



HAL
open science

Plasmonique, un outil pour l'ingénierie du champ électromagnétique aux petites échelles : Manipulation du champ proche optique

Sarra Mitiche

► To cite this version:

Sarra Mitiche. Plasmonique, un outil pour l'ingénierie du champ électromagnétique aux petites échelles : Manipulation du champ proche optique. Optique [physics.optics]. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS321 . tel-02927770

HAL Id: tel-02927770

<https://theses.hal.science/tel-02927770>

Submitted on 2 Sep 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.

Plasmonique, un outil pour l'ingénierie du champ électromagnétique aux petites échelles – Manipulation du champ proche optique

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

Ecole doctorale n°572 ondes et matières (EDOM)
Spécialité de doctorat : Optique et photonique

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 25 septembre 2018, par

SARRA MITICHE

Composition du Jury :

Bruno Palpant Professeur, Centrale Supélec (LPQM)	Président
Nordin Felidj Professeur, Université Paris Diderot (ITODYS)	Rapporteur
Pierre Michel Adam Professeur, Université de technologie de Troyes (L2N)	Rapporteur
Elizabeth Boer-Duchemin Enseignante-Chercheuse, Université Paris Sud (ISMO)	Examineur
Guillaume Baffou Chargé de recherche, CNRS (Institut Fresnel)	Examineur
Ludovic Douillard Chercheur, CEA (SPEC)	Directeur de thèse



Merci à tous...

Je tiens en tout premier lieu à remercier grandement mon directeur de thèse, L. Douillard, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail de recherche, pour son bon encadrement et pour sa disponibilité permanente. Je suis également ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a fait preuve de beaucoup de gentillesse et d'encouragement envers moi et a toujours été de bon conseil.

Je voudrais également remercier N. Felidj et P.M. Adam qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse, le président du jury B. Palpant, ainsi que les examinateurs E. Boer-Duchemin et G. Baffou. A tous, un grand merci pour avoir pris le temps de lire et d'examiner mon travail.

J'adresse tous mes remerciements aux membres du Laboratoire d'Electronique et de nanoPhotonique Organique (LEPO) où j'ai passé ces trois dernières années. J'ai beaucoup aimé le cadre agréable et sympathique au sein du groupe tant sur le plan humain que scientifique. Un grand merci notamment aux membres permanents de l'équipe, F. Charra, C. Fiorini-Debuisschert, S. Vassant, B. Delomez, D. Martinotti, L. Pham-Van, F. Thoyer et J. Normand, pour leur accueil, sympathie, bonne humeur et pour avoir toujours répondu avec calme et patience à mes nombreuses questions scientifiques et administratives. Merci également aux nombreux postdoctorants et anciens et actuels thésards que j'ai eu le plaisir de côtoyer pendant ma thèse, Céline pour nos séances de papotage toujours drôles, Patrick pour sa précieuse aide dans mes démarches administratives au début de ma thèse, Sylvain pour sa doudoune en papier bulle, William pour l'astuce des cacahouètes en bouteille, Nghia pour les friandises à la noix de coco, Quanbo pour la belle attention du carnet cadeau, Nataliya pour ses bons conseils et le gâteau Russe, Kim pour sa gentillesse et pour m'avoir fait découvrir la culture vietnamienne et enfin Maud et Farid pour les bons moments passés en conférence. Je remercie aussi les très nombreux stagiaires passés par le laboratoire.

Ma gratitude va également à l'ensemble des membres du Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC), notamment à F. Daviaud, responsable du service, pour son accueil et sa bonne humeur et à P.F. Orfila pour les échantillons réalisés.

Merci aussi à l'ensemble des personnes qui m'ont guidé dans mes démarches administratives en particulier C. Prigian (CEA), J. Robert, M. Basset et N. Schwart, de l'école doctorale Ondes et Matière (EDOM).

Concernant nos collaborateurs, je remercie S. Marguet (CEA) pour les nanoparticules d'or et pour ses nombreux conseils, ainsi que A. Perron (L2N), T. Grosjean (FEMTO-ST) et D. Mailly (C2N) pour les diverses nanostructures que j'ai eu le plaisir d'étudier. Merci également à l'équipe de L. Tortech (CEA) pour m'avoir laissé l'accès à l'UV-ozone.

Un grand merci va à toute ma famille pour son soutien pendant ce travail ardu qui est la thèse, plus spécialement à mes parents, mon frère, Farida, Dalila, Nélia, Chanez... (Trop nombreux pour être tous cités). Je tiens également à remercier mes proches résidants en France, mes deux tantes Daouiya et Hassina ainsi que mes cousins Roza, Mourad, Linda, Hayat et Karim, pour leur appui et leur aide. Un merci particulier à mon fiancé Mohamed qui a toujours su m'encourager et me soutenir. J'exprime également toute ma reconnaissance à mes amis, Rachida, Ouerdia, Kamilia, Ryma, Samira, Sarah, Khawla, Nadjat, Hakim, Diallo et Hocine, ainsi qu'à tous mes

amis en Algérie, en particulier mes anciennes colloques Wardia, Assia, Biti et Vivi qui ont toujours été là pour moi malgré la grande distance qui nous séparait.

Pour finir, je tiens à remercier mes amis du bus C4, Etienne pour son amitié et pour m'avoir un jour invité à jouer aux cartes dans le bus et sans oublier « Laisse-moi la Place-Monique », Arthur pour avoir été pour moi un modèle de courage et pour avoir fait de moi une redoutable et très méchante joueuse au « Sans-Cœur », Thibault pour sa gentillesse et ses encouragements à faire de l'exercice, Christopher pour son humour et pour la solidarité algérienne, Fabrice pour la carte « excuse » et pour sa sagesse, Lydia pour les moments fun passés ensemble et pour les galettes, Estellanne pour sa jovialité et le pique-nique à la Tour Eiffel, Emile pour son calme et pour avoir toujours su gagner en silence, Sema pour le tour de magie et Karima pour ses bons conseils, vous avez fait des moments passés coincés dans les embouteillages des instants de pure joie.

Sur ce, préparez-vous pour un petit voyage dans le monde de la « Plasmonique ». Bonne lecture !

Table des matières

Liste des abréviations	5
Table des figures	7
Introduction générale	15
I Introduction à la plasmonique et aux méthodes de synthèse, modélisation et caractérisation expérimentale	19
1 Propriétés plasmoniques d'objets de dimensions sub-longueur d'onde	23
1.1 Plasmon de surface délocalisé	24
1.1.1 Couplage avec un réseau	26
1.1.2 Couplage avec un prisme	26
1.2 Plasmon de surface localisé	28
1.2.1 Effet de la taille des nanoparticules	28
1.2.2 Effet de la nature chimique des nanoparticules	29
1.2.3 Effet de la géométrie des nanoparticules	30
1.2.4 Effet du milieu diélectrique	30
1.2.5 Effet de couplage entre les nanoparticules	31
2 Méthodes de synthèse d'objets de dimensions sub-longueur d'onde	33
2.1 Chimie colloïdale : Synthèse par réduction de sels métalliques (Voie ascendante) .	34
2.1.1 Procédé de nettoyage par UV-ozone	35

2.2	Lithographie par faisceau d'électrons (Voie descendante)	36
2.3	Lithographie par faisceau d'ions focalisés FIB <i>Focused Ion Beam</i> (Voie descendante)	37
3	Modélisation et simulation numérique des propriétés plasmoniques	41
3.1	Différences finies dans le domaine temporel FDTD	42
3.2	Approximation dipolaire discrète DDA	43
3.3	Méthode des éléments frontières BEM	44
3.4	Tableau comparatif des méthodes de simulation pour la nanophotonique	44
3.5	Boîte à outils MNPBEM	44
4	Caractérisation des propriétés plasmoniques par microscopies PEEM/LEEM	47
4.1	Microscopie à électrons lents LEEM (<i>Low-Energy Electron Microscopy</i>)	49
4.2	Microscopie à photoémission d'électrons PEEM (<i>PhotoEmission Electron Microscopy</i>)	50
4.3	Dispositif expérimental	51
4.3.1	Microscope LEEM/PEEM : Modèle SPELEEM III	51
4.3.2	Dispositif laser d'excitation en PEEM	53
4.3.3	Montage des échantillons	53
4.4	Nature du signal PEEM	54
4.5	Revue des mécanismes d'émission en PEEM	55
 II Manipulation de la lumière à l'échelle nanométrique par plasmons de surface localisés		 61
5	Description des propriétés plasmoniques d'une particule par la théorie des groupes	65
5.1	Groupe ponctuel de symétrie d'une particule	67
5.1.1	Opérations et éléments de symétrie	67
5.1.2	Groupes ponctuels de symétrie	67
5.2	Représentation irréductible d'un mode plasmon et du champ électrique exciteur	69
5.2.1	Représentations irréductibles (RI) et tables de caractères	69
5.2.2	RI d'un mode plasmon	71
5.2.3	RI du champ électrique exciteur	72
5.3	Détermination des modes optiquement actifs	73
5.4	Détermination de la distribution de charges d'un mode plasmon	74
5.4.1	Cas de monomères de symétrie finie	77

5.4.2	Cas de dimères de symétrie finie	77
5.4.3	Cas de monomères de symétrie infinie	77
6	Manipulation de la lumière via la géométrie des particules – Monomères de symétrie finie	79
6.1	Objets de symétrie finie 2D : Triangles et hexagones	80
6.1.1	Triangles D_{3h}	80
6.1.2	Hexagones D_{6h}	83
6.2	Objets de symétrie finie 3D : Cubes O_h, C_{4v} avec substrat	87
7	Manipulation de la lumière via la géométrie des particules – Dimères de symétrie finie	93
7.1	Dimères de symétrie finie : Nœuds papillons positifs	94
7.1.1	Réponse plasmonique dipolaire de nœuds papillons positifs en théorie des groupes	94
7.1.2	Réponse plasmonique dipolaire de nœuds papillons positifs en PEEM	96
7.2	Dimères de symétrie finie : Nœuds papillons négatifs	97
8	Manipulation de la lumière via la géométrie des particules – Monomères de symétrie infinie	101
8.1	Objets de symétrie infinie 2D : Disques	102
8.1.1	Réponse plasmonique dipolaire des disques en théorie des groupes	102
8.1.2	Réponse plasmonique dipolaire des disques en PEEM	105
8.2	Objets de symétrie infinie 3D : Sphères	105
8.2.1	Réponse plasmonique dipolaire des sphères en théorie des groupes	106
8.2.2	Réponse plasmonique dipolaire des sphères en PEEM	108
9	Manipulation de la lumière via la géométrie de l'onde électromagnétique excitatrice	111
9.1	Excitation de modes plasmons en polarisation circulaire : hexagones et triangles	112
9.1.1	Hexagones	112
9.1.2	Triangles	113
9.2	Excitation de modes plasmons par un champ électrique perçu de symétrie quadrupolaire : Cas de disques	114
10	Manipulation de la lumière via la longueur d'onde de l'onde électromagnétique excitatrice	119
10.1	Monomères : Sphères et cubes	120

10.1.1	Sphères	120
10.1.2	Cubes	123
10.2	Dimères : Nœuds papillons	125
10.2.1	Évolution de la résonance plasmon d'absorption en fonction de la taille L	125
10.2.2	Évolution de la résonance plasmon d'absorption en fonction de l'angle d'ouverture α	126
10.2.3	Évolution de la résonance plasmon d'absorption en fonction du <i>gap</i>	128
10.3	N-mères : Chaîne d'ellipses	130
III Manipulation de la lumière à l'échelle nanométrique par de plasmons de surface délocalisés		135
11 Plasmons polaritons de surface longue portée et courte portée		139
11.1	Plasmons polaritons de surface longue portée et courte portée	140
11.2	Plasmons polaritons de surface en microscopie PEEM - Courbe de dispersion expérimentale	141
11.3	Plasmons polaritons de surface longue portée et courte portée dans une lentille annulaire	145
12 Manipulation de la lumière par plasmons polaritons de surface		147
12.1	Adressage de points chauds via la longueur d'onde de l'onde électromagnétique excitatrice	148
12.2	Adressage de points chauds via la polarisation de l'onde électromagnétique excitatrice	151
Conclusion générale		155
A Calcul de la projection du champ électrique excitateur sur le plan de la particule		157
B Réponse plasmonique de nano-objets d'or en PEEM - Images supplémentaires		159
Bibliographie		165

Liste des abréviations

BEM : Boundary Element Method
CLSA : Combinaisons Linéaires Symétriquement Adaptées
DDA : Discrete Dipole Approximation
FDTD : Finite Difference Time Domain
FIB : Focused Ion Beam
GFIS : Gas Field Ion Source
ITO : Indium Tin Oxide
LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals
LEEM : Low-Energy Electron Microscopy
LMIS : Liquid Metal Ion Source
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MNPBEM : Metal NanoParticle Boundary Element Method
OA : Orbitale Atomique
OM : Orbitale Moléculaire
OS : Opération de Symétrie
PEEM : PhotoEmission Electron Microscopy
PPS : Plasmon Polariton de Surface
PPS-LP : Plasmon Polariton de Surface Longue Portée
PPS-CP : Plasmon Polariton de Surface Courte Portée
PSD : Plasmon de Surface Délocalisé
PSL : Plasmon de Surface Localisé
RI : Représentation Irréductible
RPSL : Résonance Plasmon de Surface Localisé
SALC : Symmetry Adapted Linear Combinations
SNOM : Scanning Near Field Optical Microscopy

Table des figures

1	Coupe de Lycurgus (IV^e siècle apr. J.-C)- British Museum.	15
1.1	Vision schématique de la propagation et de la distribution de champ d'un plasmon de surface délocalisé à l'interface entre un métal et un diélectrique [25].	24
1.2	Relation de dispersion des plasmons de surface.	25
1.3	(a) Schéma de couplage avec un réseau dont la conséquence sur le vecteur d'onde est illustrée en (b) avec la droite rouge.	26
1.4	Excitation de PSD en configuration Kretschmann	27
1.5	Excitation de PSD en configuration Otto	27
1.6	Illustration d'un plasmon de surface localisé (PSL)	28
1.7	(a) Longueur d'onde de résonance d'absorption, de diffusion et d'extinction de nanoparticules d'or de différentes tailles. Adaptée de [28]. (b) Spectres d'absorption de nanoparticules d'or de tailles supérieures à 40 nm avec la contribution des différents termes multipolaires. L'indice du milieu diélectrique environnant $n_m = 1.5$. Extraite de [1]. Les spectres (a) et (b) ont été calculés avec la théorie de Mie.	29
1.8	Sections efficaces d'extinction de nanoparticules sphériques de tailles équivalentes en cuivre, argent et or dans une matrice de silice. Les calculs ont été effectués en approximation quasi-statique [29].	29
1.9	(a) Spectres de diffusion mesurés pour des nanoparticules d'Ag ayant différentes formes [30]. (b) Spectre d'absorption d'une solution de nano-bâtonnets d'or. Les deux pics dans le spectre d'absorption correspondent aux résonances plasmons transverse et longitudinale [31].	30
1.10	Spectres d'absorption optique de nanoparticules de 10 nm en or entourées de milieux de constantes diélectriques différentes. Les spectres ont été calculés avec la théorie de Mie [1].	31

2.1	Procédure de nettoyage et de fonctionnalisation de surfaces par UV-ozone. Extraite de [33].	35
2.2	Procédure de fabrication par lithographie électronique : (A gauche) en utilisant une résine positive, (A droite) en utilisant une résine négative.	36
2.3	Comparaison entre nanotriangles synthétisés par voie colloïdale (préparés par Sylvie Marguet - NIMBE CEA Saclay) et ceux obtenus en lithographie électronique (fabriqués par Antoine Perron - UTT Troyes).	37
2.4	Schéma descriptif d'une source d'ions à métal liquide LMIS et d'une source d'ions d'ionisation de champ de gaz GFIS. Adaptée de [34, 35].	38
2.5	Principe de la méthode à sonde ionique focalisée FIB [36].	38
3.1	A gauche : Maille élémentaire de Yee. A droite : Discrétisation temporelle dans le schéma de Yee. Adaptée de [29].	43
3.2	Principe de la discrétisation utilisée en DDA. Adaptée de [42].	43
3.3	Différentes formes de nano-objets proposées par MNPBEM : sphère, bâtonnet, tore et triangle (de gauche à droite). Adaptée de [45].	46
4.1	Méthodes de caractérisation expérimentales utilisées en plasmonique, organisées par mode d'excitation et de collection et résolutions accessibles. Extraite de [46].	48
4.2	Principe d'imagerie en LEEM.	49
4.3	Principe d'imagerie en PEEM. L'image est construite sur le signal photoélectrique.	50
4.4	Mécanisme d'imagerie en SPELEEM III	52
4.5	Éléments constitutifs du SPELEEM III	52
4.6	Dispositif laser d'excitation en PEEM	53
4.7	Porte échantillon LEEM/PEEM	54
4.8	Évolution des maxima de résonance PEEM de nanosphères d'or en fonction de leurs diamètres (nuage de points bleu). RPSL d'extinction (courbe en orange), de diffusion (courbe en gris) et d'absorption (courbe en vert) de ces nanosphères en simulation BEM (les nanosphères reposent sur un substrat d'ITO).	54
4.9	Evolution du facteur de Keldysh d'un nanobâtonnet d'or en fonction du travail de sortie de l'or et du taux d'exaltation du champ.	55
4.10	Représentation schématique du processus d'émission de volume (a) et de surface (b). Adaptée de [58]	56
4.11	Distribution angulaire de la photoémission dans le cas d'un mécanisme d'émission de volume (a) et d'un mécanisme d'émission de surface (b). Adaptée de [58]	57
4.12	Cartographie PEEM du champ proche optique à la longueur d'onde de RPSL dipolaire $\lambda = 540 \text{ nm}$ d'une sphère en or de 98 nm de diamètre en PEEM. Angle d'incidence du faisceau laser $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$	57

4.13	(a) Dépendances spectrales du rapport $K_{S-B} = \frac{\sigma^{surf}}{\sigma^{volu}}$ pour une nanosphère de 25 nm immergée dans différents milieux ($\varepsilon(Si) = 12$, $\varepsilon(TiO_2) = 6$, $\varepsilon(ZnO) = 3.6$). (b) Dépendances spectrales du rendement quantique externe du mécanisme de surface η_o pour différents milieux environnants. Extraite de [58]	58
5.1	Organigramme de détermination du groupe ponctuel de symétrie [63]	68
5.2	Éléments de symétrie d'un triangle équilatéral	69
5.3	Analogie entre un mode plasmon dipolaire (a) et une OA $2p$ (b)	72
5.4	Analogie entre un mode plasmon quadripolaire (a) et une OA $3d$ (b)	72
5.5	Action de l'opérateur de projection $P_{E'}$ sur s_1	76
5.6	Mode dipolaire d'une particule triangulaire de symétrie D_{3h} : (a) Position des OA s avant calcul, (b) distribution de charges du mode dipolaire obtenue en théorie des groupes (états propres de la résonance, base de la RI E').	76
5.7	Une sélection de différentes formes 3D pour les fullerènes [69]	78
6.1	(a) Image MEB de triangles réguliers en or avec une hauteur h dans le plan de 200 nm. (b) Spectre d'absorption PEEM d'un triangle individuel. Le spectre montre une résonance optique aux alentours de 790 nm correspondant au mode plasmon dipolaire dans le plan de particule.	81
6.2	Distribution de charges du mode plasmon dipolaire pour un triangle équilatéral. (a) et (b) en théorie des groupes - objet D_{3h} . (c) et (d) simulations BEM pour un triangle régulier en or de 200 nm de hauteur et 50 nm d'épaisseur. Incidence normale.	82
6.3	Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un triangle régulier plat de 200 nm de hauteur en PEEM et théorie des groupes. Les images (a), (b) et (c) correspondent au cas d'une excitation avec un champ électrique parallèle à une arête du triangle. Les images (d), (e) et (f) pour un champ le long des hauteurs du triangle. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 800 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $\alpha = 75^\circ \pm 2^\circ$	82
6.4	Simulation BEM de la distribution du champ électrique $ E ^6$ du mode plasmon $E'(2, -1, -1)$ supporté par une particule triangulaire en or de 200 nm de hauteur et 50 nm d'épaisseur. Excitation en incidence rasante 72.5° avec $\lambda = 754 \text{ nm}$. L'indice de la matrice diélectrique $n = 1$	83
6.5	Images d'hexagones en or : (a) Image MEB (agrégat d'hexagones). (b) Image LEEM. (c) Spectre d'absorption d'un hexagone individuel en PEEM. Le spectre montre une résonance optique homogène aux alentours de 810 nm correspondant au mode plasmon dipolaire dans le plan des particules.	84
6.6	(A gauche) Éléments de symétrie d'un hexagone plat. Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est D_{6h} . (A droite) Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie D_{6h}	84

6.7	Distribution de charges du mode plasmon dipolaire pour un hexagone. (a) et (b) En théorie des groupes. (c) et (d) Simulations BEM pour un hexagone en or de 200 nm de largeur et 15 nm d'épaisseur. Incidence normale.	85
6.8	Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un hexagone plat en or de 150 nm de largeur en PEEM et théorie des groupes. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 850 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$	86
6.9	Images de cubes en or d'arêtes $165 \pm 5 \text{ nm}$: (a) Image MEB. (b) Image LEEM. (c) Spectre d'absorption d'un cube individuel en PEEM. Le spectre montre une résonance optique aux alentours de 533 nm correspondant au mode plasmon dipolaire.	87
6.10	(A gauche) Éléments de symétrie d'un cube reposant sur un substrat. Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est C_{4v} . (A droite) Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie C_{4v}	88
6.11	Distribution de charges des modes plasmons dipolaires pour un cube reposant sur un substrat. (a) et (b) en théorie des groupes. (c) et (d) simulations BEM pour un cube en or d'arêtes 50 nm sur un substrat d'ITO.	89
6.12	Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un cube en or de $165 \pm 5 \text{ nm}$ reposant sur un substrat ITO/SiO ₂ : (Première ligne) Images PEEM. (Deuxième ligne) Interprétations en théorie des groupes. (Troisième ligne) Contributions du champ exciteur le long des directions des états propres de résonance (E, E, A1) = ([110], [-110], [001]) pour différents angles de polarisation θ en tenant compte des coefficients de Fresnel. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 541 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$	90
7.1	Représentation schématique de la répartition des nœuds papillons dans l'échantillon.	95
7.2	(A gauche) Éléments de symétrie d'un nœud papillon plat. Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est D_{2h} . (A droite) Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie D_{2h}	96
7.3	Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un nœud papillon en or de longueur $L = 280 \text{ nm}$, d'angle $\gamma = 60^\circ$ et de gap = 80 nm. Première ligne, images PEEM. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 710 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$. Deuxième ligne, interprétations en théorie des groupes.	97
7.4	(a) Représentation schématique du nœud papillon négatif. (b) Spectre d'absorption PEEM d'un nœud papillon négatif individuel. Le spectre montre une résonance optique aux alentours de 720 nm correspondant au mode plasmon dipolaire. (c) et (d) images MEB des nœuds papillons négatifs.	98
7.5	(a) Distribution du champ proche optique en PEEM d'un nœud papillon négatif à la longueur d'onde de résonance dipolaire $\lambda = 715 \text{ nm}$. Angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$. (b) Cartographie de cette même structure en LEEM. . .	99

8.1	Images de disques en or : (a) Image MEB. (b) Image LEEM. (c) Spectre d'absorption PEEM d'un disque individuel. Le spectre montre une résonance optique aux alentours de 790 nm correspondant au mode plasmon dipolaire dans le plan de la particule.	102
8.2	Éléments de symétrie d'un disque plat avec un maillage de 32 points. Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est D_{32h}	103
8.3	Distribution de charges du mode plasmon dipolaire pour un disque en théorie des groupes : (a) avec un maillage du périmètre à 32 points, (b) avec un maillage du périmètre à 16 points. (c) Simulation BEM pour un disque en or de 92 nm de diamètre et 15 nm d'épaisseur. Incidence normale.	104
8.4	Cartographie du champ proche optique à la longueur d'onde de RPSL dipolaire $\lambda = 780 \text{ nm}$ d'un disque plat en or de 94 nm de diamètre en PEEM et théorie des groupes. Angle d'incidence du faisceau laser $\alpha = 72.5^\circ \pm 2^\circ$	105
8.5	(a) Image MEB de sphères d'or de $98 \pm 1.6 \text{ nm}$ de diamètre. (b) Spectre d'absorption PEEM d'une sphère individuelle. Le spectre montre une résonance optique aux alentours de 530 nm correspondant au mode plasmon dipolaire.	106
8.6	Éléments de symétrie d'une sphère après maillage sous forme d'un fullerène C_{60} . Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est I_h . Tous les atomes de carbone sont équivalents.	107
8.7	(a) Distribution de charges du mode plasmon dipolaire pour une sphère en théorie des groupes avec un maillage sous forme de fullerène C_{60} . (b) Simulation BEM pour une sphère en or de 99 nm de diamètre.	107
8.8	Cartographie du champ proche optique à la longueur d'onde de RPSL dipolaire $\lambda = 540 \text{ nm}$ d'une sphère en or de 98 nm de diamètre, (a) en théorie des groupes avec un maillage sous forme de fullerène C_{60} , (b) en PEEM. Angle d'incidence du faisceau laser $\alpha = 72.5^\circ \pm 2^\circ$	108
9.1	(a) Cartographie PEEM du champ proche optique d'un hexagone de 193 nm en polarisation circulaire. Longueur d'onde du faisceau laser $\lambda = 838 \text{ nm}$. Incidence normale. (b) Distribution de charges d'un mode plasmon excité en polarisation circulaire dans un hexagone en théorie des groupes.	113
9.2	(a) Cartographie PEEM du champ proche optique d'un triangle régulier en or de 135 nm de hauteur en polarisation circulaire. Longueur d'onde du faisceau laser $\lambda = 803 \text{ nm}$. Incidence normale. (b) Distribution de charges d'un mode plasmon excité en polarisation circulaire dans un triangle régulier en théorie des groupes.	114
9.3	Modification de la symétrie du champ exciteur perçu par la nanoparticule en augmentant la taille de cette dernière (approximation quasi-statique perdue). La distribution de charges du plasmon est modifiée suite au changement dans la symétrie du champ exciteur.	115
9.4	Champ électrique perçu par la nanoparticule, (a) sous incidence normale, (b) sous incidence rasante ($\alpha = 90^\circ$) et (c) sous incidence oblique d'un angle α	115

9.5	Distributions de charges des modes plasmons quadripolaires dans un disque d'or de 220 nm de diamètre et 15 nm d'épaisseur en simulation BEM. La nanoparticule est excitée sous incidence rasante ($\alpha = 72.5^\circ$) à la longueur d'onde $\lambda = 630 \text{ nm}$. Indice de la matrice diélectrique $n = 1$ (vide).	116
9.6	Analogie entre un mode plasmon quadripolaire et une OA 3d.	117
9.7	Distributions de charges en théorie des groupes des modes plasmons quadripolaires dans un disque maillé sous forme d'un polygone à 16 côtés (symétrie D_{16h}). La symétrie des modes quadripolaires est E_{2g}	118
10.1	Images MEB de nanosphères d'or de diamètre $D = 53, 78, 99, 110, 125$ et $144 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$. Les nanosphères ont été synthétisées par voie colloïdale par Sylvie Marguet	120
10.2	Mode plasmon dipolaire. Évolution de la position des maxima de résonance PEEM de nanosphères d'or en fonction de leur diamètre (nuage de points bleus). RPSL d'extinction (courbe en orange), de diffusion (courbe en gris) et d'absorption (courbe en vert) de ces nanosphères en simulation BEM (les nanosphères reposent sur un substrat d'ITO $n_{ITO} = 2$).	121
10.3	Images MEB de nanocubes d'or d'arêtes $a = 46, 65, 115$ et 166 nm . Les nanocubes ont été synthétisés par voie colloïdale par Sylvie Marguet	123
10.4	Évolution de la longueur d'onde de résonance PEEM de nanocubes d'or en fonction de leur taille. Courbe en cloche avec un maximum au voisinage d'un objet d'arête 60 nm.	124
10.5	Spectres d'extinction expérimentaux de cubes d'or d'arêtes $a = 46, 55, 64, 85, 91, 111, 120, 154$ et 166 nm en solution.	124
10.6	Représentation schématique du nœud papillon. Les degrés de liberté étudiés (L, α, gap).	125
10.7	Évolution de la longueur d'onde de résonance PEEM de nœuds papillons d'or en fonction de leurs tailles. Les mesures ont été effectuées sur des nœuds papillons d'angle d'ouverture $\alpha = 75^\circ$ et de $\text{gap} = 10, 30$ et 50 nm	126
10.8	Évolution de la longueur d'onde de résonance PEEM de nœuds papillons en or en fonction de l'angle d'ouverture α . Les mesures ont été effectuées sur des nœuds papillons de longueur $L = 160 \text{ nm}$ et de $\text{gap} = 10$ et 30 nm	126
10.9	Facteurs de dépolarisation Γ_1, Γ_2 et Γ_3 d'un sphéroïde de rayons $r_1 = r_2 \neq r_3$ en fonction du facteur d'aspect $\frac{r_3}{r_1}$. Extraite de [84].	128
10.10	Évolution de la longueur d'onde de résonance PEEM de nœuds papillons en or en fonction du gap. Les mesures ont été effectuées sur des nœuds papillons d'angle d'ouverture $\alpha = 75^\circ$ et de hauteurs $L = 200, 220$ et 240 nm	129
10.11	Dépendance en longueur d'onde de la partie imaginaire de la polarisabilité $Im(\alpha)$ d'un dimère formé de deux nanosphères en or (diamètre = 60 nm) pour différentes valeurs du gap d . Le champ électrique appliqué est polarisé le long de l'axe interparticulaire. Extraite de [85].	129

10.12	Couplage dipôle-dipôle entre deux particules.	130
10.13	Schéma descriptif de la chaîne d'ellipses.	131
10.14	Cartographies du champ $ E $ en simulation BEM pour différentes longueurs d'onde d'excitation ($\lambda = 514, 628, 685, 771, 871, 885, 1016, 1029$ et 1200 nm).	131
11.1	Couplage entre deux modes PSD se propageant sur les deux interfaces d'une couche métallique prise en sandwich entre deux milieux diélectriques.	140
11.2	Courbes de dispersion des modes PPS-LP et PPS-CP.	141
11.3	Schéma descriptif de l'échantillon et configuration d'excitation en PEEM.	142
11.4	Cartographies PEEM du champ proche optique d'un PPS sur le bord d'attaque. Les images ont été enregistrées pour différentes longueurs d'onde.	142
11.5	Cartographies PEEM du champ proche optique d'un PPS sur le bord de fuite. Les images ont été enregistrées pour différentes longueurs d'onde.	143
11.6	Courbes de dispersion des modes PPS-LP et PPS-CP obtenues en PEEM et simulation numérique.	144
11.7	Schéma descriptif d'une lentille annulaire. Extrait de [92]	145
12.1	Schéma descriptif de l'échantillon. (a) Vue de dessus de la grille de Si_3N_4 , (b) échantillon, (c) lentille annulaire de période p	148
12.2	Courbes de dispersion des modes PPS-LP et PPS-CP pour un film d'or de 20 nm d'épaisseur sur un substrat en Si_3N_4 . Courbes calculées avec SurfaceWavesTM.	149
12.3	Images LEEM de lentilles annulaires de période variable.	150
12.4	Image MEB des membranes de Si_3N_4 après les analyses PEEM. Destruction des membranes et des motifs.	150
12.5	Schéma descriptif des arcs concentriques. La période p détermine l'énergie d'excitation des points chauds. La direction de la structure permet d'exciter sélectivement les points chauds par action de la polarisation de l'onde incidente (adressage à deux dimensions).	151
12.6	Images LEEM de réseaux d'arcs de période variable.	152
A.1	Configuration d'illumination en PEEM	157
B.1	Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un hexagone plat en or de 140 nm de largeur en PEEM. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 810 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$	159
B.2	Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un cube en or de $165 \pm 5 \text{ nm}$ en PEEM. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 541 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$	160

TABLE DES FIGURES

B.3	Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un nœud papillon en or de longueur $L = 280 \text{ nm}$, d'angle $\gamma = 60^\circ$ et de gap=30 nm en PEEM. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 760 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$. . .	160
B.4	Distribution du champ proche optique en PEEM d'un nœud papillon négatif à la longueur d'onde de résonance dipolaire $\lambda = 719 \text{ nm}$. Angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$	161
B.5	Cartographie du champ proche optique à la longueur d'onde de RPSL dipolaire $\lambda = 780 \text{ nm}$ d'un disque plat en or de 100 nm de diamètre en PEEM. Angle d'incidence du faisceau laser $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$	161
B.6	Cartographie du champ proche optique à la longueur d'onde de RPSL dipolaire $\lambda = 540 \text{ nm}$ d'une sphère en or de 98 nm de diamètre en PEEM. Angle d'incidence du faisceau laser $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$	162
B.7	(a) Cartographie PEEM du champ proche optique d'un hexagone de 167 nm en polarisation circulaire. Longueur d'onde du faisceau laser $\lambda = 803 \text{ nm}$. Incidence normale.	162
B.8	(a) Cartographie PEEM du champ proche optique d'un triangle de 123 nm de hauteur en polarisation circulaire. Longueur d'onde du faisceau laser $\lambda = 795 \text{ nm}$. Incidence normale.	163

Introduction générale

L'interaction lumière-matière à l'échelle nanométrique présente un comportement physique distinct de celui couramment rencontré à l'échelle macroscopique. Ces propriétés de la matière sont liées au phénomène de **résonance plasmon de surface**. Une résonance plasmon de surface est une oscillation collective et cohérente des électrons de conduction à la surface d'une nanoparticule métallique sous l'influence d'un champ électromagnétique excitateur [1].

L'intérêt académique pour les plasmons de surface débuta au tournant du 19 – 20^{ème} siècle, notamment avec la publication de **Gustav Mie** qui portait sur les surprenantes propriétés optiques que présentaient des colloïdes métalliques [2]. Cependant, les phénomènes de résonance plasmon dans les nanoparticules métalliques furent mis à profit bien avant d'en connaître l'origine physique, notamment pour la coloration des verres, des mosaïques, des poteries et des peintures. Ainsi, des verres colorés datant de l'Age de bronze et comportant des particules de cuivre furent découverts à *Frattesina di Rovigo* (Italie) [3], des particules métalliques furent également incorporées aux mosaïques romaines pour obtenir une coloration rouge [4, 5], aux peintures mayas pour avoir une couleur bleu [6] et aux poteries égyptiennes [7] et japonaises [8], néanmoins l'exemple historique le plus célèbre est la *coupe de Lycurgus* (IV^e siècle apr. J.-C) [9]. Cette coupe apparaît verte et opaque lorsqu'elle est éclairée de l'extérieur et rouge rubis lorsqu'elle est éclairée de l'intérieur. Cet étonnant effet est dû aux plasmons de surface supportés par les particules d'or et d'argent incorporées au verre constitutif de la coupe (Figure 1).



FIGURE 1 – Coupe de Lycurgus (IV^e siècle apr. J.-C)- British Museum.

D'un point de vue pratique, les plasmons de surface offrent une opportunité unique pour la manipulation de la lumière à petite échelle. En effet, l'excitation de résonances plasmons génère des champs électromagnétiques locaux intenses, localisés en des points spécifiques à la surface de la nanoparticule, appelés **points chauds**. La lumière est ainsi miniaturisée et confinée dans des espaces de taille sub-longueur d'onde ($<20\text{nm}$) [10, 11]. La possibilité de produire et de contrôler ces points chauds augure de grandes promesses pour un grand nombre d'applications, notamment en photosynthèse [12, 13], biodétection [14, 15, 16], oncologie [17], imagerie [18], informatique [19] et bien d'autres encore.

Au regard des promesses technologiques qu'offre la miniaturisation de la lumière, nous avons développé au cours de cette thèse des voies de manipulation des points chauds dans des objets de taille nanométrique. En effet, la résonance plasmon ainsi que la distribution spatiale du champ associé dépendent des paramètres intrinsèques de la nanoparticule, tels que sa forme ou sa taille, du milieu diélectrique environnant, et des caractéristiques de la lumière excitatrice. Ces paramètres sont exploités afin d'adresser sélectivement différents points chauds au sein de diverses nanostructures métalliques supportant des plasmons de surface localisés ou délocalisés.

Dans ce travail, la recherche de la distribution du champ proche optique est menée au moyen de la microscopie à photoémission d'électrons (PEEM *PhotoEmission Electron Microscopy*) [20]. Comparée à la microscopie à champ proche optique (SNOM *Scanning Near Field Optical Microscopy*) qui est couramment mise en oeuvre dans ce domaine [21, 22] et nécessite l'utilisation d'une pointe pour une résolution spatiale de 30-100 nm, la microscopie PEEM offre l'avantage d'une méthode non intrusive de cartographie du champ proche. En effet, lors de la désexcitation d'un plasmon, des électrons sont photoémis par l'échantillon, la distribution spatiale de ces photoélectrons reflète directement la distribution du champ proche optique du plasmon. Au final, une résonance plasmon est imagée au travers de ses pertes électroniques, ainsi la microscopie PEEM apparaît comme une technique non intrusive de cartographie du champ proche optique à haute résolution spatiale (20 nm).

En parallèle du travail expérimental, nous avons développé une méthode analytique simple de description du champ proche optique basée sur la **théorie des groupes**. Cette méthode permet de prédire et d'interpréter le comportement plasmonique d'une particule de symétrie finie ou non, en 2D ou en 3D, seule ou groupée en dimères en quelques minutes et sans avoir recours à des moyens informatiques. En effet, après identification des symétries de l'objet et du champ excitateur, les états propres symétriquement adaptés associés aux résonances plasmons de l'objet d'étude sont déterminés. Ces états reflètent directement la distribution de charges à résonance. En complément, des simulations numériques par la méthode des éléments frontières (BEM *Boundary Element Method*) [23] sont effectuées.

Ce manuscrit est organisé en trois parties. Dans la première sont rappelés les principes fondamentaux liés au phénomène de résonance plasmon de surface, les procédés de nanofabrication ainsi que les méthodes de simulation numérique pour la nanophotonique. Les principes de caractérisation des plasmons de surface en microscopie PEEM y sont également développés. Dans la seconde partie, nous proposons de manipuler le champ proche optique en ayant recours aux plasmons de surface localisés. L'influence des paramètres géométriques de la nanoparticule ainsi que des caractéristiques de l'onde lumineuse excitatrice sur la distribution spatiale du champ plasmon sont mises à profit pour le maniement de la lumière à petite échelle. Une étude similaire est réalisée dans le cas de plasmons de surface délocalisés. Les résultats de cette dernière étude

font l'objet de la troisième et dernière partie.

Première partie

Introduction à la plasmonique et aux méthodes de synthèse, modélisation et caractérisation expérimentale

Le développement de la plasmonique s'est largement appuyé sur les progrès réalisés en nanofabrication et sur le développement de méthodes de caractérisation numérique et expérimentale de ce phénomène. Cette première partie est composée de quatre chapitres. Le premier est consacré à la théorie des plasmons de surface, nous y abordons notamment les plasmons de surface localisés et délocalisés, les conditions d'excitation des plasmons polaritons de surface, ainsi que l'influence des paramètres intrinsèques et externes de la nanoparticule sur la résonance plasmon. Dans le second chapitre sont présentées les différentes techniques de nanofabrication mises en œuvre pour la synthèse des nanostructures étudiées dans le cadre de cette thèse. Nous y retrouvons la synthèse par réduction de sels métalliques, la lithographie par faisceau d'électrons et la lithographie par faisceau d'ions focalisés. Le troisième chapitre regroupe les différentes méthodes de modélisation des propriétés plasmoniques, les méthodes différences finies dans le domaine temporel FDTD, éléments frontières BEM et l'approximation dipolaire discrète DDA y sont développées. Pour finir, dans le chapitre 4, sont présentés les principes d'imagerie en microscopie PEEM ainsi que le dispositif expérimental employé. La nature et l'origine du signal PEEM sont également abordées.

Propriétés plasmoniques d'objets de dimensions sub-longueur d'onde

Sommaire

1.1 Plasmon de surface délocalisé	24
1.1.1 Couplage avec un réseau	26
1.1.2 Couplage avec un prisme	26
1.2 Plasmon de surface localisé	28
1.2.1 Effet de la taille des nanoparticules	28
1.2.2 Effet de la nature chimique des nanoparticules	29
1.2.3 Effet de la géométrie des nanoparticules	30
1.2.4 Effet du milieu diélectrique	30
1.2.5 Effet de couplage entre les nanoparticules	31

À l'échelle nanométrique, les particules métalliques présentent de nouvelles propriétés optiques liées au phénomène de résonance plasmon. Cet effet augure d'importantes réalisations dans un large éventail de domaines d'applications allant des technologies de l'information aux énergies renouvelables, tout en passant par la biomédecine [1, 24].

Un plasmon de surface est une oscillation collective d'électrons se produisant à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique. Selon que cette oscillation soit propagative ou non, on distingue deux types de plasmon de surface : **les plasmons de surface délocalisés** et **les plasmons de surface localisés**. Ce chapitre constitue un rappel des notions fondamentales liées au phénomène de résonance plasmon. Les conditions d'existence de ces plasmons ainsi que l'influence des paramètres intrinsèques et externes de la nanostructure sur la résonance plasmon sont également développées.

1.1 Plasmon de surface délocalisé

Les **plasmons de surface délocalisés (PSD)** sont des ondes électromagnétiques se propageant à l'interface entre un diélectrique et un métal. Ce phénomène correspond à des fluctuations longitudinales de la densité des électrons de surface qui se propagent le long de l'interface diélectrique-métal de manière couplée avec une onde électromagnétique évanescente (Figure 1.1).

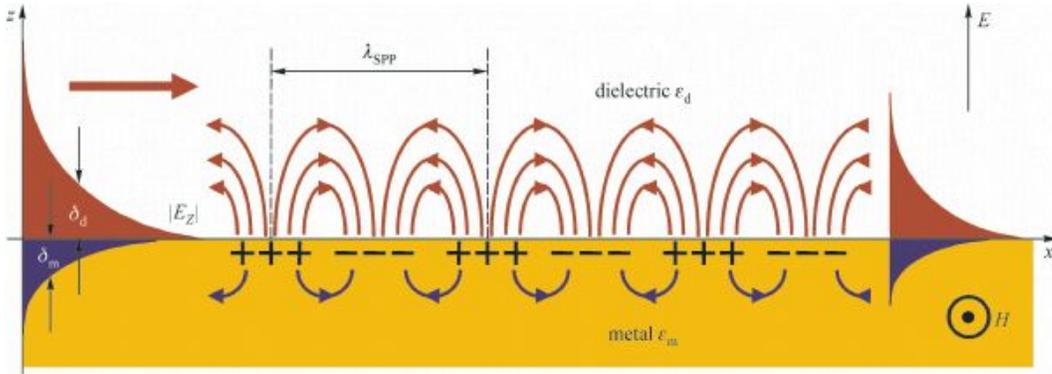


FIGURE 1.1 – Vision schématique de la propagation et de la distribution de champ d'un plasmon de surface délocalisé à l'interface entre un métal et un diélectrique [25].

La fréquence ω de ces oscillations longitudinales est liée au vecteur d'onde du plasmon k_{PSD} par la relation de dispersion suivante :

$$k_{PSD} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} \quad (1.1)$$

où k_{PSD} désigne le vecteur d'onde de propagation du plasmon dans la direction parallèle à l'interface diélectrique-métal, c la vitesse de la lumière, ε_m et ε_d les fonctions diélectriques du

1. PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES D'OBJETS DE DIMENSIONS SUB-LONGUEUR D'ONDE

métal et du milieu diélectrique environnant respectivement. La relation de dispersion 1.1 est représentée en figure 1.2.

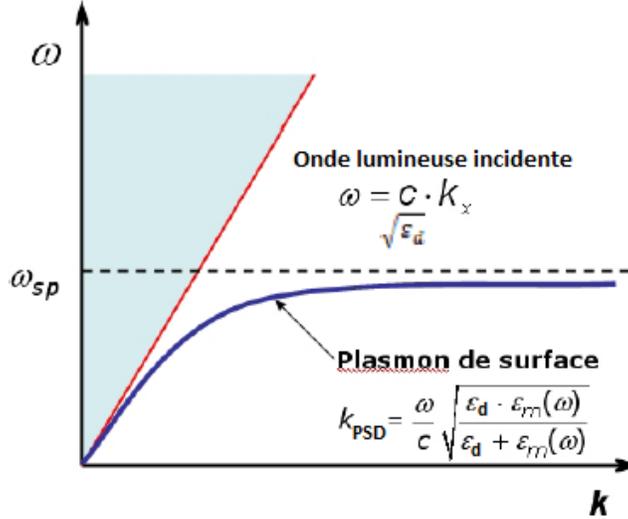


FIGURE 1.2 – Relation de dispersion des plasmons de surface.

Physiquement, l'onde plasmon est confinée et se propage à l'interface mais décroît de manière exponentielle loin de celle-ci (Figure 1.1). Par conséquent, il est nécessaire que $Re(\epsilon_m) < 0$ et que $|Re(\epsilon_m)| > \epsilon_d$. Ceci est vérifié pour les métaux mais également pour les semi-conducteurs dopés au voisinage de leurs fréquences propres. L'épaisseur de peau du plasmon δ_i où $i = d, m$, suivant que l'épaisseur de peau soit calculée du côté métal m ou du côté diélectrique d , est donnée par : $\delta_i = \frac{1}{|k_{zi}|}$ avec k_{zi} vecteur d'onde normal à l'interface. L'épaisseur de peau est plus grande dans le milieu diélectrique que dans le métal. La propagation du PSD à l'interface diélectrique-métal entraîne également des pertes. La longueur L de propagation du PSD est définie par : $L = \frac{1}{2 \text{Im}g(k_{\text{PSD}})}$ (intensité).

Un PSD ne peut pas être excité directement par une onde lumineuse propagative. En effet, d'après la figure 1.2, la courbe de dispersion des plasmons k_{PSD} reste toujours strictement en dessous de la ligne de lumière $\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_d}} k_x$. Cette absence d'intersection entre les courbes de dispersion des plasmons de surface et celle de la lumière dans le milieu ϵ_d interdit tout couplage ou résonance entre une onde électromagnétique libre et un mode de propagation des plasmons de surface.

Pour exciter des PSD, il est nécessaire que le vecteur d'onde à l'interface diélectrique-métal k_x de l'onde incidente soit incrémenté d'une valeur Δk_x additionnelle afin de transformer les photons en PSD. Pour cela, deux voies de couplage sont traditionnellement proposées :

1.1.1 Couplage avec un réseau

Lorsqu'une onde lumineuse éclaire un réseau de période a avec un angle d'incidence θ_i , la composante à la surface du vecteur d'onde de la lumière incidente k_x devient :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d} \sin \theta_i \pm \Delta k_x \quad (1.2)$$

avec $\Delta k_x = \frac{n2\pi}{a}$ et n un nombre entier. Par conséquent, k_x peut être égale à k_{PSD} permettant ainsi le couplage entre un plasmon de surface et l'onde lumineuse incidente (Figure 1.3).

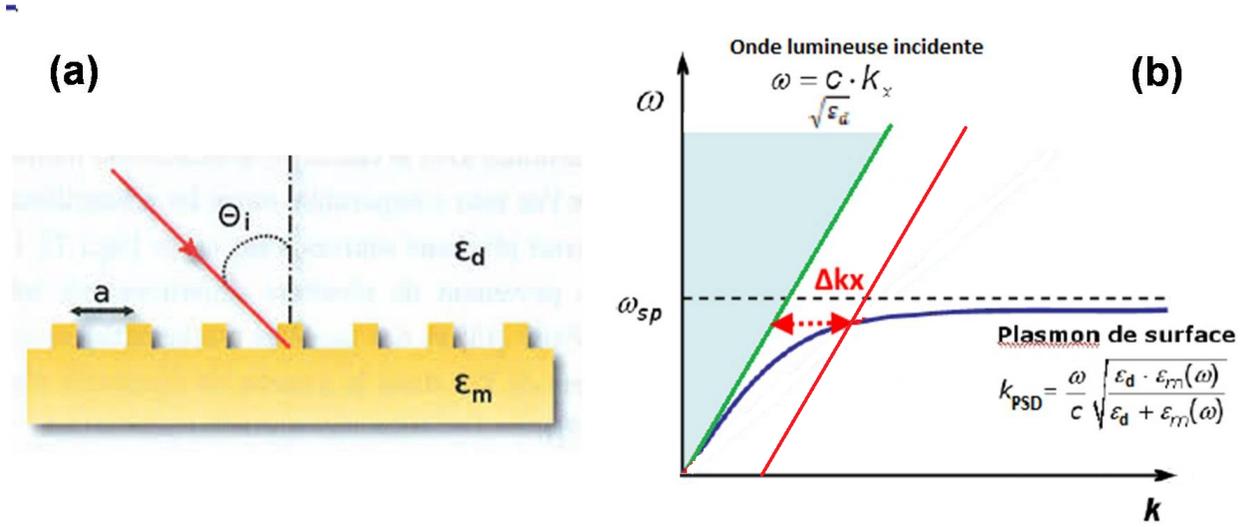


FIGURE 1.3 – (a) Schéma de couplage avec un réseau dont la conséquence sur le vecteur d'onde est illustrée en (b) avec la droite rouge.

1.1.2 Couplage avec un prisme

Il est possible d'exciter un PSD dans un système à trois couches, où un film métallique est pris en sandwich entre un prisme de constante diélectrique ϵ_p et un milieu diélectrique ϵ_d avec $\epsilon_p > \epsilon_d$, c'est la configuration de **Kretschmann** (Figure 1.4 - a). Pour simplifier le calcul, nous prenons $\epsilon_d = 1$ (air). Le vecteur d'onde $k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta$ à l'interface prisme-métal est suffisant pour exciter un PSD à l'interface métal-air. En effet, il y a intersection entre les courbes de dispersion $k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta$ et celle du plasmon à l'interface métal-air (Figure 1.4 - b). En revanche, aucun plasmon ne peut se propager à l'interface prisme-métal, la droite $k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta$ reste au-dessus de la courbe de dispersion du plasmon à l'interface prisme-métal. L'excitation d'un PSD est caractérisée par un minimum dans l'intensité du faisceau réfléchi (réflexion totale).

Il existe une autre géométrie usuelle de couplage par prisme, la configuration de **Otto**, où le prisme est séparé du film métallique par un film d'air (Figure 1.5). La réflexion totale se

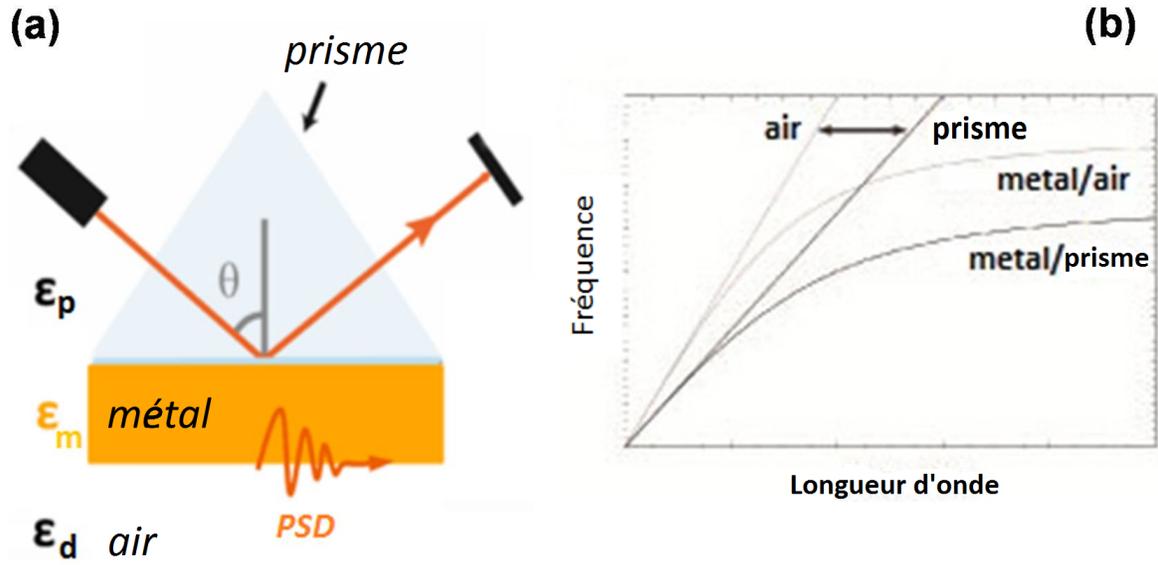


FIGURE 1.4 – Excitation de PSD en configuration Kretschmann

produit à l'interface prisme-air et un PSD est excité à l'interface air-métal. Cette configuration est préférable dans les cas où le contact avec le métal est indésirable.

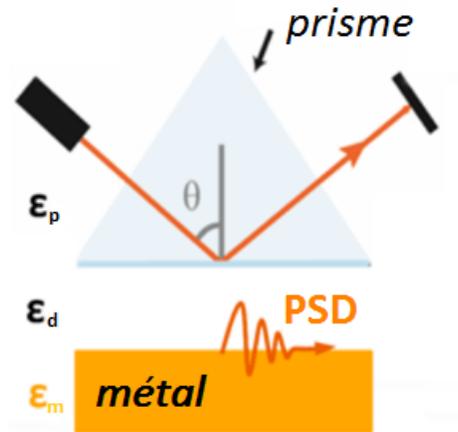


FIGURE 1.5 – Excitation de PSD en configuration Otto

La théorie des plasmons de surface propagatifs est développée plus en détail dans les références [26, 27].

1.2 Plasmon de surface localisé

Un **plasmon de surface localisé (PSL)** est une oscillation collective et cohérente des électrons de conduction à la surface d'une particule métallique finie de taille nanométrique sous l'action d'un champ électrique extérieur (Figure 1.6). La longueur d'onde de résonance de cette oscillation dépend des paramètres intrinsèques de la nanoparticule (taille, géométrie et nature chimique) et du milieu environnant (indice du milieu diélectrique externe, présence d'autres nanoparticules). A l'inverse des PSD, les PSL peuvent être directement excités avec la lumière incidente, pas besoin d'un milieu de couplage. Le champ résultant est spatialement confiné à la surface de la nanoparticule, donnant lieu à de fortes exaltations.

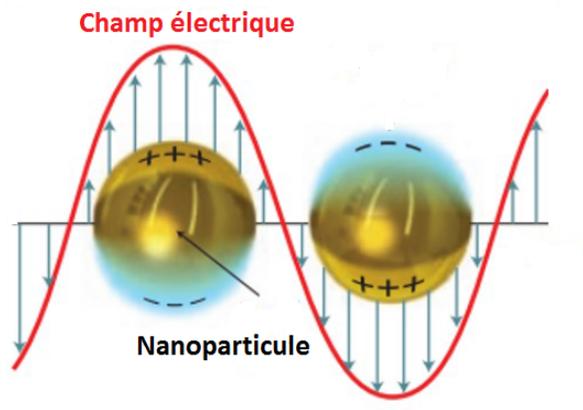


FIGURE 1.6 – Illustration d'un plasmon de surface localisé (PSL)

Ces propriétés des PSL leur confèrent un grand intérêt pour la manipulation de la lumière à petite échelle, via la mise à profit des effets de taille, de forme, de nature de la nanoparticule ainsi que de la matrice diélectrique hôte.

1.2.1 Effet de la taille des nanoparticules

La taille des nanoparticules métalliques a un effet considérable sur la position et l'intensité du pic de résonance du plasmon de surface. En effet, lorsque la taille de la nanoparticule augmente, les pics de résonance de diffusion et d'extinction subissent un décalage vers les grandes longueurs d'onde alors que l'effet sur la position du maximum d'absorption est moins important (Figure 1.7 - a). Ce phénomène est décrit plus en détails en chapitre 10. Outre ce décalage spectral, des modes plasmons d'ordres plus élevés peuvent également apparaître comme présentés en figure 1.7 - b.

Le rapport des sections efficaces de diffusion et d'absorption $\frac{C_{dif}}{C_{abs}} \propto \left(\frac{a}{\lambda}\right)^3$ où a est le diamètre de la nanoparticule (cas d'une sphère). L'absorption est ainsi prépondérante dans le cas de nanoparticules de taille $a \ll \lambda$, alors que pour des nanoparticules de taille plus grande la diffusion est plus importante.

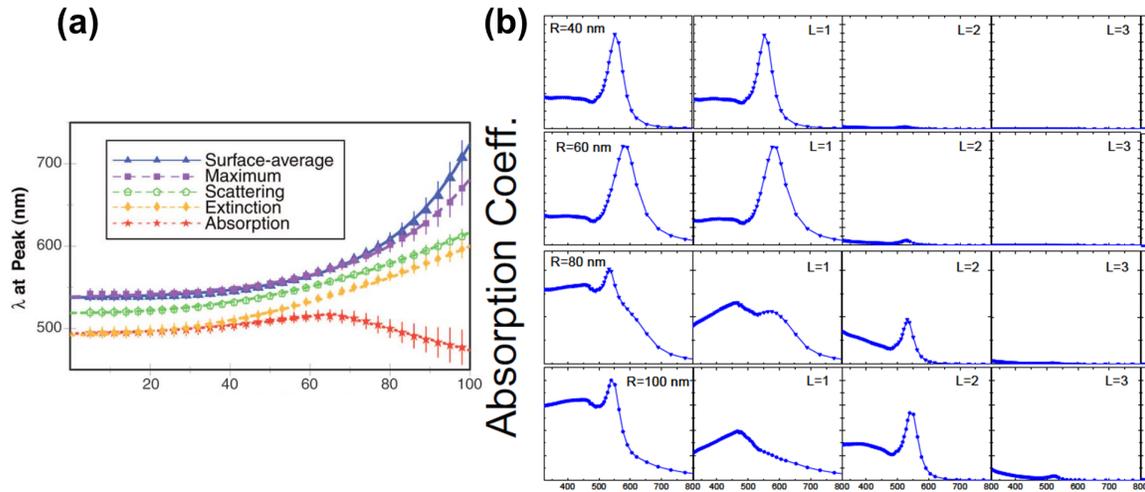


FIGURE 1.7 – (a) Longueur d’onde de résonance d’absorption, de diffusion et d’extinction de nanosphères d’or de différentes tailles. Adaptée de [28]. (b) Spectres d’absorption de nanoparticules d’or de tailles supérieures à 40 nm avec la contribution des différents termes multipolaires. L’indice du milieu diélectrique environnant $n_m = 1.5$. Extraite de [1]. Les spectres (a) et (b) ont été calculés avec la théorie de Mie.

1.2.2 Effet de la nature chimique des nanoparticules

La nature chimique du nano-objet est un autre paramètre important influençant sa réponse optique. La figure 1.8 représente les sections efficaces d’extinction de nanoparticules sphériques en cuivre, argent et or de même taille, calculées en approximation quasi-statique. D’après cette figure, on peut noter qu’un changement dans la constante diélectrique du métal induit des modifications considérables de la résonance PSL pour une même forme et taille de particules.

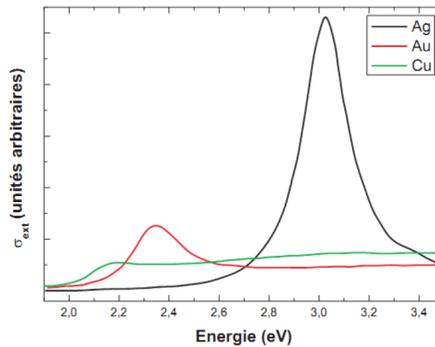


FIGURE 1.8 – Sections efficaces d’extinction de nanoparticules sphériques de tailles équivalentes en cuivre, argent et or dans une matrice de silice. Les calculs ont été effectués en approximation quasi-statique [29].

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes limités à l'étude de nano-objets en or. Le degré de liberté lié à la nature du métal est non considéré.

1.2.3 Effet de la géométrie des nanoparticules

La figure 1.9 - a représente les spectres de diffusion mesurés pour des nanoparticules d'argent de forme sphérique, pentagonale et triangulaire. Ces spectres montrent qu'une légère déviation morphologique par rapport à la forme sphérique entraîne une modification importante dans la position du pic de résonance plasmon. Par conséquent, la réponse plasmonique d'un nano-objet est fortement liée à sa géométrie. Par ailleurs, il est également possible d'avoir plusieurs fréquences de résonance au sein d'un même objet en l'excitant suivant différents axes. Un exemple pour le cas de nano-bâtonnets est donné en figure 1.9 - b. Suivant la direction d'excitation, deux modes PSL peuvent être excités : un mode transversal aux petites longueurs d'onde et un mode longitudinal aux grandes longueurs d'onde.

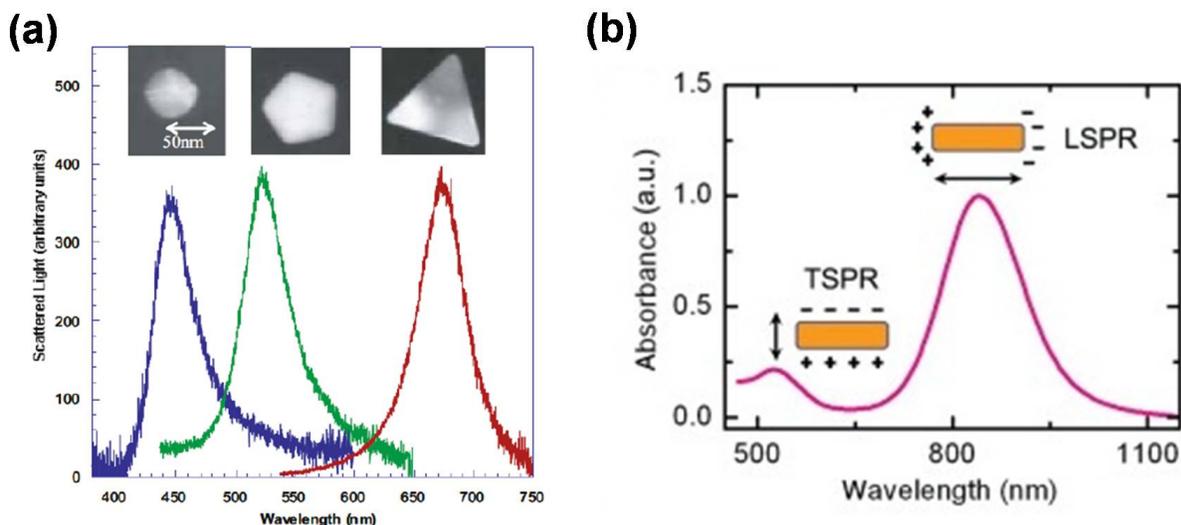


FIGURE 1.9 – (a) Spectres de diffusion mesurés pour des nanoparticules d'Ag ayant différentes formes [30]. (b) Spectre d'absorption d'une solution de nano-bâtonnets d'or. Les deux pics dans le spectre d'absorption correspondent aux résonances plasmons transverse et longitudinale [31].

1.2.4 Effet du milieu diélectrique

L'excitation des plasmons de surface dépend fortement de la matrice diélectrique hôte. Usuellement, une augmentation de la constante diélectrique du milieu environnant entraîne un déplacement de la bande de résonance d'absorption vers les grandes longueurs d'onde accompagné d'une augmentation de son intensité comme démontré en figure 1.10.

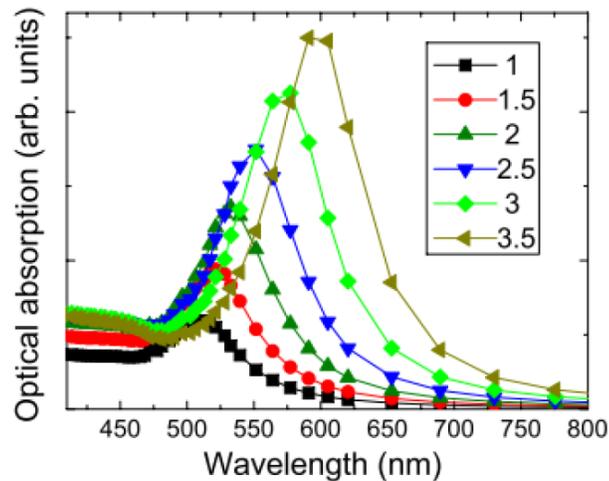


FIGURE 1.10 – Spectres d’absorption optique de nanoparticules de 10 nm en or entourées de milieux de constantes diélectriques différentes. Les spectres ont été calculés avec la théorie de Mie [1].

1.2.5 Effet de couplage entre les nanoparticules

L’excitation de PSL engendre un champ électrique au voisinage de la nanoparticule. Pour des nanoparticules non isolées, le champ appliqué à l’une d’elles est la somme du champ incident et celui créé par les nano-objets adjacents. Cela se traduit généralement par un décalage de la bande de résonance vers la rouge pour un dimère en polarisation longitudinale et vers le bleu en polarisation transverse [1].

Conclusions

Ce chapitre constitue un rappel de la théorie liée aux plasmons de surface. Nous avons montré qu’il existe deux types de plasmons de surface, les plasmons propagatifs dits *plasmons de surface délocalisés PSD* et les plasmons confinés dans des nanoparticules qui sont les *plasmons de surface localisés PSL*. Contrairement aux PSL, les PSD ne sont pas directement excités par une onde électromagnétique libre, il est nécessaire d’introduire un milieu de couplage, ce couplage est réalisé soit par réseau ou bien par prisme. D’autre part, nous avons démontré que la résonance plasmon de surface dépend des paramètres intrinsèques de la nanoparticule tels que sa taille, sa géométrie et sa nature chimique, mais également des caractéristiques du milieu externe telles que l’indice de la matrice diélectrique ou bien la présence de nano-objets aux alentours.

Méthodes de synthèse d'objets de dimensions sub-longueur d'onde

Sommaire

2.1	Chimie colloïdale : Synthèse par réduction de sels métalliques (Voie ascendante)	34
2.1.1	Procédé de nettoyage par UV-ozone	35
2.2	Lithographie par faisceau d'électrons (Voie descendante)	36
2.3	Lithographie par faisceau d'ions focalisés FIB <i>Focused Ion Beam</i> (Voie descendante)	37

Un grand nombre de techniques de nanofabrication ont été développées au cours de ces dernières années. On distingue des méthodes physiques comme la photolithographie, la lithographie par UV extrême, la nano-impression . . . , et des procédés chimiques tels que la réduction de sels métalliques par irradiation, la réduction par micelles inverses . . . [32]. Ces procédés de nanofabrication peuvent être ascendants (approche bottom-up) ou bien descendants (approche top-down). Dans ce chapitre, sont exposées les différentes méthodes mises en œuvre pour la synthèse des nano-objets étudiés dans le cadre de cette thèse. Les procédés de nanofabrication présentés dans ce chapitre sont : la synthèse par réduction de sels métalliques, la lithographie par faisceau d'électrons et la lithographie par faisceau d'ions focalisés FIB (*Focused Ion Beam*).

2.1 Chimie colloïdale : Synthèse par réduction de sels métalliques (Voie ascendante)

La synthèse d'objets nanométriques par **réduction de sels métalliques** se fait par la voie d'une réaction chimique mettant en jeu un ion métallique M^{z+} qui est réduit en sa forme neutre M^0 sous l'action d'un agent réducteur R. Cette réaction est du type :



La réaction chimique 2.1 est favorisée du point de vue thermodynamique si l'espèce métallique possède un potentiel standard de réduction E^0 ¹ suffisamment élevé de telle sorte que l'espèce réduite soit stable et non pas rapidement réoxydée. C'est le cas pour les métaux nobles comme l'or, l'argent et le platine ($E^0(Au^+/Au) = 1.68 \text{ V vs ENH}^2$, $E^0(Ag^+/Ag) = 0.8 \text{ V vs ENH}$, $E^0(Pt^{2+}/Pt) = 1.2 \text{ V vs ENH}$ [32]). Les agrégats d'atomes métalliques obtenus servent de germes de croissance pour la synthèse d'agrégats de plus grandes tailles. Cette étape est réalisée en ajoutant un réducteur modéré et un agent de surface (surfactant)³. Le diamètre final des agrégats est contrôlé par la stœchiométrie exacte des réactifs et peut varier de 3,5 nm à plus de 100 nm. Différentes formes de nanoparticules telles que des cubes ou des prismes peuvent être synthétisées par cette méthode. En effet, les méthodes de synthèse par voie colloïdale conduisent à des agrégats facettés suivant des plans cristallins particuliers. En introduisant dans le milieu réactif des surfactants organiques, il est possible de faire croître certaines directions privilégiées par rapport à d'autres. Effectivement, l'énergie libre d'absorption diffère suivant le plan cristallin considéré, et la croissance selon certains plans est bloquée par l'absorption d'une couche complète de surfactant rendant ces sites inactifs pour des croissances ultérieures. Au final, on obtient des objets colloïdaux de symétrie définie avec une faible dispersité en tailles ($< \pm 10\%$). Les détails de la méthode de synthèse par réduction de sels métalliques ainsi que d'autres procédés de synthèse par voie chimique sont présentés en référence [32]. Nous avons utilisé ce procédé colloïdal pour

1. Grandeur thermodynamique qui mesure le pouvoir oxydant ou réducteur d'un système rédox. Plus un système est oxydant, plus son potentiel d'oxydoréduction est élevé.

2. Potentiels standard de réduction en solution aqueuse à 25°C par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH).

3. Composé organique s'absorbant à la surface des agrégats métalliques.

synthétiser des nanoparticules d'or en forme d'hexagone (chapitre 6), cube (chapitre 6 et 10), disque (chapitre 8), sphère (chapitre 8 et 10) et triangle (chapitre 9).

Les nano-objets obtenus par voie chimique sont recouverts de résidus organiques de synthèse (surfactant). Ce surfactant résiduel est préjudiciable à l'émission des électrons lors de l'excitation de plasmons de surface rendant impossible l'étude des effets plasmoniques en microscopie électronique PEEM. Pour y remédier, les objets colloïdaux sont nettoyés par procédé UV-ozone afin d'enlever ces résidus organiques de synthèse.

2.1.1 Procédé de nettoyage par UV-ozone

Le procédé UV-ozone sert à nettoyer des surfaces contaminées par des composés organiques. Le rayonnement UV émis par une lampe à vapeur de mercure dissocie les composés organiques en vapeur d'eau, dioxyde de carbone (CO_2),... qui se détachent de la surface et sont évacués. L'UV-ozone permet également de fonctionnaliser des surfaces. En effet, cette technique augmente l'énergie de surface des échantillons en activant des fonctions oxygénées et permet ainsi une meilleure adhésion entre la surface de l'échantillon et les espèces que l'on vient y déposer.

Le nettoyage UV-ozone se fait à pression atmosphérique et à température ambiante. Les différentes étapes de nettoyage sont résumées en figure 2.1. Le rayonnement UV de longueur d'onde $\lambda = 185 \text{ nm}$ décompose les molécules de dioxygène O_2 et synthétise de l'ozone O_3 . Le rayonnement UV à 254 nm décompose l'ozone et produit de l'oxygène atomique O^* (oxygène activé). Les molécules organiques sont oxydées et dégradées en molécules de CO_2 et d'eau par la lumière UV et l'oxygène actif O^* éliminant ainsi les contaminants organiques sur la surface. Des radicaux tels que *OH , COO^* , CO^* et *COOH sont également formés et la surface devient alors plus hydrophile [33].

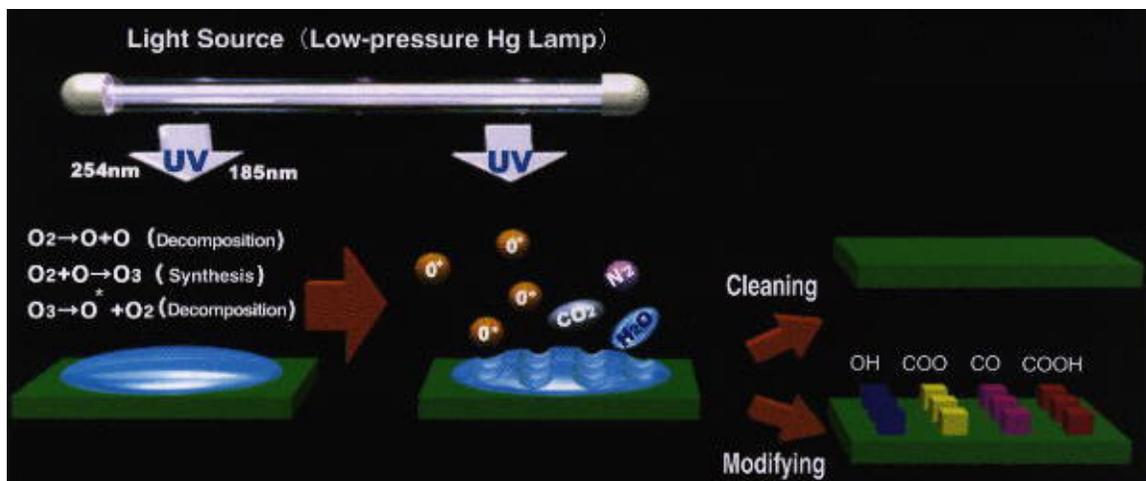


FIGURE 2.1 – Procédure de nettoyage et de fonctionnalisation de surfaces par UV-ozone. Extraite de [33].

2.2 Lithographie par faisceau d'électrons (Voie descendante)

La **lithographie électronique** consiste à tracer des motifs en balayant un faisceau d'électrons sur une surface recouverte avec une résine électro-sensible. Les électrons incidents modifient la structure électronique de la résine par ionisation. Pour des résines dites positives telles que le PMMA (poly(méthacrylate de méthyle)), des liaisons chimiques sont brisées par action des électrons incidents et la chaîne de polymère est divisée en petites unités moléculaires. En utilisant un solvant adéquat, les chaînes fracturées du polymère sont sélectivement dissoutes et les zones non exposées restent insolubles. Inversement, pour des résines négatives, un mécanisme de polymérisation sous faisceau se produit et les zones non exposées sont sélectivement dissoutes dans un solvant. Les nanostructures sont obtenues par dépôt métallique sur la surface structurée suivi d'un retrait des parties indésirables (lift-off). La résolution maximale accessible est de l'ordre de 10 nm. Un schéma décrivant la procédure de nanofabrication par lithographie électronique est donné en figure 2.2. Cette technique de nanofabrication est développée plus en détails dans la référence [32].

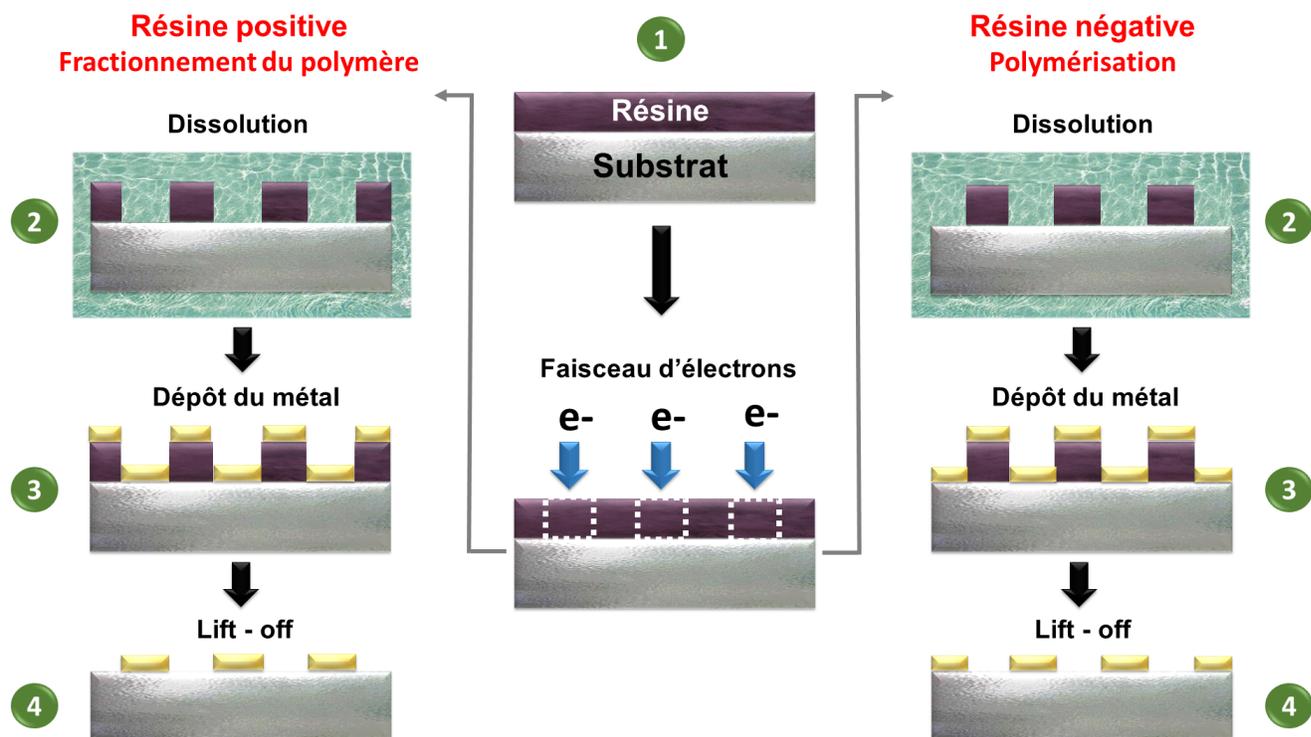


FIGURE 2.2 – Procédure de fabrication par lithographie électronique : (A gauche) en utilisant une résine positive, (A droite) en utilisant une résine négative.

Contrairement à la méthode de synthèse colloïdale, la lithographie à faisceau d'électrons permet de mieux contrôler les dimensions des nanoparticules ainsi que les espacements entre elles, néanmoins, les surfaces obtenues sont plus rugueuses comme le montre la figure 2.3. Nous avons eu recours à cette technique pour fabriquer les nanotriangles et les nœuds papillons d'or

étudiés dans les chapitres 6 et 7 respectivement.

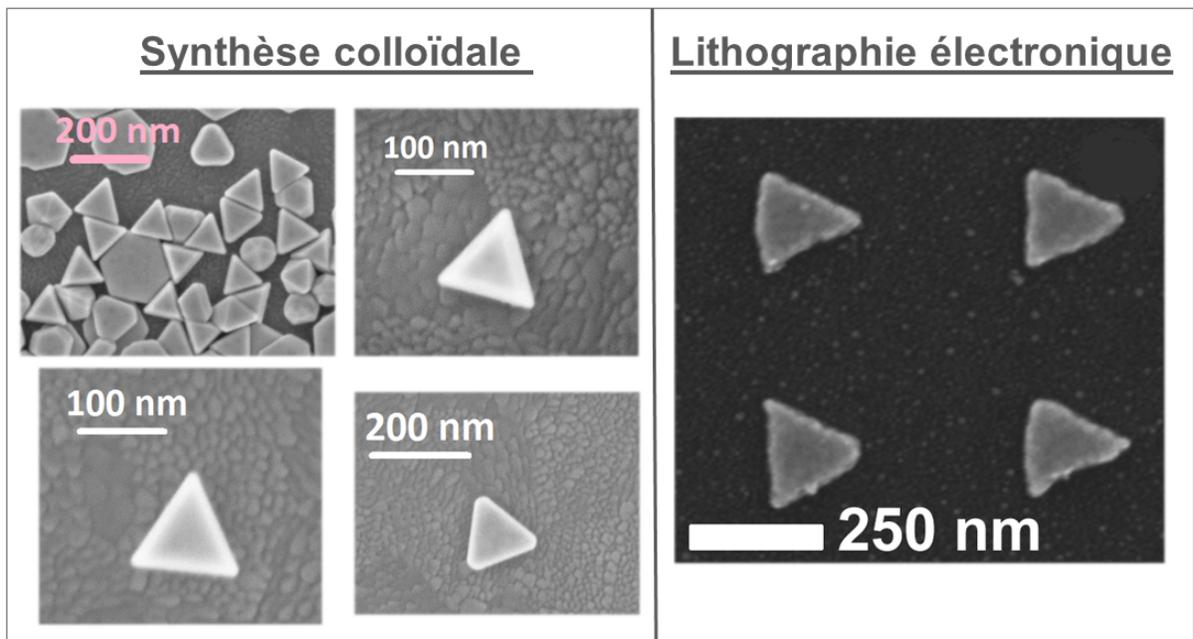


FIGURE 2.3 – Comparaison entre nanotriangles synthétisés par voie colloïdale (préparés par Sylvie Marguet - NIMBE CEA Saclay) et ceux obtenus en lithographie électronique (fabriqués par Antoine Perron - UTT Troyes).

2.3 Lithographie par faisceau d'ions focalisés FIB *Focused Ion Beam* (Voie descendante)

Dans la méthode à **sonde ionique focalisée FIB**, un faisceau d'ions finement focalisé (généralement du gallium Ga ou de l'hélium He) est balayé sur une cible. Suivant l'énergie des ions incidents, le FIB peut être utilisé pour imager des échantillons ou bien pour pulvériser de la matière. Le FIB peut être également employé pour effectuer des dépôts localisés de matière.

Le faisceau d'ions Ga est obtenu par une source d'ions à métal liquide (*Liquid Metal Ion Source* (LMIS)). Une pointe de tungstène est mouillée avec un métal liquide. Une tension importante est appliquée ensuite entre la pointe et une électrode d'extraction. Un champ électrique de l'ordre de 15V/nm est alors créé à l'apex de la pointe, et le métal est transformé en une pointe fine émettant des ions. Dans le cas de l'He, le faisceau d'ions est obtenu par une source d'ions d'ionisation de champ de gaz (*Gas Field Ion Source* (GFIS)). Les ions d'He sont créés par ionisation d'un gaz d'He au niveau des atomes du sommet d'une pointe pyramidale où est concentré un champ électrique (Figure 2.4). Les ions Ga et He sont par la suite focalisés à l'aide de lentilles électrostatiques. Les résolutions atteintes sont de 10 nm pour le FIB-Ga et de 2 nm pour le FIB-He.

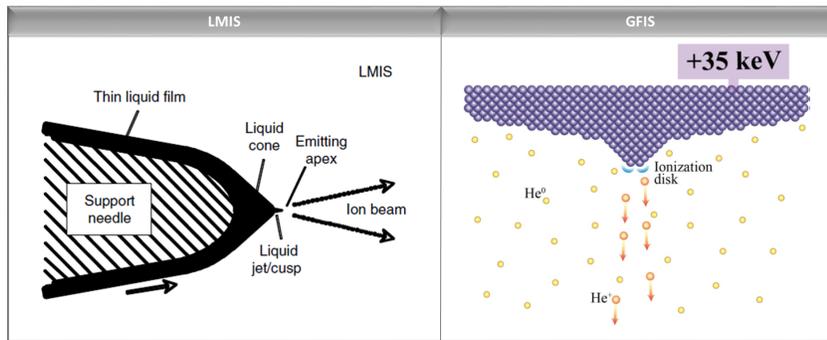


FIGURE 2.4 – Schéma descriptif d’une source d’ions à métal liquide LMIS et d’une source d’ions d’ionisation de champ de gaz GFIS. Adaptée de [34, 35].

La figure 2.5 résume le principe de fonctionnement d’un instrument FIB. Le faisceau d’ions primaires incident arrache une petite quantité de matière et des ions secondaires (i^+ ou i^-), atomes neutres (n^0) et électrons secondaires (e^-) sont émis du substrat. Le signal provenant des ions pulvérisés ou des électrons secondaires est collecté afin de former une image. À des courants de faisceau primaire élevés, une grande quantité de matière est pulvérisée ce qui permet de créer des structures avec des dimensions pouvant atteindre le nanomètre. Il est également possible de faire des dépôts localisés de métal en introduisant un gaz contenant un métal dans la chambre de l’instrument FIB. Les molécules de gaz sont dissociées par le faisceau d’ions incident et le métal est localement déposé sur le substrat. La procédure FIB est développée plus en détails en références [32, 36, 34]. Cette technique a été utilisée pour la fabrication des nœuds papillons négatifs (FIB-Ga) et des nanostructures périodiques (FIB-He) étudiés en chapitre 7 et 12 respectivement.

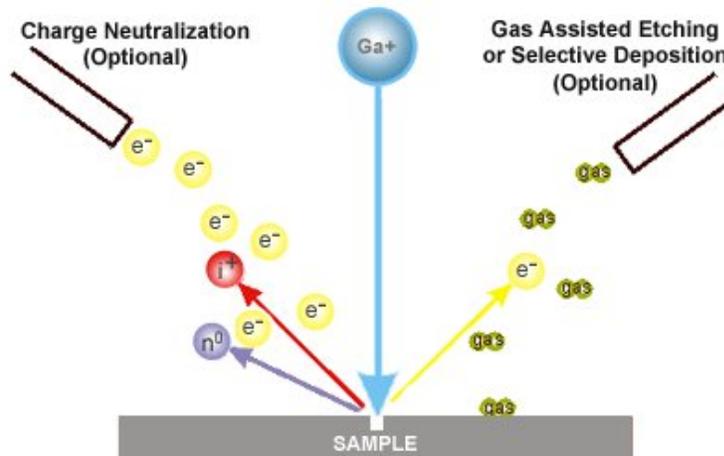


FIGURE 2.5 – Principe de la méthode à sonde ionique focalisée FIB [36].

Conclusions

Nous avons vu au cours de ce chapitre qu'il existe diverses méthodes physiques et chimiques, ascendantes ou descendantes, pour la synthèse de nanoparticules. Nous avons notamment exposé les techniques employées pour la fabrication des nanostructures étudiées au cours de cette thèse. Ces nanostructures ont été synthétisées par réduction de sels métalliques et lithographie par faisceau d'électrons ou faisceau d'ions focalisés.

Les synthèses colloïdales ont été faites par **Sylvie Marguet** du laboratoire "Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie (NIMBE), UMR CNRS 3685, CEA Saclay, Université Paris-Saclay", les nano-objets en lithographie électronique par **Antoine Perron** du laboratoire "Lumière, Nanomatériaux, Nanotechnologies (L2N), UMR CNRS 6279, Université de Technologie de Troyes", les objets en FIB gallium par **Thierry Grosjean** de l'institut "FEMTO-ST, UMR CNRS 6174, Université de Bourgogne Franche-Comté" et les structures en FIB hélium par **Simon Vassant** et **Pierre-François Orfila** du "Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC), UMR CNRS 3680, CEA Saclay, Université Paris-Saclay" et **Dominique Mailly** du "Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), UMR CNRS 9001, Université Paris-Saclay".

Modélisation et simulation numérique des propriétés plasmoniques

Sommaire

3.1	Différences finies dans le domaine temporel FDTD	42
3.2	Approximation dipolaire discrète DDA	43
3.3	Méthode des éléments frontières BEM	44
3.4	Tableau comparatif des méthodes de simulation pour la nanophotonique	44
3.5	Boîte à outils MNPBEM	44

Il existe diverses méthodes de simulation pour la nanophotonique. Ces techniques se distinguent entre elles par les procédés de résolution des équations de Maxwell, des modes de maillage (volumique ou surfacique) et des domaines de résolution des équations de Maxwell (fréquentiel ou temporel). Les équations de Maxwell dans le cas d'un milieu isotrope sont données par :

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_{\text{libre}} \quad (3.1)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (3.2)$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3.3)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j}_{\text{libre}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.4)$$

où \vec{E} représente le champ électrique, \vec{H} le champ magnétique, \vec{B} l'induction magnétique, \vec{D} le déplacement électrique, ρ_{libre} la densité de charge libre et \vec{j}_{libre} la densité de courant des charges libres.

Dans ce chapitre sont présentées les principales méthodes numériques pour la plasmonique : la méthode des différences finies dans le domaine temporel FDTD, l'approximation dipolaire discrète DDA et la méthode des éléments frontières BEM. Leurs caractéristiques seront comparées afin de déterminer la méthode la plus adéquate aux structures retenues dans le cadre de cette thèse.

3.1 Différences finies dans le domaine temporel FDTD

FDTD pour **Finite Difference Time Domain** est une méthode volumique et temporelle de résolution des équations de Maxwell pour une structure de profil d'indices quelconques. Les équations de Maxwell sous forme différentielle sont résolues par une discrétisation spatiale et temporelle aux différences finies selon le schéma de Yee (Figure 3.1)[29]. Les composantes électriques sont calculées au milieu des arêtes de la cellule de Yee et les composantes magnétiques aux centres des faces de la cellule. Cette répartition des composantes permet au schéma de Yee de respecter la continuité des composantes tangentielles électriques et normales magnétiques à l'interface de deux milieux différents. La discrétisation temporelle quant à elle se fait par un schéma saute-mouton. Le calcul temporel des composantes magnétiques est décalé d'un demi pas de temps sur celui des composantes électriques qui sont calculées tous les $n \Delta t$. Les composantes magnétiques sont donc calculées aux instants $(n + \frac{1}{2}) \Delta t$. Cette disposition assure un processus itératif entièrement explicite (pas d'inversion de matrice). Les détails de la méthode de calcul sont abordés en références [37, 29, 38, 39]. Lors du calcul, des réflexions non physiques peuvent survenir et perturber le signal ainsi, il est nécessaire d'intégrer des milieux absorbants artificiels PML (Perfectly Matched Layers) ou bien d'utiliser des conditions aux limites périodiques.

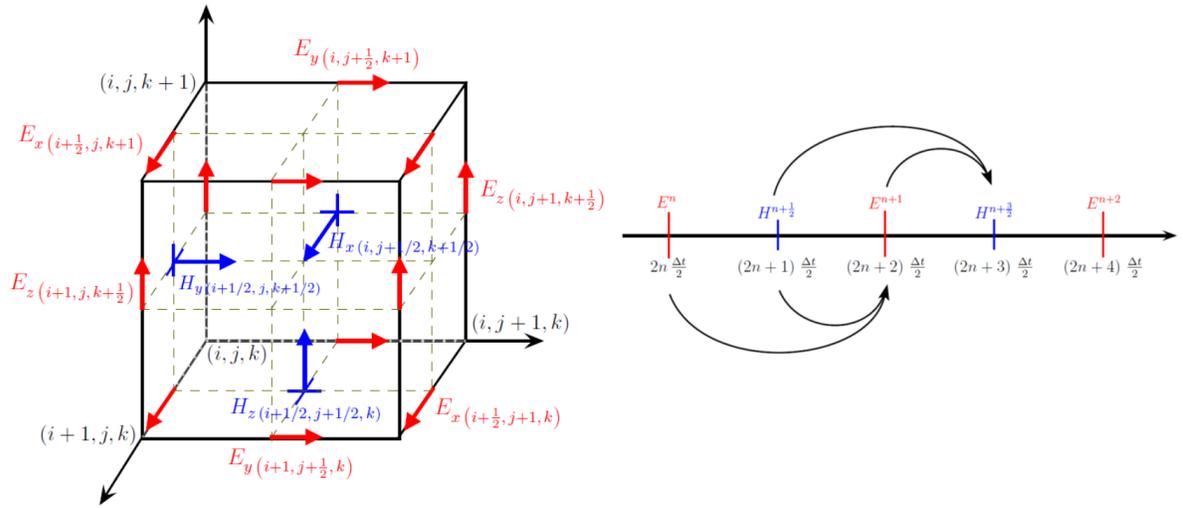


FIGURE 3.1 – A gauche : Maille élémentaire de Yee. A droite : Discrétisation temporelle dans le schéma de Yee. Adaptée de [29].

3.2 Approximation dipolaire discrète DDA

L'approximation dipolaire discrète DDA (**Discrete Dipole Approximation**) est une technique numérique fréquentielle et volumique de calcul de la diffusion et de l'absorption électromagnétique par une cible de forme arbitraire. Chaque particule est modélisée comme un assemblage d'éléments cubiques fins. Chacun de ces éléments est considéré comme suffisamment petit pour que seules les interactions dipolaires avec le champ électrique incident et les champs induits par les éléments voisins soient prises en considération (Figure 3.2). Par conséquent, la solution des équations de Maxwell se réduit à un problème algébrique de plusieurs dipôles couplés, où la polarisabilité de chaque point est obtenue par la superposition des champs électromagnétiques externes et des champs créés localement par tous les autres éléments du réseau. Le détail de la résolution est présenté dans les références [40, 41, 42].

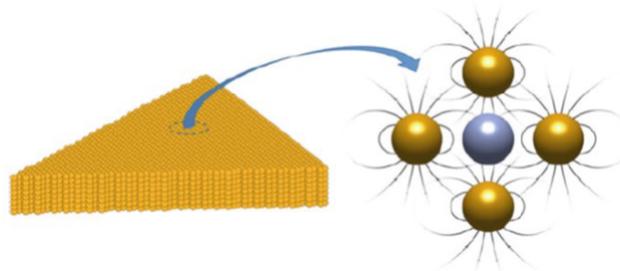


FIGURE 3.2 – Principe de la discrétisation utilisée en DDA. Adaptée de [42].

3.3 Méthode des éléments frontières BEM

BEM pour **Boundary Element Method** est une méthode surfacique de résolution des équations de Maxwell dans le domaine fréquentiel. Cette méthode consiste à exprimer le champ électromagnétique diffusé par une particule sous forme d'intégrales de surface mettant en jeu des charges et des courants de surface. En imposant les conditions usuelles de continuité des potentiels scalaire et vectoriel ainsi que des composantes électriques et magnétiques à l'interface entre deux milieux d'indices différents, on aboutit à un système d'équations composées d'intégrales de surface. Ce système est résolu par discrétisation de la surface de séparation, le problème se réduit alors à un ensemble d'équations linéaires pouvant être résolu par les techniques standards d'algèbre linéaire. Cette méthode de simulation pour la plasmonique est développée plus en détail dans les références [23, 43].

3.4 Tableau comparatif des méthodes de simulation pour la nanophotonique

Le tableau 3.1 résume les avantages et inconvénients de chaque méthode de simulation FDTD, DDA et BEM.

Au regard du faible temps de simulation que présente le BEM, nous avons choisi d'adopter cette méthode pour modéliser les effets plasmoniques dans des nanoparticules d'or. De plus, cette méthode est libre de droits via l'utilisation de la boîte à outils nommée **MNPBEM**¹.

3.5 Boîte à outils MNPBEM

MNPBEM (Metal NanoParticle Boundary Element Method) est une boîte à outils sous Matlab, développée par **Ulrich Hohenester** et **Andreas Trügler** de l'université de Graz (Autriche), pour la simulation de nanoparticules métalliques en utilisant l'approche des éléments frontières. L'objectif de cette boîte à outils est de résoudre les équations de Maxwell pour un environnement diélectrique où des corps avec des fonctions diélectriques homogènes et isotropes sont séparés par des interfaces abruptes.

Certaines formes de nanoparticules sont prédéfinies dans le programme, quelques exemples sont donnés en figure 3.3. Leurs tailles, positions et nature chimique sont définies par l'utilisateur. La boîte à outils fournit un certain nombre de routines pour discrétiser les interfaces de ces particules. Il est également possible d'effectuer un calcul avec ou sans substrat, en approximation quasistatique ou en prenant en compte les effets de retard, en excitation avec une onde plane ou un dipôle. La boîte à outils a été implémentée avec des classes Matlab. Ces classes peuvent être facilement combinées, ce qui présente l'avantage d'adapter les programmes de simulation de manière flexible aux besoins de l'utilisateur.

La boîte à outils MNPBEM est disponible sur le site internet <http://physik.uni-graz.at/mnpbem/>. Le mode d'emploi est donné en références [45, 44].

1. Les simulations numériques dans ce travail de thèse ont été réalisées en utilisant la version 14 de la boîte à outils MNPBEM [44].

Méthodes numériques	Avantages	Inconvénients
FDTD	<ul style="list-style-type: none"> - Caractérisation sur une large bande de fréquences en une exécution par transformée de Fourier. - Applicable à tout type de milieu (diélectrique, métal, plasma....). - Algorithme numérique simple. - Géométrie arbitraire (particules individuelles, structures mono ou multicouches, réseaux périodiques et apériodiques). - Calcul direct et complet de la solution transitoire. - Aucune inversion de matrice. 	<ul style="list-style-type: none"> - Consommatrice à la fois en temps de calcul et en espace mémoire. - Nécessité d'introduire des milieux absorbants pour éviter les réflexions non physiques (PML).
DDA	<ul style="list-style-type: none"> - Applicable pour toute forme de particule. 	<ul style="list-style-type: none"> - Problème de convergence pour les particules avec un grand rapport d'aspect. - Temps de calcul modéré. - Espace mémoire important.
BEM	<ul style="list-style-type: none"> - Temps de calcul faible (seules les interfaces sont discrétisées). - Gain en espace mémoire. - Frontières absorbantes non requises (PML). - Accessibilité directe des charges et courants de surface. 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement analytique assez lourd (Matrices résultantes pleines). - Difficilement applicable aux milieux à paramètres continument variables ou fortement hétérogènes (comme les milieux poreux).

TABLE 3.1 – Tableau comparatif des méthodes de simulation pour la nanophotonique



FIGURE 3.3 – Différentes formes de nano-objets proposées par MNPBEM : sphère, bâtonnet, tore et triangle (de gauche à droite). Adaptée de [45].

Conclusions

Nous avons succinctement exposé les principales méthodes de simulation pour la plasmonique : FDTD, DDA et BEM. Après avoir confronté les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles, nous avons opté pour l'approche BEM. Les réponses plasmoniques (distribution de champ et de charges, position de résonance, analyse spectrale des résonances...) des objets considérés dans le cadre de cette thèse sont modélisées à l'aide de la boîte à outils MNPBEM version 14.

Caractérisation des propriétés plasmoniques par microscopies PEEM/LEEM

Sommaire

4.1	Microscopie à électrons lents LEEM (<i>Low-Energy Electron Microscopy</i>)	49
4.2	Microscopie à photoémission d'électrons PEEM (<i>PhotoEmission Electron Microscopy</i>)	50
4.3	Dispositif expérimental	51
4.3.1	Microscope LEEM/PEEM : Modèle SPELEEM III	51
4.3.2	Dispositif laser d'excitation en PEEM	53
4.3.3	Montage des échantillons	53
4.4	Nature du signal PEEM	54
4.5	Revue des mécanismes d'émission en PEEM	55

Un défi majeur pour la plasmonique est le développement d'outils expérimentaux permettant l'accès à la distribution spatiale du champ proche optique à l'échelle nanométrique. A cet égard, de nombreuses techniques de caractérisation des propriétés plasmoniques ont été développées. Ces méthodes diffèrent par la nature de l'excitation et de la détection des modes plasmons comme le montre la figure 4.1. La résolution ainsi que les grandeurs mesurées varient également d'une technique à une autre.

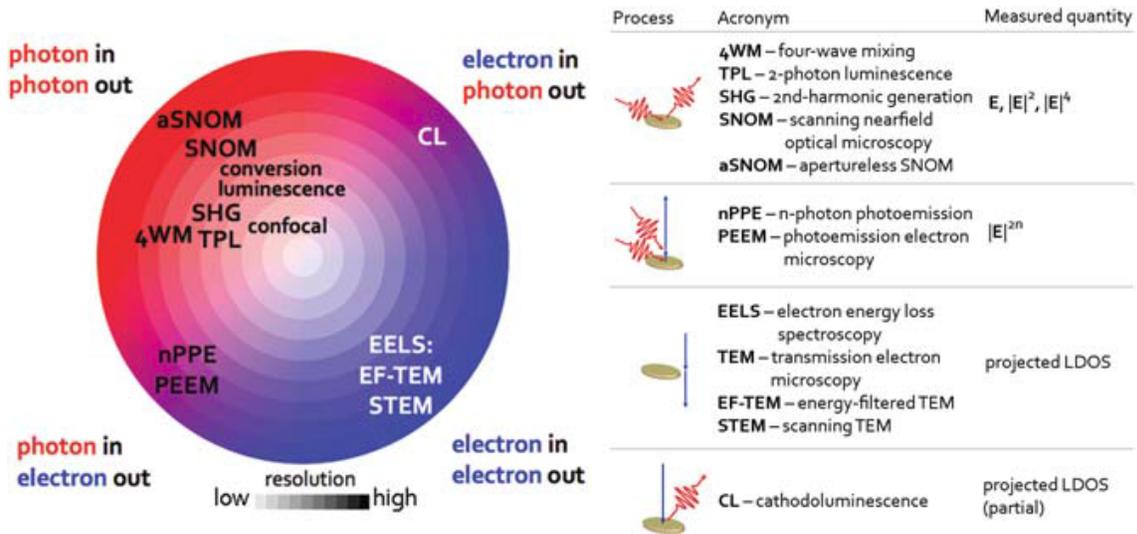


FIGURE 4.1 – Méthodes de caractérisation expérimentales utilisées en plasmonique, organisées par mode d'excitation et de collection et résolutions accessibles. Extraite de [46].

Dans le cadre de ce travail de recherche, les cartographies du champ proche optique dû à l'excitation de modes plasmons sont réalisées en microscopie de photoémission d'électrons PEEM (PhotoEmission Electron Microscopy). Comparée à la microscopie à champ proche optique SNOM (Scanning Near Field Optical Microscopy) qui est couramment mise en œuvre dans ce domaine et nécessite l'utilisation d'une pointe pour une résolution spatiale de 30 - 100 nm, la microscopie PEEM offre l'avantage d'une méthode non intrusive de cartographie du champ proche. En effet, lors de la désexcitation d'un plasmon, des électrons sont photoémis par l'échantillon, la distribution spatiale de ces photoélectrons reflète directement la distribution du champ proche optique du plasmon. Au final, une résonance plasmon est imagée au travers de ses pertes électroniques, ainsi la microscopie PEEM apparaît comme une technique non intrusive de cartographie du champ proche optique de haute résolution spatiale, 20 nm en routine. Les cartographies PEEM sont complétées par des images de la topographie des nanostructures obtenues par microscopie à électrons lents LEEM (Low-Energy Electron Microscopy).

Dans ce chapitre sont décrits les systèmes d'imagerie PEEM et LEEM ainsi que le dispositif expérimental employé dans ce travail de thèse. La nature du signal PEEM ainsi que le mécanisme d'émission mis en jeu sont également abordés.

4.1 Microscopie à électrons lents LEEM (*Low-Energy Electron Microscopy*)

La **microscopie à électrons lents LEEM** est une technique d'imagerie de surface développée par **Ernst G. Bauer** à partir de 1962 [47]. Un faisceau d'électrons de faible énergie (de 0 à 100 eV) est focalisé sur un échantillon, et une image de ce dernier est formée à partir des électrons diffusés (electrons-in, electrons-out) (Figure 4.2). Les électrons dans cette gamme d'énergie possèdent un libre parcours moyen faible ($1 \text{ nm} <$), par conséquent, les électrons émergents proviennent nécessairement de la surface de l'échantillon. La sensibilité du LEEM à la surface en fait un outil de choix pour l'étude des propriétés chimiques, électroniques, magnétiques et structurales des surfaces ainsi que les processus dynamiques tels que la croissance. Le LEEM offre l'avantage d'être une méthode d'imagerie non destructive pour l'échantillon. Dans ce travail de recherche, nous avons employé le LEEM afin de visualiser la topographie des nanostructures étudiées. Le contraste obtenu est dû à l'interférence des chemins optiques des électrons diffusés (image de la topographie de l'échantillon). La résolution latérale obtenue est de 10 nm et la résolution normale au plan est de 0.3 nm. La composition d'un instrument LEEM ainsi que ses applications sont développées en références [48, 47].

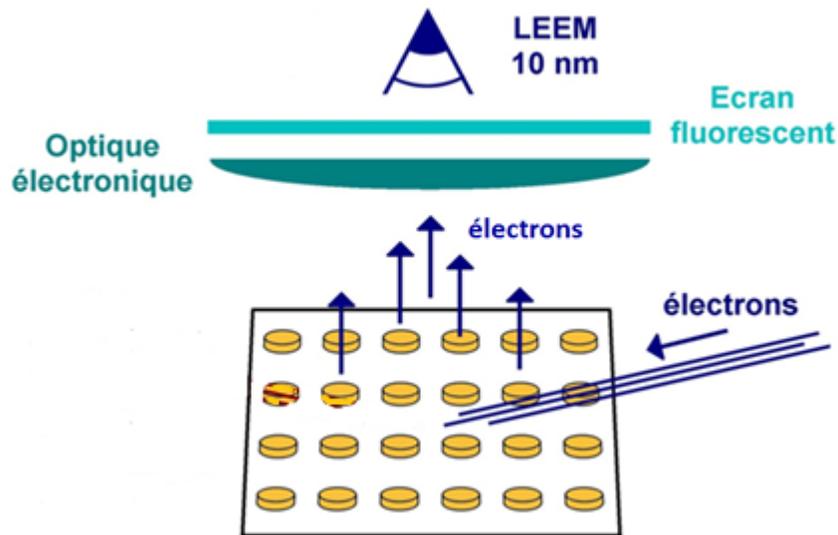


FIGURE 4.2 – Principe d'imagerie en LEEM.

L'instrument permet aussi d'imager des surfaces à partir des électrons photoémis suite à un éclairage laser ou un rayonnement synchrotron, c'est la **microscopie à photoémission d'électrons PEEM**.

4.2 Microscopie à photoémission d'électrons PEEM (*PhotoE-mission Electron Microscopy*)

Le principe d'imagerie d'un **microscope à photoémission d'électrons PEEM** consiste à recueillir, sans recours à une sonde locale, les électrons émis par une surface suite à une excitation photoélectrique avec une source de photons (photons-in, électrons-out). Le plus souvent, le processus photoélectrique primaire est de nature linéaire et est produit par l'excitation de l'échantillon avec de la lumière UV ou des rayons X. Pour des photons incidents avec une faible énergie, le contraste obtenu correspond à une différence dans les travaux de sortie de la surface, densité d'états électroniques ou à des reliefs topographiques. Pour des énergies plus élevées, un contraste de raies d'émission est obtenu permettant ainsi une imagerie chimique sélective de l'échantillon.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressé au PEEM comme méthode de caractérisation des effets plasmoniques dans des nano-objets métalliques. Dans le cadre des investigations en plasmonique, le processus photoélectrique à considérer est de nature non linéaire et correspond à une photoémission à n -photons. En effet, pour les métaux nobles, les énergies plasmon correspondent à la gamme visible - proche infrarouge, soit de 380 nm (3,26 eV) à 1400 nm (0,885 eV), tandis que les travaux de sortie de surface s'élèvent à plusieurs eV (environ 4,5 à 5,5 eV pour Cu, Ag et Au [49, 50]). Par conséquent, imager des plasmons par un processus de photoémission linéaire est impossible. Le processus photoélectrique mis en jeu est non linéaire (d'ordre 2 ou 3).

Le processus de photoémission non linéaire est fortement exalté lors de l'excitation de plasmon de surface. En recueillant les électrons photoémis, des cartes d'intensité bidimensionnelles reflétant la distribution réelle du champ proche optique sont obtenues. La technique d'imagerie PEEM n'implique aucune sonde physique modifiant la mesure. Cette approche fournit des images plein champ avec une haute résolution spatiale de l'ordre de 20 nm. De plus, utilisant un schéma d'excitation optique directe (photon-in, électrons-out), les degrés de liberté accessibles sont la polarisation et la longueur d'onde de la lumière incidente, ce qui permet d'exciter et d'imager sélectivement différents modes plasmons au sein d'un nano-objet [20, 51]. Un schéma descriptif du processus d'imagerie en PEEM est présenté de figure 4.3.

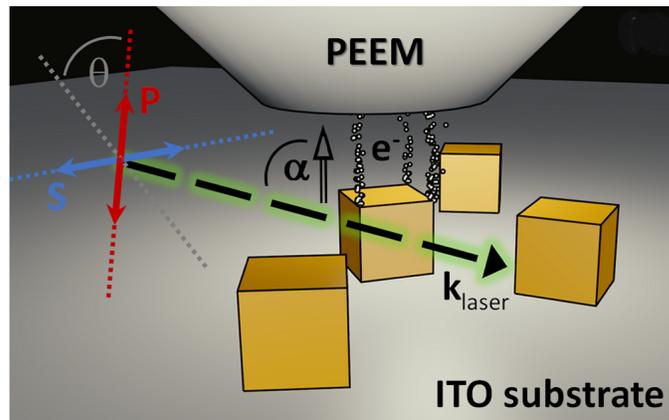


FIGURE 4.3 – Principe d'imagerie en PEEM. L'image est construite sur le signal photoélectrique.

4.3 Dispositif expérimental

L'instrument LEEM/PEEM utilisé au cours de cette thèse est un **SPELEEM III** (Spectrometric LEEM) commercialisé par l'entreprise Elmitec.

4.3.1 Microscope LEEM/PEEM : Modèle SPELEEM III

Le **SPELEEM III** est un instrument LEEM modèle III équipé d'un analyseur d'énergie. Ce microscope électronique fonctionne sous ultra vide ($\sim 10^{-10}$ mbar) et est composé de :

- Un canon à électrons (source Schottky à émission de champ),
- Une colonne d'illumination,
- Un prisme magnétique pour séparer les faisceaux d'électrons incident et émis,
- Une lentille à immersion (échantillon + objectif),
- Une colonne image,
- Un analyseur d'énergie,
- Une caméra CCD externe.

En mode LEEM, des électrons sont émis par le canon à électrons. La source d'électrons est une source Schottky à émission de champ [47]. Le canon à électrons est suivi de la colonne d'illumination constituée de condenseurs permettant de focaliser et de concentrer les électrons émis par le canon. Pour limiter les aberrations des optiques électroniques, le faisceau d'électrons est accéléré à 20 keV dans le corps de l'instrument. Le faisceau d'électrons est acheminé sur l'échantillon sous incidence normale, puis fortement décéléré par un champ électrique statique en amont de l'échantillon. Une première image LEEM est créée par les électrons rétrodiffusés élastiquement. La position de cette image est déterminée par la lentille objectif. Les lentilles dans la colonne image transfèrent cette première image (électrons diffusés) vers l'analyseur d'énergie. L'analyseur d'énergie sélectionne les électrons qui contribueront à la construction de l'image finale. En aval de l'analyseur d'énergie, l'image intermédiaire est agrandie par deux lentilles projectives puis transférée vers le convertisseur d'image, constitué de deux plaques à microcanaux et d'un écran phosphorescent. Une caméra CCD externe acquiert l'image finale et l'envoie à un ordinateur pour une visualisation en temps réel de l'échantillon. La résolution maximale obtenue en mode LEEM est de 6 nm¹. Le mécanisme d'imagerie du SPELEEM III ainsi que ses éléments constitutifs sont présentés en figures 4.4 et 4.5 respectivement.

En régime d'imagerie PEEM, l'excitation des plasmons (processus de photoémission) est réalisée à l'aide d'un dispositif laser. Le dispositif expérimental comporte des accès optiques latéraux, avant et arrière permettant d'exciter les nano-objets sous différents angles d'incidence (incidence rasante, normale avant, normale arrière et excitation en face arrière à 45°). Ces accès sont représentés sur la figure 4.4 (flèches en vert). L'image résultant des électrons photoémis est construite de la même manière qu'une image LEEM. La résolution maximale obtenue en PEEM est inférieure à 15 nm (sur un échantillon plat). Avec un correcteur d'aberrations, une résolution spatiale de 2 nm peut être atteinte.

1. Résolution maximale sur un échantillon plat.

4. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES PAR MICROSCOPIES PEEM/LEEM

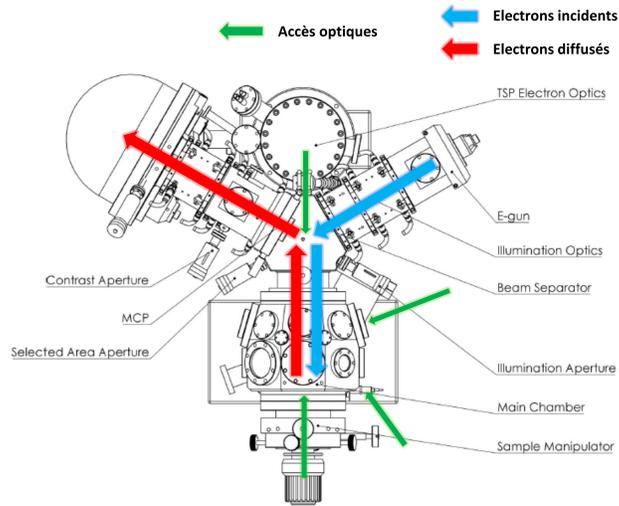


FIGURE 4.4 – Mécanisme d'imagerie en SPELEEM III

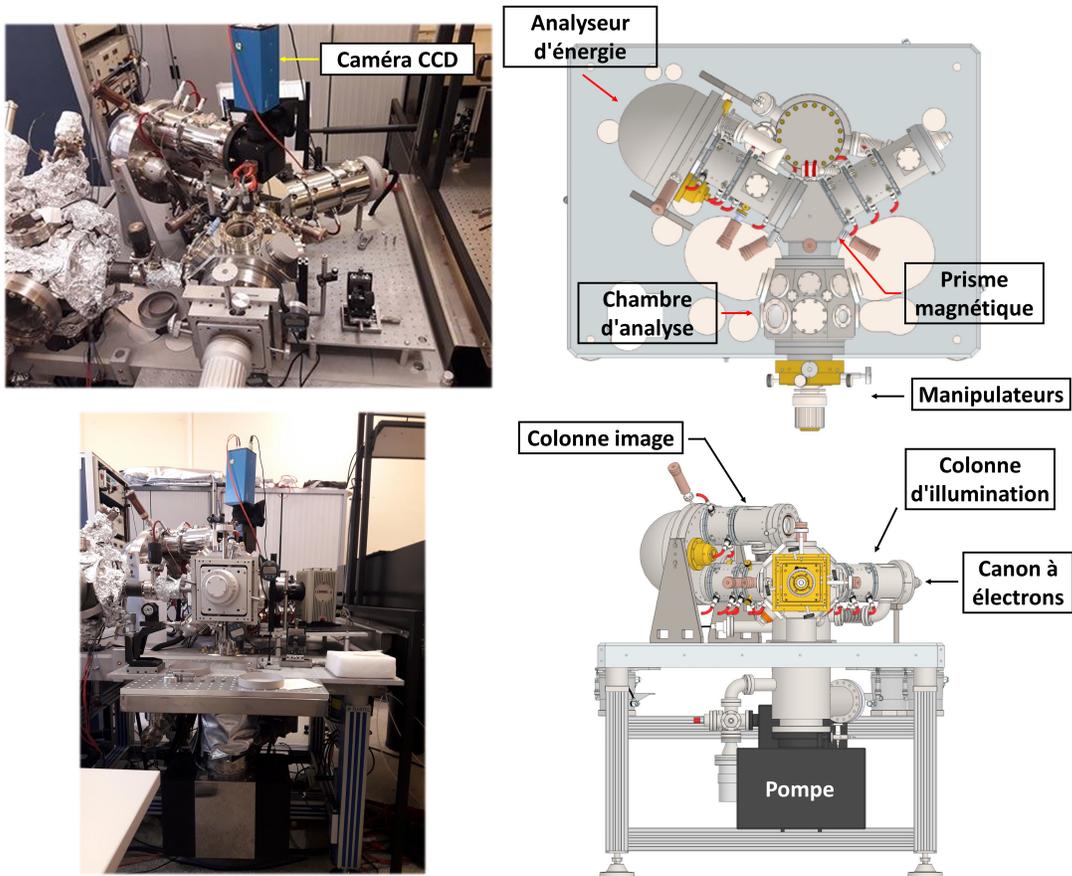


FIGURE 4.5 – Éléments constitutifs du SPELEEM III

4.3.2 Dispositif laser d'excitation en PEEM

Les plasmons de surface sont excités avec un faisceau laser impulsionnel opérant dans la gamme du visible au proche IR. Les longueurs d'onde $\lambda = 680 - 1080 \text{ nm}$ sont obtenues avec un laser titane :saphir modèle **Chameleon Ultra II, Coherent** (Taux de répétition 80 MHz, durée d'impulsion 140 fs , puissance continue maximale en sortie $> 3.3 \text{ W}$, diamètre du spot $1.2 \pm 0.2 \text{ mm}$). Les longueurs d'onde dans le domaine du visible $\lambda = 520 - 640 \text{ nm}$ sont générées par un oscillateur paramétrique optique modèle **Chameleon OPO, Coherent** pompé avec le laser titane :saphir (Figure 4.6). Les caractéristiques de ces deux lasers sont accessibles sur la page web www.coherent.com. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une lentille optique. La densité de puissance instantanée à la surface de l'échantillon varie de $50 - 500 \text{ MW/cm}^2$. Cette dernière est adaptée à l'aide d'un atténuateur de faisceaux lasers constitué d'une lame demi-onde et d'un polariseur de Glan. L'état de polarisation du faisceau est ajusté avec une lame demi-onde dans le cas d'une polarisation rectiligne, ou avec une lame quart-d'onde pour passer d'une polarisation rectiligne à une polarisation elliptique voire circulaire.

Les paramètres fondamentaux du faisceau excitateur, en particulier son intensité, durée d'impulsion et position du focus sont maintenus constants durant l'expérience, permettant ainsi d'effectuer des dépendances point à point en polarisation et en longueur d'onde.

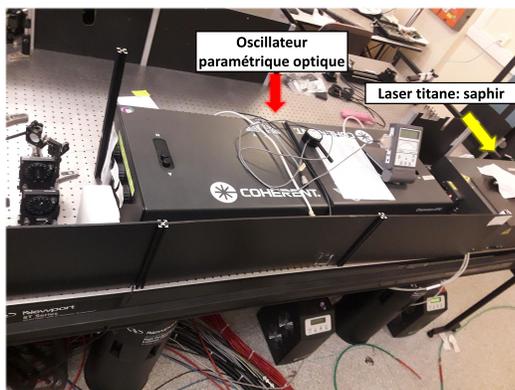


FIGURE 4.6 – Dispositif laser d'excitation en PEEM

4.3.3 Montage des échantillons

Les nanostructures reposent sur un substrat en verre recouvert d'une couche d'oxyde d'indium-étain (ITO pour *Indium Tin Oxide*). Le substrat doit être transparent pour éviter que l'échantillon ne chauffe par absorption du faisceau laser incident et ainsi détériorer les nanostructures. Le substrat doit être également conducteur afin de permettre l'établissement du champ dans la lentille d'immersion, d'où l'ajout d'une couche d'ITO. L'échantillon est par la suite monté sur le porte échantillon représenté en figure 4.7, et est fixé à l'aide d'une pièce de maintien en molybdène qui assure la connexion électrique entre échantillon et porte échantillon. Les échantillons une fois montés sont introduits dans la chambre de préparation où ils dégazent sous une pression de $\sim 10^{-9} \text{ mbar}$ avant d'être introduits dans la chambre d'analyse.

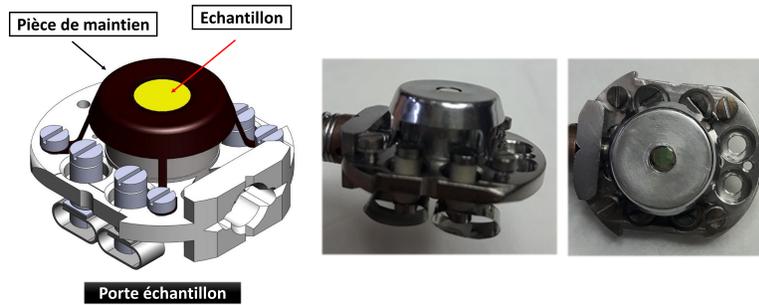


FIGURE 4.7 – Porte échantillon LEEM/PEEM

4.4 Nature du signal PEEM

L'intensité du signal PEEM collecté lors de l'excitation de plasmons de surface varie avec la longueur d'onde d'excitation. Ceci nous permet de remonter à la position spectrale de la résonance plasmon de surface localisé (RPSL). Dans la mesure où il a été démontré qu'il peut y avoir un décalage entre les pics d'absorption et de diffusion d'une nanoparticule [28, 52], il est nécessaire de déterminer la nature exacte du signal PEEM (extinction, diffusion ou bien absorption).

Afin de déterminer la nature du signal PEEM, nous avons effectué des dépendances en longueur d'onde sur des nanosphères d'or de différents diamètres (53, 78, 99, 110, 125 et 144 nm) préparées par voie colloïdale par **Sylvie Marguet**. Nous avons par la suite comparé la position des pics de résonance PEEM aux RPSL d'extinction, de diffusion, et d'absorption de ces sphères obtenues par simulations BEM. Ces résultats sont regroupés en figure 4.8.

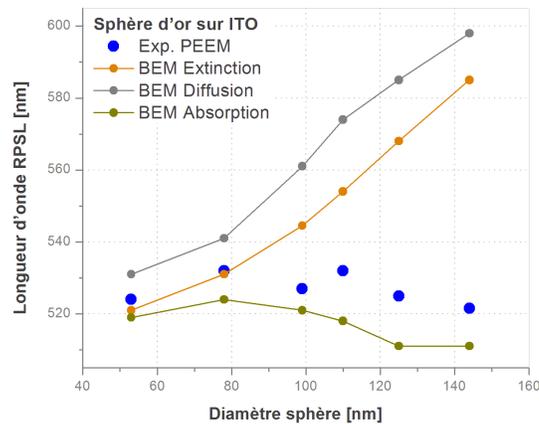


FIGURE 4.8 – Évolution des maxima de résonance PEEM de nanosphères d'or en fonction de leurs diamètres (nuage de points bleu). RPSL d'extinction (courbe en orange), de diffusion (courbe en gris) et d'absorption (courbe en vert) de ces nanosphères en simulation BEM (les nanosphères reposent sur un substrat d'ITO).

4. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES PAR MICROSCOPIES PEEM/LEEM

D'après les courbes de la figure 4.8, la position des pics de résonance PEEM évolue de la même manière que les RPSL d'absorption en fonction de la taille des nanoparticules. En effet, il y a un décalage vers le rouge suivi d'un décalage vers le bleu des pics de résonance PEEM et d'absorption lorsque la taille des nanosphères augmente, alors que les résonances de diffusion et d'extinction subissent un décalage vers les grandes longueurs d'onde (voir référence [28]). Par conséquent, **les spectres PEEM collectés correspondent aux spectres d'absorption des nanoparticules.**

4.5 Revue des mécanismes d'émission en PEEM

Dans cette partie, nous nous intéressons aux mécanismes d'émission des électrons en régime d'imagerie PEEM. Il existe trois processus d'émission possibles :

- **Emission par effet de champ** : l'émission par effet de champ ou émission de **Fowler Nordheim** est une émission d'électrons induite par des champs électromagnétiques externes [53]. Dans le cas du processus d'imagerie PEEM, le champ électromagnétique externe pourrait être le champ plasmon, le champ laser, le champ statique du LEEM ou bien une combinaison des trois.
- **Emission thermoionique (Emission Richardson-Dushman)** : Emission d'électrons provoquée par les vibrations des électrons dues à l'énergie thermique [54].
- **Photoémission** : La photoémission ou effet photoélectrique est une émission d'électrons par un matériau soumis à l'action de la lumière [55].

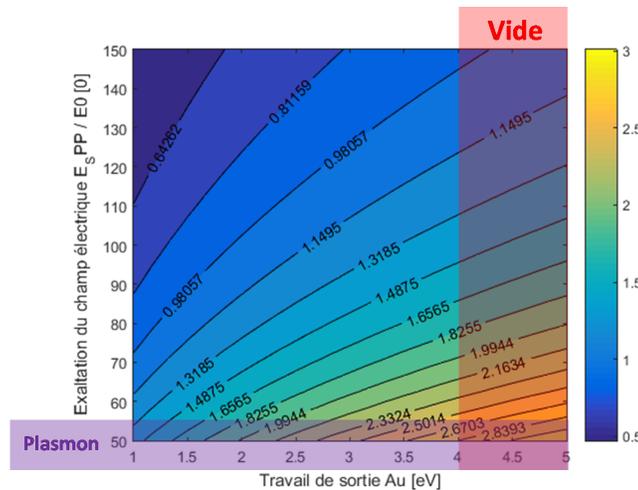


FIGURE 4.9 – Evolution du facteur de Keldysh d'un nanobâtonnet d'or en fonction du travail de sortie de l'or et du taux d'exaltation du champ.

L'occurrence d'une émission de type Fowler Nordheim peut être décelée via l'évaluation du facteur de Keldysh. La figure 4.9 représente l'évolution du facteur de Keldysh d'un nanobâtonnet d'or en fonction du travail de sortie de l'or et du taux d'exaltation du champ. Le calcul a été réalisé

4. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES PAR MICROSCOPIES PEEM/LEEM

par **Ludovic Douillard**². Le facteur d'exaltation de champ suite à l'excitation de plasmons de surface est de l'ordre de 50, et le travail de sortie de l'or dans le vide vaut $4-5 \text{ eV}$, nous obtenons alors un facteur de Keldysh supérieur à 1. Le facteur de Keldysh étant supérieur à 1, le processus d'émission en PEEM n'est pas de type Fowler Nordheim.

L'émission thermoionique peut également être écartée. En effet, il a été démontré par **Guillaume Baffou** et **Hervé Rigneault** [56] que dans le cas de petites nanoparticules ($<30 \text{ nm}$) éclairées par un faisceau laser pulsé femtoseconde dont la longueur d'onde correspond à la résonance plasmonique de la nanoparticule, que l'augmentation de la température demeure modérée en raison de la libération rapide de la chaleur. Par ailleurs, pour des nanoparticules de plus grandes tailles, la hausse de température est atténuée à cause de la diminution du taux d'absorption. Ainsi, il est improbable d'avoir une émission d'électrons par élévation directe de température de la particule mais une émission à partir d'un gaz d'électrons chauds reste possible (mécanisme facilitateur). Au final, on peut conclure que les cartographies PEEM du champ proche optique d'un mode plasmon sont construites à partir des électrons photoémis lors de la désexcitation non-radiative du plasmon assisté par une émission d'électrons à partir d'un gaz d'électrons chauds.

Depuis 1931, deux mécanismes de photomémission ont été définis : le **mécanisme d'émission de volume** et le **mécanisme d'émission de surface** [57]. Dans ce qui suit, nous allons essayer d'identifier la composante de photoémission pertinente pour l'extraction des électrons mis en jeu pour l'imagerie PEEM (cas des plasmons).

Le mécanisme d'extraction de volume se produit lorsqu'un électron absorbe un photon à l'intérieur du métal sur une profondeur égale à l'épaisseur de peau du champ incident. L'électron absorbe l'énergie du photon incident et devient chaud. Il se déplace ensuite vers l'interface en subissant des collisions et si son énergie est suffisante, l'électron est émis de la surface (Figure 4.10 - a). Le mécanisme de surface quant à lui survient lorsqu'un électron absorbe un photon à l'interface du métal (absence de transport électronique), et est éjecté s'il acquiert une énergie supérieure au travail de sortie (Figure 4.10 - b). Le taux d'émission de volume est proportionnel au carré du champ local à l'intérieur du métal et le taux d'émission de surface au carré de la composante du champ électrique normale à l'interface.

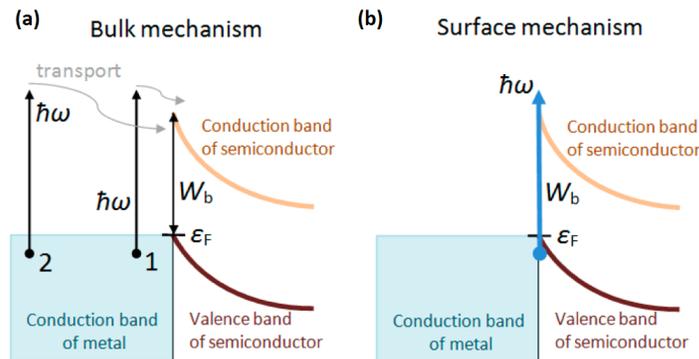


FIGURE 4.10 – Représentation schématique du processus d'émission de volume (a) et de surface (b). Adaptée de [58]

2. Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC), CEA Saclay, Université Paris-Saclay

4. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES PAR MICROSCOPIES PEEM/LEEM

La distribution angulaire des électrons photoémis diffère d'un mécanisme de volume à un mécanisme de surface. Dans le cas d'une particule sphérique, les électrons générés par un processus de volume sont émis dans toutes les directions alors que dans un processus de surface, le taux de photoémission est proportionnel au champ électrique normal à l'interface, ainsi l'émission sera plus importante dans la direction du champ électrique (Figure 4.11) [58].

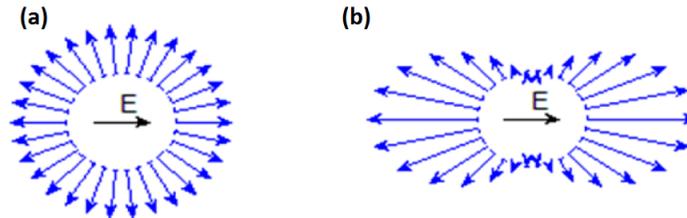


FIGURE 4.11 – Distribution angulaire de la photoémission dans le cas d'un mécanisme d'émission de volume (a) et d'un mécanisme d'émission de surface (b). Adaptée de [58]

La figure 4.12 est une image PEEM de la distribution de champ d'un mode plasmon dipolaire dans une nanosphère d'or. Cette image reflète la distribution angulaire des électrons photoémis qui est plus importante dans la direction du champ incident. Par conséquent, le mécanisme d'émission PEEM préférentiel pourrait être un mécanisme de photoémission de surface.

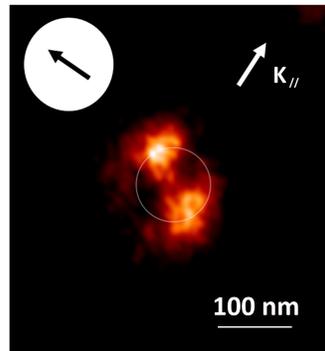


FIGURE 4.12 – Cartographie PEEM du champ proche optique à la longueur d'onde de RPSL dipolaire $\lambda = 540 \text{ nm}$ d'une sphère en or de 98 nm de diamètre en PEEM. Angle d'incidence du faisceau laser $\alpha = 72.5^\circ \pm 2^\circ$.

Un autre argument appuyant le fait que le mécanisme d'émission en PEEM est un processus de surface est l'étude réalisée par *Babicheva et al.* [58]. La figure 4.13 - a représente l'évolution en fonction de l'énergie du rapport entre les sections efficaces d'émission de surface et de volume ($K_{S-B} = \frac{\sigma^{surf}}{\sigma^{volu}}$) dans une nanosphère d'or entourée de milieux d'indices différents. La figure 4.13 - b montre les dépendances spectrales du rendement quantique externe η_o (le taux d'émission de surface est proportionnel au rendement quantique externe) pour différents milieux environnants. D'après ces courbes, on peut voir que le taux de photoémission de surface augmente lorsque

l'indice du milieu externe diminue. Les analyses PEEM sont effectuées sous-vide ($\epsilon_e = 1$), par conséquent le mécanisme prédominant attendu est le mécanisme de photoémission de surface ($K_{S-B} > 1$).

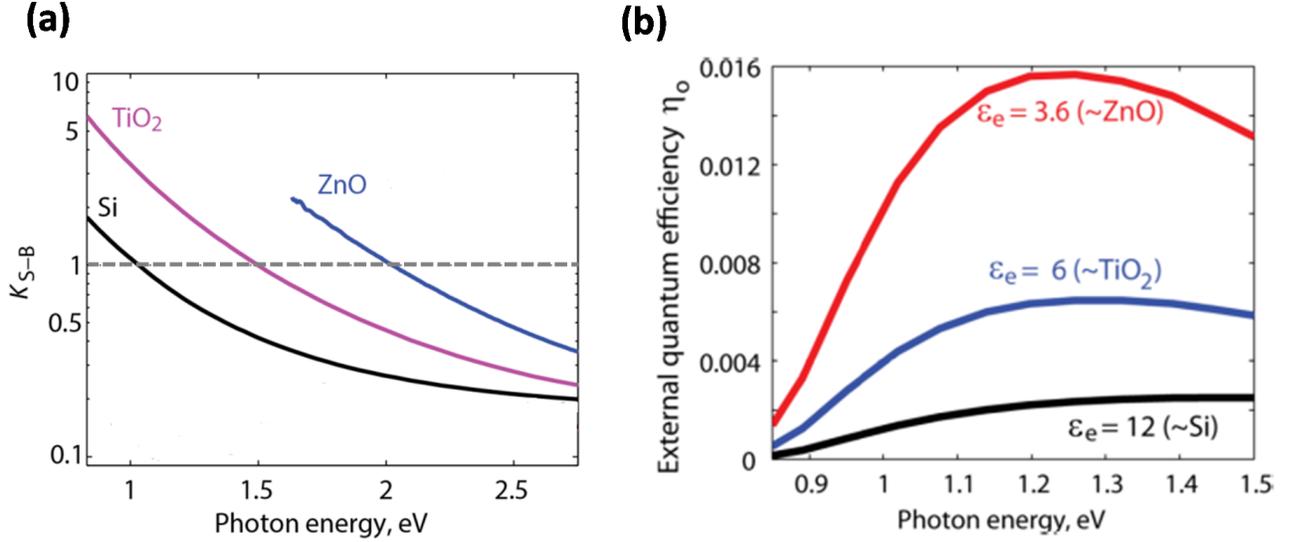


FIGURE 4.13 – (a) Dépendances spectrales du rapport $K_{S-B} = \frac{\sigma^{surf}}{\sigma^{volu}}$ pour une nanosphère de 25 nm immergée dans différents milieux ($\epsilon(Si) = 12$, $\epsilon(TiO_2) = 6$, $\epsilon(ZnO) = 3.6$). (b) Dépendances spectrales du rendement quantique externe du mécanisme de surface η_o pour différents milieux environnants. Extraite de [58]

Cependant, les processus de photoémission de volume et de surface dépendent également de la forme de la particule, de la rugosité en surface et de la cristallinité du métal (modification locale du travail de sortie). Par conséquent, d'autres expériences seront nécessaires pour déterminer plus exactement le mécanisme de photoémission en PEEM.

Conclusions

Nous avons exposé au cours de ce chapitre les mécanismes d'imagerie LEEM et PEEM ainsi que le dispositif expérimental utilisé. Nous avons également abordé la question de la nature du signal PEEM ainsi que le processus d'émission des électrons impliqué en PEEM. D'après nos résultats, le signal PEEM correspond au processus d'absorption en régime non linéaire des particules, et le mécanisme d'émission pourrait être un mécanisme de photoémission de surface du gaz d'électrons chauds, néanmoins pour ce dernier, une validation expérimentale plus poussée serait nécessaire.

Conclusions

Nous avons, à partir de cette première partie, déterminé les paramètres influençant la distribution des points chauds dans un nano-objet métallique. Ces degrés de liberté sont : la géométrie de la particule ainsi que l'énergie et la configuration de l'onde lumineuse excitatrice. Ces paramètres sont exploités dans ce qui suit pour la manipulation du champ proche à l'échelle nanométrique. D'autre part, après avoir comparé les différentes méthodes de simulation numérique pour la nanophotonique, nous avons choisi la méthode BEM pour modéliser les distributions de champ dans nos nanostructures. Nous avons également déterminé la nature du signal PEEM. En effet, ce dernier correspond à l'absorption des nano-objets et non pas à la diffusion. Concernant, le mécanisme d'émission PEEM, l'émission par effet de champ ainsi que l'émission thermoionique ont été écartées. Les expériences menées portent à croire que le mécanisme de génération d'électrons mis en jeu est un processus de photoémission de surface, cependant, une validation expérimentale plus poussée est requise.

Les plasmons de surface engendrent de forts champs spatialement confinés au niveau de structures de taille nanométrique. Dans ce travail de thèse, nous avons mis en œuvre ces propriétés des plasmons de surface afin de miniaturiser la lumière et de la manipuler à l'échelle nanométrique.

Deuxième partie

Manipulation de la lumière à l'échelle nanométrique par plasmons de surface localisés

L'excitation de **plasmons de surface localisés** génère de forts champs électromagnétiques localisés en des points spécifiques de la nanoparticule support, appelés **points chauds**. La distribution spatiale de ces points de confinement du champ ainsi que leurs longueurs d'onde d'excitation dépendent des paramètres intrinsèques de la nanoparticule, tels que sa forme ou sa taille, du milieu diélectrique environnant, et des caractéristiques de la lumière excitatrice. Toute variation de l'un ou l'autre de ces paramètres s'accompagne d'une modification de la distribution du champ proche via l'excitation de modes plasmons spécifiques dans la nanoparticule. Dans le cadre de ce travail, cette propriété des plasmons de surface localisés est mise en œuvre afin d'adresser sélectivement différents points chauds au niveau de structures métalliques de dimensions sub-longueur d'onde, et ainsi manipuler la lumière à l'échelle nanométrique. Pour ce faire, trois voies sont proposées :

- **Manipulation de la lumière via la géométrie des particules** : La distribution de points chauds à RPSL diffère d'une forme de particule à une autre. Il est également possible d'exciter sélectivement différents points de confinement du champ au sein d'un même objet par action de la polarisation de l'onde lumineuse incidente (Excitation de différents modes propres). Dans ce travail, nous avons mis en évidence cette possibilité de manipulation de la lumière au niveau nanométrique dans le cas de particules de géométries variées : triangles, hexagones, cubes, nœuds papillons positifs, nœuds papillons négatifs, disques et sphères (chapitres 6, 7 et 8).
- **Manipulation de la lumière via la géométrie de l'onde excitatrice** : Un changement dans la configuration du champ électrique incident entraîne une modification de distribution du champ proche optique au niveau d'un nano-objet. Dans le cadre de cette étude, les réponses plasmoniques de disques d'or excités par un champ électrique non-linéaire, et celles de triangles et d'hexagones en polarisation circulaire sont présentées à titre d'exemples (chapitre 9).
- **Manipulation de la lumière via la longueur d'onde de la lumière excitatrice** : La modification de la taille d'une particule ou bien de l'espacement entre elles modifie la position de la longueur d'onde de RPSL. Cette caractéristique des plasmons de surface

localisés permet d'adresser différents points chauds par action de la longueur d'onde. Nous avons démontré cette possibilité de manipulation de la lumière à petite échelle dans le cas de monomères (sphères et cubes de différentes tailles), dimères (nœuds papillons avec divers paramètres géométriques) et de n-mères (chaîne d'ellipses de tailles croissantes) (chapitre 10).

En complément de l'investigation expérimentale, une méthode théorique de description du champ proche optique, basée sur la **théorie des groupes**, est proposée afin de prédire le comportement plasmonique de nanoparticules à 2D ou 3D, de symétrie finie ou non, seules ou en dimères (chapitre 5). Une validation de cette technique est réalisée par comparaison entre prédictions théoriques et résultats obtenus en PEEM et simulations BEM.

Description des propriétés plasmoniques d'une particule par la théorie des groupes

Sommaire

5.1	Groupe ponctuel de symétrie d'une particule	67
5.1.1	Opérations et éléments de symétrie	67
5.1.2	Groupes ponctuels de symétrie	67
5.2	Représentation irréductible d'un mode plasmon et du champ électrique exciteur	69
5.2.1	Représentations irréductibles (RI) et tables de caractères	69
5.2.2	RI d'un mode plasmon	71
5.2.3	RI du champ électrique exciteur	72
5.3	Détermination des modes optiquement actifs	73
5.4	Détermination de la distribution de charges d'un mode plasmon . .	74
5.4.1	Cas de monomères de symétrie finie	77
5.4.2	Cas de dimères de symétrie finie	77
5.4.3	Cas de monomères de symétrie infinie	77

L'ingénierie du champ proche optique de nano-objets peut être conduite quantitativement par simulation numérique au moyen de méthodes telles que la FDTD (Finite Difference Time Domain) ou bien la DDA (Discrete Dipole Approximation). Ces méthodes sont toutefois lourdes d'implémentation et requièrent des ressources informatiques conséquentes. Dans le cadre de ce travail de recherche, nous avons développé une méthode analytique de description du champ proche optique basée sur la **théorie des groupes**.

La théorie des groupes est une approche mathématique utilisée en chimie pour la prédiction et l'analyse de diverses propriétés physico-chimiques de la matière et de son comportement réactif en exploitant les symétries des molécules. Elle permet par exemple de simplifier l'écriture de l'hamiltonien d'une molécule, d'analyser ses vibrations ou bien de construire ses orbitales moléculaires. Néanmoins pour ce faire, il est nécessaire de construire un ensemble orthonormé de fonctions appelées **combinaisons linéaires de symétrie adaptée CLSA** (*symmetry adapted linear combinations SALC*) qui vont former des bases pour les représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule. Ces CLSA sont généralement des combinaisons linéaires des orbitales atomiques ou des coordonnées intrinsèques de la molécule [59].

Dans ce travail de thèse, nous avons suivi ce raisonnement afin de prédire et d'interpréter le comportement plasmonique d'une particule à partir de sa symétrie et celle du champ électrique exciteur. La détermination des CLSA d'une particule sous excitation donne une image directe de la distribution de charges d'un mode plasmon. Par ailleurs, il est également possible de déterminer les modes plasmons optiquement actifs pour un champ électrique exciteur, de symétrie donnée, en ayant recours à la règle de sélection vectorielle développée par *W. Zhang et al* [60].

La théorie des groupes offre l'avantage d'être une méthode rapide et applicable à toute forme de particules, qu'elles soient de symétrie finie ou non, à 2D ou 3D, seules ou groupées en dimères. Les différentes étapes de cette procédure théorique sont résumées ci-dessous :

1. Identification de la symétrie de la particule,
2. Détermination de la représentation irréductible du mode plasmon et du champ électrique exciteur,
3. Détermination des modes plasmons optiquement actifs via la règle de sélection vectorielle de *W. Zhang et al*,
4. Définition de la base initiale représentant les charges en attachant à des points spécifiques de l'objet (sommets, arêtes, ...) des orbitales atomiques de type *s* imitant des charges électriques,
5. Détermination des CLSA qui sont exprimées sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques *s*. Les CLSA obtenues reflètent directement la distribution spatiale des charges à résonance plasmon (par analogie aux orbitales moléculaires qui sont décrites comme un développement linéaire sur la base des orbitales atomiques des atomes constitutifs de la molécule).

Dans ce chapitre, ces différentes étapes de description de la réponse plasmonique de nano-objets par théorie des groupes sont décrites de manière plus détaillée. Afin de faciliter la com-

préhension de la méthode, des rappels sur la théorie des groupes ainsi que des exemples seront donnés au fur à mesure.

5.1 Groupe ponctuel de symétrie d'une particule

La première étape de cette méthode théorique consiste à identifier les éléments de symétrie de la particule et définir son groupe ponctuel de symétrie.

5.1.1 Opérations et éléments de symétrie

Une **opération de symétrie (OS)** est une transformation géométrique qui laisse un objet identique à lui-même après son application. Chaque opération de symétrie possède un **élément de symétrie**. Un élément de symétrie est une entité géométrique telle qu'une droite, un plan, un point, par rapport à laquelle peut s'effectuer une ou plusieurs opérations de symétrie [61, 62, 63].

Les différentes OS sont :

- E : Opération d'identité,
- C_n : Rotation d'un angle de $\frac{2\pi}{n}$ autour d'un axe (n nombre entier),
- σ : Réflexion par rapport un plan,
 - σ_h : Plan de symétrie perpendiculaire à l'axe principal de symétrie¹,
 - σ_v : Plan de symétrie contenant l'axe principal de symétrie,
 - σ_d : Plan de symétrie contenant l'axe principal de symétrie et aussi bissecteur entre deux axes de symétrie C_2 perpendiculaires à l'axe principal de symétrie,
- i : Opération d'inversion par un centre d'inversion,
- S_n : Rotation impropre : Rotation d'un angle de $\frac{2\pi}{n}$ suivi d'une réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe de rotation.

5.1.2 Groupes ponctuels de symétrie

Deux objets appartiennent au même groupe ponctuel de symétrie s'ils possèdent une liste identique d'éléments de symétrie. Il existe deux systèmes de notation pour ces groupes : le système *Schoenflies* [64] pour le cas d'objets individuels (exemple : molécules individuelles) et le système *Hermann-Mauguin* [64] pour les réseaux (exemple : cristaux). Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes limités au cas de particules individuelles ou de dimères, ainsi nous avons adopté la notation de *Schoenflies*. Les différents groupes de symétrie sont listés dans le tableau 5.1. Un organigramme de détermination permet de trouver aisément le groupe de symétrie d'un objet donné (Figure 5.1).

1. Axe principal : Axe de rotation avec la plus grande valeur de n.

5. DESCRIPTION DES PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES D'UNE PARTICULE PAR LA THÉORIE DES GROUPES

Groupe de symétrie	Éléments de symétrie contenus dans le groupe
C_1	E
C_i	E, i
C_s	E, 1σ
C_n	E, $1C_n$
C_{nv}	E, $1C_n$, $n\sigma_v$
C_{nh}	E, $1C_n$, $1\sigma_h$
D_n	E, $1C_n$, nC_2
D_{nh}	E, $1C_n$, nC_2 , $1\sigma_h$
D_{nd}	E, $1C_n$, nC_2 , $n\sigma_d$
S_n	E, $1S_n$
T_d	Tous les éléments de symétrie d'un tétraèdre régulier.
T	Comme T_d mais sans miroirs.
T_h	Comme T avec en plus un centre d'inversion.
O_h	Tous les éléments de symétrie d'un octaèdre régulier.
O	Comme O_h mais sans les plans de réflexions.
I	Icosaèdre : indique plusieurs axes de rotation d'ordre 5.
I_h	Comme I mais avec des plans de symétries parallèles aux axes d'ordre 5.
K_h	Symétrie sphérique.

TABLE 5.1 – Groupes ponctuels de symétrie en notation de *Schoenflies* [63]

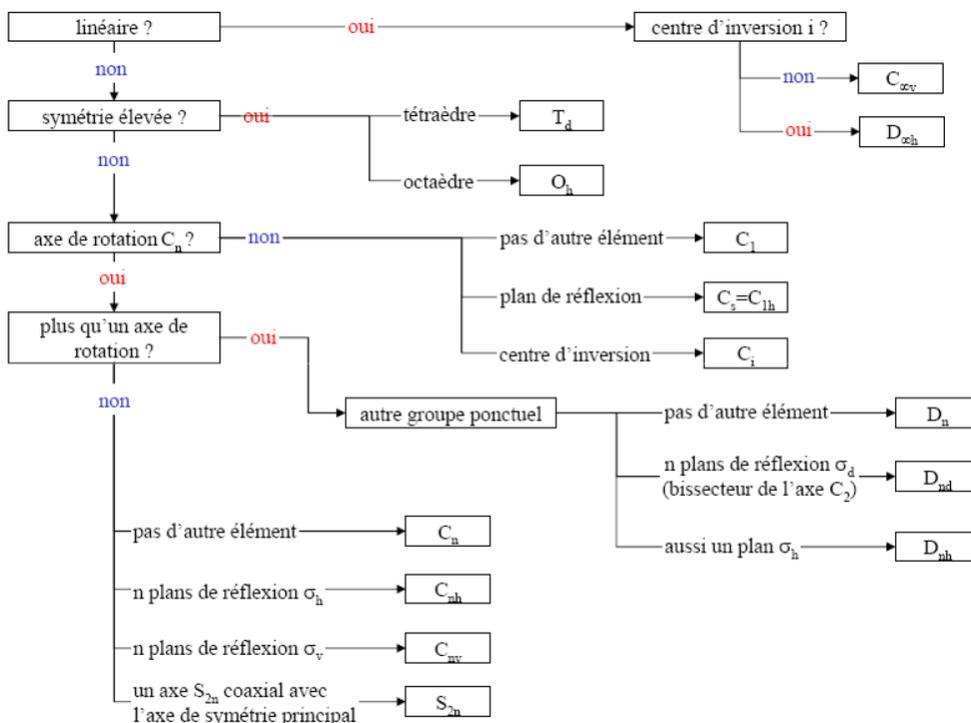


FIGURE 5.1 – Organigramme de détermination du groupe ponctuel de symétrie [63]

Exemple : Particule triangulaire (triangle équilatéral)

Prenons comme exemple le cas d'une particule triangulaire d'épaisseur négligeable (2D). La particule possède un axe de rotation d'ordre 3 C_3 perpendiculaire au plan du triangle (axe principal de symétrie), trois axes d'ordre 2 C_2 perpendiculaires à C_3 , trois plans de symétrie verticaux σ_v et un plan de symétrie horizontal σ_h (Figure 5.2). D'après l'organigramme de la figure 5.1, le groupe de symétrie correspondant est D_{3h} .

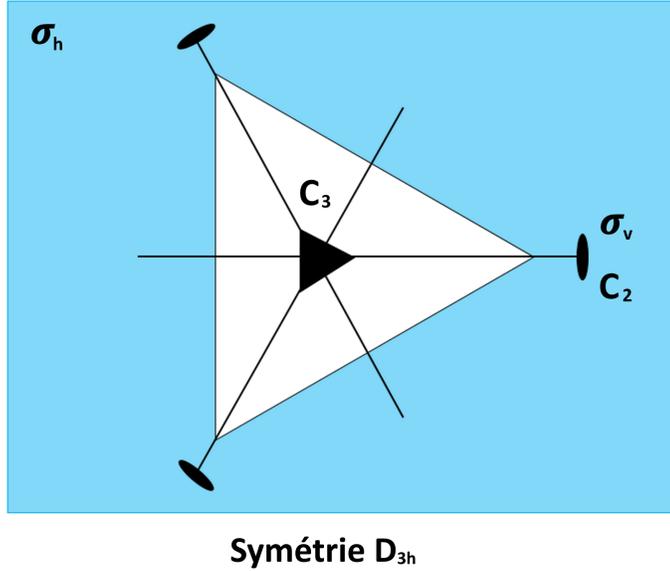


FIGURE 5.2 – Éléments de symétrie d'un triangle équilatéral

5.2 Représentation irréductible d'un mode plasmon et du champ électrique exciteur

Après avoir identifié le groupe ponctuel de symétrie de la particule, la seconde étape est de déterminer les représentations irréductibles décrivant les modes plasmons ainsi que le champ électrique externe.

5.2.1 Représentations irréductibles (RI) et tables de caractères

Une représentation d'un groupe ponctuel G est un ensemble $M = M_1, M_2, \dots, M_p$ de matrices carrées ($N \times N$) non singulières². Chaque matrice $M_i \in M$ correspond à une opération de symétrie $g_i \in G$ de telle sorte que $g_i g_j = g_k$ avec $g_i, g_j, g_k \in G$, implique nécessairement que $M_i M_j = M_k$ et que $M_i, M_j, M_k \in M$.

2. Matrice admettant une matrice inverse.

5. DESCRIPTION DES PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES D'UNE PARTICULE PAR LA THÉORIE DES GROUPEs

Il est possible à partir d'une matrice carrée non singulière W de dimension N de construire une autre représentation M' du groupe G par une opération de similitude : $W^{-1}.M_i.W$ avec $M_i \in M$. Les deux représentations M et M' du groupe ponctuel G sont dites équivalentes car elles sont obtenues par la même transformation de similitude. Par conséquent, il est possible de trouver une matrice W qui rend les matrices de l'ensemble M bloc-diagonales :

$$M_i = \begin{bmatrix} M_i^1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & M_i^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & M_i^r \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

où les éléments M_i^j sont des sous-matrices carrées et tous les autres éléments de la matrice M_i , en dehors des sous-matrices M_i^j , sont nuls. Par définition, la matrice M_i est la **somme directe** des sous-matrices M_i^j :

$$M_i = M_i^1 \oplus M_i^2 \oplus \dots \oplus M_i^j \oplus \dots \oplus M_i^r \quad (5.2)$$

La nouvelle représentation est ainsi dite **réductible**. Une représentation qui ne peut pas être ramenée à une forme blocs diagonaux par une opération de similitude est une **représentation irréductible (RI)** [63].

La nomenclature d'une RI caractérise sa dimension et, souvent, une propriété de symétrie par rapport à un élément de symétrie particulier. Les principales règles de nomenclature sont les suivantes [61, 63] :

- Représentation 1D : **A** ou **B** selon qu'elle soit symétrique ou antisymétrique suivant la rotation autour de l'axe principal.
- Représentation 2D : **E**.
- Représentation 3D : **T**.

A ces représentations les indices suivants peuvent être ajoutés :

- Les indices **g** et **u** (de l'allemand **gerade** et **ungerade**), dans les groupes contenant un centre d'inversion, indiquent si la RI est symétrique ou antisymétrique lorsque l'on applique l'inversion.
- Les indices ' et " pour signifier si la RI est symétrique ou antisymétrique par rapport à la réflexion via un miroir horizontal.
- Les indices **1** et **2** pour dire si la RI est symétrique ou antisymétrique lors d'une rotation C_2 perpendiculaire à l'axe de rotation principal, ou à une réflexion dans un miroir vertical s'il n'y a pas d'axe C_2 .

Les RI d'un groupe ponctuel de symétrie forment un ensemble orthonormé. Le comportement de ces RI lors des opérations de symétrie du groupe peut être synthétisé dans un tableau appelé **table de caractères**. Le tableau 5.2 est un exemple de table de caractères. Nous avons choisi le groupe D_{3h} pour faire suite à l'exemple sur les particules triangulaires (Figure 5.2).

- La ligne supérieure de la table correspond aux classes³ des opérations de symétrie du groupe. Les nombres devant chaque opération indiquent le nombre de membres de chaque classe. Exemple : le $2C_3$ dans la table 5.2 signifie que cette classe comporte deux axes de

3. L'ensemble de tous les éléments du groupe conjugués mutuellement forme une classe.

5. DESCRIPTION DES PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES D'UNE PARTICULE PAR LA THÉORIE DES GROUPES

	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Linéaire et rotations	Quadratique
A'_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

TABLE 5.2 – Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie D_{3h} [65]

rotation C_3 , l'axe C'_3 (rotation d'un angle de $\frac{1.2\pi}{3}$) et l'axe C''_3 (rotation d'un angle de $\frac{2.2\pi}{3}$)

- Dans la colonne de gauche, on indique les noms des RI et dans la ligne correspondante, les caractères⁴ des RI pour chaque opération de symétrie.
- Le caractère de l'opération d'identité E d'une RI indique le nombre de fonctions servant de base à la RI (la dimension de la RI).
- Les deux colonnes de droite indiquent des fonctions qui se transforment comme les RI. Il y a les axes cartésiens (x, y, z) , les produits cartésiens $(z^2, x^2 - y^2, xy, xz, yz)$ et les rotations suivant les trois axes (R_x, R_y, R_z) .

5.2.2 RI d'un mode plasmon

Pour déterminer la RI d'un mode plasmon, il est nécessaire de trouver une fonction mathématique décrivant ce mode, puis de chercher à l'aide de la table de caractères la RI correspondante. Pour cela, nous allons avoir recours aux orbitales atomiques (OA). Les fonctions mathématiques décrivant les OA sont connues, et les RI correspondantes peuvent alors être facilement déduites des tables de caractères. Les OA sont constituées de plusieurs lobes de signe positif ou négatif. Le nombre de lobes dépend du type d'OA, exemple l'orbital $2p$ contient deux lobes de signes opposés, la $3d$ deux lobes positifs et deux lobes négatifs, . . . Par conséquent, des phénomènes physiques à caractère dipolaire, quadripolaire, . . . auront les mêmes symétries que des OA. Un plasmon correspond à une accumulation de charges en des zones spécifiques de la particule, ainsi la symétrie de la distribution de charges obtenue est analogue à celle d'une OA, et la RI correspondante est obtenue de la même manière que dans le cas d'une OA. Les méthodes de détermination des RI des modes plasmons dipolaire et quadripolaire sont développées dans ce qui suit. Le même raisonnement peut être suivi pour le cas de modes plasmoniques d'ordres supérieurs.

Mode dipolaire

Lors de l'excitation d'un mode plasmon dipolaire, il y a accumulation de charges électriques de signes opposés à la surface de la nanoparticule, en d'autres termes, il y a formation d'un lobe chargé positivement et d'un autre chargé négativement (Figure 5.3 - a). Cette distribution de

4. Trace des matrices représentatives de la représentation.

5. DESCRIPTION DES PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES D'UNE PARTICULE PAR LA THÉORIE DES GROUPEs

charges présente donc la même symétrie qu'une OA de type $2p$ (Figure 5.3 - b). Les OA $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ sont des produits de x , y ou z par une fonction de symétrie sphérique [61]. Par conséquent, ces orbitales se transforment comme les vecteurs de base x , y et z . Ainsi, pour trouver la RI d'un mode plasmon dipolaire, il suffit de regarder dans la table de caractères la RI correspondant aux vecteurs de base x , y et z .

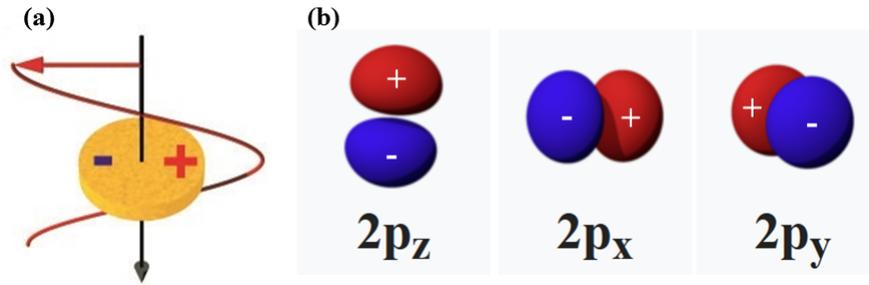


FIGURE 5.3 – Analogie entre un mode plasmon dipolaire (a) et une OA $2p$ (b)

Mode quadripolaire

Dans le cas d'un mode plasmon quadripolaire, on retrouve quatre zones d'accumulation de charges : deux zones positives et deux zones négatives. La symétrie de cette distribution de charges est similaire à celle d'une OA $3d$ (Figure 5.4). A nouveau, ces OA sont des produits des produits cartésiens z^2 , $x^2 - y^2$, xy , xz , yz par une fonction de symétrie sphérique [61]. De ce fait, la RI d'un mode plasmon quadripolaire est celle correspondant aux produits cartésiens z^2 , $x^2 - y^2$, xy , xz ou yz .

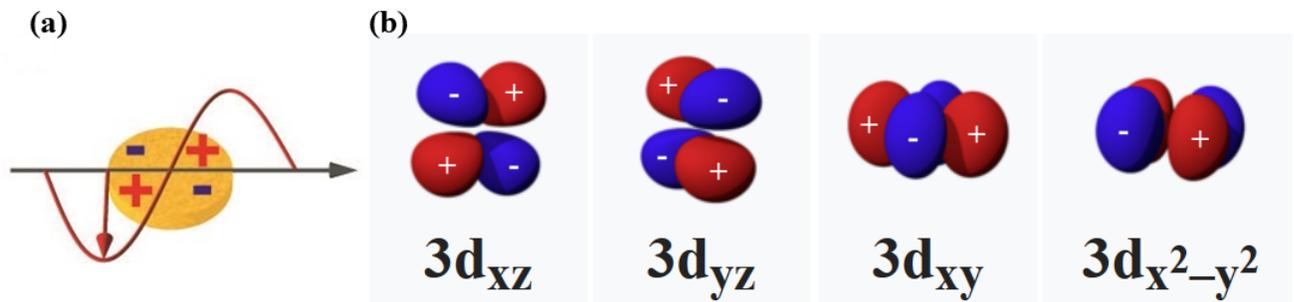


FIGURE 5.4 – Analogie entre un mode plasmon quadripolaire (a) et une OA $3d$ (b)

5.2.3 RI du champ électrique excitateur

Suivant le cas considéré, le vecteur champ électrique incident peut être décrit en fonction des coordonnées cartésiennes (x, y, z) (excitation en polarisation rectiligne) ou bien des produits

5. DESCRIPTION DES PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES D'UNE PARTICULE PAR LA THÉORIE DES GROUPES

cartésiens $(x^2 + y^2, z^2, x^2 - y^2, xy, xz, yz)$ (excitation en polarisation circulaire ou autre). La RI correspondante est déterminée à partir de la table de caractères.

Exemple : Particule triangulaire (excitation sous polarisation rectiligne)

Prenons comme exemple le cas d'un mode plasmon dipolaire supporté par une nanoparticule de forme triangulaire. Comme nous l'avons vu précédemment, la symétrie de l'objet est D_{3h} . Le mode dipolaire dans le plan de la particule ainsi que le champ excitateur ont la même symétrie que les vecteurs de base x et y .⁵ Ainsi, d'après la table de caractères du groupe D_{3h} (Tableau 5.3), la RI correspondant au mode plasmon dipolaire de l'objet et au champ incident est E' .

	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Linéaire et rotations	Quadratique
A'_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

TABLE 5.3 – RI du champ électrique excitateur et du mode plasmon dipolaire dans une nanoparticule triangulaire 2D.

5.3 Détermination des modes optiquement actifs

Les modes plasmons susceptibles d'être excités par un champ électrique de symétrie donnée sont appelés **modes optiquement actifs**. En effet, un champ électrique de symétrie particulière ne peut pas exciter n'importe quel mode plasmon, il est nécessaire que les RI du mode plasmon et du champ électrique obéissent à la règle de sélection vectorielle développée par Zhang et al [60]. Zhang et al ont adapté la règle de sélection établie pour un champ scalaire (fonction d'onde) au cas d'un champ vectoriel. Cette règle de sélection vectorielle stipule que si la $i^{\text{ème}}$ composante ($i = x, y, z$) du champ électrique \vec{E}_n d'un mode plasmon indexé n , respectivement, d'un champ externe \vec{E}_{ext} , se transforme comme une RI $\Gamma_{n,i}$, respectivement $\Gamma_{ext,i}$, l'intensité du mode plasmon n $\langle E_n | E_{ext} \rangle$ est nulle à moins que le produit $\Gamma_{n,i} \otimes \Gamma_{ext,i}$ se transforme comme une RI totalement symétrique A . Les tables des produits des RI pouvant être complexes, elles ne seront pas données dans cette thèse mais elles sont disponibles sur les sites internet www.webqc.org et [gernot - katzers - spice - pages.com](http://gernot-katzers-spice-pages.com).

Exemple : Particule triangulaire (excitation sous polarisation rectiligne)

Le mode dipolaire ainsi que le champ électrique externe se transforment comme la RI E' . Les produits de leurs RI sont donnés ci-dessous (voir également la table des produits 5.4).

5. On a pris l'exemple d'une particule à 2D donc la composante suivant l'axe de z n'a pas été prise en compte.

$$\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,x} = E' \otimes E' = A'_1 + A'_2 + E' \text{ (Optiquement actif)} \quad (5.3)$$

$$\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,y} = E' \otimes E' = A'_1 + A'_2 + E' \text{ (Optiquement actif)} \quad (5.4)$$

	A'_1	A'_2	E'	A''_1	A''_2	E''
A'_1	A'_1	A'_2	E'	A''_1	A''_2	E''
A'_2	A'_2	A'_1	E'	A''_2	A''_1	E''
E'	E'	E'	$A'_1 + A'_2 + E'$	E''	E''	$A''_1 + A''_2 + E''$
A''_1	A''_1	A''_2	E''	A'_1	A'_2	E'
A''_2	A''_2	A''_1	E''	A'_2	A'_1	E'
E''	E''	E''	$A''_1 + A''_2 + E''$	E'	E'	$A'_1 + A'_2 + E'$

TABLE 5.4 – Table de produits du groupe ponctuel de symétrie D_{3h} [65]

Le produit $\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,(x,y)}$ se transforme comme une RI totalement symétrique A (A'_1), ainsi on peut exciter un mode dipolaire de symétrie E' dans le plan (x, y) avec un champ électrique contenu dans le même plan.

5.4 Détermination de la distribution de charges d'un mode plasmon

La dernière étape de la méthode théorie des groupes consiste à déterminer la distribution de charges d'un mode plasmon n .

En chimie, une orbitale moléculaire (OM) est une fonction d'onde qui décrit de façon approchée un électron dans une molécule. Ces OM constituent des bases pour les RI du groupe ponctuel de symétrie de la molécule. Chaque OM peut être exprimée comme une combinaison linéaire des OA des atomes de la molécule, c'est la méthode **LCAO** *Linear Combination of Atomic Orbitals*. Ce développement n'est pas quelconque, il est bâti sur des combinaisons particulières d'OA qui sont les combinaisons linéaires de symétrie adaptée CLSA. Ces CLSA sont déterminées en appliquant **l'opérateur de projection de Van Vleck** sur chacune des OA de base [59]. Cet opérateur est défini pour une RI i comme suit :

$$P_i(b_k) = N \sum_{OS} \chi_i(OS) \times OS(b_k) \quad (5.5)$$

Dans cette expression, N est un coefficient de normalisation, $OS(b_k)$ est l'image de l'élément b_k (dans notre cas les OA) par l'opération de symétrie OS et $\chi_i(OS)$ le caractère de cette opération dans la RI i .

La détermination de la distribution de charges d'un mode plasmon n est obtenue par analogie à la détermination des OM. En effet, une résonance plasmon correspond à l'accumulation de charges à la surface d'une particule à des points angulaires spécifiques de l'objet : coins, arêtes

5. DESCRIPTION DES PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES D'UNE PARTICULE PAR LA THÉORIE DES GROUPES

ou faces. Positives ou négatives, ces charges induites peuvent être décrites par des OA virtuelles de type s attachées à des sites spécifiques à la surface de la nanoparticule, ce qui est analogue aux OA des atomes d'une molécule. Comme pour les OM, la distribution de charges du plamon est décrite sous forme d'une combinaison linéaire des OA s (les CLSA), et forment une base orthonormée pour la RI du mode plasmon n . Ces CLSA sont déterminées à l'aide de l'opérateur de projection.

Exemple : Particule triangulaire

Reprenons le cas de la particule triangulaire. La RI du mode dipolaire de l'objet est E' . L'opérateur de projection s'écrit comme suit (table de caractères D_{3h} 5.2) :

$$P_{E'} = 2E - C_3^1 - C_3^2 + 2\sigma_h - S_3^1 - S_3^2 \quad (5.6)$$

Dans le cas du mode dipolaire, les charges ont tendance à s'accumuler aux sommets de l'objet [66, 67], ainsi trois OA s sont attachées aux sommets du triangle. Pour trouver la distribution de charges à résonance plasmon, une des OA s (dans notre exemple OA s_1)⁶ est projetée sur la RI E' en utilisant l'opérateur de projection 5.6.

$$P_{E'}(s_1) = 2E(s_1) - C_3^1(s_1) - C_3^2(s_1) + 2\sigma_h(s_1) - S_3^1(s_1) - S_3^2(s_1) \quad (5.7)$$

$$P_{E'}(s_1) = 2s_1 - s_2 - s_3 + 2s_1 - s_2 - s_3 = 4s_1 - 2s_2 - 2s_3 \quad (5.8)$$

Les opérations de symétrie E et σ_h de l'opérateur 5.6 laissent l'OA s_1 invariante, les opérations C_3^1 et S_3^1 transforment s_1 en s_2 , et pour finir, s_1 est transformée en s_3 par l'action des opérations de symétrie C_3^2 et S_3^2 (voir figure 5.5).

Le résultat 5.8 donne une des CLSA constituant la base de la RI E' . Elle indique que la charge localisée à la position de s_1 est de signe opposé à celle en positions s_2 et s_3 , et que la quantité de charges accumulées en s_1 est double de celles en s_2 et s_3 (neutralité des charges). E' est de dimension 2, donc il existe un deuxième état dipolaire perpendiculaire au premier mode propre. Ce deuxième état peut être directement obtenu par orthogonalisation, il correspond à une charge nulle en s_1 et une accumulation de charges de signe opposé et de même quantité sur les positions s_2 et s_3 (Figure 5.6).

6. Les trois OA s sont équivalentes, donc le calcul est conduit uniquement sur l'une d'elles (l'OA s_1).

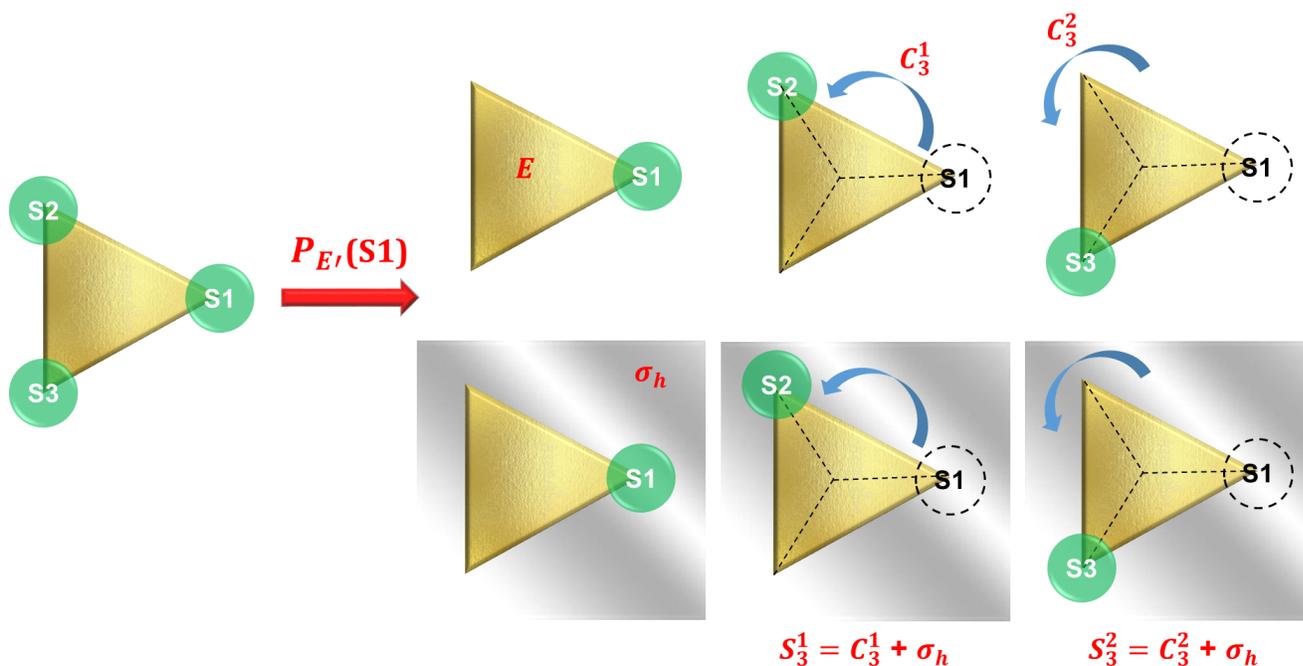


FIGURE 5.5 – Action de l'opérateur de projection $P_{E'}$ sur s_1

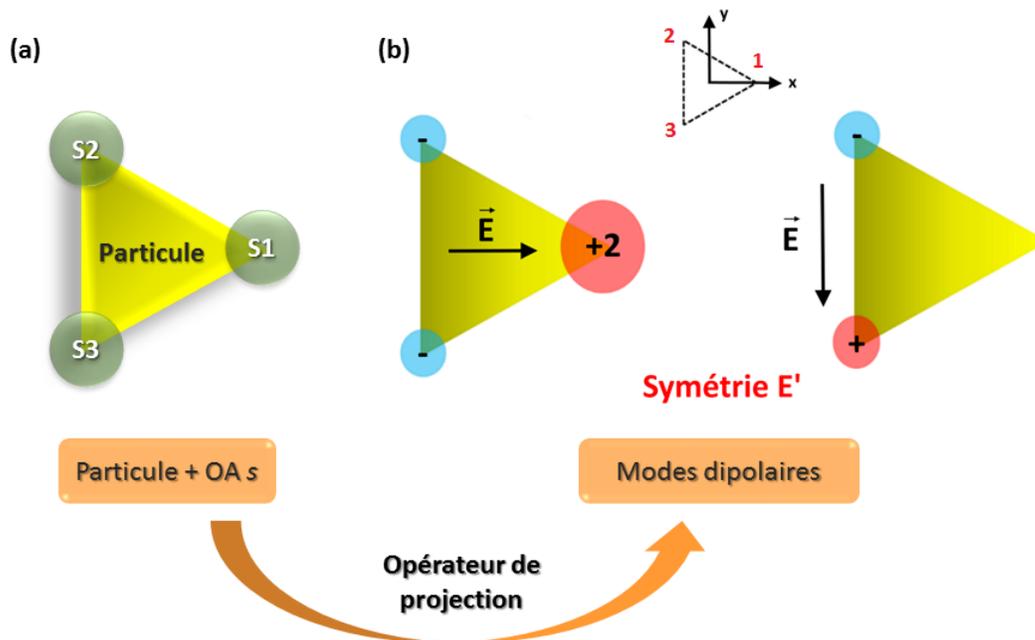


FIGURE 5.6 – Mode dipolaire d'une particule triangulaire de symétrie D_{3h} : (a) Position des OA s avant calcul, (b) distribution de charges du mode dipolaire obtenue en théorie des groupes (états propres de la résonance, base de la RI E').

5. DESCRIPTION DES PROPRIÉTÉS PLASMONIQUES D'UNE PARTICULE PAR LA THÉORIE DES GROUPES

Le principe de détermination de la distribution de charges à résonance plasmon est le même quel que soit le type de particule étudiée. La seule différence réside dans le choix des positions initiales des OA s avant l'application de l'opérateur de projection (base initiale). Les différents cas sont listés ci-dessous :

5.4.1 Cas de monomères de symétrie finie

Nous entendons par "particules de symétrie finie" des objets avec un nombre fini d'éléments de symétrie par exemple : triangle, cube, pentagone. . . . Lors de l'excitation d'un mode plasmon dans ce type de nanoparticule, les charges électriques ont tendance à s'accumuler en des points anguleux spécifiques tels que les coins ou les arêtes [66, 68]. Pour rendre compte de la distribution de charges, nous attachons des OA s à ces points. Exemple, comme vu pour le cas d'un mode dipolaire dans une particule triangulaire, les OA s représentant les charges sont placées aux sommets de la nanoparticule.

Suivant la dimension de la RI du mode plasmon considéré, les vecteurs de base complémentaires sont déterminés par orthogonalisation (états deux à deux perpendiculaires).

5.4.2 Cas de dimères de symétrie finie

Dans le cas de dimères, la détermination de la distribution de charges s'effectue en deux étapes :

1. On détermine la distribution de charges du monomère constituant le dimère en suivant la méthode exposée dans la section 5.4.1. La distribution de charges obtenue est exprimée sous forme d'une CLSA des OA de type s . Exemple, dans le cas d'un nœud papillon, on détermine d'abord la distribution de charges du triangle individuel,
2. Cette combinaison linéaire d'OA s est ensuite projetée sur la RI correspondant au mode plasmon du dimère, donnant ainsi la réponse plasmonique de ce dernier.

5.4.3 Cas de monomères de symétrie infinie

Une particule de symétrie infinie est un objet dont le nombre d'éléments de symétrie est infini, tel qu'une sphère, un cylindre ou un disque. Le problème de ce genre de particules est double :

1. Il n'y a pas de points anguleux spécifiques où on pourrait placer les OA s (problème dans le choix de la base initiale).
2. Difficulté de calculer l'opérateur de projection : on se retrouve avec une somme infinie de termes.

Une solution au problème a été trouvée en collaboration avec le **Pr. Paul Walton** et son doctorant **Alessandro Paradisi** du département de chimie de l'université de York (Royaume-Uni). Le problème des particules de symétrie infinie peut être résolu dans un groupe de symétrie imitant un groupe infini. La particule est maillée de telle sorte à avoir un nombre élevé et fini d'éléments de symétrie facilitant de ce fait le calcul de l'opérateur de projection. Les OA s quant

à elles sont positionnées aux points obtenus lors du maillage. A la fin, il suffit de projeter ces OA sur la RI du mode plasmon pour obtenir la distribution de charges symétriquement adaptée.

Conclusions et perspectives

La théorie des groupes offre la possibilité de prédire et d'étudier les effets plasmoniques supportés par des particules de symétrie finie ou infinie, seules ou associées en dimères. La distribution de charges à résonance plasmon est qualitativement déterminée à partir de la symétrie des particules et du champ électrique incident en quelques minutes. Toutefois, il est nécessaire de positionner les OA s , imitant les charges électriques, en des points spécifiques de la particule (sommets, arêtes, ...) avant t'entamer le calcul. Le choix d'une base initiale est simple pour le mode dipolaire et quadripolaire mais devient plus complexe pour les modes d'ordre supérieur. Ainsi, comme perspective, nous envisageons de mailler les objets en fullerènes. En effet, un fullerène est une molécule composée d'atomes de carbone équivalents. Selon le nombre d'atomes, cette molécule peut prendre une forme géométrique conforme à celle d'une sphère, d'un ellipsoïde, d'un tube... (Figure 5.7) [69]. Les symétries de ces molécules sont connues et le nombre d'éléments de symétrie est fini. Ainsi, une particule avec une géométrie donnée peut être maillée en forme de fullerène. Les OA s sont placées à la position des atomes de carbone, et les résultats obtenus sont indépendants du choix de l'emplacement initial des OA s . Ce type d'approche pourrait être systématisé par voie informatique.

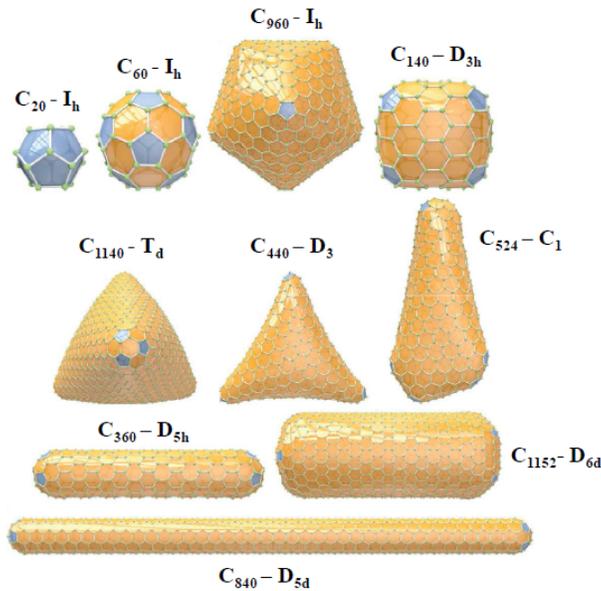


FIGURE 5.7 – Une sélection de différentes formes 3D pour les fullerènes [69]

Une validation expérimentale de notre méthode théorique par comparaison avec les cartographies du champ proche optique obtenues en PEEM et simulations BEM pour divers nano-objets est présentée dans les chapitres qui suivent.

Manipulation de la lumière via la géométrie des particules – Monomères de symétrie finie

Sommaire

6.1	Objets de symétrie finie 2D : Triangles et hexagones	80
6.1.1	Triangles D_{3h}	80
6.1.2	Hexagones D_{6h}	83
6.2	Objets de symétrie finie 3D : Cubes O_h, C_{4v} avec substrat	87

Dans les trois chapitres qui suivent, nous proposons de manipuler le champ proche optique d'un mode plasmon dipolaire par action de la polarisation et de la géométrie des particules. Dans un premier temps, nous avons tout d'abord considéré le cas d'objets de symétrie finie à 2D ou à 3D. Une particule de symétrie finie est un objet dont le nombre d'éléments de symétrie est fini. Dans ce chapitre, les réponses plasmoniques dipolaires de triangles et d'hexagones de faible épaisseur (particules à 2D) ainsi que celle de cubes (particules à 3D), pour différentes polarisations de l'onde incidente, sont étudiées en PEEM. En complément des images PEEM, la recherche de la distribution de charges due à l'excitation de modes plasmon dipolaires au sein de ces objets est conduite au moyen de la théorie des groupes. Dans tout ce qui suit, les états propres de résonance obtenus en théorie des groupes sont exprimés sous forme : $RI_{mode\ n}$ (*charges en position 1, charges en position 2, ...*), les *position 1, position 2, ...* correspondent à l'emplacement des OA s avant le début du calcul (choix de la base initiale).

6.1 Objets de symétrie finie 2D : Triangles et hexagones

Dans cette section, nous avons analysé les réponses plasmoniques dipolaires de particules d'or dont les épaisseurs sont faibles devant les dimensions de l'objet dans le plan (x, y) , de sorte que les modes plasmons dans le plan (x, y) et ceux suivant la normale z se produisent à énergies distinctes. Par conséquent, à la longueur d'onde de résonance du mode plasmon dans le plan (x, y) , l'objet étudié peut être considéré comme plat, c'est-à-dire à 2D. C'est le cas des triangles [70] et des hexagones étudiés dans ce qui suit.

6.1.1 Triangles D_{3h}

Des triangles réguliers de différentes hauteurs $\{100, 140, 200, 250\text{ et }300\text{ nm}\}$, ont été fabriqués par lithographie électronique par **Antoine Perron**¹ (Figure 6.1 - a). Les triangles sont répartis suivant une matrice (4×4) chacune d'elles contenant 16 triangles identiques. Les objets sont réalisés à partir d'un film d'or de 50 nm d'épaisseur déposé sur une fine couche (5 nm) d'oxyde de titane TiO_2 agissant comme primaire d'adhésion. Le tout repose sur un substrat en verre recouvert de 5 nm d'ITO pour assurer la conduction électrique de l'échantillon. Les spectres d'absorption PEEM réalisés sur des objets individuels montrent une résonance dipolaire aux alentours de 790 nm (résonance dans le plan de la particule) (Figure 6.1 - b).

Réponse plasmonique dipolaire de triangles en théorie des groupes

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, en ne tenant pas compte du substrat, les triangles réguliers présentent une symétrie structurelle correspondant au groupe ponctuel de symétrie D_{3h} . La RI des modes de résonance dipolaire dans le plan (x, y) est E' . L'état E' est optiquement actif lorsqu'il est excité avec une composante du champ électrique dans le plan (x, y) . La RI E' est de dimension 2 ainsi, la détermination des états propres de charge conduit à deux états dipolaires

1. Laboratoire Lumière, Nanomatériaux, Nanotechnologies (L2N), Université de Technologie de Troyes.

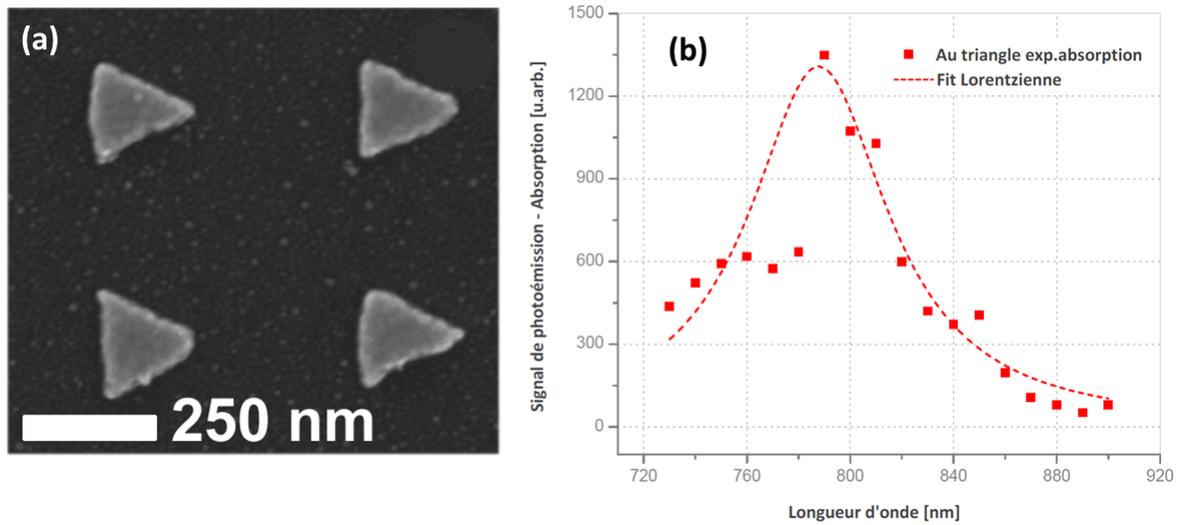


FIGURE 6.1 – (a) Image MEB de triangles réguliers en or avec une hauteur h dans le plan de 200 nm. (b) Spectre d’absorption PEEM d’un triangle individuel. Le spectre montre une résonance optique aux alentours de 790 nm correspondant au mode plasmon dipolaire dans le plan de particule.

orthogonaux : $E'(2, -1, -1)$ (Figure 6.2 - a) et $E'(0, -1, 1)$ (Figure 6.2 - b). Ces deux états dipolaires peuvent être excités sélectivement par un choix approprié de la polarisation du champ électrique incident. Les distributions de charges obtenues par simulation BEM corroborent les prédictions de la théorie des groupes (Figure 6.2 - c et d).

Dans le cas de prismes (triangles d’épaisseur non négligeable), la présence d’un substrat est prise en compte. La symétrie du système n’est plus D_{3h} mais devient C_{3v} . Les distributions de charges des modes plasmons dipolaires restent les mêmes.

Réponse plasmonique dipolaire de triangles en PEEM

La réponse plasmonique dipolaire de triangles de 200 nm de hauteur a été analysée en PEEM. Ce travail a été effectué par mes prédécesseurs **Chawki Awada** (ancien postdoctorant) et **Traian Popescu** (ancien doctorant) [70]. Les objets sont excités en incidence rasante. L’angle entre le vecteur d’onde \vec{k} et la normale au substrat est de $75^\circ \pm 2^\circ$. La projection de \vec{k} sur le plan de la particule $k_{//}$ est orientée suivant la hauteur du triangle. La longueur d’onde du faisceau laser incident est $\lambda = 800 \text{ nm}$ ce qui correspond au mode dipolaire dans le plan de la particule (Figure 6.1 - b). La direction du champ électrique exciteur est ajustée de telle sorte à avoir sa projection dans le plan (x, y) , en tenant compte des coefficients de Fresnel (détail du calcul : annexe A), parallèle ou normal à l’une des arêtes du triangle. Les cartographies PEEM obtenues pour différentes orientations du champ exciteur sont regroupées et comparées aux résultats prédits en théorie des groupes sur la figure 6.3.

6. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA GÉOMÉTRIE DES PARTICULES –
MONOMÈRES DE SYMÉTRIE FINIE

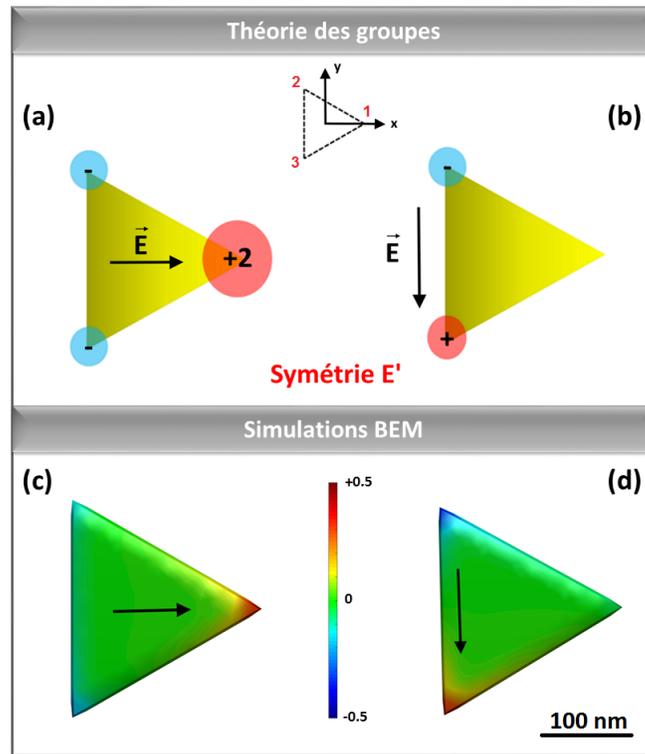


FIGURE 6.2 – Distribution de charges du mode plasmon dipolaire pour un triangle équilatéral. (a) et (b) en théorie des groupes - objet D_{3h} . (c) et (d) simulations BEM pour un triangle régulier en or de 200 nm de hauteur et 50 nm d'épaisseur. Incidence normale.

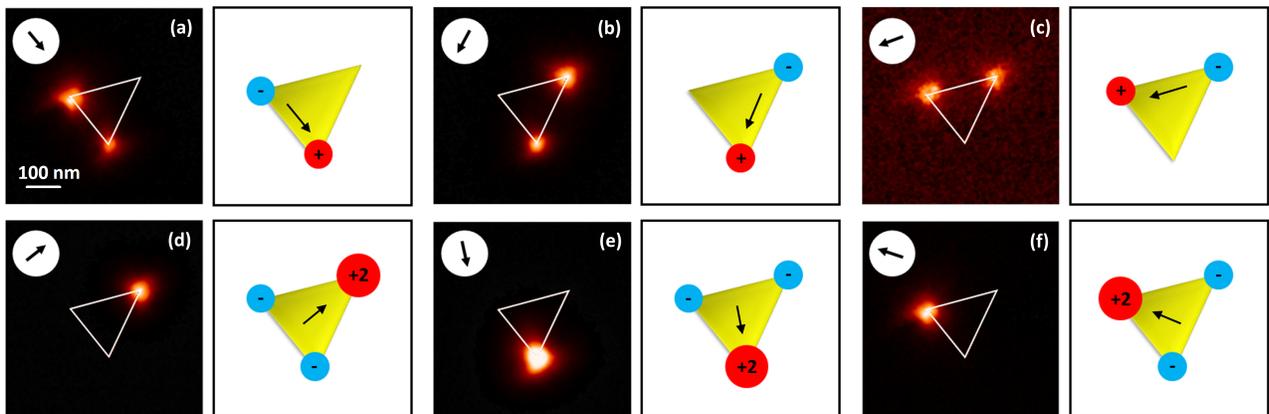


FIGURE 6.3 – Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un triangle régulier plat de 200 nm de hauteur en PEEM et théorie des groupes. Les images (a), (b) et (c) correspondent au cas d'une excitation avec un champ électrique parallèle à une arête du triangle. Les images (d), (e) et (f) pour un champ le long des hauteurs du triangle. Longueur d'excitation $\lambda = 800 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $\alpha = 75^\circ \pm 2^\circ$.

Lorsque la RPSL dipolaire est excitée avec un champ électrique aligné le long d’une arête, deux points de confinement du champ sont observés correspondant à l’état $E'(0, -1, 1)$ décrit en théorie des groupes. De même, pour une excitation parallèle à la hauteur du triangle, un seul spot est obtenu ce qui est en accord avec l’état dipolaire $E'(2, -1, -1)$ prédit en théorie des groupes compte tenu des contraintes expérimentales ci-dessous.

La figure 6.4 est une simulation BEM de la distribution du champ électrique $|E|^6$ (régime à 3 photons) du mode plasmon $E'(2, -1, -1)$ supporté par une particule triangulaire en or de 200 nm de hauteur et 50 nm d’épaisseur. La nanoparticule est excitée avec une onde plane en incidence rasante 72.5° et avec une longueur d’onde $\lambda = 754 \text{ nm}$. D’après la figure 6.4, le rapport entre le champ à l’apex du triangle et celui au niveau des deux autres sommets est ~ 100 . Par conséquent, la disparition sur l’image PEEM des deux spots de plus faible intensité est due à une insuffisance de la dynamique de détection de la ligne PEEM. En effet, étant de nature non linéaire, le signal de photoémission présente une grande dynamique défiant les capacités du détecteur.

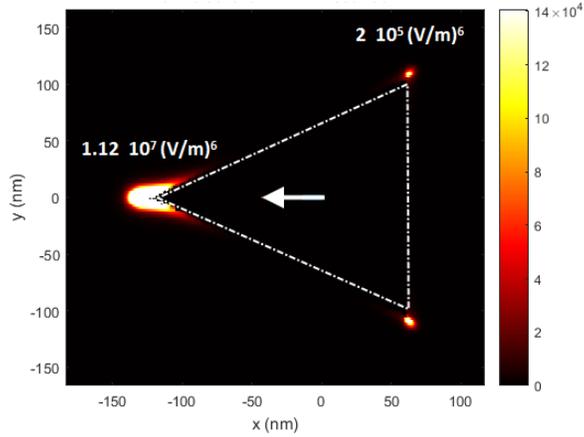


FIGURE 6.4 – Simulation BEM de la distribution du champ électrique $|E|^6$ du mode plasmon $E'(2, -1, -1)$ supporté par une particule triangulaire en or de 200 nm de hauteur et 50 nm d’épaisseur. Excitation en incidence rasante 72.5° avec $\lambda = 754 \text{ nm}$. L’indice de la matrice diélectrique $n = 1$.

6.1.2 Hexagones D_{6h}

Un deuxième exemple d’objets 2D est celui des hexagones. Des hexagones d’or de 150 à 200 nm de largeur et $16 \pm 2 \text{ nm}$ d’épaisseur (Figure 6.5 - a et b) ont été synthétisés par chimie colloïdale par **Sylvie Marguet**². Pour les études expérimentales, les objets colloïdaux sont dispersés de manière aléatoire par dépôt d’une goutte de solution colloïdale sur un substrat commercial en SiO_2 recouvert de 40 nm d’ITO pour assurer la conduction³. L’échantillon est nettoyé par UV-ozone afin d’enlever les résidus organiques de synthèse. La distance moyenne entre les particules

2. Laboratoire Nanosciences et Innovation pour les Matériaux, la Biomédecine et l’Énergie (NIMBE), CEA Saclay, Université Paris-Saclay.

3. Prazisions Glas & Optik GmbH, CEC050P, ITO-coating ($\leq 50 \text{ Ohms/sq. on polished glass substrate SiO}_2$).

6. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA GÉOMÉTRIE DES PARTICULES – MONOMÈRES DE SYMÉTRIE FINIE

est de $1 \pm 0.45 \mu\text{m}$ empêchant tout couplage significatif entre elles. Le spectre d'absorption PEEM mesuré pour un hexagone individuel est donné en figure 6.5 - c. Ce dernier montre une résonance dipolaire dans le plan de l'objet aux alentours de 810 nm.

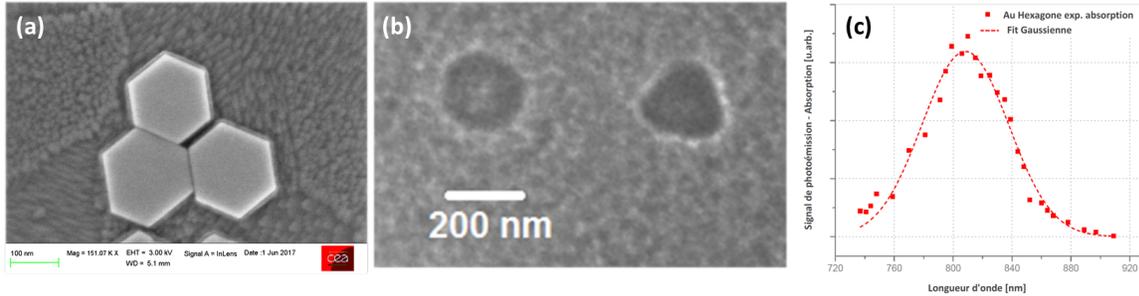


FIGURE 6.5 – Images d'hexagones en or : (a) Image MEB (agrégat d'hexagones). (b) Image LEEM. (c) Spectre d'absorption d'un hexagone individuel en PEEM. Le spectre montre une résonance optique homogène aux alentours de 810 nm correspondant au mode plasmon dipolaire dans le plan des particules.

Réponse plasmonique dipolaire des hexagones en théorie des groupes

Le groupe de symétrie d'un hexagone plat est D_{6h} (sans tenir compte du substrat). En effet, l'objet est invariant suivant une rotation de $\frac{2\pi}{6}$ autour d'un axe qui lui est perpendiculaire (axe de rotation principal C_6). La particule possède également trois axes de rotation C_2 et trois plans de symétrie passant par les sommets opposés et le centre, trois axes de rotation C_2 et trois plans de symétrie passant par les points milieux des arêtes opposées et le centre, un plan de symétrie horizontal σ_h et un centre d'inversion i placé au centre de l'hexagone (Figure 6.6).

Symétrie D_{6h}

	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_6$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	Linéaire, rotations	Quadratique
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E_{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

FIGURE 6.6 – (A gauche) Éléments de symétrie d'un hexagone plat. Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est D_{6h} . (A droite) Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie D_{6h} .

6. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA GÉOMÉTRIE DES PARTICULES –
MONOMÈRES DE SYMÉTRIE FINIE

La particule est à 2D par conséquent, seules les composantes du champ électrique incident, respectivement du champ électrique du mode plasmon dipolaire n , dans le plan (x, y) seront prises en considération (recherche des modes dipolaires dans le plan). D'un point de vue théorie des groupes, le mode dipolaire ainsi que le champ électrique excitateur se transforme comme les vecteurs de base (x, y) ainsi, d'après la table de caractères D_{6h} présentée en figure 6.6, la RI correspondant est E_{1u} .

$$\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,x} = E_{1u} \otimes E_{1u} = A_{1g} + A_{2g} + E_{2g} \text{ (Optiquement actif)} \quad (6.1)$$

$$\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,y} = E_{1u} \otimes E_{1u} = A_{1g} + A_{2g} + E_{2g} \text{ (Optiquement actif)} \quad (6.2)$$

Les produits de RI ci-dessus montrent qu'on peut exciter un mode dipolaire de symétrie E_{1u} avec une composante du champ électrique dans le plan (x, y) . L'objet présente des singularités géométriques susceptibles de localiser les charges, par conséquent, le choix de la base initiale consiste à attacher des OA de type s aux six sommets de l'objet. La projection de l'une de ces OA s sur la RI E_{1u} donne le premier état propre dipolaire. La distribution de charges obtenue est $E_{1u}(2, 1, -1, -2, -1, 1)$ (Figure 6.7 - a). Cet état est excitable avec un champ électrique suivant une droite reliant deux sommets opposés de l'objet. E_{1u} est une représentation de dimension 2, donc il existe un deuxième état dipolaire orthogonal au premier. Par orthogonalisation, nous obtenons $E_{1u}(0, 1, 1, 0, -1, -1)$ (Figure 6.7 - b) excitable avec un champ électrique normal à deux arêtes opposées de l'hexagone. Les états propres de résonance obtenus en théorie des groupes sont en accord avec les simulations BEM (Figure 6.7 - c et d).

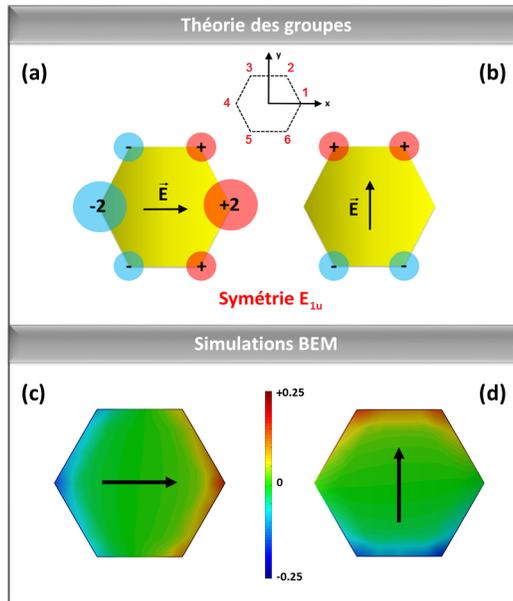


FIGURE 6.7 – Distribution de charges du mode plasmon dipolaire pour un hexagone. (a) et (b) En théorie des groupes. (c) et (d) Simulations BEM pour un hexagone en or de 200 nm de largeur et 15 nm d'épaisseur. Incidence normale.

Réponse plasmonique dipolaire des hexagones en PEEM

Les réponses plasmoniques dipolaires des hexagones en PEEM et en théorie des groupes pour différentes orientations du champ électrique excitateur sont regroupées dans la figure 6.8. Les flèches sur la figure représentent la projection de la somme du champ électrique incident et celui réfléchi par le substrat en conditions de Fresnel. Les hexagones sont excités avec un faisceau laser à la longueur d'onde de RPSL dipolaire $\lambda = 850 \text{ nm}$ en incidence rasante $\alpha = 72.5^\circ \pm 2^\circ$. Le spectre d'absorption caractéristique de ces particules en PEEM est représenté sur la figure 6.5 - c. D'autres images PEEM sont présentées en annexe B afin de démontrer la reproductibilité des résultats.

En présence d'un champ électrique normal à deux arêtes opposées de l'hexagone, quatre points de confinement du champ sont observés ce qui correspond à l'état dipolaire $E_{1u}(0, 1, 1, 0, -1, -1)$ décrit en théorie des groupes. Par contre, pour un champ dont la direction passe par deux points opposés de l'hexagone et le centre, deux spots sont observés rappelant l'état $E_{1u}(2, 1, -1, -2, -1, 1)$. Les quatre points manquants sur l'image PEEM sont présumés dus aux mêmes raisons que dans le cas des triangles, à savoir un défaut de dynamique du capteur d'images en raison du caractère non linéaire du signal de photoémission.

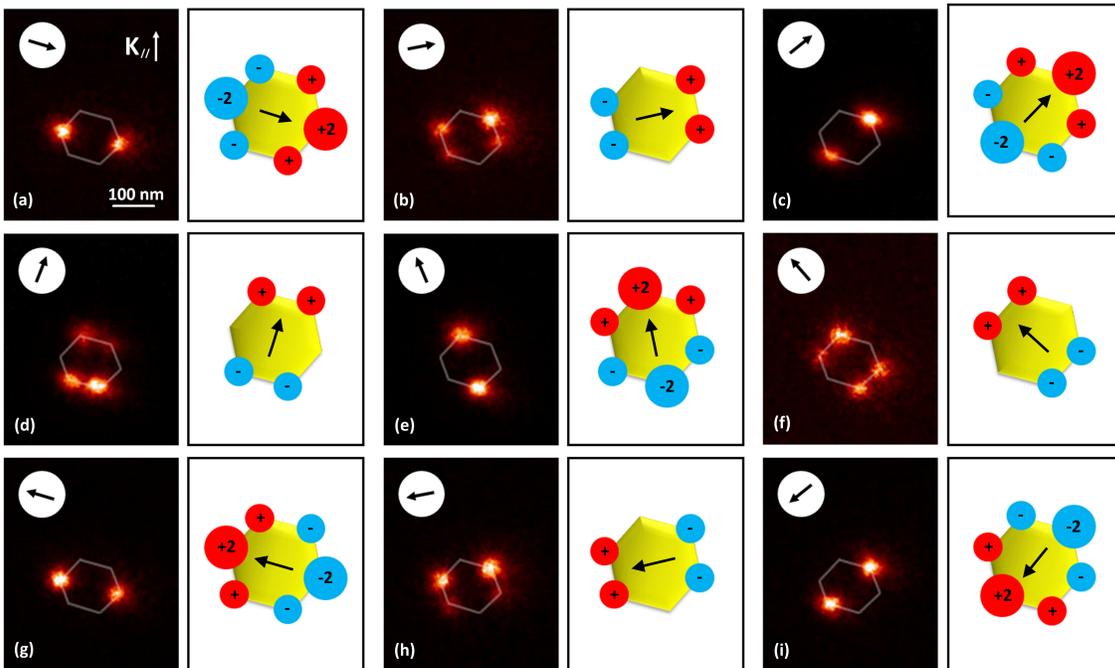


FIGURE 6.8 – Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un hexagone plat en or de 150 nm de largeur en PEEM et théorie des groupes. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 850 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$.

6.2 Objets de symétrie finie 3D : Cubes O_h , C_{4v} avec substrat

Dans cette seconde partie, nous abordons le cas de particules à 3D. Dans ce type d'objet, les dimensions dans le plan (x , y) et suivant l'axe z sont du même ordre de grandeur. Par conséquent, il y'a recouvrement spectral entre les différents modes plasmons (x , y , z) et la réponse plasmonique globale de la particule sera une combinaison linéaire de ces différents modes. Une particule de forme cubique répond à ce critère ainsi, nous avons étudié la réponse plasmonique dipolaire de nanocubes d'or.

Des cubes d'or d'arêtes de longueurs $\{40, 45, 75, 115 \text{ et } 165 \text{ nm}\}$ ont été préparés par voie colloïdale par **Sylvie Marguet**. Les cubes sont dispersés aléatoirement sur un substrat en verre recouvert de 40 nm d'ITO. La distance moyenne entre les particules est de $2.1 \pm 0.7 \mu\text{m}$ empêchant tout couplage entre elles. Des images MEB et LEEM de cubes d'arêtes $165 \pm 5 \text{ nm}$ sont présentées en figure 6.9 - a et b respectivement. Le spectre d'absorption PEEM enregistré pour un cube individuel excité en polarisation P est donné en figure 6.9 - c. La résonance dipolaire des cubes est aux alentours de 533 nm.

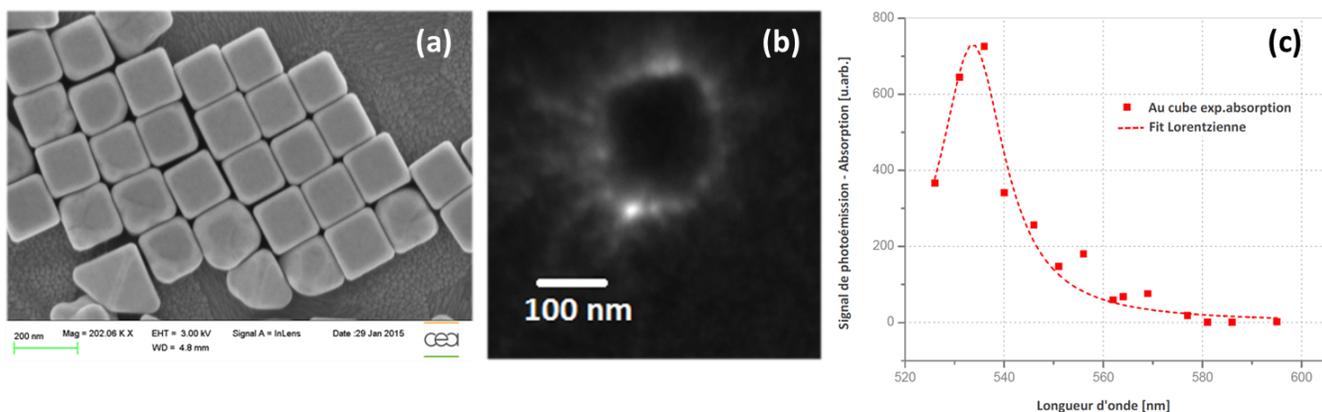
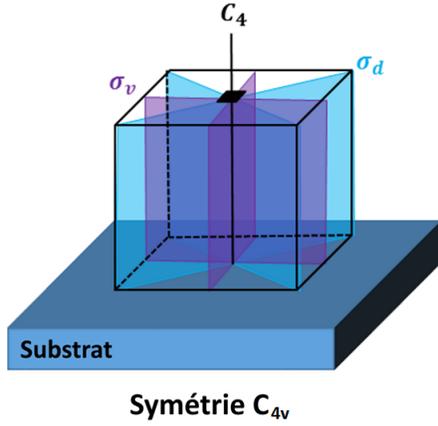


FIGURE 6.9 – Images de cubes en or d'arêtes $165 \pm 5 \text{ nm}$: (a) Image MEB. (b) Image LEEM. (c) Spectre d'absorption d'un cube individuel en PEEM. Le spectre montre une résonance optique aux alentours de 533 nm correspondant au mode plasmon dipolaire.

Réponse plasmonique dipolaire de cubes en théorie des groupes

La réponse plasmonique dipolaire d'un cube reposant sur un substrat est étudiée en théorie des groupes. La particule étant à 3D, la présence d'un substrat sera prise en considération lors de la détermination de la symétrie du système. En effet, le groupe de symétrie d'un cube est O_h , cependant l'introduction d'un substrat diminue le nombre d'éléments de symétrie modifiant de ce fait la symétrie du système ainsi que la distribution de charges à résonance plasmon. Un cube reposant sur un substrat est de symétrie C_{4v} . Le système possède un axe de rotation C_4 normal au substrat, deux plans de symétrie passant par les sommets opposés et le centre et deux plans de symétrie passant par les points milieux des arêtes opposées et le centre (Figure 6.10).

D'après la table de caractères du groupe ponctuel C_{4v} (Figure 6.10), les RI des modes de



	E	$2C_4(z)$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	<i>Linéaire, rotations</i>	<i>Quadratique</i>
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)

FIGURE 6.10 – (A gauche) Éléments de symétrie d’un cube reposant sur un substrat. Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est C_{4v} . (A droite) Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie C_{4v} .

résonance dipolaire sont E et A_1 . La RI à 2 dimensions E correspond à un dipôle électrique dans le plan (x, y) , et la RI à 1 dimension A_1 à un mode dont le dipôle est aligné sur l’axe z (normal au substrat). Concernant le champ électrique excitateur, ce dernier est de nature vectorielle $\vec{E}_{ext} = (E_{ext, x}, E_{ext, y}, E_{ext, z})$ et se transforme comme les vecteurs de base (x, y, z) . Par conséquent, les RI correspondant au champ incident sont $\vec{E}_{ext} \rightarrow (E, E, A_1)$.

Les produits des RI ci-dessous permettent de déterminer les modes brillants. Le mode dipolaire E ou A_1 est optiquement actif s’il est excité avec un champ électrique possédant une composante dans le plan (x, y) ou alignée le long de l’axe z respectivement.

$$\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,(x,y)} = E \otimes E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 \text{ (Optiquement actif)} \quad (6.3)$$

$$\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,z} = E \otimes A_1 = E \quad (6.4)$$

$$\Gamma_{n,z} \otimes \Gamma_{ext,(x,y)} = A_1 \otimes E = E \quad (6.5)$$

$$\Gamma_{n,z} \otimes \Gamma_{ext,z} = A_1 \otimes A_1 = A_1 \text{ (Optiquement actif)} \quad (6.6)$$

Comme vu dans des études antérieures [68, 71], lors de l’excitation d’un mode plasmon dipolaire dans un cube, les charges s’accumulent préférentiellement sur les sommets de l’objet. Par conséquent, la base initiale considérée correspond à des OA s positionnées aux huit sommets du cube. L’application de l’opérateur de projection correspondant à la RI E sur l’une des OA s donne les deux états dipolaires orthogonaux dans le plan (x, y) : l’état $E(0, 1, 0, -1, -1, 0, 1, 0)$ et l’état $E(1, 0, -1, 0, 0, 1, 0, -1)$. Ces deux états correspondent à une accumulation de charges opposées en signe sur les sommets se trouvant sur une même diagonale (Figure 6.11 - a). La distribution de charges de l’état A_1 quant à elle est obtenue en projetant une des OA s sur la RI A_1 . L’état obtenu est $A_1(1, 1, 1, 1, -1, -1, -1, -1)$ qui coïncide avec une concentration de charges opposées sur les sommets des deux faces du cube parallèles au substrat (Figure 6.11 - b). Les distributions de charges obtenues en théorie des groupes sont en accord avec celles trouvées en simulation BEM (Figures 6.11 - c et d).

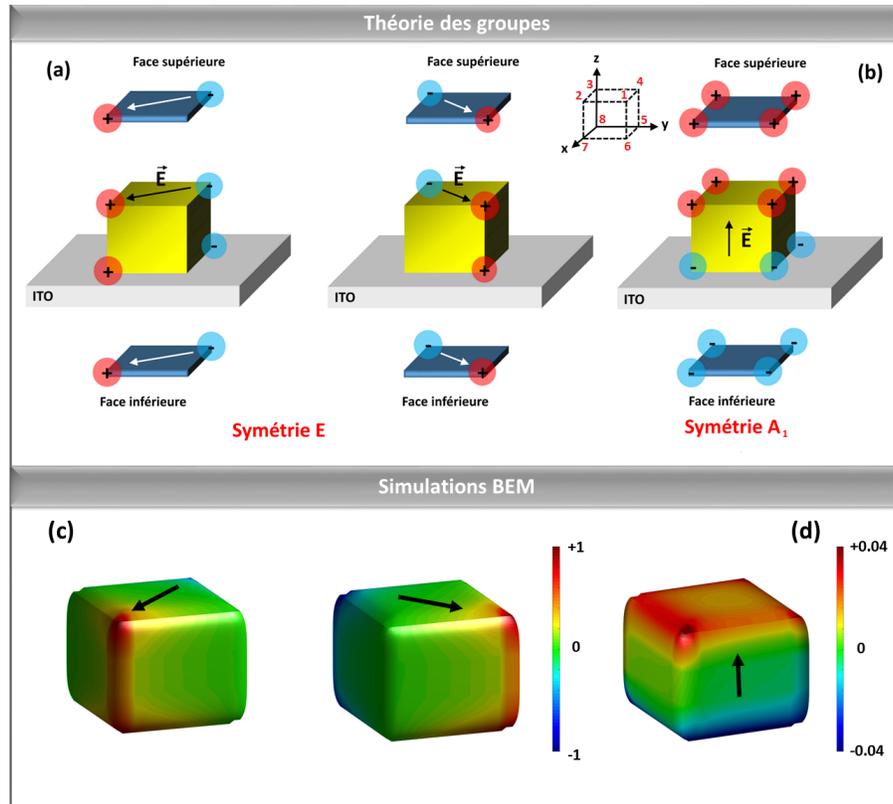


FIGURE 6.11 – Distribution de charges des modes plasmons dipolaires pour un cube reposant sur un substrat. (a) et (b) en théorie des groupes. (c) et (d) simulations BEM pour un cube en or d'arêtes 50 nm sur un substrat d'ITO.

Réponse plasmonique dipolaire des cubes en PEEM

Des cartographies du champ proche optique à la longueur d'onde de la résonance dipolaire ($\lambda = 541 \text{ nm}$) pour des cubes d'or de $165 \pm 5 \text{ nm}$ ont été réalisées en PEEM. La première ligne de la figure 6.12 représente les images PEEM obtenus pour différentes orientations du champ exciteur (Les flèches représentent la projection du champ exciteur sur le plan (x, y)) et la deuxième ligne, l'interprétation en théorie des groupes des distributions de champ observées en PEEM. Étant donné que les objets sont excités en incidence rasante $\alpha = 72.5^\circ \pm 2^\circ$, le champ exciteur possède une composante dans le plan (x, y) et une composante suivant l'axe z . La composante dans le plan (x, y) détermine les poids des deux modes dipolaires de symétrie E et la composante suivant z la contribution du mode dipolaire de symétrie A_1 . Un tableau résumant les contributions du champ exciteur le long des directions des états propres de résonance $(E, E, A_1) = ([110], [-110], [001])$ pour différents angles de polarisation θ en tenant compte des coefficients de Fresnel est donné sur la figure 6.12. Les longueurs d'onde de résonance des modes E et A_1 étant proches, la réponse plasmonique dipolaire des cubes est comprise comme une combinaison linéaire de ces deux états. L'objet reporté en figure 6.12 possède une diagonale alignée sur $k_{//}$, la projection du vecteur d'onde \vec{k} de l'onde lumineuse excitatrice dans le plan (x, y) .

6. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA GÉOMÉTRIE DES PARTICULES –
MONOMÈRES DE SYMÉTRIE FINIE

L'image 6.12 - a montre la réponse du cube lorsqu'il est éclairé en polarisation s ($E_z = 0$). L'alignement du champ le long d'une des diagonales du cube permet l'excitation directe d'un état propre de symétrie E bien défini. En conséquence, seuls les deux sommets alignés sur cette même diagonale sont excités.

Aux angles de polarisation $\theta = -33^\circ$ et $\theta = +47^\circ$ (Figures 6.12 - c et 6.12 - e), la composante du champ E_z est non nulle, et le champ dans le plan (x, y) s'oriente graduellement vers une direction normale à l'une des faces du cube. De ce fait, les trois états propres de résonance (E , E , A_1) sont simultanément excités et les deux sommets d'une même arête sont allumés.

Les angles de polarisation $\theta = -63^\circ$ et $\theta = +77^\circ$ (Figures 6.12 - b et 6.12 - f) correspondent à une excitation intermédiaire entre la polarisation s et celle où le champ est normal à l'une des faces du cube. Le champ du plasmon est alors concentré sur trois sommets de la face supérieure du cube.

Pour $\theta = 0^\circ$ (polarisation p , figures 6.12 - d), l'image PEEM montre un seul point de confinement du champ, les deux points manquants sont dus aux mêmes raisons que dans le cas des triangles, c'est-à-dire, à une insuffisance de la dynamique de détection du PEEM.

Des images PEEM additionnelles réalisées sur d'autres cubes individuels sont données en annexe B afin de démontrer la reproductibilité des résultats.

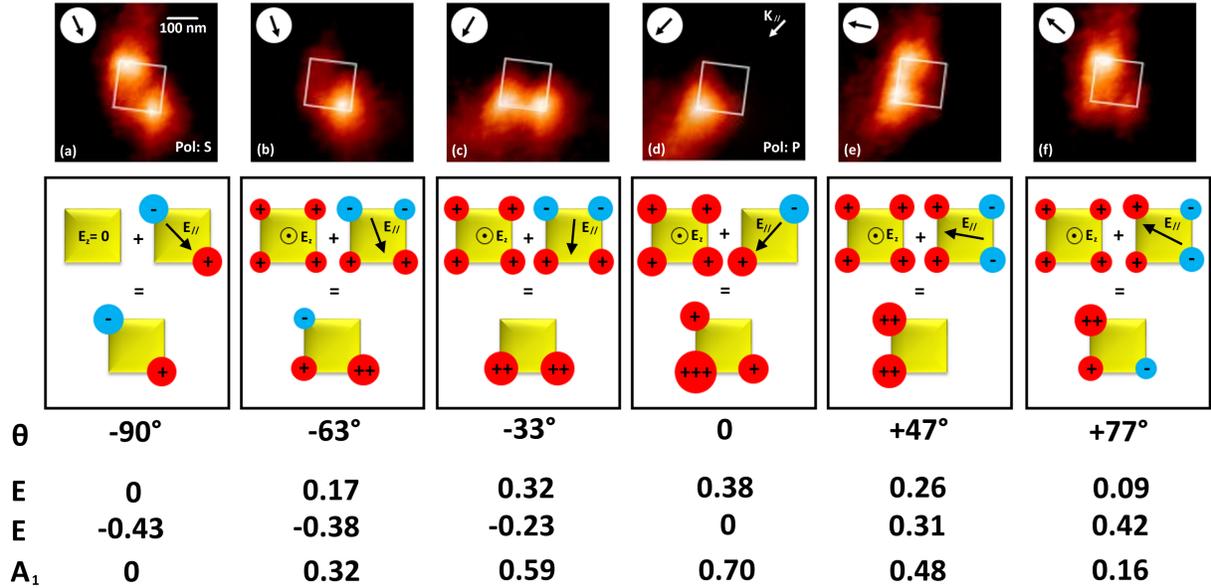


FIGURE 6.12 – Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un cube en or de 165 ± 5 nm reposant sur un substrat ITO/SiO₂ : (Première ligne) Images PEEM. (Deuxième ligne) Interprétations en théorie des groupes. (Troisième ligne) Contributions du champ exciteur le long des directions des états propres de résonance (E , E , A_1) = ($[110]$, $[-110]$, $[001]$) pour différents angles de polarisation θ en tenant compte des coefficients de Fresnel. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 541$ nm, angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$.

Cette étude du comportement plasmonique des nanocubes a fait l'objet d'une publication scientifique dans le journal *The Journal of Physical Chemistry C*, S. Mitiche et al [72].

Conclusions

Les réponses plasmoniques dipolaires d'objets de symétrie finie 2D (triangles et hexagones) et 3D (cubes) ont été étudiées en PEEM et théorie des groupes. D'après les cartographies PEEM réalisées et les prédictions en théorie des groupes, nous avons mis en évidence la possibilité d'exciter sélectivement des états propres de résonance par action de la polarisation et de la géométrie de la particule, et ainsi manipuler la lumière au niveau d'objets de tailles nanométriques. En parallèle de ce travail, nous avons également validé notre méthode théorique dans le cas de monomères de symétrie finie (comparaison entre résultats PEEM et BEM et ceux obtenus en théorie des groupes).

Manipulation de la lumière via la géométrie des particules – Dimères de symétrie finie

Sommaire

7.1	Dimères de symétrie finie : Nœuds papillons positifs	94
7.1.1	Réponse plasmonique dipolaire de nœuds papillons positifs en théorie des groupes	94
7.1.2	Réponse plasmonique dipolaire de nœuds papillons positifs en PEEM .	96
7.2	Dimères de symétrie finie : Nœuds papillons négatifs	97

Une extension naturelle des études précédentes sur des objets individuels consiste à manipuler la lumière à l'échelle nanométrique à l'aide de dimères. Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence cette possibilité via l'étude de la réponse plasmonique dipolaire de nœuds papillons d'or. Nous démontrons également que la méthode théorie des groupes peut être généralisée à l'étude du comportement plasmonique de dimères. D'autre part, nous montrons qu'il est possible de manier le champ proche optique en passant d'une structure pleine à une structure creuse. A cet effet, nous avons comparé les réponses plasmoniques dipolaires de nœuds papillons positifs¹ et négatifs².

7.1 Dimères de symétrie finie : Nœuds papillons positifs

Des nœuds papillons en or ont été fabriqués par **Antoine Perron** en lithographie électronique. Le procédé de fabrication est le même que celui des triangles (voir chapitre 6 - section 6.1.1). L'échantillon final contient neuf matrices (8×8). La première matrice est constituée de triangles de tailles et d'angles aux sommets différents. Les autres matrices sont composées de nœuds papillons de hauteur $L = [160, 180, 200, 220, 240, 260, 280 \text{ et } 300 \text{ nm}]$ et d'angle au sommet $\gamma = [15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ, 105^\circ \text{ et } 120^\circ]$. L'espacement entre les triangles constitutifs du nœud papillon, "le gap", est fixe au sein d'une même matrice et varie d'une matrice à une autre. Les valeurs du gap visées sont $[0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 \text{ et } 80 \text{ nm}]$. Les nœuds papillons sont séparés de $3 \mu m$ pour éviter tout couplage plasmonique entre eux. Un schéma de l'échantillon est donné en figure 7.1. L'épaisseur des nœuds papillons est de 50 nm, ainsi, seule la résonance planaire est considérée.

7.1.1 Réponse plasmonique dipolaire de nœuds papillons positifs en théorie des groupes

Un nœud papillon possède trois axes de rotation C_2 alignés sur les axes cartésiens (x, y, z) , deux plans de symétrie verticaux $\sigma(xz)$ et $\sigma(yz)$, un plan de symétrie horizontal $\sigma(xy)$ et un centre d'inversion i . Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est D_{2h} . Ces éléments de symétrie ainsi que la table de caractères du groupe D_{2h} sont donnés en figure 7.2.

Les RI représentant les modes plasmons dipolaires suivant les axes cartésiens x et y sont B_{3u} et B_{2u} respectivement. Le champ électrique incident dans le plan $\vec{E}_{ext} = (E_{ext,x}, E_{ext,y})$ se transforme comme les RI (B_{3u}, B_{2u}). Les modes optiquement actifs sont déterminés à partir des produits des RI ci-dessous :

$$\Gamma_{n,x} \otimes \Gamma_{ext,x} = B_{3u} \otimes B_{3u} = A_g \text{ (Optiquement actif)} \quad (7.1)$$

$$\Gamma_{n,x} \otimes \Gamma_{ext,y} = B_{3u} \otimes B_{2u} = B_{1g} \quad (7.2)$$

$$\Gamma_{n,y} \otimes \Gamma_{ext,x} = B_{2u} \otimes B_{3u} = B_{1g} \quad (7.3)$$

1. Structures pleines
2. Structures creuses

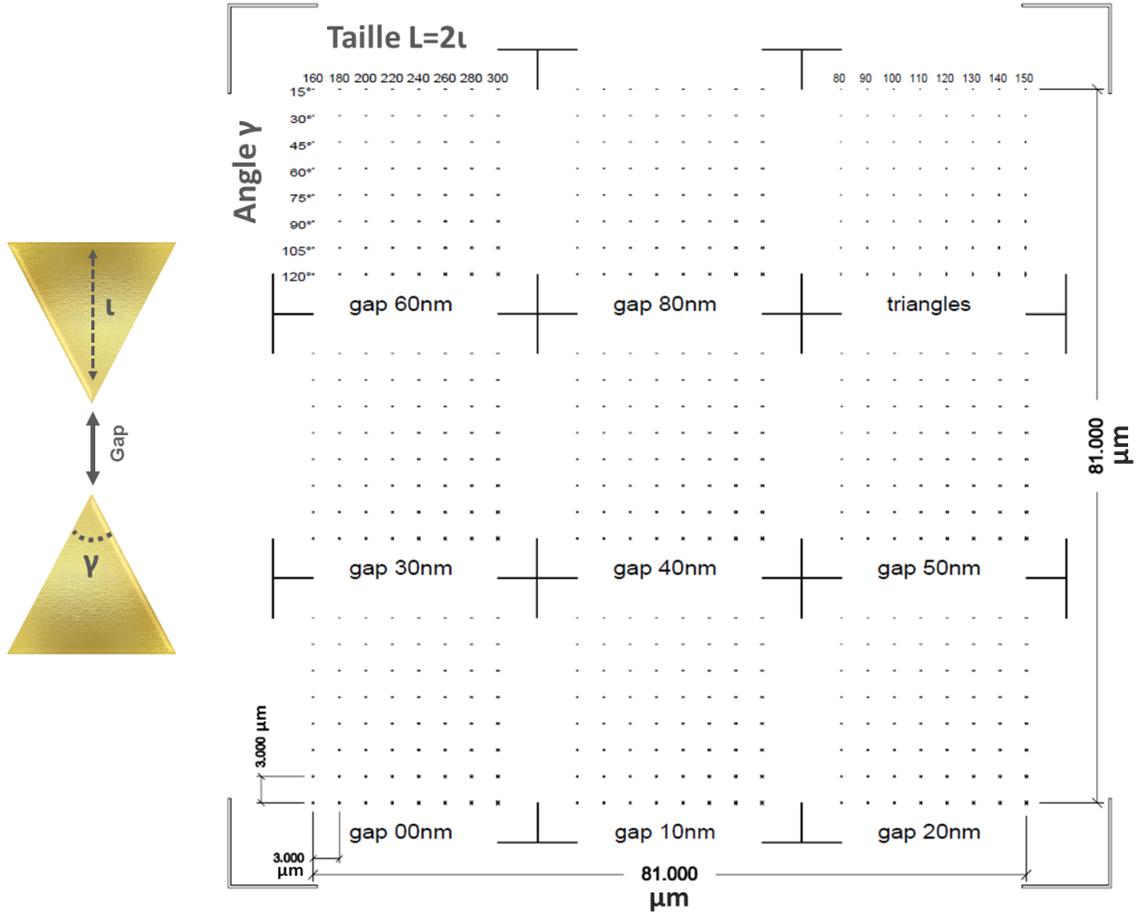


FIGURE 7.1 – Représentation schématique de la répartition des nœuds papillons dans l'échantillon.

$$\Gamma_{n,y} \otimes \Gamma_{ext,y} = B_{2u} \otimes B_{2u} = A_g \text{ (Optiquement actif)} \quad (7.4)$$

D'après les produits ci-dessus, on peut exciter un mode dipolaire de symétrie B_{3u} , respectivement de symétrie B_{2u} , avec une composante du champ électrique alignée sur l'axe x , respectivement l'axe y .

Comme vu dans le chapitre 5, dans le cas des dimères, il est nécessaire de déterminer en premier lieu les distributions de charges des monomères puis celles du dimère. Les états propres dipolaires des triangles constitutifs du nœud papillon sont $E'(0, -1, 1)$ et $E'(2, -1, -1)$ ainsi que toutes les permutations circulaires de ces charges (voir chapitre 6 - section 6.1.1). Les distributions de charges de ces triangles peuvent également être exprimées sous forme de combinaisons linéaires d'OA s , l'état $E'(0, -1, 1)$ s'écrit alors sous la forme $s_i - s_j$ et l'état $E'(2, -1, -1)$ sous la forme de $\pm 2s_i \mp (s_j + s_k)$ avec i, j, k les numéros des sommets du triangle. La projection de ces combinaisons linéaires sur la RI B_{3u} donne la distribution de charges du mode plasmon dipolaire suivant l'axe x , et la projection sur la RI B_{2u} l'état suivant y . La réponse plasmonique dipolaire globale de l'objet sera une combinaison des états B_{3u} et B_{2u} .

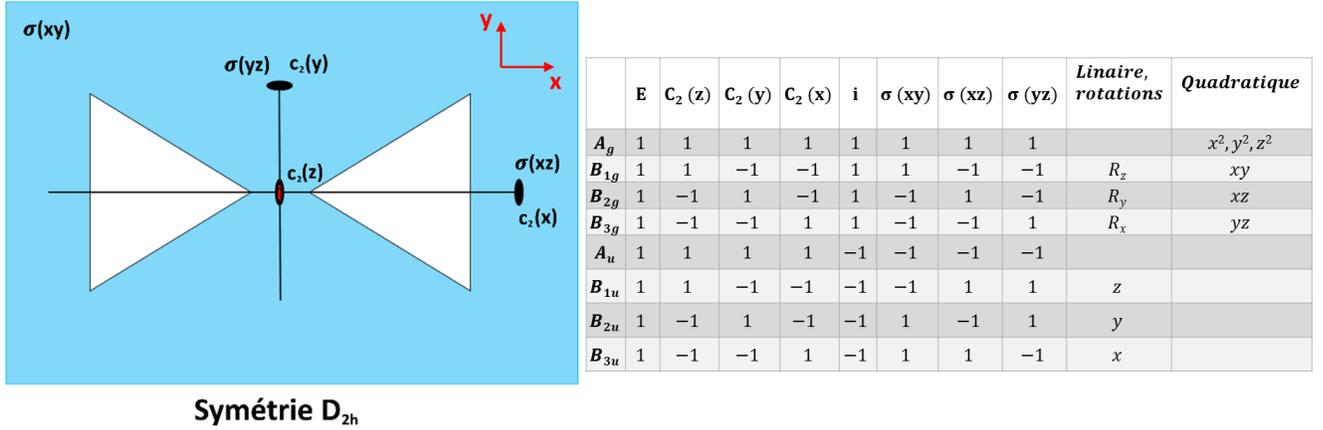


FIGURE 7.2 – (A gauche) Éléments de symétrie d'un nœud papillon plat. Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est D_{2h} . (A droite) Table de caractères du groupe ponctuel de symétrie D_{2h} .

7.1.2 Réponse plasmonique dipolaire de nœuds papillons positifs en PEEM

Un nœud papillon de hauteur $L = 280 \text{ nm}$, d'angle au sommet $\gamma = 60^\circ$ et de gap = 80 nm est excité en incidence rasante avec un faisceau laser à la longueur d'onde de résonance plasmon dipolaire $\lambda = 710 \text{ nm}$. Les distributions de champ obtenues pour différents angles de polarisation de l'onde lumineuse incidente sont regroupées et confrontées aux résultats prédits par la théorie des groupes dans la figure 7.3. Les cartographies PEEM brutes ont été réalisées par un ancien doctorant de notre laboratoire **Traian Popescu**, et j'ai mené l'analyse des données expérimentales. Des images PEEM supplémentaires sont données en annexe B.

Les images 7.3 - a et g montrent la réponse plasmonique d'un nœud papillon pour un champ exciteur aligné suivant l'axe x . Quatre points de confinement de champ sont observés en PEEM ce qui est en accord avec les résultats prédits en théorie des groupes. En effet, la composante $E_{ext, y} = 0$ ainsi seul l'état B_{3u} est excité. La distribution de charges dans le triangle seul est $E'(1, -1, 0)$ et s'écrit sous la forme $s_1 - s_2$. En appliquant l'opérateur de projection de la RI B_{3u} sur $s_1 - s_2$, on obtient la distribution de charges du mode plasmon dipolaire du nœud papillon suivant l'axe x et qui est $B_{3u}(1, -1, 0, 0, -1, 1)$.

Le cas orthogonal est observé sur l'image 7.3 - d. $E_{ext, x} = 0$ ainsi c'est l'état dipolaire B_{2u} qui est excité. La distribution de charges dans le triangle est $E'(-1, -1, 2)$. Cet état peut être exprimé sous la forme $2s_3 - (s_1 + s_2)$. L'état obtenu en projetant $2s_3 - (s_1 + s_2)$ sur la RI B_{2u} est $B_{2u}(-1, -1, 2, -2, 1, 1)$. La distribution de charges $B_{2u}(-1, -1, 2, -2, 1, 1)$ correspond au mode dipolaire du nœud papillon suivant y et est en accord avec les résultats PEEM. Les quatre spots manquant sur l'image PEEM sont dus à une insuffisance de la dynamique de détection du PEEM.

Sur l'image 7.3 - b, le champ électrique exciteur possède une composante suivant l'axe x et une composante suivant l'axe y ainsi, les états B_{3u} et B_{2u} sont simultanément excités. Au niveau du triangle, le champ électrique est perpendiculaire à l'une de ses arêtes, l'état ob-

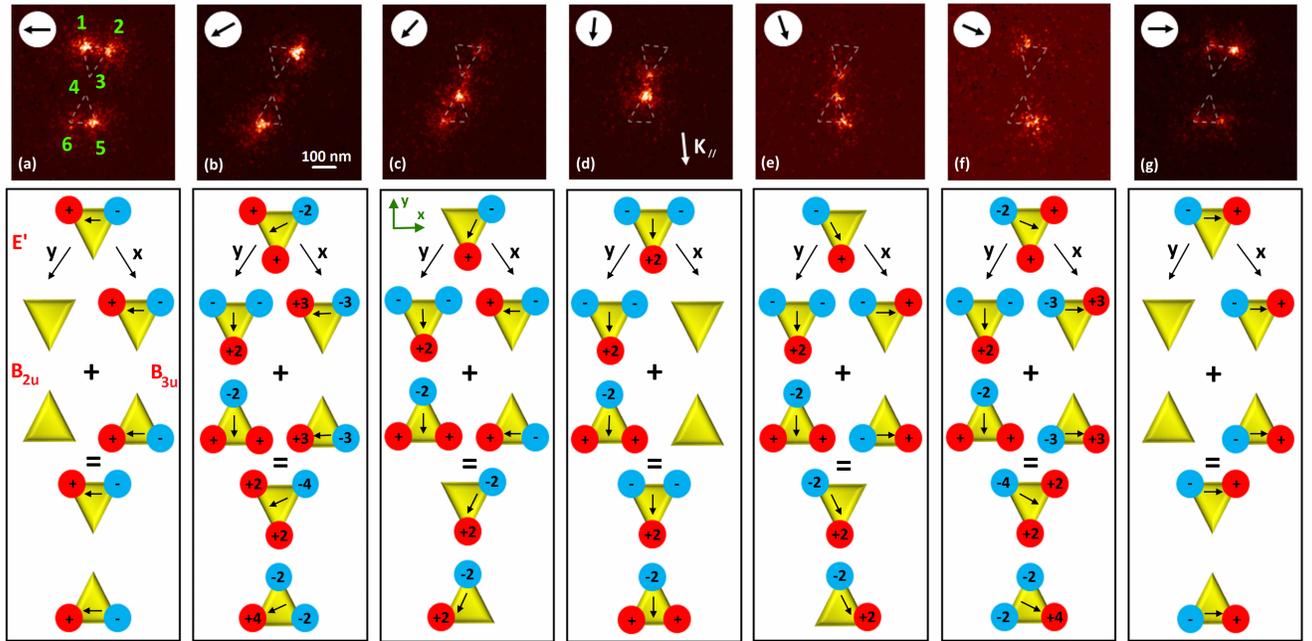


FIGURE 7.3 – Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un nœud papillon en or de longueur $L = 280 \text{ nm}$, d'angle $\gamma = 60^\circ$ et de gap = 80 nm. Première ligne, images PEEM. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 710 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$. Deuxième ligne, interprétations en théorie des groupes.

tenu s'écrit sous la forme $s_1 + s_3 - 2s_2$. La projection de $s_1 + s_3 - 2s_2$ sur les RI B_{3u} et B_{2u} donne les distributions de charges des deux modes dipolaires suivant les axes x et y à savoir $B_{3u}(3, -3, 0, 0, -3, 3)$ et $B_{2u}(-1, -1, 2, -2, 1, 1)$. La charge totale au niveau du nœud papillon est alors $(2, -4, 2, -2, -2, 4)$ ce qui est en accord avec l'image PEEM. Un raisonnement identique s'applique au cas 7.3 - f.

Quatre points chauds sont observés sur l'image 7.3 - c. En effet, le champ électrique est aligné sur l'une des arêtes du triangle et aucune de ses composantes x et y n'est nulle. L'état dipolaire du triangle est $s_3 - s_2$. En suivant la même méthode que précédemment, on obtient la distribution de charges du mode dipolaire supporté par le nœud papillon et qui est $(0, -2, 2, -2, 0, 2)$. Idem pour le cas 7.3 - e.

7.2 Dimères de symétrie finie : Nœuds papillons négatifs

Dans cette seconde partie, nous analysons la réponse plasmonique dipolaire de structures en forme de nœuds papillons gravés dans des plaquettes en or (nœuds papillons négatifs). Cet échantillon a été réalisé en déposant sur une lamelle d'ITO, contenant une grille lithographiée, des plaquettes colloïdales hexagonales, préparées par **Sylvie Marguet**, de $826 \pm 23 \text{ nm}$ de largeur et

7. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA GÉOMÉTRIE DES PARTICULES – DIMÈRES DE SYMÉTRIE FINIE

d'épaisseurs comprises entre 80 et 100 nm. Des nœuds papillons de dimensions $L = 260 \pm 9 \text{ nm}$, $l = 215 \pm 12 \text{ nm}$ et $\text{gap} = 80 \pm 6 \text{ nm}$ (voir figure 7.4 - a) ont été ensuite gravés en FIB Gallium sur ces plaquettes par **Thierry Grosjean**³. Des images MEB de ces structures sont données sur la figure 7.4. Le spectre d'absorption PEEM d'une structure individuelle est donné en figure 7.4 - b. Ce dernier montre une résonance dipolaire aux alentours de 720 nm.

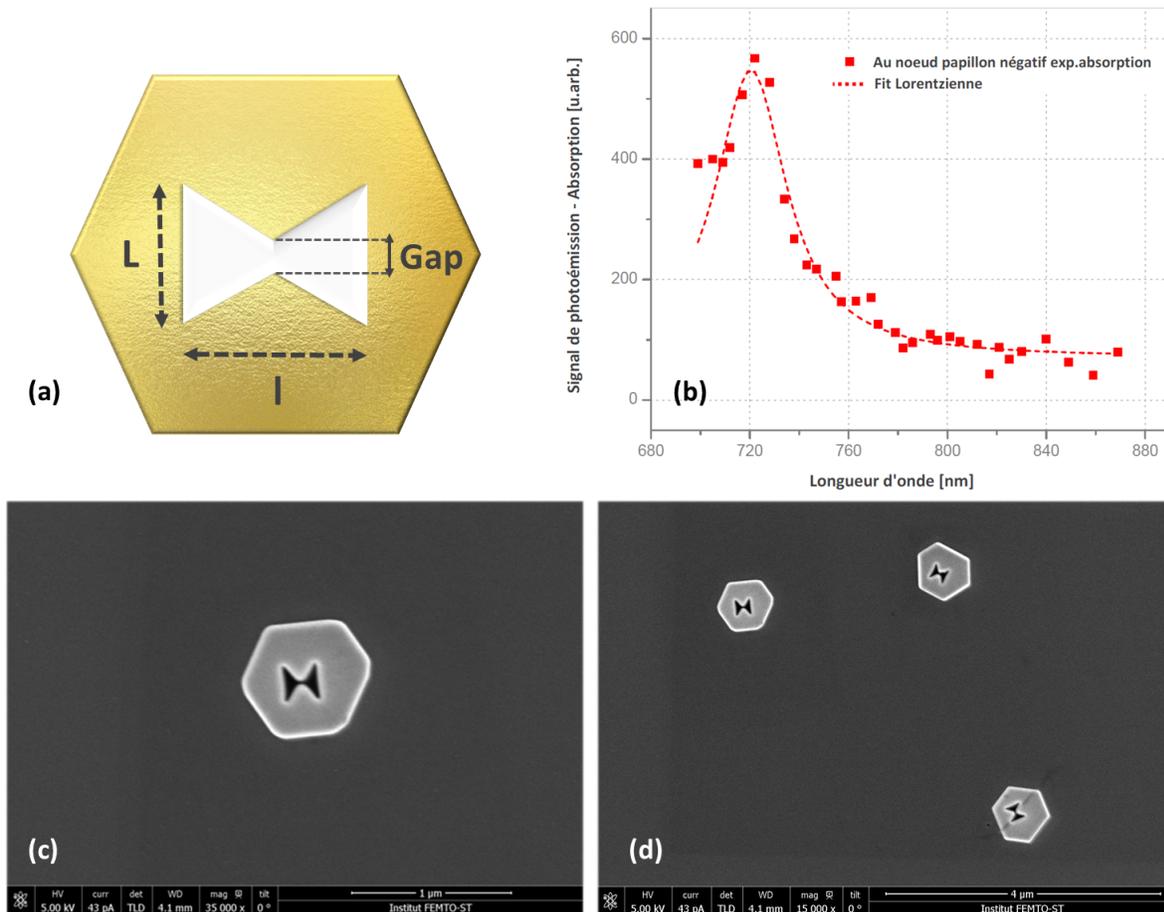


FIGURE 7.4 – (a) Représentation schématique du nœud papillon négatif. (b) Spectre d'absorption PEEM d'un nœud papillon négatif individuel. Le spectre montre une résonance optique aux alentours de 720 nm correspondant au mode plasmon dipolaire. (c) et (d) images MEB des nœuds papillons négatifs.

Une cartographie en PEEM du champ proche optique à la résonance plasmonique dipolaire ainsi qu'une image LEEM d'une de ces plaquettes colloïdales ouvertes en nœud papillon sont données sur la figure 7.5. Les objets sont excités avec un faisceau laser de longueur d'onde $\lambda = 715 \text{ nm}$ correspondant au mode plasmon dipolaire. L'image PEEM 7.5 montre que le champ plasmon est réparti sur tout le nœud papillon avec une concentration plus importante dans l'entrefer, tandis que dans les nœuds papillons pleins (Figure 7.3), le champ est concentré sur les sommets de l'objet. Par conséquent, il est possible de manier le champ proche optique en passant

3. Institut FEMTO-ST, Université de Bourgogne Franche-Comté

d'une structure pleine à une structure creuse. Une image PEEM supplémentaire est donnée en annexe B.

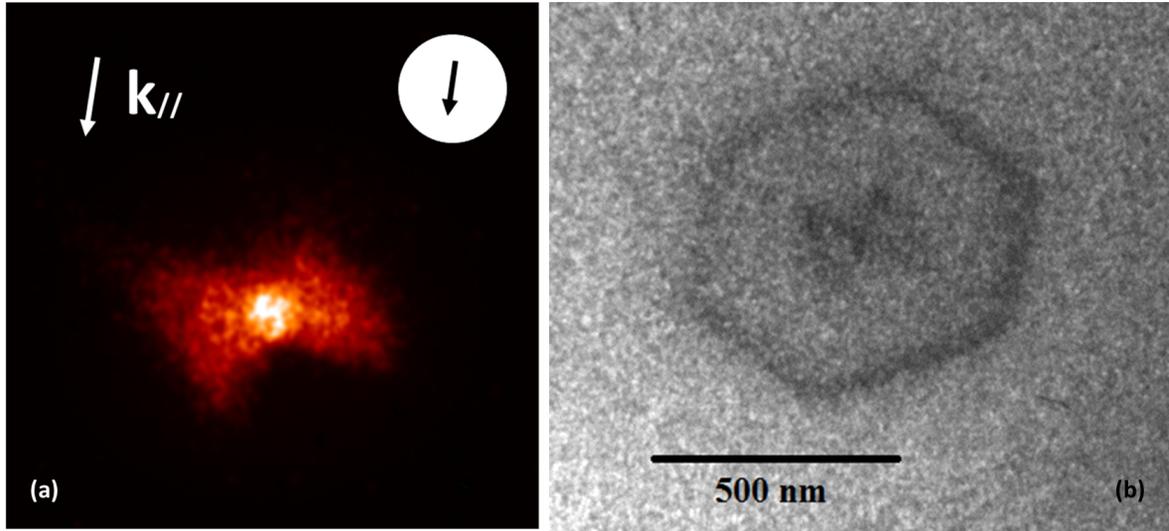


FIGURE 7.5 – (a) Distribution du champ proche optique en PEEM d'un nœud papillon négatif à la longueur d'onde de résonance dipolaire $\lambda = 715 \text{ nm}$. Angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$. (b) Cartographie de cette même structure en LEEM.

Cet échantillon a été détérioré au cours des manipulations PEEM et nous n'avons pas pu recueillir des dépendances en polarisation exploitables. De plus, dans le temps imparti à mon travail, j'ai développé des programmes de calcul BEM pour des objets pleins, ce n'est qu'à la fin de ma thèse que nous avons pu modéliser une structure creuse et les simulations BEM n'ont pas encore été effectuées. Compte tenu du manque de données expérimentales et numériques, les analyses par théorie des groupes n'ont pas été menées à terme.

Conclusion

Il est possible de confiner et de manipuler la lumière à petite échelle via l'utilisation de dimères. L'exemple donné dans ce chapitre est celui de nœuds papillons en or. Suivant la polarisation du champ excitateur, des points chauds sont sélectivement excités au sein de ce nano-objet. Nous avons également au cours de ce travail généralisé notre méthode théorique de description du champ proche optique au cas de dimères. Par ailleurs, nous avons montré que la distribution du champ plasmon diffère d'un nœud papillon positif à un nœud papillon négatif ainsi, il est également possible de manier le champ proche optique en passant d'une structure pleine à une structure creuse.

Manipulation de la lumière via la géométrie des particules – Monomères de symétrie infinie

Sommaire

8.1	Objets de symétrie infinie 2D : Disques	102
8.1.1	Réponse plasmonique dipolaire des disques en théorie des groupes	102
8.1.2	Réponse plasmonique dipolaire des disques en PEEM	105
8.2	Objets de symétrie infinie 3D : Sphères	105
8.2.1	Réponse plasmonique dipolaire des sphères en théorie des groupes	106
8.2.2	Réponse plasmonique dipolaire des sphères en PEEM	108

En dernier lieu, nous abordons le cas de particules de symétrie infinie. Une particule de symétrie infinie possède un nombre infini d'éléments de symétrie rendant impossible la détermination directe de la distribution de charges par théorie des groupes. Dans ce chapitre, nous exposons d'une part les méthodes mises en jeu afin de pallier ce problème, et démontrons la possibilité de manier le champ proche optique dans le cas de structures de symétrie infinie. Pour cela, nous avons étudié les réponses plasmoniques dipolaires de disques (objet 2D) et de sphères (objet 3D) d'or en PEEM et théories des groupes.

8.1 Objets de symétrie infinie 2D : Disques

Des disques d'or de diamètre $92 \pm 9 \text{ nm}$ ont été préparés par voie colloïdale par **Sylvie Marguet**. L'épaisseur de ces nanoparticules est de $12 \pm 3 \text{ nm}$ ainsi, ces objets peuvent être considérés comme étant à 2D. Pour les analyses PEEM, l'échantillon a été préparé par dépôt d'une goutte de solution sur un substrat *ITO/SiO₂* et nettoyé ensuite par procédé UV-Ozone afin d'éliminer les résidus organiques. La distance moyenne entre les objets, loin de l'anneau de séchage, est d'environ $0.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ empêchant tout couplage plasmonique significatif entre les particules. Une image MEB ainsi qu'une image LEEM de ces disques sont présentées en figures 8.1 - a et b. Le spectre d'absorption PEEM d'un disque individuel présente un maximum aux alentours de 790 nm ce qui correspond à la résonance du mode dipolaire dans le plan de la particule (Figure 8.1 - c).

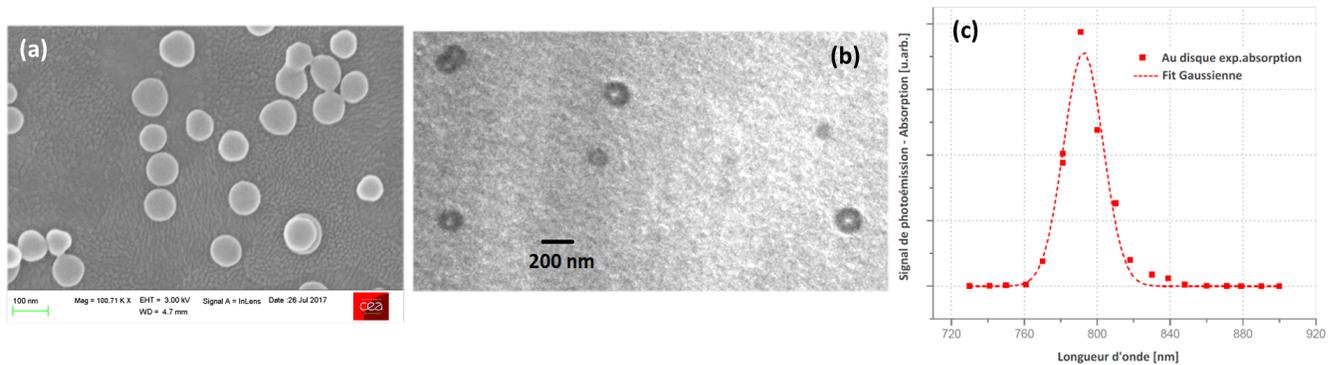


FIGURE 8.1 – Images de disques en or : (a) Image MEB. (b) Image LEEM. (c) Spectre d'absorption PEEM d'un disque individuel. Le spectre montre une résonance optique aux alentours de 790 nm correspondant au mode plasmon dipolaire dans le plan de la particule.

8.1.1 Réponse plasmonique dipolaire des disques en théorie des groupes

Un disque plat est invariant quel que soit l'angle de rotation autour de l'axe normal. Il possède également une infinité de plans de symétrie contenant l'axe principal ainsi qu'une infinité d'axes

8. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA GÉOMÉTRIE DES PARTICULES –
MONOMÈRES DE SYMÉTRIE INFINIE

de rotation C_2 perpendiculaires à l'axe principal. Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est alors $D_{\infty h}$. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, il est impossible de déterminer directement la distribution de charges à résonance plasmon dans le cas des groupes infinis tels que le groupe $D_{\infty h}$. Par conséquent, il est nécessaire de mailler le périmètre du disque avec des segments de droites afin de se ramener à un polygone de symétrie finie et avoir des points anguleux où positionner la base initiale pour le calcul des états propres (ensemble d'OA s). Le choix du nombre de points de maillage est arbitraire, la précision des résultats est d'autant plus grande que le maillage est fin. Dans le cas présent, nous avons opté pour un maillage du périmètre avec 32 points. La symétrie obtenue est D_{32h} . En effet, la particule après maillage possède un axe de rotation C_{32} perpendiculaire à la particule, 16 axes de rotation C_2 et 16 plans de symétrie passant par les points opposés et le centre, 16 axes de rotation C_2 et 16 plans de symétrie passant entre les points de maillage, un plan de symétrie horizontal σ_h et un centre d'inversion i placé au centre du disque. Les différents éléments de symétrie sont représentés sur la figure 8.2. La table de caractères du groupe ponctuel D_{32h} étant volumineuse, elle n'est pas donnée dans le manuscrit mais est disponible à l'adresse <http://gernot-katzers-spice-pages.com/>.

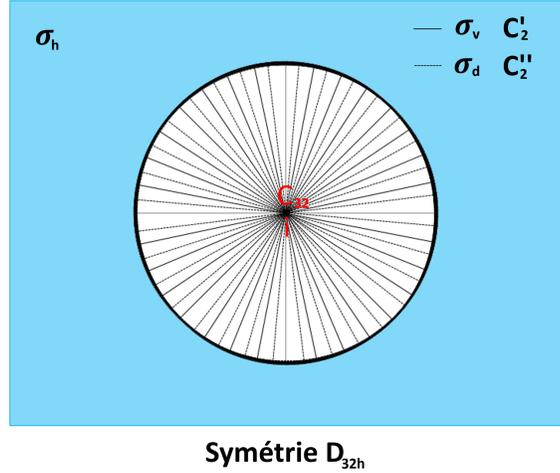


FIGURE 8.2 – Éléments de symétrie d'un disque plat avec un maillage de 32 points. Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est D_{32h} .

Le champ électrique incident et le mode plasmon dipolaire dans le plan (x, y) sont de symétrie E_{1u} . Les produits des RI sont donnés ci-dessous. D'après les résultats de ces produits, on peut noter que l'état dipolaire E_{1u} est optiquement actif s'il est excité avec un champ électrique possédant une composante dans le plan (x, y) .

$$\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,x} = E_{1u} \otimes E_{1u} = A_{1g} + A_{2g} + E_{2g} \text{ (Optiquement actif)} \quad (8.1)$$

$$\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,y} = E_{1u} \otimes E_{1u} = A_{1g} + A_{2g} + E_{2g} \text{ (Optiquement actif)} \quad (8.2)$$

$$\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,z} = E_{1u} \otimes A_{2u} = E_{1g} \quad (8.3)$$

Des OA s sont attachées aux 32 sommets du polygone obtenu après maillage du disque. La distribution de charges résultant de la projection de l'une de ces OA s sur la RI E_{1u} , correspondant

8. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA GÉOMÉTRIE DES PARTICULES –
MONOMÈRES DE SYMÉTRIE INFINIE

au mode dipolaire, est représentée en figure 8.3 - a. Suivant la direction du champ incident, on obtient deux zones d'accumulation de charges, opposées en signe, localisées autour du disque. Sur chacune de ces zones, la quantité de charges décroît de manière progressive en partant des deux points alignés sur le champ électrique incident jusqu'à s'annuler dans la direction normale au champ excitateur. Ce résultat théorique est en accord avec la distribution de charges obtenue en simulation BEM (Figure 8.3 - c).

Suivant la précision recherchée, il est possible de varier le nombre de points de maillage. Les figures 8.3 - a et b montrent les distributions de charges obtenues avec un maillage de 32 et 16 points respectivement. En augmentant le nombre de points de maillage, des valeurs intermédiaires sont ajoutées, ainsi en maillant plus finement on se rapproche de la distribution de charges d'un disque réel.

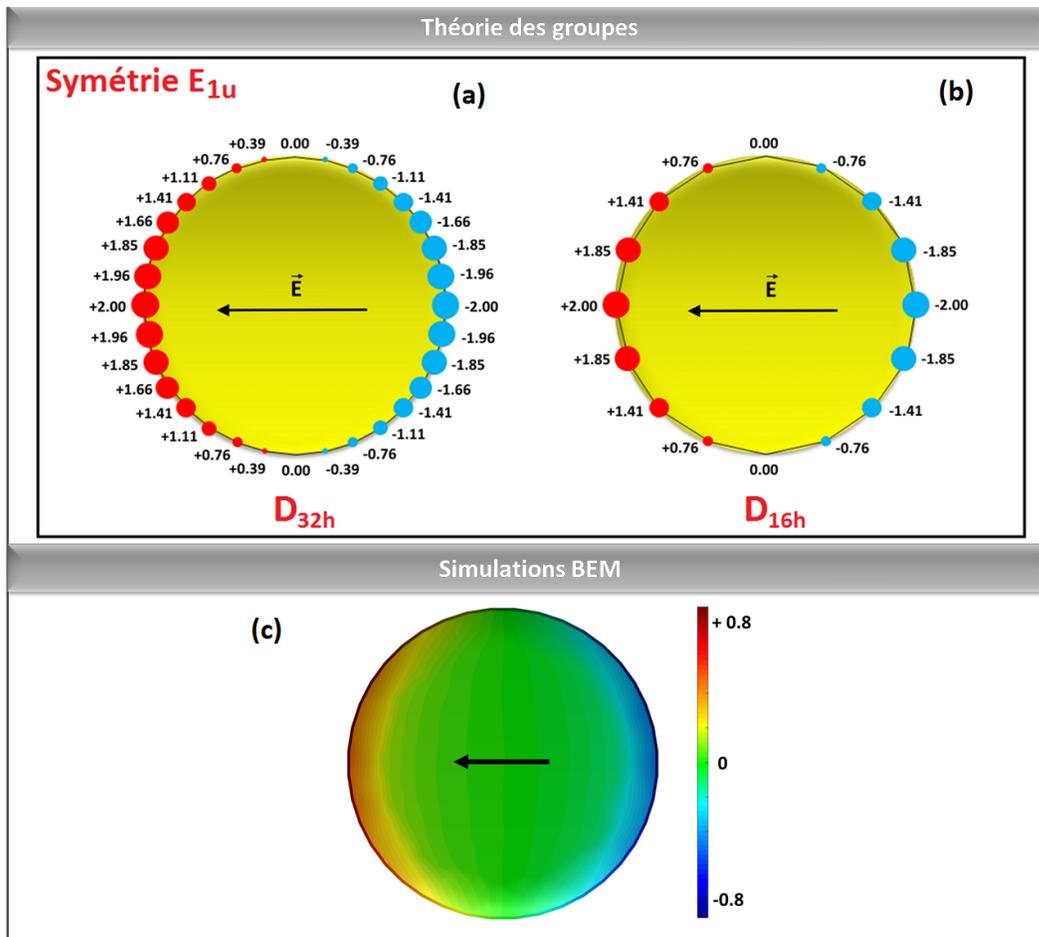


FIGURE 8.3 – Distribution de charges du mode plasmon dipolaire pour un disque en théorie des groupes : (a) avec un maillage du périmètre à 32 points, (b) avec un maillage du périmètre à 16 points. (c) Simulation BEM pour un disque en or de 92 nm de diamètre et 15 nm d'épaisseur. Incidence normale.

8.1.2 Réponse plasmonique dipolaire des disques en PEEM

La figure 8.4 est une cartographie en microscopie PEEM de la distribution du champ dû à l'excitation d'un mode plasmon dipolaire dans un disque d'or de 94 nm de diamètre. Les particules sont excitées en incidence rasante $\alpha = 72.5^\circ \pm 2^\circ$ avec un faisceau laser de longueur d'onde $\lambda = 780 \text{ nm}$. Le résultat PEEM est comparé à celui prédit en théorie des groupes. D'après l'image PEEM, le champ plasmon est réparti en deux lobes sur la circonférence du disque ce qui est en accord avec l'état dipolaire théorique E_{1u} et les études PEEM antérieures [73, 74]. Ce résultat expérimental valide ainsi notre méthode théorique pour le cas d'objets de symétrie infinie à 2D. Une image PEEM supplémentaire est donnée en annexe B pour valider la reproductibilité des résultats. A noter, la distribution de champ obtenue en PEEM est plus piquée en raison de la nature non linéaire du signal de photoémission PEEM (régime à 3 photons).

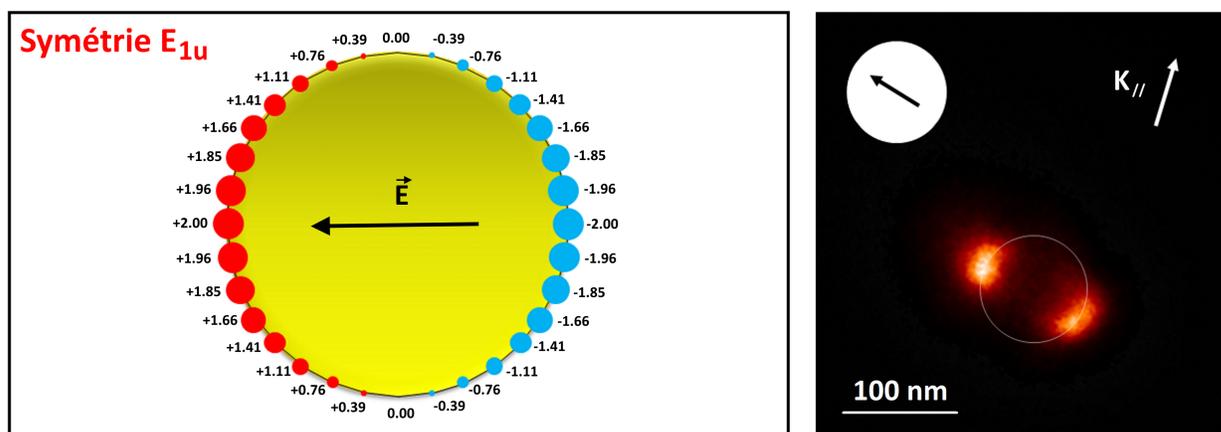


FIGURE 8.4 – Cartographie du champ proche optique à la longueur d'onde de RPSL dipolaire $\lambda = 780 \text{ nm}$ d'un disque plat en or de 94 nm de diamètre en PEEM et théorie des groupes. Angle d'incidence du faisceau laser $\alpha = 72.5^\circ \pm 2^\circ$.

8.2 Objets de symétrie infinie 3D : Sphères

Concernant les objets 3D de symétrie infinie, nous avons choisi d'étudier des sphères d'or de $98 \pm 1.6 \text{ nm}$ de diamètre préparées par synthèse colloïdale par **Sylvie Marguet**. Pour l'étude PEEM, les nanosphères sont dispersées sur un substrat en verre recouvert de 40 nm d'ITO. Les distances entre proches voisins sont de l'ordre de $0.6 \pm 0.1 \mu\text{m}$, ainsi il n'y a pas de couplage plasmonique conséquent entre les particules. Une image MEB de ces sphères (arrangement compact) est présentée sur la figure 8.5 - a. Le spectre d'absorption PEEM d'une sphère individuelle est donné en figure 8.5 - b et affiche une résonance plasmon aux alentours de 530 nm. Le pic d'absorption PEEM est incomplet car les longueurs d'onde $\lambda < 520 \text{ nm}$ ne sont pas accessibles au moyen de notre laser.

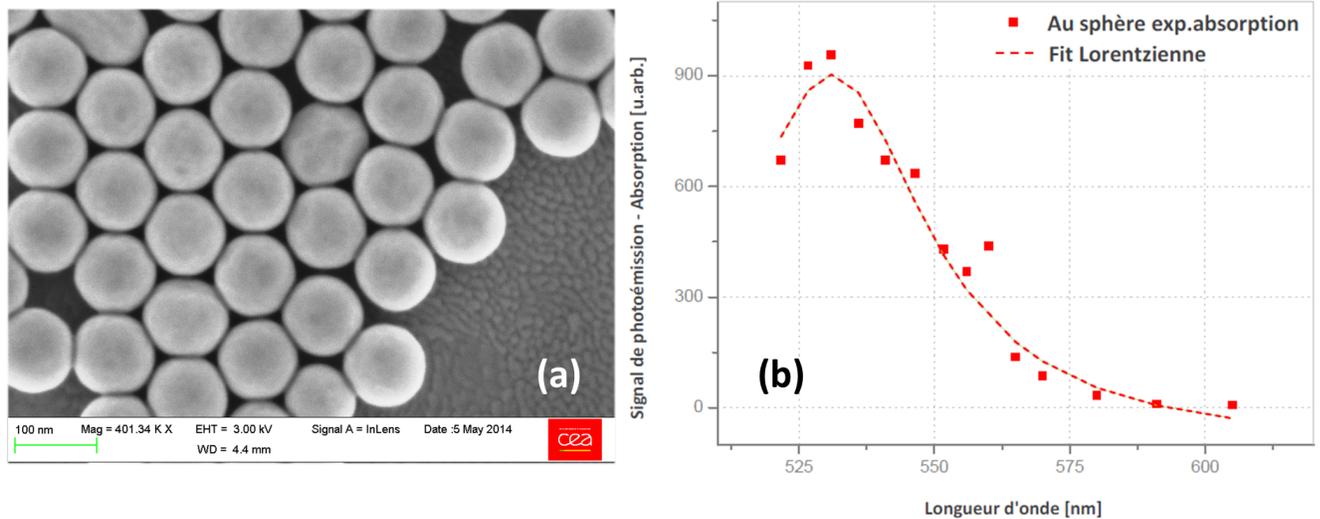


FIGURE 8.5 – (a) Image MEB de sphères d’or de $98 \pm 1.6 \text{ nm}$ de diamètre. (b) Spectre d’absorption PEEM d’une sphère individuelle. Le spectre montre une résonance optique aux alentours de 530 nm correspondant au mode plasmon dipolaire.

Nous avons opté pour des sphères de 98 nm pour les raisons suivantes :

- La longueur d’onde de résonance dipolaire entre dans la gamme de fonctionnement du laser ($\lambda = 530 \text{ nm}$ - voir figure 8.5 - b).
- La particule est assez grande pour qu’on puisse distinguer les différents points de confinement du champ plasmon en PEEM.
- La particule est assez petite pour que son absorption soit importante.

8.2.1 Réponse plasmonique dipolaire des sphères en théorie des groupes

Une sphère est une particule de symétrie infinie ainsi, il est nécessaire de mailler l’objet afin d’avoir un nombre fini d’éléments de symétrie. Dans le cas des sphères, nous avons maillé la surface de la particule sous la forme d’une molécule de **fullerène de Buckminster**. Le fullerène de Buckminster, appelé aussi le fullerène C_{60} , est une molécule sphérique composée de 20 hexagones et 12 pentagones aux sommets desquels se trouvent des atomes de carbone tous symétriquement équivalents [69]. Sa structure est analogue à celle d’un ballon de football. En maillant la sphère sous cette forme, on se retrouve avec une particule de symétrie I_h . Les différents éléments de symétrie sont représentés sur la figure 8.6. La table de caractères du groupe I_h est donnée à l’adresse <http://gernot-katzers-spice-pages.com/>.

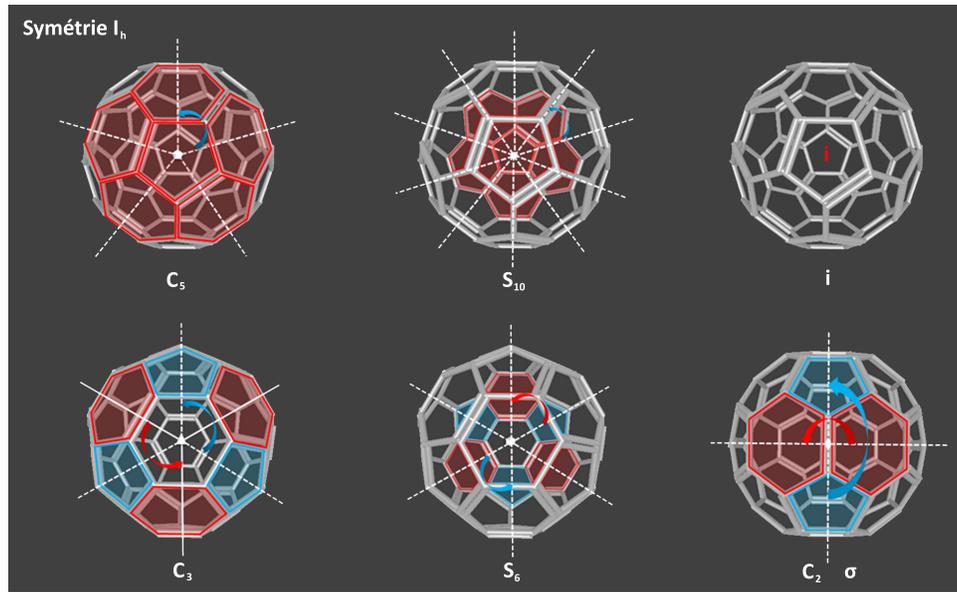


FIGURE 8.6 – Éléments de symétrie d’une sphère après maillage sous forme d’un fullerène C_{60} . Le groupe ponctuel de symétrie correspondant est I_h . Tous les atomes de carbone sont équivalents.

La RI décrivant la symétrie du mode plasmon dipolaire ainsi que le champ électrique excitateur est T_{1u} . Cet état dipolaire peut être excité avec un champ électrique $\vec{E}(x, y, z)$ (voir produit des RI 8.4).

$$\Gamma_{n,(x,y,z)} \otimes \Gamma_{ext,(x,y,z)} = T_{1u} \otimes T_{1u} = A_g + T_{1g} + H_g \text{ (Optiquement actif)} \quad (8.4)$$

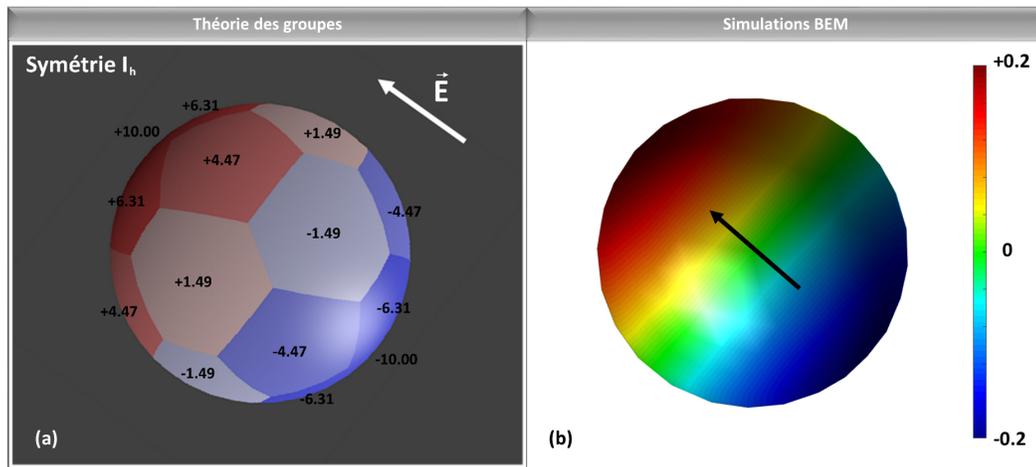


FIGURE 8.7 – (a) Distribution de charges du mode plasmon dipolaire pour une sphère en théorie des groupes avec un maillage sous forme de fullerène C_{60} . (b) Simulation BEM pour une sphère en or de 99 nm de diamètre.

Les OA s sont placées aux positions des atomes de carbone. La moyenne des charges sur chaque hexagone et pentagone obtenue après projection de l'une des OA s sur la RI T_{1u} est représentée en figure 8.7 - a. Les charges à résonance plasmon dipolaire sont réparties sur deux hémisphères de signes opposés ce qui correspond aux résultats de simulation BEM (Figure 8.7 - b) et à ceux de la littérature [75, 76, 77].

8.2.2 Réponse plasmonique dipolaire des sphères en PEEM

Des sphères d'or de 98 nm de diamètre sont excitées à la longueur d'onde de résonance dipolaire $\lambda = 540 \text{ nm}$ en incidence rasante $\alpha = 72.5^\circ \pm 2^\circ$ et en polarisation s pour exciter le plan équatorial, plan aisément imagé par le microscope. La distribution du champ obtenue est représentée en figure 8.8 - b. L'image PEEM montre un confinement du champ plasmon sur deux zones autour de la sphère. Ces deux zones de concentration de champ sont alignées sur la direction du champ électrique excitateur ce qui est en accord avec les prédictions en théorie des groupes et les simulations BEM (Figure 8.7). Notre méthode théorique est ainsi validée pour le cas d'objets de symétrie infinie à 3D. Une image PEEM supplémentaire est donnée en annexe B afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Comme pour les disques, la distribution de champ obtenue en PEEM est plus piquée en raison de la nature non linéaire du signal de photoémission PEEM (régime à 2 photons).

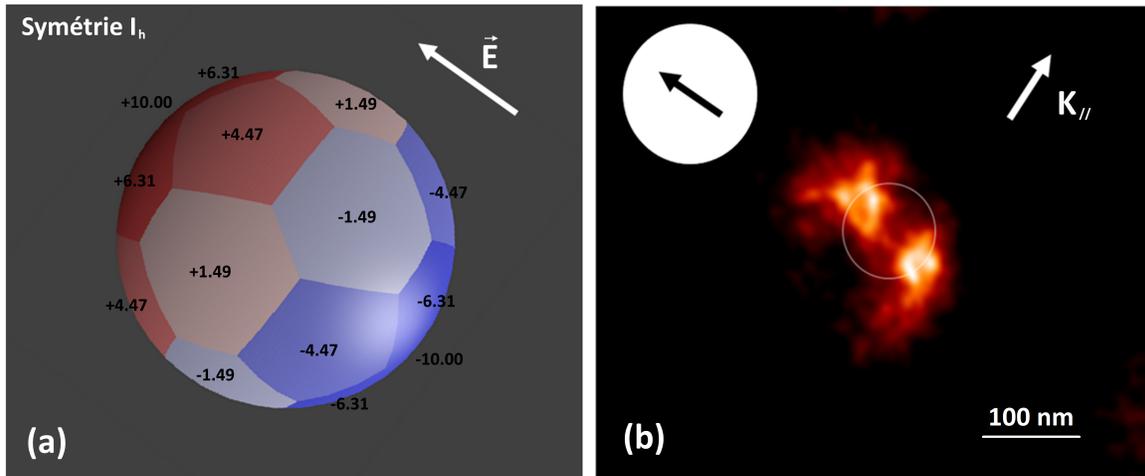


FIGURE 8.8 – Cartographie du champ proche optique à la longueur d'onde de RPSL dipolaire $\lambda = 540 \text{ nm}$ d'une sphère en or de 98 nm de diamètre, (a) en théorie des groupes avec un maillage sous forme de fullerène C_{60} , (b) en PEEM. Angle d'incidence du faisceau laser $\alpha = 72.5^\circ \pm 2^\circ$.

Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les réponses plasmoniques d'objets de symétrie infinie en PEEM et théorie des groupes. Nous avons notamment analysé les réponses dipolaires de disques (objet à 2D) et de sphères (objet à 3D) d'or. Les distributions de champ obtenues

*8. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA GÉOMÉTRIE DES PARTICULES –
MONOMÈRES DE SYMÉTRIE INFINIE*

montrent un confinement du champ plasmon sur des zones de taille nanométrique dont les positions dépendent de l'orientation du champ électrique exciteur. Ces résultats démontrent la possibilité de confiner et de manier le champ proche optique via l'utilisation de nano-objets de symétrie infinie. Nous avons également pu appliquer la méthode théorie des groupes aux objets de symétrie infinie en maillant ces derniers de façon à se ramener à des objets de symétrie finie.

Manipulation de la lumière via la géométrie de l'onde électromagnétique excitatrice

Sommaire

9.1	Excitation de modes plasmons en polarisation circulaire : hexagones et triangles	112
9.1.1	Hexagones	112
9.1.2	Triangles	113
9.2	Excitation de modes plasmons par un champ électrique perçu de symétrie quadripolaire : Cas de disques	114

Dans ce chapitre, nous proposons de manipuler le champ proche optique par effet de la géométrie de l'onde lumineuse excitatrice. Pour cela, nous avons analysé en PEEM les réponses plasmoniques d'hexagones et de triangles d'or excités en polarisation circulaire. D'autre part, il est également possible de modifier la symétrie du champ exciteur perçu par la nanoparticule. En effet, pour des nanoparticules au-delà du domaine de validité de l'approximation quasi-statique (particules de dimensions supérieures à $\lambda_{incident}/2$), la nanoparticule étendue peut percevoir un champ de symétrie quadripolaire et la distribution du champ proche optique est modifiée. Nous avons montré cette possibilité dans le cas de disques d'or étudiés en simulations BEM. Par ailleurs, nous avons démontré que la théorie des groupes peut être employée pour déterminer les distributions de charges de modes plasmons générés par des ondes électromagnétiques de polarisation d'ordres supérieurs.

9.1 Excitation de modes plasmons en polarisation circulaire : hexagones et triangles

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à la distribution du champ plasmon dans le cas de nano-objets d'or excités avec une onde lumineuse en polarisation circulaire. A titre d'exemples, nous avons considéré le cas de nanoparticules colloïdales de formes hexagonale et triangulaire.

9.1.1 Hexagones

Les hexagones étudiés dans cette partie sont identiques à ceux considérés dans le chapitre 6. Ces nano-objets sont excités sous incidence normale avec un faisceau laser de longueur d'onde $\lambda = 838 \text{ nm}$ en polarisation circulaire. Nous avons utilisé une lame quart-d'onde pour passer d'une polarisation rectiligne à une polarisation circulaire. La nanoparticule sous polarisation circulaire voit un champ électrique décrivant un cercle, et les six sommets de l'hexagone sont susceptibles d'être excités à l'échelle d'une période temporelle. Par conséquent, six points de confinement de champ sont observés en PEEM (Figure 9.1 - a). L'asymétrie des points chauds observés en PEEM pourrait être due à la présence de résidus organiques de synthèse sur les sommets de l'hexagone empêchant l'extraction des électrons, ou des sommets plus au moins anguleux. Une image PEEM supplémentaire est donnée en annexe B.

La distribution de champ observée en PEEM est en accord avec la distribution de charges obtenue en théorie des groupes (Figure 9.1 - b). En effet, la symétrie de l'objet reste inchangée et est D_{6h} , cependant le champ électrique ne se transforme plus comme les vecteurs de base (x, y) , il présente une symétrie circulaire et est décrit par la fonction $x^2 + y^2$. D'après la table de caractères du groupe ponctuel D_{6h} (Chapitre 6, figure 6.6), la RI correspondant au champ électrique incident est A_{1g} .

Les modes plasmons susceptibles d'être excités avec un champ électrique de symétrie A_{1g} sont déterminés à partir des produits des RI ci-dessous :

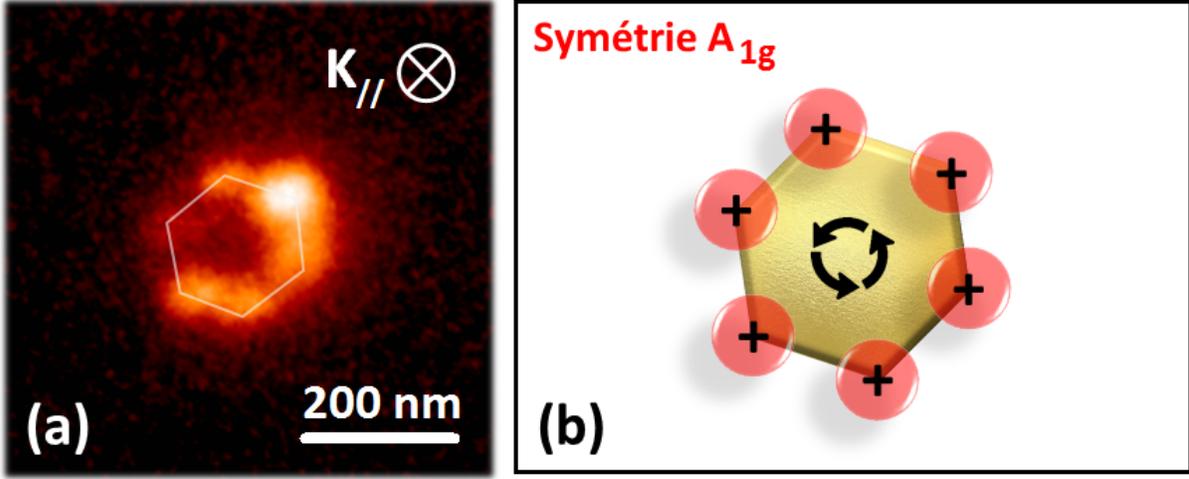


FIGURE 9.1 – (a) Cartographie PEEM du champ proche optique d'un hexagone de 193 nm en polarisation circulaire. Longueur d'onde du faisceau laser $\lambda = 838 \text{ nm}$. Incidence normale. (b) Distribution de charges d'un mode plasmon excité en polarisation circulaire dans un hexagone en théorie des groupes.

$$\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,(x^2+y^2)} = E_{1u} \otimes A_{1g} = E_{1u} \quad (9.1)$$

$$\Gamma_{n,(x^2+y^2)} \otimes \Gamma_{ext,(x^2+y^2)} = A_{1g} \otimes A_{1g} = A_{1g} \text{ (Optiquement actif)} \quad (9.2)$$

D'après ces produits, le mode plasmon excité en polarisation circulaire est de symétrie A_{1g} . Le mode plasmon de symétrie E_{1u} excité sous polarisation rectiligne (chapitre 6) n'est plus optiquement actif. En effet, le produit $\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,(x^2+y^2)}$ ne se transforme pas comme une RI totalement symétrique A . Par conséquent, la réponse plasmonique d'une nanoparticule dépend de la géométrie de l'objet mais également de celle du champ incident.

La distribution de charges du mode plasmon de symétrie A_{1g} est obtenue en appliquant l'opérateur de projection correspondant à la RI A_{1g} sur l'une des six OA s équivalentes attachées aux sommets de l'objet. L'état plasmon obtenu est $A_{1g}(1, 1, 1, 1, 1, 1, -1, -1, -1, -1, -1, -1)$. Cet état correspond à une accumulation de charges de même signe et valeurs sur les six sommets des faces supérieure et inférieure de l'hexagone (Figure 9.1 - b).

9.1.2 Triangles

Des triangles réguliers en or de $149 \pm 17 \text{ nm}$ de hauteur et d'épaisseur $\sim 9 \text{ nm}$, préparés par voie colloïdale par **Sylvie Maguet**, sont excités avec un faisceau laser de longueur d'onde $\lambda = 803 \text{ nm}$ en polarisation circulaire. La direction de propagation du faisceau laser est perpendiculaire à l'échantillon (incidence normale). Comme dans le cas des hexagones, à l'échelle d'une période du champ, tous les sommets du triangle sont excités en polarisation circulaire et trois points de confinement de champ sont observés en PEEM (Figure 9.2 - a). Une deuxième image PEEM est donnée en annexe B.

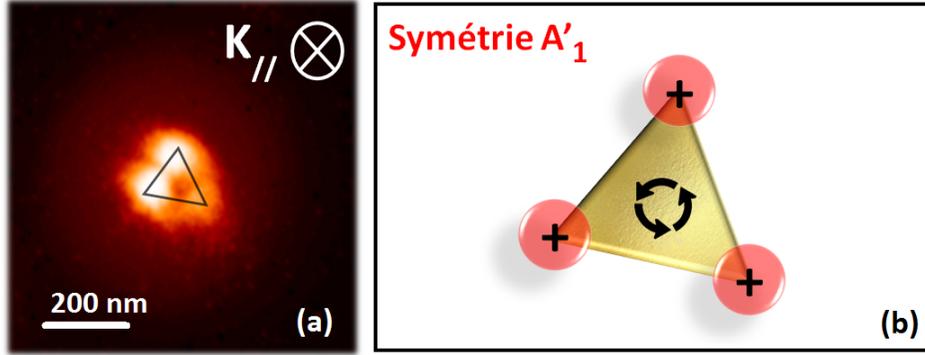


FIGURE 9.2 – (a) Cartographie PEEM du champ proche optique d'un triangle régulier en or de 135 nm de hauteur en polarisation circulaire. Longueur d'onde du faisceau laser $\lambda = 803 \text{ nm}$. Incidence normale. (b) Distribution de charges d'un mode plasmon excité en polarisation circulaire dans un triangle régulier en théorie des groupes.

La symétrie des triangles est invariante et le groupe ponctuel de symétrie correspondant est D_{3h} . Les éléments de symétrie de l'objet sont donnés en chapitre 5. Le champ électrique en polarisation circulaire se transforme comme la fonction décrivant un cercle $x^2 + y^2$, ainsi, d'après la table de caractères D_{3h} donnée en chapitre 5 (Table 5.2), la RI décrivant la symétrie du champ électrique incident est A'_1 . Le champ électrique en polarisation circulaire est susceptible d'exciter un mode plasmon de symétrie A'_1 comme le démontrent les produits de RI ci-dessous. Le mode plasmon de symétrie E' , excité en polarisation rectiligne, n'est plus brillant (voire chapitre 6).

$$\Gamma_{n,(x,y)} \otimes \Gamma_{ext,(x^2+y^2)} = E' \otimes A'_1 = E' \quad (9.3)$$

$$\Gamma_{n,(x^2+y^2)} \otimes \Gamma_{ext,(x^2+y^2)} = A'_1 \otimes A'_1 = A'_1 \text{ (Optiquement actif)} \quad (9.4)$$

Pour obtenir l'état symétriquement adapté, des OA s sont attachées aux trois sommets du triangle. La distribution de charges du mode plasmon de symétrie A'_1 , obtenue après application de l'opérateur de projection de la RI A'_1 sur l'une des OA s , est $A'_1(1, 1, 1, -1, -1, -1)$ et est représentée en figure 9.2 - b. Le mode plasmon de symétrie A'_1 correspond à une accumulation de charges de signe et valeurs égales sur les trois sommets des faces supérieure et inférieure du triangle. Ce résultat est en accord avec la cartographie PEEM représentée en figure 9.2 - a.

9.2 Excitation de modes plasmons par un champ électrique perçu de symétrie quadripolaire : Cas de disques

Cette deuxième voie de manipulation de la lumière par action de la géométrie de l'onde lumineuse excitatrice consiste à faire en sorte que le champ électrique excitateur perçu par la nanoparticule soit non linéaire. Ce champ non linéaire est obtenu en augmentant la taille de la nanoparticule. L'onde plane incidente demeure de polarisation rectiligne mais à un instant donné, l'objet étendu (au-delà de l'approximation quasi-statique) peut percevoir deux champs électriques

9. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA GÉOMÉTRIE DE L'ONDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE EXCITATRICE

opposés en sens. Par abus de langage, nous dirons que le champ électrique excitateur vu par l'objet est de symétrie quadripolaire (le champ incident demeure de polarisation rectiligne) (Figure 9.3). La symétrie de la nanoparticule est invariante mais cette dernière perçoit un champ électrique de polarisation quadripolaire, la symétrie de l'onde excitatrice est ainsi modifiée. Par conséquent, des modes plasmons différents des modes dipolaires, étudiés dans les chapitres précédents, sont excités, ce sont les **modes plasmons quadripolaires**.

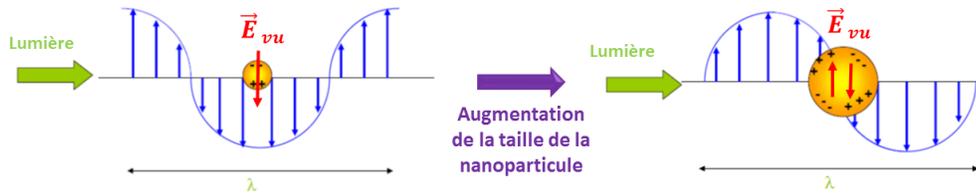


FIGURE 9.3 – Modification de la symétrie du champ excitateur perçu par la nanoparticule en augmentant la taille de cette dernière (approximation quasi-statique perdue). La distribution de charges du plasmon est modifiée suite au changement dans la symétrie du champ excitateur.

Afin d'illustrer cette méthode de manipulation de la lumière au niveau nanométrique, nous avons choisi d'étudier, en simulations BEM, la réponse plasmonique d'un disque d'or de plus grande taille que ceux étudiés en chapitre 8. Le disque fait 220 nm de diamètre et 15 nm d'épaisseur (\sim épaisseur des disques colloïdaux vus en chapitre 8). Le mode plasmon quadripolaire dans le plan de l'objet ne peut pas être excité en incidence normale par une onde plane, l'objet voit un seul plan de phase (Figure 9.4 - a). Il est possible d'exciter ce mode plasmon en incidence rasante (angle d'incidence $\alpha = 90^\circ$) (Figure 9.4 - b), cependant la géométrie de l'expérience ne permet pas d'exciter des objets sous cette configuration. Par conséquent, nous avons choisi d'exciter le disque en incidence oblique avec un angle d'incidence $\alpha = 72.5^\circ$ (angle d'incidence en microscope PEEM). Sous incidence oblique, la projection du champ électrique excitateur dans le plan de la nanoparticule comporte deux composantes opposées en sens et un mode quadripolaire dans le plan (x, y) est excité (Figure 9.4 - c). Les objets sont excités à la longueur d'onde $\lambda = 630 \text{ nm}$ correspondant au mode quadripolaire dans le plan de l'objet. Le mode quadripolaire suivant la normale z n'est pas excité (diamètre \gg épaisseur). L'indice du milieu diélectrique environnant est $n = 1$ (vide).

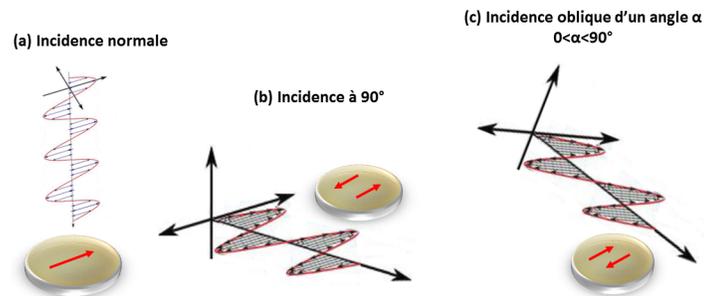


FIGURE 9.4 – Champ électrique perçu par la nanoparticule, (a) sous incidence normale, (b) sous incidence rasante ($\alpha = 90^\circ$) et (c) sous incidence oblique d'un angle α .

9. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA GÉOMÉTRIE DE L'ONDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE EXCITATRICE

La figure 9.5 est une simulation BEM de la distribution de charges obtenue en excitant un mode plasmon quadripolaire dans un disque d'or de grand diamètre (220 nm). Les flèches dans la figure 9.5 représentent la projection sur le plan de la nanoparticule du vecteur d'onde \vec{k} et du champ électrique \vec{E} perçu par la nanoparticule. Lors de l'excitation du mode quadripolaire, quatre zones d'accumulation de charges sont obtenues, deux zones chargées positivement et deux autres chargées négativement, alors que pour un mode dipolaire, seulement deux zones d'accumulation de charges opposées en signe sont observées (voire chapitre 8 - figure 8.3). Ces résultats sont conformes à ceux trouvés dans la littérature [78]. Le changement dans la symétrie du champ exciteur vu par la nanoparticule modifie la réponse plasmonique de l'objet. Par conséquent, nous avons établi une seconde voie de manipulation du champ proche optique à petite échelle par action de configuration de l'onde excitatrice.

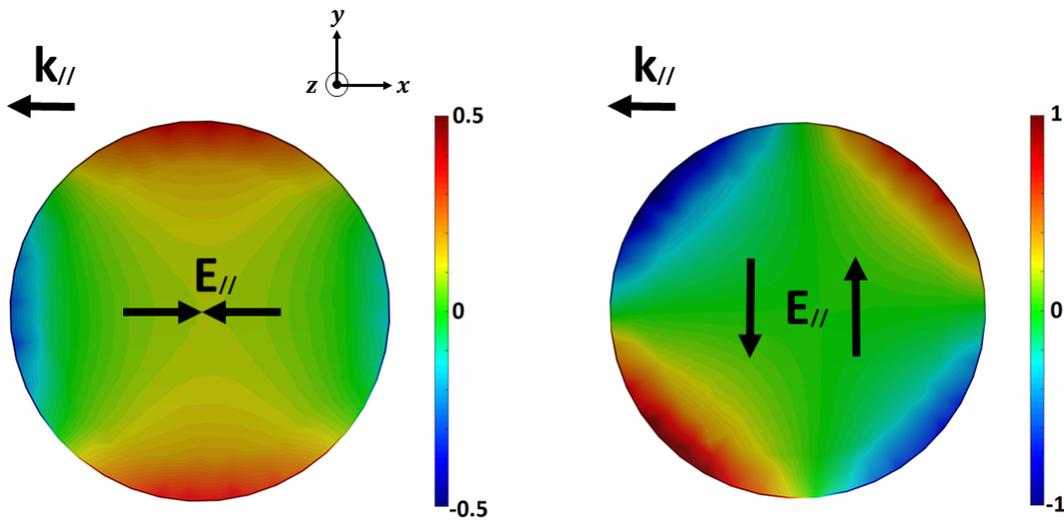


FIGURE 9.5 – Distributions de charges des modes plasmons quadripolaires dans un disque d'or de 220 nm de diamètre et 15 nm d'épaisseur en simulation BEM. La nanoparticule est excitée sous incidence rasante ($\alpha = 72.5^\circ$) à la longueur d'onde $\lambda = 630 \text{ nm}$. Indice de la matrice diélectrique $n = 1$ (vide).

Les distributions de charges de la figure 9.5 peuvent être déterminées en théorie des groupes. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 8, un disque présente une symétrie infinie, par conséquent, il est nécessaire de mailler le périmètre du disque avec des segments de droites afin de se ramener à un polygone de symétrie finie et avoir des points anguleux où positionner la base initiale pour le calcul des états propres (ensemble d'OA s). Pour faciliter le calcul, nous avons opté pour un maillage avec 16 points. Le choix du nombre de points de maillage est arbitraire, la précision des résultats est d'autant plus grande que le maillage est fin. La symétrie du disque après maillage est D_{16h} (épaisseur négligée) (voir chapitre 8). La table de caractères du groupe ponctuel de symétrie D_{16h} est disponible sur la page web <http://www.gernot-katzers-spice-pages.com/>. Les distributions de charges obtenues en simulation BEM ont la même symétrie que les OA $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{xy}$ (deux lobes positifs et deux lobes négatifs) (figure 9.6). D'après la table de caractères du groupe ponctuel D_{16h} , la RI correspondant aux modes plasmons quadripolaires (même RI que les OA $3d_{x^2-y^2}$ et $3d_{xy}$) est E_{2g} .

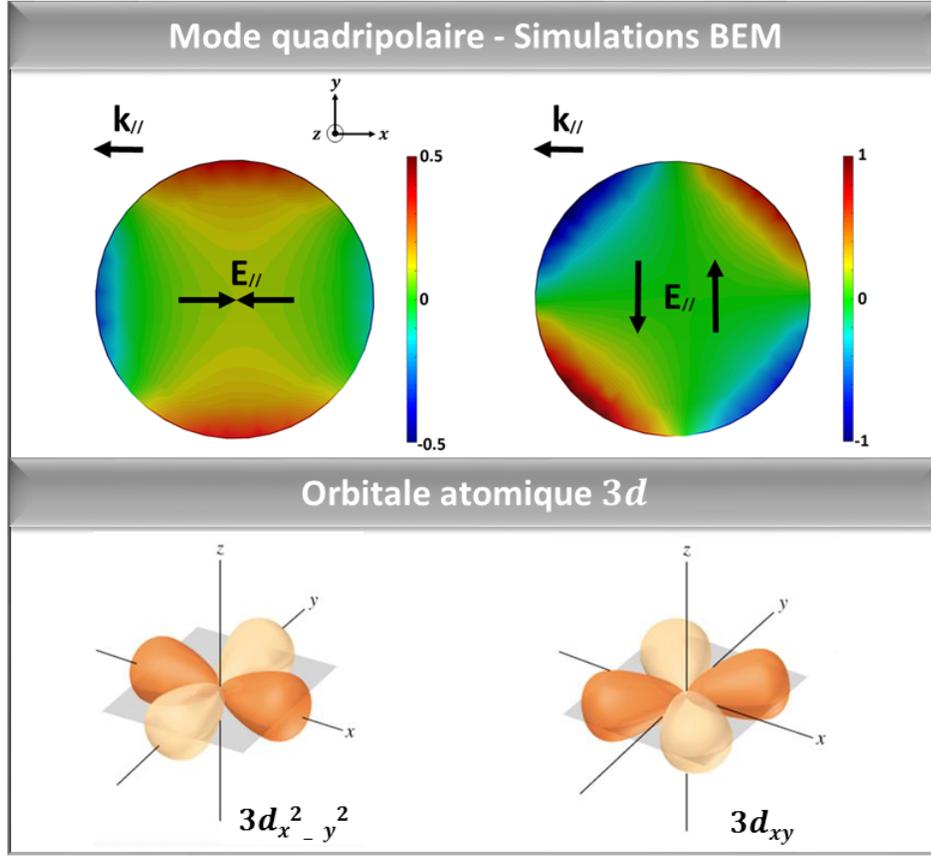


FIGURE 9.6 – Analogie entre un mode plasmon quadripolaire et une OA $3d$.

Les produits des RI sont donnés ci-dessous :

$$\Gamma_{n,(x^2-y^2,xy)} \otimes \Gamma_{ext,(x,y)} = E_{2g} \otimes E_{1u} = E_{1u} + E_{3u} \quad (9.5)$$

$$\Gamma_{n,(x^2-y^2,xy)} \otimes \Gamma_{ext,(x^2+y^2)} = E_{2g} \otimes A_{1g} = E_{2g} \quad (9.6)$$

$$\Gamma_{n,(x^2-y^2,xy)} \otimes \Gamma_{ext,(x^2-y^2,xy)} = E_{2g} \otimes E_{2g} = A_{1g} + [A_{2g}] + E_{4g} \text{ (Optiquement actif)} \quad (9.7)$$

D'après les produits de RI 9.5 et 9.6, le mode plasmon de symétrie E_{2g} ne peut pas être excité avec une onde lumineuse en polarisation rectiligne ou circulaire, l'onde doit présenter la même symétrie que le plasmon (équation 9.7). De ce fait, le mode plasmon quadripolaire E_{2g} est excité avec un champ électrique ce transformant comme la RI E_{2g} ce qui est le cas pour un champ électrique de symétrie quadripolaire.

Après avoir défini la base initiale pour le calcul des modes propres plasmons, à savoir, des OA s attachées aux 16 sommets du maillage, la distribution de charges du premier mode plasmon est obtenue en appliquant l'opérateur de projection de la RI E_{2g} sur l'une des OA s de la base. La distribution de charges obtenue est représentée en figure 9.7 - a. E_{2g} est de dimension 2 donc la base de cette RI est constituée de deux vecteurs. Le second mode quadripolaire est obtenu par orthogonalisation et la distribution de charges correspondante est donnée en figure 9.7 - b. Les

distributions de charges obtenues en théorie des groupes sont en accord avec celles obtenues en simulations BEM (Figure 9.5) ce qui valide notre méthode analytique dans le cas d'objets excités avec un champ de symétrie quadripolaire.

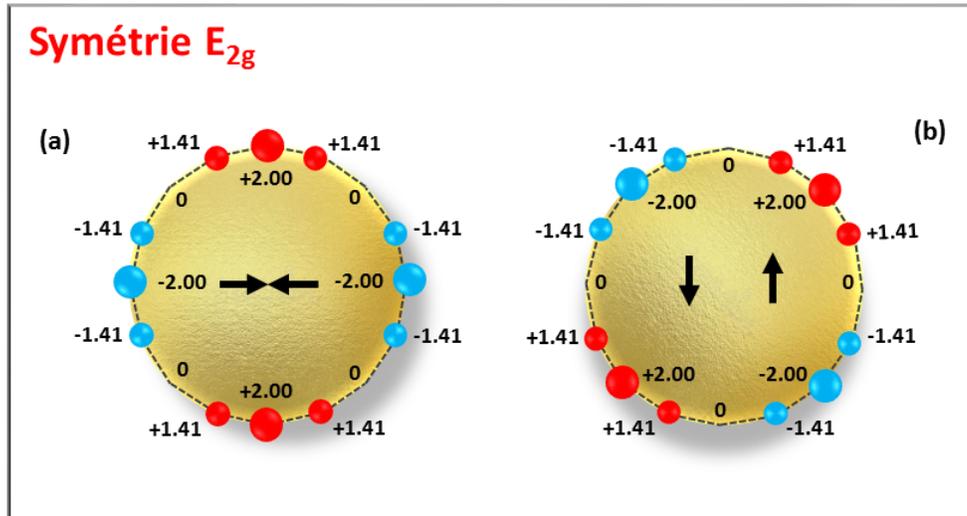


FIGURE 9.7 – Distributions de charges en théorie des groupes des modes plasmons quadripolaires dans un disque maillé sous forme d'un polygone à 16 côtés (symétrie D_{16h}). La symétrie des modes quadripolaires est E_{2g} .

Compte tenu du temps limité pour effectuer le travail expérimental, les cartographies PEEM n'ont pas pu être réalisées. Toutefois, l'excitation de modes quadripolaires par application de cette approche a été validée sur des nanobâtonnets. Les résultats de cette expérience sont disponibles en référence [79].

Conclusions et perspectives

Au cours de ce chapitre, nous avons mis en évidence la possibilité de manipuler le champ proche optique à petite échelle par action de la géométrie de l'onde lumineuse excitatrice. En effet, la modification de la configuration de l'onde électromagnétique incidente entraîne une variation dans la distribution spatiale des points chauds dans l'objet. A titre d'exemples, nous avons présenté les cas de triangles et d'hexagones excités en polarisation circulaire et le cas de disques excités avec un champ quadripolaire. En parallèle de ce travail, nous avons démontré que la méthode théorie des groupes peut être employée afin de décrire la réponse plasmonique de nano-objets excités avec un champ électrique de symétrie bien définie.

Comme perspectives, nous envisageons d'étudier en PEEM et théorie des groupes les réponses plasmoniques de nanostructures métalliques excitées avec des ondes lumineuses de polarisation d'ordres quelconques, voire des champs électriques possédant un moment angulaire orbital.

Manipulation de la lumière via la longueur d'onde de l'onde électromagnétique excitatrice

Sommaire

10.1 Monomères : Sphères et cubes	120
10.1.1 Sphères	120
10.1.2 Cubes	123
10.2 Dimères : Nœuds papillons	125
10.2.1 Évolution de la résonance plasmon d'absorption en fonction de la taille L	125
10.2.2 Évolution de la résonance plasmon d'absorption en fonction de l'angle d'ouverture α	126
10.2.3 Évolution de la résonance plasmon d'absorption en fonction du <i>gap</i> . . .	128
10.3 N-mères : Chaîne d'ellipses	130

Nous avons vu au cours du chapitre 1 que la position de la RPSL d'une nanoparticule dépend fortement de sa taille ainsi que de son degré de couplage avec les nanoparticules adjacentes. Cet effet permet d'adresser, en variant la longueur d'onde de l'onde incidente, différents points chauds au sein d'un échantillon comportant des nano-objets de différentes tailles ou dont l'espacement est variable. Ainsi, il est possible de manipuler le champ proche optique à l'échelle nanométrique via la longueur d'onde de la lumière excitatrice. Nous avons démontré cette possibilité dans le cas de monomères (sphères et cubes), dimères (nœuds papillons) et n-mères (chaîne d'ellipses). Dans tout ce qui suit, nous nous sommes restreint à l'étude du mode plasmon dipolaire.

10.1 Monomères : Sphères et cubes

10.1.1 Sphères

Nous avons enregistré en PEEM des dépendances spectrales de la RPSL de sphères individuelles (des spectres sont obtenus pour chaque objet) de tailles variables. Les sphères d'or ont été synthétisées par voie colloïdale par **Sylvie Marguet**. Les échantillons sont obtenus par dépôt d'une goutte de solution contenant les nanoparticules sur un substrat de SiO_2 recouvert de 40 nm d'ITO¹. Les résidus organiques de synthèse (surfactant) sont éliminés par nettoyage sous UV-ozone. Les diamètres des sphères étudiées sont $D = 53, 78, 99, 110, 125$ et $144 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$ (le rapport d'aspect de l'objet demeure inchangé). Des images MEB de ces sphères sont données en figure 10.1.

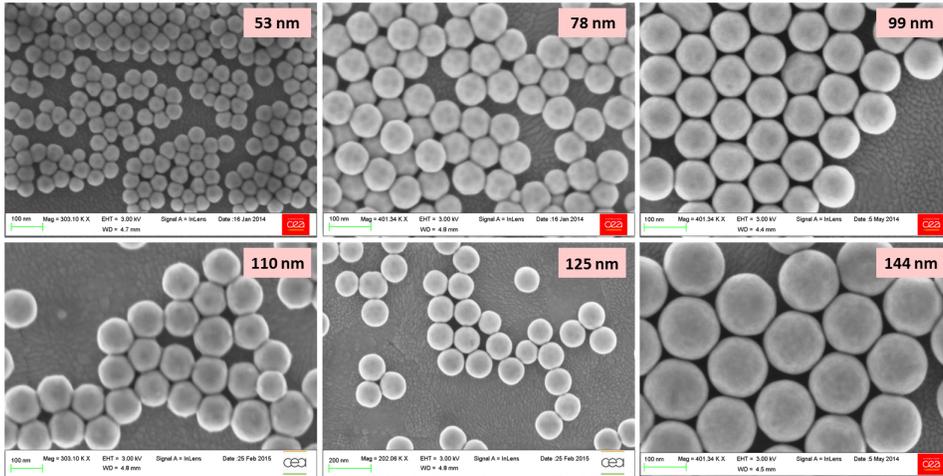


FIGURE 10.1 – Images MEB de nanosphères d'or de diamètre $D = 53, 78, 99, 110, 125$ et $144 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$. Les nanosphères ont été synthétisées par voie colloïdale par **Sylvie Marguet**.

Les nanosphères sont excitées avec un faisceau laser en incidence rasante ($\alpha = 72.5^\circ \pm 2^\circ$) en

1. Prazisions Glas & Optik GmbH, CEC050P, ITO-coating ($\leq 50 \text{ Ohms/sq.}$ on polished glass substrate SiO_2).

10. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA LONGUEUR D'ONDE DE L'ONDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE EXCITATRICE

polarisation P. Le signal de photoémission PEEM de sphères individuelles est collecté pour des longueurs d'onde du faisceau excitateur $\lambda = [520 - 600 \text{ nm}]$ par pas de 5 nm. Les paramètres fondamentaux du faisceau incident, en particulier son intensité, durée d'impulsion et position du focus sont maintenus constants durant l'expérience, permettant ainsi d'effectuer des dépendances en longueur d'onde. Au final, des spectres d'absorption de sphères individuelles sont obtenus permettant ainsi de remonter à la position de la résonance plasmonique d'absorption du mode dipolaire (le signal de photoémission PEEM correspond au signal d'absorption et non au signal de diffusion - voir chapitre 4). L'évolution de la position des maxima de résonance PEEM en fonction du diamètre des sphères est présentée en figure 10.2 (nuage de points bleus). Les spectres d'absorption des sphères de diamètre 53, 78, 99 et 110 nm possèdent un maximum expérimental directement accessible. Les spectres d'absorption des sphères de diamètre 125 et 144 nm ne possèdent pas de maximum sur la gamme de longueurs d'onde accessibles par le laser (front de montée). Les maxima spectraux de ces objets sont obtenus par ajustement, au sens des moindres carrés, du signal de photoémission sur une gaussienne. Pour réduire le nombre de degrés de liberté, nous imposons la largeur spectrale de la résonance sur la base d'une conservation du facteur de qualité Q . En effet, il a été démontré dans le cas de particules satisfaisant l'approximation quasi-statique, que le facteur de qualité $Q = \frac{\lambda_0}{\Delta\lambda}$ (λ_0 longueur d'onde de résonance et $\Delta\lambda$ largeur de la bande de résonance) est indépendant de la géométrie de la nanoparticule, ce dernier dépend uniquement de la nature du métal [80]. Le facteur de qualité Q_{exp} est déterminé à partir des spectres PEEM des sphères de 53 et 110 nm (expérimentalement ces spectres sont les plus satisfaisants) $Q_{53 \text{ nm}} = 29.0$ et $Q_{110 \text{ nm}} = 31.2$. Les spectres PEEM des sphères de 125 et 144 nm ont été ajustés en conservant la valeur du facteur de qualité ($Q_{125 \text{ nm}} = 30.7$ et $Q_{144 \text{ nm}} = 30.5$).

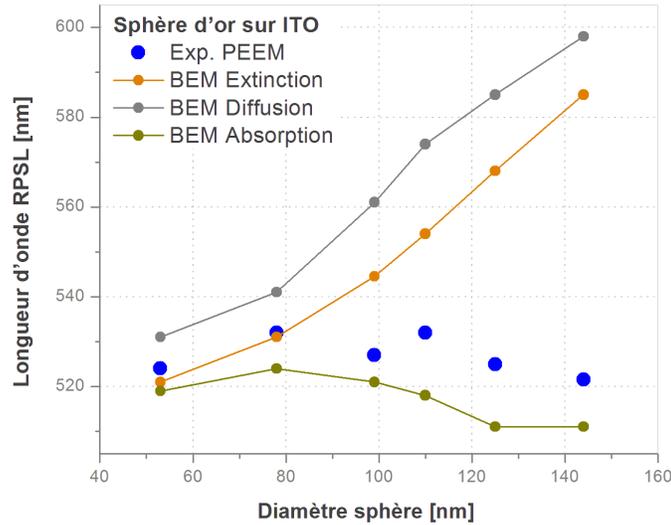


FIGURE 10.2 – Mode plasmon dipolaire. Évolution de la position des maxima de résonance PEEM de nanosphères d'or en fonction de leur diamètre (nuage de points bleus). RPSL d'extinction (courbe en orange), de diffusion (courbe en gris) et d'absorption (courbe en vert) de ces nanosphères en simulation BEM (les nanosphères reposent sur un substrat d'ITO $n_{ITO} = 2$).

10. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA LONGUEUR D'ONDE DE L'ONDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE EXCITATRICE

Les spectres d'extinction, de diffusion et d'absorption de ces sphères sont calculés en BEM. Les sphères reposent sur un substrat d'ITO ($n_{ITO} = 2$) et sont excitées en incidence rasante $\alpha = 72.5^\circ$ en polarisation P. L'indice du milieu environnant est $n = 1$. L'évolution de la position des maxima d'extinction, de diffusion et d'absorption en fonction de la taille des sphères est donnée en figure 10.2. La légère différence entre les positions de résonance d'absorption PEEM et celles obtenues en simulation BEM pourrait être due à la présence de résidus de surfactant sur les sphères colloïdales qui augmenterait l'indice du milieu externe provoquant un décalage des résonances d'absorption vers le rouge, voire les incertitudes sur les indices considérés.

Lorsque le diamètre des sphères augmente les maxima de diffusion et d'extinction sont décalés vers les grandes longueurs d'onde alors que les maxima d'absorption PEEM et BEM présentent une courbe en cloche, c'est-à-dire, subissent un léger décalage vers le rouge suivi d'un décalage vers le bleu. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [28].

La polarisabilité α d'une sphère en approximation quasi-statique étendue est donnée par :

$$\alpha = \frac{V}{\frac{1}{3} + \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon - \varepsilon_d} - i \frac{4\pi^2 \varepsilon_d^{3/2} V}{3\lambda_0^3}} \quad (10.1)$$

où V désigne le volume de la sphère, λ_0 la longueur d'onde d'excitation dans le vide, ε_d et ε les permittivités du milieu diélectrique et du métal respectivement. L'expression 10.1 est tirée des références [28, 81]. Le maximum de la partie réelle de la polarisabilité $Re(\alpha)$ subit un décalage significatif vers le rouge lorsque la taille de la nanoparticule augmente alors que le maximum de la partie imaginaire $Im(\alpha)$ subit un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde. La différence dans l'évolution des maxima d'absorption et de diffusion présentée en figure 10.2 est due aux contributions relatives de $Re(\alpha)$ et $Im(\alpha)$ aux sections efficaces d'absorption C_{abs} et de diffusion C_{dif} .

Les sections efficaces d'absorption C_{abs} et de diffusion C_{dif} sont données par :

$$C_{abs} = k Im(\alpha) \quad (10.2)$$

$$C_{dif} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (10.3)$$

avec $k = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ vecteur d'onde dans le vide.

La section efficace d'absorption C_{abs} dépend uniquement de $Im(\alpha)$. La position du maximum de $Im(\alpha)$ ne varie que très peu avec la taille de la nanoparticule, en conséquence, C_{abs} présente une faible dépendance spectrale à la taille. Les mesures PEEM de sections efficaces d'absorption valident le comportement prédit par la théorie. La section efficace de diffusion C_{dif} quant à elle dépend de $Re(\alpha)$ et $Im(\alpha)$, ainsi le maximum de C_{dif} subit un décalage significatif vers le rouge par rapport à C_{abs} comme représenté en figure 10.2. Pour plus détails, voir la référence [28]. La section efficace d'extinction $C_{ext} = C_{dif} + C_{abs}$ évolue conformément à ses composantes. La section efficace de diffusion augmente avec la taille de la nanoparticule et $C_{dif} \gg C_{abs}$ (voir chapitre 1), par conséquent, C_{dif} devient prédominante dans l'expression de C_{ext} et l'extinction présente le même comportement que la diffusion comme le démontre la figure 10.2.

Des résultats similaires ont été obtenus pour le cas de nanocubes d'or.

10.1.2 Cubes

Des spectres d'absorption PEEM ont été acquis sur des cubes individuels en or d'arêtes $a = 46, 65, 115$ et 166 nm (le facteur d'aspect de l'objet est constant). Les cubes d'or ont été fabriqués par voie chimique par **Sylvie Marguet**. Des images MEB de ces cubes sont données en figure 10.3. Les spectres PEEM ont été obtenus dans des conditions similaires à celles employées dans le cas des sphères. L'évolution des maxima d'absorption PEEM (RPSL du mode dipolaire) en fonction de la taille des cubes est donnée en figure 10.4. Des spectres d'extinction expérimentaux de cubes d'or d'arête $a = 46, 55, 64, 85, 91, 111, 120, 154$ et 166 nm en solution ont été mesurés avec un spectrophotomètre UV/VIS/NIR (JASCO V-670) par **Sylvie Marguet** (Figure 10.5).

La résonance d'extinction subit un décalage significatif vers le rouge lorsque la taille des cubes augmente (Figure 10.5), a contrario, la variation dans la position des maxima d'absorption est faible (léger décalage vers le rouge suivi d'un décalage vers le bleu) (Figure 10.4). Cette différence dans le comportement des maxima d'absorption et d'extinction relève des mêmes raisons que dans le cas des sphères, c'est-à-dire, à la différence des évolutions relatives en fonction de la taille de la nanoparticule de la partie réelle et imaginaire de la polarisabilité α de l'objet.

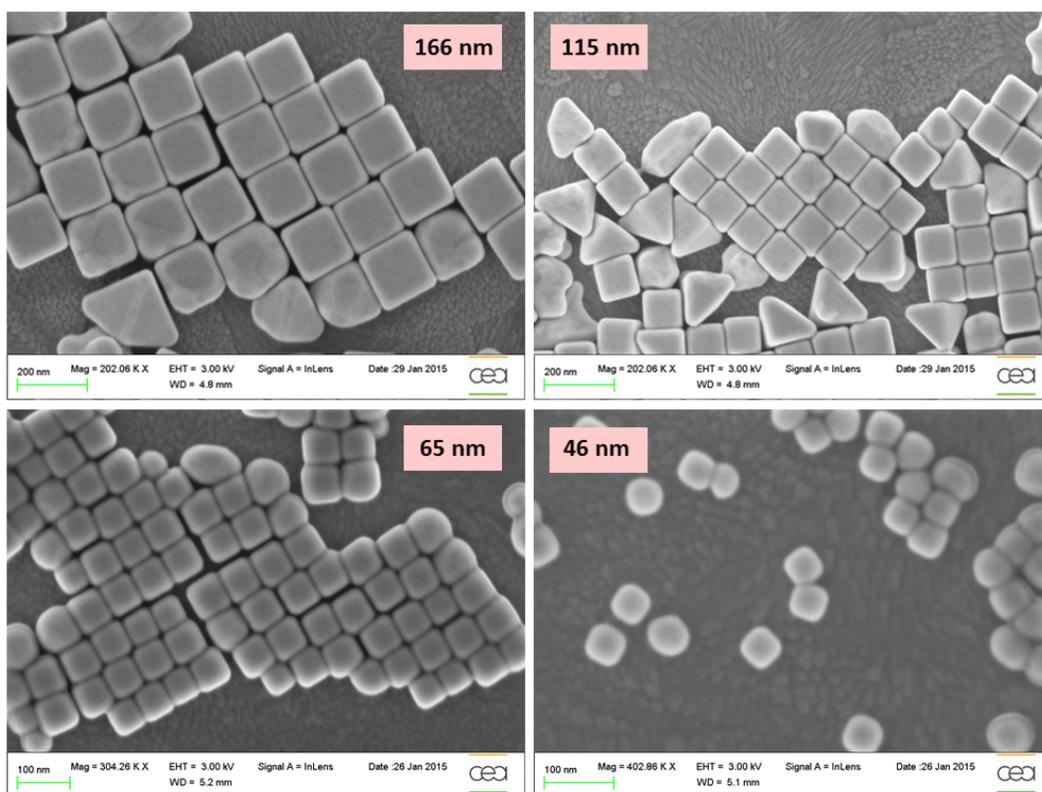


FIGURE 10.3 – Images MEB de nanocubes d'or d'arêtes $a = 46, 65, 115$ et 166 nm . Les nanocubes ont été synthétisés par voie colloïdale par **Sylvie Marguet**.

10. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA LONGUEUR D'ONDE DE L'ONDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE EXCITATRICE

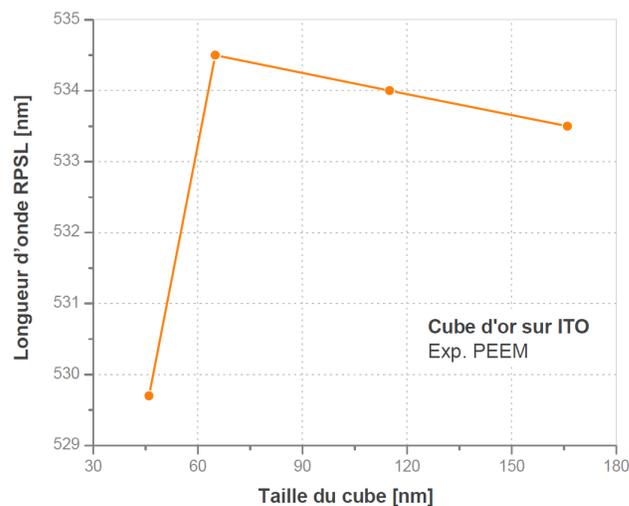


FIGURE 10.4 – Évolution de la longueur d'onde de résonance PEEM de nanocubes d'or en fonction de leur taille. Courbe en cloche avec un maximum au voisinage d'un objet d'arête 60 nm.

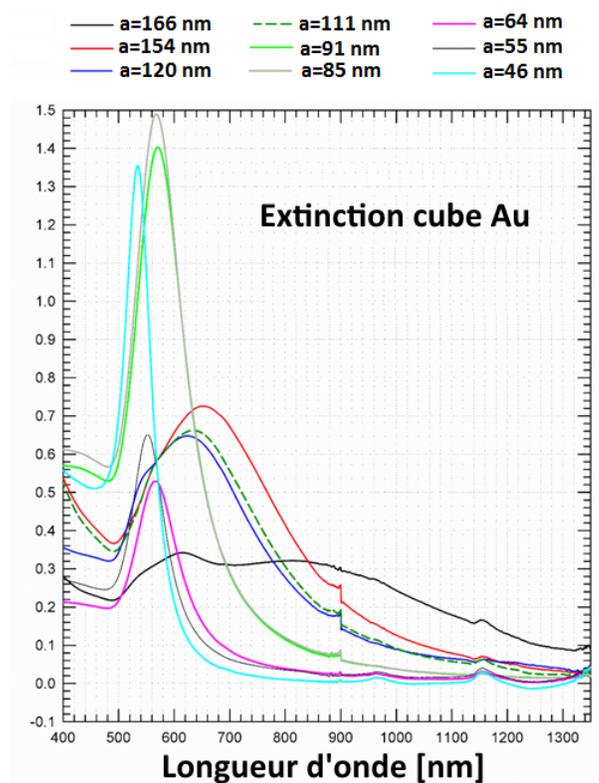


FIGURE 10.5 – Spectres d'extinction expérimentaux de cubes d'or d'arêtes $a = 46, 55, 64, 85, 91, 111, 120, 154$ et 166 nm en solution.

Au final, en analysant la dépendance des RPSL d'extinction, de diffusion et d'absorption à la longueur d'onde de la lumière excitatrice via la taille des nanoparticules à facteur d'aspect constant, nous avons mis en évidence la possibilité de manipuler la lumière dans des monomères de taille variable par action de la longueur d'onde. En effet, d'après les résultats obtenus dans le cas de sphères et de cubes d'or, il est possible d'adresser, en variant la longueur d'onde de l'onde incidente, différents points chauds au sein d'un échantillon comportant des mono-objets nanométriques de volumes différents. D'autre part, un point spectrométrique d'intérêt tient au fait que les maxima d'absorption et de diffusion pointent à des longueurs d'onde distinctes et cet écart croît avec la taille de l'objet, par conséquent, il est possible de manier le champ proche optique à petite échelle en jouant sur cette propriété.

10.2 Dimères : Nœuds papillons

Au-delà des effets de taille, la RPSL d'une nanoparticule dépend également de son degré de couplage avec les nano-objets adjacents [82, 83]. Afin d'illustrer cet effet, nous avons mesuré en PEEM les spectres d'absorption de nœuds papillons individuels de taille L ($L = 2 \times$ hauteur du triangle constituant le nœud papillon), d'angle d'ouverture α et d'entrefers (gap) différents (Figure 10.6). Les objets étudiés sont les mêmes que ceux dans le chapitre 7. Les nœuds papillons sont excités avec un faisceau laser en incidence rasante en polarisation P. La projection du champ électrique sur le plan (x, y) est alignée suivant le grand axe du nœud papillon. Le signal de photoémission des objets est collecté pour des longueurs d'onde $\lambda = [700 - 1000 \text{ nm}]$ avec un pas de 10 nm. Les spectres PEEM ont été mesurés par **Traian Popescu** (ancien doctorant) et le traitement des données relève de mon travail.

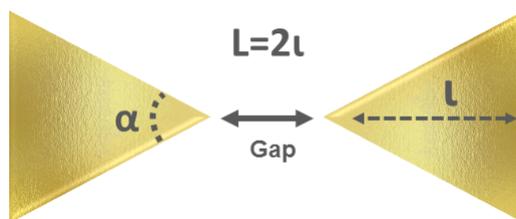


FIGURE 10.6 – Représentation schématique du nœud papillon. Les degrés de liberté étudiés (L , α , gap).

10.2.1 Évolution de la résonance plasmon d'absorption en fonction de la taille L

La figure 10.7 représente l'évolution de la position RPSL d'absorption du mode dipolaire en fonction de la taille L des nœuds papillons. Les mesures représentées en figure 10.7 ont été obtenues en PEEM et effectuées sur des nœuds papillons d'angle d'ouverture $\alpha = 75^\circ$ et de $gap = 10, 30$ et 50 nm . D'après ces résultats, la RPSL d'absorption subit un décalage significatif vers les grandes longueurs d'onde lorsque la taille du nœud papillon augmente et cela quelle que soit la valeur du gap.

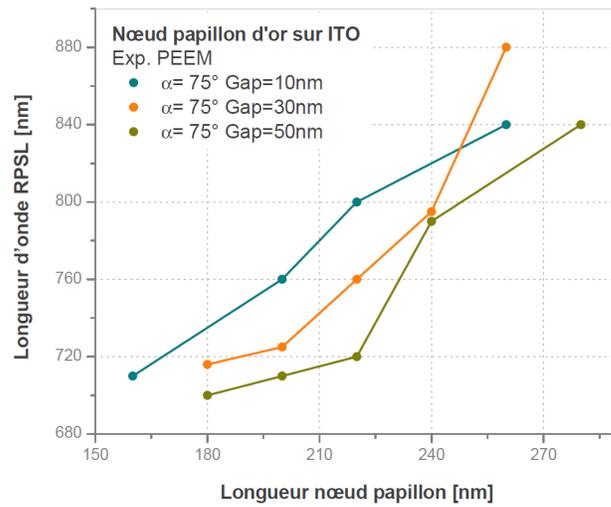


FIGURE 10.7 – Évolution de la longueur d'onde de résonance PEEM de nœuds papillons d'or en fonction de leurs tailles. Les mesures ont été effectuées sur des nœuds papillons d'angle d'ouverture $\alpha = 75^\circ$ et de $gap = 10, 30$ et 50 nm .

10.2.2 Évolution de la résonance plasmon d'absorption en fonction de l'angle d'ouverture α

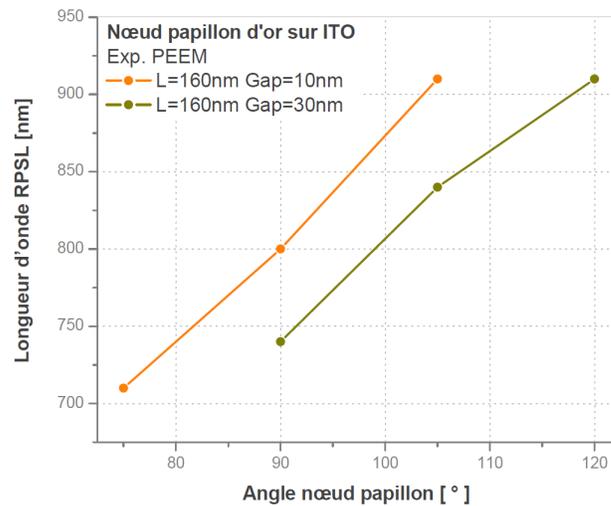


FIGURE 10.8 – Évolution de la longueur d'onde de résonance PEEM de nœuds papillons en or en fonction de l'angle d'ouverture α . Les mesures ont été effectuées sur des nœuds papillons de longueur $L = 160 \text{ nm}$ et de $gap = 10$ et 30 nm .

10. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA LONGUEUR D'ONDE DE L'ONDE
ÉLECTROMAGNÉTIQUE EXCITATRICE

Il est également possible de varier la taille des nœuds papillons via l'angle d'ouverture α . La figure 10.8 montre l'évolution de la RPSL d'absorption en fonction de l'angle α . Les spectres PEEM ont été mesurés pour des nœuds papillons de longueur $L = 160 \text{ nm}$ et pour deux valeurs de gap 10 et 30 nm . L'augmentation de l'angle α provoque une augmentation dans la taille des nœuds papillons ce qui induit un décalage vers le rouge de la RPSL d'absorption. Ce résultat est indépendant de la valeur du gap.

Le comportement de la résonance d'absorption des nœuds papillons en fonction de leur taille est distinct de ceux observés dans les cas des sphères et des cubes. Cette différence dans l'évolution des maxima d'absorption pourrait être liée au couplage entre les particules, à leur géométrie ou bien aux deux en même temps. D'après les figures 10.7 et 10.8, le comportement des maxima d'absorption en fonction de la taille est indépendant de la valeur de l'espacement entre les triangles, ainsi un effet de couplage significatif peut être écarté. En l'absence de tout couplage significatif, le paramètre premier responsable des évolutions spectrales correspond donc à la géométrie des composantes individuelles du dimère.

La polarisabilité α dans un objet de géométrie arbitraire au-delà de l'approximation quasi-statique est donnée par :

$$\alpha \approx \frac{V}{\left(\Gamma + \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon - \varepsilon_d}\right) + A\varepsilon_d x^2 + B\varepsilon_d^2 x^4 - i \frac{4\pi^2 \varepsilon_d^{3/2} V}{3\lambda_0^3}} \quad (10.4)$$

La formule 10.4 est extraite de l'article [81]. V est le volume de la particule, ε_d la permittivité du milieu diélectrique, ε la fonction diélectrique du métal, A et B des paramètres dépendants de ε , $x = \frac{\pi a}{\lambda_0}$ (a taille de la nanoparticule et λ_0 longueur d'onde d'excitation dans le vide) et Γ le facteur de dépolarisation. La polarisabilité α dépend de la géométrie de la nanoparticule par le biais du facteur de dépolarisation Γ .

La formule 10.4 peut être simplifiée en introduisant un facteur de dépolarisation effectif $\Gamma_{eff} = (\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3)$ avec Γ_1, Γ_2 et Γ_3 les facteurs de dépolarisation effectifs suivant les axes x, y et z respectivement. La polarisabilité α devient :

$$\alpha \approx \frac{V}{\left(\Gamma_{eff} + \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon - \varepsilon_d}\right) - i \frac{4\pi^2 \varepsilon_d^{3/2} V}{3\lambda_0^3}} \quad (10.5)$$

La condition de résonance de la polarisabilité α est donnée par :

$$\varepsilon = \varepsilon_d \left(1 - \frac{1}{\Gamma_{eff}}\right) \quad (10.6)$$

Le facteur de dépolarisation effectif Γ_{eff} dépend fortement du rapport d'aspect de la particule (géométrie de la particule). La figure 10.9 représente l'évolution des facteurs de dépolarisation Γ_1, Γ_2 et Γ_3 pour un sphéroïde de rayons $r_1 = r_2 \neq r_3$ en fonction du facteur d'aspect $\frac{r_3}{r_1}$. D'après cette figure, les facteurs de dépolarisation dans le plan (x, y) (Γ_1 et Γ_2) sont des fonctions croissantes du rapport d'aspect $\frac{r_3}{r_1}$.

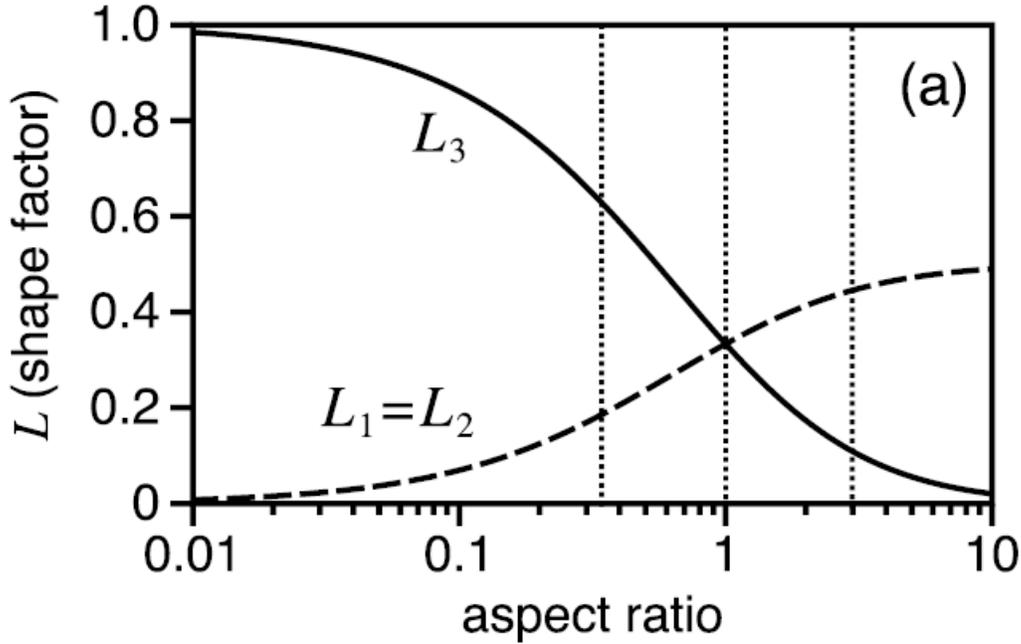


FIGURE 10.9 – Facteurs de dépolarisation Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 d'un sphéroïde de rayons $r_1 = r_2 \neq r_3$ en fonction du facteur d'aspect $\frac{r_3}{r_1}$. Extraite de [84].

Dans le cas des nœuds papillons, lorsque la longueur L ou bien l'angle α augmente, le facteur d'aspect $\frac{r_3}{r_1} = \frac{\text{épaisseur}}{\text{dimensions dans le plan } (x, y)}$ décroît (modification de la géométrie des composantes individuelles du dimère) induisant une diminution des facteurs de dépolarisation Γ_1 et Γ_2 . D'après la condition de résonance 10.6, une diminution de Γ_{eff} induit un décalage vers le rouge de la résonance et l'absorption présentera un comportement similaire. Dans le cas des sphères et des cubes, le rapport d'aspect reste constant lorsque la taille des nanoparticules augmente alors que ce dernier varie pour les nœuds papillons. Ceci explique la différence entre l'évolution des maxima d'absorption des nœuds papillons et ceux obtenus dans le cas sphères et des cubes.

10.2.3 Évolution de la résonance plasmon d'absorption en fonction du *gap*

Un autre paramètre susceptible d'influencer la RPSL d'absorption est l'espacement entre les nanoparticules (*gap*). La figure 10.10 représente l'évolution de la position de la RPSL d'absorption en fonction du *gap*. Les spectres PEEM ont été obtenus pour des nœuds papillons d'angle d'ouverture $\alpha = 75^\circ$ et de longueur $L = 200, 220$ et 240 nm . Les RPSL d'absorption subissent un décalage vers le bleu quand la valeur du *gap* augmente.

10. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA LONGUEUR D'ONDE DE L'ONDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE EXCITATRICE

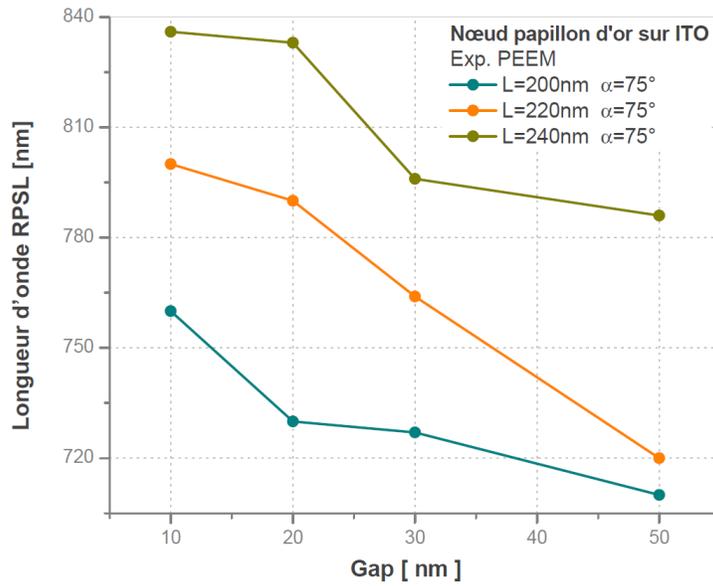


FIGURE 10.10 – Évolution de la longueur d'onde de résonance PEEM de nœuds papillons en or en fonction du gap. Les mesures ont été effectuées sur des nœuds papillons d'angle d'ouverture $\alpha = 75^\circ$ et de hauteurs $L = 200, 220$ et 240 nm .

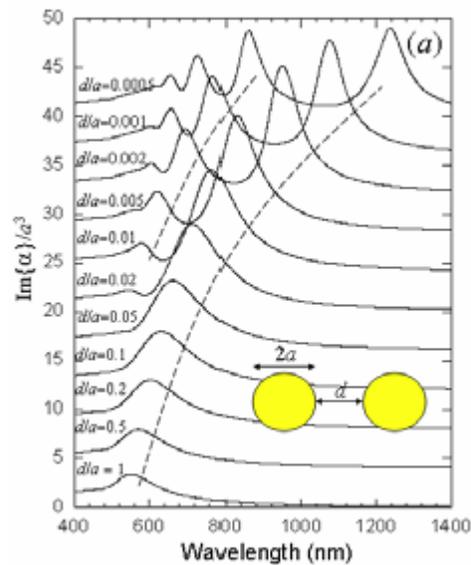


FIGURE 10.11 – Dépendance en longueur d'onde de la partie imaginaire de la polarisabilité $Im(\alpha)$ d'un dimère formé de deux nanosphères en or (diamètre = 60 nm) pour différentes valeurs du gap d . Le champ électrique appliqué est polarisé le long de l'axe interparticulaire. Extraite de [85].

Ce comportement de la RPSL d'absorption est lié à la partie imaginaire de la polarisabilité du dimère $Im(\alpha)$. La figure 10.11 montre l'évolution de $Im(\alpha)$ d'un dimère de sphères en fonction de l'espacement entre elles. $Im(\alpha)$ subit un décalage vers le rouge lorsque la valeur du gap diminue en raison du couplage dipôle-dipôle entre les deux particules (Figure 10.12), par conséquent, la section efficace d'absorption présente un comportement similaire.

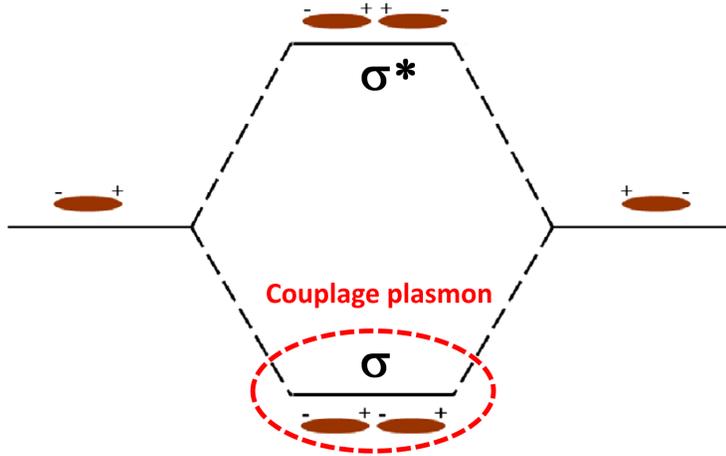


FIGURE 10.12 – Couplage dipôle-dipôle entre deux particules.

Au-delà d'un effet de taille d'objets primaires (sphère, cube, triangle ...), l'appariement de ces objets sous forme de dimères offre de nouveaux degrés de liberté pour le contrôle de la position des maxima de résonance. Dans le cas de nœuds papillons, ces degrés de liberté sont la taille du dimère, l'angle d'ouverture des triangles individuels (facteur d'aspect) et la position relative d'un triangle par rapport à un autre.

10.3 N-mères : Chaîne d'ellipses

Dans cette dernière partie, nous proposons d'adresser sélectivement différents points chauds au sein d'une chaîne constituée de nanoparticules de tailles différentes. La structure que nous avons étudié est inspirée des antennes log-périodiques présentées en références [86, 87, 88]. Nous avons effectué des simulations BEM sur une chaîne comportant six ellipses en or d'épaisseur $ep = 20 \text{ nm}$ et séparées par un gap de 10 nm (géométrie accessible en lithographie électronique). La valeur du grand axe L_x de l'ellipse varie suivant la loi $L_x^i = L_x^0(r^{i-1})$ avec $i = 1, \dots, 6$, $r = 1.275$ et $L_x^0 = 60 \text{ nm}$. Les valeurs de r et de L_x^0 ont été optimisées afin d'obtenir des RPSL d'absorption dans la gamme de fonctionnement du laser employé en PEEM. Le petit axe $L_y = \frac{L_x}{2}$. La structure repose sur un substrat en silicium dopé ($n = 3.9$). L'indice du milieu extérieur est $n = 1$. Un schéma descriptif de la structure est donné en figure 10.13.

10. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA LONGUEUR D'ONDE DE L'ONDE ÉLECTROMAGNÉTIQUE EXCITATRICE

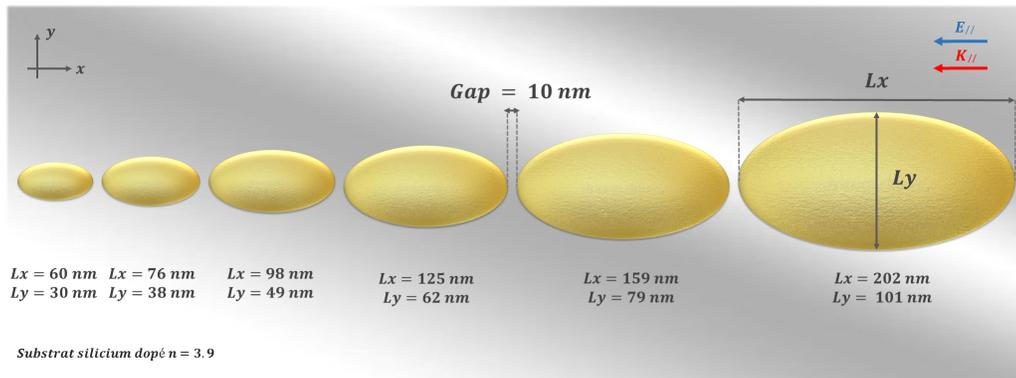


FIGURE 10.13 – Schéma descriptif de la chaîne d'ellipses.

La structure est excitée en incidence rasante avec une onde lumineuse en polarisation P. Les directions du vecteur d'onde \vec{k} ainsi que celle du champ électrique \vec{E} sont représentées en figure 10.13 (flèches rouge et bleu). Les cartographies du champ $|E|$ en simulation BEM pour différentes longueurs d'onde d'excitation ($\lambda = 514, 628, 685, 771, 871, 885, 1016, 1029$ et 1200 nm) sont représentées en figure 10.14. Le signal PEEM non linéaire devrait être plus piqué.

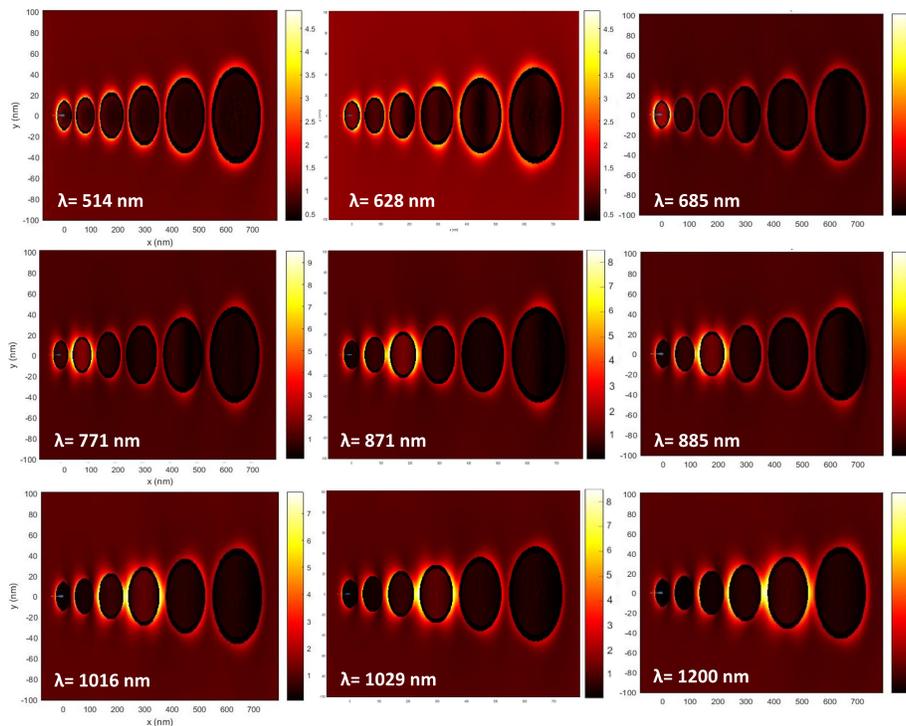


FIGURE 10.14 – Cartographies du champ $|E|$ en simulation BEM pour différentes longueurs d'onde d'excitation ($\lambda = 514, 628, 685, 771, 871, 885, 1016, 1029$ et 1200 nm).

Comme illustré en figure 10.14, la variation de l'énergie de l'onde lumineuse induit un déplacement des points chauds le long de la chaîne. En première approximation, ce déplacement tient au fait que la RPSL d'absorption diffère d'un dimère à un autre en raison de la taille des ellipses. Au final, nous démontrons la possibilité de positionner sélectivement un point chaud du champ proche optique sur une ligne d'ellipses.

Au vu du temps limité imparti pour effectuer ma thèse, la structure en question n'a pas pu être réalisée. L'étude est limitée aux modélisations théoriques BEM.

Conclusions

Nous avons proposé au cours de ce chapitre de manipuler la lumière à petite échelle via la longueur d'onde de l'onde excitatrice. Nous avons mis en évidence cette possibilité dans le cas de monomères, de dimères et de n-mères à travers l'étude des réponses plasmoniques de sphères, de cubes, des nœuds papillons et d'une chaîne d'ellipses. Nous avons également démontré que l'évolution en fonction de la taille de la nanoparticule de la RPSL d'absorption diffère de celle de l'extinction et de la diffusion offrant ainsi une nouvelle voie de manipulation du champ proche optique par action de l'énergie de l'onde lumineuse.

Conclusions

Nous avons au cours de cette partie démontré la possibilité de manipuler le champ proche optique au niveau d'objets nanométriques via des plasmons de surface localisés. Nous avons sélectivement excité en microscopie PEEM des points chauds dans des nanoparticules d'or par action de la géométrie de ces dernières ainsi que de la géométrie et de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique excitatrice. En parallèle de ce travail expérimental, une validation de notre méthode analytique, basée sur la théorie des groupes, a été réalisée. En effet, les prédictions obtenues par théorie des groupes dans le cas d'objets de symétrie finie ou non, à 2D ou à 3D, seuls ou groupés en dimères sont conformes aux distributions de champ observées en PEEM et en simulation BEM.

Dans ce qui suit, nous proposons de manipuler la lumière à l'échelle sub-longueur d'onde en ayant recours à des plasmons de surface délocalisés.

*10. MANIPULATION DE LA LUMIÈRE VIA LA LONGUEUR D'ONDE DE L'ONDE
ÉLECTROMAGNÉTIQUE EXCITATRICE*

Troisième partie

Manipulation de la lumière à l'échelle nanométrique par de plasmons de surface délocalisés

Introduction

Les lois de l'électromagnétisme prévoient l'existence de modes guidés, à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces modes guidés sont liés à la présence d'ondes de surface que sont les plasmons de surface délocalisés. Pour des films métalliques de quelques dizaines de nanomètres, une levée de dégénérescence des modes plasmons d'interfaces survient et deux nouveaux modes se propagent dans le film, ces deux modes sont les plasmons de surface délocalisés longue et courte portées. Bien que ces modes soient propagatifs, il est cependant possible de les confiner afin de produire des points chauds. Ce confinement de champ est réalisé en utilisant des lentilles annulaires métalliques. Cette lentille annulaire est composée d'un disque central entouré d'anneaux espacés d'une période p . Un confinement des plasmons est réalisé en ajustant la période du réseau et l'énergie de l'onde excitatrice offrant ainsi un moyen pour la manipulation de la lumière à petite échelle via la longueur d'onde. La polarisation de la lumière excitatrice peut être introduite comme second paramètre pour la manipulation des points chauds en utilisant des structures composées d'arcs périodiques concentriques. Parallèlement, il est possible d'isoler sélectivement un mode plasmon longue ou courte portée à l'aide de lentilles annulaires. La visualisation en PEEM au niveau du disque central de la distribution de champ de l'un de ces modes permet de remonter expérimentalement à sa courbe de dispersion.

Cette dernière partie comporte deux chapitres. Dans la première est développée la théorie liée aux plasmons de surface délocalisés longue et courte portées et au confinement de ces derniers par des lentilles annulaires. Des cartographies PEEM de la distribution de champ de plasmons propagatifs ainsi que des courbes de dispersion expérimentales préliminaires sont également présentées. Dans le second chapitre sont présentées les structures périodiques mises en œuvre pour la manipulation, via la longueur d'onde et la polarisation de la lumière excitatrice, des points chauds obtenus suite au confinement des plasmons propagatifs.



Plasmons polaritons de surface longue portée et courte portée

Sommaire

11.1 Plasmons polaritons de surface longue portée et courte portée . . .	140
11.2 Plasmons polaritons de surface en microscopie PEEM - Courbe de dispersion expérimentale	141
11.3 Plasmons polaritons de surface longue portée et courte portée dans une lentille annulaire	145

Nous avons exposé au cours du chapitre 1 les principes fondamentaux liés aux plasmons de surface délocalisés. Cependant, pour un film métallique de faible épaisseur, il y a levée de dégénérescence des modes indépendants usuels liés aux interfaces, et deux nouveaux modes plasmons de surface délocalisés distincts se propagent : le mode plasmon longue portée et le mode plasmon courte portée. Dans ce chapitre nous allons développer la théorie liée à ces deux modes. Nous allons également traiter de la propagation de ces modes plasmons au sein de lentilles annulaires. Ces structures périodiques sont développées afin de générer et de manipuler des points chauds à partir des modes plasmons longue et courte portée. D'autre part, nous allons démontrer qu'il est possible de construire expérimentalement les courbes de dispersion de ces deux modes plasmons. Des cartographies PEEM de la distribution de champ de plasmons de surface délocalisés seront présentées.

11.1 Plasmons polaritons de surface longue portée et courte portée

Un plasmon de surface délocalisé (PSD) ou plasmon polariton de surface (PPS) est une oscillation collective des électrons de conduction se propageant à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique. L'onde plasmon est évanesccente de part et d'autre de l'interface du dioptre. La théorie des PSD ainsi que leurs conditions d'excitation sont développées en chapitre 1.

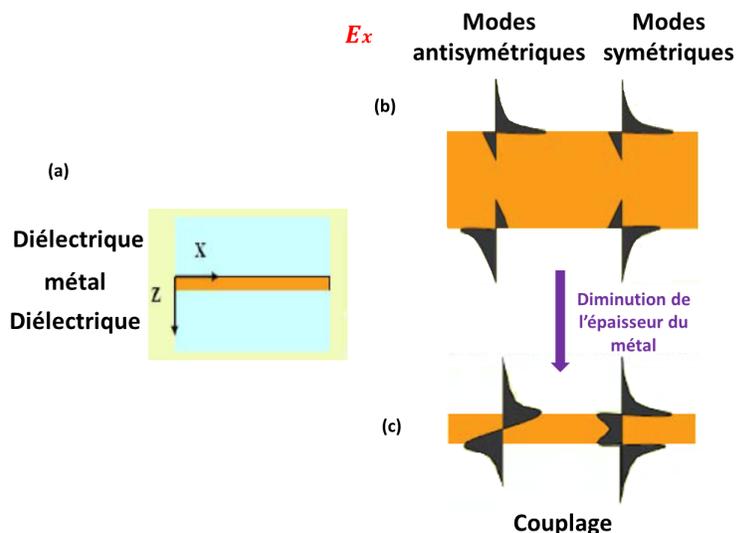


FIGURE 11.1 – Couplage entre deux modes PSD se propageant sur les deux interfaces d'une couche métallique prise en sandwich entre deux milieux diélectriques.

Dans un système constitué d'une couche métallique prise en sandwich entre deux milieux diélectriques (Figure 11.1 - a), deux modes plasmons se propagent indépendamment l'un de

l'autre aux deux interfaces métal/diélectrique (Figure 11.1 - b). Cependant, lorsque l'épaisseur de la couche métallique devient inférieure à l'épaisseur de peau du plasmon coté métal (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres), les deux modes PSD interagissent conduisant à une levée dégénérescence des modes présents (Figure 11.1 - c). Le système est traité comme un jeu d'oscillateurs couplés et deux modes propres apparaissent sur la courbe de dispersion du plasmon : **Le mode plasmon polariton de surface longue portée PPS-LP (long-range plasmon)** et **le mode plasmon polariton de surface courte portée PPS-CP (short-range plasmon)**. Les courbes de dispersion de ces deux modes sont présentées en figure 11.2. Ce phénomène est développé plus en détails en références [27, 89, 90].

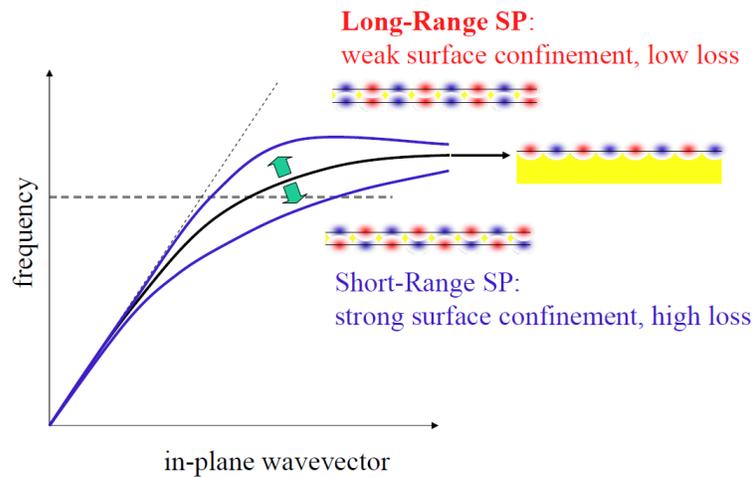


FIGURE 11.2 – Courbes de dispersion des modes PPS-LP et PPS-CP.

Les principales propriétés des modes PPS-LP et PPS-CP sont :

- Pour une onde excitatrice de fréquence donnée, $\lambda_{PPS-LP} > \lambda_{PPS-CP}$.
- Le mode PPS-CP est confiné à la surface alors que le mode PPS-LP l'est faiblement.
- Les pertes du mode PPS-CP sont plus importantes que celles du mode PPS-LP.
- La distance de propagation du mode PPS-LP est plus grande que celle du PPS-CP.

11.2 Plasmons polaritons de surface en microscopie PEEM - Courbe de dispersion expérimentale

Nous avons imagé en PEEM des PPS supportés par une bande en or de 30 nm d'épaisseur. La bande en or a été déposée par évaporation thermique sur un substrat en verre borosilicate (BK_7 , $n = 1.524$)¹. Un prisme de BK_7 ($n = 1.516$)² a été ensuite collé sur le substrat, en utilisant une colle de même indice³, pour obtenir une structure en configuration Kretschmann

1. Marienfeld cover glasses borosilicate D263

2. Thorlabs : PS905-N-BK7 Right-Angle Prism, Uncoated, 3 mm

3. Colles EPO-TEK, $n = 1.509$

(voir chapitre 1). L'échantillon a été fabriqué par **Simon Vassant**. La bande en or est excitée en face arrière avec un angle d'incidence $\theta = 45^\circ \pm 2^\circ$. Un schéma descriptif de la structure ainsi que la configuration d'excitation sont présentés en figure 11.3.

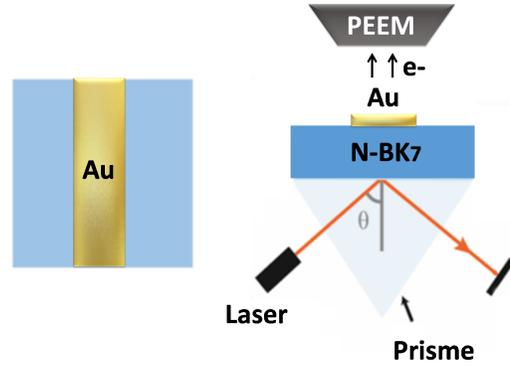


FIGURE 11.3 – Schéma descriptif de l'échantillon et configuration d'excitation en PEEM.

Des cartographies du champ proche optique sur le bord d'attaque et le bord de fuite de la bande en or (relativement à la projection $k_{//}$ du laser) ont été enregistrées pour des longueurs d'onde du faisceau excitateur $\lambda = [530 - 645 \text{ nm}]$ par pas de 10 nm. Les images obtenues sont présentées en figures 11.4 et 11.5. Des configurations en forme de vagues sont observées sur les deux bords de la bande. La période de ces vagues varie en fonction de la longueur d'onde du faisceau laser incident et du bord considéré. Ces observations suggèrent la possibilité de remonter à la courbe de dispersion du plasmon.

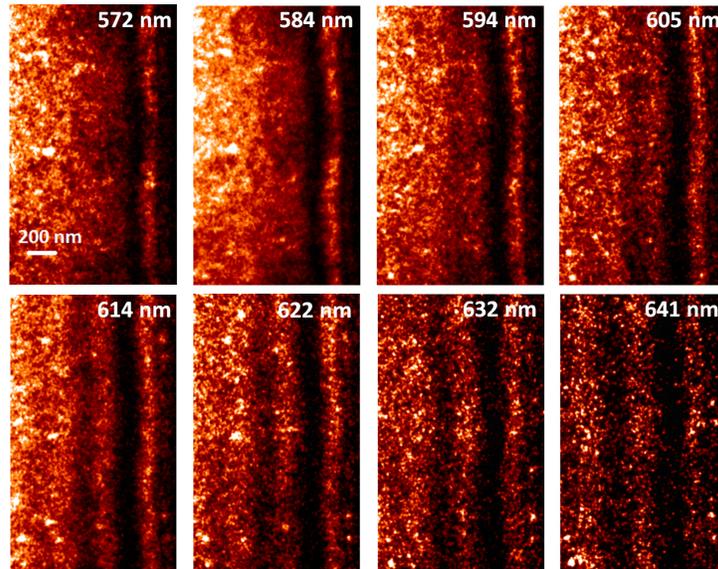


FIGURE 11.4 – Cartographies PEEM du champ proche optique d'un PPS sur le bord d'attaque. Les images ont été enregistrées pour différentes longueurs d'onde.

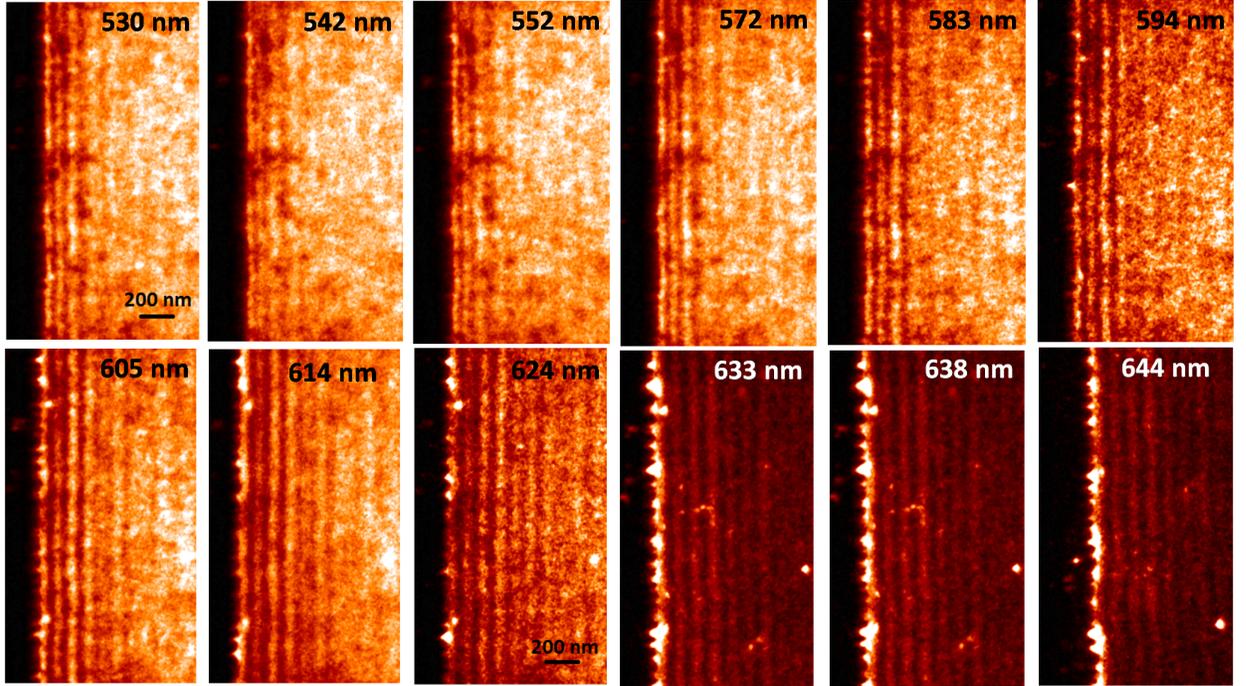


FIGURE 11.5 – Cartographies PEEM du champ proche optique d'un PPS sur le bord de fuite. Les images ont été enregistrées pour différentes longueurs d'onde.

A une fréquence d'excitation donnée, la période sur le bord d'attaque diffère de celle sur le bord de fuite. Cela suggère un phénomène de battement entre deux ondes se propageant dans la même direction sur le bord d'attaque et dans deux sens opposés sur le bord de fuite. Les périodes sur le bord d'attaque et le bord de fuite T_{BA} et T_{BF} sont données par :

$$T_{BA} = \frac{2\pi}{|k_1 - k_2|} \quad (11.1)$$

$$T_{BF} = \frac{2\pi}{|k_1 + k_2|} \quad (11.2)$$

avec k_1 et k_2 vecteurs d'onde de l'onde 1 et 2 respectivement.

La première hypothèse est que le phénomène de battement se produit entre le champ du plasmon et celui du laser exciteur (excitation via un mode évanescent). $k_1 = k_{laser} = n_{BK7} \frac{2\pi}{\lambda_0} \sin\theta$ (λ_0 longueur d'onde du laser dans le vide et θ angle d'incidence) et $k_2 = k_{PPS}$. Les périodes T_{BA} et T_{BF} sont déterminées à partir des images PEEM. On se retrouve ainsi avec un système à deux équations et deux inconnues k_{PPS} et k_{laser} . Ces dernières sont obtenues en résolvant le système d'équations obtenant ainsi les courbes de dispersion du faisceau laser et du plasmon. Cependant, les valeurs de k_{laser} expérimentales ne correspondent pas aux valeurs déduites du modèle $k_{laser} = n_{BK7} \frac{2\pi}{\lambda_0} \sin\theta$, par conséquent, cette première hypothèse est incorrecte.

Au vu de la faible épaisseur de la bande d'or, la deuxième hypothèse est que les deux modes PPS-LP et PPS-CP se propagent simultanément et interfèrent entre eux (les modes plasmons sont excités par le couplage par prisme). Les périodes T_{BA} et T_{BF} sont alors données par :

$$T_{BA} = \frac{2\pi}{|k_{PPS-CP} - k_{PPS-LP}|} \quad (11.3)$$

$$T_{BF} = \frac{2\pi}{|k_{PPS-CP} + k_{PPS-LP}|} \quad (11.4)$$

Les courbes de dispersion expérimentales des modes PPS-LP et PPS-CP, obtenues après résolution du système d'équations ci-dessus, sont présentées en figure 11.6. Ces valeurs expérimentales sont confrontées à celles calculées pour une couche d'or de 35 nm d'épaisseur reposant sur un substrat de BK_7 ($n = 1.52$). Les calculs ont été effectués en utilisant le programme **SurfaceWavesTM**⁴. D'après les courbes de la figure 11.6, un bon accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est obtenu dans le cas du mode PPS-CP. Un accord moins satisfaisant est obtenu pour le mode PPS-LP. A noter toutefois, $k_{PPS-LP} = \pi(\frac{1}{T_{BF}} - \frac{1}{T_{BA}})$ et $k_{PPS-CP} = \pi(\frac{1}{T_{BF}} + \frac{1}{T_{BA}})$, ainsi l'incertitude de mesure commise sur k_{PPS-LP} est plus importante que celle commise sur k_{PPS-CP} . Les erreurs relatives estimées pour λ_{PPS-LP} et λ_{PPS-CP} sont de 13 et 8 % respectivement.

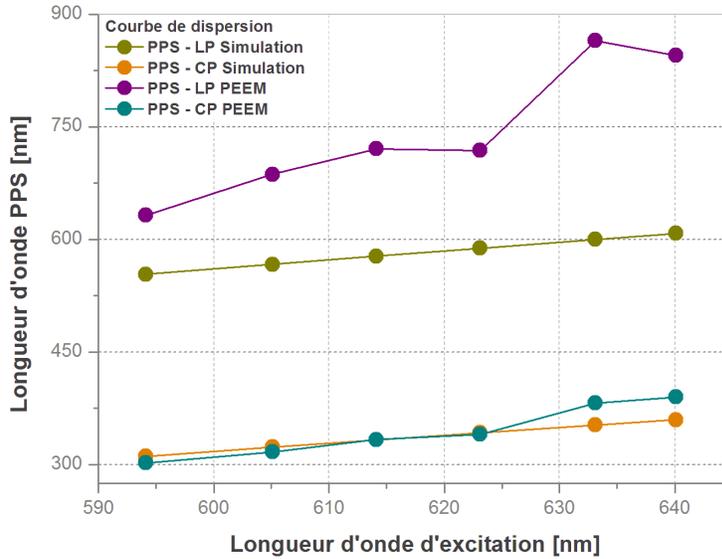


FIGURE 11.6 – Courbes de dispersion des modes PPS-LP et PPS-CP obtenues en PEEM et simulation numérique.

4. *SurfaceWavesTM* est un programme Matlab développé par **Andreas Dahlin** de l'université de technologie de Chalmers qui permet de calculer la relation de dispersion d'une onde de surface TM dans un système multicouche arbitraire. Le programme est disponible à l'adresse : <http://adahlin.com/matlab.html>.

Afin d'améliorer nos résultats expérimentaux, il est nécessaire de pouvoir isoler les deux modes PPS-LP et PPS-CP. Ceci est possible en ayant recours à des lentilles annulaires [91].

11.3 Plasmons polaritons de surface longue portée et courte portée dans une lentille annulaire

Une lentille annulaire consiste en un nanodisque central entouré d'anneaux concentriques de période p . La structure est gravée dans un film métallique (dans notre cas de l'or) (Figure 11.7).

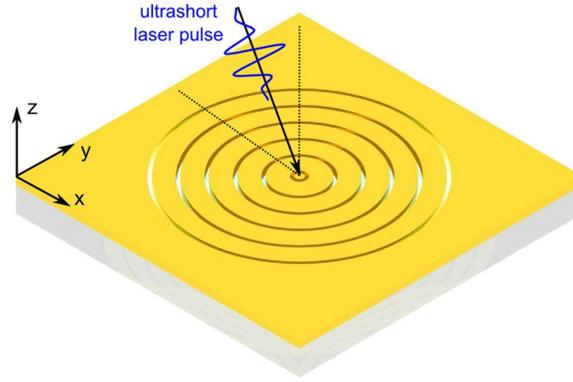


FIGURE 11.7 – Schéma descriptif d'une lentille annulaire. Extrait de [92]

La résonance du disque central peut être amplifiée par la structure périodique l'entourant. En effet, les anneaux concentriques agissent comme un réflecteur de Bragg. La périodicité des anneaux peut être ajustée de telle sorte que les PPS se propageant à l'extérieur du réseau soient réfléchis vers l'intérieur de la structure périodique. La condition de Bragg est donnée par :

$$k_{PPS} \cdot p = m \cdot \pi \quad (11.5)$$

avec k_{PPS} vecteur d'onde du PPS, m un entier désignant l'index de bande et p la période du réseau. L'intensité de la résonance du disque central est exaltée par le réseau d'anneaux en amplifiant la réflexion partielle des PPS vers le centre. Il est également possible d'utiliser le réseau d'anneaux pour exciter des PPS à partir d'une onde libre. Pour obtenir un couplage résonant entre l'onde lumineuse et un mode PPS, il est nécessaire que la condition de Bloch soit satisfaite sur le réseau circulaire. Cette dernière est donnée par :

$$k_0 \sin \theta + n \frac{2\pi}{p} = k_{PPS} \quad (11.6)$$

où k_0 est le vecteur d'onde de l'onde excitatrice, θ l'angle d'incidence et n un entier.

Pour qu'il y ait excitation de PPS et interférence constructive de ces derniers au centre de la structure périodique, il est nécessaire que les conditions 11.5 et 11.6 soient simultanément satisfaites. Les conditions 11.5 et 11.6 peuvent être combinées en une seule, à savoir :

$$k_{PPS}\left(1 - \frac{2n}{m}\right) - k_0 \sin\theta = 0 \quad (11.7)$$

Sous incidence normale ($\theta = 0^\circ$), la condition 11.7 se résume à $p = \lambda_{PPS}$. Pour plus de détails, consulter la référence [92].

Au final, pour un réseau d'anneaux de période $p = \lambda_{PPS}$ excité sous incidence normale, les PPS interfèrent de manière constructive et un point chaud est excité au centre du disque central. Par conséquent, il est possible d'adresser sélectivement des points chauds par action de la longueur d'onde en adaptant la période du réseau.

En parallèle de l'excitation de points chauds, il est également possible de séparer les modes PPS-LP et PPS-CP en adaptant la période p de telle sorte que $p = \lambda_{PPS-LP}$ ou bien $p = \lambda_{PPS-CP}$. Ainsi, les configurations en forme de vagues observées au niveau du disque central seront uniquement dues au PPS-LP ou bien PPS-CP, permettant de ce fait de remonter expérimentalement aux courbes de dispersion des modes PPS-LP et PPS-CP [91].

Conclusions

Pour des couches métalliques de faible épaisseur, deux modes plasmons peuvent se propager : le mode plasmon polariton de surface longue portée (PPS-LP) et le mode plasmon polariton de surface courte portée (PPS-CP). Au cours de ce chapitre, nous avons fait un bref rappel de la théorie liée à ces deux modes plasmons. Nous avons également réalisé des cartographies PEEM de la distribution de champ de modes plasmons se propageant sur une bande en or. Les images PEEM nous ont permis de construire la courbe de dispersion expérimentale du mode PPS-CP. Cependant, les valeurs expérimentales obtenues pour la courbe de dispersion du mode PPS-LP ne correspondent pas aux résultats théoriques. D'autre part, nous avons démontré la possibilité d'exciter des points chauds à l'aide de PPS-LP et de PPS-CP. Pour cela, nous avons recouru à des lentilles annulaires. Il est également possible en adaptant la période de la structure d'isoler préférentiellement le mode PPS-LP ou bien le mode PPS-CP, permettant ainsi d'obtenir de meilleurs résultats afin de construire les courbes de dispersion expérimentales des modes PPS-LP et PPS-CP.

Manipulation de la lumière par plasmons polaritons de surface

Sommaire

12.1 Adressage de points chauds via la longueur d'onde de l'onde électromagnétique excitatrice	148
12.2 Adressage de points chauds via la polarisation de l'onde électromagnétique excitatrice	151

Nous avons démontré, au cours du chapitre 11, qu'il est possible d'exciter des points chauds à l'aide de PPS en utilisant des lentilles annulaires. Dans ce chapitre, nous proposons de manipuler ces points chauds en ayant recours à la longueur d'onde et à la polarisation de l'onde lumineuse excitatrice.

12.1 Adressage de points chauds via la longueur d'onde de l'onde électromagnétique excitatrice

Nous avons vu au cours du chapitre 11, qu'il est possible de faire interférer de manière constructive des modes PPS à l'aide d'une lentille annulaire obtenant ainsi un fort confinement de champ au centre du réseau. En excitation sous incidence normale, une interférence constructive des modes PPS survient si la période p de la structure est égale λ_{SPP} . Dans le cas d'une couche métallique de faible épaisseur, cette condition se résume à $p = \lambda_{SPP-LP}$ ou $p = \lambda_{SPP-CP}$ en raison de la levée de dégénérescence des modes PPS. Ce phénomène offre la possibilité d'exciter sélectivement différents points chauds en jouant sur l'énergie de l'onde incidente et sur la période du réseau circulaire.

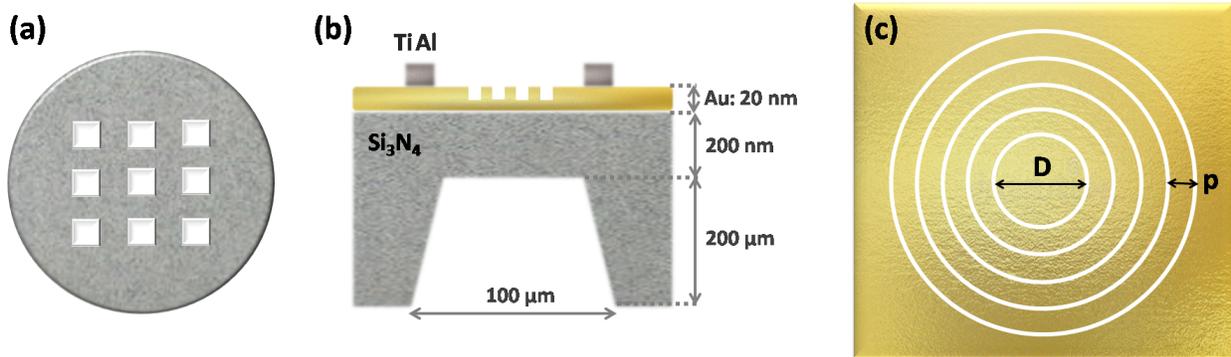


FIGURE 12.1 – Schème descriptif de l'échantillon. (a) Vue de dessus de la grille de Si_3N_4 , (b) échantillon, (c) lentille annulaire de période p .

Afin de démontrer cet effet, nous avons réalisé en FIB-Hélium des lentilles annulaires de période variable. Ces structures ont été gravées sur une couche d'or de 20 nm d'épaisseur. Le film d'or a été déposé par évaporation thermique sur un substrat de Si_3N_4 contenant des fenêtres (3 x 3) où l'épaisseur de la membrane de Si_3N_4 est de 200 nm¹. Nous avons utilisé des substrats de faible épaisseur pour éviter que l'He ne forme des bulles dans le substrat par agrégation des ions primaires et le détériore. Des grilles de bataille navale en $TiAl$ ont été lithographiées par faisceau d'électrons sur la couche d'or pour faciliter le repérage des objets. Les lentilles annulaires sont

1. Ted Pella : Silicon Nitride Support Film, 200 nm with 9 each 0.1 x 0.1mm Windows

constituées d'un disque central de diamètre $D = 1 \mu\text{m}$ entouré de quatre anneaux concentriques (l'intensité du point chaud au centre du disque est proportionnelle au nombre d'anneaux). Un schéma descriptif de l'échantillon est présenté en figure 12.1. Cet échantillon a été fabriqué par **Simon Vassant**, **Pierre-François Orfila**² et **Dominique Mailly**³.

La période p est ajustée de telle sorte que pour une onde lumineuse de longueur d'onde λ_{inc} , $p = \lambda_{SPP-LP}$ ou $p = \lambda_{SPP-CP}$. λ_{SPP-LP} et λ_{SPP-CP} sont déterminées à partir des courbes de dispersion des modes PPS-LP et PPS-CP. Ces courbes ont été calculées pour un film d'or de 20 nm d'épaisseur reposant sur un substrat de Si_3N_4 en utilisant le programme **SurfaceWavesTM** (Figure 12.2).

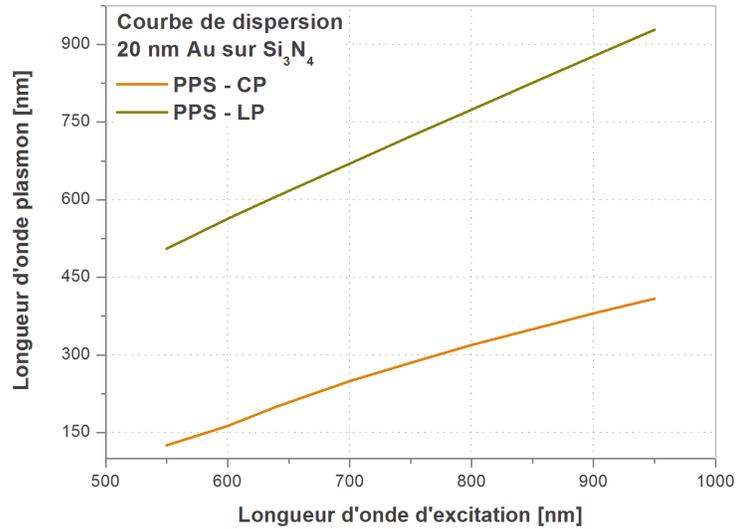


FIGURE 12.2 – Courbes de dispersion des modes PPS-LP et PPS-CP pour un film d'or de 20 nm d'épaisseur sur un substrat en Si_3N_4 . Courbes calculées avec SurfaceWavesTM.

Nous avons fabriqué des structures de périodes $p = 126, 163, 200, 250, 285, 319, 350, 380, 506$ et 564 nm correspondant aux modes PPS-CP excités aux longueurs d'onde $\lambda_{incident} = 550, 600, 640, 700, 750, 800, 850$ et 900 nm et aux modes PPS-LP excités à 550 et 600 nm respectivement. Des points chauds devraient être sélectivement adressés au sein de ces réseaux en variant la longueur d'onde du faisceau excitateur. L'objectif est de manipuler le champ proche optique en ayant recours à des PPS et à l'énergie de l'onde lumineuse excitatrice. Des images LEEM de ces structures sont données en figure 12.3. Cependant, les analyses PEEM n'ont pas pu être menées car les membranes de Si_3N_4 support n'ont pas résisté au flux laser (Figure 12.4). Un deuxième échantillon est en cours de préparation avec prise en compte du problème rencontré.

2. Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC), CEA Saclay, Université Paris-Saclay.

3. Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N), Université Paris-Saclay.

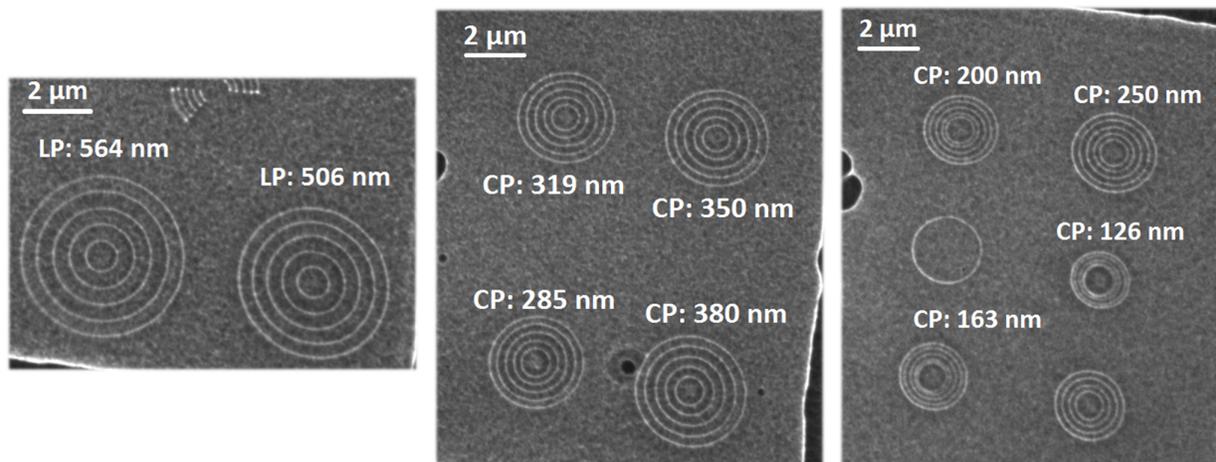


FIGURE 12.3 – Images LEEM de lentilles annulaires de période variable.

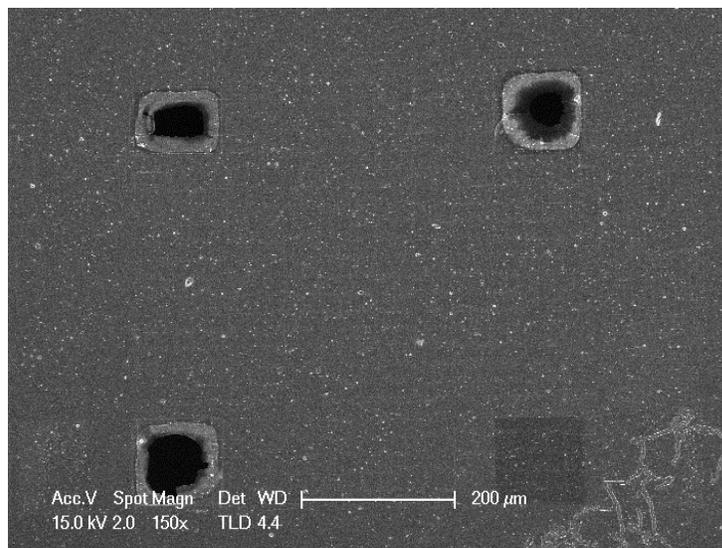


FIGURE 12.4 – Image MEB des membranes de Si_3N_4 après les analyses PEEM. Destruction des membranes et des motifs.

Il est également possible avec cette expérience de construire expérimentalement les courbes de dispersion des modes PPS-LP et PPS-CP pour un film d'or de 20 nm d'épaisseur. En effet, comme vu dans le chapitre 11, il est possible d'isoler un mode PPS-LP ou PPS-CP en adaptant la période p du réseau à la longueur d'onde du mode plasmon. Les longueurs d'onde λ_{PPS-LP} et λ_{PPS-CP} sont déterminées directement à partir des périodes des vagues au niveau du disque central.

12.2 Adressage de points chauds via la polarisation de l'onde électromagnétique excitatrice

Dans cette seconde partie, nous introduisons la polarisation de l'onde lumineuse comme second degré de liberté pour la manipulation des points chauds. Il s'agit de graver des arcs concentriques alignés sur une direction de polarisation donnée en lieu et place de la totalité des anneaux concentriques constitutifs des réflecteurs de Bragg (Figure 12.5). Des images LEEM des structures employées à cet effet sont données en figure 12.6. Ces structures ont été gravées en FIB-Hélium par **Simon Vassant**, **Pierre-François Orfila** et **Dominique Mailly** sur l'échantillon étudié en section 12.1. Chaque structure est composée de dix arcs espacés d'une période p (cinq arcs de chaque côté). Pour chaque période p , trois structures d'orientations différentes sont fabriquées (rotation de 60°). Les périodes réalisées sont $p = 126, 163, 200, 250, 285, 315, 350$ et 380 nm correspondant aux modes PPS-CP excités aux longueurs d'onde $\lambda_{\text{incident}} = 550, 600, 640, 700, 750, 800, 850$ et 900 nm . L'adaptation de la période p permet de sélectionner l'énergie d'excitation des points chauds. Pour une énergie donnée, des points chauds sont ensuite sélectivement excités par action de la polarisation. Ainsi, il devient possible de faire interférer de manière constructive des modes PPS par l'action de l'énergie et de la polarisation de l'onde lumineuse excitatrice, et manipuler ainsi le champ proche optique en utilisant des PPS (adressage à deux dimensions).

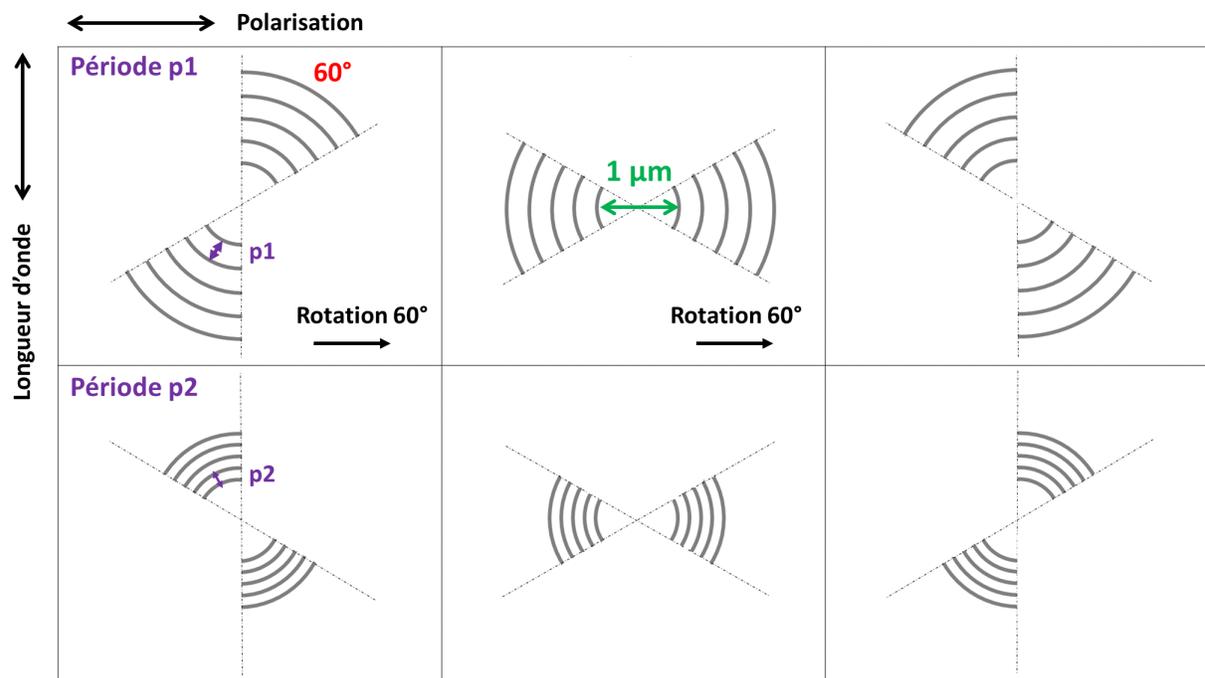


FIGURE 12.5 – Schéma descriptif des arcs concentriques. La période p détermine l'énergie d'excitation des points chauds. La direction de la structure permet d'exciter sélectivement les points chauds par action de la polarisation de l'onde incidente (adressage à deux dimensions).

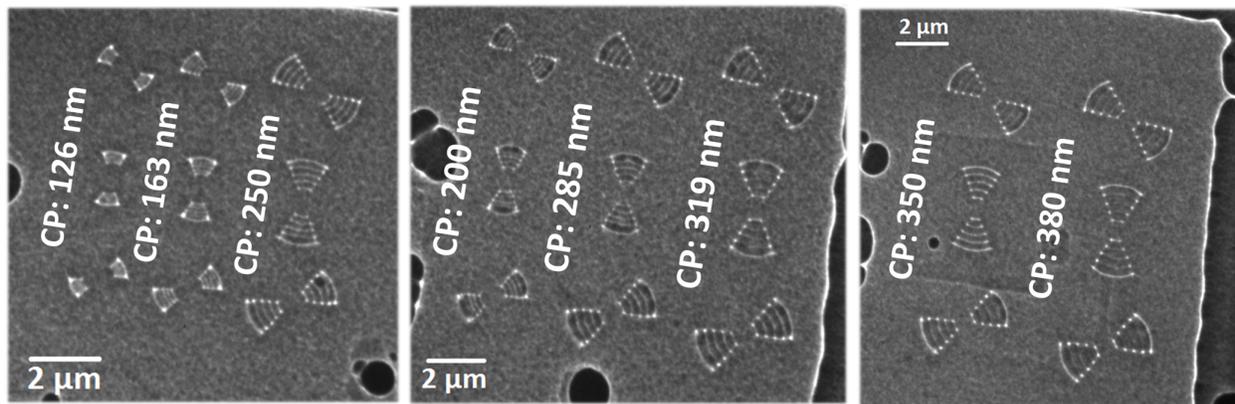


FIGURE 12.6 – Images LEEM de réseaux d’arcs de période variable.

Ces structures ayant été réalisées sur l’échantillon présenté en section 12.1, les analyses PEEM n’ont pas pu être menées en raison de la destruction de ce dernier.

Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de générer et de contrôler des points chauds à partir de PPS-LP et PPS-CP en utilisant des lentilles annulaires et des réseaux d’arcs. Ces deux structures permettraient de contrôler la distribution du champ proche optique via la longueur d’onde et/ou la polarisation de l’onde lumineuse incidente (adressage à deux dimensions). Cependant, les cartographies PEEM n’ont pas pu être réalisées en raison de la destruction de l’échantillon par le faisceau laser. Un deuxième échantillon est en cours de préparation après prise en compte des problèmes rencontrés.

Conclusions

Au cours de ce travail, nous avons visualisé les distributions de champ de plasmons de surface se propageant à la surface d'une bande en or excitée en configuration Kretschmann. Les cartographies PEEM obtenues ont permis de construire les courbes de dispersion des modes PPS-LP et PPS-CP pour un film d'or de 30 nm d'épaisseur. Dans le cas du mode PPS-CP, un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est obtenu, néanmoins, pour le mode PPS-LP un accord moins bien est observé. Afin d'améliorer ces résultats expérimentaux, des lentilles annulaires sont proposées pour séparer les deux modes. Des lentilles annulaires de période p correspondant aux longueurs d'onde λ_{PPS-LP} et λ_{PPS-CP} ont été fabriquées. En plus de pouvoir isoler un mode plasmon spécifique, des points chauds seraient sélectivement excités au centre des lentilles en variant la longueur d'onde du faisceau excitateur. Des structures en forme d'arcs périodiques ont également été fabriquées. La variation dans la direction des arcs permet de confiner sélectivement des plasmons propagatifs par action de la polarisation de la lumière excitatrice. Par conséquent, nous avons démontré la possibilité de manipuler la lumière à l'échelle nanométrique en utilisant des plasmons de surface délocalisés. Toutefois, l'analyse des réponses plasmoniques de ces structures périodiques n'a pas pu être effectuée à cause de la destruction de l'échantillon par le faisceau laser. Un second échantillon est en cours de préparation.

Conclusion générale

L'objectif de ma thèse est de proposer des voies pour la miniaturisation et la manipulation de la lumière à petite échelle en utilisant des **plasmons de surface localisés** et **délocalisés**. En effet, lors de l'excitation de plasmons de surface, le champ électromagnétique est confiné sur des zones de tailles sub-longueur d'onde (points chauds) et la lumière se retrouve ainsi miniaturisée.

Dans un premier temps, nous avons rappelé la théorie liée au phénomène de résonance plasmon afin de déterminer les paramètres pouvant influencer la distribution des points chauds au sein d'un objet nanométrique. Les degrés de liberté déterminés sont : la **géométrie de la nanoparticule**, la **polarisation** et l'**énergie de l'onde électromagnétique excitatrice**. Par la suite, nous avons défini les moyens de caractérisation des réponses plasmoniques. A cet effet, nous avons comparé les différentes méthodes de modélisation pour la nanophotonique : FDTD, DDA et BEM. Notre choix s'est porté sur la méthode **BEM** au vu du faible temps de simulation que présente cette dernière et l'accès à une boîte à outils libre de droits (MNPBEM). Les caractérisations expérimentales sont réalisées en **microscopie de photoémission PEEM**. En amont des analyses PEEM des réponses plasmoniques des nano-objets, une étude a été menée pour déterminer la nature et l'origine du signal d'émission. Cette étude a révélé que le signal PEEM correspond à l'**absorption optique** et le processus d'émission des électrons à un mécanisme de **photoémission de surface**, néanmoins pour ce dernier, une validation expérimentale plus poussée est requise.

En premier lieu, nous avons exploité les plasmons de surface **localisés** pour le maniement du champ proche optique à l'échelle sub-longueur d'onde. Le premier degré de liberté considéré est la **géométrie des nanoparticules**. A cet égard, nous avons analysé la distribution du champ proche optique pour différentes formes de nanostructures (triangle, hexagone, cube, disque et sphère). Les images PEEM ont montré que la position des points chauds varie d'une géométrie à une autre. Il est également possible de modifier la distribution spatiale des points chauds en passant d'un monomère à un dimère ou bien d'une structure pleine à une structure creuse. Nous avons démontré cet effet en comparant les cartographies PEEM obtenues pour des triangles et des nœuds paillons, et en confrontant les distributions de champ enregistrées pour des nœuds

papillons positifs à celles obtenues pour des nœuds papillons négatifs. Le second degré de liberté considéré est la **géométrie de l'onde excitatrice** (polarisation). Nous avons comparé les réponses plasmoniques de triangles et d'hexagones excités en polarisation rectiligne à celles obtenues en polarisation circulaire. Les cartographies PEEM ont montré une modification de la distribution du champ proche et l'excitation de nouveaux points chauds en passant d'une polarisation linéaire à une polarisation circulaire. Un résultat similaire a été observé dans le cas de disques excités avec un champ électrique linéaire et quadripolaire. Le troisième et dernier degré de liberté étudié est l'**énergie de l'onde lumineuse excitatrice** (longueur d'onde). Pour ce faire, nous avons analysé les réponses plasmoniques de sphères et de cubes de différentes tailles, de nœuds papillons de longueur et de gap variés ainsi que la réponse optique d'une chaîne constituée d'ellipses de tailles diverses. La position de la résonance plasmon varie selon la taille de la nanoparticule ou bien de l'espacement entre elles, ainsi il est possible d'exciter sélectivement des points chauds au sein d'un échantillon en variant la longueur d'onde d'excitation. Au final, nous avons démontré la possibilité d'utiliser des plasmons de surface localisés afin de manipuler le champ proche optique dans des structures de taille nanométrique en jouant sur la géométrie de ces dernières ou bien sur la configuration et l'énergie de la lumière excitatrice.

Un travail similaire a été effectué dans le cas de plasmons de surface **délocalisés**. En effet, il est possible d'exciter des points chauds en confinant des modes plasmons propagatifs à l'aide d'une lentille annulaire. Sous excitation en incidence normale, une interférence constructive des modes plasmons est possible si la période p de la lentille vaut $\lambda_{Plasmon}$. Pour une couche métallique de faible épaisseur, cette condition devient $p = \lambda_{Plasmon-Longue\ portée}$ ou $p = \lambda_{Plasmon-Courte\ portée}$. Par conséquent, on peut manier le champ proche optique en adaptant la période des lentilles annulaires et l'**énergie de l'onde incidente**. La **géométrie de l'onde lumineuse excitatrice** est introduite comme second paramètre pour le maniement de la lumière à petite échelle. En effet, en réalisant des structures constituées d'arcs espacés d'une période p et orientées différemment, des points chauds sont sélectivement excités par action de la polarisation (adressage à deux dimensions). Des lentilles annulaires et des structures d'arcs périodiques de différentes périodes ont été gravées sur une couche de 20 nm d'or, cependant, l'échantillon a été détruit par le faisceau laser. Un deuxième échantillon est en cours de réalisation. Par ailleurs, les cartographies PEEM de la propagation des modes PPS-LP et PPS-CP permettent de remonter expérimentalement aux courbes de dispersion de ces deux modes. Les lentilles annulaires permettent de filtrer un mode PPS spécifique en adaptant la période p à l'énergie du mode PPS, ainsi, il serait possible d'isoler des modes PPS-LP ou bien PPS-CP afin de déterminer leurs courbes de dispersion.

Outre la manipulation de la lumière à petite échelle, nous avons développé une méthode analytique de description du champ proche optique à résonance plasmon basée sur la **théorie des groupes**. La distribution de charges d'un mode plasmon est déterminée à partir de la symétrie de l'objet et celle de l'onde excitatrice en quelques minutes. Cette méthode est applicable aux objets à 2D ou 3D, de symétrie finie ou infinie, individuels ou assemblés en dimères. Une validation de notre technique est réalisée en confortant les résultats théoriques à ceux obtenus en simulation BEM et cartographie PEEM.

Calcul de la projection du champ électrique exciteur sur le plan de la particule

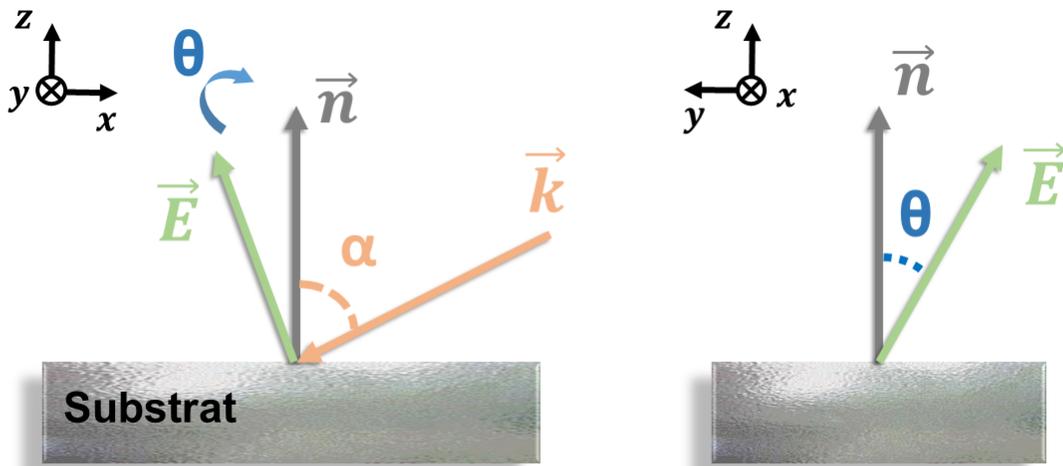


FIGURE A.1 – Configuration d'illumination en PEEM

Le champ électrique exciteur est une superposition du champ électrique incident et de celui qui est réfléchi à la surface de l'échantillon (sans tenir compte la particule). Son intensité est calculée à l'aide des coefficients de Fresnel :

$$\vec{E} = (E_x, E_y, E_z) = E_0 \left[(1 - r_{//}) \cos \alpha \cos \theta, (1 + r_{\perp}) \sin \theta, (1 + r_{//}) \sin \alpha \cos \theta \right] \quad (\text{A.1})$$

Dans la relation A.1, les coefficients de Fresnel $r_{//}$ et r_{\perp} correspondent au rapport des amplitudes des ondes incidente E_0 et réfléchie E_r en polarisation p ($r_{//}$) et en polarisation s (r_{\perp}). α et θ sont respectivement les angles d'incidence et de polarisation (Figure A.1).

A. CALCUL DE LA PROJECTION DU CHAMP ÉLECTRIQUE EXCITATEUR SUR LE PLAN DE LA PARTICULE

Pour un substrat de SiO_2 d'indice n_{SiO_2} , les coefficients de Fresnel possèdent pour expressions :

$$r_{//} = \frac{n_{SiO_2}^2 \cos\alpha - n_{vide} \sqrt{n_{SiO_2}^2 - n_{vide}^2 \sin^2\alpha}}{n_{SiO_2}^2 \cos\alpha + n_{vide} \sqrt{n_{SiO_2}^2 - n_{vide}^2 \sin^2\alpha}} \quad (A.2)$$

$$r_{\perp} = \frac{n_{vide} \cos\alpha - \sqrt{n_{SiO_2}^2 - n_{vide}^2 \sin^2\alpha}}{n_{vide} \cos\alpha + \sqrt{n_{SiO_2}^2 - n_{vide}^2 \sin^2\alpha}} \quad (A.3)$$

Le champ électrique dans le plan (x, y) ($E_{//}$) est déterminé par rapport à la projection du vecteur d'onde \vec{k} sur ce même plan ($k_{//}$). Conformément à la configuration d'illumination en figure A.1, l'angle β entre $k_{//}$ et $E_{//}$ est donné par la relation suivante :

$$\beta = \arctan \left[\frac{(1 + r_{\perp}) \tan\theta}{(1 - r_{//}) \cos\alpha} \right] \quad (A.4)$$

La direction de $k_{//}$ est déterminée expérimentalement par translation de l'échantillon suivant la direction du faisceau laser.

Réponse plasmonique de nano-objets d'or en PEEM - Images supplémentaires

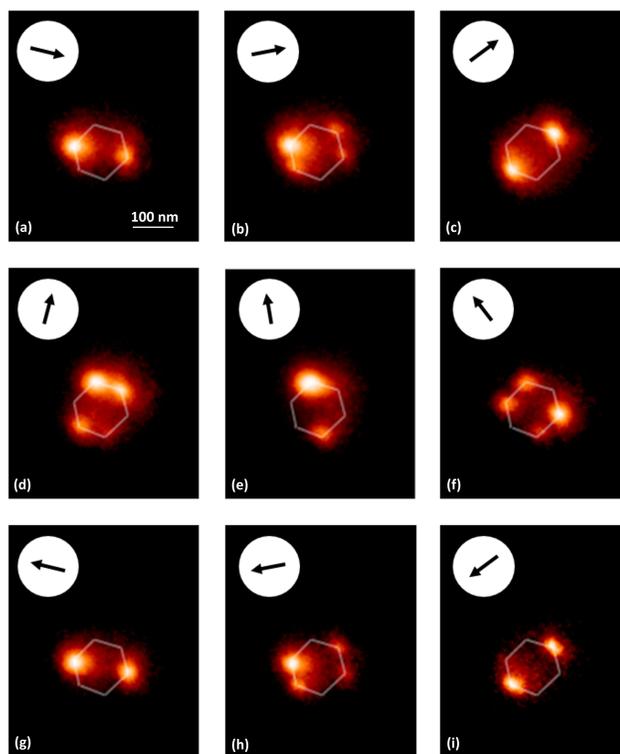


FIGURE B.1 – Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un hexagone plat en or de 140 nm de largeur en PEEM. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 810 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $\alpha = 72.5^\circ \pm 2^\circ$.

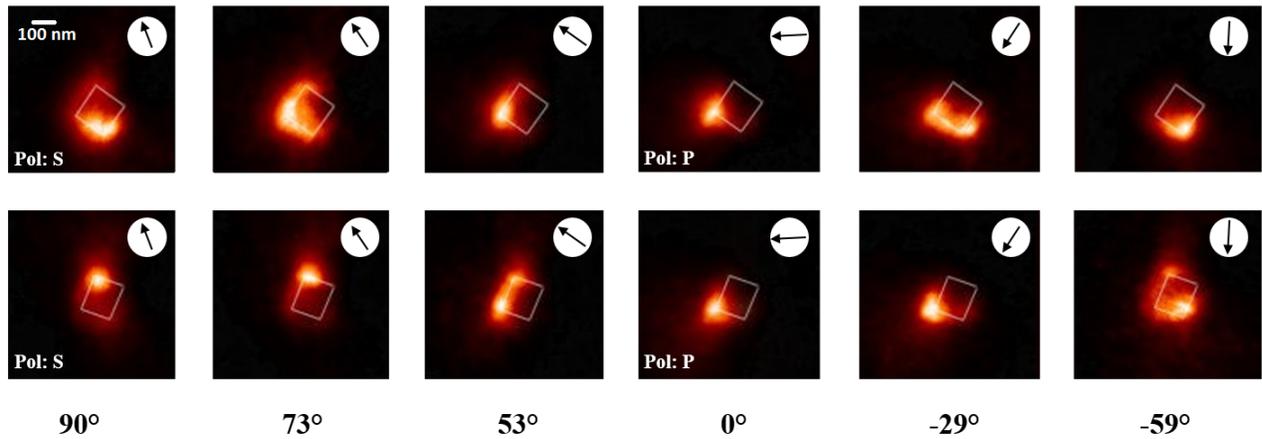


FIGURE B.2 – Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un cube en or de $165 \pm 5 \text{ nm}$ en PEEM. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 541 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$.

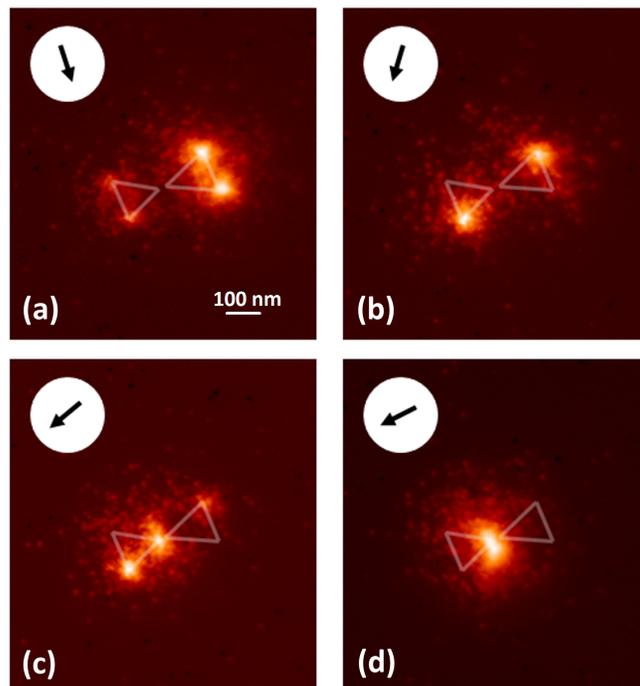


FIGURE B.3 – Dépendance en polarisation de la RPSL dipolaire d'un nœud papillon en or de longueur $L = 280 \text{ nm}$, d'angle $\gamma = 60^\circ$ et de gap=30 nm en PEEM. Longueur d'onde d'excitation $\lambda = 760 \text{ nm}$, angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$.

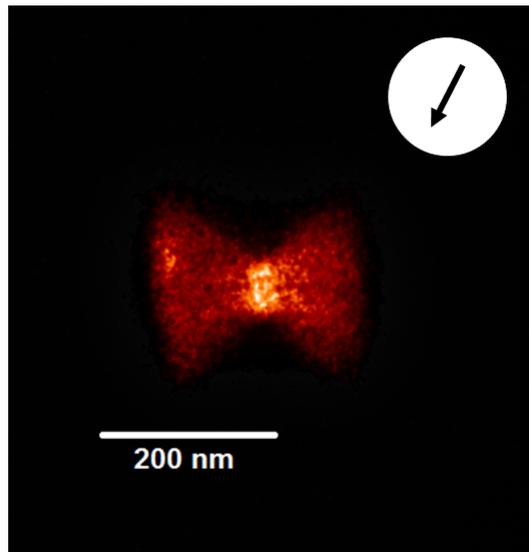


FIGURE B.4 – Distribution du champ proche optique en PEEM d'un nœud papillon négatif à la longueur d'onde de résonance dipolaire $\lambda = 719 \text{ nm}$. Angle d'incidence du faisceau $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$.

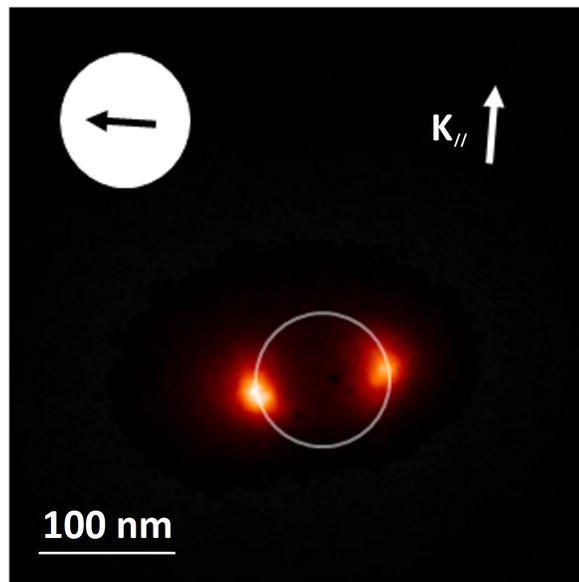


FIGURE B.5 – Cartographie du champ proche optique à la longueur d'onde de RPSL dipolaire $\lambda = 780 \text{ nm}$ d'un disque plat en or de 100 nm de diamètre en PEEM. Angle d'incidence du faisceau laser $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$.

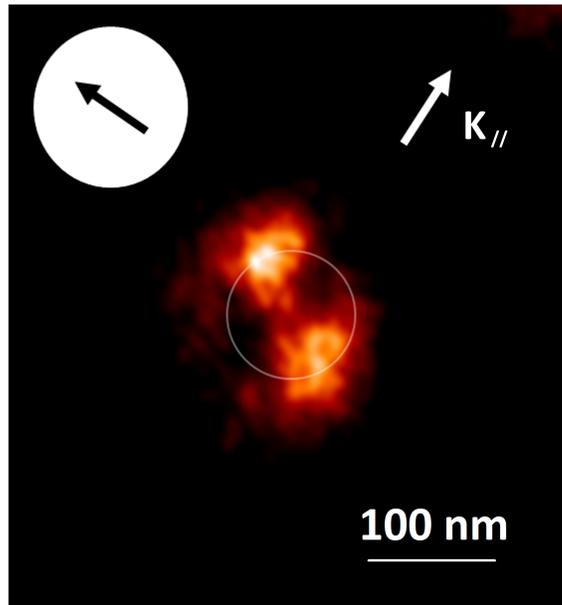


FIGURE B.6 – Cartographie du champ proche optique à la longueur d'onde de RPSL dipolaire $\lambda = 540 \text{ nm}$ d'une sphère en or de 98 nm de diamètre en PEEM. Angle d'incidence du faisceau laser $a = 72.5^\circ \pm 2^\circ$.

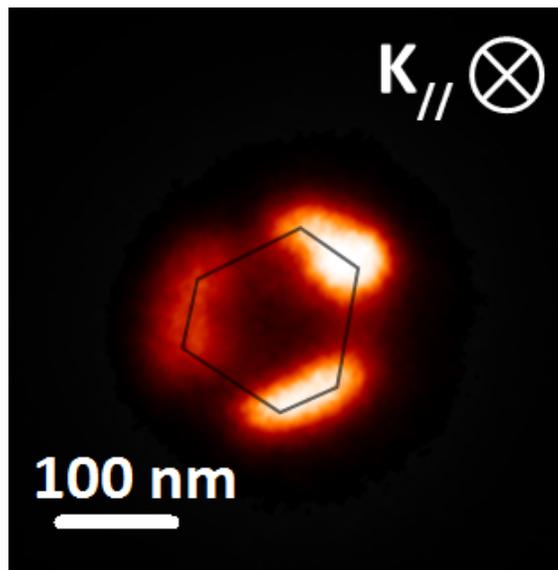


FIGURE B.7 – (a) Cartographie PEEM du champ proche optique d'un hexagone de 167 nm en polarisation circulaire. Longueur d'onde du faisceau laser $\lambda = 803 \text{ nm}$. Incidence normale.

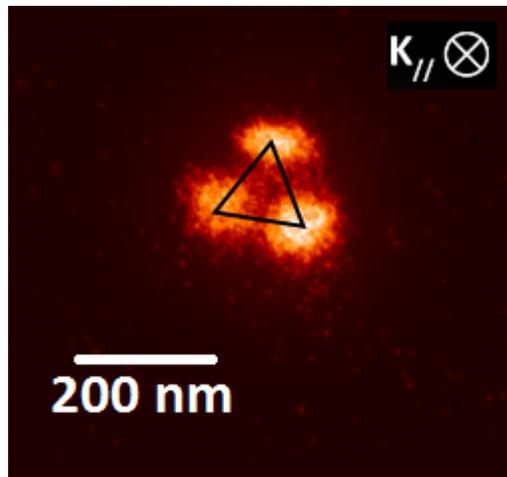


FIGURE B.8 – (a) Cartographie PEEM du champ proche optique d'un triangle de 123 nm de hauteur en polarisation circulaire. Longueur d'onde du faisceau laser $\lambda = 795 \text{ nm}$. Incidence normale.

Bibliographie

- [1] M. A. Garcia, "Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 44, no. 28, p. 283001, 2011.
- [2] G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Annalen der Physik*, vol. 330, pp. 377–445, 1908.
- [3] I. Angelini, G. Artioli, P. Bellintani, V. Diella, M. Gemmi, A. Polla, and A. Rossi, "Chemical analyses of bronze age glasses from frattesina di rovigo, northern italy," *Journal of Archaeological Science*, vol. 31, no. 8, pp. 1175 – 1184, 2004.
- [4] C. Philippe, M. Grégory, M. Léo, K. Tijani, A. Naceur, E. Abdelmajid, and S. Hédi, "Raman identification of materials used for jewellery and mosaics in ifriqiya," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 34, no. 3, pp. 205–213, 2003.
- [5] P. Colomban, "The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from bronze age to present times in lustre pottery and glass : Solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure," *Journal of Nano Research*, vol. 8, pp. 109–132, 10 2009.
- [6] M. José-Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, and M. C. S. Puche, "Maya blue paint : An ancient nanostructured material," *Science*, vol. 273, no. 5272, pp. 223–225, 1996.
- [7] C. Philippe and T. Catherine, "Non-destructive raman study of the glazing technique in lustre potteries and faience (9–14th centuries) : silver ions, nanoclusters, microstructure and processing," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 35, no. 3, pp. 195–207, 2004.
- [8] N. Izumi, N. Chiya, H. Hideo, and Y. Kazuo, "Origin of the red color of satsuma copper-ruby glass as determined by exafs and optical absorption spectroscopy," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 3, pp. 689–695, 1999.
- [9] B. D. J. and F. I. C., "An investigation of the origin of the colour of the lycurgus cup by analytical transmission electron microscopy," *Archaeometry*, vol. 32, no. 1, pp. 33–45, 1990.
- [10] K. Xiang-Tian, W. Zhiming, and G. A. O., "Plasmonic nanostars with hot spots for efficient generation of hot electrons under solar illumination," *Advanced Optical Materials*, vol. 5, no. 15, 2016.
- [11] H. Wei and H. Xu, "Hot spots in different metal nanostructures for plasmon-enhanced raman spectroscopy," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 10794–10805, 2013.

- [12] Z. Yuqing, U. Kosei, M. Yuko, S. Xu, O. Tomoya, M. Kei, I. Haruo, and M. Hiroaki, "Plasmon-assisted water splitting using two sides of the same srtio₃ single-crystal substrate : Conversion of visible light to chemical energy," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 39, pp. 10350–10354, 2014.
- [13] O. Tomoya, U. Kosei, and M. Hiroaki, "Plasmon-induced ammonia synthesis through nitrogen photofixation with visible light irradiation," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, no. 37, pp. 9802–9805, 2014.
- [14] A. A. Yanik, A. E. Cetin, M. Huang, A. Artar, S. H. Mousavi, A. Khanikaev, J. H. Connor, G. Shvets, and H. Altug, "Seeing protein monolayers with naked eye through plasmonic fano resonances," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 108, no. 29, pp. 11784–11789, 2011.
- [15] A. A. Yanik, M. Huang, O. Kamohara, A. Artar, T. W. Geisbert, J. H. Connor, and H. Altug, "An optofluidic nanoplasmonic biosensor for direct detection of live viruses from biological media," *Nano Letters*, vol. 10, no. 12, pp. 4962–4969, 2010. PMID : 21053965.
- [16] Y. Jin, "Engineering plasmonic gold nanostructures and metamaterials for biosensing and nanomedicine.," *Advanced materials*, vol. 24 38, pp. 5153–65, 2012.
- [17] X. Huang, P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Plasmonic photothermal therapy (pplt) using gold nanoparticles," *Lasers in Medical Science*, vol. 23, p. 217, Aug 2007.
- [18] S. Kawata, Y. Inouye, and P. Verma, "Plasmonics for near-field nano-imaging and super-lensing," *Nature Photonics*, vol. 3, pp. 388–394, July 2009.
- [19] E. Ozbay, "Plasmonics : Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions," *Science*, vol. 311, no. 5758, pp. 189–193, 2006.
- [20] L. Douillard and F. Charra, "Photoemission electron microscopy, a tool for plasmonics," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 189, pp. 24 – 29, 2013.
- [21] T. Kitazawa, S. Miyanishi, Y. Murakami, K. Kojima, and A. Takahashi, "Snom observations of surface plasmon polaritons on metal heterostructures," *Chinese Physics Letters*, vol. 24, no. 10, p. 2827, 2007.
- [22] S. Ikeda, Y. Cai, Q. Meng, T. Yokoyama, K. Shinozaki, T. Komatsu, and T. Ishibashi, "Imaging of localized surface plasmon by apertureless scanning near-field optical microscopy," *Sensors and Materials*, vol. 27, 2015.
- [23] F. J. García de Abajo and A. Howie, "Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 115418, Mar 2002.
- [24] P. Jain, X. Huang, I. El-Sayed, and M. El-Sayed, "Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems," *Plasmonics*, vol. 2, pp. 107–118, 9 2007.
- [25] J. WANG, "A review of recent progress in plasmon-assisted nanophotonic devices," *Frontiers of Optoelectronics*, vol. 7, no. 3, p. 320, 2014.
- [26] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer Tracts in Modern Physics, Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [27] S. Maier, *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer US, 2007.
- [28] B. M. Ross and L. P. Lee, "Comparison of near- and far-field measures for plasmon resonance of metallic nanoparticles," *Opt. Lett.*, vol. 34, pp. 896–898, Apr 2009.

- [29] M. Hamidi, *Modélisation par la méthode FDTD des plasmons de surface localisés*. Theses, Université Mouloud MAMMERI, Dec. 2012.
- [30] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz, “Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 15, pp. 6755–6759, 2002.
- [31] J. Li, H. Guo, and Z.-Y. Li, “Microscopic and macroscopic manipulation of gold nanorod and its hybrid nanostructures,” *Photon. Res.*, vol. 1, pp. 28–41, Jun 2013.
- [32] M. Lahmani, C. Dupas, and P. Houduy, *Les nanosciences (Tome 1) - Nanotechnologies et nanophysique*. Les nanosciences, Belin, 2006.
- [33] “Nettoyage des surfaces par lumière uv - <https://www.crystec.com/sentechf.htm>.”
- [34] G. Hlawacek, V. Veligura, R. van Gastel, and B. Poelsema, “Helium Ion Microscopy,” *ArXiv e-prints*, Nov. 2013.
- [35] N. K. Mohtaram, “Liquid metal ion source,” tech. rep., University of Victoria, 2011.
- [36] Wikipedia contributors, “Focused ion beam — Wikipedia, the free encyclopedia.” https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Focused_ion_beam&oldid=794312799, 2017. [Online; accessed 15-May-2018].
- [37] A. Belkhir, *Extension de la modélisation par FDTD en nano-optique*. Theses, Université de Franche-Comté, Nov. 2008.
- [38] M. Ney, *Simulation électromagnétique*. Ed. Techniques Ingénieur, 2013.
- [39] A. Taflov and S. Hagness, *Computational Electrodynamics : The Finite-difference Time-domain Method*. Artech House Antennas and Prop, Artech House, 2005.
- [40] J. Parsons, C. Burrows, J. Sambles, and W. Barnes, “A comparison of techniques used to simulate the scattering of electromagnetic radiation by metallic nanostructures,” *Journal of Modern Optics*, vol. 57, no. 5, pp. 356–365, 2010.
- [41] V. Myroshnychenko, J. Rodriguez-Fernandez, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, and F. J. Garcia de Abajo, “Modelling the optical response of gold nanoparticles,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, pp. 1792–1805, 2008.
- [42] A. Trügler, *Optical Properties of Metallic Nanoparticles : Basic Principles and Simulation*. Springer Series in Materials Science, Springer International Publishing, 2016.
- [43] V. Myroshnychenko, E. Carbó-Argibay, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, and F. J. G. de Abajo, “Modeling the optical response of highly faceted metal nanoparticles with a fully 3d boundary element method,” *Advanced Materials*, vol. 20, no. 22, pp. 4288–4293.
- [44] J. Waxenegger, A. Trügler, and U. Hohenester, “Plasmonics simulations with the mnpbem toolbox : Consideration of substrates and layer structures,” *Computer Physics Communications*, vol. 193, pp. 138 – 150, 2015.
- [45] U. Hohenester and A. Trügler, “Mnpbem – a matlab toolbox for the simulation of plasmonic nanoparticles,” *Computer Physics Communications*, vol. 183, no. 2, pp. 370 – 381, 2012.
- [46] R. Vogelgesang and A. Dmitriev, “Real-space imaging of nanoplasmonic resonances,” *Analyst*, vol. 135, pp. 1175–1181, 2010.
- [47] E. Bauer, *Surface Microscopy with Low Energy Electrons*. Springer New York, 2014.

- [48] R. Haight, F. Ross, and J. Hannon, *Handbook of Instrumentation and Techniques for Semiconductor Nanostructure Characterization*. World Scientific series in materials and energy, World Scientific, 2012.
- [49] H. Kawano, “Effective work functions for ionic and electronic emissions from mono- and polycrystalline surfaces,” *Progress in Surface Science*, vol. 83, no. 1, pp. 1 – 165, 2008.
- [50] H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, “Surface energy and work function of elemental metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 7157–7168, Sep 1992.
- [51] L. Douillard and F. Charra, “High-resolution mapping of plasmonic modes : photoemission and scanning tunnelling luminescence microscopies,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 44, no. 46, p. 464002, 2011.
- [52] P. Alonso-González, P. Albella, F. Neubrech, C. Huck, J. Chen, F. Golmar, F. Casanova, L. E. Hueso, A. Pucci, J. Aizpurua, and R. Hillenbrand, “Experimental verification of the spectral shift between near- and far-field peak intensities of plasmonic infrared nanoantennas,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, p. 203902, May 2013.
- [53] R. H. Fowler and L. Nordheim, “Electron Emission in Intense Electric Fields,” *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, vol. 119, pp. 173–181, May 1928.
- [54] O. Richardson, *Thermionic Emission from Hot Bodies*. WATCHMAKER PUB, 2003.
- [55] W. Gautreau, R. Savin, *Modern Physics*. Schaum’s Outline Series, McGraw-Hill Education, 1999.
- [56] G. Baffou and H. Rigneault, “Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 035415, Jul 2011.
- [57] I. Tamm and S. Schubin, “Zur theorie des photoeffektes an metallen,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 68, pp. 97–113, Jan 1931.
- [58] V. E. Babicheva, S. V. Zhukovsky, R. S. Ikhsanov, I. E. Protsenko, I. V. Smetanin, and A. Uskov, “Hot electron photoemission from plasmonic nanostructures : The role of surface photoemission and transition absorption,” *ACS Photonics*, vol. 2, no. 8, pp. 1039–1048, 2015.
- [59] F. Albert Cotton, *Chemical Applications of Group Theory, 3rd Edition*. John Wiley & Sons, Incorporated, 2015.
- [60] W. Zhang, B. Gallinet, and O. J. F. Martin, “Symmetry and selection rules for localized surface plasmon resonances in nanostructures,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 233407, Jun 2010.
- [61] F. Volatron and P. Chaquin, *La théorie des groupes en chimie*. LMD Chimie, De Boeck Supérieur, 2017.
- [62] C. Daul, “Application de la théorie des groupes à la chimie,” tech. rep., Département de chimie Pérolles CH-1700 Fribourg, 2001.
- [63] C. Crespos, “Symétrie moléculaire et théorie des groupes,” tech. rep., Institut Polytechnique Bordeaux.
- [64] Wikilivres, “Cristallographie géométrique/groupes ponctuels de symétrie — wikilivres,” 2018.
- [65] “webqc.org - <https://fr.webqc.org/symmetry.php>.”

- [66] N. Kawasaki, S. Meuret, R. Weil, H. Lourenço-Martins, O. Stéphan, and M. Kociak, “Extinction and scattering properties of high-order surface plasmon modes in silver nanoparticles probed by combined spatially resolved electron energy loss spectroscopy and cathodoluminescence,” *ACS Photonics*, vol. 3, no. 9, pp. 1654–1661, 2016.
- [67] J. Nelayah, L. Gu, W. Sigle, C. T. Koch, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and P. A. van Aken, “Direct imaging of surface plasmon resonances on single triangular silver nanoprisms at optical wavelength using low-loss efem imaging,” *Opt. Lett.*, vol. 34, pp. 1003–1005, Apr 2009.
- [68] E. Mårzell, R. Svärd, M. Miranda, C. Guo, A. Harth, E. Lorek, J. Mauritsson, C. L. Arnold, H. Xu, A. L’Huillier, A. Mikkelsen, and A. Losquin, “Direct subwavelength imaging and control of near-field localization in individual silver nanocubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 20, p. 201111, 2015.
- [69] P. Schwerdtfeger, L. N. Wirz, and J. Avery, “The topology of fullerenes,” *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. 5, no. 1, pp. 96–145, 2015.
- [70] C. Awada, T. Popescu, L. Douillard, F. Charra, A. Perron, H. Yockell-Lelièvre, A.-L. Baudrion, P.-M. Adam, and R. Bachelot, “Selective excitation of plasmon resonances of single au triangles by polarization-dependent light excitation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 27, pp. 14591–14598, 2012.
- [71] D.-S. Kim, J. Heo, S.-H. Ahn, S. W. Han, W. S. Yun, and Z. H. Kim, “Real-space mapping of the strongly coupled plasmons of nanoparticle dimers,” *Nano Letters*, vol. 9, no. 10, pp. 3619–3625, 2009.
- [72] S. Mitiche, S. Marguet, F. Charra, and L. Douillard, “Near-field localization of single au cubes : A group theory description,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 8, pp. 4517–4523, 2017.
- [73] M. Aeschlimann, T. Brixner, A. Fischer, M. Hensen, B. Huber, D. Kilbane, C. Kramer, W. Pfeiffer, M. Piecuch, and P. Thielen, “Determination of local optical response functions of nanostructures with increasing complexity by using single and coupled lorentzian oscillator models,” *Applied Physics B*, vol. 122, p. 199, Jun 2016.
- [74] J. Yang, Q. Sun, H. Yu, K. Ueno, H. Misawa, and Q. Gong, “Spatial evolution of the near-field distribution on planar gold nanoparticles with the excitation wavelength across dipole and quadrupole modes,” *Photon. Res.*, vol. 5, pp. 187–193, Jun 2017.
- [75] S. Derom, R. Vincent, A. Bouhelier, and G. C. des Francs, “Resonance quality, radiative/ohmic losses and modal volume of mie plasmons,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 98, no. 4, p. 47008, 2012.
- [76] J. M. McLellan, Z.-Y. Li, A. R. Siekkinen, and Y. Xia, “The sers activity of a supported ag nanocube strongly depends on its orientation relative to laser polarization,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 4, pp. 1013–1017, 2007. PMID : 17375965.
- [77] J. Katyal and R. K. Soni, “Field enhancement around al nanostructures in the duv–visible region,” *Plasmonics*, vol. 10, pp. 1729–1740, Dec 2015.
- [78] J. Yang, Q. Sun, H. Yu, K. Ueno, H. Misawa, and Q. Gong, “Spatial evolution of the near-field distribution on planar gold nanoparticles with the excitation wavelength across dipole and quadrupole modes,” *Photon. Res.*, vol. 5, pp. 187–193, Jun 2017.

- [79] L. Douillard, F. Charra, Z. Korczak, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, P.-M. Adam, and P. Royer, "Short range plasmon resonators probed by photoemission electron microscopy," *Nano Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 935–940, 2008. PMID : 18288814.
- [80] F. Wang and Y. R. Shen, "General properties of local plasmons in metal nanostructures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 206806, Nov 2006.
- [81] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, and K. Miyano, "Resonant light scattering from metal nanoparticles : Practical analysis beyond rayleigh approximation," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 22, pp. 4625–4627, 2003.
- [82] A. I. Dolinnyi, "Nanometric rulers based on plasmon coupling in pairs of gold nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 9, pp. 4990–5001, 2015.
- [83] P. K. Jain and M. A. El-Sayed, "Plasmonic coupling in noble metal nanostructures," *Chemical Physics Letters*, vol. 487, no. 4, pp. 153 – 164, 2010.
- [84] W. L. Barnes, "Particle plasmons : Why shape matters," *American Journal of Physics*, vol. 84, no. 8, pp. 593–601, 2016.
- [85] I. Romero, J. Aizpurua, G. W. Bryant, and F. J. G. de Abajo, "Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles : singular response in the limit of touching dimers," *Opt. Express*, vol. 14, pp. 9988–9999, Oct 2006.
- [86] R. S. Pavlov, A. G. Curto, and N. F. van Hulst, "Log-periodic optical antennas with broadband directivity," *Optics Communications*, vol. 285, no. 16, pp. 3334 – 3340, 2012. Special Issue : Sub-wavelength Light Localization and Focusing.
- [87] M. J. Zheng, D. Y. Lei, K. Yakubo, and K. W. Yu, "Asymmetric propagation of optical signals in graded plasmonic chains," *Plasmonics*, vol. 6, pp. 19–27, Mar 2011.
- [88] A. V. Malyshev, V. A. Malyshev, and J. Knoester, "Frequency-controlled localization of optical signals in graded plasmonic chains," *Nano Letters*, vol. 8, no. 8, pp. 2369–2372, 2008. PMID : 18642959.
- [89] E. N. Economou, "Surface plasmons in thin films," *Phys. Rev.*, vol. 182, pp. 539–554, Jun 1969.
- [90] J. J. Burke, G. I. Stegeman, and T. Tamir, "Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal films," *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 5186–5201, Apr 1986.
- [91] B. Frank, P. Kahl, D. Podbiel, G. Spektor, M. Orenstein, L. Fu, T. Weiss, M. Horn-von Hoegen, T. J. Davis, F.-J. Meyer zu Heringdorf, and H. Giessen, "Short-range surface plasmonics : Localized electron emission dynamics from a 60-nm spot on an atomically flat single-crystalline gold surface," *Science Advances*, vol. 3, no. 7, 2017.
- [92] T. Kaiser, M. Falkner, J. Qi, A. Klein, M. Steinert, C. Menzel, C. Rockstuhl, and T. Pertsch, "Characterization of a circular optical nanoantenna by nonlinear photoemission electron microscopy," *Applied Physics B*, vol. 122, p. 53, Mar 2016.



Titre : Plasmonique, un outil pour l'ingénierie du champ électromagnétique aux petites échelles – Manipulation du champ proche optique

Mots clés : Plasmonique, Microscopie LEEM/PEEM, Théorie des groupes, Nanophotonique

Résumé : À l'échelle nanométrique, les particules métalliques présentent de nouvelles propriétés optiques liées au phénomène de résonance plasmon de surface. Une résonance plasmon est une oscillation collective et cohérente des électrons de conduction à la surface d'une nanoparticule métallique sous l'influence d'un champ électromagnétique extérieur. La longueur d'onde de cette résonance ainsi que la distribution spatiale du champ électromagnétique associé dépendent des caractéristiques de la nanoparticule (taille, forme et nature chimique), du milieu diélectrique hôte et de la géométrie d'illumination. L'excitation de plasmons de surface génère des champs électromagnétiques locaux de fortes intensités, localisés en des points spécifiques de la nanoparticule, appelés **points chauds**. La lumière est ainsi miniaturisée et confinée dans des espaces de taille sub-longueur d'onde (<20nm). La possibilité de produire et de contrôler ces points chauds augure d'importantes réalisations dans un large éventail de domaines d'applications allant des technologies de l'information aux énergies renouvelables, tout en passant par la biomédecine. Ce travail de thèse met en évidence la possibilité de générer et de manipuler des points chauds au niveau de structures de taille na-

nométrique par effet de la géométrie de la nanostructure métallique ou bien de la configuration et de la longueur d'onde de la lumière excitatrice. L'objectif est de manipuler la lumière à petite échelle afin de contribuer au développement de nouvelles technologies d'origine plasmonique. A cet égard, les réponses optiques de nano-objets métalliques de différentes géométries et tailles, pris individuellement : cube, prisme. . . ou en groupes : dimère, chaîne. . . sont étudiées par microscopie de photoémission d'électrons PEEM (PhotoEmission Electron Microscopy), une technique de cartographie haute résolution (20 nm), non intrusive, permettant un adressage sélectif des modes plasmons. Par ailleurs et également dans le cadre de ce travail, une méthode analytique de description du champ proche optique, basée sur la théorie des groupes, a été développée. Cette méthode permet de prédire et d'interpréter en quelques minutes le comportement plasmonique d'une particule à 2D ou 3D, de symétrie finie ou non, seules ou en dimères, à partir des symétries de l'objet et du champ exciteur. En complément, des simulations numériques par la méthode des éléments frontières BEM (Boundary Element Method) ont été effectuées.

Title : Plasmonics, a tool for the engineering of the near optical field at the nanometer scale – Near optical field manipulation

Keywords : Plasmonics, Microscopy LEEM/PEEM, Group Theory, Nanophotonics

Abstract : At nanometer scale, the metallic particles exhibit new optical properties related to the surface plasmon resonance phenomenon. A plasmon resonance is a collective and coherent oscillation of the conduction electrons at a metallic nanoparticle surface under an external electromagnetic field. The resonance wavelength and the spatial distribution of the associated electromagnetic field depend on the nanoparticle characteristics (size, shape and chemical nature), the surrounding dielectric medium and the illumination geometry. The excitation of surface plasmons generates local electromagnetic fields of high intensity located at specific points of the nanoparticle called **hot spots**. The light is miniaturized and confined in sub-wavelength areas (<20 nm). The ability to produce and control hot spots holds great promise for a large range of applications from information technology to renewable energies and biomedicine. This thesis highlights the possibility of generating and ma-

nipulating hot spots in nanostructures throughout the particle geometry or/and the configuration and wavelength of the exciting light. To do this, the optical response of various metallic nano-objects of different geometries and sizes, taken individually : cube, prism ... or in groups: dimer, chain ... are studied by PhotoEmission Electron Microscopy (PEEM), a non-intrusive and high resolution (20 nm) mapping technique allowing a selective addressing of plasmons modes. In addition to this experimental investigation, the search for a specific optical near-field distribution is also carried out using group theory. We developed an original theoretical method allowing to predict in a few minutes the plasmonic response of a 2D or 3D particle, of finite or infinite symmetry, alone or in dimer, from the object and exciting field symmetries. In parallel, numerical simulations using the Boundary Element Method (BEM) have been carried out.

