il sera réabsorbé par l'émetteur puis réémis dans la cavité et ainsi de suite...

Le photon oscille donc entre un état $|e, 0\rangle$ caractérisé par l'émetteur dans son état excité et zéro photon dans la cavité et un état $|f, 1\rangle$ avec l'émetteur dans son état fondamental et un photon dans la cavité. Cette oscillation entre ces états est l'oscillation de Rabi.

On comprend alors que l'instauration des oscillations de Rabi dépend de deux choses. La première est la faculté du système à ne pas perdre l'interaction. En effet, nous pouvons imaginer le cas d'une cavité de mauvaise qualité optique. Le photon a une probabilité importante de quitter la cavité au niveau d'un miroir, annihilant une possible interaction avec l'émetteur. Le couplage fort est donc limité par les pertes du système.

Deuxièmement, face aux pertes s'oppose l'efficacité de couplage. Cette efficacité de couplage est proportionnelle au produit scalaire $\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ où \mathbf{E} est le champ électrique du mode et \mathbf{d} le moment dipolaire de l'émetteur. Augmenter l'interaction revient donc à avoir un champ \mathbf{E} plus intense ou à avoir un matériau avec un grand moment dipolaire \mathbf{d} . D'ailleurs, on parle souvent de force d'oscillateur f plutôt que de moment dipolaire.

De ce fait pour atteindre le régime de couplage fort, l'interaction émetteur/mode optique doit être plus importante que les pertes du système. Un mode optique de « qualité » ainsi que des émetteurs possédant une grande force d'oscillateur sont nécessaires.

1.2.3 Systèmes à grand nombre d'émetteurs et cohérence

Un système à 2 niveaux d'énergie en interaction avec un champ électromagnétique ne permet pas de prendre en compte tous les aspects du couplage fort (par exemple : les états

cohérents et incohérents). Pour tendre vers un modèle plus général, nous allons décrire un système constitué de 2 émetteurs couplés à un mode électromagnétique.

En considérant une interaction entre ces 3 états, le hamiltonien associé, dans la base $(|f, 1\rangle, |e_1, 0\rangle, |e_2, 0\rangle)$, est de la forme :

$$H = \begin{pmatrix} E_{SPP} & g & g \\ g & E_{EXC} & 0 \\ g & 0 & E_{EXC} \end{pmatrix} \quad (1.54)$$

Avec E_{SPP} l'énergie du plasmon de surface, E_{EXC} les énergies des excitons. Pour faciliter la lecture, les termes de couplage sont définis par g dans cette partie.

La diagonalisation de cette matrice donne lieu à trois états propres :

$$E_{UP} = \frac{E_{SPP} + E_{EXC}}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{8g + (E_{SPP} - E_{EXC})^2} \quad (1.55)$$

$$E_{MP} = E_{EXC} \quad (1.56)$$

$$E_{LP} = \frac{E_{SPP} + E_{EXC}}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{8g + (E_{SPP} - E_{EXC})^2} \quad (1.57)$$

Les états E_{LP} et E_{UP} correspondent aux états polaritoniques basse et haute énergie déjà présents dans notre système à 2 entités. La nouveauté de ce système réside dans l'existence d'un mode E_{MP} au niveau de l'énergie de l'exciton. On l'appelle état *incohérent*.

On peut étendre cette modélisation à un système constitué d'un plasmon et de N émetteurs. Des calculs menés par V.M Agranovich [18], [48] explicitent la nature et le comportement des états polaritoniques et des états incohérents. Dans cette approche, un grand nombre d'émetteurs d'énergie E_{EXC} localisés spatialement sont couplés (constante de couplage g) à un unique mode optique d'énergie E_{SPP} . Le hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H = \begin{pmatrix} E_{SPP} & g & g & \dots & g \\ g & E_{EXC} & 0 & \dots & 0 \\ g & 0 & E_{EXC} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ g & 0 & 0 & \dots & E_{EXC} \end{pmatrix} \quad (1.58)$$

La diagonalisation de ce hamiltonien conduit à la création d'un état hybride constitué du mode optique couplé à tous les émetteurs et d'états incohérents. Les calculs de V.M. Agranovich montrent que :

- L'état polaritonique est formé par la superposition du mode optique et de l'assemblée d'excitons. Il est cohérent et étendu dans le sens où il est délocalisé sur un grand nombre d'émetteurs.
- Les états incohérents sont localisés sur quelques émetteurs et ils sont très peu couplés au mode optique.

Le caractère cohérent et étendu de l'état polaritonique a été démontré expérimentalement par S. Aberra Guebrou dans l'équipe [49]. Un système de fentes d'Young a permis de mettre en évidence les interférences lumineuses de l'émission de deux points séparés de plusieurs micromètres (soit l'ordre de grandeur de la longueur de propagation du mode) d'un même état polaritonique.

Dans ce type de système optique, il n'y a interférence que si la lumière émise est en phase. C'est ainsi que nous avons choisi de définir la **cohérence** dans nos systèmes :

Un système cohérent est un système dans lequel tous les émetteurs initialement indépendants émettent en phase lorsqu'ils sont couplés fortement par un mode optique.

1.3 Matériaux actifs pour le couplage fort : l'exemple des J-agrégats

Un grand nombre de matériaux émetteurs a été étudié en régime de couplage fort tels que les matériaux organiques [4], inorganiques [50], organisés [51], [52] ou désorganisés [15]. Les J-agrégats et en particulier le TDBC (Tetrachlorodiethyl-Di(sulfobutyl)-BenzimidazolocarboCyanine) se sont fait une place de choix dans les recherches liées au couplage fort principalement grâce à leur très grande force d'oscillateur et donc leur grande capacité à se coupler à un mode électromagnétique.

1.3.1 La J-agrégation

En 1936, Edwin E. Jelley décrit la transformation radicale des spectres d'absorption et d'émission du colorant pseudoisocyanine (PIC), 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine chloride dans

différentes configurations de solutions [53]. A concentration faible, ce colorant présente un spectre d'absorption à deux bandes larges que Jelley attribue au caractère moléculaire du colorant. En introduisant le colorant en grande concentration en solution, les propriétés optiques changent totalement ; Jelley les décrivant en ces termes : « bande d'absorption extraordinairement fine associée à une fluorescence légèrement décalée vers les grandes longueurs d'onde. ». Cette fois-ci, il explique ce phénomène par le caractère cristallin du colorant. Indépendamment de ces recherches, Scheibe découvre ce même phénomène la même année [54].

Comme l'ont décrit Scheibe et Jelley, la J-agrégation (J pour Jelley) de monomères entraîne des changements importants des propriétés spectroscopiques. En effet, l'absorption et l'émission d'un système agrégé sont largement décalées vers les grandes longueurs d'onde (plus faible énergie) (entre 50 nm et 100 nm selon le constituant) par rapport à l'absorption et émission du monomère. Il résulte aussi un affinement des pics d'absorption et d'émission (quelques nanomètres de largeur à mi-hauteur).

L'exemple du TDBC (5,5',6,6'-tetrachloro-1,1'-diethyl-3, 3'-di(4-sulfobutyl) - benzimidazolocarboyanine) est présenté en Figure 1-20.

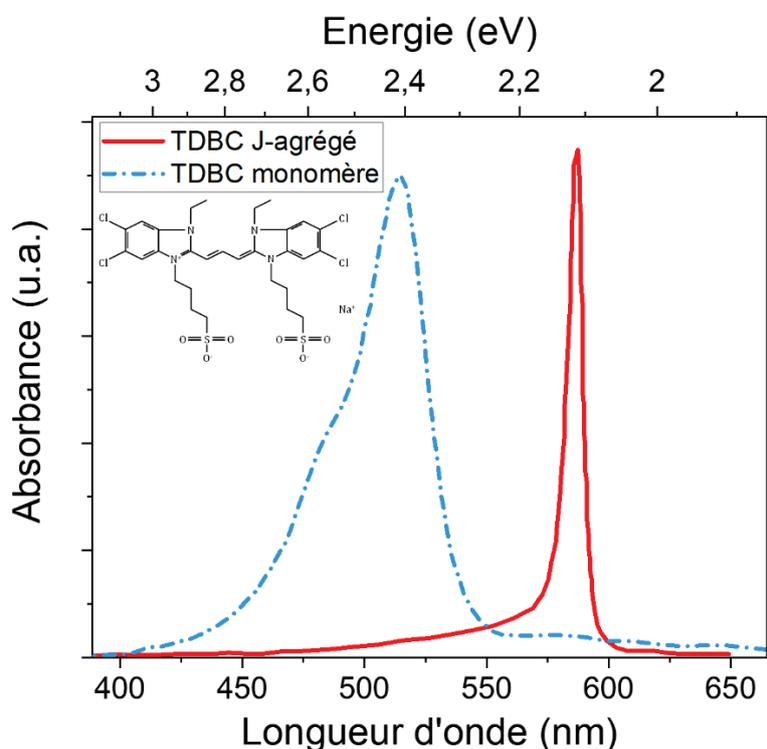


Figure 1-20 : Spectre d'absorption du TDBC dans sa forme (a) monomérique et (b) J-agrégée. Insert : formule chimique semi-développée du TDBC.

Ces changements spectaculaires s'expliquent par le grand arrangement des monomères lorsque ceux-ci se trouvent en concentration importante en solution. Les monomères s'agrègent tête-bêche par interactions $\pi-\pi$, formant ainsi de longues chaînes de monomères agrégés hautement ordonnées appelées J-agrégats. La création de ces véritables supramolécules favorise l'interaction entre ses constituants plutôt que l'interaction avec l'environnement. Ainsi, une excitation sera délocalisée dans la chaîne agrégée. On dit qu'il y a un mouvement cohérent de l'exciton le long de la chaîne.

Un exciton est une quasiparticule neutre et mobile composée d'un électron et d'un trou, créée sous l'effet d'une excitation. Les excitons formés dans les J-agrégats sont des excitons de Frenkel c'est-à-dire des excitons très liés par l'interaction coulombienne (énergie de liaison $0.5 - 1 \text{ eV}$) caractérisé par une extension spatiale de quelques Ångströms.

1.3.2 Modélisation des J-agrégats

Les interactions à l'intérieur d'un agrégat peuvent être modélisées en considérant une chaîne linéaire de N molécules polarisables, chacune vue comme un système à deux niveaux d'énergie. Le hamiltonien des états électroniques (en négligeant les effets phononiques) s'écrit :

$$H = \sum_{n=1}^N \hbar\omega_n (b_n^\dagger b_n) + \hbar \sum_{\substack{n=1 \\ m=n\pm 1}}^N V_{nm} (b_n^\dagger b_m + b_m^\dagger b_n) \quad (\text{I.59})$$

Avec $\hbar\omega_n$ l'énergie de transition entre l'état fondamental et l'état excité du $n^{\text{ième}}$ monomère de la chaîne, b_n^\dagger et b_n sont respectivement les opérateurs création et annihilation de l'exciton au $n^{\text{ième}}$ site et V_{nm} le potentiel d'interaction entre les monomères n et m . L'étude se restreint uniquement aux interactions entre les plus proches voisins ($m = n \pm 1$) et considère que les monomères ont des dipôles μ_{mono} égaux et parallèles faisant un angle θ avec l'axe d'agrégation de la chaîne (Figure 1-21).

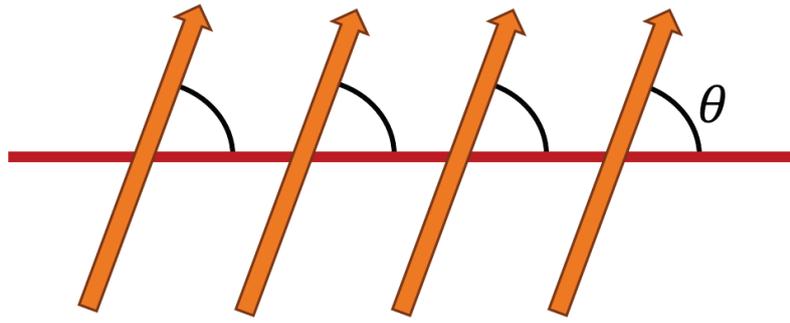


Figure 1-21 : Disposition des moments dipolaires des monomères le long de la chaîne d'agrégation.

Le potentiel d'interaction dipolaire $V_{n,n\pm 1}$ entre deux molécules voisines n et $n \pm 1$, distantes de $r_{n,n\pm 1}$ s'exprime de la façon suivante (pour plus de détails, voir les annexes 1.5.2 du Chapitre 1) :

$$V_{n,n\pm 1} = \mu_{mono}^2 \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r_{n,n\pm 1}^3} \quad (I.60)$$

Ce potentiel d'interaction change de signe pour $\theta = 54.74^\circ$.

- Dans le cas où $\theta = 0^\circ$, le dipôle est orienté selon la direction d'agrégation et le potentiel $V_{n,n\pm 1}$ est négatif
- Pour $\theta = 90^\circ$, le dipôle est perpendiculaire à la chaîne et $V_{n,n\pm 1}$ est positif.

Dans le cas d'agrégats homogènes, c'est-à-dire que tous les monomères ont la même énergie de transition $\hbar\omega_n = \hbar\omega_{mono}$ et que les termes d'interaction entre les monomères sont égaux ($V_{n,n\pm 1} = V$), il est possible de diagonaliser analytiquement l'hamiltonien et les nouveaux états propres s'écrivent :

$$|k\rangle = \sum_{n=1}^N \phi_{kn} |n\rangle \quad (I.61)$$

Où $|n\rangle$ est l'état d'excitation de la molécule n . L'amplitude ϕ_{kn} se formule :

$$\phi_{kn} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin\left(\frac{\pi kn}{N+1}\right) \quad (I.62)$$

Les états propres sont maintenant adressés et il reste à mentionner les énergies propres du système. A chaque état $|k\rangle$, est associée l'énergie propre :

$$\hbar\Omega_k = \hbar\omega_{mono} + 2\hbar V \cos\left(\frac{\pi k}{N+1}\right) \quad (I.63)$$

La chaîne agrégée composée de monomères présente une série de bande excitonique encadrant la bande énergétique du monomère. Chaque bande porte un nombre k représentant l'état d'excitation.

Dans le cas des J-agrégats, le moment dipolaire est orienté dans la même direction que la chaîne ($\theta = 0^\circ$) et le potentiel V est négatif. Les bandes excitoniques sont ainsi décalées vers des énergies plus faible (red shift) comme les premières observations de Jelley et Schiebe le faisaient remarquer. En fait, la déviation par rapport à l'énergie du monomère est la plus importante pour $k = 1$ (Figure 1-22) ; pour laquelle l'énergie est de $\hbar\Omega_k = \hbar\omega_{mono} + 2\hbar V$ si le nombre de monomère N présents dans la chaîne est grand.

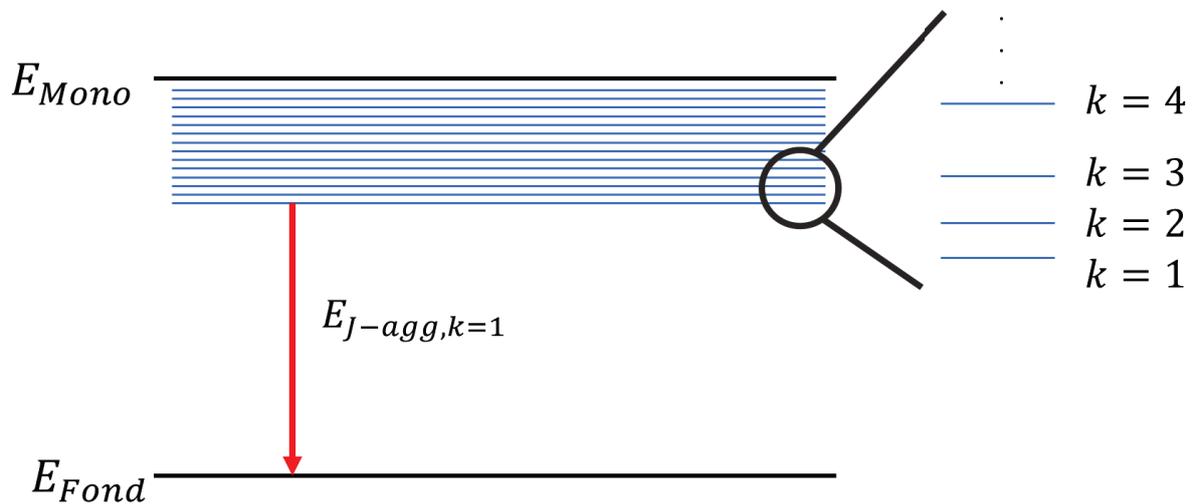


Figure 1-22 : Représentation schématique des niveaux énergétiques d'un J-agrégat.

Il peut être noté que dans le cas de dipôles perpendiculaires à la chaîne, le potentiel V est positif et les bandes excitoniques sont élevées vers des énergies plus importantes (blue shift) comme cela a été observé pour des agrégations plan-plan appelées H-agrégats [55] (Figure 1-23).

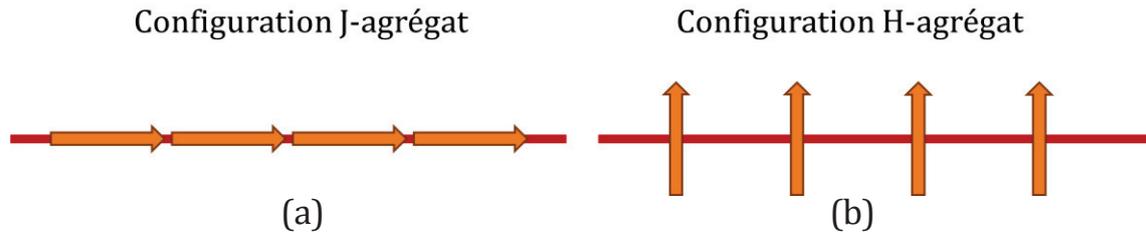


Figure 1-23 : Orientations des moments dipolaires des monomères dans les configurations de (a) J-agrégat et (b) H-agrégat.

Les J-agrégats ont une structure de bande composée d'un nombre important de bandes excitoniques cependant le panorama énergétique peut être éclairci en se penchant sur les propriétés optiques de ces bandes. Le moment dipolaire de transition entre l'état fondamental et les différents états excités k s'expriment ainsi [56], [57] :

$$\mu_k = \mu_{mono} \sqrt{\frac{2}{N+1} \frac{1 - (-1)^k}{2}} \cot\left(\frac{\pi k}{2(N+1)}\right) \quad (I.64)$$

La première chose à remarquer est que tous les états de k pair ont un moment dipolaire nul. Pour ce qui est des états de k impair, ils présentent une force d'oscillateur (μ_k^2) non nulle et sont donc observables en absorption linéaire.

De plus, il convient de préciser que l'état $k = 1$ contient plus de 80% de la force d'oscillateur de la transition entre l'état fondamental et la bande excitonique si le nombre de monomères agrégés N est grand. Nous pouvons donc considérer le J-agrégat comme un quasi système à deux niveaux (l'état fondamental et la bande J $k = 1$, celle dont l'énergie est la plus faible). Ainsi dans la suite de cette thèse, les J-agrégats utilisés seront perçus comme des molécules avec un dipôle géant en négligeant les états $k > 1$. L'argument du moment dipolaire géant s'explique par l'association cohérente de tous les moments dipolaires des monomères constituant le J-agrégat [58].

La grande force d'oscillateur des J-agrégats font d'eux des molécules très favorables pour l'étude du couplage fort et ceci même à température ambiante [59]. Nous utiliserons deux types de J-agrégat, le TDBC (S0046) très étudié dans le domaine du couplage fort [4], [15] et le S2275. Nous adresserons une description de ces deux J-agrégats dans le Chapitre 2.

1.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre avait pour but de mettre en place les éléments qui seront utilisés tout au long de cette thèse. Ces concepts sont présentés d'un point de vue calculatoire pour définir les contours de faisabilité. Ainsi nous avons évoqué les propriétés optiques d'un métal qui permettent l'apparition du mode plasmon de surface à une interface métal/diélectrique. Les propriétés du plasmon de surface ont été décrites ; notamment sa relation de dispersion, sa propagation et le confinement de son champ. Ces caractéristiques sont importantes pour étudier l'interaction du plasmon avec son environnement mais aussi pour dresser quelques conditions quant à l'observation des plasmons (couplage par prisme).

Ce chapitre a vu l'introduction du concept d'interaction lumière/matière. Dans le cas de couplage fort, l'interaction entre le plasmon et l'émetteur est si important que les niveaux d'énergies s'hybrident et forment de nouveaux états mixtes : les états polaritoniques.

Pour atteindre le régime couplage fort, une catégorie de matériau est particulièrement utilisée, les J-agrégats. Nous avons décrit le principe de J-agrégation et les conséquences optiques sur ces matériaux actifs remarquables.

Pour finir, la méthode de calcul de matrices de transfert est explicitée ci-après en annexes. Cette méthode a été prépondérante pour simuler nos systèmes. Ces simulations sont importantes pour prévoir, optimiser et comprendre nos observations expérimentales.

1.5 Annexes

1.5.1 Simulations d'un milieu stratifié

Nous nous proposons de présenter dans cette partie les outils numériques qui permettent de simuler et modéliser nos systèmes (plasmons de surface, plasmon Long Range et potentiellement d'autres systèmes optiques). Ceux-ci ont en commun d'être construit par empilement de couches planes de matériaux. Un système optique stratifié peut être modélisé par la méthode de calculs de matrices de transfert.

Calculs des matrices de transfert

Le principe même de la méthode des matrices de transfert repose sur la résolution des équations de Maxwell dans un milieu stratifié considéré infini dans deux directions. Chaque couche de la stratification est caractérisée par sa matrice de passage [60]. Le système est schématisé en Figure 1-24 :

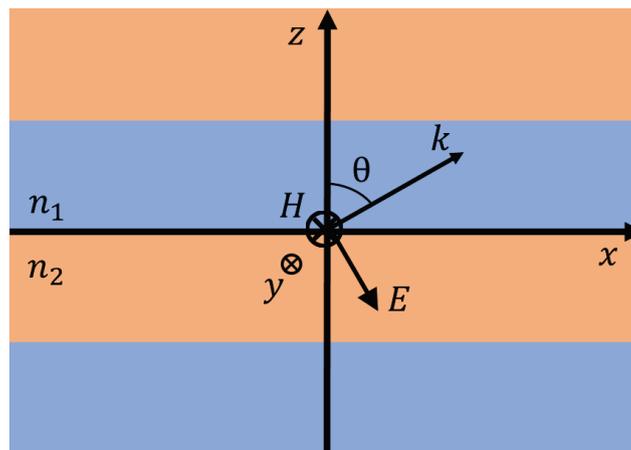


Figure 1-24 : Schéma d'une onde polarisée TM se propageant dans un milieu stratifié.

Considérons tout d'abord la propagation d'un champ électromagnétique dans une couche sans charge libre ni courant de charge et écrivons les équations de Maxwell :

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0 \quad (\text{A.1}) \qquad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{A.3}) \qquad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{A.4})$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (\text{A.5}) \qquad \mathbf{B} = \mu_r \mu_0 \mathbf{H} \quad (\text{A.6})$$

\mathbf{E} est le vecteur champ électrique, \mathbf{D} le vecteur induction électrique, \mathbf{H} le vecteur champ magnétique et \mathbf{B} le vecteur induction magnétique. Avec ε_0 et ε_r la permittivité du vide et

la permittivité relative de la couche ; μ_0 et μ_r la perméabilité magnétique du vide et la perméabilité magnétique relative de la couche.

Nous nous intéresserons, dans cette partie, au cas d'une onde polarisée transverse (TM), le calcul étant identique pour la polarisation transverse électrique (TE). Le passage d'une configuration à l'autre sera explicité en toute fin de cette partie.

Le plan d'incidence est le plan xOz . Dans le cas de la polarisation TM, certaines de ses composantes du champ sont nulles :

$$\begin{cases} H_x = H_z = 0 \\ E_y = 0 \end{cases}$$

Les équations de Maxwell s'écrivent alors :

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\epsilon_r \epsilon_0 \omega E_x \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} = -i\epsilon_r \epsilon_0 \omega E_z \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = i\mu_r \mu_0 \omega H_y \quad (\text{A.9})$$

Et impliquent :

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} = -\mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 \omega^2 H_y \quad (\text{A.10})$$

Ecrire $H_y(x, z) = U(z).X(x)$ permet de découpler l'équation A.10 en 2 équations différentielles indépendantes :

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -K^2 \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{1}{U} \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + \mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 \omega^2 = K^2 \quad (\text{A.12})$$

Avec $K = k_0 n \sin \theta$, le vecteur d'onde $k_0 = \frac{\omega}{c}$ et l'indice optique du milieu $n = \sqrt{\mu_r \epsilon_r}$

Ainsi le champ H_y est de la forme :

$$H_y = U(z)e^{i(k_0 x n \sin \theta - \omega t)} \quad (\text{A.13})$$

Par ailleurs, d'après l'équation A.7, les expressions de H_y et E_x sont de la même forme :

$$E_x = V(z)e^{i(k_0 x n \sin \theta - \omega t)} \quad (\text{A.14})$$

Les équations A.7, A.8 et A.9 permettent de lier les fonctions $U(z)$ et $V(z)$:

$$\frac{\partial U}{\partial z} = i \varepsilon_r \varepsilon_0 \omega V \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\partial V}{\partial z} = i k_0 \left(\mu_r \mu_0 c - \frac{n^2 \sin^2 \theta}{c \varepsilon_r \varepsilon_0} \right) U \quad (\text{A.16})$$

En notant $U_0 = U(z=0)$ et $V_0 = V(z=0)$, ce système d'équations différentielles couplées a pour solutions :

$$U(z) = \cos(k_0 n z \cos \theta) U_0 + \frac{i}{\cos \theta} \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\mu_r \mu_0}} \sin(k_0 n z \cos \theta) V_0 \quad (\text{A.17})$$

$$V(z) = i \cos \theta \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}} \sin(k_0 n z \cos \theta) U_0 + \cos(k_0 n z \cos \theta) V_0 \quad (\text{A.18})$$

A partir de telles formules, il est possible de déterminer les composantes électriques et magnétiques d'un champ électromagnétique se propageant dans un milieu à partir des composantes initiales U_0 et V_0 . La traversée d'une couche d'épaisseur d peut se résumer sous la forme de calcul matriciel :

$$\begin{pmatrix} U(z=d) \\ V(z=d) \end{pmatrix} = N \cdot \begin{pmatrix} U_0 \\ V_0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.19})$$

Avec N la matrice de transfert :

$$N = \begin{pmatrix} \cos(k_0 n d \cos \theta) & \frac{i}{\cos \theta} \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\mu_r \mu_0}} \sin(k_0 n d \cos \theta) \\ i \cos \theta \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}} \sin(k_0 n d \cos \theta) & \cos(k_0 n d \cos \theta) \end{pmatrix} \quad (\text{A.20})$$

La matrice N contient toute l'information concernant l'influence de la couche sur la propagation du champ. Pour simuler un système à n couches, on applique la multiplication matricielle de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} U_n \\ V_n \end{pmatrix} = N_{tot} \cdot \begin{pmatrix} U_0 \\ V_0 \end{pmatrix} \text{ avec } N_{tot} = N_n \cdot N_{n-1} \dots N_2 N_1 \quad (\text{A.21})$$

Une façon plus commune d'exprimer la matrice de transfert consiste à l'exprimer sous la forme :

$$\begin{pmatrix} U_0 \\ V_0 \end{pmatrix} = M_{tot} \cdot \begin{pmatrix} U_n \\ V_n \end{pmatrix} \text{ avec } M_{tot} = M_1 \cdot M_2 \dots M_{n-1} M_n \quad (\text{A.22})$$

Avec :

$$M_i = \begin{pmatrix} \cos(k_0 n d \cos \theta) & \frac{-i}{\cos \theta} \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\mu_r \mu_0}} \sin(k_0 n d \cos \theta) \\ -i \cos \theta \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \sin(k_0 n d \cos \theta) & \cos(k_0 n d \cos \theta) \end{pmatrix}$$

Au-delà de la connaissance des composantes dans l'ensemble des couches de notre structure, nous nous intéressons d'avantage aux grandeurs mesurables que sont la réflectivité et la transmittance. Ainsi, les mesures et les simulations pourront être mises en comparaison.

Calcul des coefficients de réflexion et de transmission

Les coefficients de réflexion et de transmission reposent sur la fraction de l'amplitude du champ qui est respectivement réfléchi et transmis par une interface ou un ensemble d'interfaces.

Considérons une stratification de couche planaire dont la matrice caractéristique totale s'écrit :

$$M_{tot} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{A.23})$$

Au passage d'une interface les amplitudes des composantes tangentielles du champ électromagnétique sont conservées. Ainsi on peut écrire dans le cas d'une onde polarisée TM :

$$\begin{cases} H_{i,x} + H_{r,x} = H_{t,x} \\ E_{i,y} - E_{r,y} = E_{t,y} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} H_i + H_r = H_t \\ H_i \eta_i \cos \theta_i - H_r \eta_i \cos \theta_i = H_t \eta_f \cos \theta_t \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

Les indices i , r et t font références respectivement au champ incident, réfléchi et transmis.

η_i et η_f sont les ratios des champs électrique et magnétique $\left(\eta = \frac{E}{H} = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu_r}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}}\right)$ dans les matériaux initiaux et finaux quand θ_i et θ_t sont les angles définis entre la normale de la stratification et les rayons incident et transmis.

Les coefficients de réflexion et de transmission s'écrivent :

$$r_{TM} = \frac{H_r}{H_i} = \frac{p_i(m_{11} + m_{12}p_f) - (m_{21} + m_{22}p_f)}{p_i(m_{11} + m_{12}p_f) + (m_{21} + m_{22}p_f)} \quad (\text{A.25})$$

$$t_{TM} = \frac{H_t}{H_i} = \frac{2p_1}{p_i(m_{11} + m_{12}p_f) + (m_{21} + m_{22}p_f)} \quad (\text{A.26})$$

Avec $p_i = \eta_i \cos \theta_i$ et $p_f = \eta_f \cos \theta_f$.

La réflectivité \mathcal{R} et la transmittance \mathcal{T} du système sont calculées :

$$\mathcal{R} = |r|^2; \mathcal{T} = \frac{p_t}{p_i} |t|^2$$

Ce sont ces valeurs qui sont expérimentalement mesurables et donc comparables aux simulations réalisées avec ce modèle.

Nous avons considéré le cas d'une onde polarisée transverse magnétique (TM), il peut être mentionné que le cas d'une onde polarisée transverse électrique (TE) suit la même méthode. Les coefficients de réflexion r_{TE} et de transmission t_{TE} se retrouve en appliquant le changement $\mu \leftrightarrow \varepsilon$.

1.5.2 Interaction entre deux dipôles

On considère deux dipôles électriques voisins dans une structure type J-agrégat. Les dipôles sont parallèles et font un angle θ avec la direction d'agrégation de la chaîne moléculaire. On note r la distance entre les centres des dipôles, l la longueur du dipôle et q la charge électrique ($q_A = -q_B = q_C = -q_D$) (Figure 1-25)

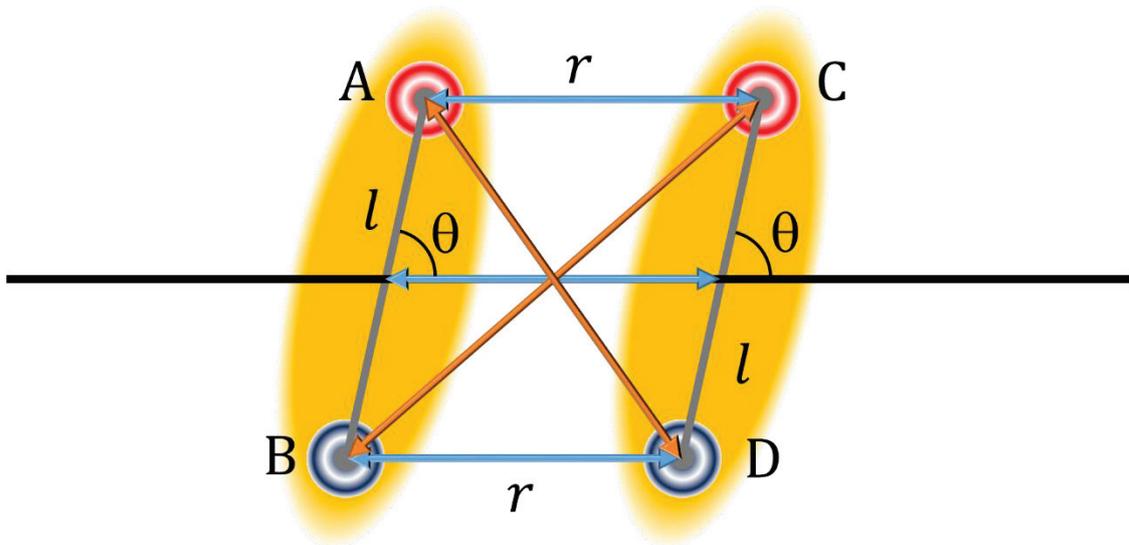


Figure 1-25 : Interaction entre deux moments dipolaires égaux et parallèles.

Il s'agit de considérer l'interaction des charges deux à deux, le potentiel s'écrit donc :

$$V = \frac{q_A q_C}{|AC|} - \frac{q_A q_D}{|AD|} - \frac{q_B q_C}{|BC|} + \frac{q_B q_D}{|BD|}$$

En utilisant la loi des cosinus, on peut écrire les distances $|AD|$ et $|BC|$:

$$|AD| = |BC| = \frac{1}{r} \left(1 + \frac{l^2}{r^2} + \frac{2l}{r} \cos \theta \right)^{\frac{1}{2}}$$

En considérant $r \gg l$, on peut réaliser un développement de la forme :

$$(1 + x)^\alpha = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha + 1)}{2!} x^2 + \dots$$

En posant $ql = \mu_{mono}$, le potentiel se simplifie bien en :

$$V = \mu_{mono}^2 \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3}$$

Chapitre 2

Dispositifs Expérimentaux

Les recherches présentées dans cette thèse reposent principalement sur un travail expérimental. Concevoir, fabriquer et observer des échantillons de qualité à l'échelle nanométrique a occupé une place centrale dans le développement de cette thèse.

Le plasmon de surface (SPP) est un mode électromagnétique propagatif présentant un grand vecteur d'onde, au-delà du cône de lumière. Pour achever le couplage de la lumière au plasmon de surface, l'information angulaire est primordiale. Cependant, l'information spatiale de l'échantillon doit aussi être accessible. C'est pourquoi un montage de microscopie par mode de fuite a été utilisé pour générer et caractériser des plasmons de surface.

De plus, le plasmon de surface est fortement confiné à l'interface entre un milieu diélectrique et un métal, dans notre cas l'argent. Il est de ce fait particulièrement sensible à son environnement proche comme nous avons pu le voir dans le Chapitre 1. La qualité des échantillons est donc primordiale que ce soit pour le film d'argent ou les couches de matériaux actifs.

Chapitre 2 – Dispositifs Expérimentaux

Ainsi dans une première partie, nous décrirons le concept de microscopie par modes de fuite et ses avantages. L'imagerie de Fourier sera introduite ainsi que les différentes particularités de notre montage de microscopie par modes de fuite. Nous évoquerons donc la relation de dispersion, la génération et la distance de propagation du plasmon de surface.

Dans une seconde partie, l'élaboration de films d'argent supportant les plasmons de surface sera développée. Nous décrirons deux méthodes de dépôt d'argent : l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique. Nous qualifierons également les différents enjeux pour réaliser des couches d'argent adéquates.

Enfin, nous détaillerons les multiples étapes d'élaboration de couches de matériaux actifs pour le couplage fort avec le mode plasmonique. Les matériaux émetteurs seront présentés ainsi qu'une méthode optique de structuration des couches actives dans le plan de la surface.

2.1 Observation de plasmons de surface

2.1.1 Qu'est-ce que la microscopie par modes de fuite ?

Pour coupler la lumière au mode plasmon de surface, la méthode du couplage par prisme est très répandue (Voir Chapitre 1). Néanmoins, cette méthode ne permet pas, ou difficilement, d'imager spatialement les surfaces étudiées.

Pour allier la génération de plasmon de surface et l'imagerie microscopique, la technique de microscopie par modes de fuite est utilisée. Cette technique permet à la fois d'acquérir l'information angulaire à l'aide de l'imagerie de Fourier, mais aussi l'information spatiale de l'échantillon [61].

Le nom de cette technique vient du fait que le mode plasmon de surface « fuit » dans un objectif de microscope au travers d'une fine couche de métal. La lumière qui en résulte est collectée sur une voie de détection à la sortie de l'objectif.

Comparaison de montages par prisme et par objectif de microscope

Basée sur le même principe que le couplage par prisme, la microscopie par modes de fuite utilise donc un objectif de microscope à immersion de grande ouverture numérique en lieu et place d'un prisme. La Figure 2-1 montre les similarités entre les deux montages. L'échantillon repose sur l'objectif de microscope et une goutte d'huile à immersion assure la continuité du chemin optique entre l'objectif et le substrat de verre.

Tout comme le prisme, la microscopie par modes de fuite permet de détecter le vecteur d'onde. Dans le cas de la microscopie par modes de fuite, les angles ne sont pas directement renseignés, nous parlerons d'ouverture numérique ($O.N.$). Un objectif de microscope d'ouverture numérique $O.N.$ permet de sonder des vecteurs d'onde jusqu'à :

$$k_{max} = \frac{2\pi}{\lambda} O.N.$$

Il convient donc d'utiliser un objectif de grande ouverture numérique afin de sonder les grands vecteurs d'ondes dont celui du plasmon de surface k_{SPP} .

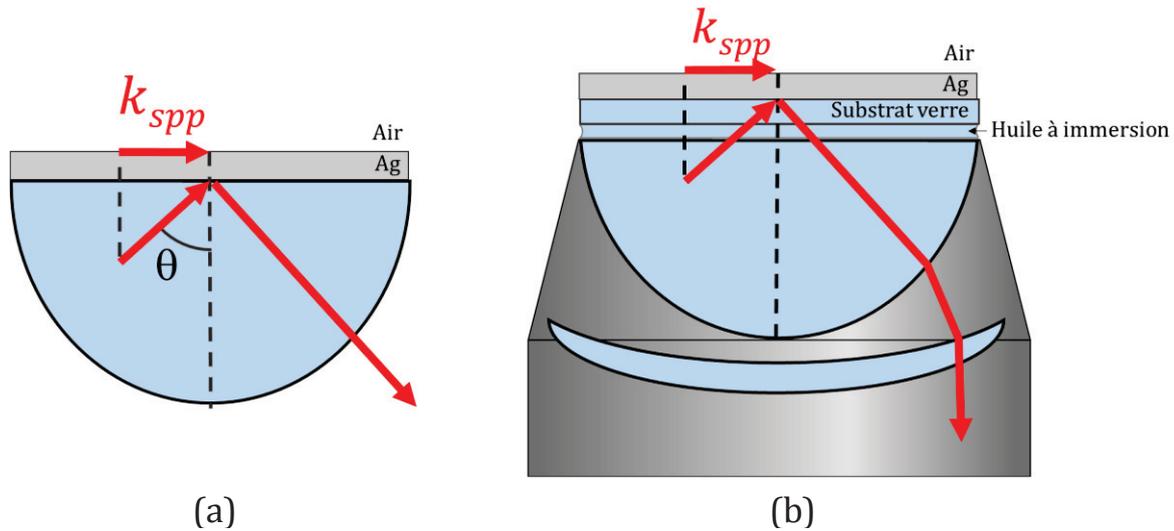


Figure 2-1 : Schéma de principe illustrant les similitudes entre le couplage au SPP (a) avec un prisme et (b) avec un objectif de microscope.

Description de l'objectif de microscope

La pièce centrale de notre dispositif expérimental est un objectif à immersion Nikon CFI Apo TIRF 60XC Oil. Cet objectif présente une *O.N.* de 1.49. L'huile à immersion utilisée pour assurer la continuité optique entre l'objectif et l'échantillon a un indice optique $n_h = 1.515$.

Un travail impliquant de grands angles requiert un ajustement particulier de la distance de travail pour optimiser la focalisation du faisceau lumineux. Une bague rotative présente sur l'objectif permet d'ajuster cette distance de travail entre 130 et 190 μm . C'est pourquoi des lamelles d'épaisseur calibrée de $170 \pm 5 \mu m$ sont utilisées pour nos échantillons.

Avantages de la microscopie par modes de fuite

La microscopie par modes de fuite se trouve être très avantageuse pour trois raisons.

- D'abord, l'utilisation d'un objectif de microscope nous permet d'imager la surface des échantillons grâce à une caméra CCD. Cette faculté nous permet ainsi de repérer très précisément les régions sondées lors de nos expériences.
- Elle permet de sonder des régions de petite taille (de l'ordre de $25 \times 25 \mu m^2$). En sondant des zones restreintes, les effets d'inhomogénéités de l'échantillon sont minimisés. Précisons tout de même qu'un effort particulier est porté sur l'élaboration des échantillons afin qu'ils soient le plus homogènes possible.

- Enfin en configuration de microscopie par modes de fuite, le plan de Fourier est imagé simplement et en une seule fois sur la caméra CCD. Cette configuration présente un grand avantage par rapport à une configuration de couplage par prisme, dans laquelle il faudrait balayer toute une série d'angles pour obtenir toute l'information angulaire.

2.1.2 Principe de l'imagerie de Fourier

Pour acquérir l'information angulaire, il convient d'explicitier le concept d'imagerie du plan de Fourier.

L'imagerie dans l'espace direct est la forme d'imagerie la plus répandue (par exemple la photographie). Il en résulte une image spatiale d'un objet. C'est-à-dire que toute la lumière provenant d'un point spatial de l'objet (peu importe l'angle sous lequel elle est émise) converge au même point spatial du plan image.

Dans le cas de l'imagerie de Fourier, tous les rayons lumineux quittant l'objet avec un angle donné (quel que soit la position spatiale d'où provient le rayon) convergent au même point spatial du plan focal image de l'objectif, que l'on nomme Plan de Fourier ($P.F$). Ainsi, chaque point de ce plan correspond à un angle donné. Il est à noter qu'en imageant le plan de Fourier, toute l'information spatiale de l'objet est perdue.

Pour illustrer les différences entre l'imagerie directe et l'imagerie de Fourier, nous présentons en Figure 2-2 un système imageur simplifié composé d'un objectif de microscope (L_{obj} de focale f_{obj}) et d'un détecteur (L_{cam} de focale f_{cam} et une caméra).

En imagerie conventionnelle, le plan de l'échantillon est imagé sur la caméra comme vu sur la Figure 2-2.

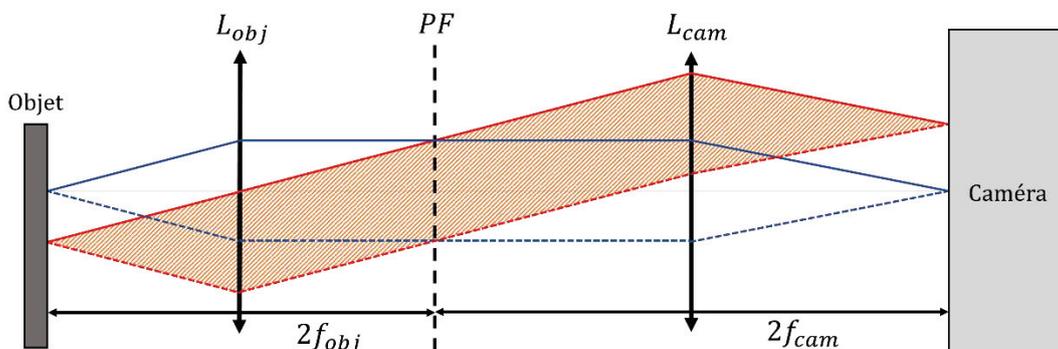


Figure 2-2 : Schéma de principe de l'imagerie dans l'espace direct.

Pour l'imagerie de Fourier, ce n'est plus la surface de l'échantillon qui est imagée mais le plan de Fourier. Pour ce faire, nous ajoutons une lentille intermédiaire que nous appellerons lentille de Fourier (L_F) (voir Figure 2-3).

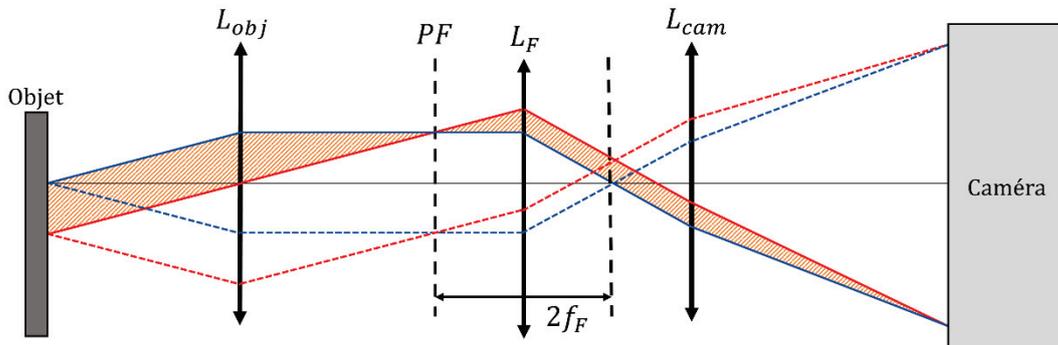


Figure 2-3 : Schéma de principe de l'imagerie dans l'espace de Fourier.

Ces figures de principe illustrent bien l'obtention d'une image spatiale dans le premier cas (Figure 2-2) et d'une image angulaire dans le second (Figure 2-3).

2.1.3 Dispositifs de microscopie par modes de fuite

Notre montage de microscopie par modes de fuite utilise différentes sources d'excitation, toutefois le signal est collecté sur une ligne de détection unique.

Ligne de détection

La ligne de détection est schématisée en Figure 2-4.

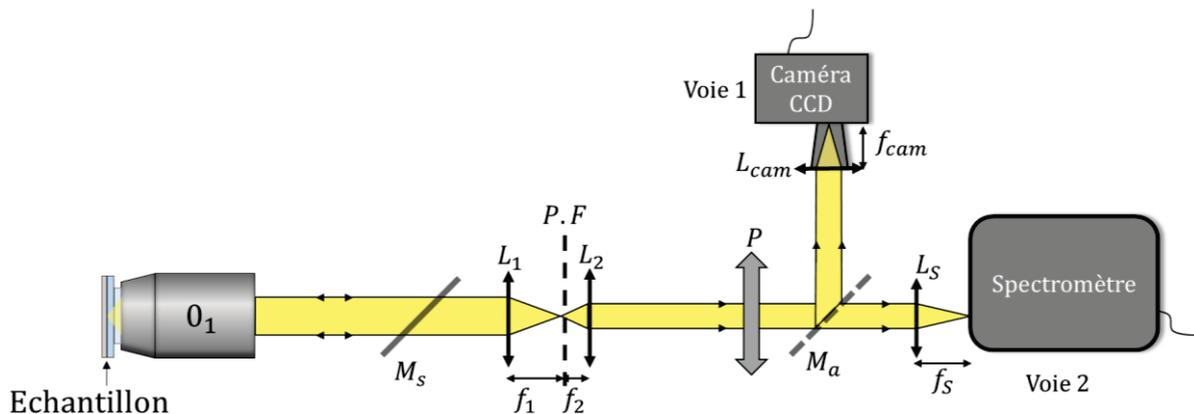


Figure 2-4 : Schéma de la ligne de détection du montage optique de microscopie par modes de fuite. Les différentes lentilles i sont notées L_i et leur distance focale f_i . Le polariseur est noté P .

La ligne de détection commence par l'objectif de microscope à immersion O_1 (Nikon $\times 60$, $O.N. = 1.49$).

Il s'en suit un système afocal (L_1/L_2) qui permet de créer une image intermédiaire du plan de Fourier. Ce plan de Fourier intermédiaire est pratique car facilement accessible pour des opérations de filtrage :

- Spatial/angularaire avec des diaphragmes et des caches.
- Spectral avec des filtres passe-bande de type Notch.

Chaque filtrage sera explicité lors de son utilisation. Un polariseur P est aussi placé sur la ligne de détection afin de sélectionner les polarisations TM ou TE du signal détecté.

Ce montage bénéficie de plusieurs détecteurs. D'abord une caméra CCD (*charge-coupled device* en anglais ou *dispositif à transfert de charge* en français) acquiert des images spatiales ou des images du plan de Fourier. Nous appellerons cette méthode de détection la Voie 1. La Voie 2 est composée d'un spectromètre couplé à une caméra CCD pour réaliser des images ou des spectres dispersés en longueur d'onde. Un miroir amovible M_a permet de passer d'un mode d'acquisition à l'autre.

Caméra CCD

Deux caméras CCD ont été utilisées. La première, une caméra Nikon Digital Sight Fi1 couleur 12 bits dont le capteur photographique est composé de 2560×1920 pixels.

La seconde est une Nikon Digital Sight 2MBWc monochrome 12 bits, 1600×1200 pixels. Celle-ci est refroidie par effet Peltier à une température 20°C en dessous de la température ambiante.

Une lentille L_{cam} de distance focale 10 cm , montée sur un tube à lentille, image les objets sur le détecteur CCD.

Spectromètre

Le spectromètre utilisé est un Andor Shamrock 303i. La fente d'entrée du spectromètre a une ouverture ajustable entre 0 et $2500\ \mu\text{m}$. Deux réseaux de diffraction de 600 et 1200 traits/mm sont disponibles pour disperser en longueur d'onde la lumière venant de la fente d'entrée du spectromètre sur la barrette CCD d'une caméra Andor Newton DU920 refroidie par effet thermoélectrique à -100°C et dont le capteur est composé de 1024×256 pixels.

Configurations de la microscopie par modes de fuites

Notre montage de microscopie par modes de fuite a été conçu pour réaliser différents types de mesures (réflectométrie, photoluminescence, imagerie de microscopie par transmission) dans différentes configurations d'observations (imagerie directe, imagerie de Fourier). Nous allons donc passer en revue une à une ces différentes dispositions.

Pour la présentation des différents montages, l'échantillon observé est composé d'une couche d'argent de 50 nm d'épaisseur.

Imagerie par transmission

Dans notre montage de microscopie par modes de fuite, le champ de l'image est réduit typiquement à l'ordre de la centaine de micromètre du fait de l'utilisation d'un objectif de microscope à fort grossissement. Des grossissements importants nous permettent de sonder des régions micrométriques distinctes. Il devient donc nécessaire d'être en mesure de localiser spatialement lesdites régions sur l'échantillon.

Pour cela, une lumière (blanche ou monochromatique) issue d'un objectif de microscope O_2 (Olympus $\times 40$, $O.N. = 0.65$) éclaire la surface de l'échantillon par le « dessus ». L'objectif O_2 fait face à l'objectif O_1 . A la sortie de l'objectif O_1 , la lumière est envoyée sur la ligne de détection au travers d'un miroir semi réfléchissant M_s .

La Voie 1 sert pour le repérage et l'imagerie. La Figure 2-5 schématise le montage d'imagerie par transmission.

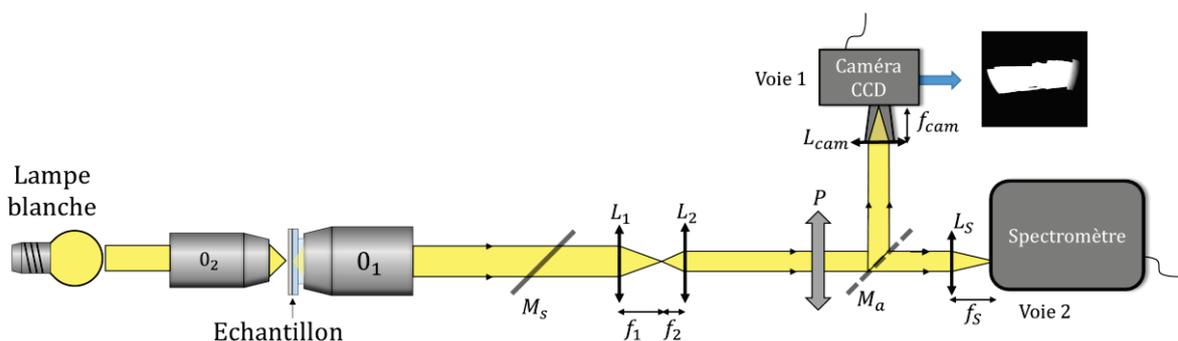


Figure 2-5 : Schéma du montage optique de microscopie par modes de fuite dans sa configuration d'imagerie par transmission.

Un insert dans la Figure 2-5 montre une image, sur la caméra, d'une rayure faite dans la couche d'argent observée à l'aide de notre montage. Cette rayure mesure environ $50 \mu\text{m}$ de largeur et le champ de visé est de $175 \times 175 \mu\text{m}^2$.

Avec ce montage de microscopie, nous sommes en capacité d'imager et de localiser, au travers du substrat, des objets de taille micrométrique dont les propriétés optiques diffèrent, pour ensuite pouvoir les sonder par réflectométrie ou photoluminescence.

Réflectométrie dans l'espace direct

Une lumière blanche fibrée est collimatée et envoyée dans l'objectif O_1 par un miroir semi-réfléchissant M_s . L'échantillon est illuminé par le « dessous », la lumière est réfléchiée sur la l'interface substrat/Ag de l'échantillon, et ressort de l'objectif O_1 sur la ligne de détection (Figure 2-6).

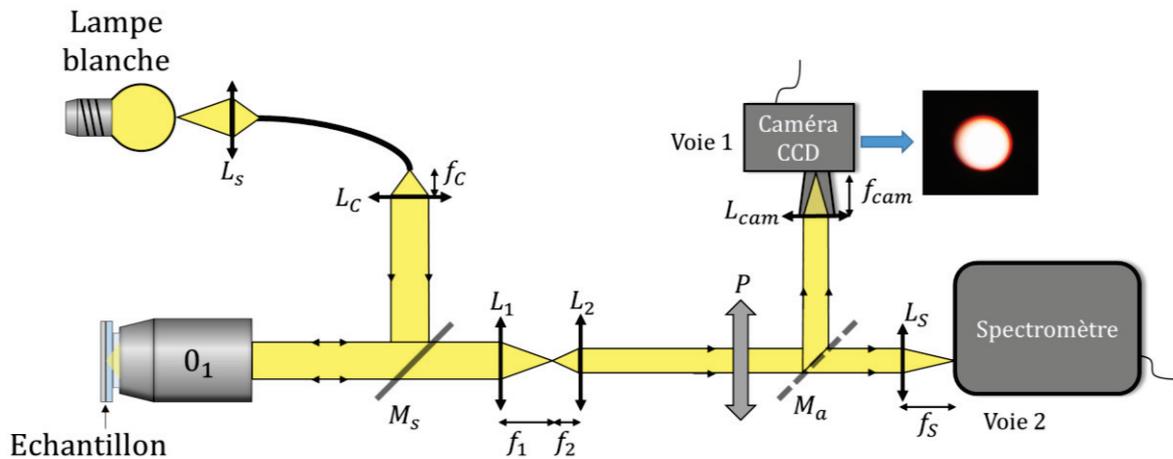


Figure 2-6 : Schéma du montage optique de microscopie par modes de fuite dans sa configuration de réflectométrie en observation de l'espace direct.

Cette configuration est principalement utilisée pour la mise au point du système.

Réflectométrie dans l'espace de Fourier

Pour passer de l'imagerie directe à l'imagerie de Fourier, nous introduisons une lentille de Fourier L_F (Cf. Figure 2-3) sur la ligne de détection. La lentille de Fourier est placée telle que le foyer objet de la lentille L_F soit confondu avec le plan de Fourier intermédiaire engendré par le système afocal (L_1/L_2).

La Figure 2-7 présente le montage avec la lentille de Fourier L_F .

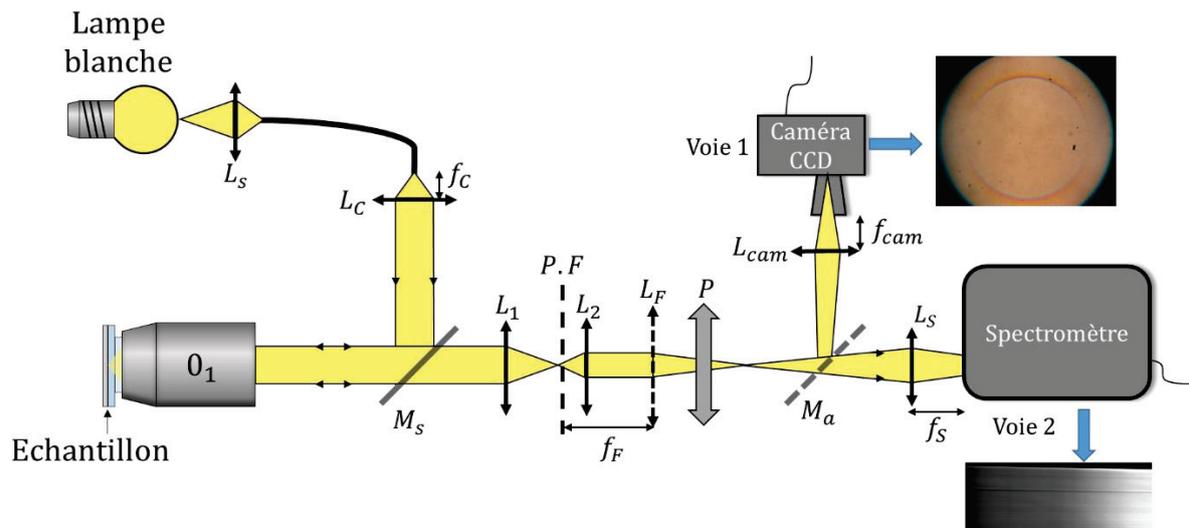


Figure 2-7 : Schéma du montage optique de microscopie par modes de fuite dans sa configuration de réflectométrie en observation de l'espace de Fourier (présence de la lentille L_F).

Dans cette configuration, nous pouvons observer le plan de Fourier sur la Voie 1 ou disperser en longueur d'onde le plan de Fourier sur la Voie 2.

Caractéristiques du plan de Fourier

Une image du plan de Fourier prise par la caméra CCD (Voie 1) est présentée en Figure 2-8. Une telle image du plan de Fourier est une image dispersée en fraction d'ouverture numérique $\frac{\rho}{\rho_{O.N.}} O.N.$ avec ρ la distance entre le centre et un point quelconque du plan de Fourier et $\rho_{O.N.}$ la distance entre le centre du plan de Fourier et le cercle de l'ouverture numérique.

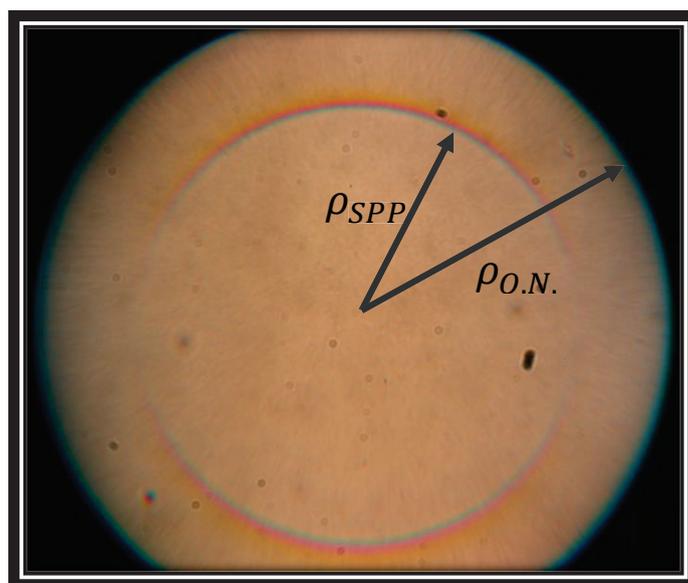


Figure 2-8 : Image du plan de Fourier pour le ce cas d'une couche d'argent de 50 nm d'épaisseur.

Chaque point du disque de lumière coïncide avec un angle auquel les rayons lumineux quittent l'échantillon.

Le centre du disque correspond aux rayons perpendiculaires à la surface de l'échantillon ($\theta = 0^\circ \rightarrow \rho = 0$). En s'éloignant radialement du centre vers l'extérieur du disque, nous enregistrons la lumière se réfléchissant sur l'échantillon avec un angle de plus en plus important. Deux cercles sont notables sur le plan de Fourier mesuré pour un film d'argent de 50 nm d'épaisseur sur une lamelle en verre.

Le premier est un cercle de rayon ρ_{SPP} , il correspond au couplage de la lumière au mode plasmon de surface.

Le second cercle remarquable est le bord du disque de lumière. Il a un rayon ρ_{ON} et représente l'ouverture numérique de l'objectif de microscope à immersion O_1 ($O.N. = 1.49$).

Chaque point du plan de Fourier correspond à un vecteur d'onde dans l'espace des k . Ainsi choisir un point du plan de Fourier revient à choisir une direction de propagation du plasmon dans l'espace réel.

La relation reliant la distance au centre du plan de Fourier ρ et le vecteur d'onde k est la suivante :

$$k = \frac{\rho}{\rho_{O.N.}} O.N. \frac{2\pi}{\lambda}$$

Avec $O.N. = n_h \sin \theta_{max}$ et n_h l'indice optique de l'huile à immersion. Avec $O.N.$ l'ouverture numérique de l'objectif de microscope de la voie de détection.

Relation de dispersion expérimentale du plasmon de surface

En imageant le plan de Fourier sur la caméra CCD (Voie 1), nous acquérons une image en 2 dimensions de l'espace des k (k_x, k_y) sans dispersion des longueurs d'onde. Pour obtenir une image spectrale, le plan de Fourier est imagé sur la fente d'entrée du spectromètre (Voie 2) ce qui engendre la sélection correspondant à $k_x = 0$ (voir Figure 2-9). En dispersant spectralement cette région du plan de Fourier, nous acquérons des images résolues en fraction de $O.N.$ ($\frac{\rho}{\rho_{O.N.}} O.N.$) assimilable à k_y (en ordonnées) et en longueurs d'onde λ (en abscisses) comme le montre la Figure 2-9.

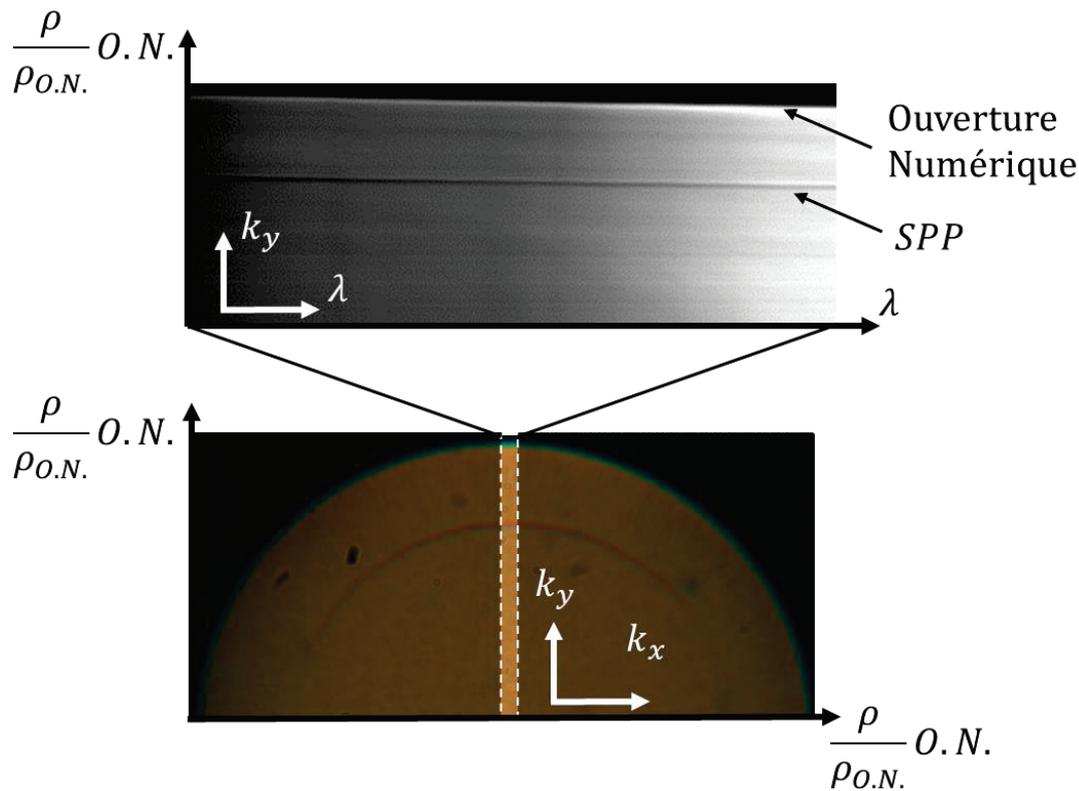


Figure 2-9 : En bas, image de la partie haute du plan de Fourier en configuration de réflectométrie (Voie 1) pour un échantillon constitué de 50 nm d'argent. La partie claire est la partie entrant dans la fente du spectromètre. En haut, dispersion spectrale de la partie du plan de Fourier sélectionnée par la fente du spectromètre (Voie 2).

Sur l'image dispersée en longueur d'onde, la partie claire correspond à la lumière réfléchiée par l'échantillon ; cette zone de réflexion est délimitée par l'ouverture numérique de l'objectif sur le haut de l'image. Le plasmon de surface se signale par la présence d'une ligne sombre qui résulte du couplage de la lumière au plasmon de surface pour un couple (k_{SPP}, λ) .

Les images dispersées en fraction d'ouverture numérique et longueur d'onde sont transformées numériquement pour obtenir des images dispersées en énergie E en fonction du vecteur d'onde planaire k . Ces images obtenues sont des images de réflectométrie. Cependant nous précisons ici que nous parlerons parfois abusivement de « relation de dispersion » en parlant d'image de réflectométrie sur laquelle peut être observée la relation de dispersion d'un mode.

La relation de dispersion $E(k)$ d'un plasmon de surface acquise expérimentalement, avec le spectromètre (Voie 2), est présentée en Figure 2-10 (a). Seule une partie de la relation de dispersion est imagée comme le présente le schéma (b) de la Figure 2-10. La ligne

sombre parcourant le spectre est la ligne plasmonique due à l'absorption de la lumière par le mode plasmon de surface.

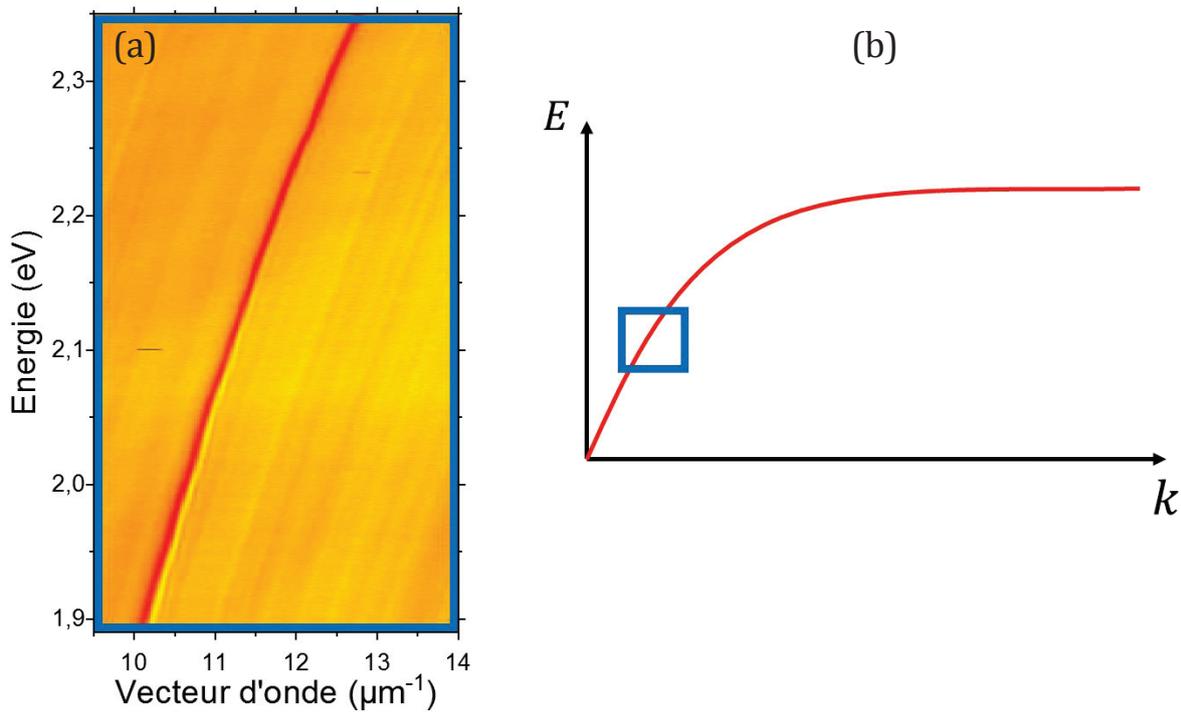


Figure 2-10 : (a) Relation de dispersion d'un plasmon de surface obtenue expérimentalement pour une couche d'argent de 50 nm. (b) Représentation schématisée de la relation de dispersion du plasmon de surface. Le carré bleu représente la région sondée expérimentalement.

Photoluminescence

Pour collecter la photoluminescence d'un système, celui-ci est excité par un laser d'énergie supérieure à l'énergie d'absorption du matériau émetteur puis l'émission, de plus faible énergie, est recueillie.

La lumière introduite dans l'objectif O_2 est le faisceau monochromatique d'une diode laser verte ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Pour que le détecteur ne soit pas ébloui par le laser, un filtre Notch centré à $\lambda = 533 \text{ nm}$ est installé sur la ligne de détection (Figure 2-11). Les mesures de photoluminescence peuvent être réalisées aussi bien à la caméra (Voie 1) que sur le spectromètre (Voie 2) en configuration d'imagerie directe et en configuration d'imagerie de Fourier.

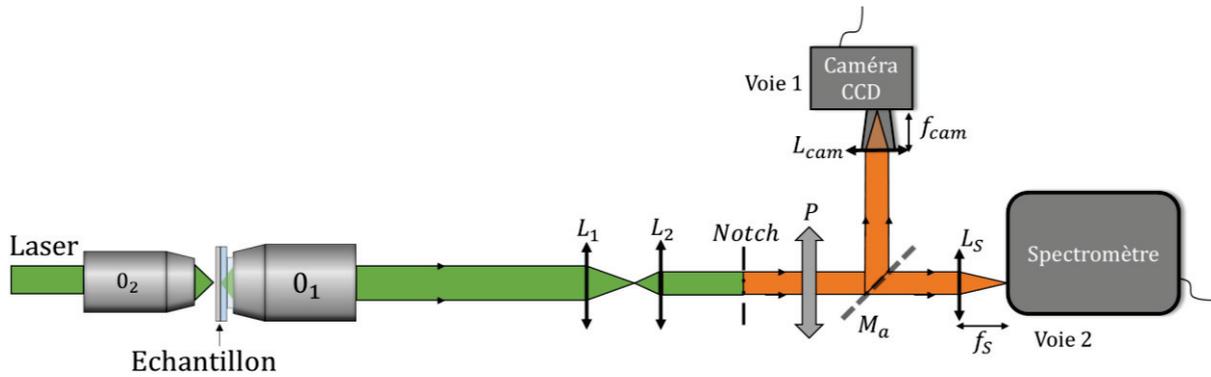


Figure 2-11 : Schéma du montage optique de microscopie par modes de fuite dans sa configuration de photoluminescence (présence du filtre Notch).

2.1.4 Génération et propagation de plasmon de surface

Enfin, terminons ce tour des fonctionnalités de notre montage de microscopie par modes de fuite en mentionnant la génération des plasmons de surface dans le but d'étudier leur propagation.

Génération de plasmons de surface

Nous avons vu que pour coupler de la lumière au mode plasmon de surface, il fallait satisfaire une condition $\frac{2\pi}{\lambda} \frac{\rho}{\rho_{O.N.}} O.N. = k_{spp}$. Ainsi, il faut illuminer un point de couplage du plan de Fourier avec un faisceau laser monochromatique. Nous choisissons d'exciter le plasmon de surface dans une direction donnée pour mesurer sa longueur de propagation. De ce fait, le couplage s'effectue sur une région réduite du plan de Fourier.

Dans la pratique, le faisceau laser est déplacé dans le plan de Fourier et est positionné sur la ligne d'absorption du plasmon comme indiqué dans la Figure 2-12 (a). Ce positionnement du faisceau laser dans le plan de Fourier dévoile une ligne d'absorption dans le spot laser (Figure 2-12 (b)). La lumière est donc bien couplée au mode plasmon de surface.

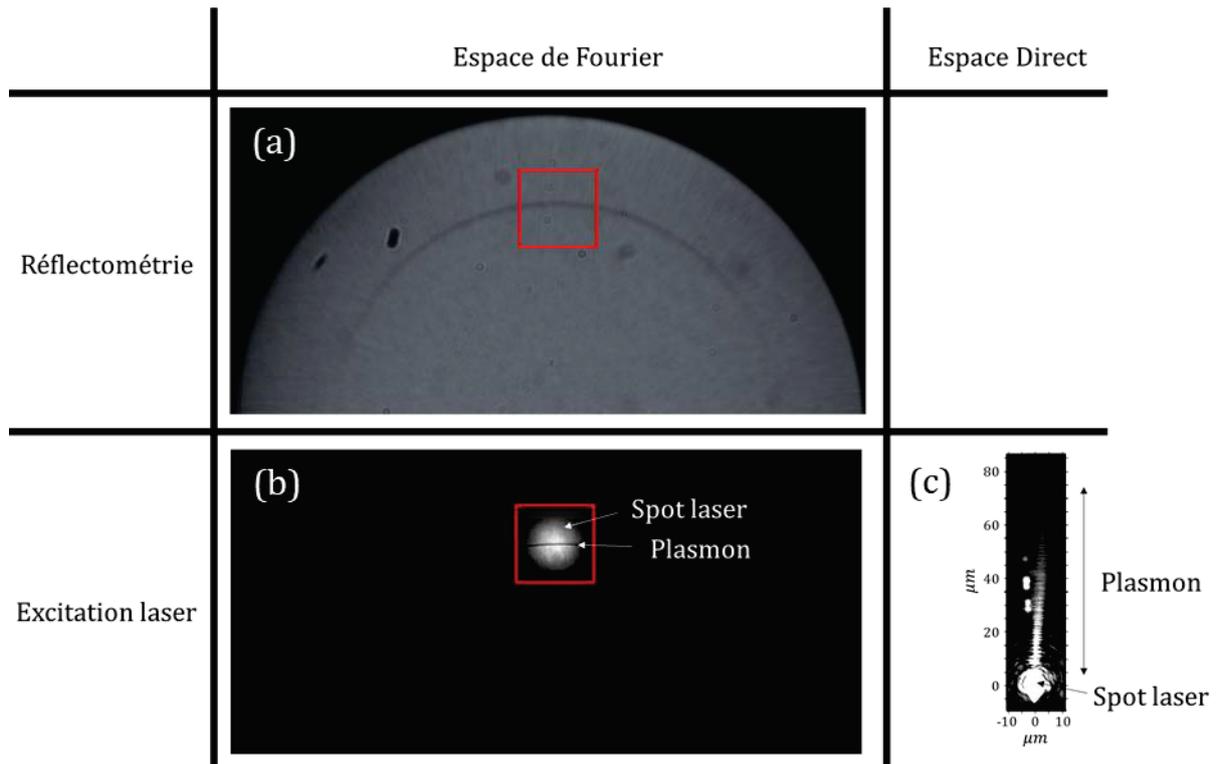


Figure 2-12 : Processus de génération de plasmon de surface. (a) Le plan de Fourier est observé en réflectométrie en lumière blanche. (b) Un laser monochromatique est placé sur la ligne de couplage au plasmon dans le plan de Fourier. (c) Image de la propagation du plasmon de surface dans l'espace direct.

Le passage en imagerie direct (Figure 2-12(c)) révèle le spot laser focalisé et une trainée de lumière qui s'étend en s'atténuant avec la distance ; c'est la propagation du plasmon de surface.

Longueur de propagation

L'intensité du champ du plasmon s'étend et décroît exponentiellement en fonction de la distance à son point source (Cf. Chapitre 1). Pour mesurer la distance de propagation du plasmon de surface, un profil d'intensité est mesuré puis ajusté par une fonction exponentielle décroissante de la forme $I(x) = I_0 \exp(-x/L_{spp})$. Nous définissons la longueur de propagation du plasmon de surface L_{spp} comme étant égale à la distance pour laquelle l'intensité est divisée par la constante exponentielle e . A partir de l'image présentée Figure 2-13 (a), un profil est extrait, Figure 2-13 (c). L'ajustement de ce profil par une fonction exponentielle décroissante permet de déterminer une longueur de propagation $L_{spp} = 17.44 \mu m$.

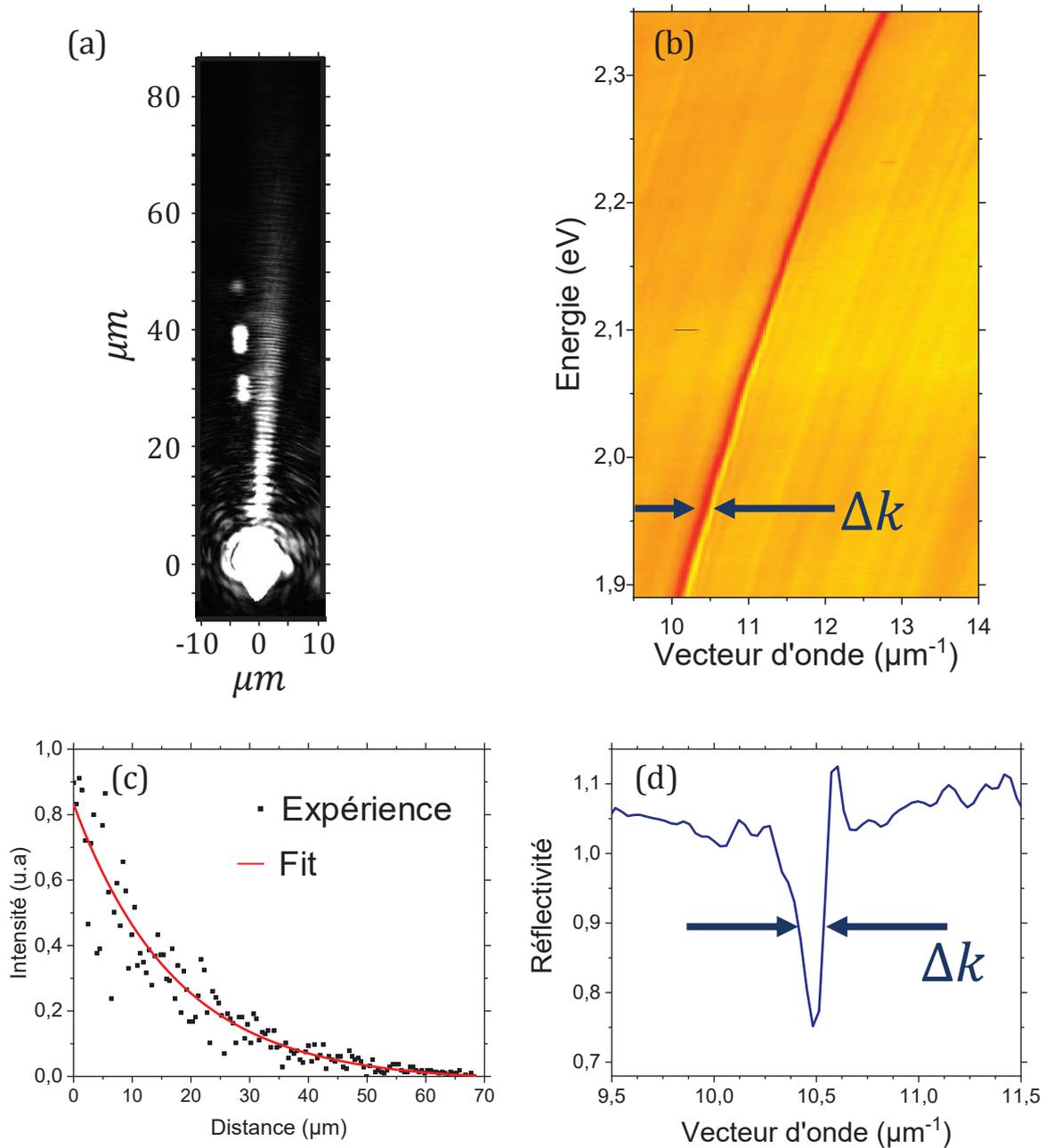


Figure 2-13 : Détermination de la distance de propagation du plasmon de surface (a et c) par la méthode de propagation en espace direct et (b et d) par la méthode de la largeur du mode en vecteur d'onde (relation de dispersion). En espace direct (a et c), l'intensité du plasmon de surface est ajustée par une fonction exponentielle décroissante afin de déterminer la constante de décroissance égale à la distance de propagation du plasmon L_{spp} . Dans l'espace de Fourier (b et d), une coupe dans la relation de dispersion du plasmon en réflectométrie présente un pic de largeur à mi-hauteur Δk . Cette largeur est reliée à la longueur de propagation du plasmon par la formule $L_{spp} = \frac{2}{\Delta k}$

La longueur de propagation du plasmon est également renseignée par sa relation de dispersion. Comme le montre les Figure 2-13 (b) et (d), une coupe dans la relation de dispersion à énergie constante présente un creux lorentzien dans la réflectivité. Ce manque de réflectivité, conséquence du couplage au mode plasmon, a une largeur Δk . On

peut relier les valeurs Δk et L_{spp} puisque ces deux valeurs sont unies par la transformée de Fourier.

Dans l'espace direct, le plasmon présente une décroissance exponentielle (de constante de décroissance caractéristique L_{spp}) alors que dans l'espace de Fourier (en absorption par réflectométrie), le pic d'absorption est ajustable par une fonction lorentzienne [62] de largeur à mi-hauteur Δk . La fonction Lorentzienne étant la transformée de Fourier de la fonction exponentielle décroissante, les valeurs Δk et L_{spp} peuvent donc bien être reliées par la transformation de Fourier suivante :

Espace direct	Espace de Fourier
$exp(-x/L_{spp})$	$\frac{\Delta k}{\frac{\Delta k^2}{4} + k^2}$
$L_{spp} = \frac{2}{\Delta k}$	

En appliquant la méthode de la mesure de la largeur du mode en vecteur d'onde dans l'espace de Fourier, nous calculons une longueur de propagation $L_{spp} = 16.3 \mu m$. Cette valeur concorde bien avec celle obtenue par la méthode de mesure dans l'espace réel ($17.4 \mu m$). La méthode reposant sur la largeur du plasmon en vecteur d'onde dans l'espace de Fourier est très utile et sera très utilisée dans la suite de ce manuscrit pour calculer les longueurs de propagation de plasmons de surface et de polaritons.

2.2 Film d'argent

Il conviendra de décrire dans les prochains paragraphes les méthodes de dépôt de couches d'argent et leurs caractérisations. Nous souhaitons déterminer ainsi la meilleure méthode permettant d'obtenir des surfaces d'argent d'épaisseur nanométrique pour lesquelles le plasmon se propage sur la plus grande distance possible.

2.2.1 Substrat

Les échantillons étudiés en microscopie par modes de fuite sont fabriqués sur un substrat d'indice optique et d'épaisseur précis pour produire des mesures fiables.

Les substrats sont des lamelles couvre-objet de verre borosilicaté D263TM de la marque Marienfeld. L'indice optique du substrat doit être le plus proche possible de l'indice optique de l'huile à immersion ($n_h = 1.515$). L'indice optique du substrat utilisé est $n_e = 1.5255$ à 546.1 nm . Aussi, l'épaisseur de la lamelle est très importante puisque la distance de travail de notre objectif à immersion est ajustable entre 130 et $190 \mu\text{m}$. Nos lamelles ont une épaisseur vérifiée de $170 \pm 5 \mu\text{m}$.

Les substrats sont nettoyés selon le protocole suivant avant toutes autres étapes d'élaboration :

- Nettoyage à l'acétone par frottement avec papier optique pour retirer les impuretés et traces de corps gras.
- Tirage optique à l'éthanol avec un papier optique pour retirer les poussières ou tous éléments polluants. Le tirage consiste à parcourir la lamelle avec un papier optique imbibé d'une goutte d'éthanol. Le tirage est fait lentement pour laisser le temps à l'éthanol de s'évaporer juste après le passage du papier. Cette étape laisse une surface nette et dépourvue de poussière.

2.2.2 Techniques de dépôt de film d'argent

Le métal est la partie principale d'un système plasmonique. Dans notre étude, la « qualité » de la structure plasmonique réside dans sa capacité à permettre au plasmon de surface de se propager sur de grandes distances. Pour réaliser cela, un effort important a été porté au dépôt de films nanométriques d'argent par plusieurs méthodes ; nous décrirons ici deux méthodes : l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique.

Evaporation thermique

Le principe de dépôt consiste à chauffer un creuset rempli de métal jusqu'à atteindre sa température d'évaporation. Au-delà de cette température, le métal commence à s'élever dans le bâti d'évaporation sous vide. En raison du vide, les particules d'argent ont des trajectoires balistiques. Les substrats sont placés au-dessus de la colonne d'évaporation. Un schéma du bâti d'évaporation est présenté en Figure 2-14.

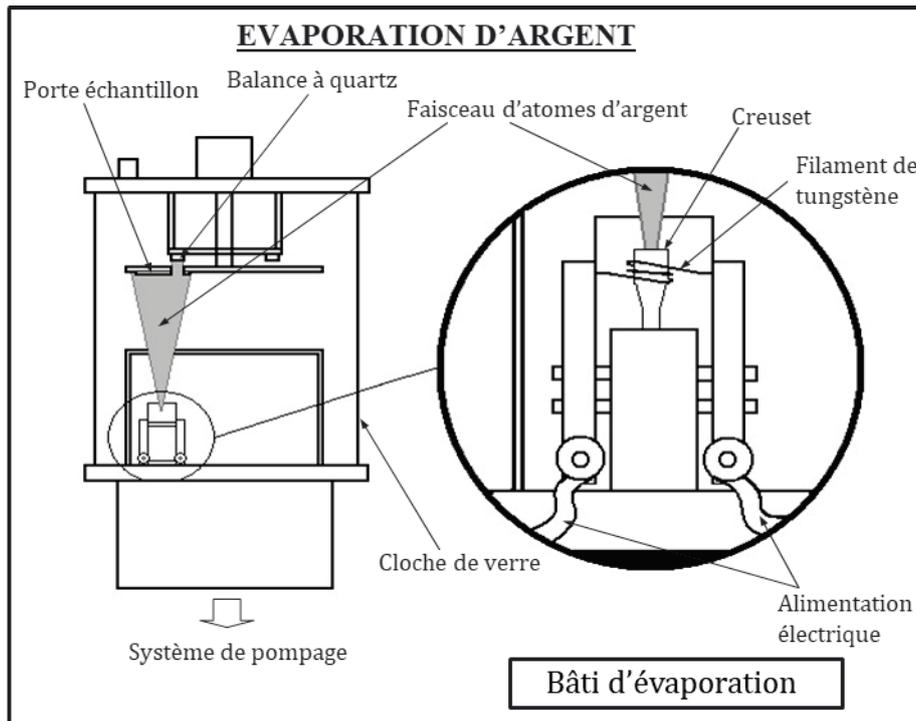


Figure 2-14 : Représentation du bâti d'évaporation utilisé pour déposer des couches nanométriques d'argent sur des substrats de verre.

Le système d'évaporation thermique de l'argent est le suivant.

Pour assurer une qualité optimale du dépôt d'argent, un vide secondaire est établi dans l'enceinte. La pression à l'intérieur de la chambre d'évaporation se situe autour de 10^{-7} mbar.

Un creuset, rempli de petits morceaux de fil d'argent, est entouré par un fil de tungstène relié à un générateur de courant électrique. Une tension électrique de 1000V est appliquée aux bornes du générateur au cours du processus d'évaporation et un courant de l'ordre de la dizaine de milliampère est injecté dans le circuit. Sous l'effet de la différence de potentiel entre le creuset et le fil, les électrons sont arrachés du fil et bombardent le creuset, entraînant un échauffement de celui-ci et la fusion de l'argent. Lorsque l'argent s'évapore, les atomes s'élèvent dans le bâti et viennent se poser sur le substrat de verre. Le porte échantillon comporte une ouverture donnant sur une microbalance à quartz qui permet de contrôler l'épaisseur d'argent déposée. Le cristal de quartz dans la microbalance vibre à une fréquence donnée. Lorsque l'argent s'accumule sur celui-ci, la fréquence de vibration est modifiée. Cette modification de la fréquence permet, via la densité et l'impédance acoustique du matériau considéré, de mesurer l'épaisseur déposée. Pour l'argent, notre dispositif permet des taux de dépôts allant de 0.1

à $10 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. La possibilité d'un taux de dépôt aussi rapide que $10 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ n'est cependant pas recommandé car pouvant causer le débordement de l'argent hors du creuset. Pour cette raison, nous n'avons jamais travaillé au-delà de $1.5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. La procédure de dépôt des films d'argent se déroule en deux temps : le dégazage et le dépôt.

Le dégazage consiste à échauffer le creuset lentement et progressivement jusqu'à atteindre une évaporation légère de l'argent. Le chauffage permet de libérer les impuretés qui pourraient s'être incrustées sur les différents éléments du bâti lors de l'ouverture de celui-ci mais également l'oxyde natif à la surface des morceaux d'argent. Le chauffage est ensuite stoppé et un vide de 10^{-7} mbar est rétabli.

Pour la phase de dépôt, l'argent est encore une fois amené à évaporation à un taux de dépôt de $1 \pm 0.2 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. A ce point, les échantillons sont positionnés pour le dépôt et retirés lorsque l'épaisseur souhaitée est déposée.

Les échantillons sont gardés sous vide avant et après dépôt d'argent pour éviter au maximum toute pollution et prévenir l'oxydation de l'argent.

La pulvérisation cathodique

Une autre méthode de dépôt d'argent a été portée au test : la pulvérisation cathodique. Les échantillons réalisés par cette méthode ont été rendus possibles avec l'aide d'Agnès Piednoir et François Bessueille.

Les échantillons sont placés dans une chambre à vide sous quelques mTorr, faisant face à une cible cylindrique d'argent (environ 0.5 cm de hauteur et 5 cm de diamètre). Une différence de potentiel est appliquée entre la cible et les échantillons et un flux d'argon est introduit dans la cellule. Sous l'effet du champ électrique, l'argon s'ionise et crée un plasma. Les électrons arrachés aux atomes d'argon sont accélérés en direction de la cible par le fort champ électrique. Les électrons acquièrent une grande énergie cinétique, impactent et érodent la cible. Des particules d'argent éjectées par le plasma sont projetées sur l'échantillon. De la même façon que pour l'évaporation thermique, le taux et l'épaisseur de dépôt sont contrôlés par microbalance à cristal de quartz.

2.2.3 Caractérisation des films d'argent

L'épaisseur

Nos films d'argent ont une épaisseur contrôlée précisément par microbalance à quartz dans les différentes méthodes de dépôt. Pour confirmer que notre échantillon était bien composé d'une couche de 50 nm d'argent, celle-ci a été déterminée par mesures AFM.

La rugosité

Que ce soit par dépôt thermique ou pulvérisation cathodique, l'argent s'organise en petits « grains » de matière. Ces grains d'argent s'organisent de façon plus ou moins ordonnée au fur et à mesure du dépôt. De cet arrangement résulte une couche continue d'argent. Dans le plan de l'échantillon, des grains de taille de quelques dizaines de nanomètres recouvrent la surface, alors qu'une rugosité de surface de l'ordre de 1.3 nm est constatée par mesures AFM (Figure 2-15).

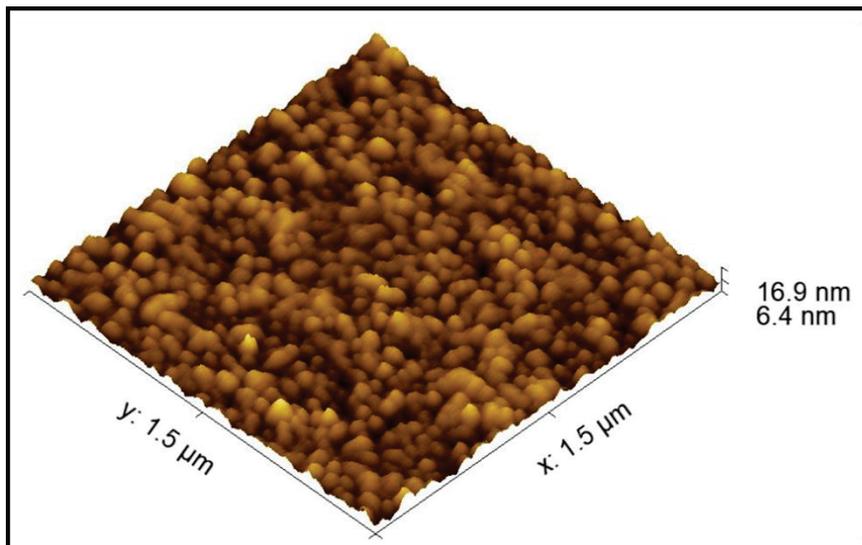


Figure 2-15 : Image AFM de la surface d'un film d'argent de 50 nm déposé par évaporation thermique à un taux de $1.0 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$ à une pression de 10^{-7} mbar.

La rugosité joue un rôle sur le couplage [63] et la propagation du plasmon [64]. En effet, la rugosité d'une couche métallique revient à amplifier les pertes.

Notre critère de qualité pour nos surfaces plasmoniques reste leur capacité à propager les plasmons sur de grandes distances. Il s'agira donc de déterminer la meilleure méthode de dépôt pour nos couches.

Comparaison des dépôts par évaporation et pulvérisation

Nous comparons dans ce paragraphe les longueurs de propagation de plasmons pour des surfaces d'argent réalisées par évaporation thermique et par pulvérisation cathodique. Ces deux méthodes sont portées aux tests de propagation.

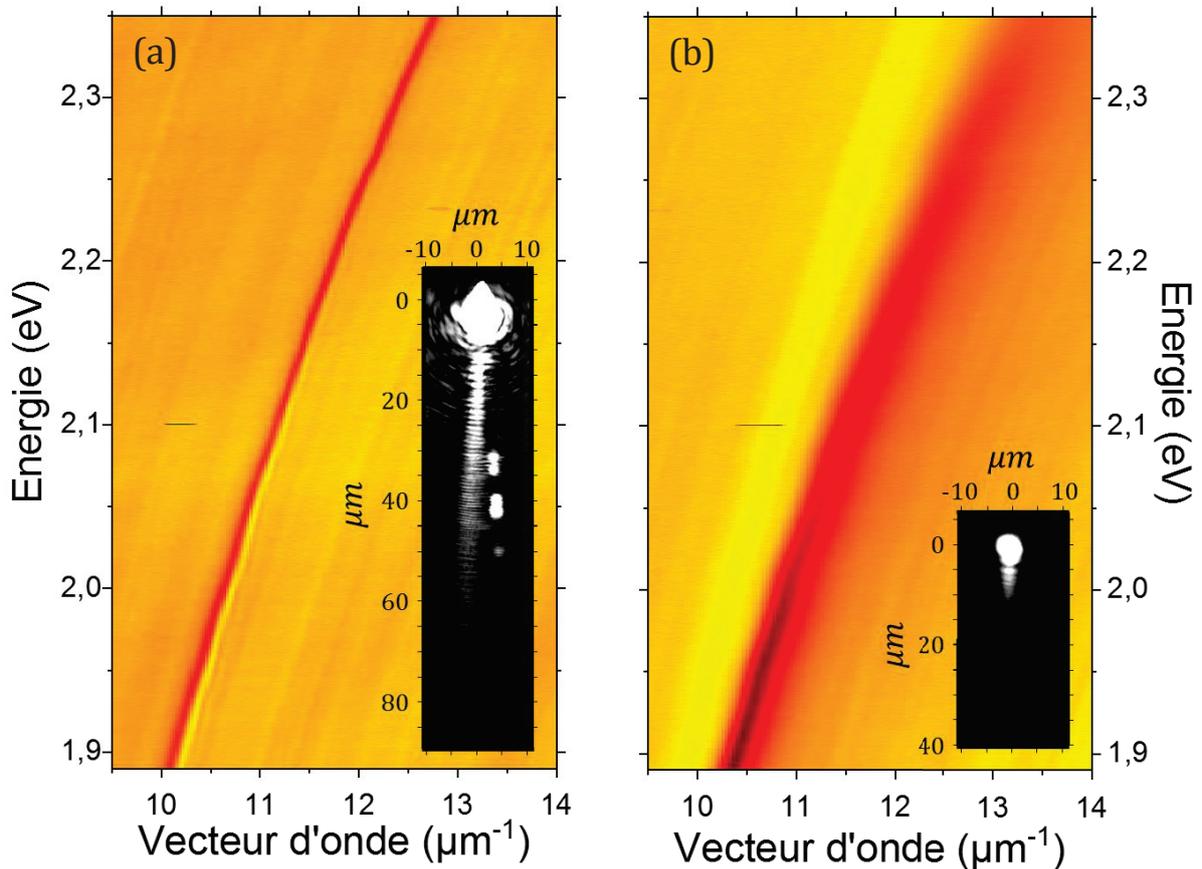


Figure 2-16 : Relations de dispersion de plasmon de surface pour des couches de 50 nm d'épaisseur déposée par (a) évaporation thermique et (b) pulvérisation cathodique. En insert, les images de la propagation du plasmon correspondant.

Les Figure 2-16 (a) et (b) présentent les relations de dispersion ainsi que les images de propagations pour des couches d'argent réalisées respectivement par évaporation thermique et pulvérisation cathodique.

Dans le cas de l'argent évaporé, la ligne plasmonique est fine et persiste sur tout le spectre mesuré. L'image en insert représente la propagation dans espace direct du plasmon correspondant. Ce plasmon se propage de façon tout à fait correcte au-delà du spot d'excitation sur une distance de l'ordre de 17 μm.

Pour l'argent de pulvérisation cathodique, la ligne plasmon est significativement élargie jusqu'au point que celle-ci disparaisse aux grandes énergies. La propagation en image

directe est sans appel, le plasmon ne se propage que sur une faible distance, environ $3 \mu\text{m}$. Le tableau suivant récapitule les longueurs de propagation des deux surfaces d'argent (évaporée et pulvérisée) par les deux méthodes de calcul (ajustement exponentiel et largeur du mode en vecteur d'onde).

Type de dépôt	Méthode de propagation dans l'espace direct	Méthode de la largeur en vecteur d'onde
Pulvérisation cathodique	$3.09 \mu\text{m}$	$4.09 \mu\text{m}$
Évaporation thermique	$17.44 \mu\text{m}$	$16.30 \mu\text{m}$

Le dépôt par évaporation thermique permet d'atteindre des longueurs de propagation supérieures, c'est pourquoi nous avons travaillé majoritairement avec des films d'argent évaporés thermiquement.

2.3 Elaboration de couches actives

Dans cette partie, nous décrirons dans un premier temps les matériaux utilisés et dans un second temps les techniques qui nous ont permis de réaliser nos échantillons.

2.3.1 Le PDAC comme couche d'accroche

La couche active déposée sur le film d'argent consiste en une couche de matériau émetteur. Cependant, un dépôt homogène et contrôlé de ces matériaux sur l'argent nécessite la présence d'une couche d'accroche, dans notre cas le PDAC.

Il a été constaté qu'une solution aqueuse contenant des J-agrégats en grande concentration ($10^{-3} \text{mol. l}^{-1}$) était difficile à déposer sur une surface d'argent nue. A ces concentrations, des effets d'hydrophobie ont été observés rendant le dépôt difficile voire totalement impossible.

Pour remédier à cela, une monocouche de poly(diallyldiméthylammonium chloride) (masse molaire 100000 – 200000) (PDAC, le monomère est présenté Figure 2-17) est déposée par bain sur les surfaces d'argent. Le PDAC est un polymère optiquement neutre dans les régions spectrales étudiées, et n'a pour unique but que la bonne accroche des couches des J-agrégats sur l'argent. Pour cela, du PDAC (20% massique dans H_2O , Sigma-Aldrich) est dilué à 2% en masse dans de l'eau déionisée. Ensuite la solution est filtrée à l'aide d'un

filtre poreux CME (Cellulose Mixed Ester) hydrophile de pores 0.8 μm pour éviter la présence de micro chaînes polymériques inhomogènes.

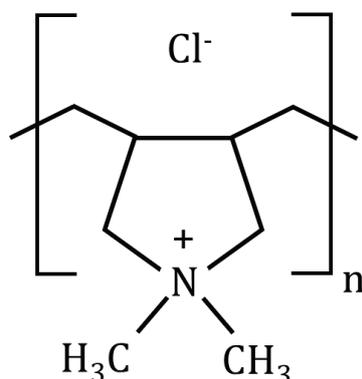


Figure 2-17 : Formule chimique semi-développée du monomère de PDAC.

L'échantillon argenté subit une succession de bains en commençant par un bain de 2 minutes dans la solution de PDAC 2%. S'en suivent deux bains successifs dits de « rinçage » dans de l'eau déionisée. Ces deux derniers ont une durée d'une minute chacun. Les bains de rinçage permettent de retirer le surplus de PDAC sur l'échantillon afin de ne laisser qu'une monocouche de polymère à la surface de l'argent. Enfin les échantillons sont séchés sous flux d'argon. Le processus de bains et de séchage est récapitulé en Figure 2-18.

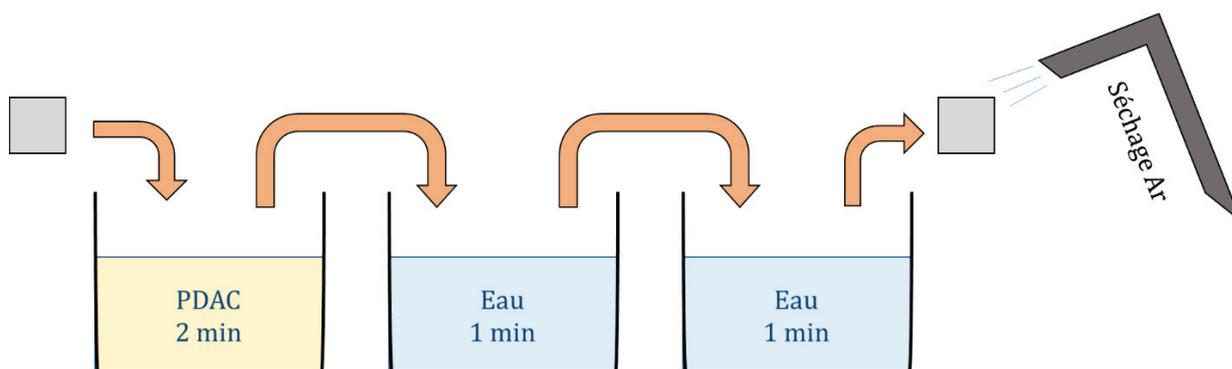


Figure 2-18 : Processus de dépôt de monocouche de PDAC par bains.

Lors des travaux de cette thèse, le PDAC a été intensivement utilisé pour améliorer l'accroche des couches déposées.

2.3.2 Les matériaux actifs

Les matériaux actifs utilisés au cours de ces travaux de recherches sont des J-agrégats et des matériaux photochromiques.

Les J-agrégats ont joué et continuent de jouer un rôle important dans l'étude du couplage fort. Cet attrait du domaine du couplage fort pour ce type de matériau est principalement dû à leur grande force d'oscillateur.

Les matériaux photochromiques ont plus récemment trouvé une place dans le domaine du couplage fort [65]–[68] de par leurs propriétés d'isomérisation réversible.

Le TDBC (S0046)

Le TDBC (5,5',6,6'-tetrachloro-1,1'-diethyl-3,3'-di(4-sulfobutyl) - benzimidazolocarbocyanine) fait partie de la famille des J-agrégats des colorants cyanines. Il est aussi appelé S0046 par son fabricant Few Chemicals. Sa formule chimique semi développée est présentée en Figure 2-19.

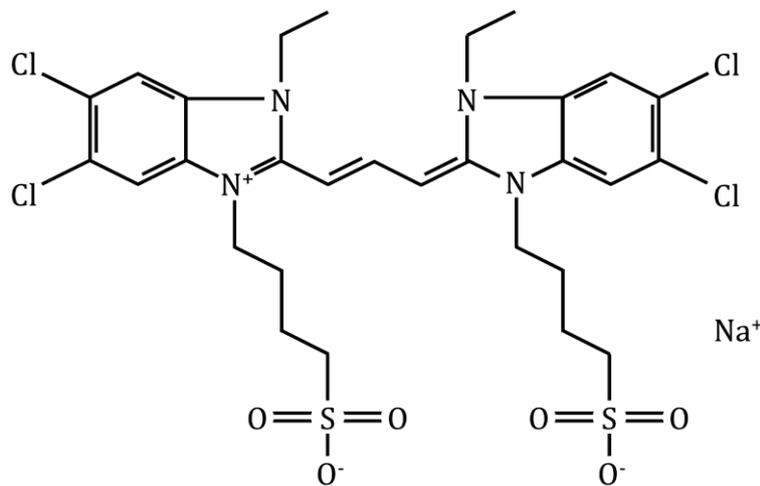


Figure 2-19 : Formule chimique semi-développée du monomère de TDBC ou S0046.

A faible concentration ($10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) en solution aqueuse, le TDBC présente un pic d'absorption large (environ 300 meV) et asymétrique à $\lambda_{abs,mono} = 518 \text{ nm}$ ($E_{abs,mono} = 2.39 \text{ eV}$). En augmentant sensiblement la concentration en TDBC dans la solution aqueuse ($10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$), la J-agrégation a lieu (Cf. Chapitre 1) et le spectre d'absorption est modifié. Le TDBC agrégé possède un pic d'absorption étroit (30 meV , un ordre de grandeur plus fin que le pic d'absorption du monomère) décalé vers les plus grandes longueurs d'onde à $\lambda_{abs,J} = 590 \text{ nm}$ ($E_{abs,J} = 2.10 \text{ eV}$). Après agrégation, le pic d'absorption du monomère n'apparaît que faiblement. (Figure 2-20)

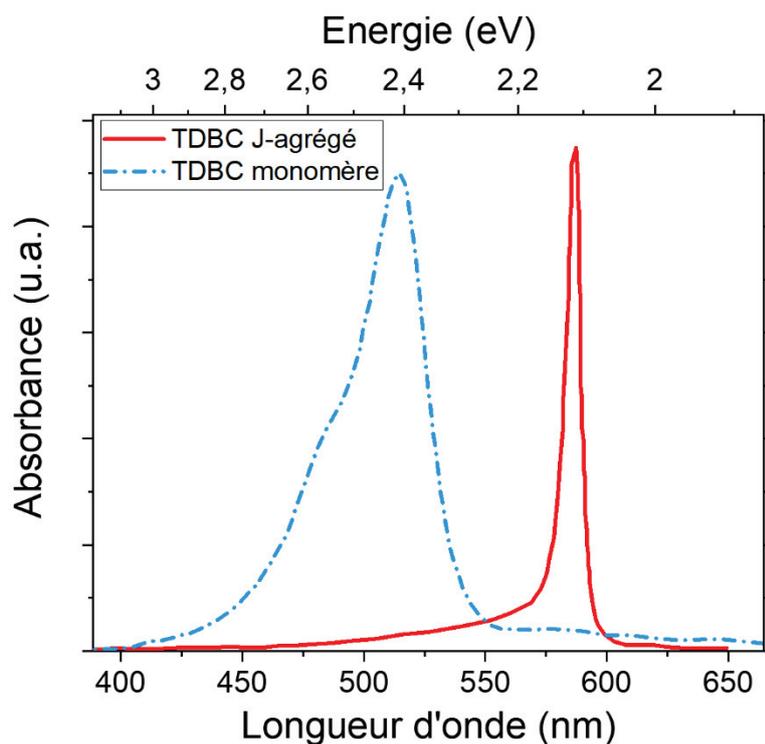


Figure 2-20 : Spectres d'absorption du monomère (traits pointillés) et du J-agrégat (trait plein) du TDBC.

Dans les J-agrégats, les phénomènes de vibrations sont relativement faibles, le Stokes shift est donc faible (quelques nanomètres) ; le pic d'absorption et le pic d'émission sont en conséquence très proches (Figure 2-21).

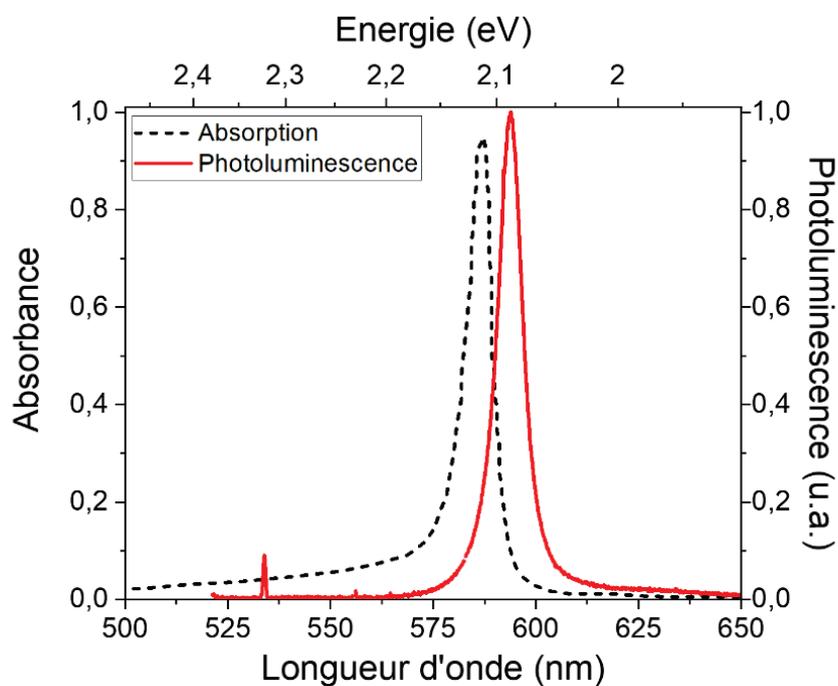


Figure 2-21 : Spectres d'absorption (traits pointillés) et d'émission (trait plein) du TDBC.

Le S2275

Très semblable au TDBC, le S2275 de Few Chemicals de son nom chimique, 5-Chloro-2-[3-[5-chloro-3-(4-sulfobutyl) -3H-benzothiazol-2-ylidene] -propenyl] -3-(4-sulfobutyl) -benzothiazol-3-ium hydroxide (Figure 2-22) a été utilisé dans le cadre de nos travaux sur le couplage fort avec le mode Plasmon Long Range (Chapitre 3). En concentration élevée, celui-ci adopte une formation de J-agrégat, avec un pic d'absorption à $\lambda_{abs,J} = 650 \text{ nm}$ ($E_{abs,J} = 1.91 \text{ eV}$), la largeur à mi-hauteur pour ce pic d'absorption est d'environ 41 meV (Figure 2-23)

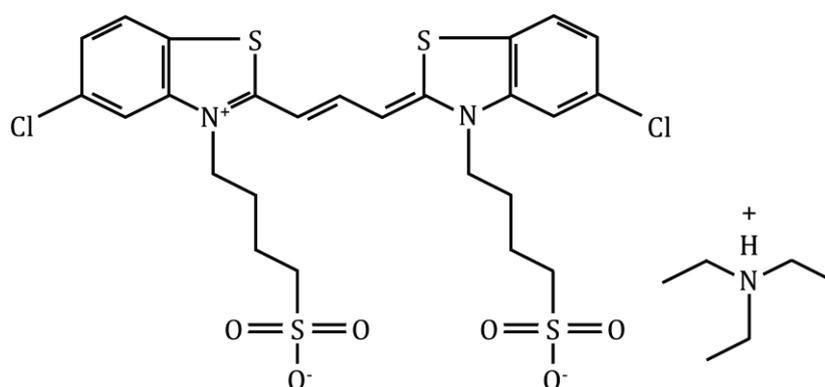


Figure 2-22 : Formule chimique semi-développée du monomère du S2275.

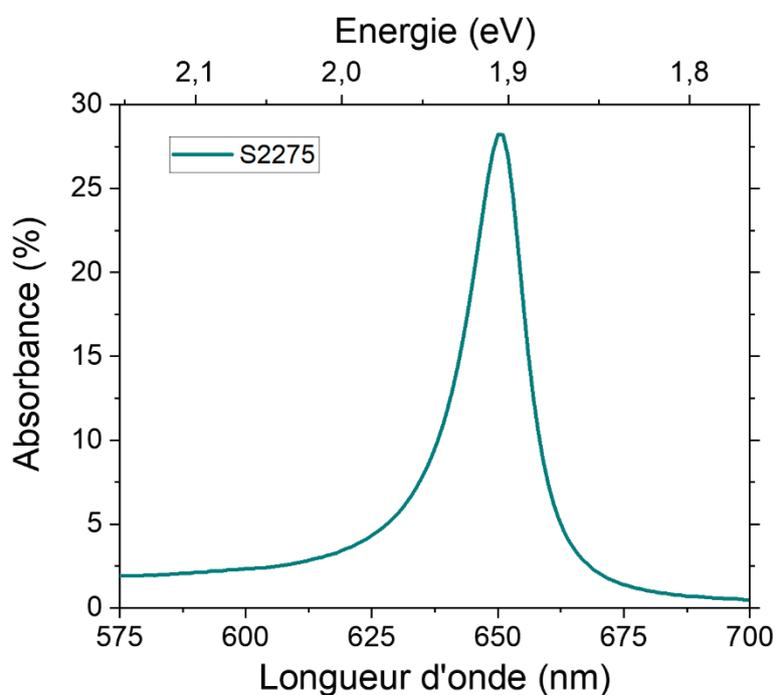


Figure 2-23 : Spectre d'absorption du J-agrégat du S2275.

Dans le cadre des travaux de cette thèse, nous avons fait le choix d'étudier d'autres types de matériaux actifs pour apporter de nouveaux attributs à nos systèmes couplés. Nous avons utilisé des matériaux photochromiques.

Les matériaux photochromiques

Au cours du 19^{ème} siècle, Fritsche observe, pour la première fois, le changement de couleur d'un matériau sous l'effet de l'irradiation de la lumière solaire. Il décrit la décoloration d'une solution de tétracène (initialement orangé) lorsque celle-ci est frappée par la lumière solaire. Une fois placée dans l'obscurité, la solution décolorée retrouve sa couleur orangée. Ce n'est qu'au milieu du 20^{ème} siècle que le terme de photochromisme apparaît. Il est construit à partir des mots grec phos (lumière) et chroma (couleur). Le matériau photochromique change de couleur sous l'action de la lumière. Plus précisément, le photochromisme désigne la transformation chimique photo-induite et réversible d'une molécule. La molécule dans sa forme A absorbe la lumière à une énergie donnée et s'isomérisé en une espèce B ayant un spectre d'absorption différent de son isomère A. L'isomère B peut se retransformer en A soit en absorbant de la lumière dans sa bande d'absorption ou par action thermique.

Le matériau photochromique utilisé dans notre étude 1',3'-Dihydro-1',3',3'-triméthyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole], fait partie de la famille des spiroopyrans. La formule chimique semi développée de la molécule utilisée est présentée en Figure 2-24.

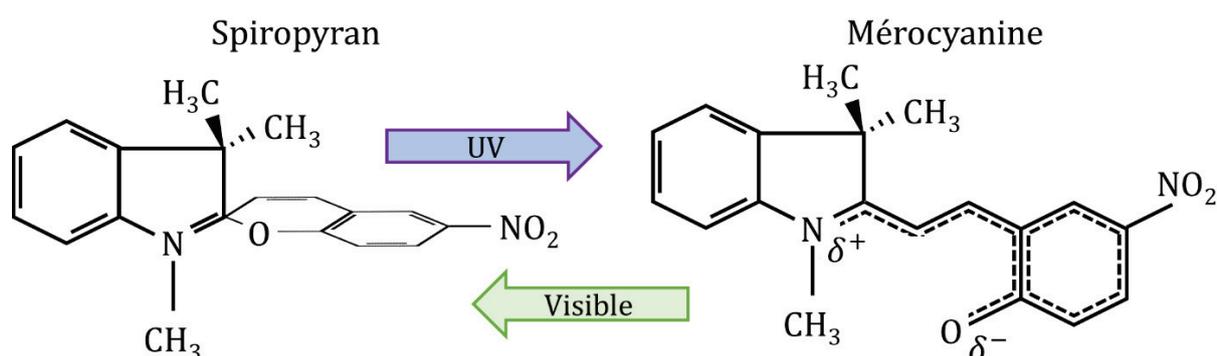


Figure 2-24 : Formule chimique semi-développée du spiroopyran et du mérocyanine.

Sous l'action d'une radiation ultra-violette (UV), une liaison carbone oxygène de la molécule spiroopyran s'ouvre, engendrant la forme mérocyanine de la molécule. La photoisomérisation modifie radicalement le spectre d'absorption du composant. La forme

spiropyran absorbe la lumière dans l'UV (autour de 345 nm) mais pas du tout dans le visible. Après irradiation UV, un pic d'absorption très large (environ 480 *meV* de largeur à mi-hauteur) apparaît entre 475 nm et 675 nm. (Figure 2-25)

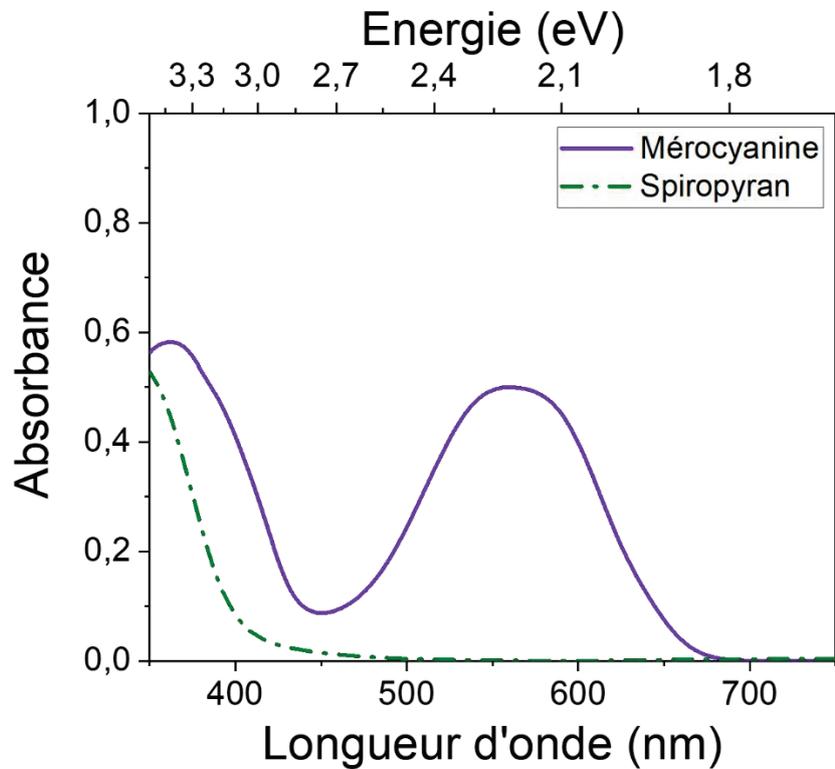


Figure 2-25 : Spectres d'absorption du matériau photochromique dans sa forme spiropyran (trait point-tiret) et dans sa forme mérocyanine (trait plein).

Il existe deux processus pour effectuer la transformation inverse de la forme mérocyanine vers spiropyran. Le premier par absorption de lumière visible dans sa bande d'absorption ou alors, par évolution temporelle catalysée par la température ; donc inévitablement le système ne peut rester de façon permanente sous sa forme mérocyanine [69].

Macroscopiquement, le changement de conformation de la molécule est clairement identifiable. Déposée en couche, la forme spiropyran est transparente alors que la forme mérocyanine présente une couleur violette comme le montre la Figure 2-26.

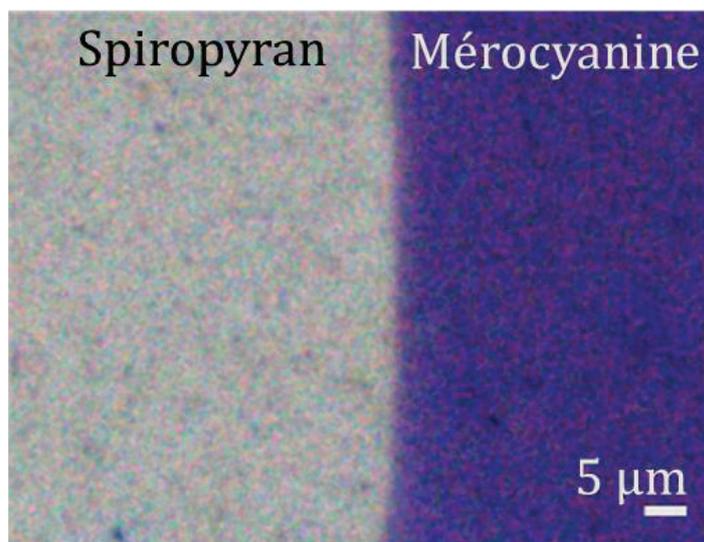


Figure 2-26 : Image d'une couche de matériau photochromique déposé sur argent. Le matériau photochromique est dans sa forme spiropyran à gauche et mérocyanine à droite.

On peut remarquer que la séparation entre les deux zones est franche aux échelles considérées : les effets de diffusion lors de l'irradiation UV sont faibles. Ce genre de matériau semble donc être un bon candidat pour étudier des effets de structuration tels que ceux présentés au Chapitre 4.

Néanmoins, les spiropyrans ne sont pas ultimement robustes aux photo-isomérisations et transformations entre spiropyran et mérocyanine. En effet, plusieurs études ont soulevé le fait d'une certaine « fatigue » après quelques isomérisations [66], [67].

L'utilisation et l'étude de matériaux photochromiques rencontrent un grand intérêt pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la possibilité de modifier les propriétés optiques d'un objet (couleur, transparence, etc...) intéresse les industriels et des applications sont déjà sur le marché notamment dans le domaine de la lunetterie. Les verres des lunettes se teintent suite à l'absorption des UV de la lumière solaire et donc absorbent une partie de la lumière visible, ce qui réduit l'éblouissement.

Ensuite, les matériaux photochromiques ont une capacité de photo-isomérisation très rapide (de l'ordre de la picoseconde) [70] ce qui fait d'eux des bons candidats pour les utiliser comme interrupteurs optiques, ou pour stocker de l'information. Le contrôle de ces matériaux par la lumière est aussi très intéressant dans le sens où il est précis et non destructif.

2.3.3 Le dépôt par induction centrifuge (spin coating)

Le spin coating est une technique rapide, fiable et efficace pour le dépôt de couches nanométriques homogènes de matériaux dispersés en solution. Le principe repose sur l'étalement uniforme d'une goutte de solution par effet centrifuge.

Le principe de dépôt par spin coating est schématisé en Figure 2-27 et suit les étapes suivantes :

- L'échantillon est placé (face recevant le dépôt vers le haut) sur un piédestal rotatif. Ce support est relié à une pompe, qui aspire et maintient l'échantillon durant le dépôt.
- Une goutte de solution est déposée au centre de l'échantillon
- L'accélération rotative étale la goutte radialement vers les bords. L'excès de liquide est expulsé hors de l'échantillon.
- Lorsque la vitesse de rotation maximale est atteinte, elle est maintenue pendant une minute. La couche s'affine et se stabilise.
- La couche sèche et s'affine encore sous l'effet de l'évaporation du solvant.

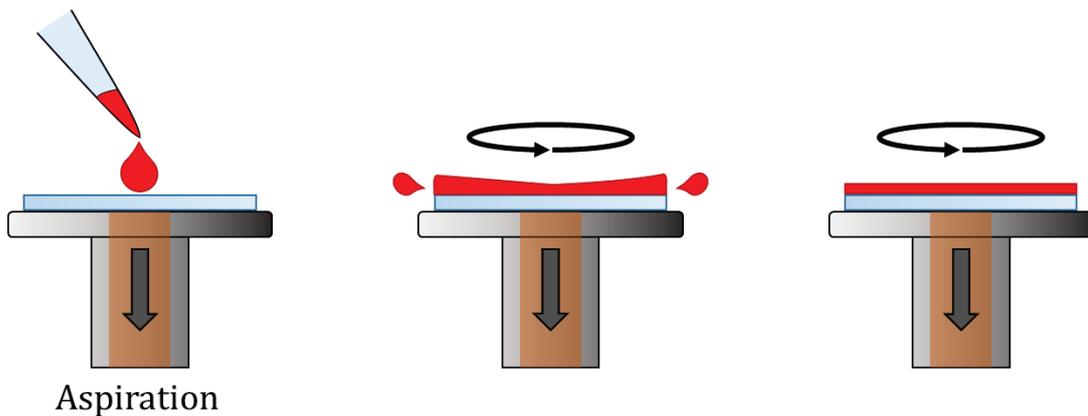


Figure 2-27 : Processus de dépôt de couches de matériau par spin coating.

L'épaisseur de la couche déposée dépend de la concentration de matériau en solution (polymères, émetteurs, etc...) mais aussi de l'accélération et de la vitesse de rotation, deux paramètres contrôlables sur la machine.

Les matériaux et les épaisseurs déposés pour les différents projets de cette thèse sont divers et variés, ils seront donc explicités dans les chapitres correspondants.

2.3.4 Structuration spatiale de couches actives

Le couplage fort a, dans sa majorité, été étudié en milieu continu, c'est-à-dire que les matériaux actifs sont amenés dans le champ d'un mode électromagnétique sans attention particulière. Avec l'idée de transfert d'énergie en couplage fort, la donne a changé. Des travaux ont étudié le transfert d'énergie entre deux entités physiquement séparées ou non en cavité [26]–[29], il s'agit donc de structures d'empilements réalisables par spin coating.

Dans le cas du plasmon de surface, il existe deux directions dans lesquels le transfert d'excitation pourrait potentiellement se produire : perpendiculairement à la surface (le plasmon peut coupler de façon cohérente des émetteurs présents dans son évanescente verticale (voir Chapitre 5), mais aussi dans le plan de la surface d'argent (voir Chapitre 4).

L'exploitation du couplage fort pour réaliser du transfert d'énergie dans le plan de la surface d'argent implique l'aptitude à déposer des matériaux actifs structurés et espacés de quelques micromètres sur un film d'argent avec une précision de quelques dizaines de nanomètres. Plusieurs méthodes peuvent être envisagées, l'une d'elles est appelée dépôt par micro tamponnage. Le colorant est déposé sur un moule négatif de la structure souhaitée, puis par pression du moule sur la surface d'argent, le motif se transfère. Cependant face au manque de reproductibilité de cette méthode, un autre procédé a été envisagé. Cette nouvelle méthode s'appuie sur la modification chimique de molécules sous irradiation laser, inspiré par la photolithographie UV.

Dans la suite des travaux exposés dans cette thèse, il est entendu que la structuration consiste à produire un motif sur la couche de matériaux actifs. Les motifs sont dessinés dans des couches actives déposées sur un film d'argent par photoblanchiment ou photoisomérisation.

Le photoblanchiment du TDBC

Le photoblanchiment ou photobleaching est un phénomène correspondant à la perte de fluorescence d'une molécule sous une excitation lumineuse intense. En effet, l'illumination intense sature l'état singulet de la molécule : les électrons ont donc une probabilité plus grande de passer dans l'état triplet qui a une durée de vie relativement longue. Cette stagnation dans l'état triplet favorise l'interaction avec l'oxygène

atmosphérique et détruit la fluorescence de la molécule de façon irréversible [71]. Ainsi après une illumination intense et prolongée de nos matériaux actifs, ces derniers sont dépossédés de leur bande d'absorption et d'émission. Un spectre d'absorption du TDBC avant et après photoblanchiment est présenté en Figure 2-28.

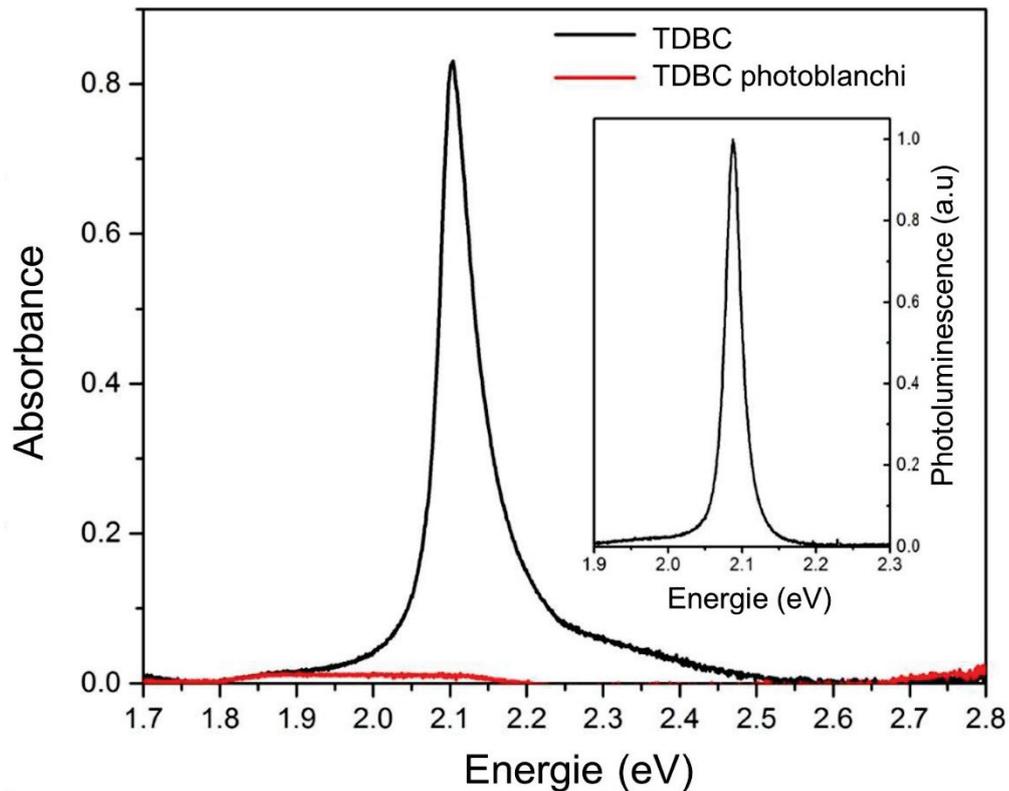


Figure 2-28 : Spectres d'absorption du TDBC dans sa forme active et dans sa forme photoblanchie. En insert, spectre de photoluminescence du TDBC dans sa forme active. Dans sa forme photoblanchie, le TDBC ne présente pas de photoluminescence.

Sur ces spectres, on note les pics d'absorption et d'émission du TDBC autour de 2.1 eV lorsque le TDBC n'est pas insolé. Après photoblanchiment, l'absorption et l'émission sont nulles sur la plage spectrale considérée. Le TDBC photoblanchi est un matériau optiquement neutre présentant le même indice optique dans le spectre visible que le TDBC non blanchi à l'exception du pic d'absorption (force d'oscillateur $f = 0$ dans le modèle de Lorentz Chapitre 1).

Structurer optiquement une couche active

Tout l'intérêt de notre étude a été de pouvoir imprimer un motif souhaité sur notre couche d'émetteurs de manière contrôlée à l'échelle du micromètre. A cette échelle (limite basse micro et limite haute nano), il n'existe pas, à notre connaissance, de montage clé en main pour réaliser des structurations précises au micromètre. Ainsi un montage optique pour

réaliser le photoblanchiment de couche d'émetteurs a été construit ; ce montage est présenté en Figure 2-29.

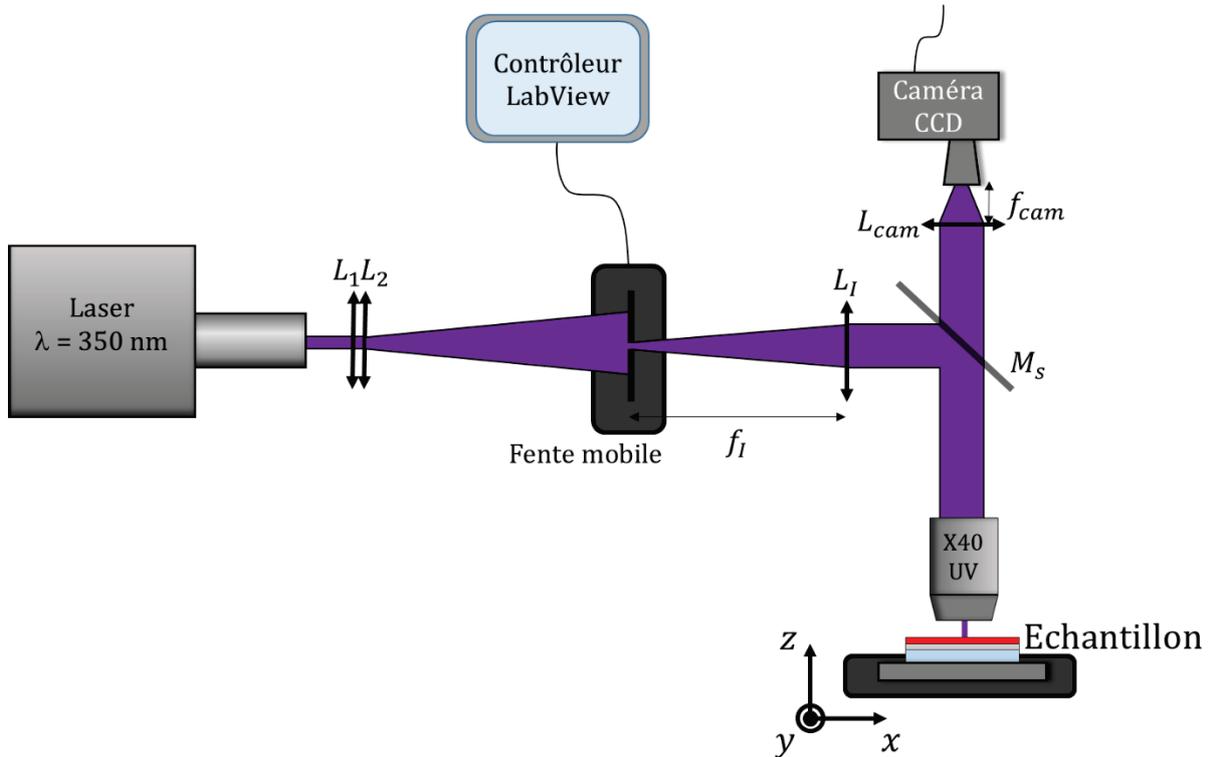


Figure 2-29 : Schéma du montage optique d'illumination UV pour le photoblanchiment du TDBC et l'isomérisation de matériau photochromique.

L'échantillon est monté sur une plateforme microcontrôleur ajustable latéralement dans le plan (x, y) pour choisir la zone illuminée, et en profondeur (axe z) pour faire la mise au point sur la surface.

Un faisceau laser UV ($\lambda = 350 \text{ nm}$) issu d'un laser à solide est élargi par deux lentilles successives de courte distance focale. Sur son chemin, le faisceau est dévié par un miroir semi transparent M_s dans un objectif de microscope x40. Ce dernier focalise le faisceau sur la couche à insoler sur une surface de $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. Pour repérer la zone à insoler, une lampe blanche éclaire la surface qui est imagée par une caméra CCD au travers du miroir semi transparent M_s . En raison d'effets d'achromatisme, la mise au point réalisée avec une lampe blanche sur la surface ne correspond pas à la mise au point faite avec un laser UV. C'est pourquoi, la mise au point pour l'insolation s'effectue directement avec le laser UV. Pour éviter des phénomènes d'absorption dans les optiques, ceux utilisés sont spécialement adaptés à l'UV et particulièrement l'objectif de microscope (LMU-40X-NUV de Thorlabs).

Pour réaliser des motifs de taille contrôlée, une partie du faisceau est interceptée par une fente micrométrique ajustable. La fente peut être translatée dans la direction perpendiculaire au faisceau laser à l'aide d'un microcontrôleur latéral contrôlé par un programme LabView réalisé pour les besoins de ces expériences. Cette fente est placée à la distance focale d'une lentille L_1 , cette dernière permet d'imager la fente sur la surface de l'échantillon avec un grandissement théorique de 40 ($f_{objectif} = 5 \text{ mm}$, $f_l = 200 \text{ mm}$). Ce grandissement permet de réaliser une image rétrécie de la fente sur la surface.

La taille de l'ouverture de la fente n'étant pas précise pour des tailles inférieures à la dizaine de micromètres, le montage optique (de par son grandissement) permet de compenser cette faiblesse pour réaliser des structurations spatiales très bien définies à l'échelle du micromètre.

Dans notre configuration, une translation latérale de la fente de 36.7 micromètres dans le plan intermédiaire engendre un déplacement de l'image de la fente de 1 micromètre sur la surface. Nous avons donc un grandissement expérimental de 36.7 en bon accord avec le grandissement théorique. Cela nous confère une bonne liberté de translation pour réaliser des structurations de tailles inférieures au micromètre puisqu'en théorie le logiciel de contrôle de la translation de la fente peut réaliser des pas de translation de 29.3 nanomètres.

Avec ce montage optique, nous parvenons à réaliser des lignes de $1 \mu\text{m}$ de largeur parfaitement définies et espacées de $1 \mu\text{m}$ (Figure 2-30 (a)). Les lignes claires sont des lignes de TDBC photoblanchi et les lignes foncées sont des lignes de TDBC actif. L'image en Figure 2-30 (b) présente un réseau composé de lignes annihilées de $2.5 \mu\text{m}$ de large et des lignes de TDBC actif de $2.5 \mu\text{m}$.

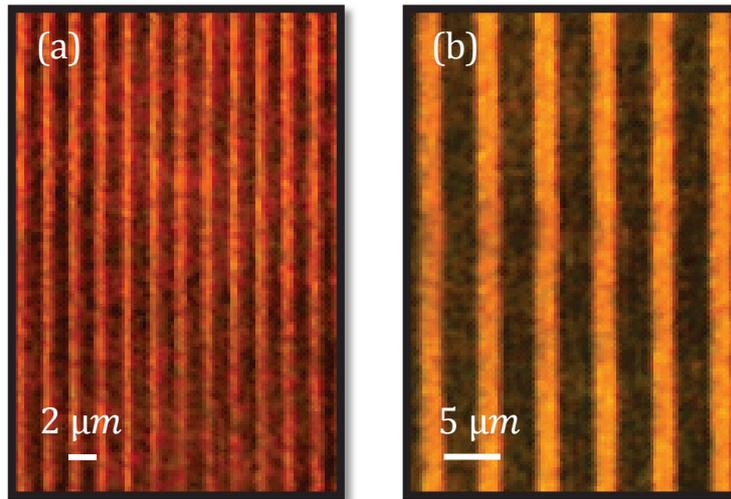


Figure 2-30 : Images de lignes de TDBC photoblanchies. Les lignes claires sont photoblanchies alors que les lignes sombres sont actives. (a) Chaque ligne (photoblanchie ou active) a une largeur de $1 \mu\text{m}$. (b) chaque ligne (photoblanchie ou active) a une largeur de $2.5 \mu\text{m}$.

Des structures de plus grandes tailles sont bien sûr réalisables et seront discutées dans le Chapitre 4.

Une trop grande intensité laser pouvait dégrader structurellement la couche, par exemple en formant des trous dans celle-ci. Dans un cas moins extrême, la couche peut rester intacte structurellement parlant mais être optiquement défavorablement dégradée, au point que le plasmon de surface ne se propage pas ou peu au contact de cette surface. Ainsi, le temps d'exposition et la puissance du faisceau ont été étudiés pour obtenir un photoblanchiment qui ne dégrade ni la structure ni les qualités optiques de la couche. Notre but étant d'ôter uniquement la force d'oscillateur du TDBC, c'est-à-dire sa capacité à absorber la lumière à 2.1 eV , la puissance d'exposition doit être contrôlée précisément. Ainsi plusieurs densités optiques modulables sont placées le long du trajet optique. Finalement, les conditions optimales d'irradiation sont les suivantes : un temps d'exposition de l'échantillon au faisceau de 5 minutes par motif photoblanchi et une puissance de 5.5 W/cm^2 .

Enfin, l'illumination UV prolongée n'altère pas la couche d'argent qui supporte le plasmon de surface. Plusieurs expériences de contrôle ont été menées pour s'en assurer.

Activation du photochromique

Le matériau spiropyran photochromique décrit au paragraphe « Les matériaux photochromiques » absorbe la lumière UV à $\lambda_{abs} = 345 \text{ nm}$ pour induire une

isomérisation qui modifie son activité optique. Le montage décrit dans les paragraphes précédents a été utilisé pour photo-transformer les couches fines de matériaux spiropyran en mérocyanine.

Bien que le processus de photo-activation de matériau photochromique soit différent de celui du photoblanchiment du TDBC, le montage optique utilisé est inchangé pour la réalisation des deux processus. La grande différence résulte dans la puissance du faisceau laser et le temps d'exposition. Encore une fois, une surexposition ou une trop grande puissance peut engendrer une dégradation physico-chimique de la couche. Il s'agit donc de trouver la juste balance entre temps et puissance nécessaires pour convertir de façon efficace les spiropyrans en mérocyanines. Nos investigations nous ont menés à utiliser une puissance de 7.5 mW/cm^2 pendant 2 minutes par motif.

2.4 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été consacré aux techniques expérimentales qui entourent les travaux de cette thèse. Il résume les travaux d'élaborations et de caractérisations importants qui ont été menés pour engendrer, observer et analyser les phénomènes qui vont être introduit dans la suite de ce manuscrit.

Les techniques décrites dans cette partie offrent de nouvelles latitudes pour l'étude du couplage fort entre le mode plasmon de surface et des matériaux actifs. Le plasmon de surface, de par sa configuration d'existence à l'interface d'une couche argent/matériau actif, permet de grandes libertés en ce qui concerne la structuration des matériaux : la couche active étant facilement accessible par le dessus de l'échantillon. Nous avons mis à profit nos capacités de structuration des matériaux actifs pour démontrer de nouveaux phénomènes concernant le couplage de matériaux au mode plasmon de surface.

Le chapitre suivant porte sur l'observation de couplage fort dans nos systèmes et les conséquences de ce couplage sur le système.

Chapitre 3

Couplage Fort et Plasmon Long Range

Le régime de couplage fort lumière/matière bouleverse les propriétés optiques d'un système en modifiant en profondeur ses constituants. Les états initiaux s'hybrident et donnent lieu aux polaritons, quasi particules quantiques composées en proportions diverses des états initiaux. Il s'agira dans une première partie de ce chapitre d'observer expérimentalement et de caractériser le régime de couplage fort entre plasmons de surface et émetteurs.

Au-delà de la modification des états du système, il faut noter la présence d'effets collectifs dans les matériaux fortement couplés par un mode optique. Un effet particulièrement marquant du couplage fort est la cohérence. Hors couplage, des émetteurs sont indépendants et leur émission n'est pas en phase, elle est incohérente (pas de frange d'interférence). Lorsque ces émetteurs sont couplés par un plasmon de surface, l'émission de deux régions d'un même état polaritonique, bien que séparées de plusieurs

Chapitre 3 - Couplage Fort et Plasmon Long Range

micromètres, est en phase [49]. Les effets collectifs vont au-delà de la luminescence des matériaux, ils sont au cœur de nombreuses recherches animant aussi bien chimistes que physiciens. On peut citer rapidement le transfert d'énergie [26]–[29], la modification de la conductivité électrique [25] ou encore la modification du paysage chimique [22] des systèmes en couplage fort. Le couplage de matériaux par un mode optique a un impact sur les propriétés mêmes de ces matériaux.

Une question importante repose sur l'extension spatiale des états polaritoniques et donc la taille du domaine dans lequel les effets collectifs prennent place. Cette distance est limitée par les pertes liées au mode optique et à l'émetteur. Après avoir mesuré, cette longueur de cohérence pour un système plasmon de surface/exciton de J-agrégat, nous proposons d'étendre celle-ci en utilisant le mode plasmon Long Range. Ce dernier est moins sujet aux pertes que le plasmon de surface et donc il se propage sur des distances plus importantes.

Avant toutes choses, débutons ce chapitre en explicitant ce qui est attendu et entendu dans l'observation expérimentale du couplage fort entre un plasmon de surface « classique » et un émetteur.

3.1 Observation du couplage fort

Afin de comprendre, les résultats qui seront présentés tout au long de cette thèse, nous nous proposons de présenter les observations de couplage fort entre plasmons de surface et un matériau émetteur : le TDBC. Cette configuration est étudiée depuis longtemps par l'équipe Matériaux et Nanostructures Photoniques [15] mais permet de présenter le couplage fort sur un système modèle.

Pour mettre en évidence le couplage fort, un film d'argent de 50 nm d'épaisseur est évaporé sur un substrat de verre. Une solution fortement concentrée en TDBC ($8.66 \times 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$) est ensuite déposée par spin coating. L'épaisseur de la couche de TDBC est estimée à 21 nm par simulation par matrices de transfert (voir Chapitre 1). Un dessin schématique de l'échantillon est représenté en Figure 3-1 (c).

L'échantillon est caractérisé par microscopie par modes de fuite (décrit au Chapitre 2). Des relations de dispersion (vecteur d'onde k en abscisses et énergie E en ordonnées) sont acquises aussi bien en situation de réflectométrie que de photoluminescence.

3.1.1 En réflectométrie

Le régime de couplage fort engendre la création de polaritons, particules hybrides plasmon de surface/exciton. Distinguons tout d'abord la relation de dispersion de ces deux entités séparément avant de voir leur couplage.

- Le plasmon seul, présenté ici, est obtenu en irradiant la couche de colorant ce qui élimine l'absorption du TDBC. La relation de dispersion correspondante est présentée en Figure 3-1 (a). Le plasmon de surface se signale par une ligne de pente croissante dans la fenêtre d'observation examinée. On constate que l'énergie E du plasmon change avec le vecteur d'onde k_{SPP} du plasmon : on en déduit que le plasmon est dispersif. De plus, on peut observer que le plasmon de surface est bien défini à toutes les énergies observées car son vecteur d'onde est très supérieur à sa largeur en vecteur d'onde ($k_{SPP} \gg \Delta k$) pour une énergie donnée.
- L'exciton seul provenant de l'émetteur TDBC est observé pour une couche de TDBC déposée sur verre (i.e. sans argent). Sa relation de dispersion est présentée Figure 3-1 (b). Nous observons sur cette figure une ligne sombre horizontale dans la gamme des vecteurs d'onde sondée. L'exciton n'existe qu'à une seule énergie, celle

de l'absorption du colorant ($E_{EXC} = 2.1 eV$ pour le TDBC). Le vecteur d'onde de l'exciton n'est pas défini ($k_{EXC} \ll \Delta k$) : on dit que l'exciton n'est pas dispersif

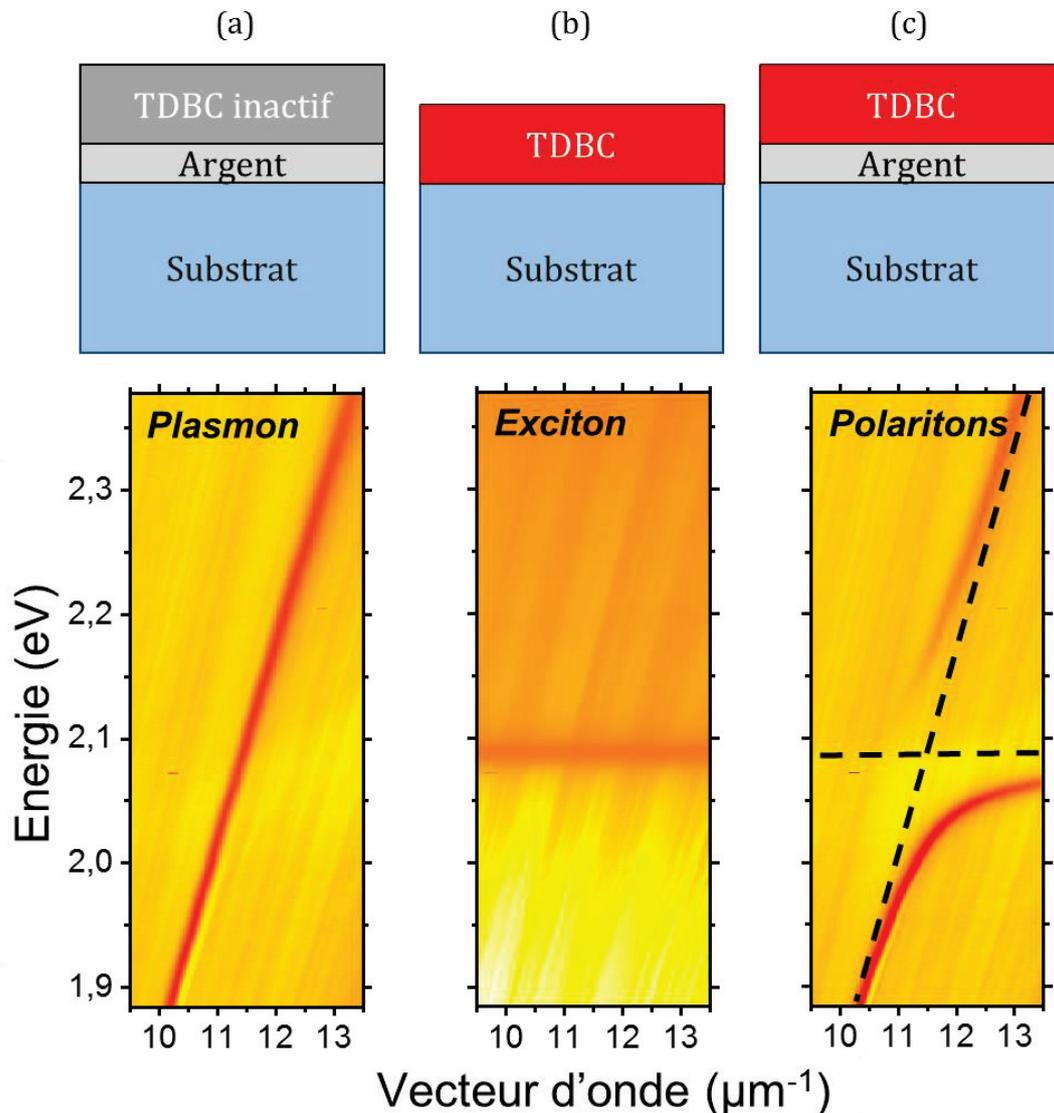


Figure 3-1 : Relations de dispersion en réflectométrie dans les cas : (a) d'un film d'argent recouvert d'une couche inactive de TDBC, (b) d'une couche de TDBC active sur un substrat de verre et (c) d'un film d'argent recouvert d'une couche active de TDBC. Un schéma du système est représenté au-dessus de chaque cas.

- La combinaison de ces deux éléments est représentée pour sa structure et sa relation de dispersion à la Figure 3-1(c). Au lieu de se croiser les lignes plasmonique et excitonique s'écartent l'une de l'autre : on dit qu'elles s'anticroisent. Les dispersions du plasmon seul et de l'exciton seul sont tracées en pointillés pour bien rendre compte de la séparation des deux modes hybrides autour de l'énergie de l'exciton. La relation de dispersion du système fortement couplé n'est donc pas l'addition de ces constituants mais une hybridation dont

résulte deux nouveaux états : les polaritons. Aux énergies les plus grandes, on parle de branche polaritonique haute (*upper polariton (UP)* en anglais), et vers les basses énergies de branche polaritonique basse (*lower polariton (LP)* en anglais). Ces branches sont séparées par le *splitting* de Rabi, véritable signature du régime du couplage fort. Le gap énergétique entre les branches polaritoniques s'appelle l'énergie de Rabi, elle informe sur la force de couplage du système. Ainsi plus l'énergie de Rabi est grande, plus les acteurs du couplage fort sont fortement couplés (Cf. Chapitre 1). L'énergie de Rabi est mesurée à la résonance, c'est-à-dire à l'énergie E telle que $E = E_{SPP} = E_{EXC}$ (points bleus en Figure 3-2 (a)).

Bien qu'expérimentalement les données acquises soient l'angle θ en fonction de la longueur d'onde λ (dispersion en longueur d'onde du plan de Fourier par le spectromètre), notons que l'énergie de Rabi doit être mesurée sur une relation dispersion (k, E) et non (λ, θ) . Il a été montré que la relation de dispersion en angles θ surestime l'énergie de Rabi [72].

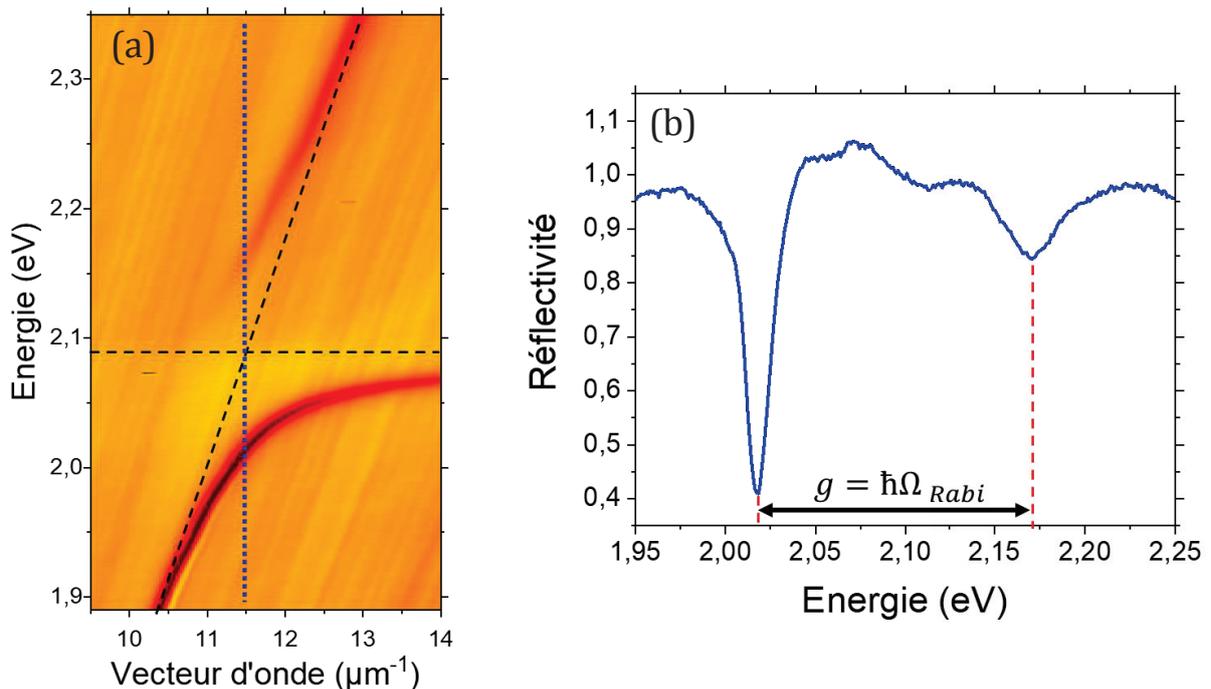


Figure 3-2 : (a) Relation de dispersion en réflectométrie d'un film d'argent recouvert d'une couche active de TDBC. (b) Spectre de réflectométrie dispersé en énergie résultant d'une coupe de la relation de dispersion à un vecteur d'onde k constant à la résonance (points bleus sur (a)). Le splitting de Rabi est déduit en mesurant l'écart énergétique entre les deux pics (polaritons) dans la réflectivité.

Pour valider le régime de couplage fort, il faut comparer l'énergie de Rabi $\hbar\Omega_{Rabi}$ (Figure 3-3 (c)) aux largeurs en énergie de l'exciton γ_{EXC} et du plasmon γ_{SPP} en l'absence de couplage (Figure 3-3 (a) et (b)). Dans le cas présenté, $\gamma_{EXC} = 30 \text{ meV}$, $\gamma_{SPP} = 40 \text{ meV}$ et

$\hbar\Omega_{Rabi} = 150 \text{ meV}$. Le régime de couplage fort est vérifié lorsque $\hbar\Omega_{Rabi} > \frac{\gamma_{EXC} + \gamma_{SPP}}{2}$ [17], ce qui est bien vérifié dans ce cas.

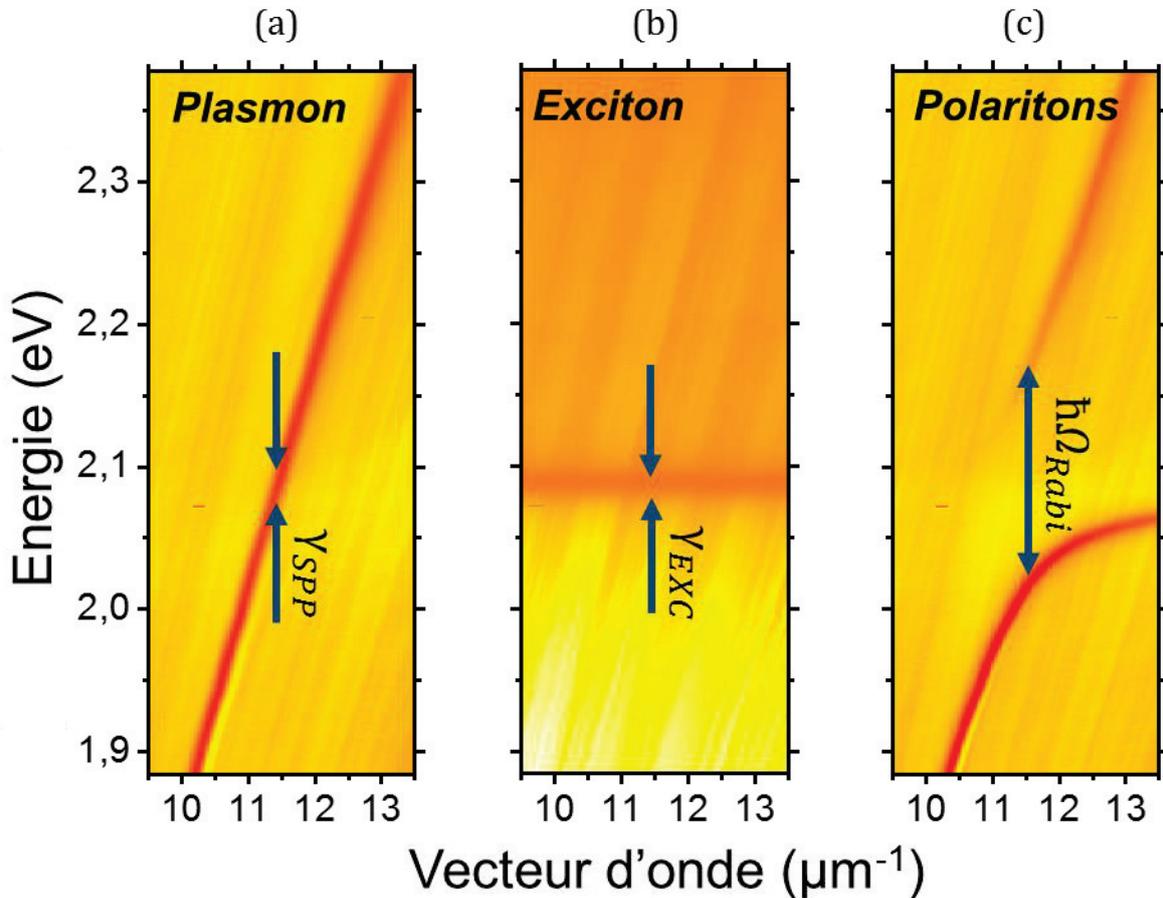


Figure 3-3 : Relations de dispersion en réflectométrie dans les cas : (a) d'un film d'argent recouvert d'une couche inactive de TDBC, (b) d'une couche de TDBC active sur un substrat de verre et (c) d'un film d'argent recouvert d'une couche active de TDBC.

La force de couplage est peut-être caractérisée par la coopérativité du système :

$$C = \frac{(\hbar\Omega_{Rabi})^2}{2\gamma_{SPP}\gamma_{EXC}}$$

Avec γ_{EXC} et γ_{SPP} les largeurs énergétiques de l'exciton et du plasmon à la résonance en l'absence de couplage et $\hbar\Omega_{Rabi}$ l'énergie de Rabi. Dans le cas présenté ci-dessus, la coopérativité calculée est de $C = 9.375$ bien supérieure à 1, validant le régime de couplage fort.

Bien que l'anticroisement entre le plasmon et l'exciton dans la réflectométrie soit une confirmation d'un couplage fort, il est toujours intéressant d'étudier l'émission, i.e. la photoluminescence, du système pour constater le changement des énergies du système par le couplage fort.

3.1.2 En photoluminescence

Un faisceau laser ($\lambda_{laser} = 532 \text{ nm}$) est focalisé sur le dessus de l'échantillon. La lumière émise est filtrée spectralement par un filtre Notch à $\lambda_{Notch} = 533 \text{ nm}$ (pour ôter l'excitation laser) puis est analysée par spectrométrie (comme décrit au Chapitre 2).

En mesurant l'émission du système, les niveaux d'énergie du système sont sondés et sont renseignés dans la relation de dispersion. La Figure 3-4 (a) présente la relation de dispersion en émission des polaritons. Celle-ci reproduit bien la forme de la relation de dispersion obtenue par réflectométrie (Figure 3-1(c)), au détail près que le polariton haute énergie n'est que très peu visible voire pas visible du tout. Cela s'explique par la dynamique des polaritons. En effet, l'état polaritonique haute énergie a un temps de vie court, il se relaxe rapidement dans la branche polaritonique basse ou dans le réservoir d'exciton non couplé (états incohérents) [18], [73], [74].

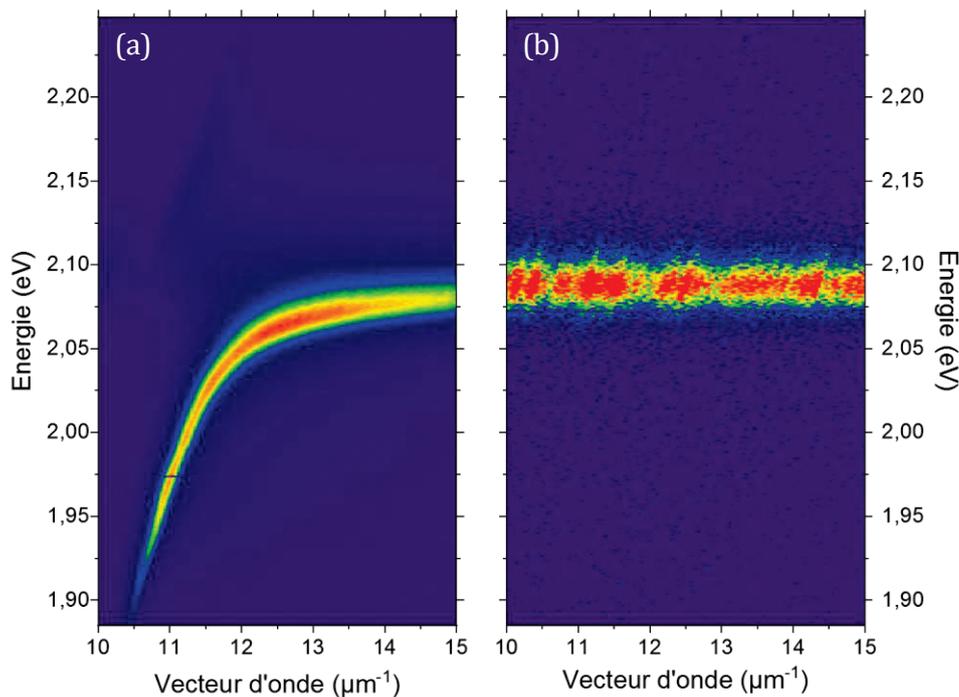


Figure 3-4 : (a) Relation de dispersion en photoluminescence pour un film d'argent recouvert d'une couche active de TDBC. (b) Relation de dispersion en photoluminescence du TDBC sur verre.

La photoluminescence du TDBC en régime de couplage fort est largement modifiée par rapport à celle-ci hors couplage fort (Figure 3-4 (b)). Lorsque le TDBC n'est pas couplé, il présente une branche d'émission proche de son énergie d'absorption (2.1 eV).

En couplage fort, l'émission se fait sur une gamme d'énergie allant de 1.9 eV à 2.1 eV. Ainsi, le système émet de la lumière là où il n'en émet pas sans le couplage fort. Les niveaux d'énergie sont donc affectés par le couplage fort.

3.1.3 Mesure de l'extension de l'état polaritonique

En régime de couplage fort, l'état hybride entre matériau actif et plasmon de surface conserve le caractère propagatif de ce dernier. Les polaritons se propagent et ont une extension spatiale. Cette extension spatiale des polaritons est à l'origine de l'extension spatiale de l'état cohérent engendré par le couplage fort.

Dans le Chapitre 2, nous présentions deux méthodes de mesure de propagation de plasmon de surface. La méthode consistant à mesurer la largeur du mode en vecteur d'onde à une énergie donnée est utilisée pour les polaritons. Cette méthode appliquée au polariton basse énergie est présentée en Figure 3-5.

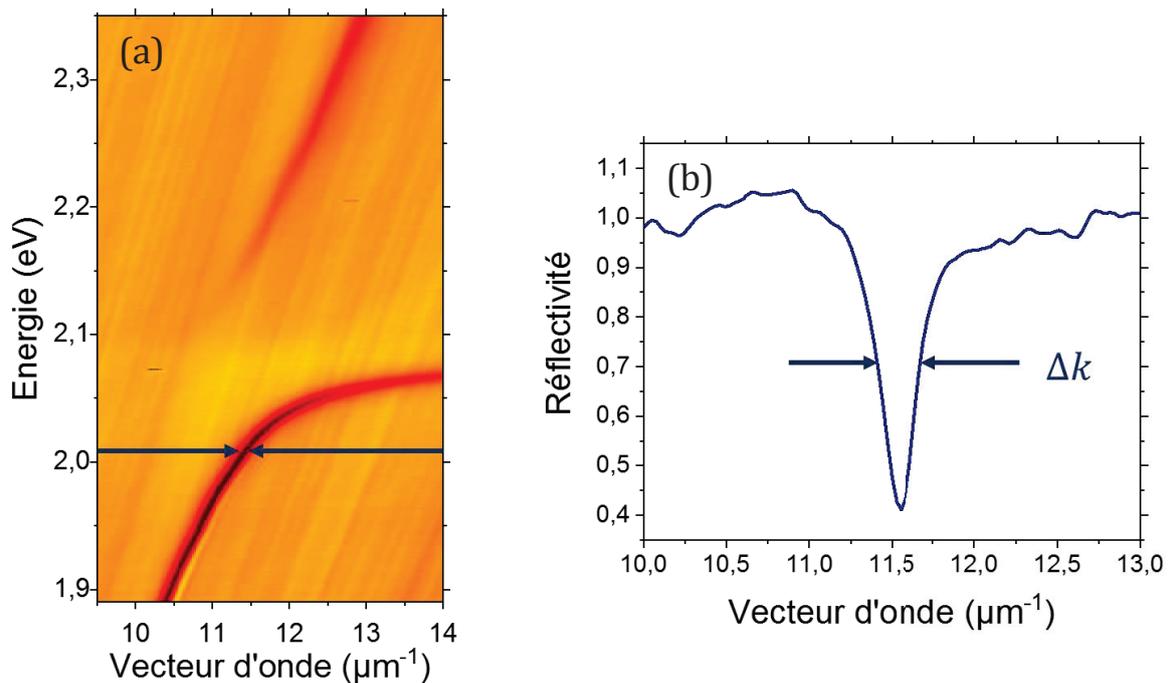


Figure 3-5 : (a) Relation de dispersion en réflectométrie d'un film d'argent recouvert d'une couche active de TDBC. (b) Spectre dispersé en vecteur d'onde résultant d'une coupe de la relation de dispersion à énergie E constante.

Le spectre de la Figure 3-5 (b) est obtenu à la résonance à $E = 2.017 \text{ eV}$. A cette énergie, le polariton se propage sur une longueur $L_{coh} = 8.1 \mu\text{m}$ (en utilisant la formule $L = \frac{2}{\Delta k}$). On constate que la longueur de propagation du polariton est inférieure à la longueur de propagation du plasmon. Cette diminution peut être comprise en considérant les pertes

apportées dans le système par l'ajout d'excitons. Les excitons possèdent intrinsèquement des pertes. Les pertes dues au plasmon et aux excitons contribuent à réduire la longueur de cohérence du système.

La largeur en vecteur d'onde, et donc la longueur de cohérence du polariton, sont mesurables à toutes énergies mais on distingue deux cas extrêmes :

- Le premier se situe loin de la résonance. A ces énergies, le couplage n'a pas d'impact, le polariton est principalement voire totalement plasmonique.
- La seconde prend place au niveau de l'énergie de l'exciton. Dans cette région, la relation de dispersion du polariton devient horizontale. On comprend donc que Δk devient extrêmement grand, la longueur de propagation devient donc nulle : l'état est localisé. On peut aussi dire que le polariton n'est pas défini à ces énergies ($\Delta k \gg k_{polariton}$), il s'agit donc d'un état excitonique incohérent [18].

L'extension de l'état collectif des polaritons sur des échelles de plusieurs micromètres est une caractéristique puissante du couplage fort. Pour porter cette idée sur des distances plus importantes que celles mentionnées ci-dessus, il a été envisagé de remplacer le mode plasmon de surface par le mode plasmon de surface Long Range (LRSP pour *Long Range Surface Plasmon Polariton* en anglais). Celui-ci se propage sur des distances plus importantes que le plasmon de surface (Cf. Chapitre 1). Il permettrait donc de donner naissance à des états polaritoniques dont l'extension est plus grande que ceux impliquant le plasmon de surface « classique ».

3.2 Le plasmon Long Range

Dans cette partie, nous présentons nos investigations sur la mise en place, l'observation et la caractérisation d'un système supportant des LRSP. Puis dans un second temps, nous mettrons en évidence le couplage fort entre le LRSP et un exciton organique.

Nous allons tout d'abord décrire le mode plasmon Long Range sans la présence de matériau actif.

Une interface métal/diélectrique permet l'existence du mode plasmon de surface (SPP). Une configuration diélectrique/métal/diélectrique autorise l'existence de plasmons de surface à chacune des deux interfaces métal/diélectrique. Si le film de métal est assez fin (environ quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur), les plasmons de surfaces des

deux interfaces interagissent et s'hybrident pour donner lieu au plasmon de surface Long Range. Le champ du LRSPP est principalement localisé dans les milieux diélectriques entourant le film de métal, ce qui l'isole des pertes qui sont en grandes parties dues au métal. Cette configuration permet d'obtenir un mode se propageant sur des distances de plusieurs dizaines voire centaines de micromètres [31], [42]–[44]. Pour rappel, une description des LRSPP a été abordée dans le Chapitre 1.

Avant d'étudier expérimentalement le LRSPP, nous nous proposons d'utiliser le calcul de matrices de transfert afin de présenter le LRSPP, sa structure et son observation.

L'assemblage d'un système supportant le mode LRSPP représente un travail rigoureux d'élaboration du fait de la complexité de la structure. L'existence même des LRSPP dépend de plusieurs paramètres telles que les épaisseurs et les indices optiques des couches qui composent la structure. Il est donc essentiel d'appréhender le rôle et l'importance de chaque élément dans le but de réaliser des structures observables expérimentalement. Nous verrons grâce aux calculs de matrices de transfert comment la géométrie de la structure influe sur l'existence du LRSPP. A la suite de quoi, nous décrirons l'élaboration et l'observation d'une telle structure.

3.2.1 Description du LRSPP

Comme il a été introduit au Chapitre 1, le LRSPP prend place dans une structure en couches stratifiées de type diélectrique/métal/ diélectrique (Figure 3-6). Sur cette figure, nous représentons aussi le champ du LRSPP.

Dans ce genre de structures en couches, il est intéressant d'utiliser une méthode de simulation tel que le calcul de matrices de transfert (Annexes Chapitre 1). La matrice caractéristique d'une telle structure serait de la forme :

$$M_{tot} = M_{dielec} \times M_{Ag} \times M_{dielec}.$$

La Figure 3-7 représente une image de réflectométrie simulée par calculs de matrices de transfert, qui fait apparaître la relation de dispersion¹.

¹ Il est à noter que dans cette partie, pour des raisons de visibilité, les relations de dispersion sont données en angle $\theta(^{\circ})$ en fonction de la longueur d'onde λ (nm), ce qui n'a aucune incidence dans l'observation du LRSPP. Lorsqu'il sera question de couplage fort et de mesure du *splitting* de Rabi, une étude en vecteur d'onde k en fonction de la longueur d'onde λ sera menée.

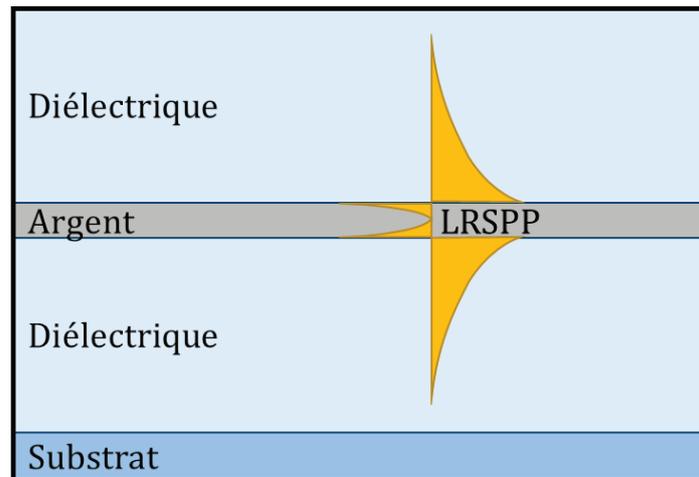


Figure 3-6 : Schéma d'une structure de type LRSPP, le champ du mode LRSPP est représenté dans la structure.

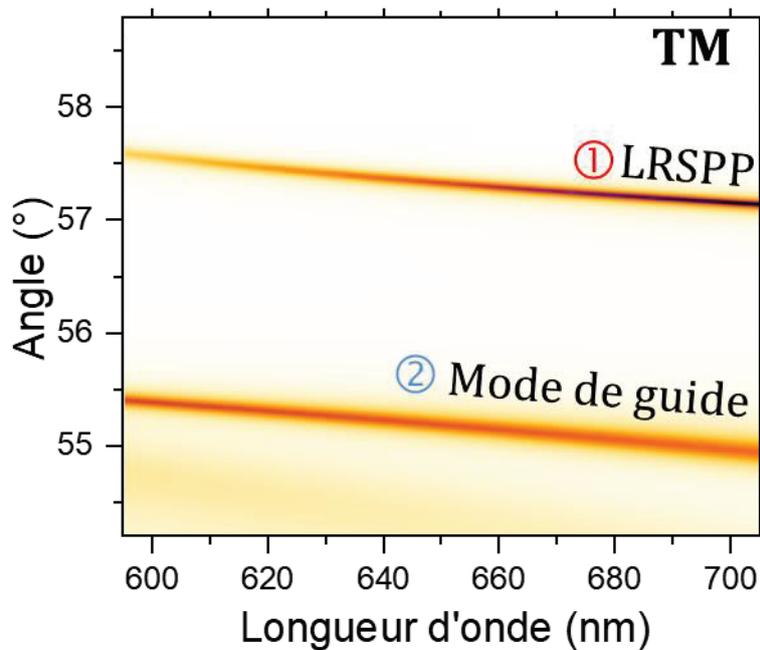


Figure 3-7 : Relation de dispersion simulée par calculs de matrices de transfert d'une structure de type LRSPP, en polarisation TM.

Cette relation de dispersion se compose :

- Du mode plasmon Long Range situé à un angle compris entre 57 et 58° sur la plage de longueur d'onde observée dans les conditions choisies. Nous verrons plus tard que la géométrie de la structure modifie la relation de dispersion du LRSPP.
- D'un mode de guide présent dans la couche de diélectrique située entre le film d'argent et l'air. Plusieurs modes de guide existent pour des angles inférieurs à

celui du LRSP. Pour des raisons d'identification, nous nommerons les modes de guides *premier, deuxième, troisième, ...* le *premier* mode de guide étant celui le plus proche du LRSP angulairement. Puis la nomination se fait selon les angles décroissants.

Les profils de l'intensité du champ magnétique du mode Long Range et du *premier* mode de guide sont calculés et tracés dans une coupe de l'échantillon en Figure 3-8. Le tracé rouge ① correspond au LRSP et le tracé bleu ② correspond au *premier* mode de guide.

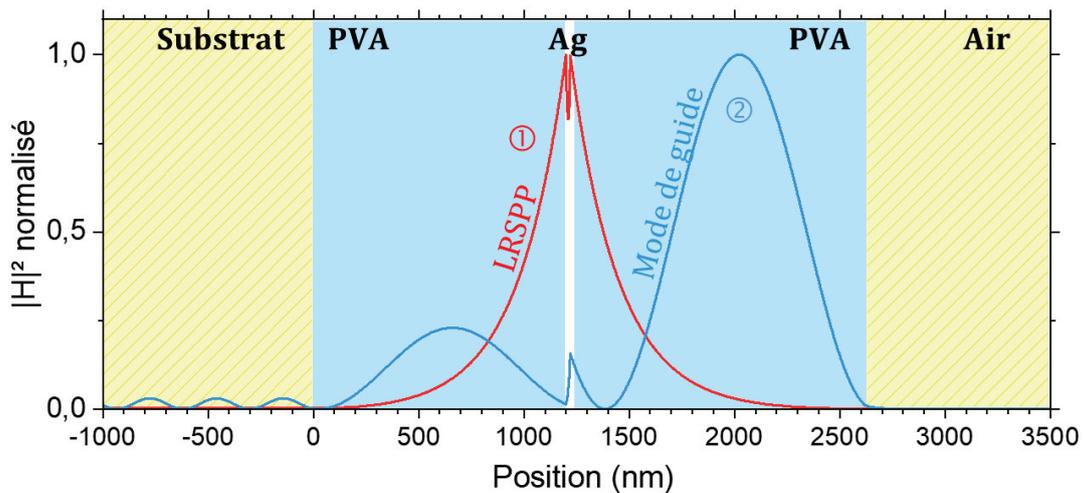


Figure 3-8 : Répartition de l'intensité normalisée du champ magnétique du LRSP (trait rouge ①) et du premier mode de guide (trait bleu ②) dans une coupe de l'échantillon.

Le LRSP ① est situé autour du film d'argent et son champ décroît exponentiellement dans les couches diélectriques en s'éloignant du métal. Le premier mode de guide ② est limité dans la couche de diélectrique entourée d'un côté par le film d'argent et de l'autre côté par l'air.

3.2.2 Structure de LRSP

La structure de l'échantillon de type LRSP se compose d'un empilement de 3 couches planaires diélectrique/métal/diélectrique (Figure 3-9) :

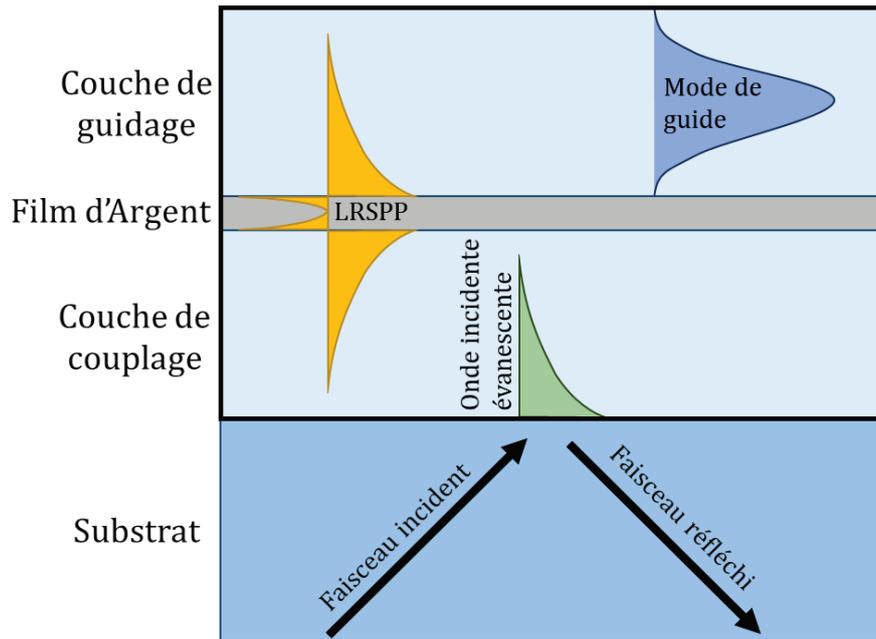


Figure 3-9 : Schéma de l'échantillon de type LRSP avec une représentation des champs : incident (vert), du LRSP (jaune), du premier mode de guide (bleu).

- La **couche de couplage** est la couche de diélectrique séparant le substrat et le métal. Elle est le lieu du couplage entre la lumière incidente (champ évanescent) et le mode LRSP ; d'où son nom.
- Le **film d'argent** est la partie centrale du dispositif puisque qu'elle supporte le mode LRSP.
- La **couche de guidage** est la couche de diélectrique entre le film d'argent et l'air (au-dessus de l'échantillon). Nous l'appelons couche de guidage car les modes de guides sont confinés dans celle-ci.

Le principe de la mesure sera de coupler la lumière au mode LRSP à travers le substrat et la couche de couplage (configuration Otto) comme présenté en Figure 3-9

Déterminons couche par couche, l'influence de l'épaisseur de celles-ci sur la relation de dispersion du LRSP avec l'aide de simulations par matrices de transfert, dont la méthode a été décrite dans les annexes du Chapitre 1.

La couche de couplage

La couche de couplage signe la rencontre et l'interaction entre le champ incident et le mode LRSP (Figure 3-9).

Le champ incident évanescent engendré par réflexion totale s'atténue exponentiellement dans la couche de couplage à partir de la base du substrat. Pour coupler la lumière incidente au plasmon Long Range, le champ de celui-ci doit recouvrir l'extension de l'onde évanescente. Ainsi, on peut comprendre qu'une couche de couplage trop épaisse ne permettrait pas le recouvrement souhaité (Figure 3-10 (a)) et de ce fait le LRSPP ne serait pas observé dans une expérience de réflectométrie. On peut noter que la proximité entre le film d'argent et le substrat influe sur l'efficacité de couplage, plus le recouvrement du champ évanescent et du champ du LRSPP est grand plus le couplage est important.

Néanmoins, la couche de couplage ne doit pas être trop fine. Dans ce cas, la couche d'argent serait proche du substrat et le champ du LRSPP s'étendrait au-delà de la couche de couplage et pénétrerait le substrat (Figure 3-10 (b)). Ceci briserait la symétrie du milieu d'existence du LRSPP, ce qui pourrait causer son instabilité. De plus, un tel cas de figure offrirait un canal radiatif à la lumière, ce qui perturberait le LRSPP.

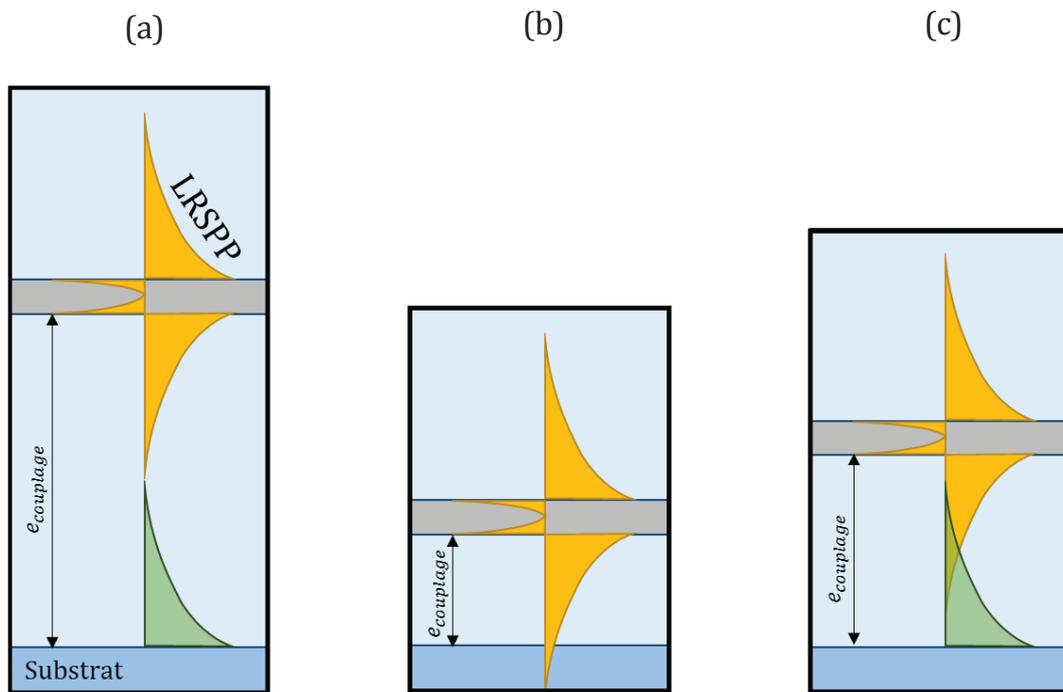


Figure 3-10 : Représentation schématique de de l'extension du champ du LRSPP dans la couche de couplage. (a) Couche trop épaisse. (b) Couche trop fine. (c) Couche de taille appropriée.

Afin d'optimiser le couplage entre lumière incidente et le LRSPP, nous avons choisi une couche de couplage d'épaisseur $e_{couplage} = 1200$ nm.

La couche d'argent

Le LRSPP résulte de l'hybridation de deux plasmons se propageant de part et d'autre d'une couche d'argent. Pour cela, les champs des deux plasmons doivent interagir. Ainsi, la couche d'argent ne doit pas excéder 120 nm auquel cas l'hybridation n'a pas lieu et les deux plasmons restent indépendants [75]. En deçà de cette épaisseur, il n'y a pas de limite théorique d'épaisseur minimale.

Des simulations par matrices de transfert en réflectométrie ont été réalisées pour discuter du rôle de l'épaisseur d'argent ($e_{Ag} = 10, 20, 30$ nm) (Figure 3-11(a), (b) et (c)). On remarque que la position angulaire du LRSPP est modifiée selon l'épaisseur du film d'argent. Plus le film est épais, plus le LRSPP existe à un grand angle.

L'épaisseur du film d'argent influence la largeur angulaire du LRSPP. A une énergie donnée, le pic correspondant au LRSPP dans la réflectivité est d'autant plus fin que l'épaisseur de métal est faible (Figure 3-11 (d), (e) et (f)). La largeur du mode en vecteur d'onde est donc plus faible (Δk petit) lorsque la couche est fine. En d'autres termes, une fine couche de métal permet une plus grande propagation du LRSPP ($L = \frac{2}{\Delta k}$).

De plus, le cas d'un film fin d'argent, engendre un pic plus profond dans la réflectivité, ce qui permet une observation plus aisée du mode².

À la vue des relations de dispersion et des spectres en réflectométrie, une couche d'argent fine semble plus favorable pour l'observation de LRSPP se propageant à très longue distance.

² Ces arguments ont été mentionnés dans le Chapitre 1.

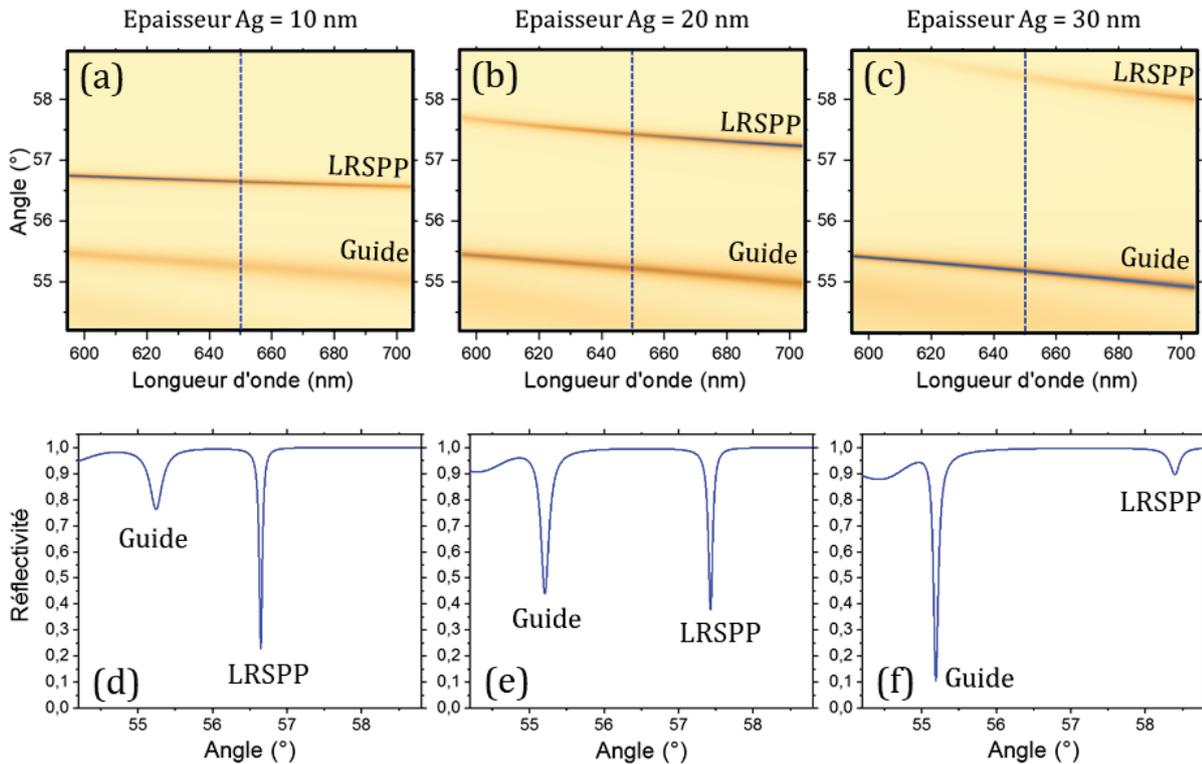


Figure 3-11 : (a-c) Relations de dispersion simulée par calculs de matrices de transfert d'une structure de type LRSPP avec différentes épaisseurs de film d'argent (a) 10 nm, (b) 20 nm et (c) 30 nm. (d-f) Spectres de réflectivité dispersés angulairement à longueur d'onde constante (650 nm) pour différentes épaisseurs de film d'argent (d) 10 nm, (e) 20 nm et (f) 30 nm.

Néanmoins, il faut garder en tête que la réalisation expérimentale de couche continue très fine d'argent peut s'avérer difficile. En effet, à ces épaisseurs ($< 10 \text{ nm}$), la limite de percolation n'est pas atteinte (entre 8 et 10 nm) [76] et le film d'argent présente des discontinuités. La limite entre îlots indépendants et film continu est difficile à déterminer et la propagation du plasmon s'en trouve limitée. Au-delà des considérations optiques, nous souhaitons surtout que le film d'argent soit continu car la couche de guidage est déposée par spin coating au-dessus de l'argent. Une couche métallique fragilisée par des imperfections de structure peut mettre en péril la stratification globale de l'échantillon comme nous le verrons ci-après lors de l'élaboration des différentes couches.

C'est pourquoi nous avons décidé de travailler avec une couche d'argent d'épaisseur $e_{Ag} = 20 \text{ nm}$ et ce afin de garantir la continuité de celle-ci, tout en s'assurant un mode fin (en vecteur d'onde) et clairement observable.

La couche de guidage

La couche de guidage doit être suffisamment épaisse pour contenir le champ du LRSPP et ainsi éviter l'apparition de dissymétries préjudiciables pour ce mode. La conséquence d'une couche trop fine, pour laquelle le LRSPP disparaît est illustrée Figure 3-12 (a), (d) et (g).

Les simulations menées par calculs de matrices de transfert pour différentes épaisseurs de couches de guidage montrent que l'épaisseur de cette couche influence les modes de guides confinés dans celle-ci. Les Figure 3-12 (e), (f), (h) et (i) montrent que le nombre de mode de guide, leur position angulaire et leur finesse dépend de l'épaisseur de guidage.

D'après nos simulations, plus la couche de guidage est épaisse, plus les modes de guide se rapprochent du mode LRSPP (Figure 3-12 (e), (f), (h) et (i)). Afin d'éviter tout couplage entre le premier mode de guide et le mode LRSPP, une couche trop épaisse n'est pas souhaitable. Une trop grande proximité des dispersions du LRSPP et du mode guide est montrée en Figure 3-12 (f) et (i).

L'épaisseur de la couche de guidage doit donc être un compromis entre une épaisseur suffisante pour contenir le champ du LRSPP mais qui ne permet pas l'existence de modes de guides angulairement trop proche du LRSPP.

Nous avons opté pour une épaisseur $e_{\text{guidage}} = 1400 \text{ nm}$, supérieure à l'extension du champ du LRSPP. La dispersion de ce cas est représentée à la Figure 3-12 (e).

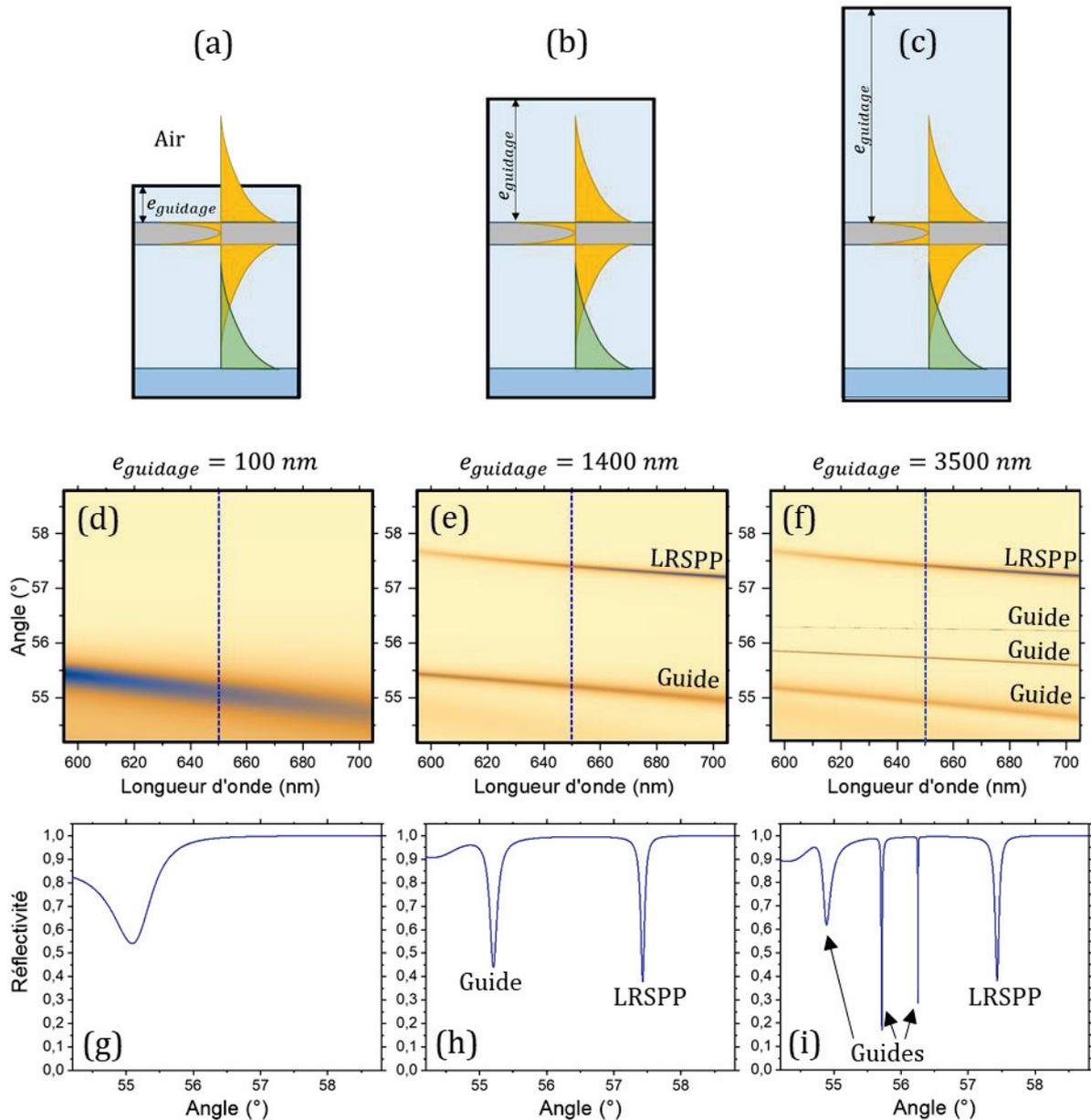


Figure 3-12 : (a-c) Représentation schématique de l'extension du champ du LRSP dans la couche de guidage. (d-f) Relations de dispersion simulées par calculs de matrices de transfert d'une structure de type LRSP pour différentes épaisseurs de couches de guidage (d) 100 nm, (e) 1400 nm et (f) 3500 nm. (g-i) Spectres de réflectivité dispersés angulairement à longueur d'onde constante (650 nm) pour différentes épaisseurs de couches de guidage (g) 100 nm, (h) 1400 nm et (i) 3500 nm.

3.2.3 Elaboration du système

Nous venons de décrire les différents paramètres influençant l'existence du mode plasmon Long Range. Nous allons maintenant expliciter l'élaboration d'un échantillon permettant l'observation de ce mode particulier.

Le substrat

Avant toutes choses, mentionnons le substrat sur lequel repose notre système.

Il faut comprendre que notre système représente une configuration Otto (décrite au Chapitre 1). La couche de couplage représente un gap diélectrique entre le prisme et le métal. Dans cette configuration, le couplage de la lumière incidente au mode LRSPP requiert que l'indice du prisme/objectif de microscope soit supérieur à celui de la couche de couplage.

L'utilisation d'un prisme de haut indice optique, donc supérieur à 1.4994 (indice du PVA, couche de couplage), est nécessaire. Nous avons donc choisi d'utiliser un prisme d'indice 1.8. Le substrat est une lame de verre LASF45HT (de la marque Schott) d'indice 1.8 et une huile d'indice optique 1.8 permet d'assurer la continuité optique de la lumière entre prisme et échantillon. Afin de favoriser le dépôt de la couche de couplage, le substrat subit une série de bains pour déposer une couche monomoléculaire de PDAC (décrite au Chapitre 2) :

- 1 bain de 2 minutes de PDAC (concentré à 2% en masse dans de l'eau déionisée).
- 2 bains de rinçage à l'eau déionisée de 1 minute chacun.
- Séchage sous flux d'argon.

La couche de couplage

Alcool polyvinylique

La couche de couplage est constituée d'alcool polyvinylique (aussi appelé PVA). L'alcool polyvinylique est un polymère formant des chaînes composées de monomères alcool vinylique. Le monomère du PVA est présenté en Figure 3-13.

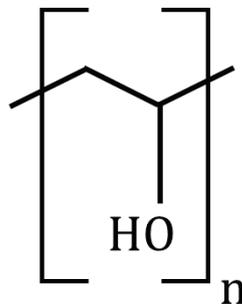


Figure 3-13 : Formule chimique semi-développée du monomère de PVA.

Chapitre 3 - Couplage Fort et Plasmon Long Range

Le PVA est transparent dans le spectre visible et est déposé en couches minces par spin coating. De telles couches de polymères permettent de réaliser d'excellentes couches d'espacement dans un échantillon.

Afin de réaliser des couches épaisses (entre 1200 nm et 1400 nm), le PVA est préparé en solution concentrée à 18% dans de l'eau. Pour accélérer la dissolution du PVA dans l'eau, un agitateur magnétique est introduit dans la solution et celle-ci est chauffée à 140°C pendant 5 heures. Le flacon contenant la solution de PVA est entouré de papier aluminium pour une répartition homogène de la chaleur.

Dans les solutions présentant de grande concentration de PVA (ce qui est notre cas), de longues chaînes de polymères se forment rendant la solution inhomogène. La solution est donc filtrée à deux reprises pour extraire ces éléments. Une première fois à l'aide d'un filtre dont les pores mesurent 5 μm de diamètre, le second filtrage est réalisé par un filtre dont les pores mesurent 0.8 μm de diamètre. L'étape de filtrage entraîne la formation de bulles d'air dans la solution de PVA qui est très visqueuse. Pour éliminer les bulles d'air, il faut laisser la solution redescendre doucement en température. Une fois refroidie et dégazée, la solution est prête pour le dépôt. Le dépôt de la couche de couplage sur le substrat est réalisé par spin coating à une vitesse de rotation de 2000 tours/minute.

Une fois la couche de couplage spin coatée, un film d'argent de 20 nm va être déposé sur celle-ci. A cette épaisseur, le film peut présenter des discontinuités et des défauts malgré nos précautions. Lors du dépôt ultérieur d'une couche de guidage (au-dessus du film d'argent), le PVA et surtout son solvant, l'eau, peuvent s'infiltrer et atteindre la couche de couplage. Si tel est le cas, le PVA de la couche de couplage va se retrouver solubilisé et va être éjecté lors du dépôt de la couche de guidage, entraînant avec lui l'ensemble de la structure. Il est donc nécessaire de renforcer ou de rendre insoluble à l'eau la couche de couplage.

Une idée consisterait à utiliser des polymères différents avec des solvants différents pour les couches de couplage et de guidage. Cependant, les couches entourant le film d'argent ont la nécessité d'avoir un indice optique semblable ou du moins le plus semblable possible pour que l'existence du LRSPP soit garantie. Ainsi cette solution est difficilement viable car il faudrait trouver des polymères d'indice optique identique sur une large gamme spectrale.

Une solution à ce problème a été d'étudier la réticulation du PVA par chauffage. Le PVA forme de longues chaînes de monomères qui s'entrelacent. Lors du chauffage d'une couche de PVA, les macromolécules créent des liaisons entre elles. La thèse de Julien Paparone consacrée en partie à l'étude du LRSPP fait une analyse de l'importance de la température et du temps de chauffage pour la réticulation du PVA [75]. Il faut souligner que le contrôle de la réticulation du PVA est précis. Elle doit être réalisée de telle façon que l'indice optique de la couche de couplage réticulée diffère le moins possible de l'indice optique de la couche de guidage fraîchement déposée sur le métal.

Les indices des couches de PVA avant et après recuit (240 minutes à 120°) sont respectivement $n = 1.4768$ et $n = 1.4994$ [75]. Ils ont été mesurés par technique de *M*-line [77]. Ce changement d'indice optique ne représente qu'une variation de 1.5%. Une telle variation est acceptable pour l'existence du LRSPP. Cette affirmation a été vérifiée par calculs de matrices de transfert.

Dépôt de la couche de couplage

La couche de couplage est une couche épaisse de 1200 nm de PVA. Pour réaliser des couches d'épaisseur aussi importante, le PVA est dissout dans de l'eau déionisée en forte concentration (18% en masse). Cette solution est déposée par spin coating à 2000 tours/minutes puis mis à l'étuve à 120°C pendant 4 heures pour réticulation du PVA.

Mesure de l'épaisseur de la couche de couplage

La couche de couplage est la première étape d'une succession de dépôt de couches. Pour vérifier que celle-ci réponde à nos exigences, nous mesurons l'épaisseur de la couche de couplage par mesures spectrométriques en transmission.

La couche de PVA est considérée comme une cavité Fabry-Pérot, le spectre de transmission de la cavité présente des oscillations dont les maxima d'intensité vérifient l'équation $2ne = p\lambda_p$. Avec n l'indice optique de la couche (nous considérons l'indice constant sur la plage spectrale étudiée), e l'épaisseur de la couche et λ_p la longueur d'onde du maximum d'intensité à l'ordre p . En considérant deux ordres consécutifs p et $p + 1$, nous déterminons l'épaisseur :

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

La Figure 3-14 présente le spectre en transmission d'une couche de PVA réticulé. L'épaisseur calculée est de 1187.5 nm et correspond bien à l'épaisseur souhaitée pour atteindre notre objectif.

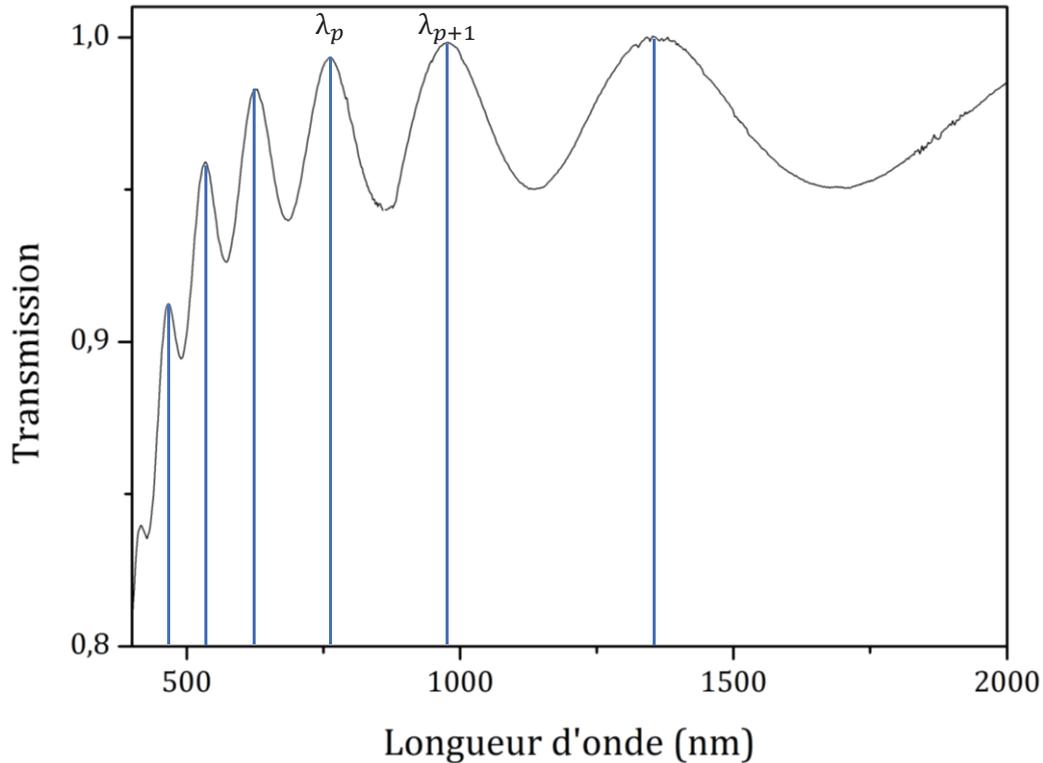


Figure 3-14 : Spectre en transmission d'une couche de PVA réticulée.

La couche d'argent

Le film d'argent est déposé par pulvérisation cathodique. L'épaisseur déposée (20 nm) est mesurée précisément à l'aide de la microbalance à quartz montée dans le bâti de pulvérisation. (Voir Chapitre 2)

La couche de guidage

La solution de PVA utilisée pour la couche de couplage est déposée par spin coating sur la surface d'argent à une vitesse de 2300 tours/minute. Elle constitue notre couche de guidage. Après dépôt, la couche de guidage sèche d'elle-même. Elle n'est pas recuite pour éviter de dégrader la couche d'argent.

Aucune mesure d'épaisseur n'est réalisée pour cette couche puisque que celle-ci ne joue pas un rôle critique dans l'observation des LRSPP ; à partir du moment où elle est d'une épaisseur suffisante.

Finale­ment, l'échantillon mis en place pour l'observation des LRSPP est composé (voir Figure 3-15) :

- D'une couche de PVA réticulé de 1200 nm d'épaisseur.
- D'un film d'argent de 20 nm d'épaisseur.
- D'une couche de PVA de 1400 nm d'épaisseur estimée par simulation par matrices de transfert.

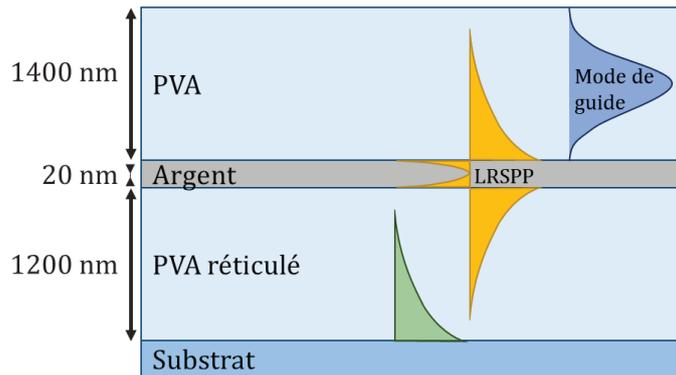


Figure 3-15 : Représentation schématique de l'échantillon pour l'observation des LRSPP.

3.3 Observation et caractérisation du LRSPP

3.3.1 Montage expérimental

Afin de caractériser le LRSPP, le système est étudié en réflectométrie par la technique de couplage par prisme présenté au Chapitre 1. On rappelle qu'il s'agira d'une configuration Otto, la couche d'argent étant séparée du prisme par une couche de diélectrique. Pour des raisons de correspondance de vecteurs d'onde pour réaliser le couplage de la lumière incidente au LRSPP, l'indice du prisme d'où provient la lumière de sonde doit être supérieur à l'indice de la couche de diélectrique entre le prisme et l'argent. Nous avons choisi d'utiliser un prisme de haut indice optique ($n_p = 1.8$)³.

L'échantillon est placé sur un prisme lui-même installé sur une plateforme rotative. La Figure 3-16 présente le montage optique de couplage par prisme utilisé pour l'observation des structures LRSPP en réflectométrie.

³ On peut noter que le montage par modes de fuite n'est pas adapté pour l'étude que nous allons faire des plasmons Long Range à cause de l'indice optique ($n_h = 1.515$) de l'huile à immersion utilisé avec l'objectif de microscope. Cet indice optique est très proche de celui de la couche de diélectrique séparant le prisme du film d'argent.

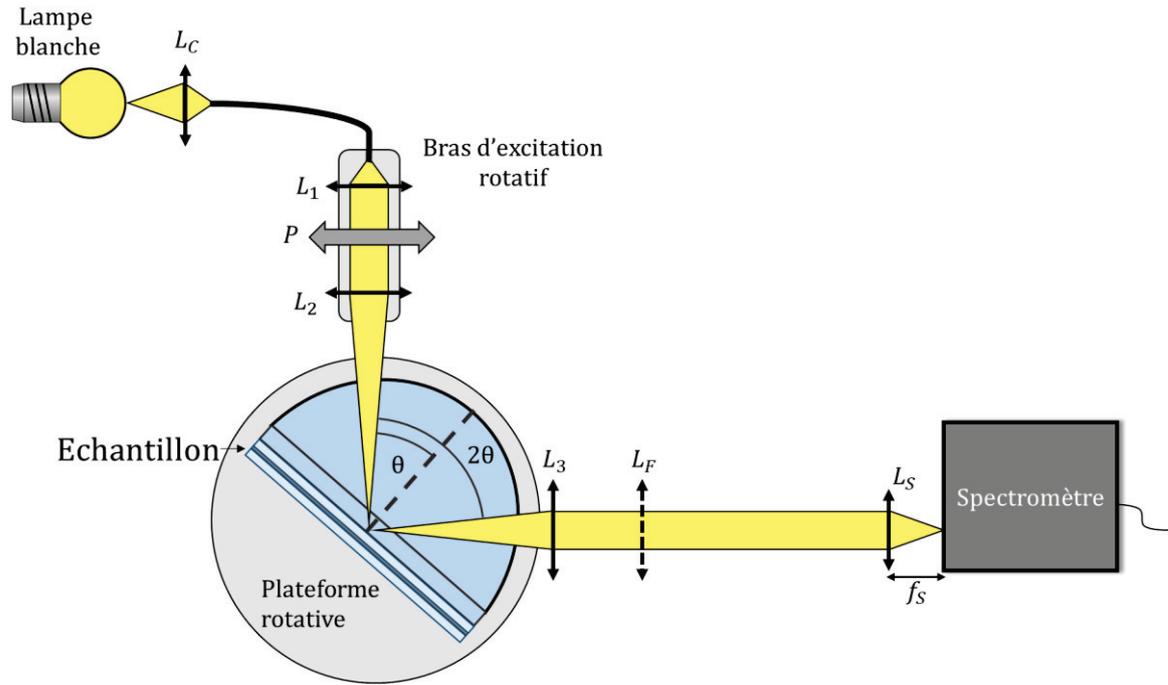


Figure 3-16 : Schéma du montage optique d'observation du LRSPP par prisme.

Une lumière thermique blanche est fibrée, collimatée, polarisée puis focalisée sur la surface de l'échantillon à travers le prisme. Il est important de noter que cette partie est montée sur un bras mobile en angle. Le contrôle de l'angle du bras d'excitation et de la tourelle sur laquelle repose le prisme est assuré par un programme LabView. Ce dispositif de contrôle angulaire est primordial pour réaliser des mesures à θ , 2θ (excitation à θ , mesure à 2θ). La lumière est collimatée en sortie de prisme jusqu'à l'entrée d'un spectromètre couplé à une caméra CCD. Sur le chemin de détection, nous plaçons une lentille qui permet d'imager le plan de Fourier de la surface de l'échantillon. Les images acquises sont donc des relations de dispersion $\theta(\lambda)$ (en abscisses la longueur d'onde et en ordonnées l'angle de détection) de la structure⁴. La relation de dispersion de notre échantillon est présentée en Figure 3-17.

⁴ Il a été précisé précédemment qu'il était important de considérer le couplage fort avec des relations de dispersion $E(k)$ pour ne pas surestimer le *splitting* de Rabi. Pour des raisons de lisibilité, nous présenterons dans ce chapitre des relations de dispersion $\theta(\lambda)$ et quand viendra la question de l'étude du *splitting* de Rabi, nous étudierons le couplage en $E(k)$ et $\theta(\lambda)$.

3.3.2 Observation

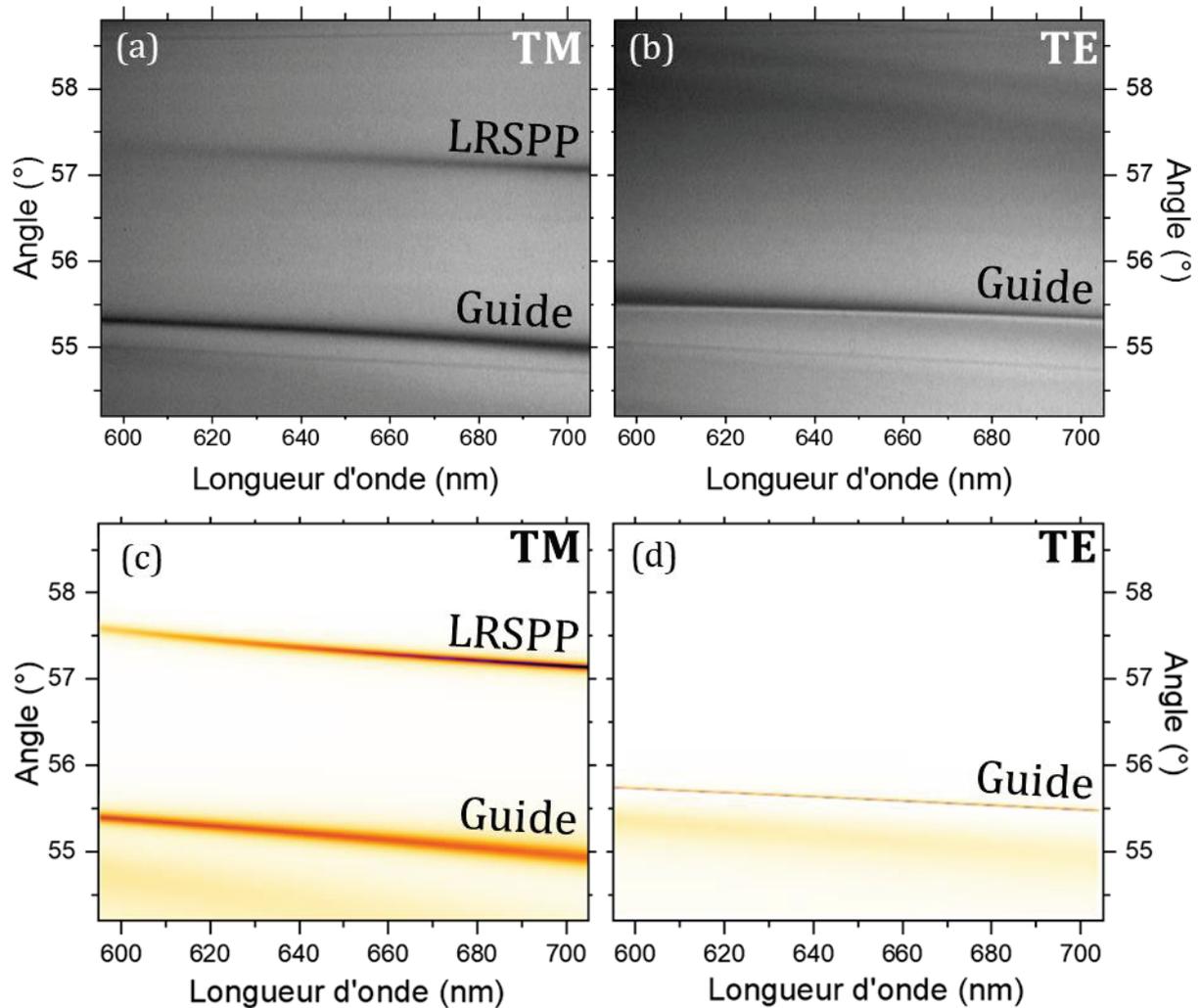


Figure 3-17 : Relations de dispersion (a, b) expérimentales et (c, d) simulées par calculs par matrices de transfert de notre système. (a, c) En polarisation TM, le LRSP et le premier mode de guide TM sont visibles et (b, d) en polarisation TE, seul le premier mode de guide TE est observable.

Le LRSP est repéré à un angle compris entre 57° et 57.5° sur une plage spectrale comprise entre 600 et 700 nm en polarisation TM (Figure 3-17 (a)). Tout comme les plasmons propagatifs, le LRSP est un mode qui n'existe qu'en polarisation TM (champ magnétique transverse au plan d'incidence). Pour vérifier notre identification du mode LRSP, une relation de dispersion du même domaine angulaire acquise en polarisation TE est présentée en Figure 3-17 (b). Le mode dans la région correspondant aux angles 57° et 58° disparaît, ce qui confirme notre identification.

Comme il l'a été mentionné dans la partie 3.2.1, la structure permet l'observation de différents modes de guide. Ces modes sont confinés dans la couche entre le film d'argent

et l'air. Le mode compris entre les angles 55° et 56° correspond au premier⁵ mode de guide.

Nous obtenons un très bon accord avec les simulations réalisées et présentées en Figure 3-17 (c) et (d), ce qui confirme notre affectation des modes.

3.3.3 Extension du LRSPP

Pour rappel, l'enjeu du couplage fort avec le mode LRSPP repose sur la grande extension (jusqu'à $100 \mu m$) de ce mode, pour engendrer un état fortement couplé donc cohérent et étendu sur des distances de plusieurs dizaines de micromètres.

L'extension du mode LRSPP est mesurée par la méthode de l'élargissement en vecteur d'onde du mode à énergie constante. A 650 nm , l'élargissement est de $\Delta k = 0.034 \mu m^{-1}$ soit une longueur de propagation $L_{LRSPP} = 59 \mu m$. A plus faible énergie, 700 nm , la longueur de propagation est encore plus importante, $L_{LRSPP} = 80 \mu m$

En réalisant une structure diélectrique/métal/diélectrique, nous sommes donc parvenus à obtenir un mode plasmonique se propageant sur une distance de plusieurs dizaines de micromètres.

3.4 Génération du couplage fort entre le plasmon Long Range et des émetteurs

3.4.1 Elaboration des échantillons

Pour observer le régime de couplage fort entre le mode LRSPP et un émetteur actif, ce dernier est placé entre le film d'argent et la couche de guidage, là où le champ du mode LRSPP est le plus intense (voir Figure 3-8).

En principe, la couche active pourrait aussi bien se situer entre la couche de couplage et le métal. Cependant, l'étape de dépôt de l'argent par pulvérisation cathodique pourrait engendrer une dégradation du composé actif. Nous avons donc décidé de placer le colorant entre le métal et la couche de guidage.

⁵ Pour rappel, nous appelons « premier mode de guide » le mode de guide le plus proche du LRSPP angulairement.

Le matériau actif utilisé est le S2275 de Few Chemicals ($\lambda_{abs} = 650 \text{ nm}$, présenté au Chapitre 2). Celui-ci est mélangé à une solution aqueuse concentrée en PVA. Le ratio en masse entre le S2275 et le PVA est de 1:20. Le PVA présent dans la solution active a pour but d'améliorer l'organisation du S2275 dans la couche, celle-ci est ainsi plus homogène et plus régulière lors du dépôt par spin coating sur le film d'argent.

Les étapes de bains de PDAC pour le substrat, de dépôt de la couche de couplage et de dépôt du film d'argent sont inchangées par rapport au système de LRSPP seul. Une couche fine de S2275 en matrice de PVA est déposée sur le métal par spin-coating, on estime son épaisseur à environ 15 nm par simulations par matrices de transfert. Cette épaisseur est bien inférieure à l'extension verticale du mode LRSPP (Cf. Figure 3-8), ce qui ne compromet pas la symétrie entre les couches de couplage et guidage aux abords du film d'argent. L'échantillon est ensuite mis sous vide primaire pendant 15 minutes pour sécher la couche de colorant et donc la stabiliser avant le dépôt de la couche de guidage par spin coating. La structure finale est un empilement de couches planaires de type PVA réticulé/Ag/S2275/PVA (Figure 3-18).

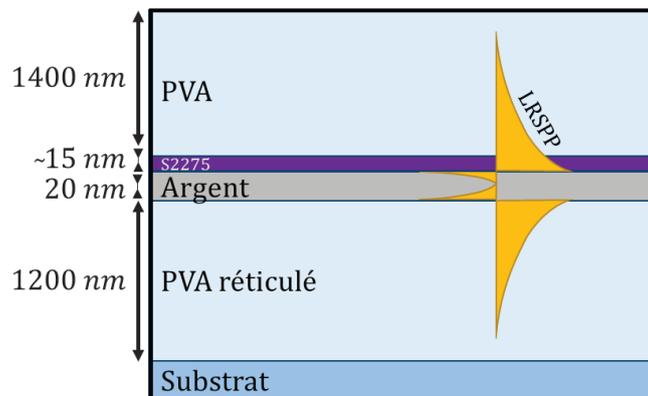


Figure 3-18 : Schéma de l'échantillon pour l'observation du couplage fort entre le mode plasmon Long Range et un émetteur (S2275). Une fine couche de S2275 est introduite entre le film d'argent et la couche de guidage.

3.4.2 Couplage du LRSPP aux J-agrégats

L'acquisition de relations de dispersion de l'échantillon décrit ci-dessus permet de mettre en évidence un anticroisement dans la ligne de dispersion du LRSPP au niveau de l'énergie du colorant ($\lambda_{S2275} = 650 \text{ nm}$). Cet anticroisement est la signature du régime de couplage fort établi entre le LRSPP et l'exciton du colorant organique S2275. Les branches polaritoniques ainsi engendrées se situent entre 57.5° et 58° (Figure 3-19).

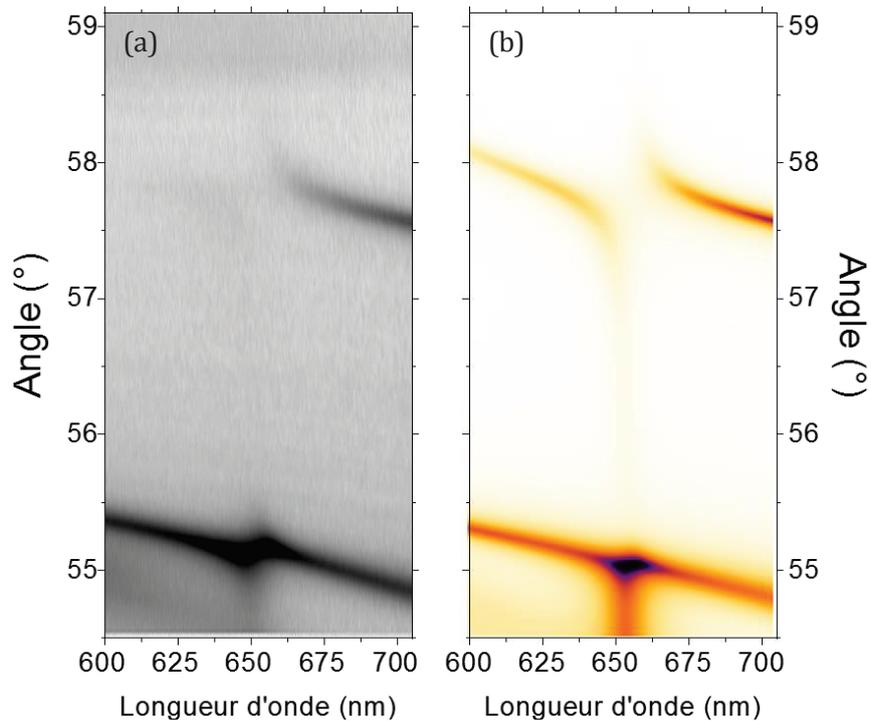


Figure 3-19 : Relations de dispersion (a) expérimentale et (b) simulée par calculs de matrices de transfert de notre système de LRSPP en couplage fort avec un émetteur organique.

Nous pouvons remarquer que la branche polaritonique haute énergie est moins visible que la branche basse énergie. Ce phénomène de perte de visibilité du polariton a déjà été observé dans le passé [46] et est dû à la présence d'une absorption parasite dans la couche de couplage. Cette absorption peut être attribuée au recuit de la couche de couplage pour réticuler le PVA. Le *premier* mode de guide visible ne présente pas de défaut de visibilité sur la plage spectrale du polariton haute énergie LRSPP/exciton (600 – 650 nm) ce qui confirme bien que l'absorption ne se situe que dans la couche de couplage. Il peut être aussi remarqué que le *premier* mode de guide n'anticroise pas la ligne excitonique, nous observons un croisement qui suggère un couplage faible.

Le système est simulé par la méthode de matrices de transfert avec un absorption lorentzienne pour la couche d'émetteurs (voir Chapitre 1). Cette simulation, présentée Figure 3-19 (b) reproduit bien le comportement de l'expérience, aussi bien l'anticroisement entre le LRSPP et l'exciton, que le croisement entre le mode de guide et l'exciton. Ces résultats valident nos observations du couplage fort.

Pour mieux rendre compte de l'anticroisement des lignes plasmonique (LRSPP) et excitonique (S2275), nous présentons en Figure 3-20 un agrandissement de la relation de dispersion dans la région de l'anticroisement avec une échelle logarithmique en intensité

pour accentuer le contraste. Les lignes d'étoiles sont des guides pour les yeux obtenus par calcul d'énergies propres à partir d'un modèle d'oscillateurs couplés (Cf. Chapitre 1). La ligne de points (orange) représente le LRSPP nu et la ligne pointillée (violet) représente l'exciton.

La séparation énergétique minimale entre les deux branches polaritoniques est de 120 meV et se produit à l'angle 57.78° . Néanmoins, cette valeur ne correspond pas réellement à l'énergie de Rabi. En effet, il n'est pas totalement convenable de déterminer la séparation des branches polaritoniques sur des mesures en angles [72]. Afin de mesurer le *splitting* de Rabi de façon appropriée, la relation de dispersion (Figure 3-19 (a)) est transformée à l'aide de la formule $k = \frac{2\pi}{\lambda} n_p \sin \theta$, avec n_p l'indice optique du prisme pour obtenir une relation en vecteurs d'onde k en fonction de la longueur d'onde λ . La dépendance du vecteur d'onde en λ et en θ modifie drastiquement la relation de dispersion du LRSPP d'autant plus que les angles impliqués sont grands. La Figure 3-21 montre cette relation de dispersion en vecteur d'onde k en fonction de la longueur d'onde λ . Les lignes de dispersion des polaritons sont extraites et ajustées par un modèle de deux oscillateurs couplés, ce qui nous permet d'évaluer le *splitting* de Rabi $\hbar\Omega_{Rabi} = 26 \text{ meV}$ soit presque 5 fois inférieur à la valeur mesurée sur la relation de dispersion en angles.

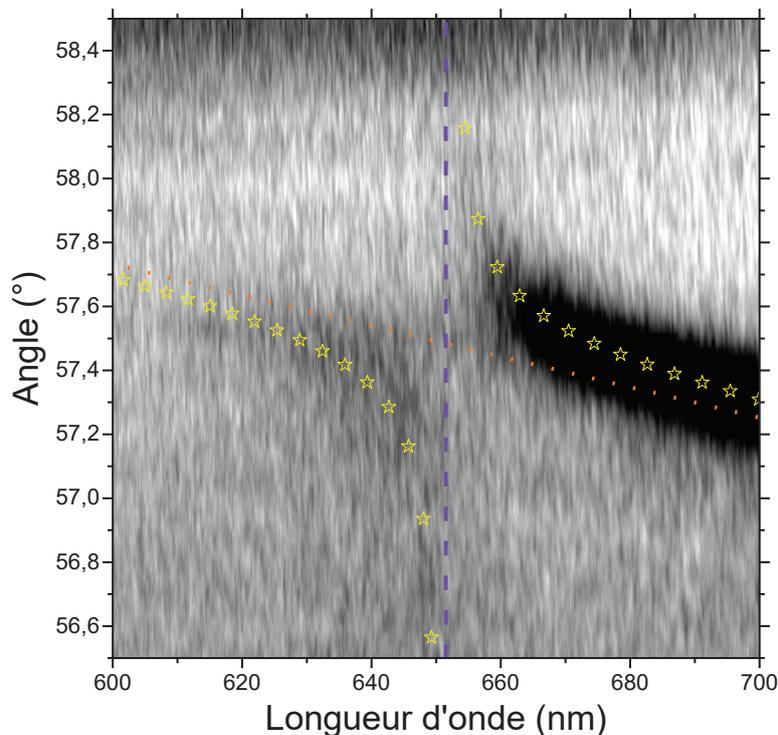


Figure 3-20 : Relation de dispersion expérimentale (échelle d'intensité logarithmique) de l'anticroisement (étoiles jaunes) entre le LRSPP (points oranges) et l'exciton du S2275 (tirets violets).

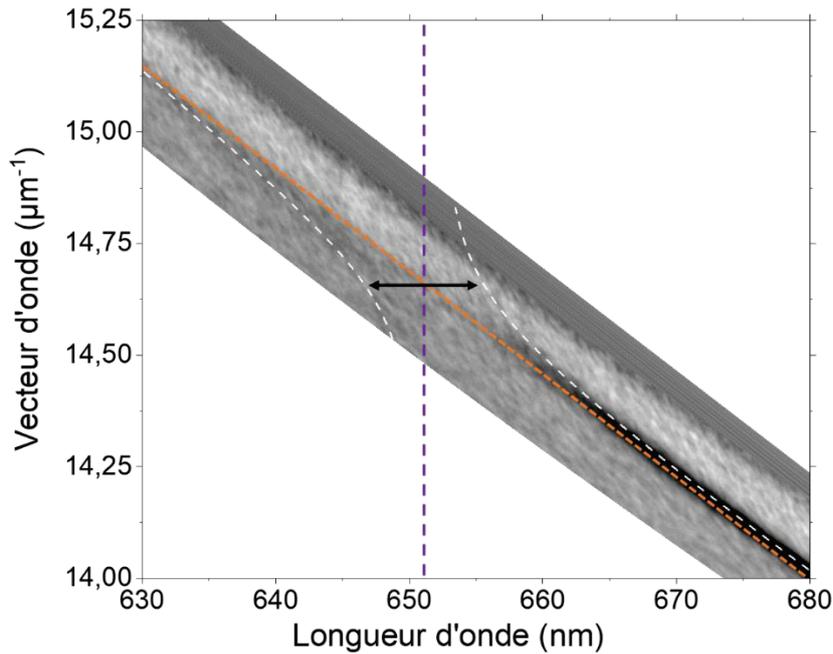


Figure 3-21 : Relation de dispersion dispersée en vecteurs d'onde k de l'anticroisement entre le LRSP (points oranges) et l'exciton du S2275 (tirets violets).

Pour conforter notre observation du régime de couplage fort, nous calculons la coopérativité du système. En l'absence de couplage la largeur énergétique du mode LRSP est $\gamma_{LRSP} = 4.4 \text{ meV}$ (évaluée en espace des vecteurs d'onde k) alors que l'exciton à une largeur à mi-hauteur $\gamma_{EXC} = 41 \text{ meV}$. Ces valeurs nous conduisent à une coopérativité $C = 1.9$ confirmant que le système LRSP/S2275 satisfait le régime de couplage fort ($C > 1$).

Pour confirmer notre observation obtenue en réflectométrie, nous avons réalisé des mesures de relations de dispersion en photoluminescence. La structure est excitée par un laser non résonant à 532 nm . Sur la Figure 3-22, nous observons une émission au niveau des branches polaritoniques observées en réflectométrie (Figure 3-19). La branche polaritonique à haute énergie est difficilement observable à cause des relaxations ultra rapides dans les états non couplés et dans la branche polaritonique basse énergie (Voir partie 3.1.2). L'émission de la structure est décalée vers de nouvelles énergies où le colorant n'émet pas lorsqu'il n'est pas couplé. Nous pouvons en déduire que le régime de couplage fort est bien atteint.

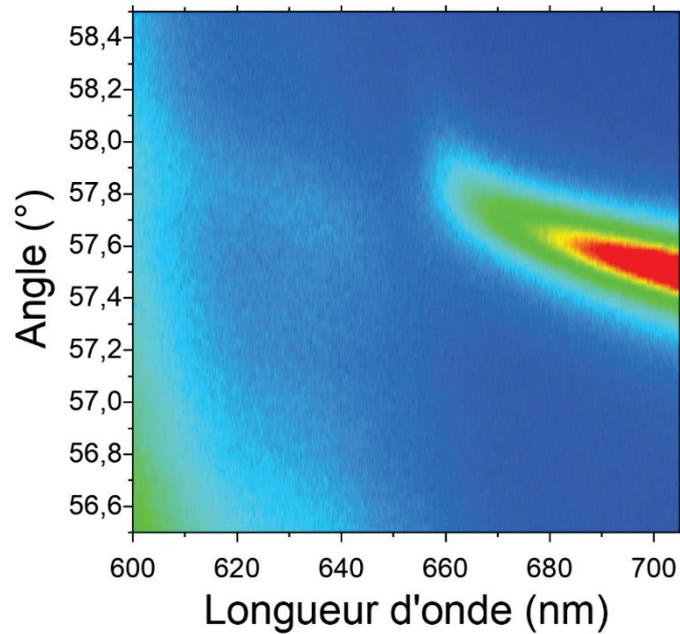


Figure 3-22 : Relation de dispersion en photoluminescence de l'anticroisement entre le LRSP et l'exciton du S2275.

3.4.3 Extension des polaritons

Le but premier du couplage entre des émetteurs et le mode LRSP est d'étendre l'extension spatiale de l'état cohérent polaritonique en couplant les émetteurs à un mode se propageant sur de grandes distances (potentiellement quelques centaines de micromètres).

Discutons donc de l'extension des polaritons LRSP/émetteurs. La propagation des plasmons dépend de l'énergie considérée ; elle varie d'autant plus dans le cas de polaritons notamment en raison du couplage (voir partie 3.1.3). Notons que nous n'examinons que l'extension du polariton basse énergie, le polariton haute énergie étant trop peu visible.

Très proche de la résonance à $\lambda = 660 \text{ nm}$, l'extension spatiale du polariton, mesurée par la méthode de la largeur du mode, est de $33 \mu\text{m}$. A cette énergie, le mélange exciton/plasmon est bien vérifié, les coefficients de Hopfield pour la ligne polaritonique sont calculés par un modèle de deux oscillateurs couplés et nous obtenons les valeurs $|\alpha_{LRSP}|^2 = 0.79$ et $|\alpha_{EXC}|^2 = 0.21$, avec respectivement $|\alpha_{LRSP}|^2$ et $|\alpha_{EXC}|^2$ les proportions en LRSP et en exciton du mélange polaritonique.

En s'éloignant de la résonance, à $\lambda = 675 \text{ nm}$, l'hybridation entre LRSP et exciton est toujours présente ($|\alpha_{LRSP}|^2 = 0.96$ et $|\alpha_{EXC}|^2 = 0.04$). A cette énergie, l'état polaritonique

s'étend sur une distance de $50 \mu m$ ($\Delta k = 0.039 \mu m^{-1}$). Nous sommes donc bien parvenus à étendre l'extension spatiale de l'état cohérent polaritonique d'un ordre de grandeur par rapport à un polariton constitué de plasmons SPP « classique » /exciton organique ($7 - 8 \mu m$).

En s'éloignant de la résonance, à $\lambda = 700 nm$, les coefficients de Hopfield sont $|\alpha_{LRSP}|^2 = 0.99$ et $|\alpha_{EXC}|^2 = 0.01$, nous pouvons dire qu'il y a absence de couplage à cette énergie, le mode est principalement constitué du mode LRSPP. A cette énergie, la propagation du mode est de $78 \mu m$, très proche des $80 \mu m$ précédemment mesurés dans le système sans émetteur. Loin de la résonance, nous observons donc un mode propagatif de type LRSPP.

3.5 Couplage fort et modes de guides

Dans la partie précédente, nous avons vu que le *premier* mode de guide n'anticroisait pas la ligne de l'exciton du matériau actif. Cet effet peut être compris en examinant la carte d'intensité du champ du *premier* mode de guide en Figure 3-8. Le champ du mode guidé présente un maximum au milieu de la couche de guidage et est pratiquement nul aux bords de cette couche. La couche de colorant est justement placée dans cette zone où le champ est très peu intense. Ainsi le recouvrement du champ du mode guidé et de la couche active est faible. Le couplage, proportionnel à $\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$ (\mathbf{d} le dipôle électrique de la molécule et \mathbf{E} le champ électrique) est trop faible pour générer une hybridation des états, le système interagit mais en régime de couplage faible.

Un moyen d'intensifier le couplage est d'apporter des émetteurs en grande concentration dans le champ du mode, le couplage étant proportionnel à la racine carrée de la concentration [46]. On peut aussi penser à déposer des couches actives d'épaisseur plus importante, pour augmenter le nombre de molécule dans le champ du mode. En suivant cette idée, nous avons fabriqué un échantillon de type LRSPP avec une couche active placée au-dessus du métal, mais cette fois, celle-ci a une épaisseur de $150 nm$, estimée par matrices de transfert. La Figure 3-23 schématise la nouvelle configuration de l'échantillon.

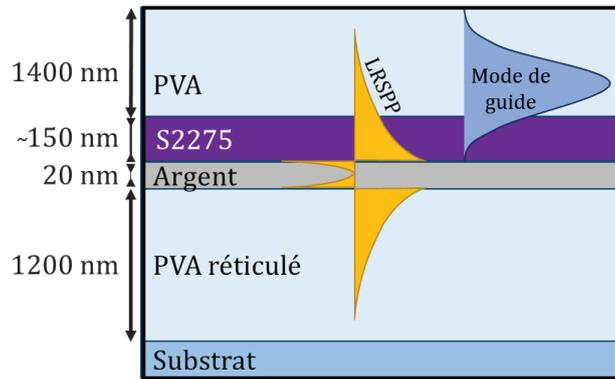


Figure 3-23 : Schéma de l'échantillon pour l'observation du couplage fort entre les modes guidés et un émetteur (S2275). Une couche épaisse de S2275 est introduite entre le film d'argent et la couche de guidage.

Les relations de dispersion acquises pour cet échantillon présentent plusieurs phénomènes à remarquer.

Tout d'abord, le LRSPP n'est plus observable. La couche de J-agrégat s'étend largement dans l'extension verticale du LRSPP et impose un indice optique différent de celui de la couche de couplage. De ce fait, les indices aux deux interfaces du film d'argent présentent une différence importante. Il en résulte que les plasmons aux deux interfaces du film d'argent sont singulièrement différents et ne s'hybrident pas pour former le LRSPP.

Ensuite, en balayant tous les angles auxquels les modes de guide sont observables, nous distinguons une collection d'anticroisements entre les différents modes de guide et la branche excitonique du colorant ($\lambda_{S2275} = 650 \text{ nm}$), comme le montre la Figure 3-24 (a).

Ce système est simulé par calculs de matrices de transfert, le résultat est présenté en Figure 3-24 (b). Nous observons quatre modes de guides, que nous nommerons *premier*, *deuxième*, *troisième* et *quatrième* mode de guide par angle décroissant. Nous remarquons que le couplage évolue selon le mode de guide. Ainsi le *premier* mode de guide n'est que faiblement couplé à l'exciton alors que le *quatrième* présente un anticroisement notable. Les séparations entre les branches polaritoniques pour les différents modes guidés sont récapitulés dans le tableau suivant :

Mode guidé	Energie de Rabi (extrait en configuration vecteur d'onde)	Extension de l'état polaritonique à $\lambda = 675 \text{ nm}$
<i>Premier</i>	–	$20.7 \mu\text{m}$
<i>Deuxième</i>	41 meV	$9.2 \mu\text{m}$
<i>Troisième</i>	53 meV	$5.4 \mu\text{m}$
<i>Quatrième</i>	61 meV	$2.5 \mu\text{m}$

Tableau 3 : Energie de Rabi et extension spatiale de l'état polaritonique ($\lambda = 675 \text{ nm}$) pour les différents modes de guides.

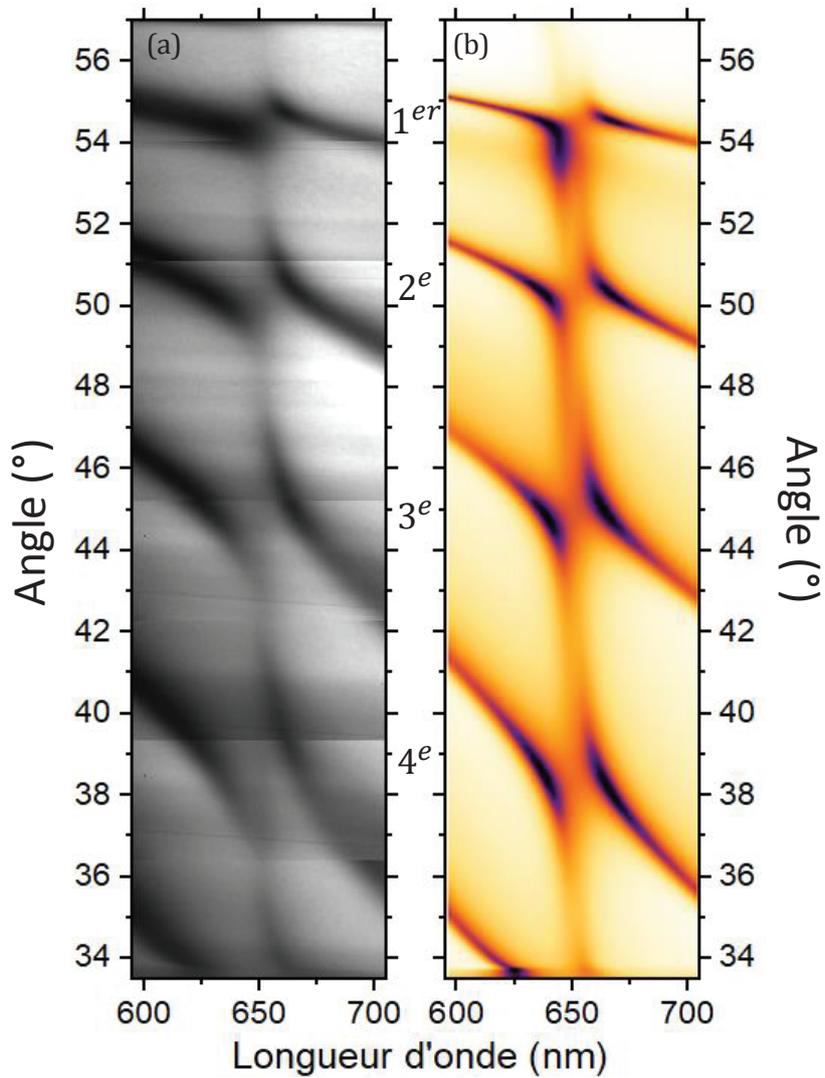


Figure 3-24 : Relations de dispersion (a) expérimentale et (b) simulée par calculs de matrices de transfert dans le cas où un émetteur interagit avec les différents modes de guides.

De même que pour le LRSPP, l'extension de modes guidés couplés est calculée par la méthode de la largeur du mode en vecteur d'onde et rapportée dans le Tableau 3. Les modes guidés se propagent généralement sur des distances macroscopiques, dépassant aisément les distances micrométriques mesurées dans notre configuration. Cette faible capacité à se propager se reflète dans la grande largeur des lignes de dispersion des différents modes. Néanmoins, il faut retenir que les modes guidés de notre système sont sujets à des pertes importantes entraînant des défaillances de propagation. Parmi ces pertes, nous pouvons noter la faible épaisseur de la couche d'argent qui engendre des fuites dans la couche de couplage.

Cette observation de couplage fort avec des modes de guides représente un résultat important. En effet, il ouvre de nouvelles perspectives pour le couplage fort en terme de structures optiques en régime de couplage fort. Les modes guidés sont des modes très utilisés et ils ne nécessitent pas de composant métallique qui cause d'énormes pertes. Nous pouvons donc penser que des systèmes guidés en couplage fort pourraient générer des états cohérents étendus sur des distances toujours plus importantes. Ainsi, ils constituent des candidats sérieux pour réaliser des circuits optiques intégrés.

3.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre aborde les considérations expérimentales d'observation du couplage fort. Nous donnons notre approche et notre caractérisation du couplage fort, notamment la mesure du *splitting* de Rabi et l'extension spatiale des polaritons.

Dans notre volonté d'accroître l'étendue spatiale de l'état cohérent généré par l'instauration du couplage fort, nous avons démontré la faisabilité du couplage fort avec un mode à forte capacité de propagation, le plasmon Long Range. Nous avons montré qu'en utilisant un mode électromagnétique tel que le LRSPP, nous pouvons accroître l'extension des polaritons d'un ordre de grandeur ($50 \mu\text{m}$) par rapport à un système construit sur le plasmon propagatif. De plus, nous avons démontré que les modes guidés permettaient l'établissement du couplage fort [78].

De telles structures offrant des longueurs de cohérence importantes permettent d'envisager la réalisation de transfert d'énergie via le couplage fort sur des distances de l'ordre de la dizaine de micromètres soit 4 ordres de grandeurs supérieurs au processus Förster basé sur l'interaction dipôle-dipôle.

Chapitre 4

Métasurfaces Polaritoniques

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que l'extension du mode polaritonique peut être augmentée en modifiant la conformation du mode électromagnétique. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'effet de structurations, ayant des tailles qui varient autour de la longueur de cohérence, dans la couche d'émetteurs.

Ce travail prend place dans le contexte de l'utilisation d'effets délocalisés dus à l'extension spatiale des états polaritoniques cohérents. Un exemple d'effet délocalisé est le transfert d'énergie entre un matériau donneur et un matériau accepteur séparés spatialement mais couplés par le même mode optique [27], [29]. Un moyen d'appréhender cette problématique pour les systèmes avec des plasmons de surface consiste à séparer des émetteurs de plusieurs micromètres, c'est-à-dire une taille inférieure à l'extension du mode polaritonique. Pour cela, nous avons mis en place une technique optique de structuration de la couche excitonique à l'échelle du micromètre (Cf. Chapitre 2).

Chapitre 4 - Métasurfaces Polaritoniques

Ce chapitre s'intéresse donc au couplage fort entre le mode plasmon de surface et un environnement excitonique discontinu et anisotrope. Nous verrons que la taille de la structuration et la direction de propagation des polaritons jouent des rôles capitaux. La perspective de métasurfaces basées sur le couplage fort sera présentée. Nous chercherons à mettre en évidence deux propriétés caractéristiques des métasurfaces : un effet effectif (ou de moyenne) et une sensibilité à la géométrie. L'effet de moyennage correspond à un mélange des propriétés des matériaux qui forment la métasurface, pour une structure de taille inférieure à une longueur caractéristique. La sensibilité géométrique se traduit par un effet de la géométrie sur la réponse de la métasurface globale.

Les matériaux hybrides de types métamatériaux et métasurfaces ont usuellement des structures de taille inférieure à la longueur d'onde optique, souvent métalliques, arrangés en réseau. Cet arrangement en réseau et la géométrie des métamatériaux sont à l'origine d'effets nouveaux, tels que des polarisabilités électriques et/ou magnétiques effectives définies par les propriétés des matériaux et par la géométrie du système [79]. Nous nous proposons d'appréhender ce concept de métasurface à l'échelle du micromètre en nous fondant sur le couplage fort.

Enfin, nous concluons ce chapitre avec des travaux utilisant la structuration de la couche d'émetteur pour mettre en évidence l'émission délocalisée du système couplé.

4.1 Structurations de la couche active et extension des polaritons

4.1.1 Description des échantillons

L'échantillon étudié se compose d'une couche de 50 nm d'argent évaporée sur un substrat de verre (Cf. Chapitre 2). Une solution de TDBC de grande concentration ($10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) est déposée par spin coating sur la surface d'argent. L'épaisseur de cette couche est évaluée à 21 nm par simulations par matrices de transfert (voir Chapitre 1). Ensuite, un motif de réseau de lignes est imprimé sur la couche active.

La structuration du matériau actif a été réalisée par photoblanchiment local de TDBC⁶ permettant d'alterner des zones inactives et des zones actives. Le photoblanchiment est un processus d'annihilation de l'absorption et de l'émission d'un matériau émetteur par illumination intense. Ainsi, le matériau photoblanchi a approximativement le même indice optique que son semblable non altéré à l'exception de son pic d'absorption et d'émission. De ce fait, une telle méthode de structuration a l'avantage de conserver une certaine continuité optique dans la couche structurée hormis à l'énergie d'absorption (pour le TDBC $E_{abs} = 2.1 \text{ eV}$).

Avec notre montage optique de photoblanchiment (Cf. Chapitre 2), la géométrie et la taille des structures sont contrôlables au micromètre. La structuration consiste en un réseau de lignes aux paramètres variables : la période et le facteur de remplissage. Les images de la Figure 4-1 présentent deux motifs de réseaux de lignes réalisées par photoblanchiment.

⁶ La méthode expérimentale a été décrite au Chapitre 2.

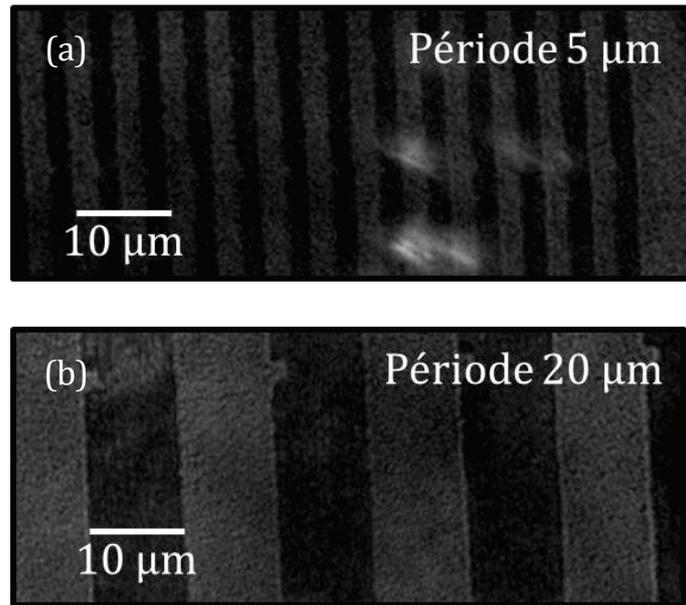


Figure 4-1 : Images de couche de TDBC structuré en réseau de période (a) 5 μm et (b) 20 μm . La partie claire est composée de TDBC non altéré alors que les lignes sombres sont les zones photoblanchies.

Les réseaux sont caractérisés par leur période et leur facteur de remplissage :

- La période correspond à la distance pour laquelle le motif (une ligne active/ une ligne inactive) se répète.
- Le facteur de remplissage correspond à la fraction de matériau actif (non photoblanchi) dans une période.

La période et le facteur de remplissage des structures sont ajustables à volonté. On peut noter que, grâce à notre méthode, la taille minimale atteignable pour le motif photoblanchi est de 1 μm de largeur avec un espacement non photoblanchi de 1 μm de largeur. Les lignes composant nos motifs ont une largeur micrométrique (comprises entre 1 et 12.5 micromètres) alors que la longueur des lignes est d'une centaine de micromètres.

Dans la première partie de ce chapitre, nous discuterons de motifs présentant un facteur de remplissage de 1/2. C'est-à-dire que la période du motif est composée à 50% de TDBC actif et 50% de TDBC inactif. La Figure 4-2 schématise un exemple de réseau de lignes de largeur l , de période P et dont le facteur de remplissage est 1/2 donc $P = 2l$.

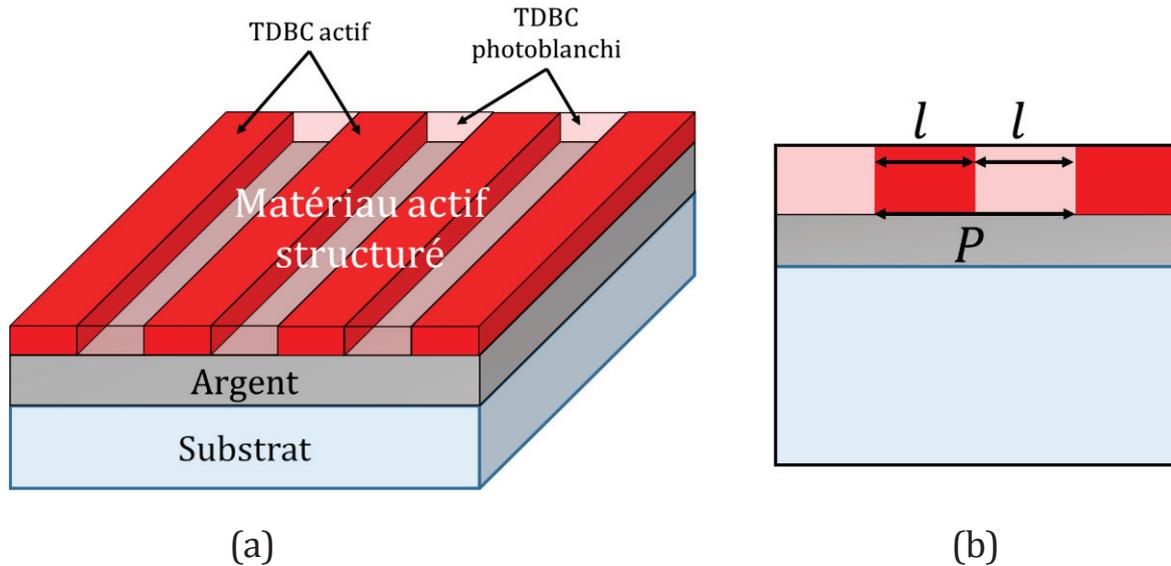


Figure 4-2 : (a) Représentation schématique de l'échantillon structuré. (b) Schéma explicitant la période et le facteur de remplissage de 50% ($P = 2l$).

Les résultats présentés dans ce chapitre sont acquis par le montage de microscopie par modes de fuite décrit au Chapitre 2. Il est important de remarquer que la région sondée mesure environ $25 \mu m$ de diamètre.

4.1.2 Effets de la structuration sur le couplage fort

Avant de considérer des structurations micrométriques de la couche de TDBC, définissons les cas « extrêmes » : une couche homogène de TDBC actif sur argent et une couche homogène de TDBC photoblanchi sur argent.

Couche homogène de TDBC

Dans la configuration d'une couche homogène de TDBC actif, le plasmon interagit avec l'exciton du TDBC. La Figure 4-3 (a) présente la relation de dispersion du système plasmon/TDBC actif.

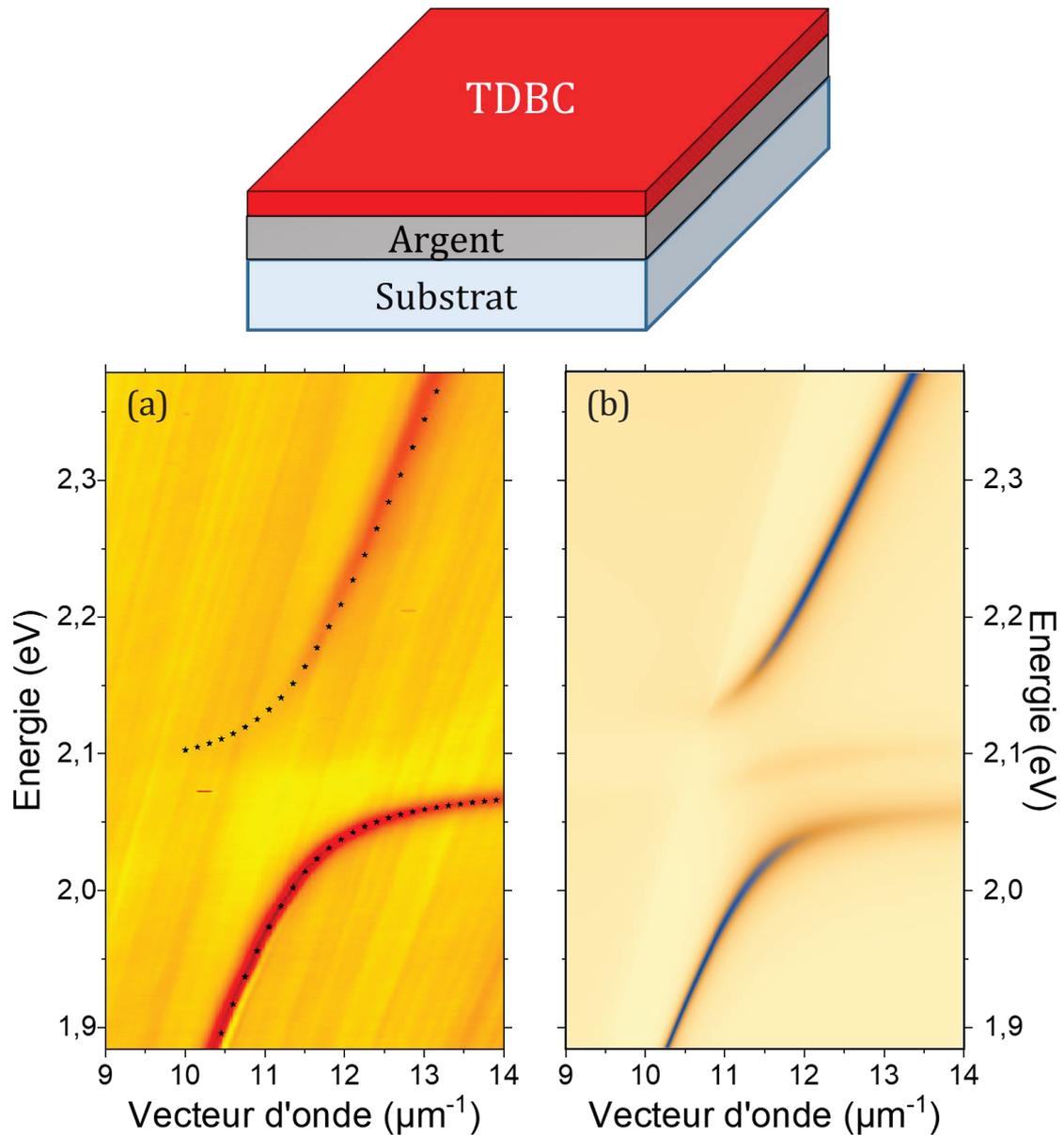


Figure 4-3 : Relations de dispersion (a) expérimentale et (b) simulée pour un film d'argent de 50 nm d'épaisseur recouvert d'une couche homogène de TDBC actif de 21 nm d'épaisseur.

Un net anticroisement à l'énergie d'absorption du TDBC est visible. A la résonance, nous mesurons un *splitting* de Rabi de 150 meV et une longueur de propagation du polariton de 7 μm est mesurée par la méthode de la largeur Δk du mode en vecteur d'onde.

Enfin une simulation par matrices de transfert présentée en Figure 4-3 (b), nous permet d'estimer une épaisseur de 21 nm pour la couche de TDBC déposée (Cf. Chapitre 1).

Couche homogène de TDBC photoblanchi

Nous présentons maintenant le cas d'une couche homogène de TDBC photoblanchi sur la surface d'argent. La relation de dispersion en réflectométrie de cette configuration est présentée en Figure 4-4 (a).

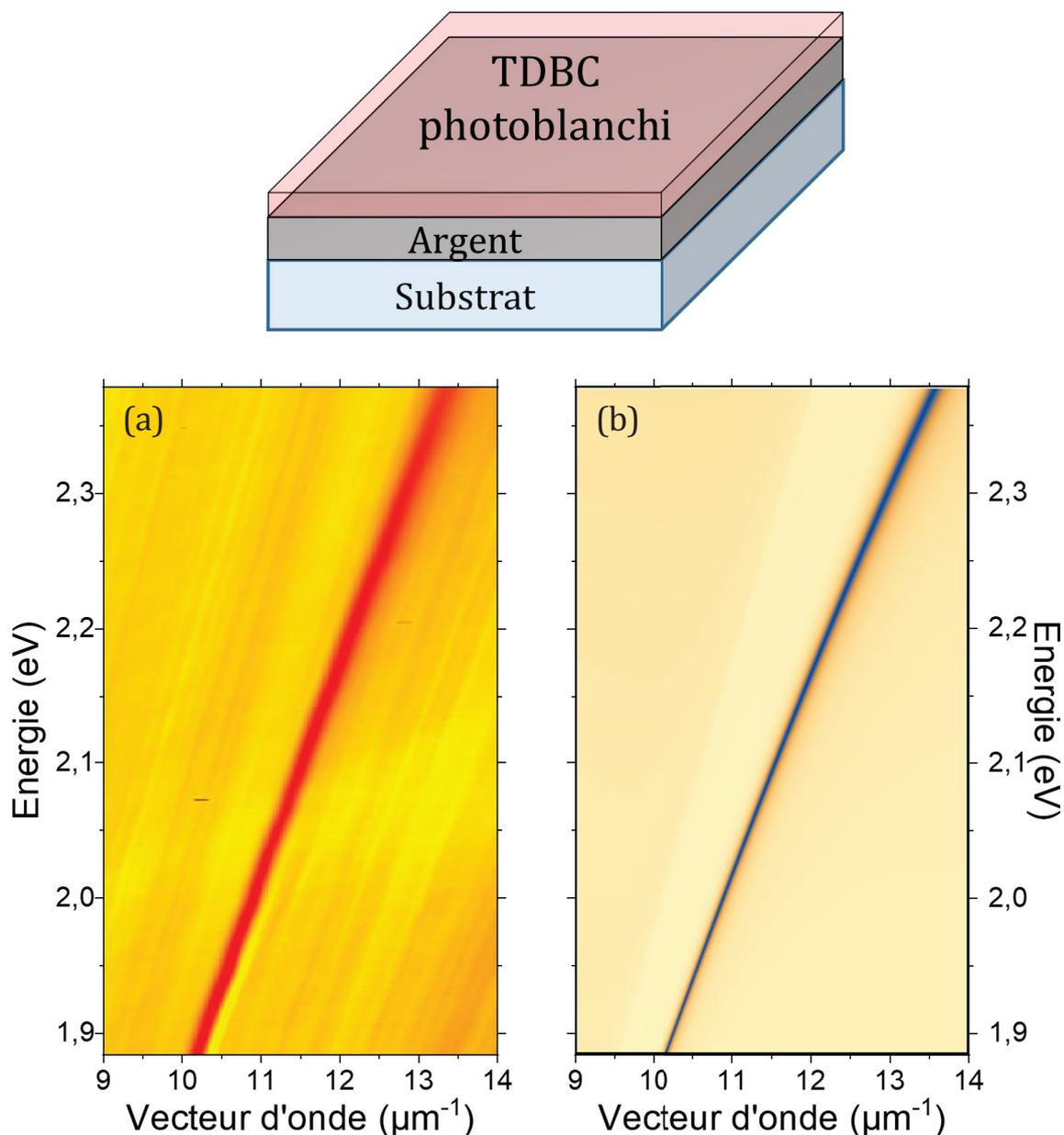


Figure 4-4 : Relations de dispersion (a) expérimentale et (b) simulée pour un film d'argent de 50 nm d'épaisseur recouvert d'une couche homogène de TDBC photoblanchi de 21 nm d'épaisseur.

La relation de dispersion présente une ligne plasmonique continue sur tout le spectre de détection. On remarque que la ligne ne présente aucun anticroisement au niveau de l'énergie d'absorption du TDBC. De plus, la dispersion ne subit pas d'élargissement ce qui montre que le photoblanchiment n'altère pas le plasmon. Ainsi, nous pouvons affirmer que le processus de photoblanchiment du TDBC est efficace : une fois photoblanchi, le TDBC n'est plus actif à 2.1 eV.

Des simulations par matrices de transfert sont encore une fois menées et présentées en Figure 4-4 (b). Pour ce cas de figure, la couche photoblanchie est simulée par le même indice optique que la couche active en annulant la force d'oscillateur. Notre mesure expérimentale est reproduite avec un très bon accord pour une épaisseur de 21 nm comme déterminée précédemment pour le TDBC actif sur argent.

Les cas extrêmes de structuration (une couche homogène de TDBC actif sur argent et une couche homogène de TDBC photoblanchi) ont été définis, intéressons-nous maintenant à des tailles de structuration intermédiaires.

Discontinuités dans la couche active

Dans cette partie, nous allons présenter des échantillons structurés avec des motifs périodiques de réseaux de lignes de période 25 μm et 5 μm et dont le facteur de remplissage est de 50% en matériau actif. Nous nous intéressons à la propagation perpendiculaire aux lignes du réseau comme schématisé sur la Figure 4-5 (b).

Grandes périodes de structuration : 25 μm

Le cas présenté en Figure 4-5 correspond à une période de 25 μm (12.5 μm de matériau actif, 12.5 μm de TDBC photoblanchi).

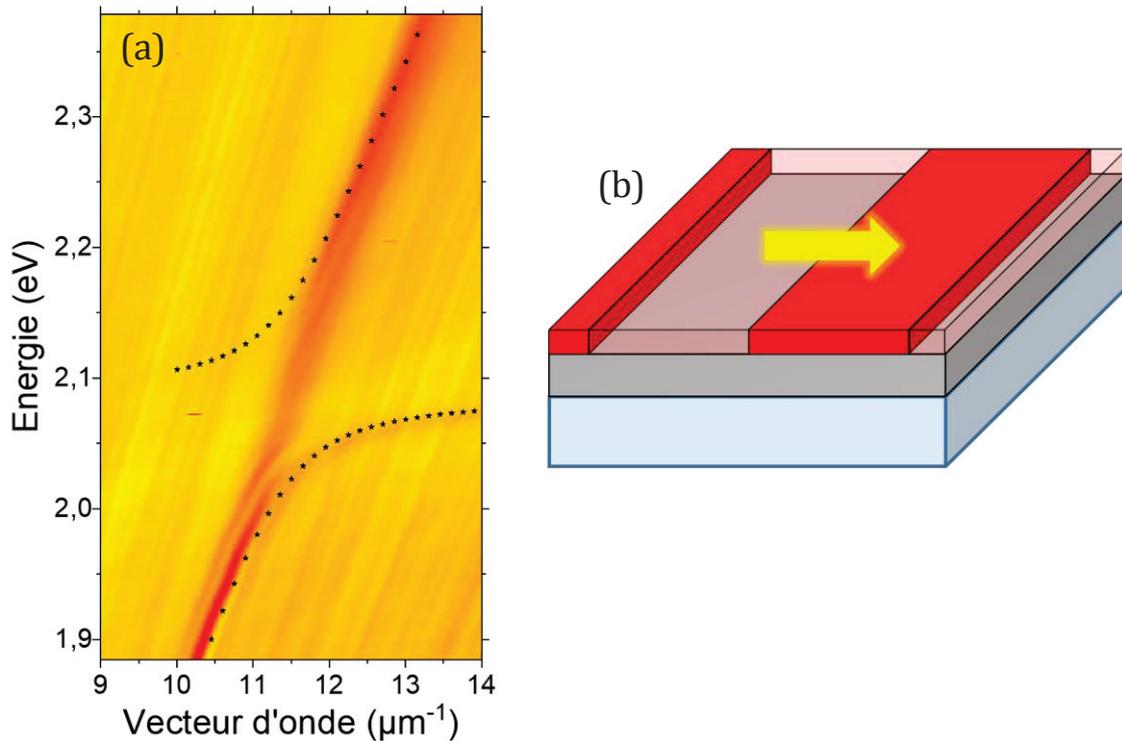


Figure 4-5 : (a) Relation de dispersion pour un film d'argent de 50 nm d'épaisseur recouvert d'une couche de TDBC structurée optiquement. Ici la période est de $25 \mu\text{m}$ et le facteur de remplissage 50%. La propagation dans la direction perpendiculaire aux lignes est étudiée. Les points noirs sont issus d'une simulation d'un système de deux d'oscillateurs couplés. (b) Schéma de l'échantillon dans ce cas.

La relation de dispersion associée à cette configuration est rapportée en Figure 4-5 (a). Elle a la particularité de présenter aussi bien une ligne plasmonique qu'un anticroisement. La ligne plasmonique se situe au même vecteur d'onde que dans le cas du plasmon avec TDBC photoblanchi (Figure 4-4). L'anticroisement observé présente un *splitting* de Rabi de 140 meV soit quasiment le *splitting* de Rabi d'une couche homogène de TDBC (Figure 4-3). Cette valeur a été obtenue en ajustant les résultats expérimentaux par un modèle de deux oscillateurs couplés. Le résultat de cette simulation est représenté par des points sur la Figure 4-5 (a).

On peut comprendre la superposition de plasmon et polariton comme une réponse de deux régions indépendantes de l'échantillon : l'une où le TDBC a été annihilé et dans lequel le plasmon se propage, l'autre où le TDBC est actif : dans cette région le plasmon se couple au TDBC en régime de couplage fort.

Pour une structuration de $25 \mu\text{m}$ de période, on observe donc une superposition de deux états indépendants : le plasmon et le polariton.

Petites périodes de structuration : $5\mu\text{m}$

Etudions maintenant le cas de petite période $P = 5\mu\text{m}$ ($2.5\mu\text{m}$ de matériau actif, $2.5\mu\text{m}$ de TDBC photoblanchi). La largeur des lignes est supérieure à la longueur d'onde du polariton mais inférieure à sa longueur de cohérence ($7 - 8\mu\text{m}$). La relation de dispersion de ce cas est présentée Figure 4-6 (a).

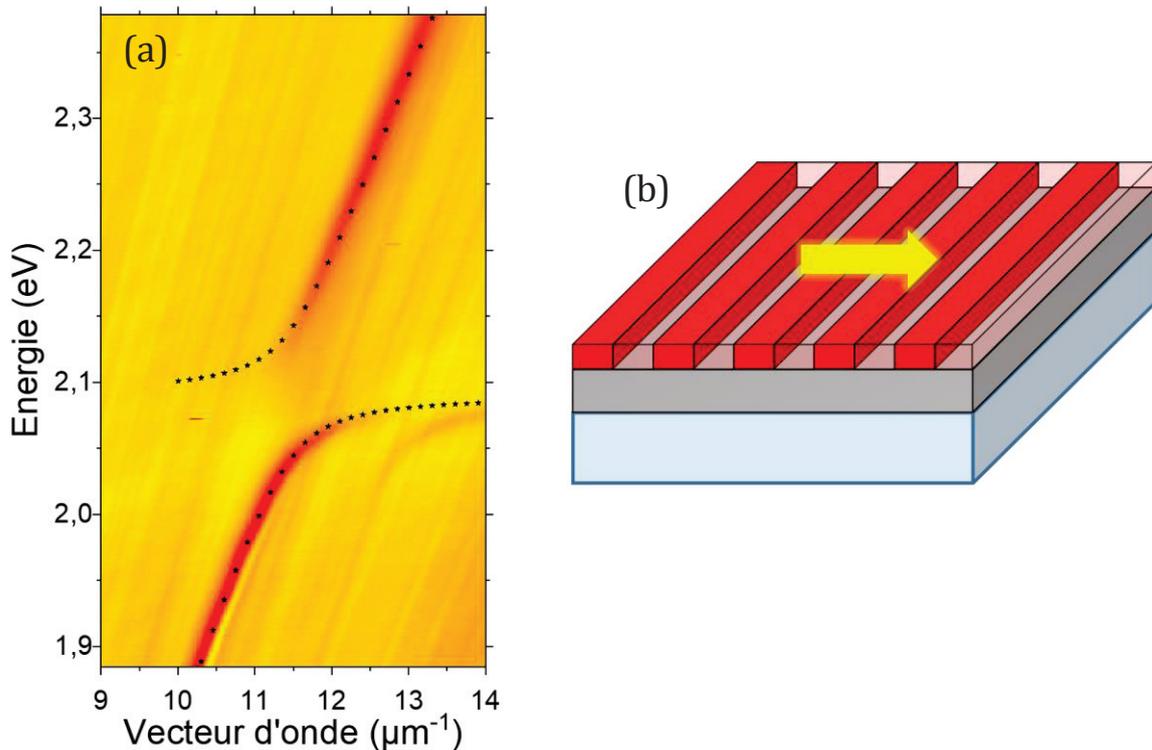


Figure 4-6 : (a) Relation de dispersion pour un film d'argent de 50nm d'épaisseur recouvert d'une couche de TDBC structurée optiquement. Ici la période est de $5\mu\text{m}$ et le facteur de remplissage 50%. La propagation dans la direction perpendiculaire aux lignes est étudiée. Les points noirs sont issus d'une simulation d'un système de deux oscillateurs couplés. (b) Schéma de l'échantillon dans ce cas.

Cette relation de dispersion présente un anticroisement et la ligne plasmonique n'est plus visible. Ainsi la propagation du plasmon n'est plus possible. Pour ce qui est de l'anticroisement, celui-ci a un *splitting* de Rabi plus faible (100meV) que celui d'une couche pleine de TDBC (*splitting* de Rabi de 150meV). Cette valeur a été vérifiée par simulations d'un système de deux oscillateurs couplés. Ces simulations sont représentées par des points sur la Figure 4-6 (a). On remarque que le rapport des *splittings* de Rabi est de l'ordre de $1/\sqrt{2}$ ($\frac{150}{\sqrt{2}} = 106\text{meV}$).

Les propriétés du système ne peuvent plus être interprétées comme la superposition de celle d'un métal recouvert d'une couche active, et de celle d'un métal recouvert d'une

couche inactive. Ce système est donc le résultat d'un mélange des propriétés optiques des matériaux présents dans la longueur de cohérence.

On peut aussi remarquer sur la Figure 4-6 (a) un autre anticroisement décalé vers les plus grands vecteurs d'onde ($12 \mu\text{m}^{-1} < k < 14 \mu\text{m}^{-1}$). Ce dernier correspond à une translation en bloc de la relation de dispersion principale de $1.31 \mu\text{m}^{-1}$. Pour une période $P = 5 \mu\text{m}$, le premier ordre de diffraction en vecteur d'onde est de $\frac{2\pi}{P} = 1.26 \mu\text{m}^{-1}$, ce qui correspond au décalage en k observé sur la Figure 4-6 (a). Cette anticroisement décalé en k s'expliquent simplement par un effet de réseau.

Les résultats des deux situations étudiées précédemment révèlent que, lorsque la période de structuration est de $25 \mu\text{m}$, le système répond comme la somme de chaque région prise indépendamment. Au contraire, lorsque la taille de la structuration de la couche d'émetteur est réduite à $5 \mu\text{m}$, en deçà de la longueur de propagation du polariton, les caractéristiques des constituants de base sont remplacées par une réponse optique effective. Cet effet hybride est similaire à ceux généralement observé pour des métasurfaces [79]. Il est notable de remarquer que de telles structures sont en général construites sur des éléments sub-longueur d'onde. Or notre structuration dépasse d'un ordre de grandeur la longueur d'onde du polariton et s'approche de la longueur de propagation du polariton. Ces premiers résultats suggèrent que la longueur caractéristique de structuration dans ces systèmes n'est plus la longueur d'onde mais la longueur de cohérence du système en couplage fort.

4.1.3 Etude de la taille de structuration

La structuration de notre matériau actif suggère la présence d'effets similaires à ceux de métasurfaces. En effet, pour une structuration de période $5 \mu\text{m}$ nous venons de voir que le *splitting* de Rabi est plus faible que pour une couche pleine ou une couche structurée avec une période de $25 \mu\text{m}$. Pour mieux comprendre les effets observés et déterminer sur quelles distances ils se produisent, plusieurs réseaux de différentes périodes ont été réalisés, de 2.5 à $25 \mu\text{m}$. Le facteur de remplissage est toujours de $1/2$.

Pour chaque réseau, une relation de dispersion est acquise et le *splitting* de Rabi est mesuré puis normalisé par la valeur du *splitting* de Rabi mesuré pour une couche homogène de TDBC. Ces résultats sont reportés en Figure 4-7.

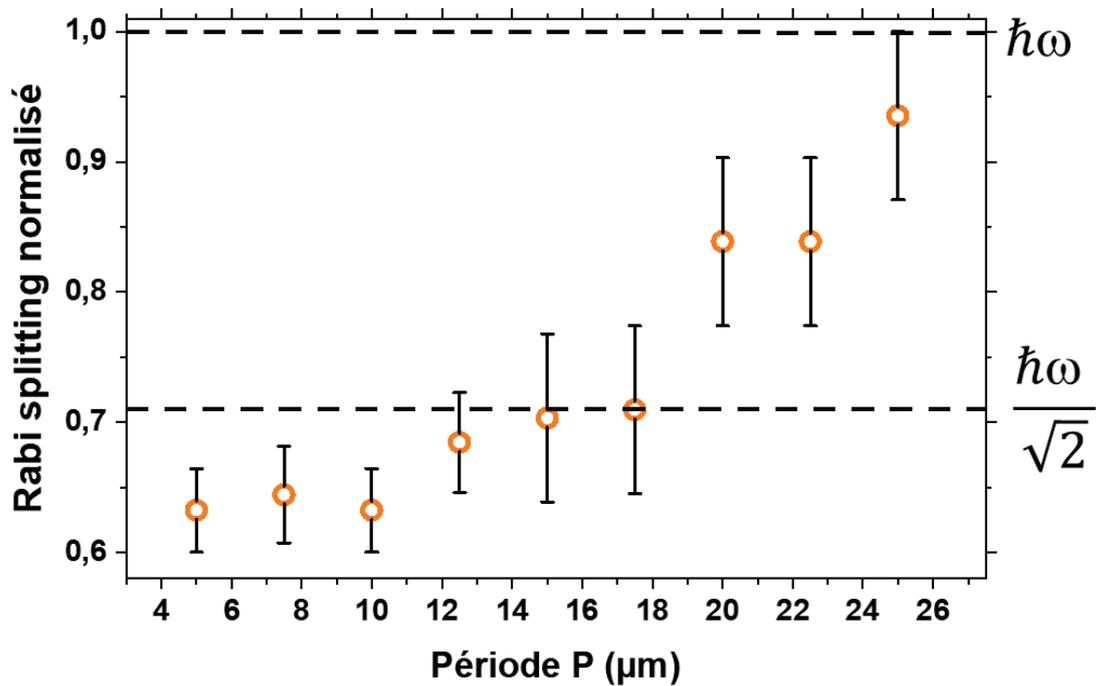


Figure 4-7 : Evolution du splitting de Rabi en fonction de la période du réseau structuré dans la couche de TDBC. Le splitting de Rabi est normalisé par la valeur du splitting de Rabi correspondant à une couche pleine de TDBC. La ligne pointillée du haut (1.0) correspond au splitting de Rabi pour une couche pleine. La ligne pointillée du bas correspond à un facteur $1/\sqrt{2}$.

Pour des périodes de taille inférieure à $17.5 \mu m$, nous observons un plateau. Pour des périodes plus grandes, nous constatons une augmentation du *splitting* de Rabi pour atteindre une valeur proche de celle obtenue pour une couche homogène de TDBC actif.

Le rapport entre le *splitting* de Rabi pour une période inférieure à $17.5 \mu m$ et le *splitting* de Rabi pour une couche homogène est proche de $1/\sqrt{2}$.

Une image qui permet d'expliquer ces propriétés moyennées pour les petites tailles de structuration est liée à la cohérence étendue des polaritons. En effet, plusieurs périodes sont incluses dans la longueur de cohérence polaritonique. Le facteur de remplissage étant de $1/2$, le polariton voit en moyenne une concentration divisée par 2 comme illustré Figure 4-8. Le *splitting* de Rabi évolue en racine carrée de la concentration en émetteur, ainsi dans les structurations de petites tailles $P < 17.5 \mu m$, le splitting de Rabi est divisé par $\sqrt{2}$ ($\frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$) [46].

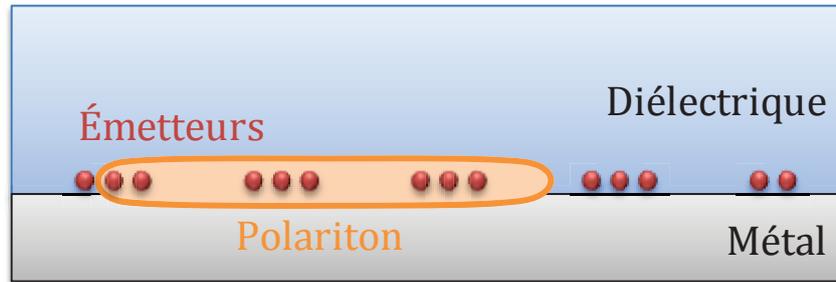


Figure 4-8 : Représentation schématique de la répartition la longueur de cohérence (orange) sur l'assemblée de lignes structurées dans la couche de TDBC (rond rouge) Ici les lignes sont espacées d'une distance inférieure à la longueur de cohérence.

En augmentant la période des structures, l'extension spatiale des polaritons devient plus « petite » que la taille des lignes. Les *splittings* de Rabi mesurés se rapprochent de la valeur obtenue pour une couche homogène d'émetteurs. Dans ce régime, un plasmon non couplé et un polariton sont observés, comme illustré Figure 4-5. On passe donc d'un régime composé d'un seul état polaritonique autorisé à un système composé d'une superposition d'état : un plasmon et un polariton (Figure 4-9).

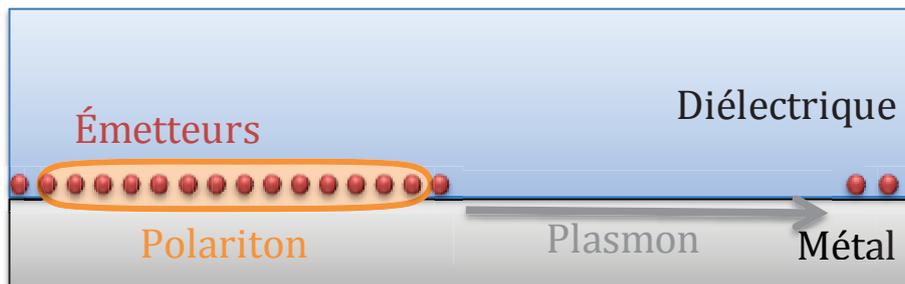


Figure 4-9 : Représentation schématique de la répartition la longueur de cohérence (orange) sur l'assemblée de lignes structurées dans la couche de TDBC (rond rouge) Ici les lignes sont espacées d'une distance supérieure à la longueur de cohérence.

La transition entre ces deux régimes se situe pour des structures dont la période se situe autour de $14 \mu\text{m}$. Ce qui correspond à des lignes dont la largeur est environ égale à la longueur de cohérence des polaritons ($7 \mu\text{m}$), soit plus d'un ordre de grandeur supérieur à la longueur d'onde du polariton. La distance caractéristique de cette structure n'est donc pas la longueur d'onde comme c'est le cas dans les métamatériaux conventionnels, mais la longueur de cohérence de l'état en couplage fort.

4.2 Effets d'anisotropie

En plus de présenter des propriétés effectives, ou moyennées, les métasurfaces sont définies par une sensibilité à leur géométrie [79]. Les lignes imprimées sur le matériau

actif sont, par leur forme, fortement anisotropes. Pour mettre en évidence des effets d'anisotropie, nous avons investigué différentes directions de propagation des plasmons/polaritons.

4.2.1 Mesure de relation de dispersion à 2 dimensions en vecteur d'onde

Les relations de dispersion en fonction de l'énergie (i.e. longueur d'onde) sont à une dimension en k . En effet, notre méthode d'acquisition des relations de dispersion requiert de fixer une direction du vecteur d'onde en ne sélectionnant qu'une ligne du plan de Fourier avec la fente d'entrée du spectromètre (Voir Chapitre 2). La fente d'entrée du spectromètre étant verticale et inamovible, une unique direction est observable. Il nous a donc fallu mettre en place un système mécanique pour nous permettre de faire pivoter notre échantillon dans le but d'étudier différentes directions de propagation au spectromètre (Figure 4-10).

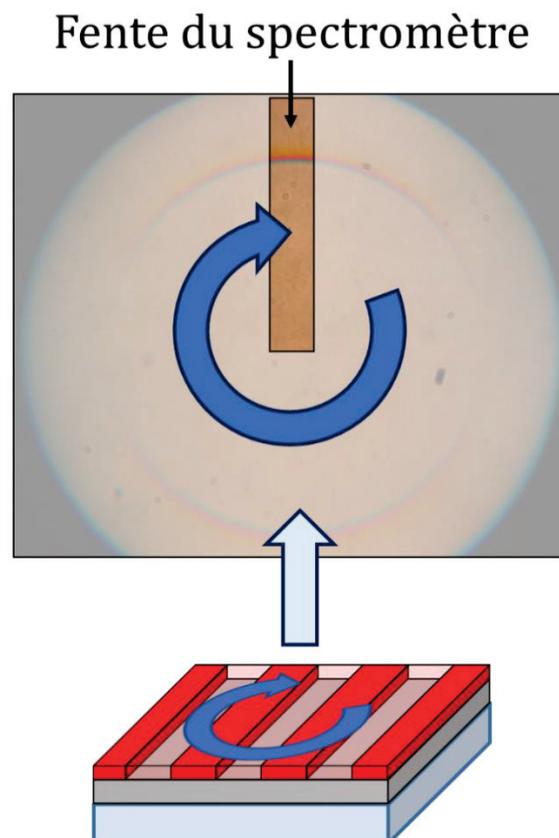


Figure 4-10 : Schéma de principe de l'effet de la rotation de l'échantillon sur la zone scannée par la fente du spectromètre. Tourner l'échantillon revient à changer la direction de propagation observée.

Les dispersions des modes peuvent ensuite être extraites pour représenter une relation de dispersion à 2 dimensions en k . Celle-ci sont particulièrement adaptée pour nos systèmes anisotropes (voir partie 4.2.4)

4.2.2 Propagations perpendiculaire et parallèle aux lignes de la structuration

Avant d'étudier les relations de dispersion à 2 dimensions en k nous allons nous intéresser aux directions particulières (parallèle et perpendiculaire) de la structure.

Nous nous intéressons à l'étude du couplage fort suivant la direction de propagation des plasmons/polaritons dans un réseau de ligne de période $5 \mu\text{m}$, de facteur de remplissage de $1/2$. Pour chacun des cas (parallèle et perpendiculaire), les relations de dispersion sont présentées en Figure 4-11.

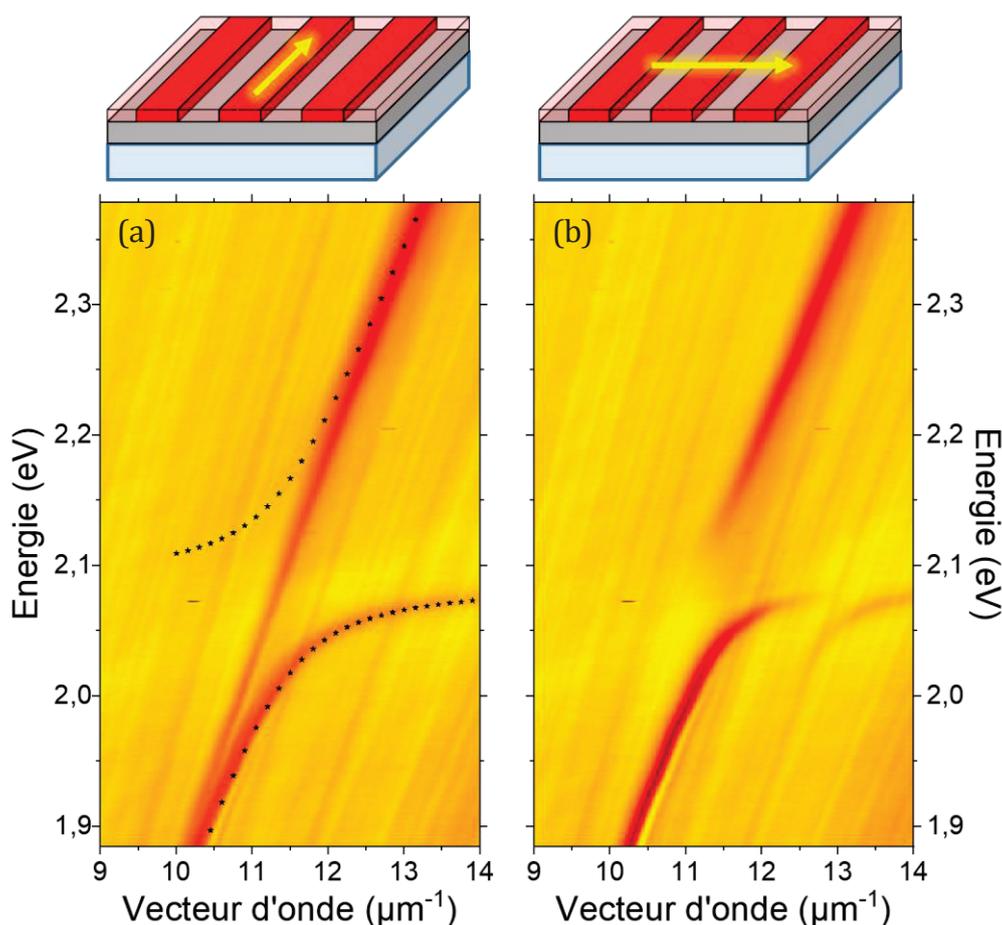


Figure 4-11 : Relations de dispersion de l'argent recouvert d'une couche de TDBC structurée optiquement. Ici la période est de $5 \mu\text{m}$ et le facteur de remplissage 50%. La propagation dans la direction parallèle aux lignes est étudiée en (a). La propagation perpendiculaire aux lignes est présentée en (b). Les structures correspondantes sont schématisées au-dessus.

Chapitre 4 - Métasurfaces Polaritoniques

La propagation perpendiculaire aux lignes a déjà été décrite dans les paragraphes précédents. Celle-ci montre l'existence d'un état polaritonique dont le *splitting* de Rabi est réduit de $\sqrt{2}$ par rapport au *splitting* de Rabi enregistré pour une couche continue. Cette réduction du *splitting* de Rabi est dû aux effets de moyenne des propriétés optiques. La relation de dispersion correspondant à ce cas est représentée en Figure 4-11 (b).

Le résultat est bien différent lorsque nous observons la propagation dans la direction parallèle aux lignes, comme le montre la Figure 4-11 (a). Cette fois, la relation de dispersion présente la superposition d'une ligne plasmonique et d'un anticroisement.

La ligne continue est exactement aux mêmes énergies/vecteurs d'onde que celle du plasmon observé pour une couche inactive uniforme. La branche polaritonique basse énergie présente un *splitting* de Rabi de 150 meV, identique à celui d'une couche active uniforme.

Les images de réflectométrie pour le cas d'une propagation parallèle aux lignes sont très similaires aux images obtenues pour de très grandes périodes (Figure 4-5). Il y a dans les deux cas une superposition des deux comportements homogènes (actif et inactif). On peut faire l'hypothèse qu'en propagation parallèle aux lignes, le plasmon se propage dans la ligne dans laquelle le colorant a été annihilé, il n'est pas couplé aux émetteurs. De la même façon, le polariton existe et se propage dans une ligne composée d'émetteurs actifs. Chacun sur leur trajectoire, ils ne rencontrent aucun changement de leur environnement comme illustré Figure 4-12.

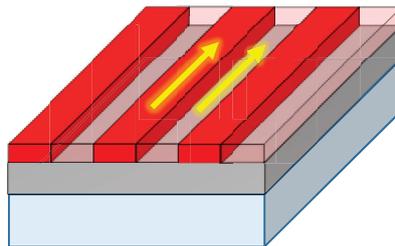


Figure 4-12 : Schéma illustrant la propagation parallèle aux lignes.

Ainsi, la structuration de la couche d'émetteurs en réseau de lignes de taille inférieure à la longueur de cohérence des polaritons, offre non seulement des propriétés de couplage hybrides mais aussi une forte anisotropie dans le système : un unique mode polaritonique dans la direction perpendiculaire aux lignes et la superposition de deux modes plasmon et polariton dans la direction parallèle aux lignes.

4.2.3 Simulations des systèmes

Pour aller plus loin dans la compréhension du système et confirmer nos hypothèses, tous les systèmes présentés (différentes tailles des réseaux et directions de propagation) ont été simulés par Joel Yuen-Zhou (University of California San Diego) et Semion Saikin (Harvard University). Nous donnons dans la suite quelques éléments du calcul utilisé afin de présenter le principe du modèle de simulation mais nous ne rentrerons pas dans le détail de résolution numérique, ces simulations ayant été faites à San Diego.

Nous considérons un grand réseau 2D ($N \times N$). Chaque emplacement est occupé par une molécule et espacé du suivant par une distance a . Pour caractériser les réseaux de lignes présentés précédemment, on définit la période P telle que $a \ll P$. Le hamiltonien dans l'espace direct s'écrit :

$$H = \sum_k \omega_k a_k^\dagger a_k + \sum_{n,v} \omega_v \sigma_{n,v}^\dagger \sigma_{n,v} + \sum_{k,n,v} [g_{k,v} e^{ik_x(x_n+va)+ik_y y_n} \sigma_{n,v}^\dagger a_k + h. c.].$$

Les opérateurs a_k^\dagger et a_k décrivent respectivement la création et l'annihilation d'un plasmon à l'énergie ω_k au vecteur d'onde k . Les opérateurs $\sigma_{n,v}^\dagger$ et $\sigma_{n,v}$ décrivent respectivement la création et l'annihilation d'un exciton localisé d'énergie ω_v si la molécule est active (non photoblanchie). Les coordonnées (n, v) décrivent la position de la molécule sur le réseau. Les opérateurs σ_k^\dagger et σ_k sont introduits : ils correspondent aux opérateurs création et annihilation de l'exciton actif dans l'espace de Fourier. Ils créent (annihilent) un exciton collectif délocalisé d'énergie ω_e au vecteur d'onde k . Le hamiltonien H précédemment décrit peut alors s'écrire :

$$H = \sum_K H_K$$

Avec :

$$H_K = \sum_{\kappa} \omega_{K+\kappa} a_{K+\kappa}^\dagger a_{K+\kappa} + \omega_e \sum_{\kappa'} \sigma_{K+\kappa'}^\dagger \sigma_{K+\kappa'} + \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'} [J_{K+\kappa} F_{\kappa-\kappa'} \sigma_{K+\kappa'}^\dagger a_{K+\kappa} + h. c.]$$

Il est à noter que contrairement au système sans structuration par photoblanchiment pour lequel k est un bon nombre quantique, la structuration de la couche excitonique permet le mélange plasmon/exciton avec plusieurs vecteurs d'onde tant qu'ils diffèrent d'un vecteur de Bragg $\kappa = \kappa_x \hat{x}$, où $\kappa_x = \frac{2\pi m}{P}$ (avec m entier).

Nous présentons les relations de dispersion calculées par J. Yuen Zhou (Figure 4-13 (c) et (d)) aux cotés des résultats expérimentaux (Figure 4-13 (a) et (b)) pour des conditions identiques de structurations de la couche active. Les dispersions obtenues sont en très bon accord avec les mesures expérimentales.

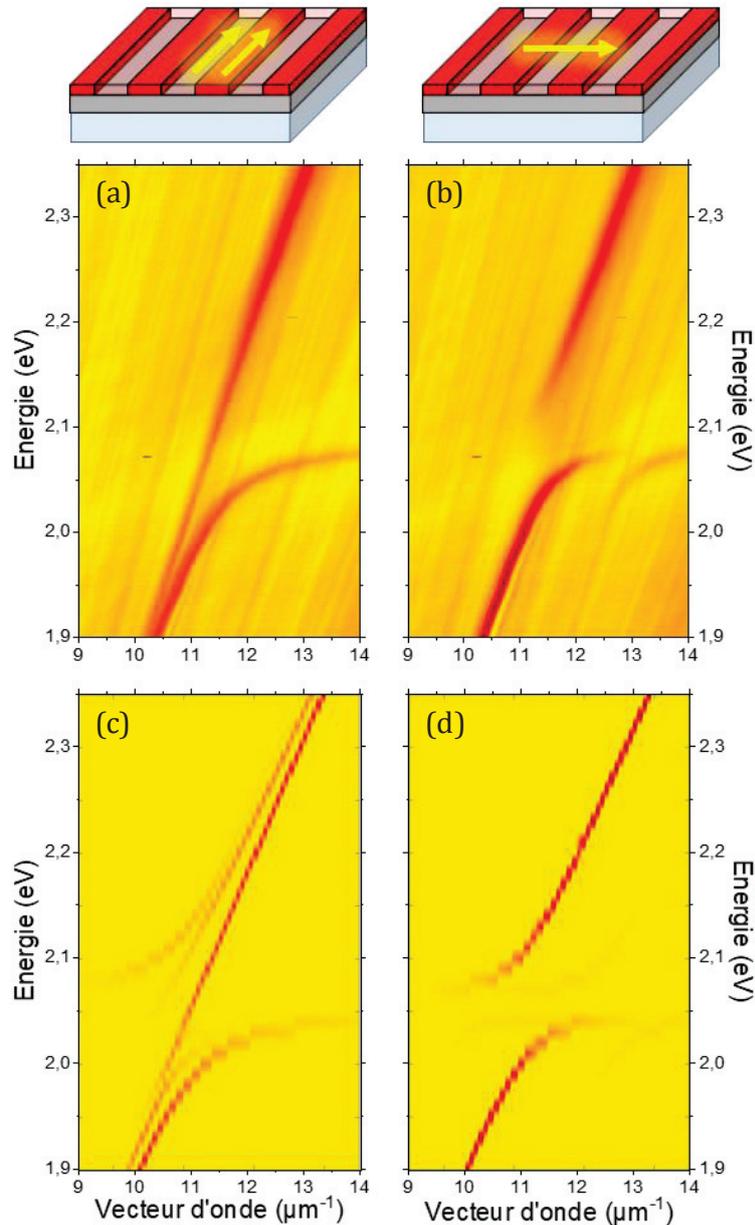


Figure 4-13 : Relations de dispersion (a, b) mesurées expérimentalement et (c, d) calculées dans le cas où la couche de TDDBC est structurée optiquement (la période est de $5 \mu\text{m}$ et le facteur de remplissage 50%). La propagation dans la direction parallèle aux lignes est étudiée en (a, c). La propagation perpendiculaire aux lignes est présentée en (b, d). Les structures correspondantes sont schématisées au-dessus.

Ces simulations par résolutions numériques du hamiltonien confirment nos mesures expérimentales aussi bien pour les résultats avec les différentes périodes de réseau que pour les effets d'anisotropie (propagations perpendiculaire et parallèle aux lignes du

réseau). Par ailleurs l'étude des fonctions d'onde permet de confirmer la localisation des modes dans et hors des lignes actives pour une propagation parallèle aux lignes. Ce point sera détaillé dans la partie 4.3.

4.2.4 Directions de propagations intermédiaires

Pour investiguer la transition entre les cas de propagation parallèle et perpendiculaire aux lignes, une série de relations de dispersion est mesurée pour différentes directions de propagation. La direction parallèle aux lignes est appelée y et la direction perpendiculaire x .

Une relation de dispersion en deux dimensions en vecteur d'onde, présentée en Figure 4-14, est reconstruite à partir des minima de réflectivité en fonction de l'angle azimutal. L'échantillon considéré est un réseau de période $P = 5 \mu\text{m}$ et de facteur de remplissage 50%.

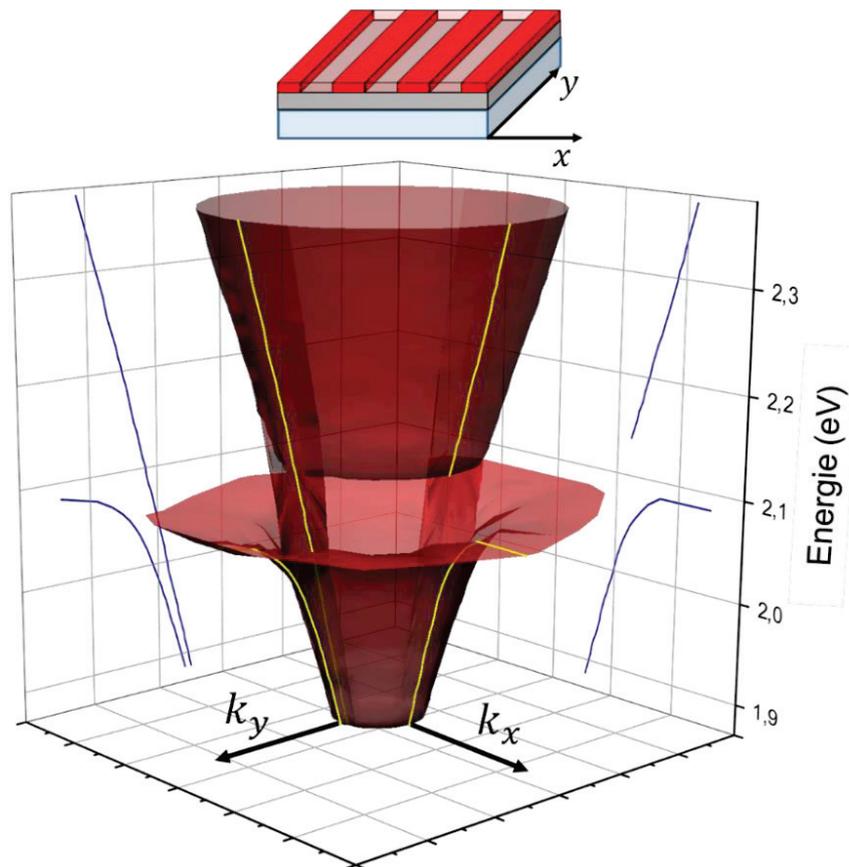


Figure 4-14 : Relation de dispersion 2D en vecteur d'onde d'un système composé d'une structure de période $5 \mu\text{m}$. Cette surface est obtenue en compilant les minima de réflectivité des relations de dispersion des différentes directions de propagations (k_x correspond à une propagation perpendiculaire aux lignes de la structure et k_y correspond à une propagation parallèle aux lignes). Un schéma de la structure est présenté au-dessus

Dans la direction y , la superposition d'un polariton et d'un plasmon est observée. Cette configuration concerne une plage de $\pm 20^\circ$ autour de la direction des lignes. Au-delà de ces angles nous observons uniquement un polariton caractérisé par un gap en énergie correspondant au *splitting* de Rabi.

La structure de bandes de notre système est donc modifiée dans l'espace des k par la structuration de la couche d'émetteurs à l'échelle de plusieurs micromètres. Nous venons donc de montrer que nos surfaces structurées se comportent comme des métasurfaces ayant une longueur de structuration supérieure de plus d'un ordre de grandeur par rapport à la longueur d'onde du polariton.

4.3 Emission d'une métasurface active

Les métasurfaces polaritoniques présentent l'intérêt d'être actives, c'est-à-dire qu'elles peuvent émettre de la lumière.

Des mesures de photoluminescence ont été menées sur nos structures par excitation non résonante à 532 nm . Une étude de la photoluminescence permet de sonder directement les états d'énergie du système qui sont modifiés par le régime de couplage fort. Les relations de dispersion en photoluminescence des configurations de propagation parallèle et perpendiculaire aux lignes du réseau sont présentées en Figure 4-15.

En collectant la photoluminescence correspondant à la direction perpendiculaire aux lignes, l'anticroisement entre le plasmon et l'exciton est visible confirmant le régime de couplage fort, comme le montre la Figure 4-15 (b). On peut aussi remarquer que le premier ordre de diffraction lié au réseau est lui aussi présent en configuration de photoluminescence.

Dans le cas de la propagation parallèle aux lignes, présenté en Figure 4-15 (a), l'émission se produit par le polariton mais aussi via le plasmon non couplé qui servent tous les deux de canal de désexcitation radiative. La relation de dispersion en photoluminescence reproduit bien celle acquise en réflectométrie (Figure 4-11 (a)).

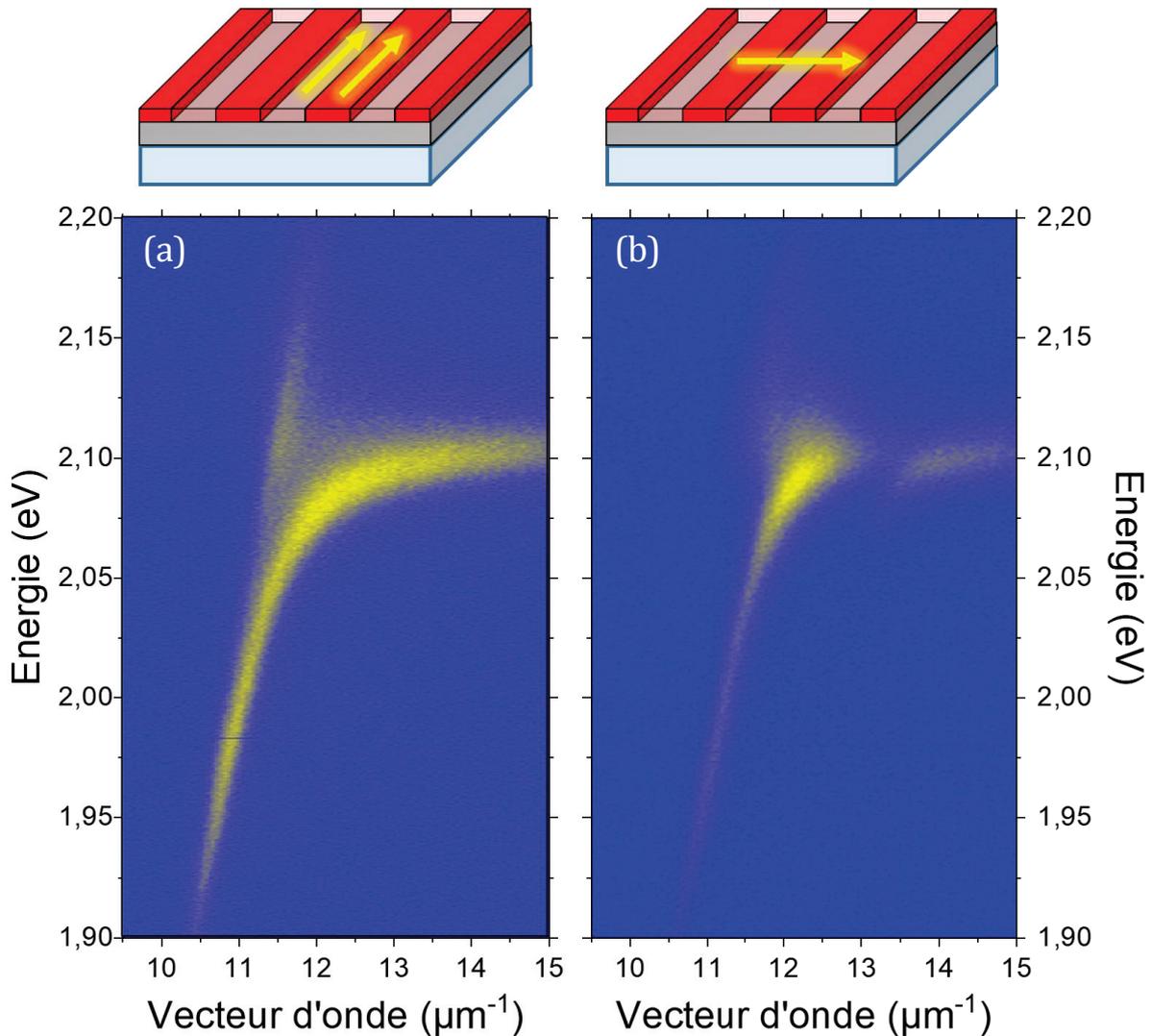


Figure 4-15 : Relation de dispersion en photoluminescence d'une structure de période $5 \mu\text{m}$. (a) Observation correspondant à une propagation parallèle et (b) propagation perpendiculaire aux lignes.

Une autre façon d'appréhender les modifications apportées par la structuration dans le système en couplage fort est d'étudier la répartition de la photoluminescence dans l'espace direct.

Le régime de couplage fort entraîne l'hybridation d'un grand nombre d'états moléculaires avec un mode plasmonique étendu sur une dizaine de micromètres. Il en résulte des états polaritoniques dispersifs avec un vecteur d'onde bien défini et dont l'émission est cohérente sur plusieurs micromètres [19]. Des états non couplés coexistent dans le système. Ces derniers sont des états purement moléculaires et localisés. On les appelle les états incohérents.

Ces deux types d'états peuvent être discriminés expérimentalement l'un de l'autre par un filtrage dans le plan de Fourier. En effet, les états plasmoniques et polaritoniques sont

caractérisés par un grand vecteur d'onde et apparaissent donc aux grands angles. Il s'agit donc de placer une iris au niveau du plan de Fourier pour supprimer leur émission, comme présenté en Figure 4-16 (b). A l'inverse, pour observer de façon plus optimisée ces états couplés, il est possible de supprimer une partie de l'émission des états incohérents en installant un cache circulaire au centre du plan de Fourier comme présenté en Figure 4-16 (e) et (h).

Sur un réseau de période $P = 2 \mu m$ (lignes actives de $1 \mu m$ de large et lignes inactives de $1 \mu m$), nous étudions la répartition spatiale de la photoluminescence dans l'espace direct en excitant la couche active avec un laser non résonant à $532 nm$ et en filtrant le plan de Fourier. En éliminant les grands vecteurs d'onde (disposition d'une iris au niveau du P.F., Figure 4-16 (b)), seuls les états incohérents sont enregistrés comme montré sur la Figure 4-16 (c). On observe une émission très localisée uniquement sur les lignes qui sont actives. Celles-ci sont clairement définies et séparées les unes des autres par des absences de luminescence. En surimpression, une coupe d'intensité confirme la localisation de l'émission sur les lignes actives.

Ensuite, nous retirons les faibles vecteurs d'onde, i.e. les faibles angles (cache circulaire sur le centre du P.F.) comme montré en Figure 4-16 (e) et (h), pour minimiser la détection des états incohérents. La direction de propagation est choisie à l'aide d'un polariseur : étant donné que le plasmon n'existe qu'en polarisation TM, choisir une polarisation dans l'espace direct revient à choisir une direction de propagation dans l'espace de Fourier. Comme on peut le voir sur la Figure 4-16 (f), l'émission provenant des états se propageant parallèlement aux lignes est principalement localisée sur les lignes. Les lignes actives sont encore visibles malgré un contraste moins important que pour les états incohérents. On observe d'ailleurs une faible intensité entre les lignes actives due à une partie de l'émission par le plasmon.

Dans le cas de la propagation perpendiculaire aux lignes du réseau, présenté Figure 4-16 (i), l'émission est totalement modifiée. Les lignes ne sont plus visibles et on observe une émission uniforme sur toute la zone excitée. Cette luminescence uniforme, même où il n'y a pas d'émetteurs actifs, confirme par la luminescence l'effet de moyennage des caractéristiques optiques dans la longueur de cohérence du polariton.

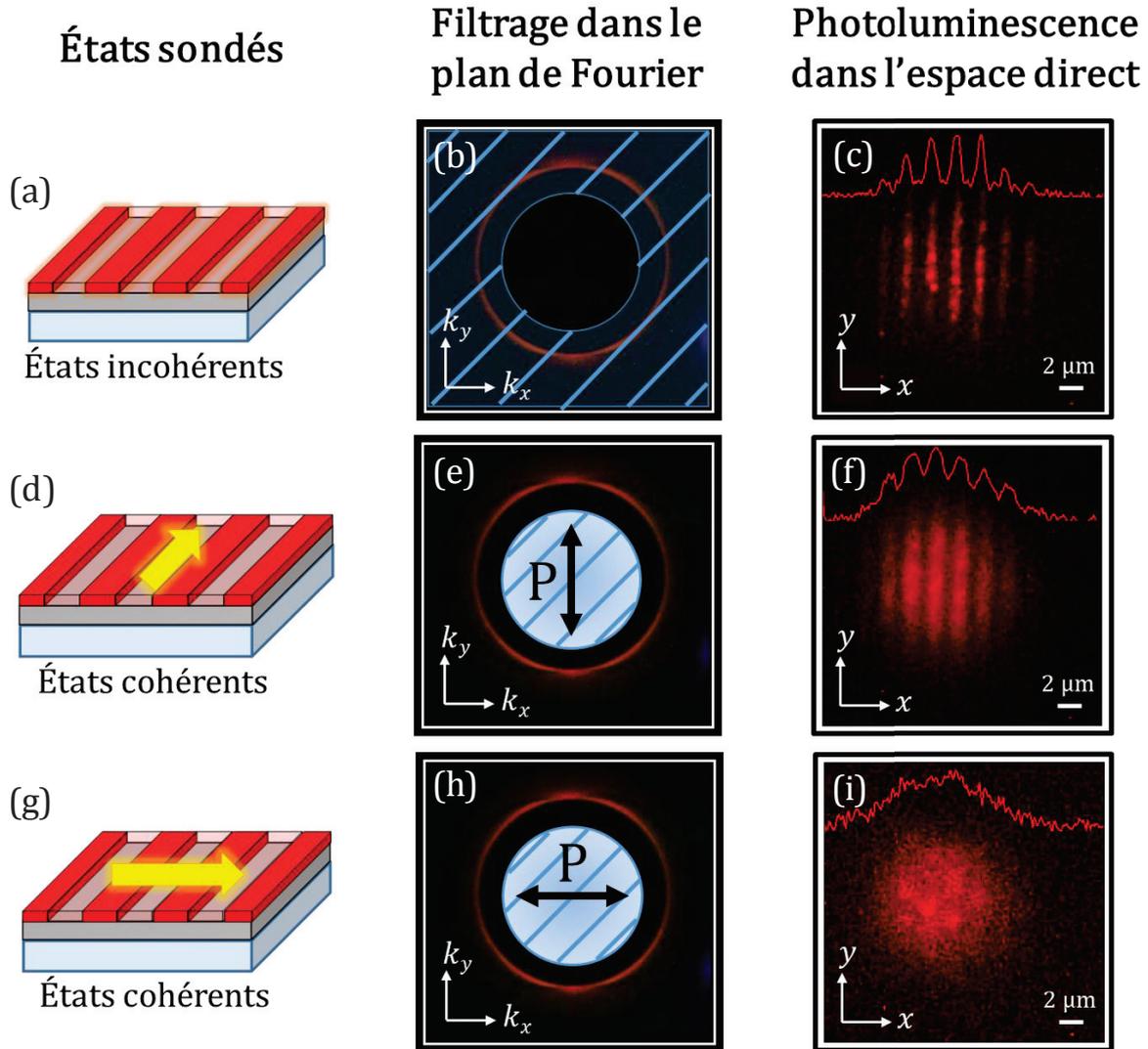


Figure 4-16 : Etude de la photoluminescence d'une structure de période $2 \mu\text{m}$. (a, d et g) schémas de l'échantillon de la configuration observé. La flèche jaune symbolise la direction de propagation (b, e et h) Images du plan de Fourier en photoluminescence. La partie hachurée en bleu est la partie du plan de Fourier retirée par filtrage. (c, f et i) Images de l'échantillon en photoluminescence dans l'espace direct. Un profil d'intensité est présenté en surimpression.

Des calculs de fonctions d'onde réalisés par Joel Yuen-Zhou et Semion Saikin ont permis de confirmer nos observations. La répartition spatiale des densités plasmoniques et excitoniques sont calculées pour les cas de propagation parallèle et perpendiculaire aux lignes (Figure 4-17). Quel que soit la direction de propagation, les densités excitoniques sont localisées sur les lignes de TDBC actif et sont nulles sur les lignes inactives (Figure 4-17 (c) et (d)). La densités plasmonique (d'où proviennent l'émission observée [3]) est principalement localisée sur les lignes actives pour le cas d'une propagation parallèle aux lignes (Figure 4-17 (b)). Dans le cas d'une propagation perpendiculaire aux lignes, l'émission est uniforme au travers des lignes du réseau (Figure 4-17 (a)). Ces simulations confirment nos observations.

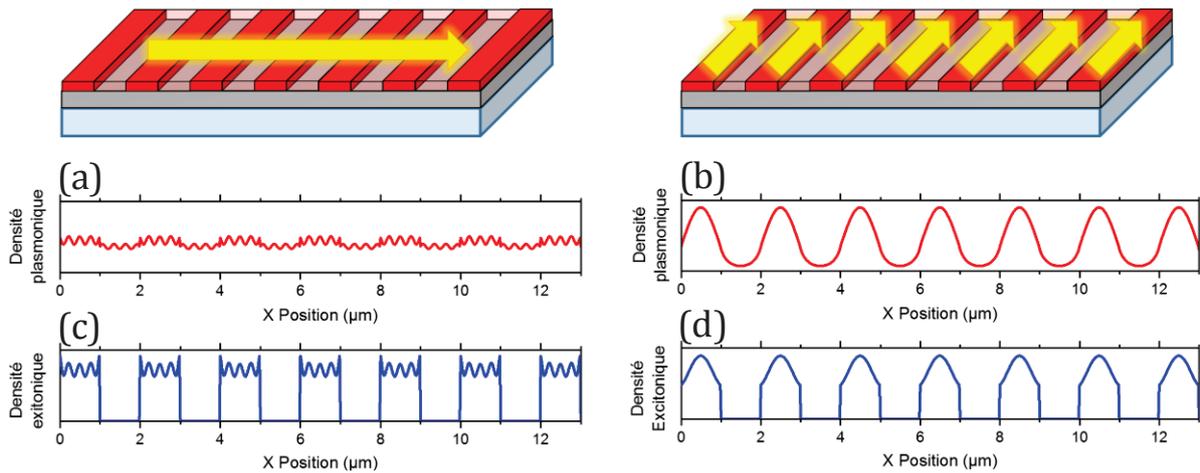


Figure 4-17 : Densités (a, b) plasmoniques et (c, d) et excitoniques calculées pour le polariton basse énergie dans les cas de propagation (a, c) perpendiculaire et (b, d) parallèle aux lignes de la structure de période $2\mu\text{m}$.

Bien que la couche de matériau actif soit composée d'émetteurs désordonnés, nous avons mis en évidence l'introduction de forts effets d'anisotropie par le couplage fort en structurant la couche de matériau actif à l'échelle du micromètre dans la longueur de cohérence.

4.4 Vers un couplage fort unidirectionnel : influence du facteur de remplissage

Jusqu'à présent, nous avons discuté de structuration dont le facteur de remplissage était de $1/2$. Dans cette partie, nous allons décrire comment le facteur de remplissage influence le couplage et la structure de bandes.

Nous avons vu que la longueur de cohérence de l'état polaritonique était de l'ordre de $7 - 8 \mu\text{m}$. Le paramètre qui définit le *splitting* de Rabi est la concentration moyenne d'émetteurs dans la longueur de cohérence. Cette concentration dans le cas des faibles périodes est égale à la concentration de TDBC multipliée par le facteur de remplissage. Lorsque le nombre d'émetteur moyen dans la longueur de cohérence est trop faible, le régime de couplage fort n'est plus satisfait et le système est en couplage faible.

Ajuster le facteur de remplissage modifie le ratio entre les zones actives et inactives, et donc le nombre d'émetteurs dans la longueur de cohérence. Ainsi en modulant le facteur de remplissage, nous contrôlons la force de couplage dans la direction perpendiculaire aux lignes du réseau.

Dans le cas d'un facteur de remplissage de 10% en émetteurs actifs (lignes actives de $1 \mu\text{m}$ et lignes inactives de $9 \mu\text{m}$ de largeur), le nombre d'émetteurs est considérablement réduit dans la longueur de cohérence. La Figure 4-18 présente les relations de dispersion en luminescence pour les propagations parallèles et perpendiculaires aux lignes.

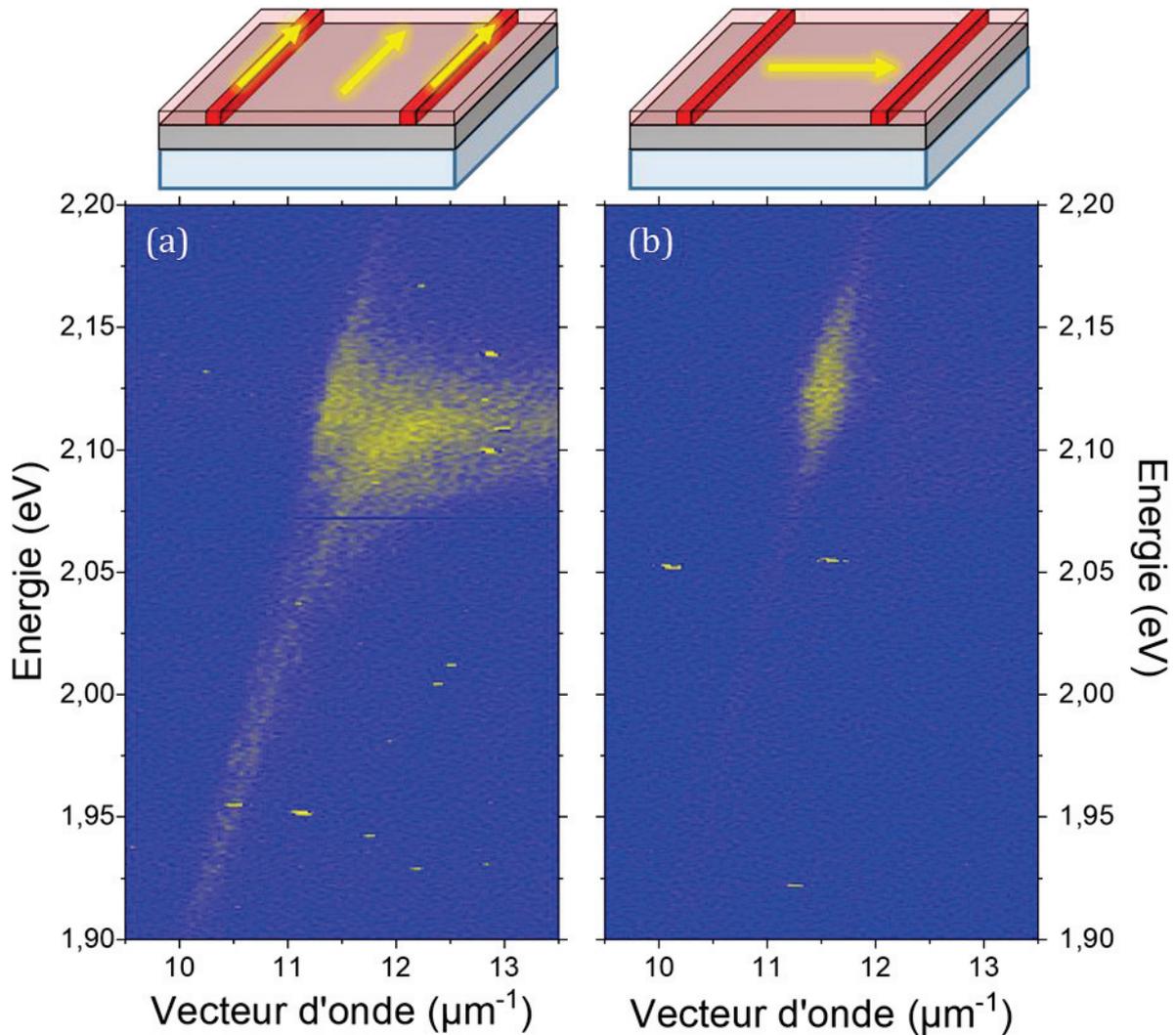


Figure 4-18 : Relation de dispersion en photoluminescence d'une structure de période $10 \mu\text{m}$ et un facteur de remplissage de 10%. Dans les cas correspondant à une propagation (a) parallèle et (b) perpendiculaire aux lignes.

En propagation perpendiculaire aux lignes, la luminescence se situe au niveau de la ligne plasmonique autour de l'énergie d'émission du TDBC. Aucune évidence de polariton n'est détectée. Dans cet axe de propagation, le système est en couplage faible. Au contraire, dans la direction des lignes, la relation de dispersion présente à la fois une émission dans le plasmon à l'énergie du TDBC et une ligne polaritonique semblable au cas d'une propagation parallèle précédemment évoquée (Figure 4-15).

Le couplage fort dans la direction parallèle n'est pas altéré malgré l'importante présence de matériau inactif. Le système est en couplage fort uniquement lorsque la direction de propagation correspond à la direction de la ligne active. Ce qui permet d'envisager des systèmes en couplage de façon unidirectionnelle.

4.5 Cohérence et états incohérents

Les systèmes en couplage fort avec un grand nombre de molécules présentent des états cohérents (les polaritons) et incohérents. Nous avons traité précédemment des états cohérents. Une question que nous allons aborder expérimentalement est l'effet de la cohérence étendue des polaritons sur les états incohérents.

La particularité de cette étude réside dans le système d'éclairage. Un laser non résonant (532 nm) est focalisé sur $1\mu\text{m}^2$ sur la couche active et la photoluminescence est collectée. La photoluminescence est collectée selon deux méthodes.

La première est celle utilisée dans les paragraphes précédents et on l'appellera la configuration « Leakage » en référence à *Leakage Radiation Microscopy* (Microscopie par modes de fuite en français). Cette méthode est schématisée en Figure 4-19 (a). L'échantillon est placé sur l'objectif de microscope avec une huile à immersion, la couche active faisant face vers le haut. Dans cette configuration, la luminescence collectée est composée des états incohérents et des états cohérents (polaritons).

La seconde méthode, présentée en Figure 4-19 (b), consiste à mettre la couche active vers le bas et ne pas utiliser d'huile d'indice. L'excitation se fait à travers l'argent. Dans ce cas de figure, seuls les états incohérents sont observables puisque les grands vecteurs ne sont plus accessibles. Nous nous référerons à cette méthode par le terme de configuration « Photoluminescence »

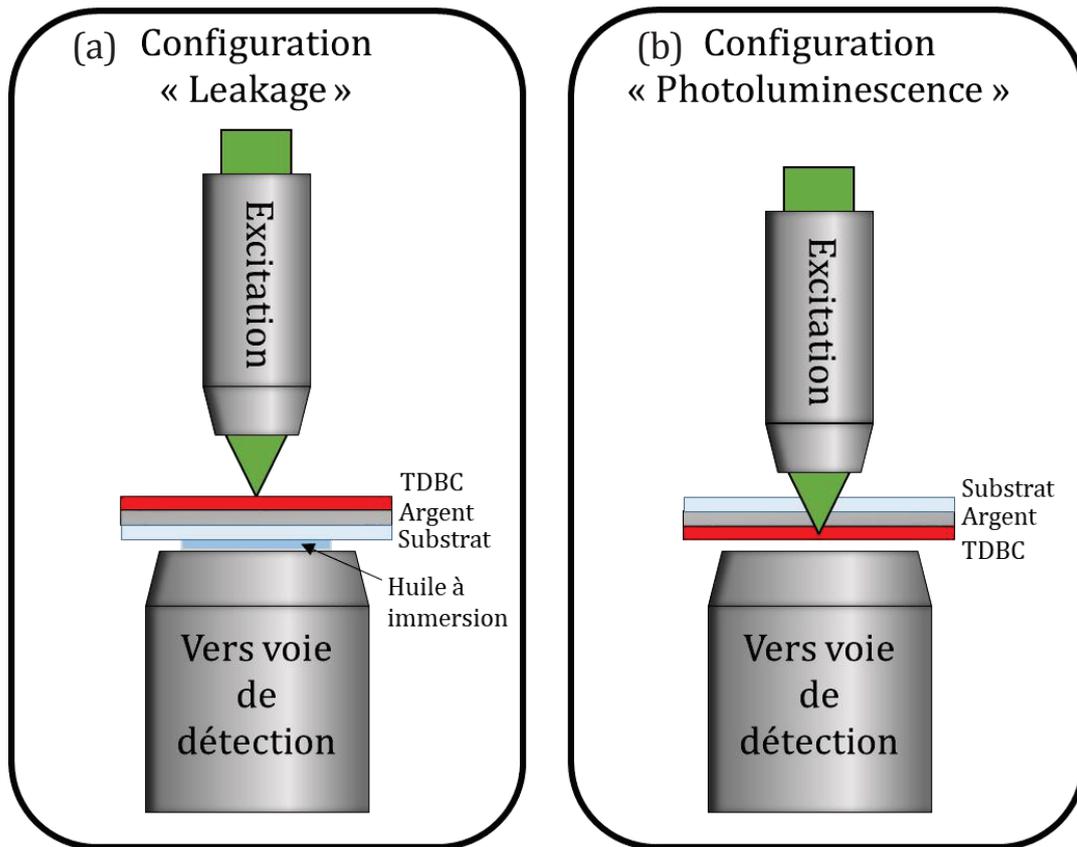


Figure 4-19 : Schéma de principe des configurations d'observation d'un échantillon. (a) La configuration Leakage correspond à l'utilisation classique de microscopie par modes de fuite avec l'utilisation d'huile à immersion (les grands vecteurs et donc les plasmons/polaritons sont sondés) (tel que décrit Chapitre 2). (b) Dans la configuration Photoluminescence l'échantillon est renversé et il n'y a pas d'huile à immersion (les grands vecteurs et donc les plasmons/polaritons ne sont pas détectés).

Trois configurations d'échantillon sont mises en comparaison. La première correspond à la photoluminescence du TDBC en couche homogène déposée sur un substrat de verre observée en configuration Leakage. L'excitation laser est d'environ $1 \mu m^2$ et nous observons la réponse en imagerie directe. Nous constatons sur la Figure 4-20 (g) que la photoluminescence est située exactement à l'endroit de l'excitation. Il n'y a pas de phénomène de couplage car il n'y a pas de plasmon sans couche d'argent. Cette première mesure constitue un point de référence comme système où il n'y a pas de couplage fort et donc pas d'états étendus.

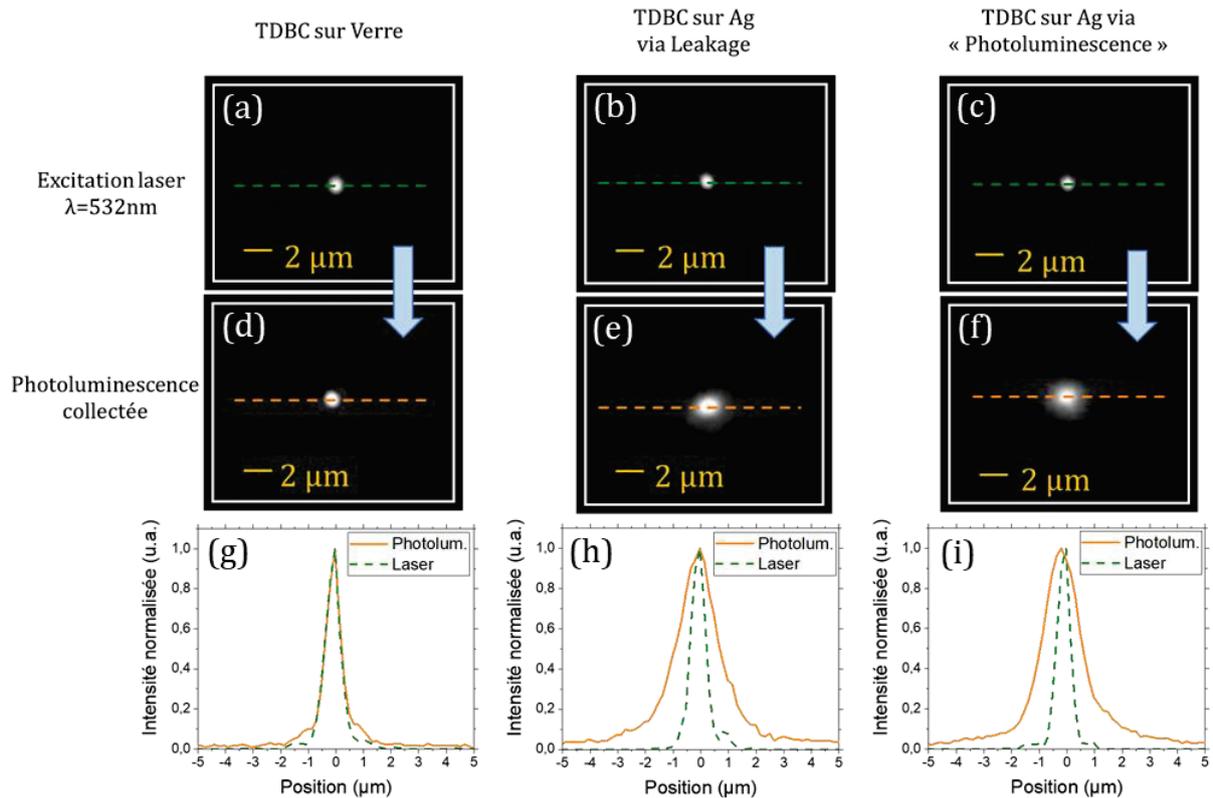


Figure 4-20 : (a, b et c) Images dans l'espace direct de l'excitation laser dans les cas d'observation (a) configuration Leakage sur verre, (b) en configuration Leakage sur argent et (c) en configuration Photoluminescence sur argent. (d, e et f) Images de la photoluminescence en espace direct d'une couche continue de TDBC observée en (d) configuration Leakage sur verre, (e) en configuration Leakage sur argent et (f) en configuration Photoluminescence sur argent. (g, h, et i) Localisations spatiales de l'excitation laser et de la photoluminescence dans les différents cas d'observation ((g) Leakage sur verre, (h) Leakage sur argent et (i) Photoluminescence sur argent).

La deuxième configuration reprend le montage de Leakage. La couche de TDBC est cette fois déposée sur un film d'argent de 50 nm d'épaisseur. Dans ce cas, la photoluminescence s'étend significativement au-delà du spot d'excitation (Figure 4-20 (e) et (h)). On peut comprendre ce phénomène en considérant que les états polaritoniques étendus émettent de la lumière [19]. Une extension de 1.7 μm est extraite par ajustement de la courbe de la Figure 4-20 (h). Pour cet échantillon, il a été vérifié que le régime de couplage fort est bien satisfait.

Enfin, l'échantillon décrit dans le paragraphe précédent est retourné pour observer la photoluminescence des états incohérents uniquement. Encore une fois la luminescence de l'échantillon est délocalisée au-delà du spot d'excitation comme le montre les Figure 4-20 (f) et (i). Cette observation est néanmoins surprenante puisqu'il est admis que les états non couplés (incohérents) sont des états localisés donc une photoluminescence

localisée est attendue comme pour la mesure sur verre (Figure 4-20 (g)). Une extension de $1.7 \mu\text{m}$ est extraite par ajustement de la courbe Figure 4-20 (i).

Pour approfondir nos observations, des expérimentations sont menées sur une structure de lignes de période $5 \mu\text{m}$ (lignes actives de $2.5 \mu\text{m}$ de large et lignes photoblanchies de $2.5 \mu\text{m}$) sur argent. L'excitation est toujours d'environ $1 \mu\text{m}^2$ et illumine une unique ligne (Figure 4-21 (a)). En configuration Leakage, Figure 4-21 (b), la photoluminescence est délocalisée comme c'était le cas dans pour la Figure 4-20 (e) et s'étend au-delà des lignes qui ne sont pas visibles. La photoluminescence des états polaritoniques ajoutés à celle des états incohérents s'étend même où le TDBC est inactif.

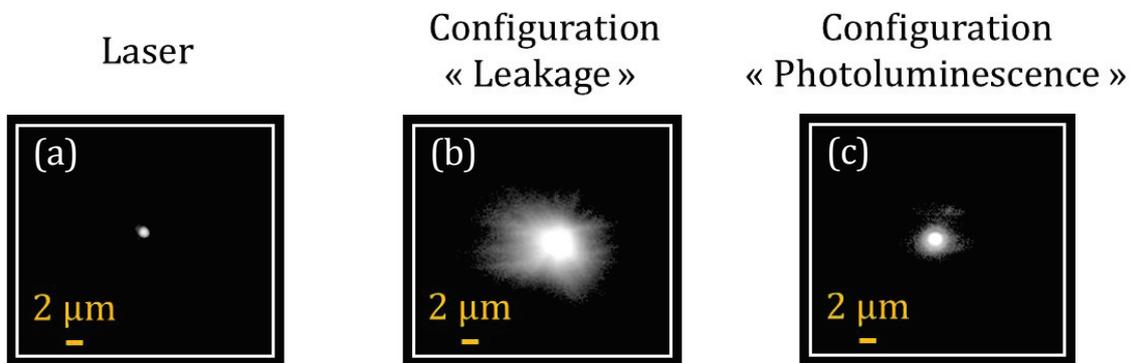


Figure 4-21 : (a) Image dans l'espace direct de l'excitation laser pour l'observation de photoluminescence sur une couche de TDBC structurée d'un réseau de lignes de TDBC photoblanchie de période $5 \mu\text{m}$ sur un film d'argent. Le laser est placé sur une ligne de TDBC non photoblanchie. (b) Image dans l'espace direct de la photoluminescence en configuration Leakage (c) Image dans l'espace direct de la photoluminescence en configuration Photoluminescence.

La mesure des états incohérents uniquement (configuration Photoluminescence) montre encore une fois l'observation de luminescence délocalisée par rapport à l'excitation. Bien que l'excitation soit réalisée sur une ligne, une émission est collectée sur une autre ligne située $2.5 \mu\text{m}$ plus loin comme le montre la Figure 4-21 (c). La ligne photoblanchie séparant les deux lignes actives qui émettent, présente une très faible luminescence probablement due à des résidus non photoblanchis. Ces premiers résultats questionnent sur la délocalisation de la photoluminescence des états incohérents. Ce caractère délocalisé pourrait suggérer l'existence d'effets collectifs dans les états incohérents. Nous pourrions ainsi nous demander s'il existe un effet de cohérence dans les états incohérents dû au couplage fort et quelle dynamique règne pour ce genre d'interaction. Des travaux théoriques ont par ailleurs étudié les états incohérents du couplage fort et prônent les effets du couplage fort sur les états incohérents [80].

Cependant, ces résultats et les questions posées appellent à la prudence concernant d'éventuelles conclusions. Ces travaux constituent des études préliminaires. Ils sont le début d'une réflexion sur le comportement des états incohérents en couplage fort. De tels résultats pourraient avoir différentes causes tels qu'un phénomène d'absorption et de réémission de photons ou encore d'excitations parasites même si des efforts ont été fournis pour prévenir ces dernières. Pour approfondir nos recherches, des études de dynamiques permettraient de mieux comprendre ce qui différencie nos observations d'un éventuel phénomène d'absorption et de réémission de photons.

4.6 Conclusion du chapitre

Les travaux présentés dans ce chapitre étudient le couplage fort dans le cas où une structure de la couche excitonique est introduite. Nous réalisons cette structuration par photoblanchiment du TDBC.

Lorsque la taille de structuration est inférieure à la longueur de cohérence ($\sim 7 \mu m$), nous observons une réponse moyennée des constituants du système, cette réponse effective est caractéristique des métasurfaces. Nous avons vu que la longueur de cohérence était un paramètre clé sur la réponse optique du système en couplage fort. Cette longueur de cohérence est très supérieure à la longueur d'onde (un ordre de grandeur).

De plus, une autre caractéristique des métasurfaces a été montré : une forte anisotropie en fonction de la direction de propagation est générée par la structuration. Cette anisotropie permet, suivant le facteur de remplissage des structures, de passer d'un état polaritonique à des états polaritonique et plasmonique superposés ou d'un état plasmonique à des états polaritonique et plasmonique superposés.

Toutes ces observations nous ont permis de mettre en évidence une nouvelle technique pour réaliser des métasurfaces, basées sur le couplage fort et où la longueur caractéristique du système est la longueur de cohérence permettant la manipulation de l'interaction lumière/matière [81].

Ces travaux ouvrent la voie à des effets collectifs dans des systèmes structurés dans lesquels les émetteurs sont séparés de plusieurs micromètres.

Chapitre 5

Matériaux Bi-Fonctionnels

Dans le chapitre précédent nous avons étudié la modification de l'état polaritonique par structuration du matériau émetteur. Dans ce chapitre, nous allons aborder la modification d'un état polaritonique en couplant deux matériaux différents avec un mode plasmonique.

Nous souhaitons ainsi mettre en évidence des propriétés de bi-fonctionnalité dans des systèmes en couplage fort. En effet en associant un matériau possédant de bonnes propriétés d'émission avec un autre matériau dont l'une de ses propriétés peut être contrôlée de manière externe (optique, thermique, électrique, chimique...), ces deux caractéristiques pourraient coexister au sein d'un même système.

Dans cet esprit, nous avons utilisé un matériau photochromique pour étudier l'action de celui-ci sur un système en couplage fort avec un autre type d'émetteur. L'objectif est d'obtenir un caractère bi-fonctionnel du matériau couplé. Dans notre cas, la bi-fonctionnalité concerne la photoluminescence. Nous nous sommes intéressés au couplage d'un matériau photochromique (PC) et d'un matériau à luminescence fine et intense (TDBC) pour engendrer un système fortement luminescent et photo-contrôlable.

5.1 Contexte

La modification de la partie excitonique d'un système en couplage fort permet de moduler l'interaction. Une démonstration puissante de modification du couplage entre un mode électromagnétique et un émetteur a été mis en avant par Schwartz et *al* [65]. Leurs travaux mettent en évidence le passage d'un système du couplage faible au couplage ultra fort en photo-transformant un matériau photochromique. Dans une phase, le matériau est optiquement inactif et le système est en couplage faible. En photo-isomérisant le matériau photochromique, celui-ci acquiert un moment dipolaire et interagit avec le mode. Le système entre en régime d'ultra couplage fort [65], l'énergie de Rabi atteignant 32% de la transition excitonique.

Cette modulation du couplage par une méthode optique représente un intérêt certain. En effet, le système peut être modifié sur demande et de façon réversible. De plus, le couplage est modulable de façon continue entre les régimes de couplage faible et fort [65]. Enfin, ce travail trouve écho dans le milieu des matériaux photochromiques qui offrent la possibilité de contrôler optiquement un système [65]–[68], [82]. De plus, les matériaux photochromiques constitueraient des candidats sérieux pour réaliser des interrupteurs optiques ultra rapides (de l'ordre de la picoseconde [70]) dans des circuits optoélectroniques.

Pour commencer soulignons que le système étudié est basé sur le plasmon propagatif « classique » pour des raisons de simplicité de fabrication, de modulation optique et d'étude.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le plasmon propagatif présente une extension spatiale dans le plan parallèle au film d'argent. Néanmoins réaliser une hybridation de deux matériaux différents localisés dans le plan de l'interface nécessiterait un travail de dépôt et/ou de structuration des matériaux à l'échelle du micromètre comme il l'a été décrit aux Chapitres 2 et 4. Les techniques de micro tamponnage et d'insolation UV évoquées étant complexes à mettre en place avec deux matériaux différents, une alternative a été utilisée.

Cette alternative consiste à profiter de l'extension du champ du plasmon perpendiculaire à la couche d'argent. En effet, le champ du plasmon propagatif s'étend sur une centaine de nanomètres au-dessus du métal. Nous proposons donc d'empiler deux couches de matériaux actifs différents afin d'étudier l'influence de chacun de ces matériaux sur le couplage.

5.2 Elaboration des échantillons

Les échantillons sont élaborés comme décrit ci-dessous et illustrés sur la Figure 5-1:

- Un film d'argent de 50 nm est déposé par évaporation sur une lamelle couvre objet, d'indice optique 1.515.
- Afin de favoriser le dépôt de matériau actif à sa surface, le film est baigné dans une solution de PDAC 2% en masse pendant 2 minutes, puis rincé deux fois 1 minute à l'eau déionisée et enfin séché sous un flux d'argon (Cf. Chapitre 2).
- Le TDBC fortement concentré en solution aqueuse ($10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$) pour atteindre la J-agrégation, est déposé en couche fine par spin coating.
- La couche de matériau photochromique est alors déposée sur la couche de TDBC par spin coating. Pour ce faire, le matériau photochromique est dilué dans une solution de PMMA faiblement concentrée. Précisons que le matériau photochromique et le PMMA sont présents en même concentration massique dans une solution de toluène.

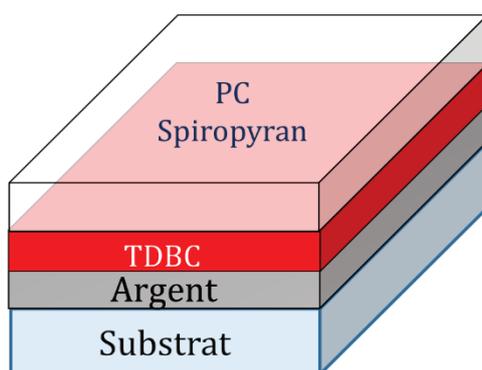


Figure 5-1 : Représentation schématique de l'échantillon étudié.

Il est important de souligner que nous utilisons des solvants différents pour chacun des matériaux actifs (eau pour le TDBC et toluène pour matériau photochromique). Il n'y a donc pas de problème de dissolution de couche lors des dépôts du matériau photochromique sur le TDBC.

L'utilisation de PMMA permet d'obtenir des couches d'une grande qualité dans laquelle les matériaux actifs sont répartis de façon homogène.

L'emploi d'un matériau photochromique transformable entre une forme active et une forme inactive, permet de comparer le couplage entre le plasmon de surface et le TDBC avec et sans une seconde entité. Cette comparaison est d'autant plus fiable car elle est réalisée dans les mêmes conditions d'épaisseur et de concentration. Dans sa forme spiropyran le matériau photochromique est optiquement neutre et ne participe pas au couplage. Une fois activée par illumination UV, la molécule s'isomérisé en sa forme mérocyanine optiquement active dans le visible. Cette forme mérocyanine participe au couplage fort [65]–[67].

La Figure 5-2 présente le spectre d'absorption que nous avons réalisés sur les matériaux actifs utilisés. Le matériau photochromique dans sa forme spiropyran (SPI, trait point vert) n'absorbe pas la lumière dans le domaine du visible alors que sa forme mérocyanine (MC, trait pointillé violet) présente un large pic d'absorption couvrant une grande partie du spectre visible (1.9 – 2.5 eV). Le TDBC (trait rouge) possède un pic d'absorption étroit à 2.1 eV. Il est intéressant de noter que les spectres d'absorption du mérocyanine et du TDBC se recouvrent. En effet, il semble essentiel que les différents matériaux couplés partagent au moins partiellement la même plage énergétique d'activité optique pour obtenir un couplage cohérent entre les trois composants (SPP/TDBC/MC).

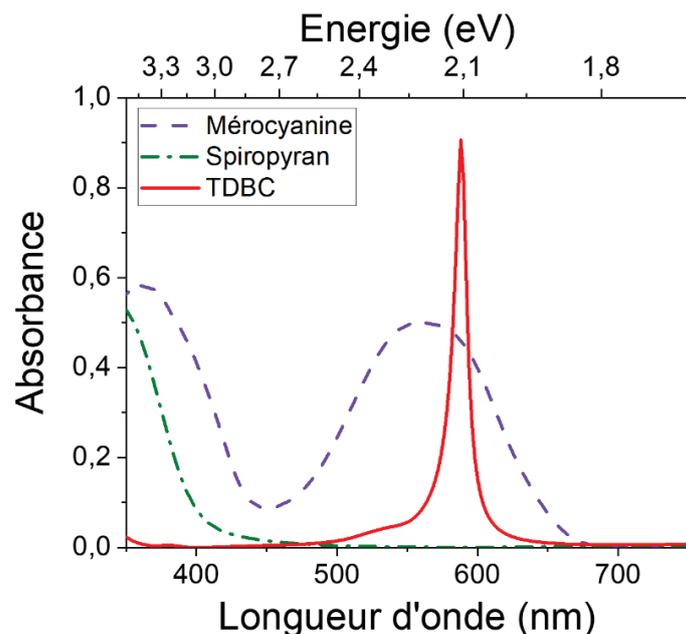


Figure 5-2 : Spectres d'absorption du matériau photochromique dans sa forme spiropyran (traits-points verts) et mérocyanine (tirets violets) et du TDBC (trait plein rouge).

Nous avons présenté la structure de l'échantillon, nous allons maintenant évoquer les modifications apportées à notre échantillon par illumination UV pour pouvoir étudier l'effet de chaque matériau actif sur le couplage au plasmon de surface.

Nous avons vu dans les Chapitres 2 et 4 que le TDBC peut être rendu optiquement inactif par illumination UV et que le matériau photochromique peut être rendu optiquement actif par illumination UV. Ainsi il existe quatre configurations de système, auxquelles nous nous intéresserons comme illustré Figure 5-3 :

- Une dans laquelle les deux matériaux sont inactifs (TDBC photoblanchi et spiropyran) Figure 5-3 (a)
- Une dans laquelle l'un des deux matériaux est inactif et l'autre actif (TDBC photoblanchi et mérocyanine) Figure 5-3 (b)
- Une dans laquelle l'un des deux matériaux est inactif et l'autre actif (TDBC actif et spiropyran) Figure 5-3 (c)
- Une dans laquelle les deux matériaux sont actifs (TDBC actif et mérocyanine). Figure 5-3 (d)

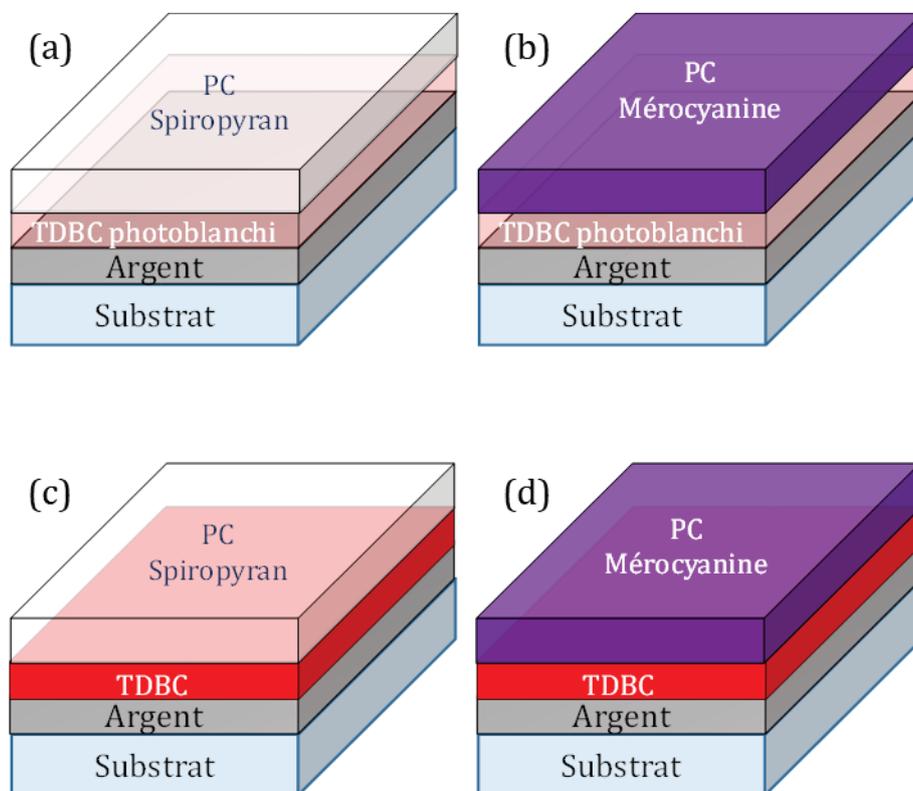


Figure 5-3 : Schéma des différentes configurations d'échantillons. Le substrat et la couche d'argent sont inchangés. Mais l'association de matériau actif change : TDBC SPI, TDBC MC, TDBC passif SPI et TDBC passif MC.

Pour obtenir ces quatre configurations, deux d'entre elles nécessitent (Figure 5-3 (a) et (b)) de photoblanchir le TDBC avant le dépôt de la couche de matériau photochromique comme présenté au Chapitre 2.

Pour réaliser une transformation efficace du matériau photochromique, le même montage optique que celui utilisé pour le photoblanchiment du TDBC est mis à profit. La longueur d'onde du laser UV (350 nm) correspond au pic d'absorption du SPI. Une illumination prolongée de la couche permet la photo-isomérisation du spiropyran en mérocyanine.

Nous nous sommes assurés que la transformation SPI-MC soit efficace sans pour autant que le TDBC ne soit altéré par ce processus. Le SPI déposé sur le TDBC absorbe l'illumination UV avant que cette dernière n'altère la couche de TDBC. Le TDBC est donc protégé lors de la transformation SPI-MC.

Cette structuration permet donc d'étudier le couplage dans les cas où le matériau photochromique est actif ou inactif et le TDBC actif ou inactif. Pour nous assurer que la configuration observée est bien celle prévue, un système de visu par transmission est utilisé sur notre expérience de microscopie par mode de fuite (Chapitre 2).

De par ces choix de structurations et d'observations, nous parvenons à étudier un système à deux ou trois éléments en couplage fort sur demande et ainsi étudier l'influence de chacun des entités dans le processus de couplage.

5.3 Etude du couplage dans un système à 2 ou 3 entités

Les différentes configurations décrites ci-dessus permettent de caractériser l'effet de chaque matériau sur le couplage avec le plasmon de surface.

Rappelons que le champ du plasmon de surface est évanescent sur une centaine de nanomètres dans la direction perpendiculaire au film d'argent. Ainsi, il est crucial que l'interaction entre le champ du plasmon de surface et les matériaux J-agrégat et photochromique, soit identique quelle que soit la configuration sondée.

Il est donc important de s'assurer que la couche de TDBC active ou inactive ait toujours la même épaisseur et que le matériau photochromique actif ou inactif soit toujours situé à la même distance du film d'argent.

Afin de pouvoir comparer nos mesures, nous avons décidé de réaliser nos observations sur des zones relativement proches les unes des autres afin de s'affranchir d'effets d'épaisseur ou d'inhomogénéité. Pour être comparable, le couplage doit être étudié dans les mêmes conditions d'épaisseur et de concentrations en émetteurs.

Enfin, l'échantillon est placé sur le montage optique de microscopie par modes de fuite, présenté au Chapitre 2. Nous acquérons des relations de dispersion pour les différentes configurations de matériaux actifs ou inactifs.

5.3.1 TDBC inactif

Photochromique dans sa forme Spiropyran

Avant toutes choses, et afin de comprendre les effets du couplage entre matériaux émetteurs et plasmon de surface, il est important de caractériser le système inactif, TDBC photoblanchi et spiropyran sur argent. La relation de dispersion du TDBC passivé par photoblanchiment et du matériau photochromique dans sa forme SPI déposé sur argent est présentée Figure 5-4 (a).

Nous observons une ligne traversant le spectre visible. Aux énergies des excitons du TDBC (2.04 eV) et photochromique (2.15 eV), aucun anticroisement n'est observé. Nos simulations, présentées Figure 5-4 (b), montrent que cette ligne correspond à un plasmon se propageant sans interaction avec les matériaux passifs : ni le TDBC ni le spiropyran n'affecte le plasmon.

Nous venons de montrer que nous sommes en capacité d'annihiler le couplage entre le plasmon et le TDBC par photoblanchiment et que dans sa forme SPI, le matériau photochromique n'entraîne pas de couplage au plasmon de surface.

Cette relation de dispersion nous servira de référence par la suite pour étudier le couplage du TDBC et/ou du mérocyanine avec le mode plasmon. Plus particulièrement, les énergies $E_{SPP}(k)$ du plasmon sont extraits et serviront pour l'analyse des autres configurations, i.e. matériaux activés, à l'aide d'un modèle d'oscillateurs couplés.

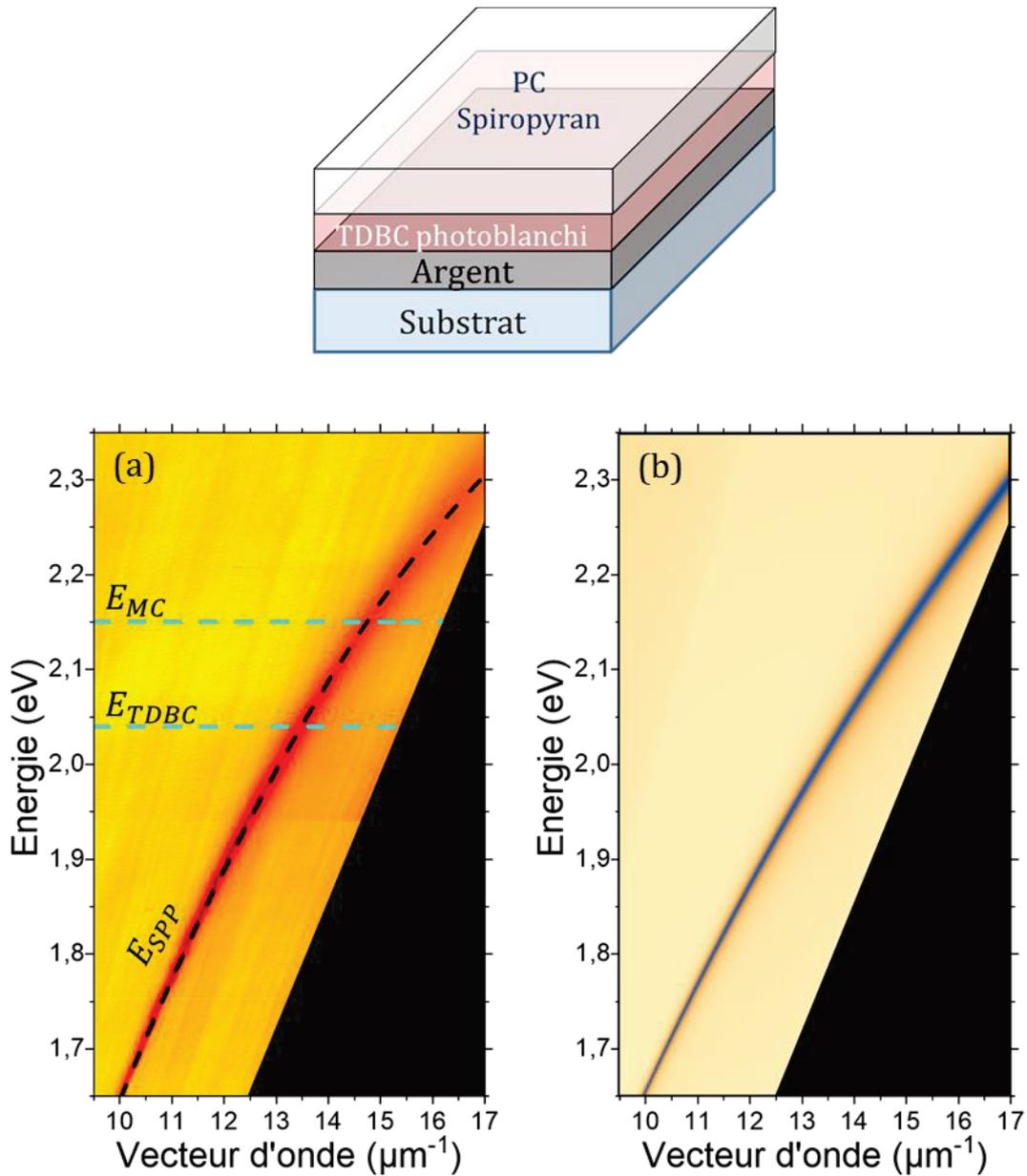


Figure 5-4 : Relations de dispersion (a) expérimentale et (b) simulée par calculs de matrices de transfert du système Ag/TDBC passif/ SPI. Au-dessus : schéma de l'échantillon.

Photochromique dans sa forme Mérocyanine

Intéressons-nous maintenant au couplage du matériau photochromique seul, dans sa forme active. Pour cela, le TDBC est passivé et le matériau photochromique est activé dans sa forme mérocyanine. Dans cette situation, le MC voit le même champ du mode plasmonique que dans la situation précédente puisqu'il se trouve à la même distance de la couche d'argent que le SPI discuté précédemment.

La relation de dispersion du système sous ces conditions est présentée en Figure 5-5. Nous pouvons remarquer qu'aux faibles énergies E et faibles vecteurs d'onde k , donc loin

de l'absorption du MC, la ligne observée est à la même position que dans le cas TDBC inactif/SPI (i.e. à $k = 10 \mu\text{m}^{-1}$ à 1.65 eV).

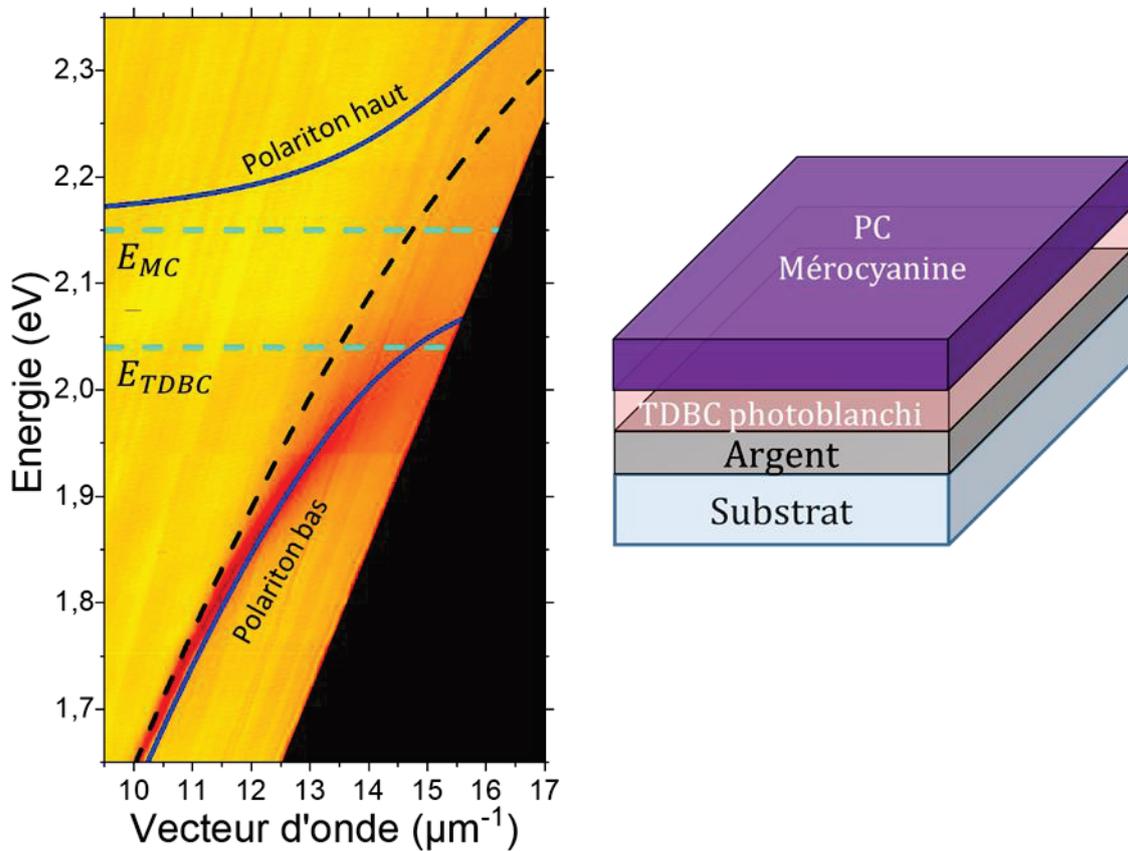


Figure 5-5 : A gauche : relation de dispersion du système Ag/TDBC passif/ MC. A droite : schéma de l'échantillon.

Quand k augmente, la relation de dispersion s'écarte de la ligne plasmonique et subit une courbure autour de l'énergie 1.9 eV , soit le début du large pic d'absorption du mérocyanine (Figure 5-2). Cette courbure suggère fortement la présence d'un anticroisement et d'un polariton basse énergie dû au couplage entre le plasmon et le MC.

On peut remarquer que le polariton basse énergie croise la ligne excitonique du TDBC sans aucune modification, donc qu'il n'y a pas de couplage au TDBC. Nous pouvons également noter que le polariton haute énergie n'est pas visible sur cette image : nous attribuons l'absence de ce polariton haut à l'absorption résiduelle du mérocyanine [46].

Pour confirmer ces hypothèses, nous simulons, à l'aide d'un modèle de deux oscillateurs couplés, les énergies du système. Le hamiltonien utilisé est de la forme :

$$H = \begin{pmatrix} E_{SPP}(k) & g_M \\ g_M & E_{MC} \end{pmatrix}$$

En utilisant les énergies $E_{SPP}(k)$ du plasmon obtenues avec les matériaux inactifs (Figure 5-4), et en utilisant l'énergie du mérocyanine E_{MC} extraite des absorptions présentées Figure 5-2, ce modèle nous permet de déterminer la force de couplage g_M du mérocyanine au plasmon. Les simulations, représentées par des courbes bleues sur la Figure 5-5, reproduisent avec un très bon accord les mesures obtenues. Nous estimons alors l'énergie de couplage $\hbar\Omega_{Rabi} = 200 \text{ meV}$. Le matériau photochromique engendre donc un couplage important avec le plasmon de surface.

Ainsi nous avons mis en avant la faisabilité de coupler un matériau photochromique activable optiquement au mode plasmon de surface. Cette démonstration est importante pour la suite puisqu'elle vérifie que le mérocyanine bien qu'éloigné de la couche d'argent par la couche de TDBC passivée, peut se coupler au plasmon de surface supporté par le métal.

5.3.2 TDBC actif

Photochromique dans sa forme Spiropyran

Dans cette partie, le TDBC est sous sa forme active, et le photochromique sous sa forme spiropyran, donc inactive. Dans cette situation, c'est le TDBC qui interagit avec le champ du mode plasmonique. La relation de dispersion du système est présentée Figure 5-6.

Nous observons un anticroisement clair entre les lignes plasmonique et excitonique du TDBC (2.04 eV) dans la relation de dispersion. Dans notre structure, en présence du matériau photochromique sous sa forme non active (SPI), le TDBC interagit donc fortement avec le plasmon. On remarque que la présence de la couche de SPI n'altère pas de façon notable les lignes polaritoniques plasmon/TDBC.

Tout comme pour le système plasmon/TDBC passif/mérocyanine, nous simulons les énergies du système, à l'aide d'un modèle de deux oscillateurs couplés. Le hamiltonien prend alors la forme suivante :

$$H = \begin{pmatrix} E_{SPP}(k) & g_T \\ g_T & E_{TDBC} \end{pmatrix}$$

Une nouvelle fois, à l'aide des mêmes caractéristiques $E(k)$ du plasmon présentées Figure 5-4, et en utilisant l'énergie du TDBC E_{TDBC} extraite des absorptions présentées Figure 5-2, ce modèle nous permet de déterminer la force de couplage g_T du TDBC au plasmon.

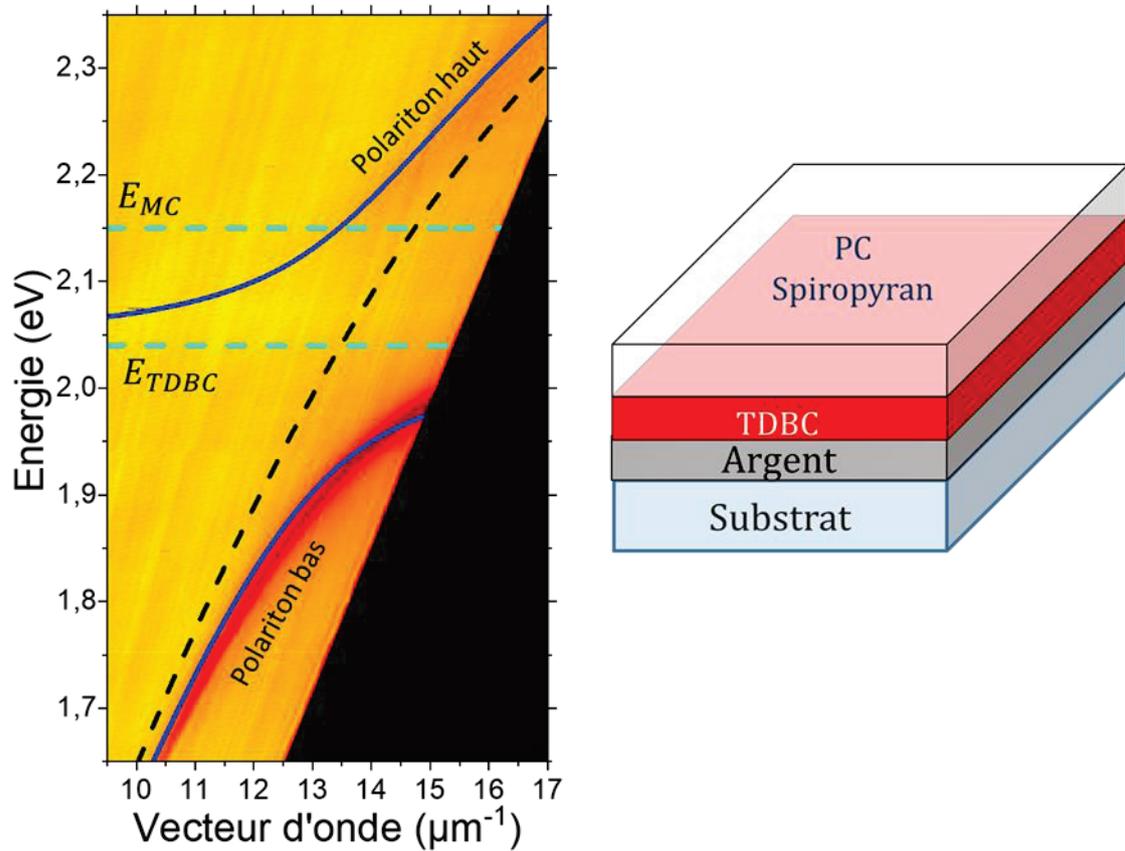


Figure 5-6 : A gauche : relation de dispersion du système Ag/TDBC actif/ SPI. A droite : schéma de l'échantillon.

Cette fois encore, ces simulations sont représentées sur la relation de dispersion Figure 5-6 par des courbes bleues. Un splitting de Rabi de 190 meV sépare les branches polaritoniques basse et haute énergie attestant singulièrement du couplage fort et donc de l'hybridation du plasmon et du TDBC.

Maintenant voyons, comment l'activation du matériau photochromique va modifier le couplage entre le plasmon de surface et l'exciton du TDBC.

Photochromique dans sa forme Mérocyanine

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que séparément TDBC et mérocyanine se couplent au plasmon de surface.

Dans cette partie, le TDBC et le matériau photochromique sous sa forme mérocyanine sont tous deux actifs. La relation de dispersion de ce système est présentée Figure 5-7.

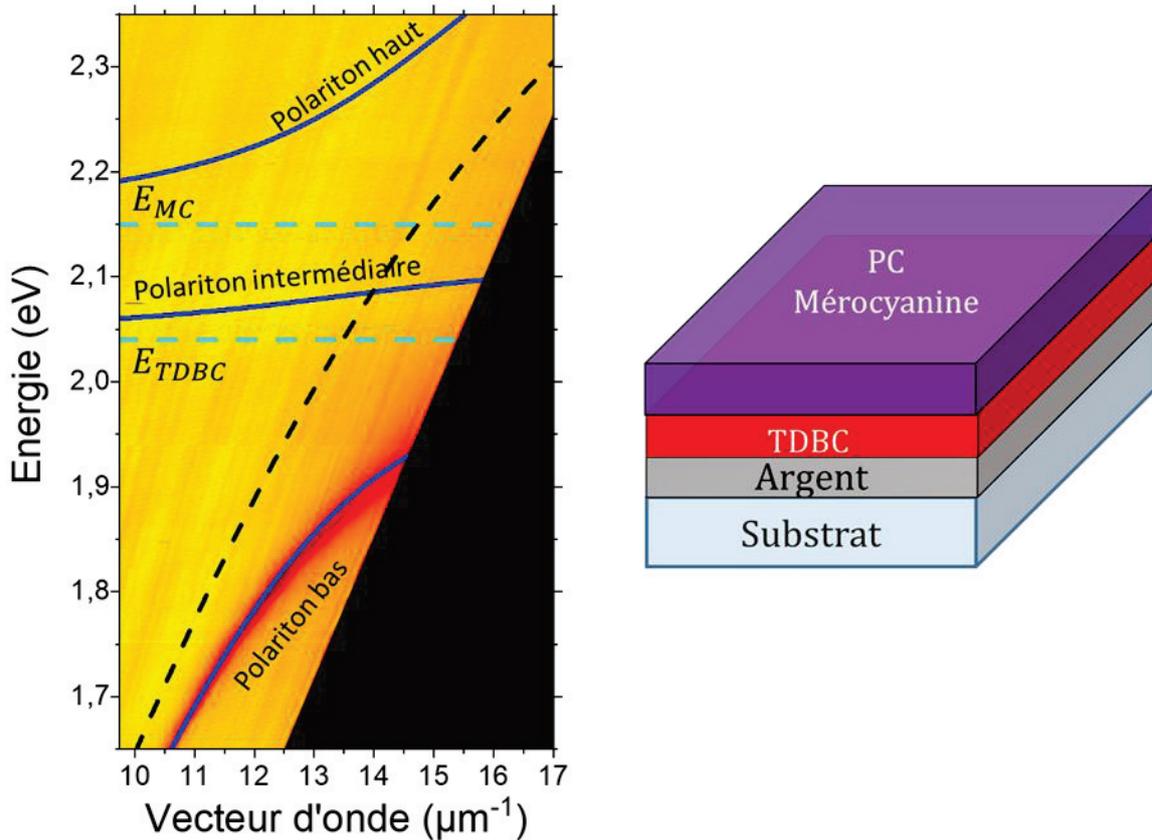


Figure 5-7 : A gauche : relation de dispersion du système Ag/TDBC actif/MC. A droite : schéma de l'échantillon.

Nous pouvons remarquer que la ligne plasmonique est modifiée par rapport à un plasmon non couplé, i.e. TDBC inactif et spiropyran, mais aussi par rapport au couplage avec le TDBC actif seul ou le mérocyanine seul.

La ligne polaritonique présentée Figure 5-7 apparaît à des énergies inférieures aux énergies caractéristiques des deux matériaux. Seule la branche polaritonique basse énergie du système est observée.

Le système est simulé par un modèle de trois oscillateurs couplés sans paramètre ajustable : les énergies du plasmon $E_{SPP}(k)$, des matériaux E_{TDBC} , E_{MC} et de couplages g_T , g_M sont repris des simulations précédentes. Le hamiltonien du système de trois oscillateurs couplés prend la forme :

$$H = \begin{pmatrix} E_{SPP}(k) & g_T & g_M \\ g_T & E_{TDBC} & 0 \\ g_M & 0 & E_{MC} \end{pmatrix}$$

Ce système d'oscillateurs couplés reproduit bien nos mesures comme le montre la Figure 5-7, où les simulations sont représentées par des courbes bleues. Nous pouvons donc en déduire que le plasmon interagit avec les deux matériaux actifs.

Cependant, un système à 3 oscillateurs couplés présente 3 branches (polaritons basse LPB, intermédiaire MPB et haute UPB énergie) due à la double hybridation du plasmon avec 2 matériaux actifs. Une représentation des états hybrides engendrés par le couplage fort dans les cas où il y a un ou deux émetteurs actifs est donnée Figure 5-8.

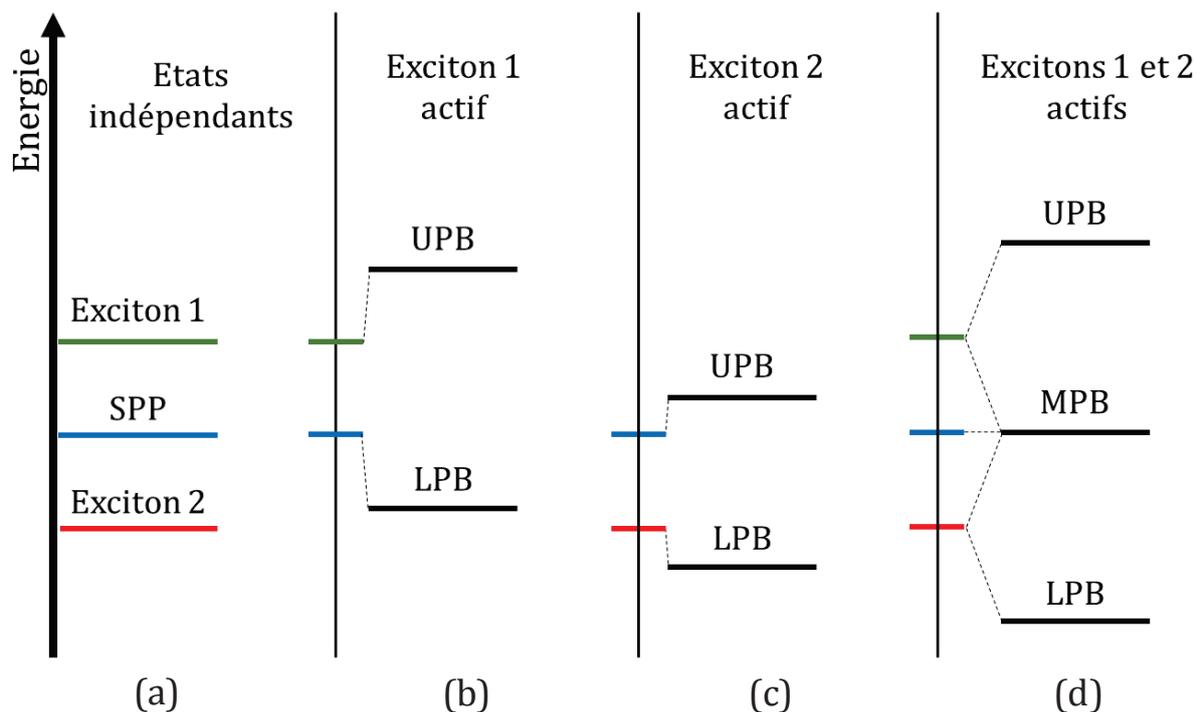


Figure 5-8 : Schémas de principe de l'hybridation de deux états excitoniques à un mode électromagnétique (SPP).(a) Les états sont indépendants. (b, c) Le couplage de deux entités engendre deux polaritons, un à haute énergie (upper polariton branch (UPB)) et un à basse énergie (lower polariton branch(LP)). (d) L'hybridation de 3 entités donne lieu à 3 branches polaritoniques : haute (UPB), intermédiaire (middle polariton branch (MPB)) et basse (LPB) énergie.

Dans nos mesures, seule la branche basse énergie est visible. La branche haute énergie n'est pas visible à cause de contraintes expérimentales, comme pour le cas SPP/TDBC inactif/MC. La branche intermédiaire est elle aussi pas observable pour des raisons plus profondes.

En calculant les coefficients de Hopfield pour la branche polaritonique intermédiaire (Figure 5-9) à l'aide du modèle de trois oscillateurs couplés précédemment utilisé, nous pouvons voir que la proportion plasmonique (trait bleu) reste relativement faible par rapport aux proportions excitoniques (tirets vert (MC) et points rouge (TDBC)). En

considérant que les mesures de réflectométrie sondent principalement le plasmon de surface, cette faible contribution plasmonique explique le fait que la branche intermédiaire n'apparaisse pas dans nos mesures.

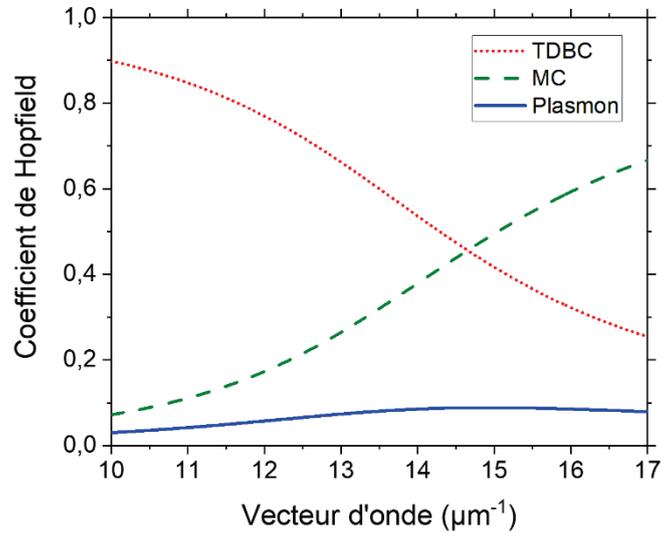


Figure 5-9 : Coefficients de Hopfield calculés pour la branche polaritonique intermédiaire.

Nous avons mis en évidence que 3 entités aux mêmes énergies pouvaient s'hybrider et former un état couplé. Chaque branche polaritonique engendrée est un mélange de plasmon/TDBC/MC en proportion variable selon l'énergie considérée. Les coefficients de Hopfield pour la branche polaritonique basse énergie (celle observée) sont calculés et présentés en Figure 5-10. On constate que celle-ci est bien un état mixte composé de plasmon de surface, TDBC et mérocyanine confirmant le couplage entre ces trois éléments.

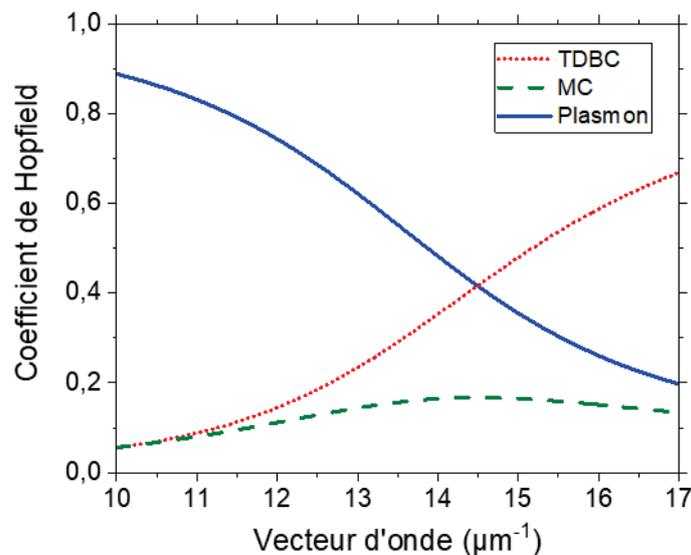


Figure 5-10 : Coefficients de Hopfield calculés pour la branche polaritonique basse énergie.

Nous venons de montrer qu'un mode plasmonique peut entrer en couplage fort avec deux matériaux soit indépendamment soit simultanément.

Dans notre système, le matériau photochromique est photo-activable ou désactivable. Ainsi dans la partie suivante, nous allons montrer que nous pouvons bénéficier de cette propriété particulière du matériau photochromique pour moduler le couplage fort de l'ensemble du système.

5.4 Photo-contrôle du couplage

Dans la partie précédente, nous avons mesuré et simulé les énergies et les dispersions du couplage entre un mode électromagnétique et deux émetteurs initialement indépendants. L'un de ces émetteurs présentant une absorption réversible et photo-contrôlable, nous allons nous intéresser à cette particularité.

Pour mettre en évidence le changement réversible de couplage associé au matériau photochromique, nous traçons en Figure 5-11, une relation de dispersion différentielle. La relation de dispersion différentielle est calculée à partir des relations de dispersion $R_{TDBC-SPI}$ (Figure 5-6) et $R_{TDBC-MC}$ (Figure 5-7) par la formule $\Delta R = \frac{R_{TDBC-SPI}}{R_{TDBC-MC}} - 1$, avec respectivement les relations de dispersion des systèmes composés de TDBC et spiropyran d'une part et de TDBC et mérocyanine d'autre part.

Cette relation de dispersion différentielle permet d'observer le changement apporté par l'activation du matériau photochromique sur le couplage du système. Le tracé bleu signe le couplage plasmon/TDBC/SPI alors que le tracé rouge reprend le couplage du système plasmon/TDBC/MC.

L'activation du matériau photochromique engendre un décalage important du polariton basse énergie (45 meV à $k = 13.5 \mu\text{m}^{-1}$) vers les plus basses énergies. Ce décalage en énergie de la raie polaritonique est 110% plus important que la largeur de la raie elle-même à $k = 13.5 \mu\text{m}^{-1}$. Ce décalage apparaît par une ligne blanche entre les deux relations de dispersion (matériau photochromique dans sa forme spiropyran ou dans sa forme mérocyanine).

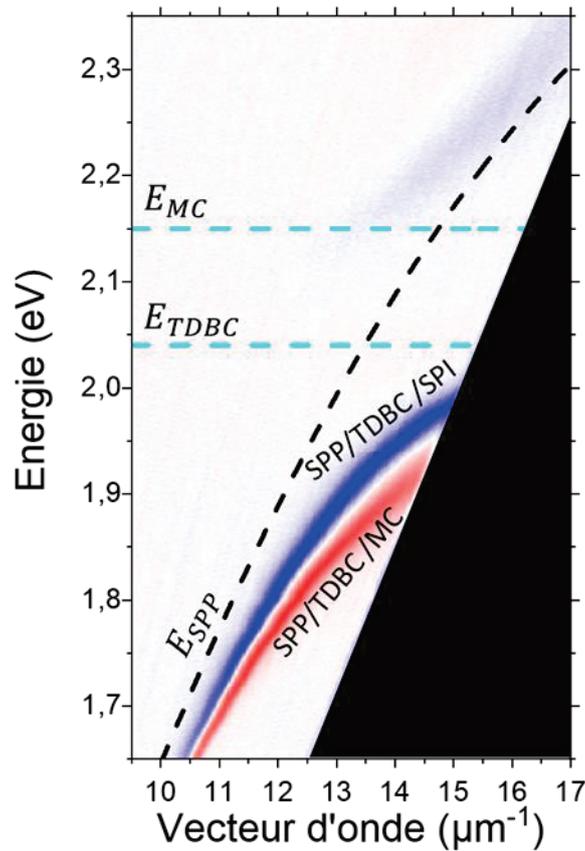


Figure 5-11 : Relation de dispersion différentielle entre les configurations Ag/TDBC actif/ SPI (en bleu, $R_{TDBC-SPI}$) et Ag/TDBC actif/ MC (en rouge, $R_{TDBC-MC}$). La relation de dispersion différentielle est calculée à partir des relations de dispersion $R_{TDBC-SPI}$ et $R_{TDBC-MC}$ par la formule $\Delta R = \frac{R_{TDBC-SPI}}{R_{TDBC-MC}} - 1$

De plus, nos mesures d'absorption sur ces systèmes nous ont permis de constater la réversibilité du couplage entre un système plasmon/TDBC/MC et un système plasmon/TDBC/SPI par illumination intense dans le spectre visible.

5.5 Photoluminescence contrôlable

Dans notre objectif de bi fonctionnalité de notre système, l'étude de la photoluminescence est essentielle. Nous présentons en Figure 5-12 des images de photoluminescence des configurations plasmon/TDBC/SPI et plasmon/TDBC/MC. Cette étude est réalisée en excitant les échantillons avec un laser de longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$.

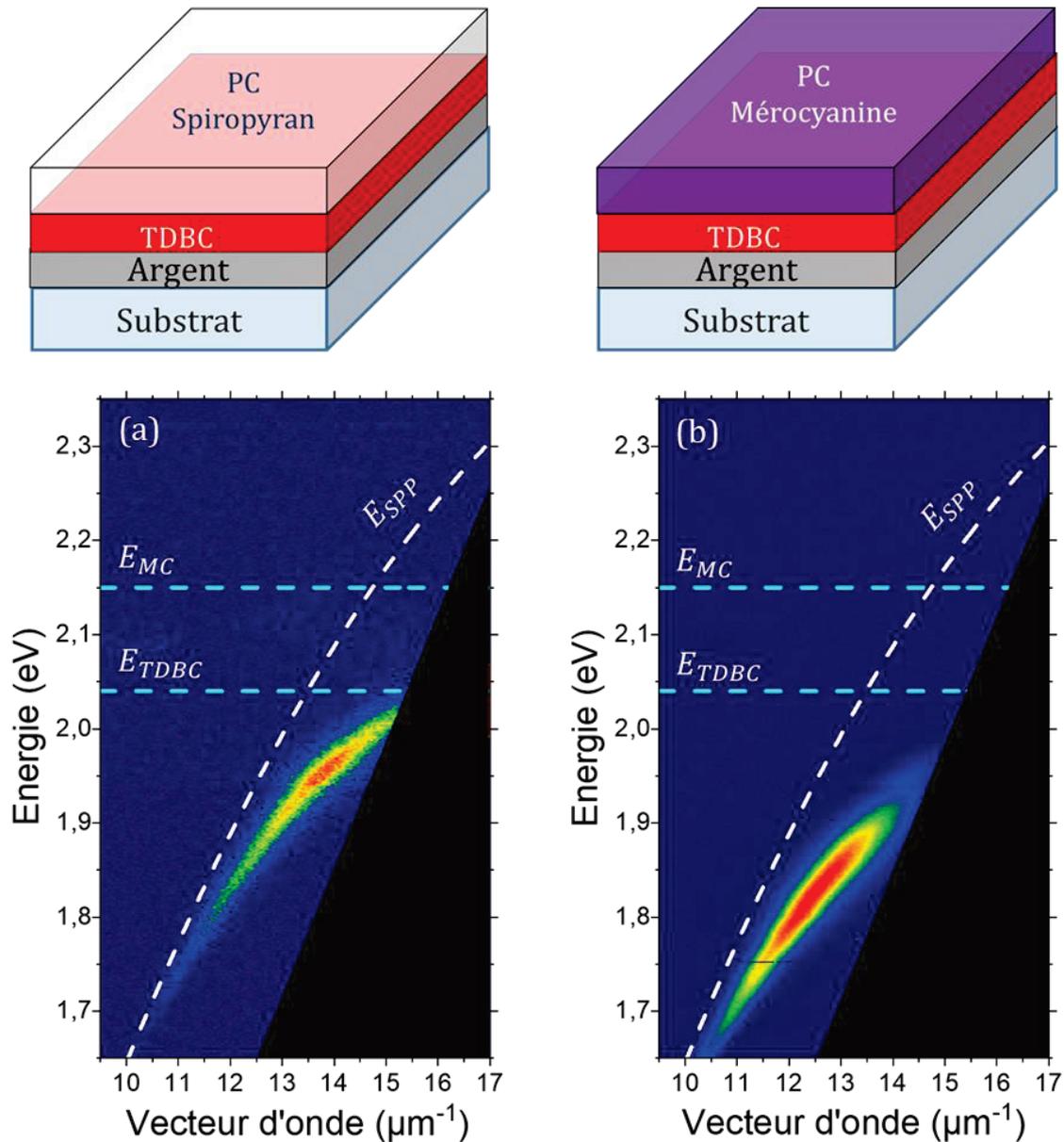


Figure 5-12 : Images de photoluminescence dans le cas (a) de SPP/TDBC/SPI et (b) de SPP/TDBC/MC. Chaque configuration est schématisée au-dessus.

Sur les deux images de photoluminescence, nous observons une ligne d'intensité lumineuse. Cette ligne se décale vers des énergies plus faibles lorsque l'on passe du système plasmon/TDBC/SPI (Figure 5-12 (a)) au système plasmon/TDBC/MC (Figure 5-12 (b)). Ces observations en photoluminescence reproduisent avec un bon accord les polaritons basse énergie observés sur les images de réflectométrie des mêmes systèmes.

Ce système émet de la lumière et cette émission est photo-contrôlable et réversible par l'activation et la désactivation du matériau photochromique. Cependant, il a été remarqué une certaine « fatigue » dans le cycle de photo-isomérisation de ce matériau photochromique limitant la réversibilité du système.

Afin de considérer l'impact de l'activation du photochromisme sur l'émission globale du système, nous nous intéressons au spectre de photoluminescence non résolu en vecteur d'onde. La Figure 5-13 présente le spectre d'émission de nos systèmes couplés. Nous comparons l'émission du système dans les cas où le matériau photochromique est dans sa forme SPI (tracé plein) et dans sa forme MC (tracé pointillés), dans les deux cas le TDBC est actif. Lorsque que le matériau photochromique est inactif, l'émission de la branche polaritonique se situe à 1.94 eV . En activant le matériau photochromique, le pic de photoluminescence du polariton est déplacé vers les énergies plus faibles à 1.84 eV soit une modification de 100 meV .

De plus, on peut remarquer que lors de l'activation du matériau photochromique, la photoluminescence du polariton bas TDBC/MC est exaltée d'approximativement un ordre de grandeur.

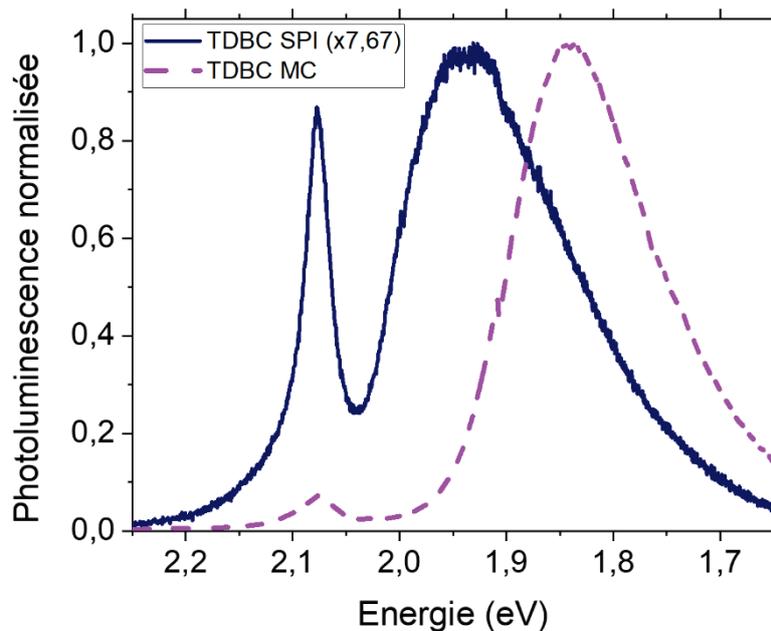


Figure 5-13 : Spectres de photoluminescence dans les configurations Ag/TDBC actif/SPI (trait plein bleu) et Ag/TDBC actif/MC (traits pointillés violet).

Les niveaux d'énergie du système sont donc bel et bien affectés par l'ajout d'un nouvel émetteur dans le couplage comme le schématisait le modèle à trois niveaux de la Figure 5-8.

5.6 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence le couplage de deux matériaux différents et initialement indépendants par un mode optique. Nous pouvons par ailleurs relever que

ce couplage entre matériaux se fait dans la direction perpendiculaire à la propagation du plasmon de surface.

Le TDBC, un J-agrégat à la force d'oscillateur élevée et une luminescence intense et fine a été associé à un matériau photochromique modifiable optiquement. Nous avons montré que le système comprenant ces deux entités couplées fortement par un mode optique présente une forte luminescence photo contrôlable

Il est important de remarquer que le matériau photochromique est modifiable de façon réversible. Ainsi, les niveaux d'énergie du système sont transformables à la demande, par illumination UV pour activer le matériau ou, par illumination dans le visible ou par chauffage, pour le désactiver. Les aller-retours entre la forme SPI et MC présentent néanmoins une certaine fatigue et ne sont pas réalisables à l'infini.

Les études réalisées dans ce dernier chapitre ouvrent la voie vers des systèmes bi-fonctionnels pour lesquels nous pourrions mélanger des propriétés intrinsèques de matériaux complémentaires. Nous donnons ici un exemple dans lequel la forte luminescence d'un système est optiquement modulable grâce au couplage d'un matériau photo-modifiable.

Enfin, ce travail met en avant l'hybridation dans un état cohérent de molécules radicalement différentes d'un point de vue chimique par l'intermédiaire d'un mode électromagnétique.

Ce travail ouvre la porte à l'étude de l'association de molécules dont la capacité de couplage est faible avec des molécules qui au contraire présentent des facilités pour se coupler à un mode. Aussi, ce travail de couplage de deux entités différentes par un mode plasmon est un premier pas vers l'étude de transferts d'énergie entre matériaux donneurs et accepteurs dans un système de plasmon de surface.

Conclusion générale

Ce travail de thèse porte sur l'étude de l'extension spatiale des polaritons engendrés par le régime de couplage fort entre plasmons de surfaces et excitons de semi-conducteurs organiques. Cette approche du couplage fort s'inscrit dans les dernières découvertes du domaine qui exploitent les effets collectifs induits par l'hybridation lumière/matière.

Cette thèse présente les caractéristiques générales des plasmons de surface. Nous insistons particulièrement sur l'extension spatiale du plasmon dans le plan (la propagation), et perpendiculaire (le confinement) à l'interface métal/diélectrique.

Une attention est portée à l'observation des plasmons de surface par un système de microscopie par modes de fuite. Cette méthode permet d'accéder au contrôle de l'information angulaire tout en obtenant l'information spatiale de l'échantillon. Cette technique nous a permis de comparer la distance de décroissance exponentielle de l'intensité du plasmon dans l'espace réel et la largeur (en vecteur d'onde) du mode dans la relation de dispersion. Nous avons ainsi pu conclure qu'il était possible d'obtenir une valeur de la longueur de propagation du plasmon par l'observation de sa relation de dispersion. De cette manière, il est possible de connaître l'extension spatiale des plasmons ou polaritons sans mesure de propagation.

Le couplage fort est introduit théoriquement de façon simple par des modèles électromagnétiques et des modèles dits « d'oscillateurs couplés » pour introduire le concept d'énergie de Rabi et de branches polaritoniques. Après une brève introduction d'un système à N oscillateurs couplés à un mode proposé par Agranovich, nous définissons le sens du terme « cohérence » pour le reste de cette thèse. Le couplage fort par un mode d'une assemblée d'émetteurs initialement indépendants et spatialement séparés entraîne une émission en phase de l'état couplé.

La manipulation du couplage fort lumière/matière est abordée de deux manières dans cette thèse.

Conclusion générale

La première consiste à agir sur la composante lumière c'est-à-dire la structure plasmonique. Nous avons mis en place un système supportant des plasmons de grandes extensions résultant de l'hybridation de deux plasmons de surface au travers d'un film de métal de quelques nanomètres d'épaisseur. Le champ de ce mode est principalement localisé dans le diélectrique entourant le film de métal, ce qui l'immunise en partie des pertes liées au métal. En déposant une couche de matériau actif (J-agrégat) proche du film de métal, nous avons mis en évidence pour la première fois à notre connaissance, l'observation du régime de couplage fort avec ce type de mode plasmonique. L'utilisation d'un mode à grande extension tel que le plasmon Long Range permet d'engendrer des états cohérents étendus sur des distances jusqu'à 50 μm . Cette étude a aussi vu la démonstration de couplage fort avec des modes guidés dans une couche diélectrique.

La seconde méthode pour contrôler le couplage fort repose sur une action sur la composante matière, c'est-à-dire le matériau actif.

Dans cette perspective, nous avons mis en place une méthode de structuration optique de la couche excitonique à l'échelle du micromètre. En structurant la couche excitonique (dans le plan de l'interface métal/matériau) à cette échelle, celle de la longueur de cohérence, des effets typiques de métasurfaces sont observés, tels qu'une réponse moyennée des constituants de la surface et une forte anisotropie liée à la géométrie de la structuration. De façon générale, les propriétés exotiques des métamatériaux sont liées à une structuration de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde. Dans notre système, les réponses optiques changent grandement avec des structurations à l'échelle de quelques micromètres, c'est-à-dire celle de la longueur de cohérence du polariton (8 μm). Ces recherches ont permis de mettre en évidence un résultat majeur : la longueur caractéristique de ce nouveau matériau est la longueur de cohérence et non plus la longueur d'onde. Ce qui constitue une augmentation de la longueur caractéristique du système d'un ordre de grandeur.

Dans un autre registre, nous avons étudié l'association de matériaux aux attributs complémentaires pour obtenir des alliages polaritoniques aux propriétés mixtes. Dans nos systèmes, le plasmon de surface couple fortement un émetteur de type J-agrégat dont l'émission est fine et intense et un matériau photochromique dont l'absorption est modulable optiquement. En ajustant l'absorption du photochromique, nous parvenons à

modifier les états polaritoniques dans leurs ensembles et l'émission du système est largement modifiée.

En conclusion, nous avons montré qu'il était envisageable d'exploiter l'extension spatiale du plasmon dans le plan de l'interface métal/diélectrique et dans la direction perpendiculaire. En modifiant, le mode électromagnétique ou l'assemblée d'émetteurs, il est possible de créer des objets mixtes lumière/matière innovants construits sur la longueur de cohérence.

Perspectives

A mon sens, ces travaux de thèse appellent à de nouveaux développements, de nouvelles techniques et de nouvelles réflexions dans tous les axes abordés le long de ce manuscrit.

Afin d'augmenter l'extension spatiale des états couplés, il serait intéressant de considérer des modes optiques qui ne requièrent pas la présence de métaux. La démonstration du couplage fort avec des modes de guide ouvre la voie à des systèmes de guides d'onde diélectrique en couplage fort. En supprimant la composante métallique, nous pourrions nous soustraire aux pertes qui lui sont liées et possiblement atteindre des longueurs de cohérence toujours plus grandes. Malgré ces pertes, on notera tout de même que l'utilisation des couches métalliques, comme cela a été le cas tout au long de cette thèse, représente une technique expérimentale simple à mettre en place mais efficace pour étudier le couplage fort.

Dans un autre registre, pour faire suite à nos travaux sur la structuration de la couche active, différentes géométries de structuration pourraient offrir des axes de symétries notoires ou des effets, notamment anisotropiques, particuliers.

Enfin, une avancée technologique concernant le dépôt de plots de matériaux dans la longueur de cohérence (échelle micrométrique) relancerait des études d'effets non locaux liés à l'étendue spatiale du couplage fort. Des expériences de photoluminescence résolues

Conclusion générale

spatialement et/ou temporellement (Figure P-1) seraient de bon aloi pour mettre en lumière des effets délocalisés spécifiques au couplage fort.

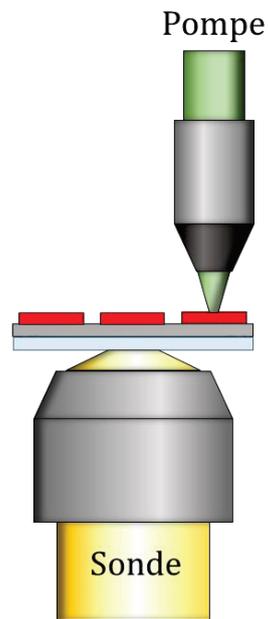


Figure P-1 : Schéma de principe d'une expérience pompe-sonde pour étudier les effets délocalisés liés au couplage fort.

Bibliographie

- [1] C. Weisbuch, M. Nishioka, A. Ishikawa, et Y. Arakawa, « Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, n° 23, p. 3314-3317, déc. 1992.
- [2] R. Houdré, R. P. Stanley, U. Oesterle, M. Ilegems, et C. Weisbuch, « Room-temperature cavity polaritons in a semiconductor microcavity », *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 23, p. 16761-16764, juin 1994.
- [3] T. B. Norris, J.-K. Rhee, C.-Y. Sung, Y. Arakawa, M. Nishioka, et C. Weisbuch, « Time-resolved vacuum Rabi oscillations in a semiconductor quantum microcavity », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 19, p. 14663-14666, nov. 1994.
- [4] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, M. S. Skolnick, T. Virgili, S. Walker, et D. M. Whittaker, « Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity », *Nature*, vol. 395, n° 6697, p. 53-55, sept. 1998.
- [5] J. Kasprzak *et al.*, « Bose-Einstein condensation of exciton polaritons », *Nature*, vol. 443, n° 7110, p. 409-414, sept. 2006.
- [6] S. Kéna-Cohen et S. R. Forrest, « Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity », *Nat. Photonics*, vol. 4, n° 6, p. 371-375, juin 2010.
- [7] W. L. Barnes, A. Dereux, et T. W. Ebbesen, « Surface plasmon subwavelength optics », *Nature*, vol. 424, n° 6950, p. 824-830, août 2003.
- [8] R. Zia, J. A. Schuller, A. Chandran, et M. L. Brongersma, « Plasmonics: the next chip-scale technology », *Mater. Today*, vol. 9, n° 7, p. 20-27, juill. 2006.
- [9] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, et T. W. Ebbesen, « Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators », *Nature*, vol. 440, n° 7083, p. 508-511, mars 2006.
- [10] T. Nikolajsen, K. Leosson, I. Salakhutdinov, et S. I. Bozhevolnyi, « Polymer-based surface-plasmon-polariton stripe waveguides at telecommunication wavelengths », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, n° 5, p. 668-670, févr. 2003.
- [11] T. Nikolajsen, K. Leosson, et S. I. Bozhevolnyi, « Surface plasmon polariton based modulators and switches operating at telecom wavelengths », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, n° 24, p. 5833-5835, déc. 2004.
- [12] S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, et T. W. Ebbesen, « Channel Plasmon-Polariton Guiding by Subwavelength Metal Grooves », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, n° 4, p. 046802, juill. 2005.
- [13] K. H. Drexhage, « IV Interaction of Light with Monomolecular Dye Layers », in *Progress in Optics*, vol. 12, E. Wolf, Éd. Elsevier, 1974, p. 163-232.
- [14] P. T. Worthing, R. M. Amos, et W. L. Barnes, « Modification of the spontaneous emission rate of Eu³⁺ ions embedded within a dielectric layer above a silver mirror », *Phys. Rev. A*, vol. 59, n° 1, p. 865-872, janv. 1999.
- [15] J. Bellessa, C. Bonnard, J. C. Plenet, et J. Mugnier, « Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, n° 3, p. 036404, juill. 2004.

Bibliographie

- [16] J. Dintinger, S. Klein, F. Bustos, W. L. Barnes, et T. W. Ebbesen, « Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays », *Phys. Rev. B*, vol. 71, n° 3, p. 035424, janv. 2005.
- [17] P. Törmä et W. L. Barnes, « Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 78, n° 1, p. 013901, déc. 2014.
- [18] V. M. Agranovich, M. Litinskaia, et D. G. Lidzey, « Cavity polaritons in microcavities containing disordered organic semiconductors », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 8, p. 085311, févr. 2003.
- [19] S. Aberra Guebrou *et al.*, « Coherent Emission from a Disordered Organic Semiconductor Induced by Strong Coupling with Surface Plasmons », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 6, p. 066401, févr. 2012.
- [20] L. Shi, T. K. Hakala, H. T. Rekola, J.-P. Martikainen, R. J. Moerland, et P. Törmä, « Spatial Coherence Properties of Organic Molecules Coupled to Plasmonic Surface Lattice Resonances in the Weak and Strong Coupling Regimes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, n° 15, p. 153002, avr. 2014.
- [21] A. González-Tudela, P. A. Huidobro, L. Martín-Moreno, C. Tejedor, et F. J. García-Vidal, « Theory of Strong Coupling between Quantum Emitters and Propagating Surface Plasmons », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, n° 12, p. 126801, mars 2013.
- [22] J. A. Hutchison, T. Schwartz, C. Genet, E. Devaux, et T. W. Ebbesen, « Modifying Chemical Landscapes by Coupling to Vacuum Fields », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, n° 7, p. 1592-1596, 2012.
- [23] A. Shalabney, J. George, J. Hutchison, G. Pupillo, C. Genet, et T. W. Ebbesen, « Coherent coupling of molecular resonators with a microcavity mode », *Nat. Commun.*, vol. 6, n° 1, p. 5981, mai 2015.
- [24] A. Thomas *et al.*, « Ground-State Chemical Reactivity under Vibrational Coupling to the Vacuum Electromagnetic Field », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, n° 38, p. 11462-11466, 2016.
- [25] E. Orgiu *et al.*, « Conductivity in organic semiconductors hybridized with the vacuum field », *Nat. Mater.*, vol. 14, n° 11, p. 1123-1129, nov. 2015.
- [26] X. Zhong *et al.*, « Non-Radiative Energy Transfer Mediated by Hybrid Light-Matter States », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 55, n° 21, p. 6202-6206, mai 2016.
- [27] X. Zhong *et al.*, « Energy Transfer between Spatially Separated Entangled Molecules », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, n° 31, p. 9034-9038, 2017.
- [28] D. M. Coles *et al.*, « Polariton-mediated energy transfer between organic dyes in a strongly coupled optical microcavity », *Nat. Mater.*, vol. 13, n° 7, p. 712-719, juill. 2014.
- [29] K. Georgiou, P. Michetti, L. Gai, M. Cavazzini, Z. Shen, et D. G. Lidzey, « Control over Energy Transfer between Fluorescent BODIPY Dyes in a Strongly Coupled Microcavity », *ACS Photonics*, vol. 5, n° 1, p. 258-266, janv. 2018.
- [30] K. M. Mayer et J. H. Hafner, « Localized Surface Plasmon Resonance Sensors », *Chem. Rev.*, vol. 111, n° 6, p. 3828-3857, juin 2011.
- [31] P. Berini, « Long-range surface plasmon polaritons », *Adv. Opt. Photonics*, vol. 1, n° 3, p. 484-588, nov. 2009.
- [32] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1988.
- [33] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, et W. E. Moerner, « Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna », *Nat. Photonics*, vol. 3, n° 11, p. 654-657, nov. 2009.

- [34] T. W. Ebbesen, C. Genet, et S. I. Bozhevolnyi, « Surface-plasmon circuitry », *Phys. Today*, vol. 61, n° 5, p. 44-50, mai 2008.
- [35] P. B. Johnson et R. W. Christy, « Optical Constants of the Noble Metals », *Phys. Rev. B*, vol. 6, n° 12, p. 4370-4379, déc. 1972.
- [36] R. W. Wood, « On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum », *Proc. Phys. Soc. Lond.*, vol. 18, n° 1, p. 269-275, juin 1902.
- [37] R. Ritchie, E. Arakawa, J. Cowan, et R. Hamm, « Surface-Plasmon Resonance Effect in Grating Diffraction », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, n° 22, p. 1530-1533, nov. 1968.
- [38] E. Kretschmann et H. Raether, « Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light », *Z. Für Naturforschung A*, vol. 23, n° 12, p. 2135-2136, 2014.
- [39] A. Otto, « Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection », *Z. Für Phys. Hadrons Nucl.*, vol. 216, n° 4, p. 398-410, août 1968.
- [40] G. Winter et W. L. Barnes, « Emission of light through thin silver films via near-field coupling to surface plasmon polaritons », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 5, p. 051109, janv. 2006.
- [41] B. Liedberg, C. Nylander, et I. Lunström, « Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing », *Sens. Actuators*, vol. 4, p. 299-304, janv. 1983.
- [42] Y. Kuwamura, M. Fukui, et O. Tada, « Experimental Observation of Long-Range Surface Plasmon Polaritons », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 52, n° 7, p. 2350-2355, juill. 1983.
- [43] A. E. Craig, G. A. Olson, et D. Sarid, « Experimental observation of the long-range surface-plasmon polariton », *Opt. Lett.*, vol. 8, n° 7, p. 380-382, juill. 1983.
- [44] H. Dohi, Y. Kuwamura, M. Fukui, et O. Tada, « Long-range surface plasmon polaritons in metal films bounded by similar-refractive-index materials », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 53, p. 2828-2832, août 1984.
- [45] M. Fukui, V. C. Y. So, et R. Normandin, « Lifetimes of surface plasmons in thin silver films », *Phys. Status Solidi B*, vol. 91, n° 1, p. K61-K64, 1979.
- [46] C. Bonnard, J. Bellessa, et J. C. Plenet, « Properties of surface plasmons strongly coupled to excitons in an organic semiconductor near a metallic surface », *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 24, p. 245330, juin 2006.
- [47] R. L. Liboff, *Introductory quantum mechanics*, 4th ed. San Francisco: Addison-Wesley, 2003.
- [48] V. M. Agranovich et Yu. N. Gartstein, « Nature and dynamics of low-energy exciton polaritons in semiconductor microcavities », *Phys. Rev. B*, vol. 75, n° 7, p. 075302, févr. 2007.
- [49] S. Aberra Guebrou *et al.*, « Coherent Emission from a Disordered Organic Semiconductor Induced by Strong Coupling with Surface Plasmons », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 6, p. 066401, févr. 2012.
- [50] D. E. Gómez, K. C. Vernon, P. Mulvaney, et T. J. Davis, « Surface Plasmon Mediated Strong Exciton-Photon Coupling in Semiconductor Nanocrystals », *Nano Lett.*, vol. 10, n° 1, p. 274-278, janv. 2010.
- [51] J. Bellessa *et al.*, « Exciton/plasmon polaritons in GaAs/Al_{0.93}Ga_{0.07}As heterostructures near a metallic layer », *Phys. Rev. B*, vol. 78, n° 20, p. 205326, nov. 2008.
- [52] P. Vasa *et al.*, « Coherent Exciton--Surface-Plasmon-Polariton Interaction in Hybrid Metal-Semiconductor Nanostructures », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, n° 11, p. 116801, sept. 2008.
- [53] E. E. Jelley, « Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State », *Nature*, vol. 138, n° 3502, p. 1009-1010, déc. 1936.

Bibliographie

- [54] G. Scheibe, « Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache », *Angew. Chem.*, vol. 50, n° 11, p. 212-219, 1937.
- [55] S. Siddiqui et F. C. Spano, « H- and J-aggregates of conjugated polymers and oligomers: A theoretical investigation », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 308, n° 1, p. 99-105, juill. 1999.
- [56] H. Fidder, J. Knoester, et D. A. Wiersma, « Optical properties of disordered molecular aggregates: A numerical study », *J. Chem. Phys.*, vol. 95, n° 11, p. 7880-7890, déc. 1991.
- [57] M. van Burgel, D. A. Wiersma, et K. Duppen, « The dynamics of one-dimensional excitons in liquids », *J. Chem. Phys.*, vol. 102, n° 1, p. 20-33, janv. 1995.
- [58] T. Kobayashi, *J-Aggregates*. World Scientific, 2012.
- [59] D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, T. Virgili, A. Armitage, M. S. Skolnick, et S. Walker, « Room Temperature Polariton Emission from Strongly Coupled Organic Semiconductor Microcavities », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, n° 16, p. 3316-3319, avr. 1999.
- [60] M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, 6th Edition. (England): Pergamon Press.
- [61] A. Drezet *et al.*, « Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 149, n° 3, p. 220-229, avr. 2008.
- [62] J. Grandidier *et al.*, « Gain-Assisted Propagation in a Plasmonic Waveguide at Telecom Wavelength », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 8, p. 2935-2939, août 2009.
- [63] A. J. Braundmeier et E. T. Arakawa, « Effect of surface roughness on surface plasmon resonance absorption », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 35, n° 4, p. 517-520, janv. 1974.
- [64] A. Kolomenski, A. Kolomenskii, J. Noel, S. Peng, et H. Schuessler, « Propagation length of surface plasmons in a metal film with roughness », *Appl. Opt.*, vol. 48, n° 30, p. 5683-5691, oct. 2009.
- [65] T. Schwartz, J. A. Hutchison, C. Genet, et T. W. Ebbesen, « Reversible Switching of Ultrastrong Light-Molecule Coupling », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, n° 19, p. 196405, mai 2011.
- [66] A.-L. Baudrion, A. Perron, A. Veltri, A. Bouhelier, P.-M. Adam, et R. Bachelot, « Reversible Strong Coupling in Silver Nanoparticle Arrays Using Photochromic Molecules », *Nano Lett.*, vol. 13, n° 1, p. 282-286, janv. 2013.
- [67] L. Lin, M. Wang, X. Wei, X. Peng, C. Xie, et Y. Zheng, « Photoswitchable Rabi Splitting in Hybrid Plasmon-Waveguide Modes », *Nano Lett.*, vol. 16, n° 12, p. 7655-7663, déc. 2016.
- [68] A. J. Moilanen, T. K. Hakala, et P. Törmä, « Active Control of Surface Plasmon-Emitter Strong Coupling », *ACS Photonics*, vol. 5, n° 1, p. 54-64, janv. 2018.
- [69] J. Bonafacino *et al.*, « Characterization of Spirooxazine and Spiropyran Hosted in Poly(Methyl Methacrylate) for Germicidal UV Source Indicator Application », *Opt. Photonics J.*, vol. 03, n° 07, p. 11-16, 2013.
- [70] C. Slavov *et al.*, « The ultrafast reactions in the photochromic cycle of water-soluble fulgimide photoswitches », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, n° 15, p. 10289-10296, avr. 2016.
- [71] B. Munkhbat, M. Wersäll, D. G. Baranov, T. J. Antosiewicz, et T. Shegai, « Suppression of photo-oxidation of organic chromophores by strong coupling to plasmonic nanoantennas », *Sci. Adv.*, vol. 4, n° 7, p. eaas9552, juill. 2018.
- [72] C. Symonds *et al.*, « Particularities of surface plasmon-exciton strong coupling with large Rabi splitting », *New J. Phys.*, vol. 10, n° 6, p. 065017, juin 2008.
- [73] V. M. Agranovich, M. Litinskaia, et D. G. Lidzey, « Microcavity Polaritons in Materials with Weak Intermolecular Interaction », *Phys. Status Solidi B*, vol. 234, n° 1, p. 130-138, 2002.

- [74] R. F. Ribeiro, L. A. Martínez-Martínez, M. Du, J. Campos-Gonzalez-Angulo, et J. Yuen-Zhou, « Polariton chemistry: controlling molecular dynamics with optical cavities », *Chem. Sci.*, vol. 9, n° 30, p. 6325-6339, août 2018.
- [75] J. Paparone, « Contrôle de l'émission dans des nanostructures plasmoniques : nanoantennes multimères et plasmons long-range », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2016.
- [76] J. Laverdant, « Nanosources exaltées pour la spectroscopie non-linéaire en champ proche optique », Thèse de doctorat, Versailles-St Quentin en Yvelines, 2007.
- [77] T.-N. Ding et E. Garmire, « Measuring refractive index and thickness of thin films: a new technique », *Appl. Opt.*, vol. 22, n° 20, p. 3177-3181, oct. 1983.
- [78] K. Chevrier, J.-M. Benoit, C. Symonds, J. Paparone, J. Laverdant, et J. Bellessa, « Organic Exciton in Strong Coupling with Long-Range Surface Plasmons and Waveguided Modes », *ACS Photonics*, vol. 5, n° 1, p. 80-84, janv. 2018.
- [79] N. Meinzer, W. L. Barnes, et I. R. Hooper, « Plasmonic meta-atoms and metasurfaces », *Nat. Photonics*, vol. 8, n° 12, p. 889-898, déc. 2014.
- [80] C. Gonzalez-Ballester, J. Feist, E. Gonzalo Badía, E. Moreno, et F. J. Garcia-Vidal, « Uncoupled Dark States Can Inherit Polaritonic Properties », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 117, n° 15, p. 156402, oct. 2016.
- [81] K. Chevrier, J. M. Benoit, C. Symonds, S. K. Saikin, J. Yuen-Zhou, et J. Bellessa, « Anisotropy and Controllable Band Structure in Suprawavelength Polaritonic Metasurfaces », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, n° 17, p. 173902, mai 2019.
- [82] G. Lamri *et al.*, « Photochromic control of a plasmon-quantum dots coupled system », *Nanoscale*, vol. 11, n° 1, p. 258-265, déc. 2018.

Bibliographie

Résumé

Cette thèse expérimentale prend place dans le domaine du couplage fort entre un mode électromagnétique et des matériaux actifs organiques. Dans ce régime, l'interaction lumière/matière est si importante que les états initiaux s'hybrident et donnent naissance à des états mixtes plasmon/exciton : les polaritons. Au-delà de modifier les énergies du système, le couplage fort induit des effets collectifs tel que la cohérence, couplant ainsi des émetteurs séparés spatialement et initialement indépendants. Les travaux de cette thèse ont pour but de contrôler et de manipuler l'extension spatiale de cet état cohérent pour réaliser des matériaux d'un nouveau type. La manipulation du couplage fort lumière/matière est abordée de deux manières dans cette thèse. La première est basée sur la modification du mode optique : nous avons fait la démonstration du régime de couplage fort entre l'exciton d'un émetteur organique de type J-agrégat et un plasmon à longue extension. Ce mode plasmonique particulier permet d'étendre l'extension du domaine de cohérence jusqu'à 50 μm . La seconde méthode consiste en une action sur la composante matière, c'est-à-dire le matériau actif. Nous avons ainsi mis en évidence un nouveau type de métasurface en structurant la couche excitonique à l'échelle du micromètre, inférieure à la longueur de cohérence mais supérieure d'un ordre de grandeur à la longueur d'onde. Des effets typiques de métasurfaces sont observés, tels qu'une réponse moyennée des constituants de la surface et une forte anisotropie générées par une structuration de la couche active dans la longueur de cohérence.

Mots clés : Couplage fort, Plasmon de surface, Semiconducteurs organiques, Métasurfaces, Plasmon Long Range, Matériau photochromique, Cohérence, Microscopie par modes de fuite.

This experimental thesis focuses on the manipulation and control of hybrid plasmon/exciton states. These states, called polaritons, build on the strong light/matter interaction. The strong coupling regime induces collective effects and coherence, by coupling emitters spatially separated and otherwise independents. The work conducted in this thesis aims to control and handle the spatial extension of the coherent states in order to create novel materials. Two approaches are exploited to impact the light/matter interaction. The first method is based on the improvement of the optical mode: we demonstrated the strong interaction between organic semiconductor (J-aggregate) excitons and long-range surface plasmons. This plasmonic mode allows to enhanced the extension of the coherent domain up to 50 μm . The second method acts on the active material. We evidenced a new type of metasurface based on a structuration of the excitonic layer at the micrometer scale: smaller than the coherent length but significantly larger than the wavelength. The typical metasurface effects, such as effective behavior and geometry sensitivity are highlighted. We use this feature to tailor the band structure and generate an important anisotropic effect associated with the geometry of the structuration, leading to controlled emission polarization.

Keywords : Strong coupling, Surface Plasmon Polariton, Organic semiconductors, Metasurfaces, Long Range Surface Plasmon Polariton, Photochromic material, Coherence, Leakage radiation microscopy.