



**HAL**  
open science

# Etude du couplage entre des nanocristaux de silicium et des plasmons de surface localisés

Julie Goffard

► **To cite this version:**

Julie Goffard. Etude du couplage entre des nanocristaux de silicium et des plasmons de surface localisés. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Technologie de Troyes, 2014. Français. NNT : 2014TROY0012 . tel-03356064

**HAL Id: tel-03356064**

**<https://theses.hal.science/tel-03356064>**

Submitted on 27 Sep 2021

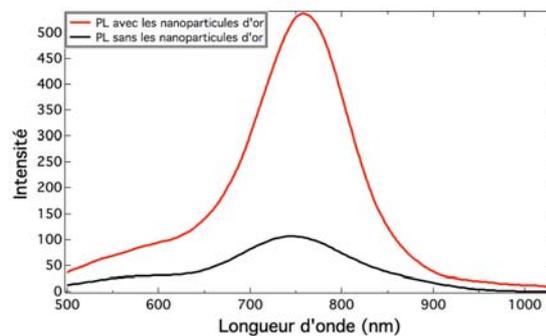
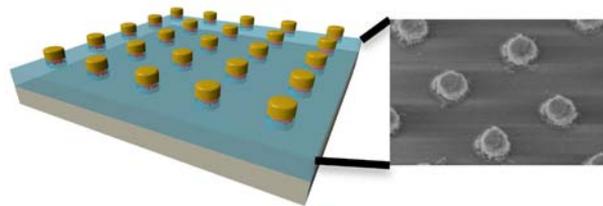
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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

Thèse  
de doctorat  
de l'UTT

**Julie GOFFARD**

# Étude du couplage entre des nanocristaux de silicium et des plasmons de surface localisés



**Spécialité :**  
Optique et Nanotechnologies

2014TROY0012

Année 2014

---

---

# THESE

*pour l'obtention du grade de*

## DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES Spécialité : OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIES

*présentée et soutenue par*

**Julie GOFFARD**

*le 25 mars 2014*

---

---

### **Étude du couplage entre des nanocristaux de silicium et des plasmons de surface localisés**

---

---

#### JURY

M. M. LEMITI	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Président
M. D. GÉRARD	MAITRE DE CONFERENCES	Directeur de thèse
M. P. MELINON	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS	Examineur
M. P. MISKA	MAITRE DE CONFERENCES - HDR	Directeur de thèse
M. V. PAILLARD	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur
M. J. PLAIN	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Examineur
M. M. VERGNAT	PROFESSEUR DES UNIVERSTIES	Examineur
M. J. WENGER	CHARGE DE RECHERCHE CNRS	Rapporteur

# Remerciements

Ce travail a été réalisé dans deux laboratoires différents, le LNIO à Troyes et l'équipe 104 de l'institut Jean Lamour à Nancy. Je tiens à remercier les deux chefs d'équipe Renaud Bachelot de Troyes et Hervé Rinnert de Nancy qui m'ont accueillis dans leurs équipes respectives et m'ont prodigué des conseils utiles à mon travail.

Cette thèse a été dirigée conjointement par Davy Gérard de Troyes et Patrice Miska de Nancy. Ils ont su me suivre et me diriger durant ces trois années tout en me laissant la liberté d'exécuter mon travail selon mes choix. Leurs compétences respectives ont été complémentaires et indispensables à la réalisation de ce travail. Je tenais donc à les remercier pour avoir fait partie de ce petit trio qui a bien fonctionné.

Je voudrais aussi remercier tous les membres du jury qui ont fait le déplacement pour évaluer mon travail, tel que les deux rapporteurs Jérôme Wenger et Vincent Paillard qui ont passé du temps à étudier de manière approfondie ce manuscrit de thèse. Ainsi que Mustapha Lemiti et Patrice Melinon qui ont accepté d'évaluer mes compétences scientifiques. Enfin je voudrais remercier les deux derniers examinateurs Michel Vergnat et Jérôme Plain qui en plus de participer au jury ont suivi mes travaux et n'ont pas hésité à participer aux discussions scientifiques afin d'apporter leurs compétences scientifiques à ce travail.

Sur les deux équipes dans lesquelles j'ai évolué il y a énormément de monde à remercier. Ceux qui m'ont d'abord le plus aidé techniquement sont Alexandre Bouché sans qui il n'y aurait pas eu d'échantillon et avec qui j'ai beaucoup discuté devant l'évaporateur. Ensuite il y a Régis Deturche le roi de l'électronique au LNIO et qui va beaucoup me manquer, surtout nos repas du midi et notre langage que nous sommes les seuls à comprendre. A Nancy, les soirées filles avec Émilie Steveler et Jennifer Weimmerskirch vont me manquer surtout qu'elles me changeaient des soirées descent et autres jeux avec mes collègues de Troyes. Mais ce serait mentir que de dire que je n'ai pas passé d'excellents moments autant scientifiques que divertissants avec Julien Proust, Thomas Lerond, Silvere Schuermans, Cyril Vézy, Jérémie Béal et Jérôme Martin (certains sont plus chanceux que d'autres ça s'est vérifié durant ces trois années, c'est scientifique!).

J'aimerais enfin remercier tous les permanents, doctorants et post doctorants des deux équipes pour les discussions scientifiques ou non que l'on a eu et pour les bons moments passés ensemble notamment durant les forums des doctorants du LNIO. Je voulais remercier Xavier Devaux pour m'avoir permis de voir mes échantillons avec des yeux électroniques. Ainsi que Sergei Kochtchev pour avoir toujours été là quand les

appareils du laboratoire étaient contre moi. La pause café du deuxième étage m'était indispensable (alors que je ne bois pas de café) car c'était le moment de discussions avec Rodolphe Jaffiol, Delphine Ferry Anne-Laure Baudrion et tous les garçons déjà cités. Je n'oublie pas non plus les spécialistes de la paperasse sans qui je ne m'en serais jamais sortie, merci à Patricia Adnet et Alexandra Lavigne. Sans oublier Laurence Van de Rostyne et Lydie Caillot. Enfin merci à toutes les personnes que je n'ai pas citées et qui ont participées à l'envie que j'avais tous les matins à venir travailler avec bonne humeur.

Mes derniers remerciements vont à mes proches sans qui je n'aurais jamais effectué cette thèse en particulier Cyril Guérinot qui est mon soutien émotionnel depuis maintenant 6 ans (il en faut bien un qui écoute les pleurs et les rires). A mon frère qui a pendant trois ans essayé de suivre ce que je faisais Enfin je voudrais dédier ce travail à mes parents Nadine et Frédéric Goffard qui ont toujours soutenu mes choix et qui me permettent jour après jour de réaliser mes rêves.

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>5</b>
CHAPITRE 1 .....	9
I <i>Les nanocristaux de silicium.....</i>	11
I.1 Du silicium massif au silicium nanométrique.....	11
I.1.1 Les propriétés optiques du silicium massif.....	11
I.1.2 Les méthodes de fabrication du silicium nanométrique .....	14
I.1.3 Les propriétés optiques du silicium nanométrique .....	16
I.2 Le confinement quantique.....	22
I.2.1 Structure électronique du silicium nanométrique .....	22
I.2.2 Relaxation des règles de sélection.....	23
I.2.3 Levée de dégénérescence de l'état excitonique.....	24
I.2.4 Sur l'origine de l'exponentielle étirée.....	26
I.2.5 Comportement indirect des nanocristaux de silicium.....	28
CHAPITRE 2 .....	33
II <i>Les plasmons de surface localisés : définition et propriétés .....</i>	35
II.1 Les plasmons de surface localisés .....	35
II.1.1 Définition du plasmon de surface localisé.....	35
II.1.2 La théorie de Mie.....	36
II.2 Interaction entre plasmons de surface localisés et fluorophores .....	42
II.2.1 Luminescence dépendante de l'environnement de l'émetteur .....	42
II.2.2 La nanoparticule métallique : une nanoantenne optique.....	46
II.2.3 Couple nanoantenne optique/émetteur .....	50
II.2.4 Couplage entre plasmons de surface localisés et nanocristaux de silicium .....	59
CHAPITRE 3 .....	63
III <i>Fabrication et caractérisation des nanostructures .....</i>	65
III.1 Fabrication des échantillons .....	65
III.1.1 Fabrication des nanocristaux de silicium.....	65
III.1.2 Fabrication des nanostructures métalliques.....	75
III.2 Développements expérimentaux pour la caractérisation optique .....	80
III.2.1 Spectroscopie d'extinction et de photoluminescence.....	80
III.2.2 Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps.....	84
CHAPITRE 4 .....	87
IV <i>Couplage entre nanocristaux de silicium et nanocylindre d'or.....</i>	89
IV.1 Exaltation et inhibition de photoluminescence .....	89
IV.1.1 Influence de la distance silicium-or .....	89
IV.1.2 Influence de la résonance plasmonique.....	93
IV.2 Redirection de luminescence.....	99
IV.2.1 Imagerie en plan de Fourier .....	99
IV.2.2 Redirection de luminescence .....	102
IV.2.3 Facteur d'exaltation induit par la redirection de PL.....	105
IV.3 Modification du rendement quantique de luminescence.....	108
IV.3.1 Modèle à trois niveaux .....	108
IV.3.2 Mesure expérimentale du rendement quantique de luminescence .....	112
CHAPITRE 5 .....	119
V <i>Couplage entre nanocristaux de silicium et nanobâtonnets.....</i>	121
V.1 Les nanobâtonnets d'or .....	121
V.1.1 Fabrication et caractérisation.....	121
V.1.2 Exaltation de la photoluminescence.....	124
V.2 Les nanobâtonnets d'argent.....	133
V.2.1 Fabrication et caractérisation.....	133
V.2.2 Exaltation de Photoluminescence.....	136
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>139</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>143</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>151</b>



# Introduction

Le monde de l'électronique est aujourd'hui dominé par les nouveaux composants optoélectroniques. L'optoélectronique regroupe toutes les interactions entre les photons et les électrons dans les dispositifs électroniques. Les photodiodes, les diodes électroluminescentes, les lasers, et autres cellules photoélectriques font partie d'une liste conséquente de composants optoélectroniques utilisés quotidiennement. Cette mixité entre les électrons et les photons constitue pour certains scientifiques un état transitoire vers une technologie toute optique à travers laquelle certains imaginent un ordinateur sans électron dans lequel les informations voyageraient à la vitesse de la lumière sans aucun échauffement des composants. En attendant d'atteindre ce but encore très éloigné, les électrons et les photons doivent encore travailler ensemble. Leur cohabitation obligent les chercheurs à imaginer des architectures performantes et à utiliser des nouveaux matériaux qui convertissent efficacement les électrons en photons et inversement. Cette recherche est très active car la majorité des composants électroniques sont à base de silicium qui est un mauvais émetteur de photons. Faut-il alors refondre toute notre électronique en convertissant les chaînes de fabrication pour s'adapter à de nouveaux matériaux ou y a-t-il des possibilités pour que le silicium prenne part à la révolution optoélectronique ?

Récemment la nanotechnologie a révélé des comportements physiques des matériaux à des échelles nanométriques complètement différents de ces mêmes matériaux à l'échelle macroscopique. C'est par cette réduction de taille que le silicium acquiert des propriétés photoniques intéressantes et que son utilisation en optoélectronique apparaît possible<sup>1</sup>. En effet, lorsque le silicium possède une taille de quelques nanomètres, il émet des milliers de fois plus de photons que lorsqu'il est de dimension macroscopique. Ces nouvelles propriétés optiques du silicium permettent d'entrevoir des applications optoélectroniques et la littérature décrit déjà l'utilisation du silicium nanométrique dans des sources lumineuses<sup>2-7</sup>, des mémoires optiques<sup>8</sup>, et des cellules photovoltaïques<sup>9-13</sup>. Malgré ces applications potentielles nous sommes encore loin d'une commercialisation de ce type de composants car les propriétés optiques du silicium ne sont pas suffisamment performantes. La réduction à des échelles nanométriques du silicium n'est donc pas une condition suffisante à son utilisation en optoélectronique.

Il s'avère donc nécessaire d'améliorer les propriétés optiques du silicium. Une idée qui revient de façon récurrente dans la communauté scientifique est de modifier les propriétés optiques du silicium en diversifiant son environnement électromagnétique. En effet en couplant le silicium à des cavités optiques<sup>14</sup> ou à des nanofils de silicium<sup>15</sup>, il est possible d'améliorer la quantité de photons émis par le silicium. L'une des voies potentielles est celle du couplage entre des nanostructures de silicium et des plasmons

de surface localisés. En effet ceux-ci ont la capacité d'améliorer les rendements radiatifs de nombreux émetteurs. Par ailleurs, la simplicité de contrôle de leurs propriétés électromagnétiques apparaît être une possibilité d'améliorer efficacement les comportements optiques du silicium. Certains travaux mettant en évidence le couplage entre des nanocristaux de silicium et des plasmons de surface localisés<sup>16-21</sup> ont déjà été réalisés et ont fournis des informations essentielles à cette thèse. Cependant une des limitations principales de ces études résidait dans le fait que tous les nanocristaux n'étaient pas couplés aux nanostructures métalliques. Ainsi certains phénomènes physiques étaient occultés par la contribution des nanocristaux de silicium non-couplés.

L'objectif de ce travail de thèse est d'apporter une compréhension plus fine des phénomènes physiques mis en jeu dans le couplage entre les nanocristaux de silicium et les plasmons de surface localisés. Des structures, dont tous les paramètres géométriques peuvent être contrôlés et où tous les nanocristaux de silicium sont couplés, ont été élaborées. Ce manuscrit résume le travail effectué durant cette thèse en s'articulant autour de cinq chapitres distincts.

Le premier chapitre décrit les changements de propriétés optiques du silicium lorsqu'il est réduit à des échelles nanométriques. Dans une première partie les propriétés optiques du silicium macroscopique sont rappelées et quelques exemples de méthode de réduction de la taille du silicium à des échelles nanométriques sont décrits. Puis les nouvelles propriétés optiques obtenues à ces échelles sont analysées. Dans une seconde partie les modèles physiques permettant de comprendre ces changements de propriétés optiques sont présentés. Ce chapitre montre en quoi la réduction de taille du silicium permet d'obtenir des nouvelles propriétés optiques et en quoi il est tout de même nécessaire de coupler les nanocristaux de silicium à des plasmons pour que ces propriétés optiques deviennent viables.

Le second chapitre s'intéresse aux plasmons de surface localisés et à leurs propriétés électromagnétiques. La première partie de ce chapitre décrit ce qu'est un plasmon de surface localisé et les modèles physiques qui expliquent ses comportements électromagnétiques. La seconde partie s'intéresse plus particulièrement au couplage entre des plasmons de surface localisés et des émetteurs, et montre comment physiquement les plasmons de surface localisés agissent sur ces émetteurs et peuvent améliorer leur rendement radiatif. Ce chapitre s'achève avec des exemples obtenus de couplage entre des nanocristaux de silicium et des plasmons de surface localisés.

Le troisième chapitre traite de la fabrication des structures étudiées et des méthodes de caractérisation structurelle et optique qui ont permis l'étude du couplage. La première partie de ce chapitre explique en détail la méthode de fabrication des nanocristaux de silicium et des nanostructures métalliques ainsi que le contrôle de leur qualité par la caractérisation structurelle. La seconde partie de ce chapitre montre les développements expérimentaux qui ont été nécessaires à la caractérisation optique des différentes structures. Ce chapitre a pour but de bien décrire toutes les particularités

des échantillons étudiés afin de comprendre ensuite les résultats obtenus dans les chapitres suivants.

Le chapitre quatre présente les résultats optiques obtenus par couplage entre les nanocristaux de silicium et les nanocylindres d'or. La première partie de ce chapitre présente l'influence des nanocylindres d'or sur les spectres de photoluminescence (PL) des nanocristaux de silicium lorsque tous les paramètres géométriques sont modifiés. La seconde partie s'intéresse à l'influence des nanocylindres d'or sur le diagramme de rayonnement des nanocristaux de silicium. La dernière partie quantifie l'amélioration des propriétés optiques du silicium grâce à la complémentarité des expérimentations et des modèles physiques. Ce chapitre montre que le comportement du silicium est fortement modifié par le couplage à des nanocylindres d'or et confirme ainsi la pertinence de l'utilisation des plasmons de surface localisés.

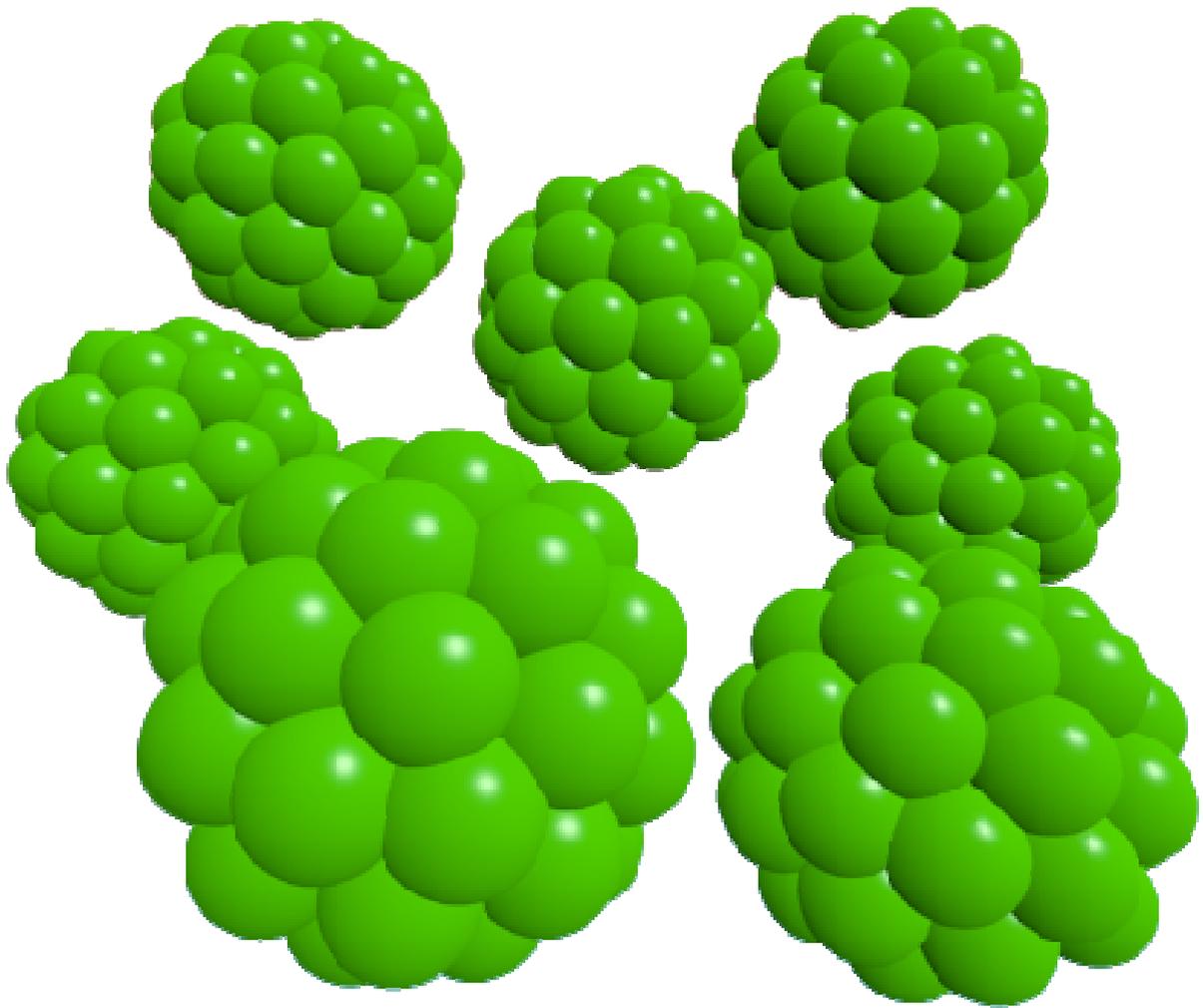
Le cinquième chapitre étudie l'influence de nanobâtonnets d'or et d'argent sur la photoluminescence des nanocristaux de silicium. La première partie montre les effets optiques obtenus en couplant les nanocristaux de silicium à des nanobâtonnets d'or. La seconde partie s'intéresse davantage aux nanobâtonnets d'argent. Ce chapitre donne des résultats préliminaires à l'utilisation de structures plasmoniques plus complexes apportant une amélioration des propriétés optiques du silicium par rapport aux nanocylindres d'or. Les résultats obtenus dans ce chapitre sont loin d'être complets et devront faire l'objet d'un approfondissement dans de futurs travaux.

Enfin nous ferons le bilan de ce qu'a apporté ce travail de thèse à la compréhension du couplage entre les nanocristaux de silicium et les plasmons de surface localisés et nous évaluerons les applications potentielles.



# Chapitre 1

## Les nanocristaux de silicium



## Table des matières du chapitre 1

---

<b>I</b>	<b>LES NANOCRISTAUX DE SILICIUM.....</b>	<b>11</b>
I.1	DU SILICIUM MASSIF AU SILICIUM NANOMETRIQUE.....	11
I.1.1	<i>Les propriétés optiques du silicium massif.....</i>	<i>11</i>
I.1.2	<i>Les méthodes de fabrication du silicium nanométrique.....</i>	<i>14</i>
I.1.2.1	Le silicium poreux.....	14
I.1.2.2	Nanocristaux de silicium par implantation ionique.....	15
I.1.2.3	Nanocristaux de silicium par co-pulvérisation magnétron réactive.....	15
I.1.2.4	Multicouches Si/SiO <sub>2</sub> ou SiO/SiO <sub>2</sub> .....	15
I.1.3	<i>Les propriétés optiques du silicium nanométrique.....</i>	<i>16</i>
I.1.3.1	Photoluminescence en fonction de la taille.....	16
I.1.3.2	Photoluminescence des défauts d'interface.....	17
I.1.3.3	Temps de vie de l'exciton.....	17
I.1.3.4	PL résonante.....	19
I.2	LE CONFINEMENT QUANTIQUE.....	22
I.2.1	<i>Structure électronique du silicium nanométrique.....</i>	<i>22</i>
I.2.2	<i>Relaxation des règles de sélection.....</i>	<i>23</i>
I.2.3	<i>Levée de dégénérescence de l'état excitonique.....</i>	<i>24</i>
I.2.4	<i>Sur l'origine de l'exponentielle étirée.....</i>	<i>26</i>
I.2.5	<i>Comportement indirect des nanocristaux de silicium.....</i>	<i>28</i>

## I Les nanocristaux de silicium

**P**our comprendre en quoi le couplage entre les plasmons de surface localisés et les nanocristaux de silicium va permettre d'améliorer les propriétés optiques du silicium, il faut d'abord comprendre les caractéristiques particulières du silicium seul.

### I.1 Du silicium massif au silicium nanométrique

La réduction de taille des composants électroniques a obligé les chercheurs à réduire la matière jusqu'à des échelles nanométriques. A cette échelle le rapport entre atomes de surface et atomes de volume devient plus important et les propriétés connues de la matière à l'échelle macroscopique se modifient radicalement à l'échelle nanométrique. C'est grâce à cette révolution de la nanotechnologie que l'attrait pour les propriétés optiques du silicium a été renouvelé. Dans cette partie nous allons décrire les propriétés optiques du silicium dans son état massif et nanométrique.

#### I.1.1 Les propriétés optiques du silicium massif

L'utilisation du silicium en optoélectronique est limitée par son très faible rendement radiatif. Ceci est dû au fait que le silicium est un semi-conducteur à gap indirect. Pour comprendre ce que cela implique, la Figure I-1 représente la structure de bande du silicium dans la première zone de Brillouin.

Sur cette figure, le caractère semi-conducteur du silicium est mis en évidence par l'apparition d'une bande interdite entre ses bandes de conduction et de valence. Lorsque le minimum de la bande de conduction est au même vecteur  $\vec{k}$  que le maximum de la bande de valence, le semi-conducteur est dit à gap direct.

En revanche dans le cas du silicium, le maximum de la bande de valence se trouve au centre de la zone de Brillouin au point  $\Gamma_{25'}$ , alors que le bas de la bande de conduction se trouve au point  $X_1(0,86; 0; 0) \frac{\pi}{a}$ , avec  $a$  le paramètre de maille du silicium. Le silicium est donc à gap indirect. Cette propriété du silicium empêche les électrons de sa bande de conduction de se désexciter de manière radiative vers la bande de valence. En effet l'émission d'un photon provoque une transition verticale dans la structure de bande et ne permet pas de changer de vecteur d'onde  $\vec{k}$ . Ainsi les désexcitations se font majoritairement de manières non radiatives, comme par recombinaison Auger, par émission de phonon ou par recombinaison sur un défaut.

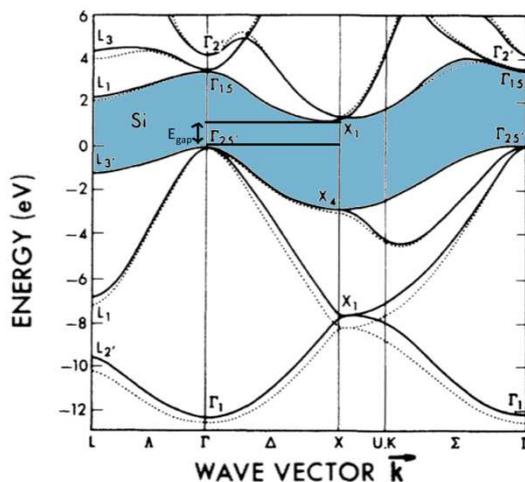


Figure I-1 : Structure de bande du silicium (d'après Chelikowsky<sup>22</sup>).

Malgré le fait que les recombinaisons non radiatives sont des processus majoritaires dans le silicium massif, certains électrons (1 sur 1 million) réussissent tout de même à se recombiner de manière radiative et cela grâce à la participation d'un phonon. Cette quasi-particule créée par les vibrations du réseau cristallin possède une importante quantité de mouvement pour une faible énergie, ce qui permet une transition horizontale dans l'espace des  $\vec{k}$ . Ainsi, pour qu'un photon soit émis ou absorbé, un phonon doit participer au processus. La Figure I-2 schématise le processus d'absorption et d'émission d'un photon assisté par phonon.

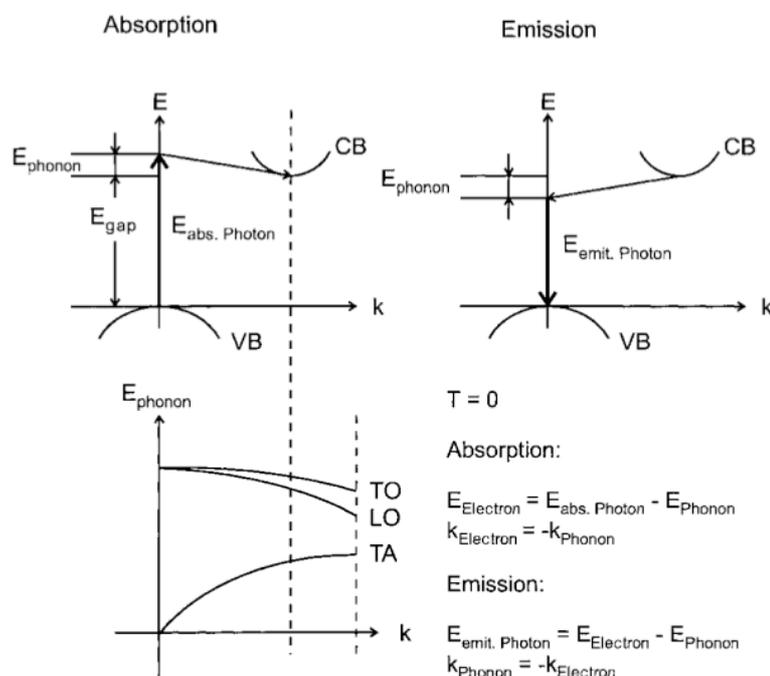


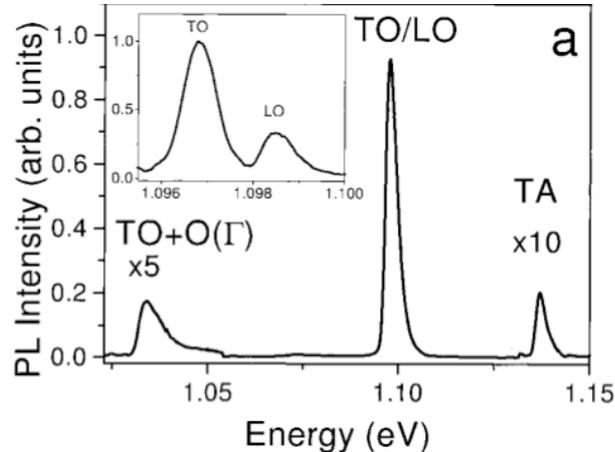
Figure I-2: Schéma représentant l'absorption et l'émission d'un photon assistée par un phonon. En bas est représentée la courbe de dispersion des différents types de phonons (d'après Kovalev *et al*<sup>23</sup>).

En haut à gauche de la Figure I-2 est représenté le mécanisme d'absorption d'un photon. La flèche verticale représente l'absorption d'un photon d'énergie importante et ayant une très faible quantité de mouvement ( $\Delta\vec{k} \rightarrow 0$ ). La flèche oblique représente l'émission d'un phonon de faible énergie et de quantité de mouvement importante permettant l'excitation d'un électron dans la bande de conduction. Ainsi pour qu'il y ait absorption d'un photon, l'énergie de celui-ci doit être plus grande que le gap du silicium afin qu'un phonon soit émis pour atteindre le bas de la bande de conduction qui se situe à un autre point de l'espace des  $\vec{k}$ .

En haut à droite de la Figure I-2 est représenté le mécanisme d'émission d'un photon. Dans ce cas un phonon est émis (flèche oblique) afin que l'électron se retrouve au centre de la zone de Brillouin, puis le photon (flèche verticale) peut être émis avec une énergie inférieure au gap telle que  $E_{\text{photon}} = E_{\text{électron}} - E_{\text{phonon}}$ .

En bas à droite de la Figure I-2 sont résumées les expressions des lois de conservation de l'énergie et des quantités de mouvement.

En bas à gauche de la Figure I-2 sont représentées les courbes de dispersion des différents types de phonon. Pour le silicium, ces différents types sont les phonons transversaux optiques (TO, dont l'énergie est  $E_{TO} = 56 \text{ meV}$ ), transversaux acoustiques (TA,  $E_{TA} = 18,7 \text{ meV}$ ) et longitudinaux optiques (LO,  $E_{LO} = 53,5 \text{ meV}$ )<sup>23</sup>.



**Figure I-3: Spectre de photoluminescence du silicium massif. Encart : Levée de dégénérescence des modes TO et LO à basse température (d'après Kovalev *et al*<sup>23</sup>).**

La Figure I-3 est un spectre de photoluminescence (PL) du silicium massif sous une excitation à 1,4 eV et à une température de 20 K. Ce spectre montre les différentes contributions à la luminescence des phonons. À une énergie de 1,13 eV la photoluminescence est permise grâce aux phonons transverses acoustiques, à 1,1 eV la photoluminescence est possible grâce aux phonons transverses optiques et longitudinaux optiques. Enfin à 1,03 eV la photoluminescence est possible grâce aux phonons transverses optiques, la contribution la plus importante étant apportée par le

phonon TO. L'encart de la Figure I-3 correspond à la levée de dégénérescence des modes TO et LO à très basse température ( $T=1,3$  K).

La participation d'un phonon afin d'émettre un photon fait du silicium un très mauvais émetteur. En effet le temps de vie de recombinaison radiatif d'un exciton est très long alors que les voies de désexcitation non radiatives telles que l'émission de phonons, la recombinaison par défauts ou par effet Auger ont des temps de vie beaucoup plus courts. Ceci implique que la probabilité de recombinaison radiative (définie par  $P_r = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}}$ , avec  $\Gamma_R$  le rendement de recombinaison radiatif et  $\Gamma_{NR}$  le rendement de recombinaison non radiatif) est très faible, de l'ordre  $10^{-6}$ .

Finalement le silicium semble avoir un avenir compromis en optoélectronique, cependant la découverte de la photoluminescence du silicium poreux à température ambiante a changé la vision qu'avaient les chercheurs des propriétés optiques du silicium. Avant de présenter les différentes propriétés optiques du silicium nanométrique, les différentes méthodes permettant de réduire la taille des nanocristaux de silicium à des échelles nanométriques vont être résumées. En effet c'est grâce à ces nouvelles techniques de fabrication que la luminescence des nanocristaux de silicium a pu être obtenue.

## **I.1.2 Les méthodes de fabrication du silicium nanométrique**

En 1990 Canham *et al.*<sup>24</sup> ont découvert la photoluminescence du silicium poreux à température ambiante. Cette découverte implique que le silicium confiné à des dimensions nanométriques possède des propriétés physiques différentes de son état massif ce qui permet l'existence d'une photoluminescence. Dans cette partie nous allons répertorier les méthodes de fabrication du silicium sous forme nanométrique.

### **I.1.2.1 Le silicium poreux**

La première observation de photoluminescence s'est faite dans du silicium poreux. Le silicium poreux est fabriqué par la dissolution électrochimique du silicium cristallin dans un électrolyte à base d'acide fluorhydrique. Un courant est établi entre l'échantillon et l'électrolyte afin de créer des pores dans le silicium. Plusieurs modèles tentent d'expliquer la formation des pores dans le silicium. Selon Kang-Jorné<sup>25</sup> la formation des pores dans le silicium viendrait de l'instabilité de la surface à de faible perturbation. Corbett *et al.*<sup>26</sup> suggèrent que la sursaturation des lacunes de surface est à l'origine de la formation des pores. Enfin Allongue *et al.*<sup>27</sup> proposent que la sursaturation de l'hydrogène génère des micro-défauts qui se gravent ensuite de manière sélective. Ces différents modèles essaient d'expliquer principalement pourquoi la formation des pores s'effectue d'abord en surface du silicium cristallin. Après la formation du silicium poreux il y a oxydation à l'air ou passivation des défauts de surface grâce à l'hydrogène afin de pouvoir observer une luminescence du silicium. Le silicium poreux est alors considéré

comme un ensemble de nanostructures de silicium entourées d'un oxyde<sup>28</sup>. Pour ce travail de thèse le silicium poreux n'est pas le matériau retenu car il possède beaucoup d'inconvénients. Tout d'abord il est très sensible aux contraintes thermiques, mécaniques et temporelles. Ensuite la méthode de fabrication du silicium poreux est très éloignée des techniques de fabrication des composants optoélectroniques donc elle n'est pas compatible avec l'industrie électronique. Le silicium poreux n'est donc pas un matériau utilisable dans les applications microélectroniques mais il a permis de comprendre physiquement les mécanismes de luminescence du silicium nanostructuré.

### I.1.2.2 Nanocristaux de silicium par implantation ionique

L'implantation ionique peut être définie comme l'introduction contrôlée d'une espèce chimique dans un matériau par bombardement d'ions énergétiques<sup>29</sup>. Les ions sont directement injectés dans le matériau du fait de leur vitesse importante. Une implantation avec un flux d'ions important créé une solution solide sursaturée dans laquelle les nanocristaux peuvent grossir par simple migration des ions (s'ils sont assez mobiles) ou pendant un post recuit.

Dans le cas de la formation de nanocristaux de silicium dans une matrice de silice, les ions silicium sont bombardés avec des énergies pouvant atteindre 200 keV<sup>30-32</sup>. Après l'implantation un recuit à 1000°C est effectué afin que les ions Si diffusent dans la matrice pour former des nanocristaux. En faisant varier la concentration d'ions initiale, il est possible de varier la taille des agrégats de silicium.

### I.1.2.3 Nanocristaux de silicium par co-pulvérisation magnétron réactive

Cette méthode de fabrication consiste à arracher les atomes d'une cible, constituée du matériau à déposer, grâce à un plasma et de venir les déposer en couche mince sur un substrat. Dans le cas de la fabrication des nanocristaux de silicium une co-déposition est utilisée. C'est-à-dire que les atomes d'une cible de Si et de SiO<sub>2</sub> sont arrachés en même temps et déposés sur un substrat. Ceci permet de constituer une matrice de SiO<sub>2</sub> enrichie en atomes de silicium. Après recuit entre 900°C et 1100°C, les atomes de Si migrent pour former des agrégats de Si comme précédemment. La taille des cristaux peut être contrôlée grâce à la température de recuit.<sup>33,34</sup>

Les trois méthodes de fabrication qui viennent d'être présentées ont un inconvénient majeur. Le contrôle de la taille des nanocristaux est très limité et il y a donc une grande dispersion en taille des nanocristaux de silicium, ce qui induit une très large bande de photoluminescence.

### I.1.2.4 Multicouches Si/SiO<sub>2</sub> ou SiO/SiO<sub>2</sub>

Afin d'avoir un meilleur contrôle de la taille des nanocristaux, Lockwood *et al.*<sup>35</sup> ont eu l'idée de faire des multicouches Si/SiO<sub>2</sub><sup>36-38</sup>. Dans ces structures, la formation des grains de Si est limitée dans une direction par la barrière de SiO<sub>2</sub>. Cependant cette

technique n'empêche pas les grains de Si de se toucher les uns les autres ce qui ne permet pas d'avoir un confinement spatial dans les trois directions. Zacharias *et al.*<sup>39</sup> ont remplacé la couche de Si par une couche de SiO qui, une fois recuite à environ 1000°C, va subir une réaction de démixion qui donnera des nanocristaux de silicium séparés par du SiO<sub>2</sub>. Ainsi la taille des nanocristaux est définie par l'épaisseur de SiO évaporée et les nanocristaux restent isolés les uns des autres. La création de ces multicouches peut se faire par évaporation<sup>39-41</sup> ou par pulvérisation<sup>34</sup>.

Dans ce travail de thèse, c'est cette dernière technique de fabrication qui a été retenue car elle offre énormément d'avantages. Tout d'abord, les cristaux sont contrôlés en taille et en position par rapport à la surface de l'échantillon. Ensuite les nanocristaux sont confinés dans une matrice de SiO<sub>2</sub> qui les protège de l'oxydation et des contraintes environnementales.

Après la fabrication du silicium nanométrique, analysons ses propriétés optiques

### **I.1.3 Les propriétés optiques du silicium nanométrique**

#### **I.1.3.1 Photoluminescence en fonction de la taille**

La première différence observable entre le silicium massif et le silicium nanométrique est l'émission de photons. Le silicium massif présente en effet très peu de luminescence et la partie I.1.1 montre que seulement un photon sur un million se recombine de manière radiative. En revanche, le silicium nanométrique possède une luminescence à température ambiante très importante<sup>24,30,33</sup>. La Figure I-4 montre la photoluminescence de nanocristaux de silicium de différentes tailles, emprisonnés dans une matrice de SiO<sub>2</sub>.

Sur la Figure I-4, les différents spectres correspondent à différentes tailles de nanocristaux. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante et sous une excitation à 488 nm. La bande interdite du silicium massif est représentée par une ligne verticale en pointillés rouge. La photoluminescence des nanocristaux de silicium se décale vers les hautes énergies lorsque la taille des nanocristaux diminue. Cette observation laisse penser que le changement de taille induit un changement dans les niveaux d'énergie des nanocristaux comparé au silicium massif. La largeur à mi-hauteur importante des spectres est principalement attribuée à la distribution en taille des nanocristaux de silicium. En effet Sychugov *et al.*<sup>42</sup> ont réussi à mesurer la photoluminescence d'un nanocristal unique et ils ont montré que la largeur à mi-hauteur de celui-ci est très faible (environ 20 meV à 80 K).

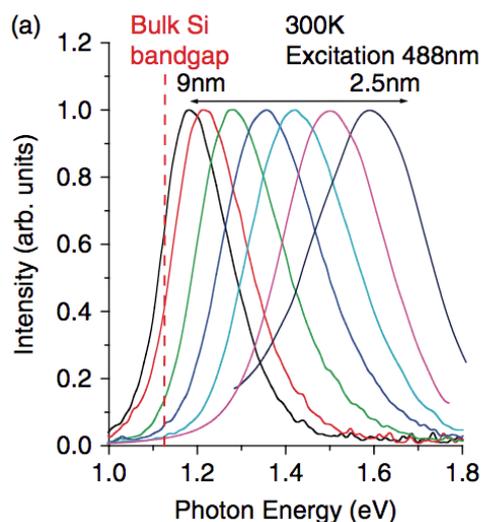


Figure I-4: Spectres de PL à 300K de nanocristaux de silicium emprisonnés dans un film de SiO<sub>2</sub>. Les tailles des nanocristaux ont été variées de 2.5 à 9 nm (d'après Takeoka *et al.*<sup>33</sup>).

### I.1.3.2 Photoluminescence des défauts d'interface

Dans la littérature, les nanocristaux de silicium présentent (quelle que soit la méthode de fabrication) différentes bandes de luminescence. Une première bande qui va du rouge au proche infrarouge selon la taille des nanocristaux (cf. §I.1.3.1) et une bande située aux alentours de 650 nm. Cette bande est attribuée à des défauts radiatifs dans la matrice de silice environnant les nanocristaux de silicium. Certains auteurs pensent que ces défauts sont localisés plus particulièrement à l'interface entre les nanocristaux de silicium et sa matrice environnante comme l'explique Averboukh *et al.*<sup>43</sup> ou Kanemitsu *et al.*<sup>44</sup>. Daldosso *et al.*<sup>45</sup> ont montré de manière théorique et expérimentale que la luminescence à 650 nm est due à une région de transition entre le cœur de silicium cristallin et la matrice de silice amorphe environnante.

### I.1.3.3 Temps de vie de l'exciton

L'intensité et la longueur d'onde d'émission ne sont pas les seuls paramètres influencés par la réduction en taille des nanocristaux. En effet, Linnros *et al.*<sup>30</sup> ont montré que le temps de vie de l'exciton dépendait également de la taille. Ce temps de vie présente une forte dépendance en température qui n'existe pas au niveau du silicium massif. La mesure du temps de vie de l'état excité dans le silicium nanométrique se fait en mesurant l'intensité de photoluminescence après une courte excitation et en étudiant sa décroissance en fonction du temps. Une courbe de photoluminescence résolue en temps est alors obtenue.

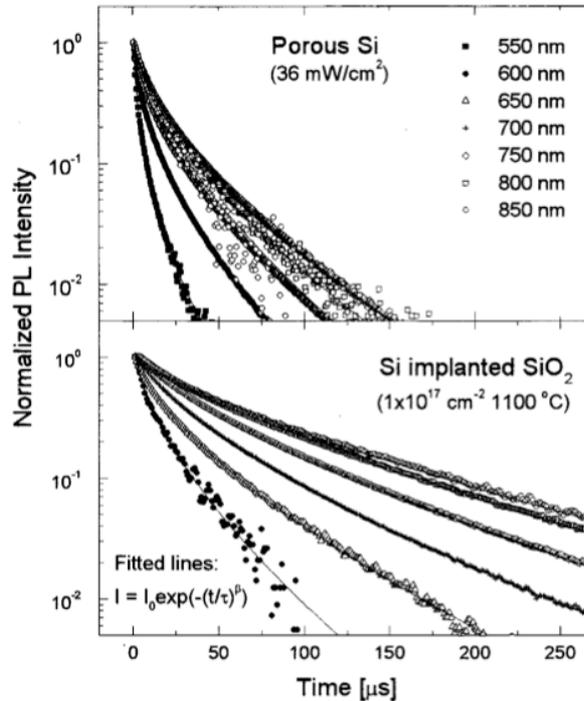


Figure I-5: PL résolue en temps de silicium poreux (haut) et de nanocristaux de silicium (bas). Les différentes mesures correspondent à différentes longueurs d'onde de collection. L'excitation se trouve à 355nm, (d'après Linnros *et al.*<sup>30</sup>).

La Figure I-5 montre la photoluminescence résolue en temps détectée à différentes longueurs d'onde (c'est-à-dire pour différentes tailles de cristaux) pour du silicium poreux et des nanocristaux de silicium. Dans les deux cas, le silicium est excité avec un laser de longueur d'onde 355 nm et les différentes courbes sont obtenues en détectant le signal de photoluminescence pour des longueurs d'onde allant de 550 nm à 850 nm par pas de 50 nm. Plus la longueur d'onde de détection est élevée, plus le temps de vie est long. Ceci veut dire qu'en changeant la longueur d'onde de détection, les objets sondés ne sont pas les mêmes. Or le paragraphe précédent (I.1.3.1) montre que plus la longueur d'onde d'émission est grande plus les nanocristaux sont gros. Ce qui veut dire que le temps de vie dépend de la taille du nanocristal. Ainsi, plus le nanocristal est petit plus la probabilité de recombinaison radiative sera importante. Une analyse plus fine montre que ce temps de vie n'est pas mono-exponentiel, contrairement à celui des molécules fluorescentes ou des boîtes quantiques de CdSe<sup>46</sup>. Cette exponentielle étirée pourrait s'expliquer par le fait que lors d'une mesure, un ensemble de nanocristaux de différentes tailles est sondé avec des temps de déclin différents amenant à cette exponentielle étirée. Cependant, Guillois *et al.*<sup>47</sup> ont montré que dans le cas de nanocristaux synthétisés en phase gazeuse et donc bien isolés les uns des autres, le caractère exponentiel étiré de la courbe de temps de vie reste présente. Ceci implique que même sur un nanocristal de silicium unique, plusieurs recombinaisons radiatives et non-radiatives sont présentes. Ceci laisse entrevoir différents mécanismes de désexcitation dans un seul nanocristal.

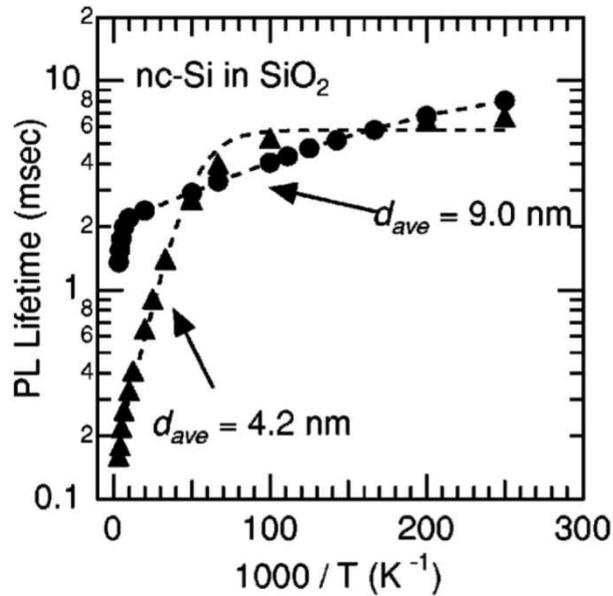


Figure I-6: Temps de vie de l'état excité de nanocristaux de taille 9nm (cercles) et 4.2nm (triangles) en fonction de la température (d'après Takeoka *et al.*<sup>33</sup>)

La Figure I-6 montre le temps de vie de l'exciton dans des nanocristaux de silicium en fonction de la température et pour deux diamètres de nanocristaux 9 nm (cercles) et 4,2 nm (triangles). Pour un diamètre de 9 nm, le temps de vie croît linéairement de 4 à 150 K. En revanche, pour un cristal de 4,2 nm le temps de vie est constant de 4 à 15 K puis il remonte fortement entre 15 et 300 K. Cette différence de dépendance du temps de vie en fonction de la température montre que les mécanismes physiques de luminescence entre un cristal avec un diamètre inférieur au rayon de Bohr du silicium (environ 5 nm) et un cristal proche du silicium massif sont très différents et que la physique mise en jeu n'est pas la même.

#### I.1.3.4 PL résonante

Enfin le dernier phénomène intéressant observé dans le silicium nanométrique est mis en évidence par la PL résonante. Un spectre de PL résonante est effectué comme un spectre classique à la différence que la longueur d'onde d'excitation est située dans la bande d'émission du silicium nanométrique. Comme la largeur de la bande est attribuée à la dispersion en taille des nanostructures de silicium, plus la longueur d'onde excitatrice sera basse plus les nanocristaux excités seront gros. Grâce à ce système de mesure Rosenbauer *et al.*<sup>48</sup> ont pu mettre en évidence la recombinaison à la fois directe et assistée par phonons des excitons du silicium.

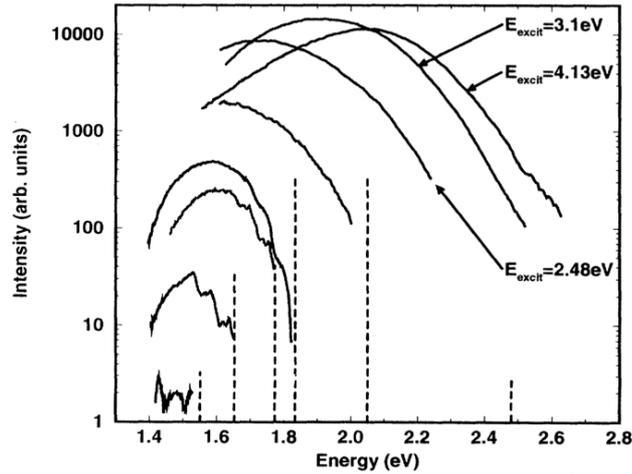


Figure I-7: Spectre de PL résonante du silicium poreux à basse température (2K). L'énergie d'excitation est marquée par les lignes verticales pointillées (d'après Rosenbauer *et al.*<sup>48</sup>).

La Figure I-7 présente des spectres de silicium poreux à différentes longueurs d'onde d'excitation. Les énergies excitatrices sont écrites sur le graphique pour les trois premiers spectres puis elles sont représentées par des lignes pointillées pour les énergies plus basses. En diminuant l'énergie d'excitation le pic d'émission du silicium se décale vers les basses énergies, de plus des pics apparaissent à l'intérieur de la bande d'émission pour une excitation à 1.8 eV. Lorsque l'énergie excitatrice s'approche de 1.6 eV, les pics sont plus prononcés mais l'efficacité de luminescence devient très basse. Pour analyser ces pics Rosenbauer *et al.*<sup>48</sup> ont dérivé leurs spectres afin de faire apparaître plus précisément les points d'inflexion.

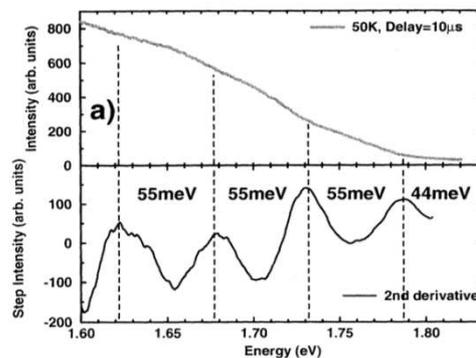


Figure I-8: haut : Spectre de PL du silicium poreux à 50K. bas: La dérivée seconde du spectre de PL (d'après Rosenbauer *et al.*<sup>48</sup>).

Sur la Figure I-8 est représenté le spectre de PL en haut et la dérivée seconde du spectre de PL du silicium poreux en dessous. Ce spectre correspond à du silicium poreux à 50 K. La dérivée seconde du spectre de PL montre des pics espacés de 55meV excepté pour le pic le plus énergétique qui est proche de la longueur d'onde d'excitation laser, et qui subit un décalage dû au changement de température à cette énergie. Ces pics sont expliqués par Kovalev *et al.*<sup>23</sup> comme étant liés à la recombinaison de l'exciton par l'intermédiaire de différents phonons. La partie I.1.1 montre que l'énergie d'un phonon

transverse optique (TO) est de 56 meV ce qui est proche des espacements entre les pics de la Figure I-8. Ceci montre que malgré l'augmentation de l'efficacité de recombinaison radiative par la réduction en taille du silicium, la désexcitation radiative est encore assistée par phonon comme dans le cas du silicium massif.

En résumé, cette partie montre qu'en réduisant le silicium massif à des dimensions inférieures à son rayon de Bohr, il est possible d'augmenter son rendement radiatif. Les différentes méthodes de fabrication du silicium nanométrique ont été décrites en montrant que l'évaporation de multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> demeure la méthode de fabrication la plus intéressante dans le cadre de notre travail.

Sous sa forme nanométrique, le silicium présente une luminescence qui dépend de sa taille et de sa température, et ses propriétés optiques sont très différentes d'un émetteur classique tel que des molécules ou des boîtes quantiques dans lesquels les niveaux d'énergies sont quantifiés et le rendement radiatif très important.

Les mécanismes physiques qui peuvent expliquer les différentes propriétés optiques du silicium nanométrique sont détaillés dans la partie I.2.

## I.2 Le confinement quantique

La partie I.1.3 répertoriait les différentes propriétés optiques du silicium nanométrique. Cette partie décrit les phénomènes physiques qui pourraient expliquer ces propriétés si différentes du silicium massif. Plusieurs modèles ont été proposés aux cours des années 90 afin de tenter d'expliquer les phénomènes observés expérimentalement. Les différents modèles proposés sont, le confinement quantique<sup>49,50</sup>, la présence d'états localisés dus à l'oxygène<sup>51,52</sup>, et la présence d'espèces chimiques à base de silicium<sup>53</sup>. De ces différents modèles, celui qui explique le mieux l'ensemble des phénomènes observés est le confinement quantique et il est désormais accepté par la grande majorité de la communauté scientifique. Ce modèle est donc décrit en détail ici, en montrant comment il permet d'expliquer tous les phénomènes observés.

### I.2.1 Structure électronique du silicium nanométrique

Afin de comprendre pourquoi la PL du silicium se décale continûment vers les hautes énergies lorsque la taille diminue, il est nécessaire de comprendre les modifications de la structure électronique du silicium lorsqu'il possède des dimensions inférieures au rayon de Bohr. Pour cela Delerue *et al.*<sup>50</sup> ont calculé la structure électronique du silicium sous forme poreuse, de nanofil et de nanosphère. Pour cela ils ont utilisé la technique de la combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO). Dans leurs hypothèses, les nanofils et les nanosphères ont respectivement une symétrie cylindrique et sphérique, et ils possèdent la même structure en réseau que le silicium massif. Leur méthode de calcul permet de simuler des particules contenant jusqu'à 2059 atomes soit une particule d'environ 4,3 nm de diamètre. Ils ont aussi supposé que toutes les liaisons pendantes en surface sont saturées en hydrogène.

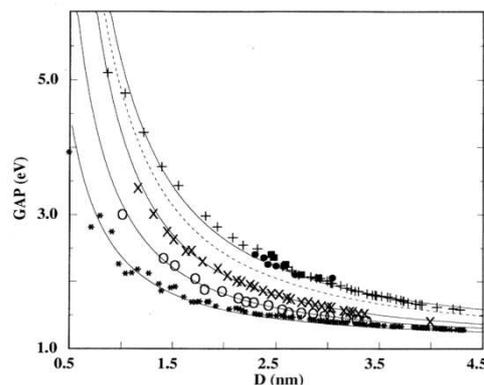


Figure I-9: Énergie de la bande interdite calculée pour des nanosphères (+), et des nanofils (de direction cristallographique  $\times 100$  ;  $\times 110$  ;  $\circ$  111) en fonction du diamètre D. Les lignes continues sont des interpolations et extrapolations de ces résultats avec une loi en  $D^{-1}$ . Les points noirs et les carrés sont les résultats expérimentaux de Furukawa *et al.*<sup>54</sup> (d'après Delerue *et al.*<sup>50</sup>)

La Figure I-9 présente les énergies de bandes interdites du silicium de différentes tailles et de différentes formes (nanosphères et nanofils). Une augmentation de la bande interdite est observée lorsqu'il y a diminution de la taille des nanostructures de silicium comme observée expérimentalement. Delerue *et al.* ont obtenu une loi donnant l'énergie de la bande interdite en fonction du diamètre des nanosphères telle que :

$$E_{gap} \propto D^{-1.39} \quad (I-1)$$

Cette loi s'accorde assez bien avec les résultats expérimentaux obtenus par Furukawa *et al.*<sup>54</sup>.

Finalement, Delerue *et al.* ont réussi à expliquer la modification de photoluminescence des nanocristaux en fonction de leur taille grâce à un modèle de confinement quantique. Il reste cependant bien d'autres phénomènes à expliquer, notamment la modification du temps de vie de l'exciton.

## 1.2.2 Relaxation des règles de sélection

La modification de temps de vie de l'exciton vue dans la partie I.1.3.3 est l'expression mesurable de la modification des rendements radiatifs et non radiatifs dans le silicium nanométrique en fonction de sa taille et de sa température. En effet, si nous considérons un modèle à deux niveaux en régime stationnaire, l'intensité de PL s'écrit (voir chapitre 4 § IV.3):

$$I_{PL} = Nk \frac{\Gamma_R}{\Gamma_{NR}} \sigma \frac{I_e}{1 + \frac{I_e}{I_s}} \quad (I-2)$$

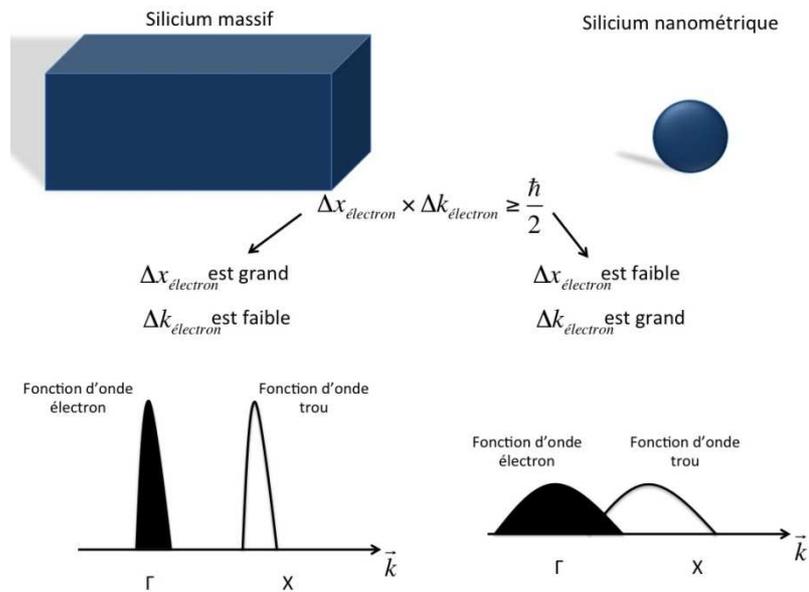
Avec N le nombre d'émetteurs, k le coefficient de collection du montage expérimental utilisé,  $\Gamma_R$  le rendement radiatif (inverse du temps de vie radiatif  $\tau_R$ ),  $\Gamma$  le rendement total (somme des rendements radiatif  $\Gamma_R$  et non radiatif  $\Gamma_{NR}$  inverse du temps de vie non radiatif  $\tau_{NR}$ ),  $\sigma$  la section efficace d'absorption,  $I_e$  l'intensité excitatrice et  $I_s$  l'intensité de saturation.

A  $t=0$  l'excitation est coupée et l'intensité de PL décroît selon:

$$I_{PL} = Nk \frac{\Gamma_R}{\Gamma_{NR}} \sigma \frac{I_e}{1 + \frac{I_e}{I_s}} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (I-3)$$

Avec  $\tau = \tau_R + \tau_{NR}$  donc ce temps de vie dépend à la fois de la recombinaison radiative et non radiative. Dans le silicium massif, la recombinaison radiative est très peu efficace ( $10^{-6}s^{-1}$ ) donc les processus de recombinaison non radiatifs prédominent et le temps de vie du silicium est très long. En revanche lorsque les dimensions du silicium

s'approchent du rayon de Bohr de l'exciton, l'effet d'un confinement spatial apparaît. Cela implique, par application du principe d'incertitude d'Heisenberg, un élargissement des fonctions d'onde des électrons et des trous. Cet élargissement permet ainsi un recouvrement de ces fonctions d'onde et donc une relaxation des règles de sélection dans l'espace des  $\vec{k}$ . Les transitions sans phonon deviennent possibles et la probabilité de recombinaison radiative augmente<sup>55</sup>(Figure I-10).



**Figure I-10: Schéma du confinement quantique pour expliquer la PL dans les nanostructures de silicium. Une large nanostructure ne présente pas de recouvrement entre les fonctions d'onde des électrons et des trous. En diminuant la taille de la nanostructure les fonctions d'ondes dans l'espace des  $\vec{k}$  commencent à se recouvrir.**

De ce fait plus le confinement spatial est important plus la probabilité de recombinaison radiative augmente et plus le temps de vie diminue.

### I.2.3 Levée de dégénérescence de l'état excitonique

Il reste à expliquer la dépendance en température du temps de vie. Une fois encore le modèle du confinement quantique peut expliquer cette dépendance. Dans le silicium massif, l'état excitonique le plus bas en énergie présente une dégénérescence de la bande de valence, de la bande de conduction et une dégénérescence de spin. Calcott *et al.*<sup>49,56</sup> ont proposé un modèle basé sur la levée de dégénérescence de spin de l'état excitonique le plus bas en énergie, dû à l'augmentation de l'interaction d'échange entre l'électron et le trou dans un nanocristal de silicium confiné spatialement. Dans ce modèle, la bande de valence dégénérée 4 fois voit ses niveaux se scinder en un état singulet de spin  $S=0$  et un état triplet de spin  $S=1$ .

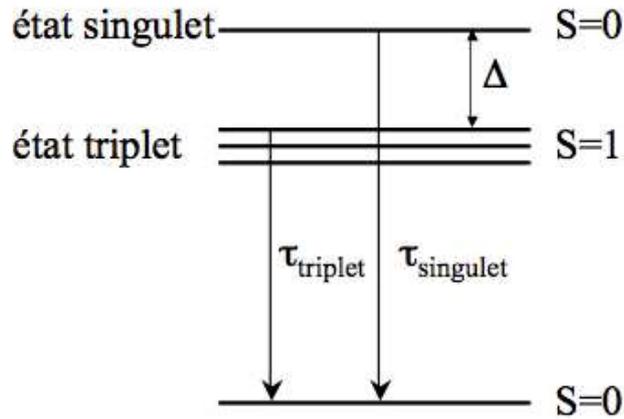


Figure I-11: Schéma de la levée de dégénérescence de spin par le modèle de Calcott et al<sup>49</sup>.

La Figure I-11 représente les deux états singulet et triplet après la levée de dégénérescence de la bande de valence.  $\Delta$  correspond à l'énergie d'interaction d'échange entre ces deux états et  $\tau_{\text{singulet}}$  et  $\tau_{\text{triplet}}$  sont respectivement les temps de vie de l'exciton sur ces deux états. La transition de l'état singulet à l'état fondamental est permise alors que la transition entre l'état triplet et l'état fondamental est normalement interdite. La prise en compte du couplage spin-orbite permet néanmoins cette transition<sup>49</sup>. Calcott *et al.* distinguent deux cas. Lorsque l'énergie thermique est inférieure à l'énergie d'interaction d'échange  $kT < \Delta$ , l'exciton sera situé seulement sur l'état triplet et le temps de vie sera très long. Le second cas, lorsque l'énergie thermique est supérieure à l'énergie d'interaction d'échange  $kT > \Delta$ , l'exciton se trouve délocalisé à la fois sur l'état singulet et sur l'état triplet ce qui réduit le temps de vie, alors essentiellement du à la recombinaison de l'état singulet, d'où l'apparition de deux régimes de recombinaison (Figure I-6).

Ce modèle a été utilisé par Takeoka *et al.*<sup>33</sup> afin de simuler les temps de vie obtenus en fonction de la température (Figure I-6). Le modèle de Calcott *et al.* correspond parfaitement aux mesures. Cette levée de dégénérescence est également accessible par d'autres approches que celle de la mesure du temps de vie. La PL résonante (voir partie I.1.3.4), permet de déterminer quantitativement l'énergie d'interaction d'échange entre les deux états singulet et triplet. La Figure I-12 montre un spectre de PL résonante avec une détection très proche de l'excitation. L'énergie d'excitation est mise en évidence par une flèche verticale et l'énergie d'interaction d'échange est représentée par une flèche horizontale. L'encart montre le spectre de PL résonante total sur lequel le carré représente la partie zoomée. Cette énergie correspond à la différence d'énergie entre l'excitation et le début de la bande de luminescence.

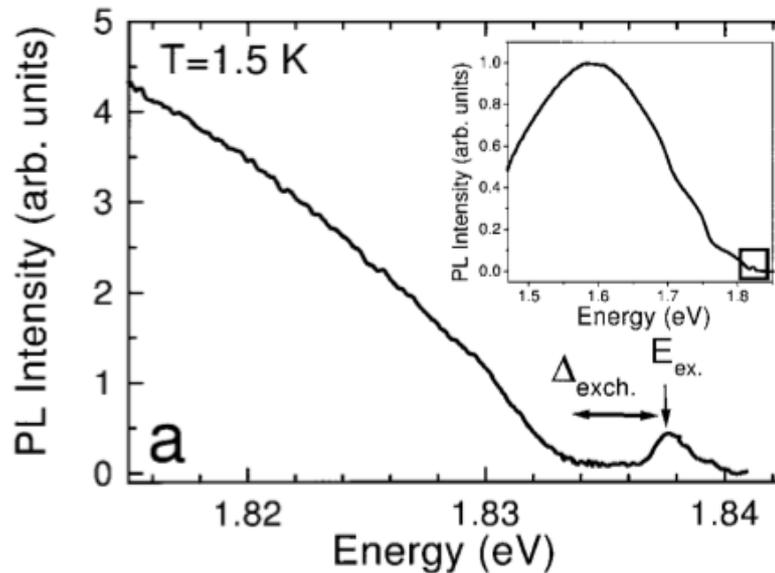


Figure I-12: PL résonante très proche de l'énergie d'excitation (d'après Kovalev *et al*<sup>23</sup>).

Cette énergie est très dépendante de la taille du nanocristal. Plus le cristal est petit plus l'énergie d'interaction d'échange est élevée car l'interaction d'échange entre le trou et l'électron augmente<sup>23</sup>.

#### I.2.4 Sur l'origine de l'exponentielle étirée

La forme particulière d'exponentielle étirée que prend la courbe de temps de vie est un phénomène qui n'est pas directement expliqué par le confinement quantique mais qui est essentiel à la compréhension des mécanismes physiques des nanocristaux de silicium. Une mesure de temps de vie de l'exciton effectuée à une énergie de détection fixée (qui correspond à une taille de grain définie) devrait conduire à un seul temps de vie qui serait la somme de la recombinaison radiative et non radiative des excitons de nanocristaux de même taille ( I-3 ). Or la courbe de temps de vie est une exponentielle étirée (Figure I-5) qui traduit l'existence d'une distribution de temps de vie. L'expression de l'exponentielle étirée est donnée par<sup>57,58</sup> :

$$I_{PL}(t) = I_{PL} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (I-4)$$

où  $I_{PL}$  correspond à l'expression donnée dans ( I-2 ) et  $\beta$  est un facteur de dispersion, qui représente l'écart à un système présentant une mono-exponentielle. Pavesi *et al.*<sup>58-60</sup> ont étudié l'influence de la température sur les paramètres  $\tau$  et  $\beta$  pour du silicium poreux. La Figure I-13 montre les mesures de  $\tau$  et  $\beta$  en fonction de la température des échantillons de silicium poreux dont la porosité a été variée de 55% à 87%. La mesure de  $\tau$  est identique à celle déjà décrite au paragraphe I.1.3.3.  $\beta$  en revanche est constant de 300 K à 150 K et égale à 0,7. En dessous de 150 K,  $\beta$  diminue de manière linéaire jusqu'à une valeur de 0.5 à 4K. Pavesi *et al.* tentent d'expliquer ces

résultats par un modèle de migration des excitons d'un petit nanocristal vers un plus gros dans lequel ils se recombinaient de manière radiative.

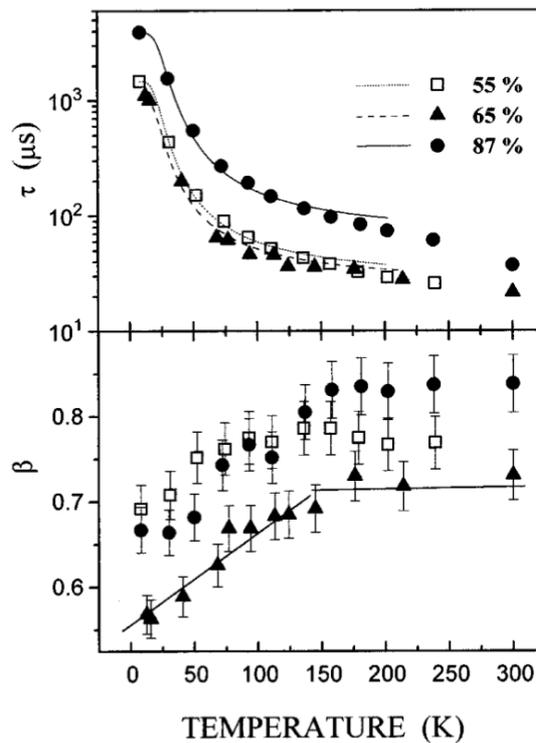


Figure I-13: Dépendance en température de  $\tau$  et  $\beta$  pour trois échantillons de silicium poreux de différentes porosités. La ligne continue sur les mesures de  $\tau$  correspond au modèle de Calcott *et al.*<sup>49</sup>. La ligne continue sur les mesures de  $\beta$  est un guide pour les yeux (d'après Pavesi *et al.*<sup>58</sup>).

Le modèle proposé par Pavesi *et al.* explique bien le comportement de  $\beta$  en fonction de la température et la courbe d'exponentielle étirée, cependant lorsque les nanocristaux sont isolés les uns des autres et qu'il ne peut y avoir de migration d'un cristal à l'autre, le temps de vie de l'exciton présente toujours un caractère étiré avec des valeurs de  $\beta$  et  $\tau$  similaires au cas où les nanocristaux sont proches les uns des autres<sup>47</sup>. Ainsi Mihalcescu *et al.*<sup>61</sup> ont prouvé par de la PL résolue en temps et de la PL résonante que l'exponentielle étirée ne peut être expliquée par cette migration de porteur. C'est alors Hubert<sup>62</sup> qui propose un modèle de piégeage des porteurs. Dans son modèle, il part d'un système à deux niveaux à l'intérieur duquel se situe un niveau piège (Figure I-14). Après passage d'un électron de son état fondamental à un état excité, celui-ci se retrouve piégé puis réémis de manière radiative. Le processus de désexcitation à partir de l'état piège conduit à une distribution de temps de vie car les pièges se trouvent à différentes énergies dans le nanocristal.

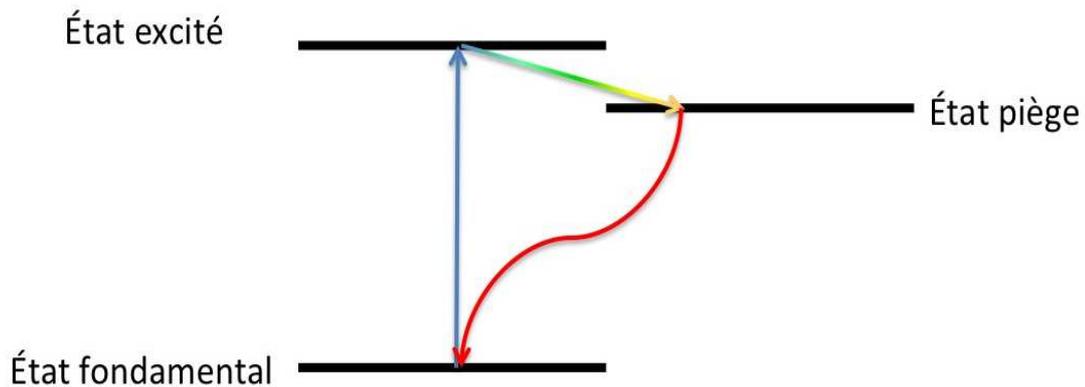


Figure I-14: Modèle du système à deux niveaux proposé par Hubert<sup>62</sup>.

Grâce à son modèle Hubert retrouve l'expression de l'exponentielle étirée du temps de vie de l'exciton. Dans ces deux modèles, nous retrouvons l'idée que les excitons d'un même nanocristal subissent une perte d'énergie (migration pour Pavesi *et al.* et piégeage pour Hubert) qui les place sur des niveaux de différentes énergies et avec des temps de recombinaison radiative différents. Ceci amène à une distribution de ces temps de vie et donc à une exponentielle étirée.

### I.2.5 Comportement indirect des nanocristaux de silicium.

La partie I.1.3.4 montre que malgré la relaxation des règles de sélection, la recombinaison radiative dans les nanocristaux de silicium se fait à la fois de manière directe et de manière indirecte, c'est à dire assistée par phonons. Grâce à un modèle semi-empirique basé sur le modèle des liaisons fortes et des forces de valence, Delerue *et al.*<sup>63</sup> ont réussi à obtenir des valeurs quantitatives du phénomène de recombinaison assistée par phonon dans les nanocristaux de silicium. Le modèle des liaisons fortes est utilisé afin de calculer la bande interdite des nanocristaux<sup>64</sup> et le modèle des champs de force de valence est utilisé pour calculer les modes vibrationnels des nanocristaux. En partant de l'expression classique de la transition dipolaire, le taux de recombinaison radiatif s'écrit<sup>64</sup> :

$$W(h\nu) = \frac{48\pi^2 \epsilon^2 n\nu}{\hbar m^2 c^3} \sum_{i,f} p(i) \langle \Psi_i | P | \Psi_f \rangle \quad (I-5)$$

où  $|\Psi_i\rangle$  et  $|\Psi_f\rangle$  sont respectivement les états initial et final du système avec les énergies  $\epsilon_f = \epsilon_i + h\nu$ ,  $p(i)$  est la probabilité d'occupation de l'état initial et  $n$  l'indice de réfraction. La fonction d'onde inclut les coordonnées de l'électron et du noyau. En travaillant avec l'approximation adiabatique, l'élément de matrice du moment dans l'équation (I-5) devient :

$$\langle \Psi_i | P | \Psi_f \rangle = \langle \chi_i | \langle \Psi_i | P | \Psi_f \rangle | \chi_f \rangle \quad (I-6)$$

$|\chi_i\rangle$  et  $|\chi_f\rangle$  sont les états vibrationnels du système qui sont construits sur l'approximation d'oscillateurs harmoniques indépendants correspondant à chaque mode normal  $Q_j$ . En développant l'élément de matrice de l'équation ( I-6 ) au premier ordre dans les modes normaux l'équation ( I-6 ) devient :

$$\langle \Psi_i | P | \Psi_f \rangle = \langle \Psi_i | P | \Psi_f \rangle_0 \langle \chi_i | \chi_f \rangle + \sum_{j=1}^{3N} A_j \langle \chi_i | Q_j - Q_j^f | \chi_f \rangle \quad (I-7)$$

Où  $A_j = \left( \frac{\partial \langle \Psi_i | P | \Psi_f \rangle}{\partial Q_j} \right)_0$ . L'indice 0 signifie que la quantité est calculée à la position

d'équilibre de l'état final. En prenant en compte le fait que les états vibrationnels sont le produit de 3N oscillateurs harmoniques :

$$\langle \chi_i | \chi_f \rangle = \prod_{j,j'=1}^{3N} \langle i, n_j | f, n'_j \rangle \quad (I-8)$$

où  $n_j$  ( $n'_j$ ) est le nombre de phonons dans le mode  $j$  ( $j'$ ). La superposition entre deux oscillateurs harmoniques déplacés peut être exprimée en fonction de la quantité  $V_j$  :

$$V_j = -\sqrt{\frac{\omega_j}{2\hbar(Q_j^f - Q_j^i)}} = \sqrt{\frac{1}{2\hbar\omega_j^3} \left[ \frac{\partial}{\partial Q_j} (\varepsilon_f - \varepsilon_i) \right]_0} \quad (I-9)$$

où  $\hbar\omega_j$  est l'énergie du phonon dans le mode  $j$ . En remarquant que les quantités  $V_j$  sont de l'ordre de  $\frac{1}{\sqrt{3N}}$  :

$$\begin{aligned} \langle i, n_j | f, n_j \rangle &\approx 1 - (n_j + \frac{1}{2}) S_j \\ \langle i, n_j | f, n_j + 1 \rangle &\approx \sqrt{n_j + 1} V_j \\ \langle i, n_j | f, n_j - 1 \rangle &\approx -\sqrt{n_j} V_j \end{aligned} \quad (I-10)$$

où les quantités  $S_j$  sont les facteurs de Huang-Rhys  $S_j = V_j^2$ . Toutes les autres superpositions sont des ordres supérieurs. En utilisant l'équation ( I-10 ) et la transformation  $Q_j - Q_j^f = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} (a_{j^+}^+ + a_{j^+})$  en fonction de l'opérateur création et annihilation, et moyennant  $n_j$ , ils ont obtenu les taux de recombinaison suivants :

$$\begin{aligned} \text{sans phonon } W_{sp} &= \frac{48\pi^2 e^2 n\nu}{hm^2 c^3} \left| \langle \Psi_i | P | \Psi_f \rangle + \sum_{j=1}^{3N} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j}} V_j A_j \right|^2 \\ \text{émission d'un phonon } (\hbar\omega_j) : W &\approx \frac{48\pi^2 e^2 n\nu}{hm^2 c^3} \left| \langle \Psi_i | P | \Psi_f \rangle_0 V_j + \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j}} A_f \right|^2 \{n_j + 1\} \\ \text{absorption d'un phonon } (\hbar\omega_j) : W &\approx \frac{48\pi^2 e^2 n\nu}{hm^2 c^3} \left| \langle \Psi_i | P | \Psi_f \rangle_0 V_j + \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j}} A_f \right|^2 n_j \end{aligned} \quad (I-11)$$

où  $n_j = \frac{1}{e^{kT} - 1}$ .

Grâce à leur modèle, Delerue *et al* ont réussi à discriminer le taux de recombinaison radiative avec et sans phonon.

La Figure I-15 montre le calcul du taux de recombinaison radiative en fonction de la bande interdite d'un nanocrystal. Le graphique présente les trois différentes composantes du taux de recombinaison radiative de l'équation( I-11 ) et la somme de ces composantes. Les processus de recombinaison par phonons dominent toute la gamme énergétique, c'est à dire pour toutes les tailles de nanocristaux. Ce résultat montre que malgré la relaxation des règles de sélection, la recombinaison radiative assistée par phonon reste le processus majeur de l'émission de lumière dans les nanocristaux de silicium.

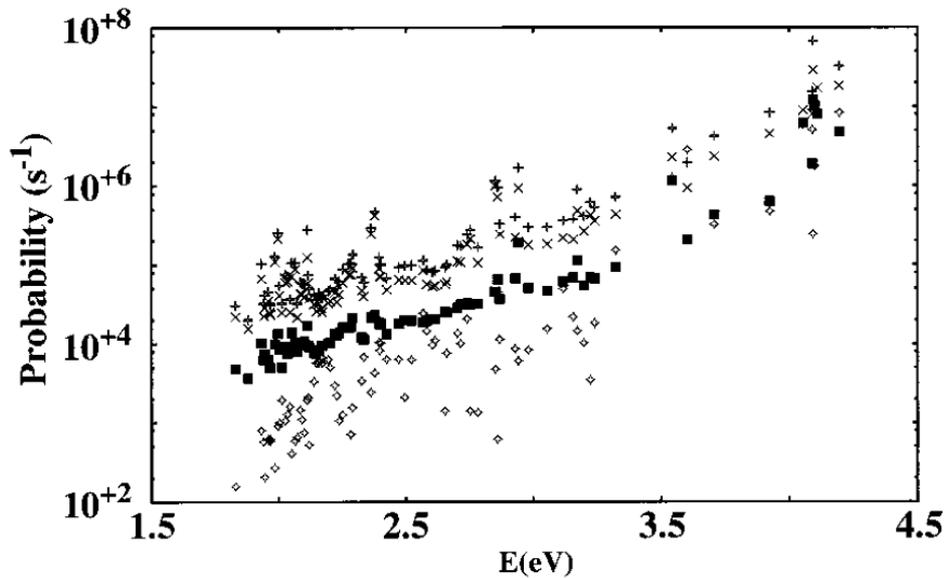


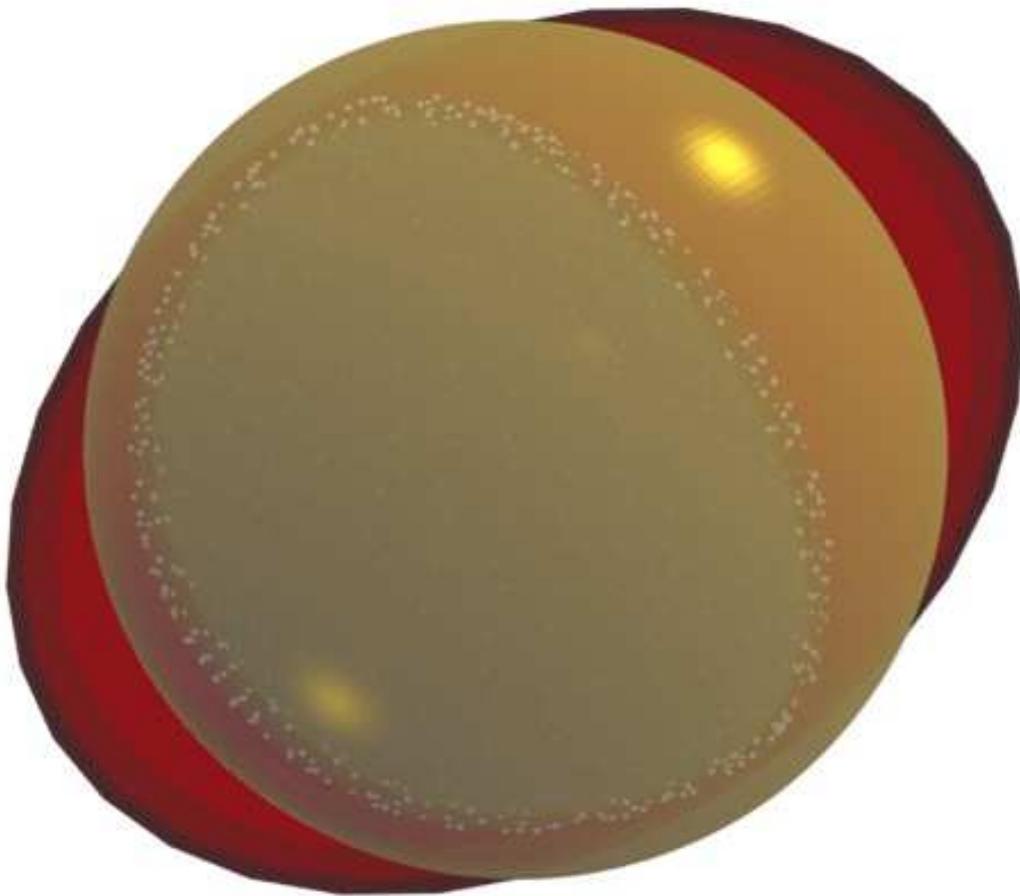
Figure I-15: Taux de recombinaison en fonction de la bande interdite d'un nanocrystal : somme des processus avec et sans phonons (+) ; sans phonon (■) ; assisté par des phonons acoustiques (x) ; par des phonons transverses optiques (◆)(d'après Delerue *et al.*<sup>63</sup>).

Ce chapitre résume les principales propriétés optiques du silicium nanocristallin et les modèles physiques permettant de les expliquer. Au regard de ces propriétés optiques, il est notable que la luminescence des nanocristaux de silicium reste un processus peu efficace en comparaison de semi-conducteurs à gap direct ou encore de certaines molécules luminescentes. Cependant le silicium étant le matériau le plus connu et utilisé en électronique, la découverte de cette luminescence ouvre la porte à de nouvelles recherches en optoélectronique. L'idée de cette thèse est de pallier à cette luminescence peu efficace grâce à l'utilisation de plasmons de surface localisés qui présentent la propriété d'exalter localement le champ électromagnétique. Dans le chapitre suivant, les propriétés particulières des plasmons de surface localisés sont analysées.



# Chapitre 2

## Les plasmons de surface localisés : Définition et propriétés



## Table des matières du chapitre 2

---

<b>II</b>	<b>LES PLASMONS DE SURFACE LOCALISES : DEFINITION ET PROPRIETES .....</b>	<b>35</b>
II.1	LES PLASMONS DE SURFACE LOCALISES .....	35
II.1.1	<i>Définition du plasmon de surface localisé.....</i>	35
II.1.2	<i>La théorie de Mie .....</i>	36
II.1.2.1	L'approximation quasi-statique.....	38
II.1.2.2	Au-delà de l'approximation quasi-statique .....	40
II.2	INTERACTION ENTRE PLASMONS DE SURFACE LOCALISES ET FLUOROPHORES.....	42
II.2.1	<i>Luminescence dépendante de l'environnement de l'émetteur.....</i>	42
II.2.1.1	Généralités sur la photoluminescence.....	42
II.2.1.2	Luminescence dépendante de l'environnement.....	43
II.2.2	<i>La nanoparticule métallique : une nanoantenne optique .....</i>	46
II.2.2.1	Densité locale d'états électromagnétiques (LDOS) : approche semi-classique .....	47
II.2.2.2	LDOS : Approche classique .....	48
II.2.2.3	Directivité et gain d'une nanoantenne optique .....	49
II.2.3	<i>Couple nanoantenne optique/émetteur .....</i>	50
II.2.3.1	Accord entre résonance plasmonique et émission.....	52
II.2.3.2	Accord entre résonance plasmonique et absorption.....	54
II.2.3.3	Redirection de fluorescence .....	56
II.2.4	<i>Couplage entre plasmons de surface localisés et nanocristaux de silicium.....</i>	59
II.2.4.1	Or nanoporeux et nanocristaux de silicium .....	59
II.2.4.2	Nanocylindre d'argent et nanocristaux de silicium.....	61

## II Les plasmons de surface localisés : définition et propriétés

Le chapitre précédent montre que lorsque le silicium est réduit à une échelle inférieure à 5 nm il y a apparition d'une photoluminescence plus importante que dans le cas du silicium massif. Cependant cette photoluminescence n'est pas assez efficace pour être exploitable telle quelle. L'idée est donc de coupler cette photoluminescence à des plasmons de surface localisés afin de la rendre beaucoup plus efficace. Ce chapitre décrit tout d'abord ce qu'est un plasmon de surface localisé puis comment celui-ci peut agir sur la photoluminescence d'émetteurs et en particulier des nanocristaux de silicium.

### II.1 Les plasmons de surface localisés

#### II.1.1 Définition du plasmon de surface localisé

Un plasmon de nanoparticule est créé lorsqu'une onde électromagnétique excitatrice interagit avec une nanoparticule métallique de diamètre très petit devant la longueur d'onde (de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres). Dans une nanoparticule métallique, les électrons de conduction ne sont pas liés à leurs noyaux mais sont libres de se déplacer sous l'action d'une force extérieure. Ce nuage électronique est appelé plasma. Lorsque l'onde électromagnétique arrive sur la particule, les électrons sont déplacés collectivement vers un bord de la particule et s'éloignent donc de leurs noyaux. Ceci induit une force de rappel coulombienne sur le plasma d'électron qui se met alors à osciller, comme schématisé sur la Figure II-1.

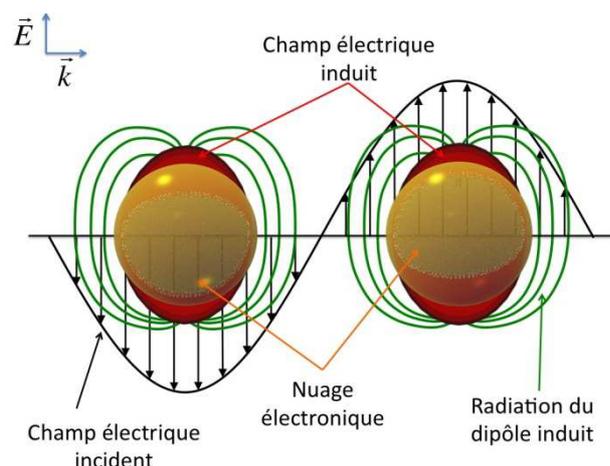


Figure II-1: Schéma de l'oscillation des électrons d'une nanosphère métallique sous l'influence d'une onde lumineuse. La résonance de cette oscillation est appelée plasmon.

Deux nanoparticules métalliques sont représentées en doré sur la Figure II-1 avec leurs nuages électroniques en blanc. Lorsqu'une onde électromagnétique arrive sur ces

particules (flèches noires) le nuage électronique se met à osciller. Ces oscillations induisent alors un dipôle avec un champ électrique induit selon l'axe du dipôle (lobes rouges) et un rayonnement dipolaire (lignes vertes). Ces oscillations entrent en résonance à certaines fréquences propres de l'onde électromagnétique excitatrice et les quanta d'énergies associées à chaque fréquence propre sont appelés plasmons de surface localisés. Ces fréquences propres sont déterminées par quatre facteurs principaux : la nature du métal, la nature du diélectrique environnant, la forme de la nanoparticule et sa taille. Afin de comprendre physiquement ce qu'il se passe à l'échelle nanométrique, nous allons maintenant présenter les théories existantes sur les plasmons de surface localisés.

### II.1.2 La théorie de Mie

Afin de comprendre d'où venaient les couleurs réfléchies et transmises dans les solutions de nanoparticules colloïdales, Gustave Mie a réussi en 1908 à modéliser analytiquement les coefficients d'absorption, de diffusion et d'extinction de sphères de toute taille ou matériau placées dans un milieu diélectrique homogène, non absorbant et illuminée par une onde plane.<sup>65,66</sup> Pour obtenir ces coefficients, Mie a résolu analytiquement les équations électrodynamiques de Maxwell pour une onde lumineuse électromagnétique interagissant avec une sphère. Ces calculs sont assez longs et ce n'est pas l'objectif de cette thèse que de les décrire en détails. Pour le lecteur intéressé, le livre de Bohren et Huffman présente la démarche pour obtenir ces coefficients<sup>67</sup>.

La théorie de Mie permet de prévoir l'absorption et la diffusion (a fortiori l'extinction, car  $\text{extinction} = \text{absorption} + \text{diffusion}$ ) de sphères métalliques nanométriques. Grâce à la solution fournie par Mie il est possible de simuler les spectres d'extinction de nanosphères métalliques et de prévoir l'influence de la taille, la nature et l'environnement de ces nanosphères sur les spectres d'extinction. La Figure II-2 montre des spectres d'extinction calculés grâce à un code<sup>68</sup> basé sur le code Fortran de Bohren et Huffman<sup>67</sup>.

La Figure II-2a montre les spectres d'extinction, d'absorption et de diffusion d'une nanosphère d'argent de diamètre 100 nm. Les spectres présentent un pic prononcé à la longueur d'onde 410 nm qui correspond à une résonance plasmonique. La Figure II-2b présente les spectres d'extinction d'une sphère d'argent avec différents diamètres. La longueur d'onde de résonance plasmonique est modifiée en fonction de la taille de la nanosphère d'argent. Sur cette Figure II-2b, deux régimes distincts sont observés. Le premier régime correspond à des sphères d'argent de diamètres inférieurs à 80nm, dans ce cas la longueur d'onde de résonance ne bouge pas et seule l'intensité de cette résonance varie avec le diamètre.

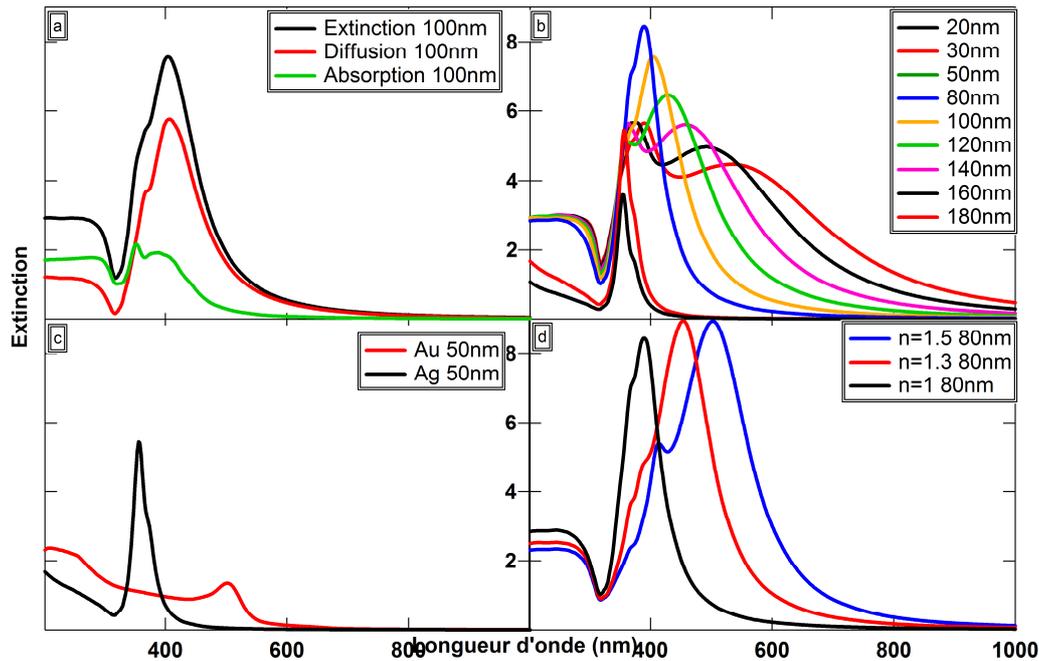


Figure II-2: a : Spectres d'extinction, d'absorption et de diffusion d'une sphère d'argent de diamètre 100nm. b : Spectres d'extinction de sphères d'argent de différents diamètres. c : Spectres d'extinction de sphère de diamètre 50 nm en or et en argent. d : Spectre d'extinction d'une sphère d'argent de diamètre 80 nm dans différents milieux présentant différents indice de réfraction<sup>68</sup>.

Le second régime correspond à des diamètres de sphères supérieurs à 80 nm, dans ce cas la longueur d'onde de résonance plasmonique augmente avec le diamètre de la sphère et le pic s'élargit. Dans ce régime, un second pic de résonance apparaît aux alentours de 400 nm qui correspond à une résonance d'ordre supérieur. La Figure II-2c montre les spectres d'extinction d'une sphère de diamètre 50nm en or et en argent. Ces deux spectres montrent la dépendance de la résonance plasmonique avec la nature du métal de la nanosphère. En effet la résonance plasmonique pour une sphère d'argent de diamètre 50 nm se trouve à une position plus basse en longueur d'onde que la résonance plasmonique d'une sphère d'or de 50 nm de diamètre. Enfin le dernier paramètre influençant la résonance plasmonique est l'indice du milieu environnant la sphère. La Figure II-2d montre les spectres d'extinction d'une nanosphère d'argent de diamètre 80 nm dans différents milieux. Plus l'indice du milieu est élevé plus la résonance plasmonique se décale vers les hautes longueurs d'onde.

Les conséquences sur la résonance plasmonique d'un changement de diamètre, de nature ou d'environnement de la sphère viennent d'être décrites. Cependant afin d'obtenir une explication physique de ses changements sans pour autant détailler toute l'analyse de Mie, il est nécessaire de se placer dans un cas particulier de la théorie de Mie, l'approximation quasi statique.

### II.1.2.1 L'approximation quasi-statique

Dans cette approximation, la sphère possède un diamètre très inférieur à la longueur d'onde du champ électrique excitateur dans laquelle elle est plongée. Dans cette hypothèse, la phase du champ électromagnétique est considérée constante sur toute la sphère ce qui ramène à un problème d'électrostatique plutôt qu'à un problème d'électrodynamique<sup>69,70</sup>. Considérons une sphère homogène et isotrope de rayon  $a$  et de fonction diélectrique  $\epsilon_m$  située dans un champ électrique uniforme. Le milieu environnant est isotrope et non-absorbant de constante diélectrique  $\epsilon_d$ .

L'approche électrostatique s'intéresse à la solution de l'équation de Laplace pour le potentiel scalaire<sup>70</sup> :

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (\text{II-1})$$

avec laquelle il est possible de calculer le champ électrique  $\vec{E}$  par le gradient du potentiel scalaire :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \phi \quad (\text{II-2})$$

Une onde plane incidente polarisée selon l'axe  $x$  est considérée comme un champ électrique uniforme dans la direction  $x$ . La solution pour le champ total dans tout l'espace correspond à un dipôle induit<sup>71</sup>. Le potentiel à l'intérieur de la sphère pour un dipôle  $\phi_{in}$  selon l'axe  $x$  est :

$$\phi_{in} = Ax = A \cdot r \cos \theta \quad (\text{II-3})$$

où  $A$  est l'amplitude du potentiel. Le potentiel à l'extérieur de la sphère  $\phi_{out}$  est la somme du champ excitateur uniforme et du dipôle induit au centre de la sphère :

$$\phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{B}{r^2} \cos \theta \quad (\text{II-4})$$

Où  $E_0$  correspond à l'amplitude du champ excitateur et  $B$  est l'amplitude du potentiel dipolaire.

Comme le champ incident est constant et indépendant de la position, il peut se coupler au moment dipolaire de la sphère mais pas à un moment multipolaire d'ordre supérieur. C'est pour cette raison que les sphères métalliques petites devant la longueur d'onde ne présentent pas de diffusion par des multi-pôles (Figure II-2b).

A la surface de la sphère,  $r=R$ , le champ tangentiel  $\vec{E}$  est continu. Ceci donne une relation entre les coefficients  $A$  et  $B$ . Comme il n'y a pas de porteurs libres présents, la

composante normale du champ est aussi continue à la surface, ce qui conduit à une seconde relation pour les coefficients A et B. Ce qui donne :

$$A = -\left(\frac{3\varepsilon_d}{2\varepsilon_d + \varepsilon_m}\right)E \quad (\text{II-5})$$

$$B = \frac{R^3(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{2\varepsilon_d + \varepsilon_m} \quad (\text{II-6})$$

Il est possible de réécrire  $\Phi_{out}$  en introduisant le moment dipolaire  $\vec{p}$  comme :

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos\theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d r^3} \quad (\text{II-7})$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide.

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d \frac{R^3(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{2\varepsilon_d + \varepsilon_m} \vec{E}_0 \quad (\text{II-8})$$

Le champ incident induit un moment dipolaire à l'intérieur de la sphère d'amplitude proportionnelle à  $|\vec{E}_0|$ . Si la polarisabilité  $\alpha$  est introduite, définie par  $\vec{p} = \varepsilon_0\varepsilon_d\alpha\vec{E}_0$ , nous obtenons :

$$\alpha = 4\pi \frac{R^3(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{2\varepsilon_d + \varepsilon_m} \quad (\text{II-9})$$

Nous pouvons définir la polarisabilité de la sphère comme sa capacité à créer un dipôle sous l'action du champ exciteur. Celle-ci dépendra donc de la nature de la sphère.

La polarisabilité augmente lorsque le dénominateur diminue. Si la permittivité complexe du métal est  $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$ , alors la condition pour avoir une résonance est :

$$\varepsilon'_m \approx -2\varepsilon_d \quad (\text{II-10})$$

Cette relation est appelée la condition de Fröhlich et est associée au plasmon de surface dipolaire d'une nanoparticule métallique. Ainsi si la permittivité du milieu augmente la résonance plasmonique se trouve décalée vers les hautes longueurs d'onde comme prévu par la théorie de Mie. En revanche, cette condition est totalement indépendante de la taille de la particule et ne dépend que de la nature du métal ou du diélectrique. Ceci montre la limite de cette approximation pour des particules de tailles supérieures à la centaine de nanomètres qui, dans le cadre de la théorie de Mie, présentent un décalage vers le rouge lorsque leurs tailles augmentent.

Le champ dipolaire à l'extérieur de la sphère est donné par l'équation ( II-7 ) et son maximum se trouve à la surface de la sphère, près du point où l'axe des x croise la

sphère, au point  $\varphi = 0$  et  $\theta = \frac{\pi}{2}$ . A la résonance, lorsque  $\varepsilon'_m = -2\varepsilon_d$ , le champ dipolaire à ce point vaut :

$$\vec{E}_{res} = \left[ 1 + \frac{2(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{2\varepsilon_d + \varepsilon_m} \right] E\vec{r} = \left[ \frac{3\varepsilon_m}{i\varepsilon''_m} \right] E\vec{r} \quad (\text{II-11})$$

Pour les métaux  $|\varepsilon'_m| \gg |\varepsilon''_m|$ , ainsi nous pouvons prévoir une exaltation du maximum du champ à la surface de la sphère dans l'approximation dipolaire quasi-statique tel que :

$$\left| \frac{E_{res}}{E_0} \right| \approx 3 \left| \frac{\varepsilon'_m}{\varepsilon''_m} \right| \quad (\text{II-12})$$

Ainsi, autour de la sphère il y a une exaltation du champ excitateur qui sera d'autant plus grande que le rapport entre la partie réelle et la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal est grand. Cette exaltation du champ électromagnétique dans le champ proche de la particule est la propriété la plus importante des plasmons de surface localisé pour notre étude. Cette propriété sera étudiée en détails dans la partie 2 de ce chapitre.

### II.1.2.2 Au-delà de l'approximation quasi-statique

Pour comprendre le décalage en longueur d'onde, l'élargissement du pic dipolaire et l'apparition de résonances d'ordre supérieur lorsque la taille des particules augmente, il est nécessaire d'aller au-delà du modèle quasi-statique. En effet pour des particules ayant un diamètre supérieur à 100 nm, l'approximation quasi-statique n'est plus valable car le champ électromagnétique excitateur ne possède plus une phase constante à travers le volume de la particule. Des effets de retard apparaissent alors et l'approche électrostatique se transforme en approche électrodynamique. La théorie de Mie n'est alors plus contournable et il est nécessaire de reprendre les premiers modes TM de la théorie de Mie afin de récupérer l'expression de la polarisabilité d'une sphère de volume  $V$  telle que <sup>72,73</sup>:

$$\alpha_{sphère} = \frac{1 - \left(\frac{1}{10}\right)(\varepsilon + \varepsilon_m)x^2 + O(x^4)}{\left(\frac{1}{3} + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon + \varepsilon_m}\right) - \frac{1}{30}(\varepsilon + 10\varepsilon_m)x^2 - i \frac{4\pi^2 \varepsilon_m^{\frac{3}{2}} V}{3 \lambda_0^3} + O(x^4)} V \quad (\text{II-13})$$

où  $x = \frac{\pi a}{\lambda}$  est le paramètre de taille, reliant le rayon  $a$  à la longueur d'onde dans le vide. En comparaison de la solution simple quasi-statique de l'équation ( II-9 ), des termes supplémentaires apparaissent au numérateur et au dénominateur de l'équation ( II-13 ), chaque terme ayant une signification physique différente. Le terme quadratique en  $x$  dans le numérateur inclut l'effet de retard du champ électromagnétique excitateur à travers le volume de la sphère, conduisant à un décalage des résonances plasmoniques. Le terme quadratique dans le dénominateur correspond aussi à un décalage en énergie

des résonances plasmoniques dû à un effet de retard du champ de dépolariation à l'intérieur de la particule<sup>72</sup>. Pour les particules métalliques, le décalage se fait vers les faibles énergies, c'est-à-dire vers le rouge lorsque le diamètre de la sphère augmente. Intuitivement, ceci peut être compris en remarquant que la distance entre les charges à des interfaces opposées augmente avec le diamètre, ce qui provoque une plus faible force de rappel et donc une diminution de la fréquence de résonance.

Le terme imaginaire du dénominateur traduit l'amortissement radiatif de l'oscillation. Cet amortissement radiatif est dû à une désexcitation des oscillations cohérentes des électrons en photons<sup>74</sup>, et est la principale cause de la diminution de l'intensité de la résonance plasmonique dipolaire lorsque le diamètre de la particule augmente<sup>75</sup>. Plus de détails sur les processus d'amortissement des résonances plasmoniques peuvent être trouvés dans les travaux de Link *et al*<sup>76</sup>. Enfin l'ajout de termes d'ordre supérieur à l'équation ( II-13 ) implique l'apparition de résonances plasmoniques d'ordre supérieur.

En résumé il est possible d'expliquer théoriquement et de manière classique tous les phénomènes observés sur les plasmons de surfaces localisés. Ces phénomènes sont :

- (1) Pour des particules inférieures à 80 nm de diamètre, l'absorption est le phénomène prépondérant dans les spectres d'extinction, alors que pour des particules supérieures à 100 nm, la diffusion est prépondérante.
- (2) Plus l'indice du milieu environnant est grand, plus la résonance plasmonique se décale vers les basses énergies.
- (3) Plus les dimensions de la particule seront grandes, plus les résonances se décalent vers les basses énergies
- (4) Plus le diamètre de la particule sera grand plus des résonances d'ordre supérieur pourront apparaître.
- (5) Plus la partie réelle de la constante diélectrique du métal est grande (ou inversement plus la partie imaginaire de la constante diélectrique est petite) plus l'exaltation de champ induit sera grande.

Pour la suite de ce chapitre, le point (5) sera l'un des points les plus importants, car il montre qu'en champ proche d'une nanoparticule il existe une exaltation du champ électromagnétique induit par rapport au champ électromagnétique incident. Cette propriété va permettre de modifier localement les propriétés de luminescence d'un fluorophore. La deuxième partie de ce chapitre s'intéresse à la modification de luminescence de différents fluorophores à proximité d'une nanoparticule métallique et nous allons transposer ces propriétés aux nanocristaux de silicium.

## II.2 Interaction entre plasmons de surface localisés et fluorophores

La propriété la plus intéressante des plasmons de surface localisés pour cette étude est l'exaltation du champ électromagnétique au voisinage d'une nanoparticule métallique. Ce phénomène induit, sur un dipôle émetteur, une modification de son comportement optique en fonction de la nanoparticule. Cette partie décrit comment agit une nanoparticule métallique sur un dipôle émetteur classique puis en particulier sur des nanocristaux de silicium.

### II.2.1 Luminescence dépendante de l'environnement de l'émetteur

Afin de comprendre comment un plasmon de surface localisé agit sur la luminescence d'un émetteur quantique, il faut d'abord expliquer comment cet émetteur est modifié par son environnement. En effet, un émetteur ne possède pas des propriétés de luminescence intrinsèques mais celles-ci dépendent fortement de son environnement.

#### II.2.1.1 Généralités sur la photoluminescence

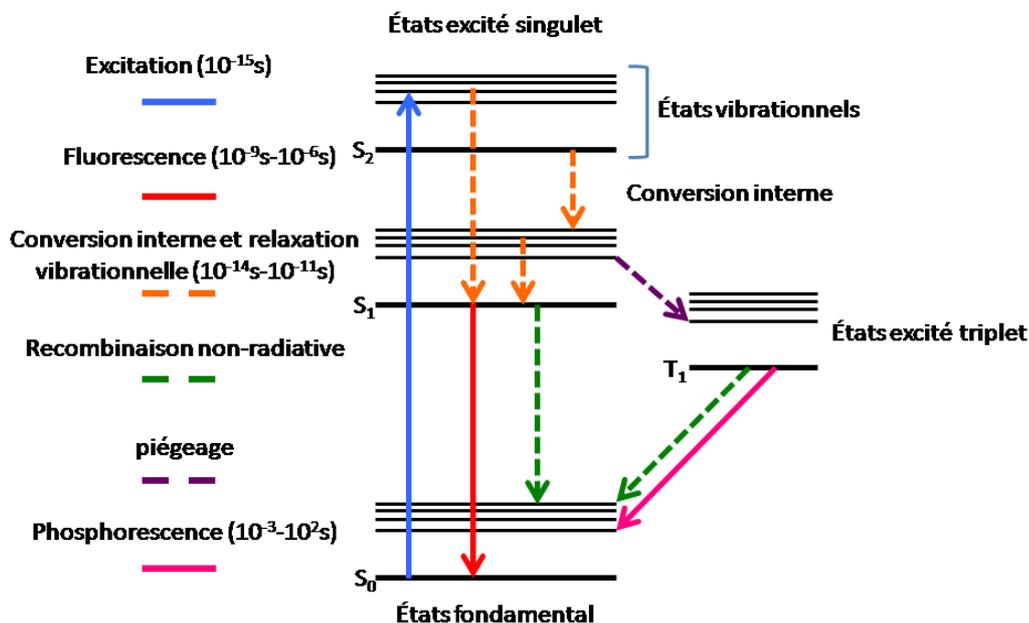


Figure II-3: Diagramme de Jablonski représentant les états électroniques d'un émetteur et les différentes transitions entre ces états.

Les différentes voies de désexcitation d'un électron excité dans un émetteur sont analysées afin de comprendre les comportements des fluorophores. La Figure II-3 présente le diagramme de Jablonski d'un émetteur à quatre niveaux possédant deux états électroniques singulets ( $S_1$  et  $S_2$ ), un état triplet piège ( $T_1$ ), et un état fondamental ( $S_0$ ). Chaque niveau énergétique est constitué d'un niveau de plus basse énergie (en

gras) surmonté de niveaux vibrationnels en traits plus fins. La flèche bleue correspond à l'excitation d'un électron sur les états singulets S1 ou S2. Les flèches oranges correspondent à des désexcitations non radiatives à l'intérieur des états excités. Ces désexcitations peuvent correspondre à des conversions internes (passage de S<sub>2</sub> à S<sub>1</sub>) ou à des relaxations vibrationnelles du réseau d'atomes. Les flèches rouges, vertes et roses correspondent à des recombinaisons (radiatives ou non radiatives) de l'électron vers le niveau fondamental tandis que la flèche violette correspond au piégeage de l'électron sur l'état triplet. Cet état apporte un délai supplémentaire entre l'excitation et la recombinaison.

En résumé, dans un émetteur l'émission de photon est en compétition avec les autres recombinaisons non radiatives, qui peuvent être des recombinaisons assistées par émission de phonons, par effet Auger ou encore sur des défauts. Cette compétition est quantifiée grâce au rendement radiatif. En effet si  $\Gamma_R$  est le taux de recombinaison radiative et  $\Gamma_{NR}$  le taux de recombinaison non radiative alors le rendement quantique est défini tel que :

$$\eta = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}} = \frac{\Gamma_R}{\Gamma} \quad (\text{II-14})$$

où  $\Gamma$  est le taux d'émission spontanée (somme du taux de recombinaison radiative et non radiative). Étudions maintenant comment la modification de l'environnement de l'émetteur va modifier le taux d'émission spontanée.

### II.2.1.2 Luminescence dépendante de l'environnement

L'émission d'un émetteur peut être définie par son taux d'émission spontanée. Ce taux n'est cependant pas une quantité intrinsèque à l'émetteur. En effet en 1932, Enrico Fermi donna une expression de  $\Gamma$  correspondant à la transition entre un état initial  $i$  et un état final  $j$  en appliquant la théorie de la perturbation dépendante du temps à ce système à deux niveaux. L'expression obtenue est<sup>77,78</sup>:

$$\Gamma_{ij} \propto |M_{ij}|^2 \rho(v_{ij}) \quad (\text{II-15})$$

où  $\Gamma_{ij}$  est le taux d'émission spontanée entre l'état excité  $i$  et un état d'énergie inférieure  $j$ .  $M_{ij}$  est l'élément de matrice qui connecte les deux états énergétiques, celui-ci est obtenu grâce aux fonctions d'ondes de ces états.  $\rho(v_{ij})$  est la densité d'états électromagnétiques (Density Of State : DOS) à la fréquence de transition  $v_{ij}$ . La DOS correspond au nombre de canaux de désexcitation disponibles à la fréquence  $v_{ij}$  et ce nombre dépend de l'environnement électromagnétique de l'émetteur. Ainsi, si la DOS est modifiée le taux de recombinaison radiative sera modifié et le rendement radiatif induit sera lui aussi modifié. Lorsque la DOS est aussi dépendante de la position  $r$  dans l'espace,

elle est nommée LDOS pour densité locale d'états électromagnétiques (Local Density Of State : LDOS). La DOS correspond à l'intégrale sur tout l'espace de la LDOS.

La mesure du taux d'émission spontanée (radiatif + non radiatif) se fait par la mesure du temps de vie de l'état excité. Par la relation suivante :

$$\Gamma_{ij} = \frac{1}{\tau_{ij}} \quad (\text{II-16})$$

où le taux d'émission spontanée  $\Gamma_{ij}$  est la somme des recombinaisons radiatives  $\Gamma_{Rij}$  et non radiatives  $\Gamma_{NRij}$ . Ainsi en mesurant le temps de vie de l'état excité il est possible d'accéder indirectement à  $\Gamma_{ij}$  et donc à la DOS. Ainsi E.M. Purcell proposa, en avril 1946 dans un résumé de conférence<sup>79</sup> de modifier le taux d'émission spontanée d'un moment magnétique nucléaire. En plaçant ce moment magnétique nucléaire dans une cavité monomode, il prédit l'augmentation du taux d'émission spontanée d'un facteur  $\frac{Q}{V}$ , où V est le volume modal et Q le facteur de qualité du mode. Ce résumé de Purcell est aujourd'hui considéré comme le point de départ de nombreuses études de modification du taux d'émission spontanée par modification de l'environnement d'un émetteur. En voici quelques exemples.

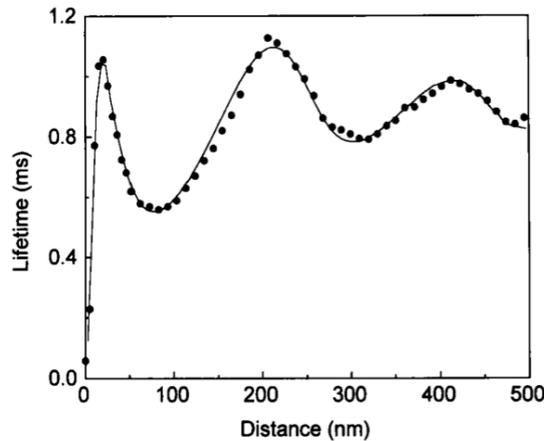
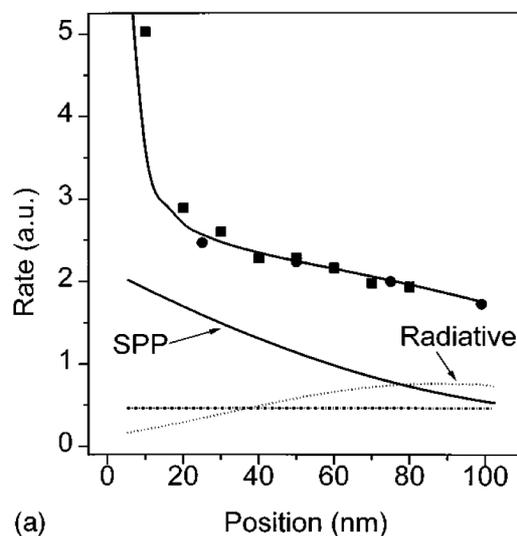


Figure II-4: Temps de vie de l'état excité des ions  $\text{Eu}^{3+}$  en fonction de sa distance à un miroir d'argent d'épaisseur 200nm (d'après Barnes *et al.*<sup>78</sup>).

Le plus célèbre exemple est l'expérience de Drexhage *et al.*<sup>80</sup> de 1974 dans laquelle les auteurs ont progressivement approché un ion  $\text{Eu}^{3+}$  d'un miroir d'argent. Ils ont mesuré le temps de vie de l'état excité des ions  $\text{Eu}^{3+}$  et ont découvert des modifications de ce temps de vie en fonction de la distance des ions au miroir d'argent. Cette expérience a été refaite plus récemment par Barnes *et al.*<sup>81</sup>. La Figure II-4 représente la mesure (points) du temps de vie de l'état excité des ions  $\text{Eu}^{3+}$  à une distance variable d'un miroir d'argent d'épaisseur 200 nm. Deux régimes de comportement du temps de vie sont observés. Le premier se situe entre 25 nm et  $+\infty$ , le temps de vie présente une oscillation amortie due à des interférences avec le dipôle image créé par le miroir. Le

second régime se situe à une distance inférieure à 25 nm, dans ce cas le temps de vie de l'état excité décroît fortement, ceci étant dû au couplage avec le plasmon du film d'argent. La ligne continue correspond au résultat théorique du modèle proposé par Barnes *et al*<sup>81</sup>.

Cette expérience montre que la création d'un dipôle image par le film d'argent modifie l'environnement électromagnétique de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  qui voit ainsi sa LDOS modifiée et donc son temps de vie modifié. Cependant, la partie la plus intéressante reste le régime de champ proche (<25 nm) où le plasmon du film d'argent provoque une diminution drastique du temps de vie de l'état excité. Afin de montrer que pour des distances inférieures à 50 nm le plasmon devient le mode de désexcitation privilégié de l'émetteur, Worthing *et al*<sup>82</sup> ont effectué des calculs sur la contribution des différents modes de désexcitation au taux d'émission spontanée.



**Figure II-5: taux d'émission spontanée d'ion  $\text{Eu}^{3+}$  (points) confronté aux calculs CPS (Chance, Prock, and Silbey)<sup>83</sup> (ligne continue). Les différentes contributions des modes radiatifs (pointillés), plasmoniques (ligne continue) et non radiatif (semi-pointillés) sont aussi représentés. L'axe des x représente la distance des ions  $\text{Eu}^{3+}$  à la surface d'argent (d'après Worthing *et al*.<sup>82</sup>).**

La Figure II-5 montre le taux d'émission spontanée mesuré sur des ions  $\text{Eu}^{3+}$  en fonction de leur distance à un film d'argent. Sur cette figure le taux d'émission spontanée calculé par la théorie CPS<sup>83</sup> (ligne continue en gras) est confronté aux mesures expérimentales (points). Il y a un bon accord entre la simulation et les mesures expérimentales. Grâce à la théorie CPS les auteurs peuvent discriminer les contributions plasmoniques (ligne solide), radiatives (pointillées) et non radiatives (semi-pointillées) au taux d'émission spontanée total. Sur cette figure, les contributions plasmoniques sont les voies de recombinaisons prépondérantes du taux d'émission spontanée lorsque la distance des ions  $\text{Eu}^{3+}$  au film métallique est inférieure à 60nm.

Un dernier exemple plus récent et utilisant des nanocristaux de silicium a été effectué par Kallel *et al*<sup>15</sup>. Dans ce travail les auteurs ont fabriqué une couche de

nanocristaux de silicium par implantation ionique et ont déposé sur cette couche des nanofils de silicium. Ces nanofils ont modifié l'environnement électromagnétique des nanocristaux de silicium et ont permis une forte exaltation de la photoluminescence des nanocristaux de silicium grâce à un confinement du champ électromagnétique autour des nanofils.

Ainsi la présence de structures modifiant l'environnement électromagnétique d'un émetteur permet à celui-ci de modifier son comportement optique lorsque la structure se trouve dans son champ proche. La résonance plasmonique dans une nanostructure fait partie des objets permettant de modifier l'environnement électromagnétique d'un émetteur. Expliquons maintenant comment le plasmon modifie l'environnement de l'émetteur et montrons comment cet émetteur réagit à une telle modification.

## II.2.2 La nanoparticule métallique : une nanoantenne optique

La définition proposée par Novotny *et al.*<sup>84</sup> d'une nanoantenne optique est la suivante : système conçu pour convertir efficacement un rayonnement optique se propageant librement dans l'espace en énergie localisée, et vice versa. Et c'est ce qu'une nanoparticule métallique supportant des plasmons de surface localisés est capable de faire. Nous allons expliquer le comportement d'un émetteur quantique à proximité d'une nanoparticule métallique en partant de la définition de Novotny.

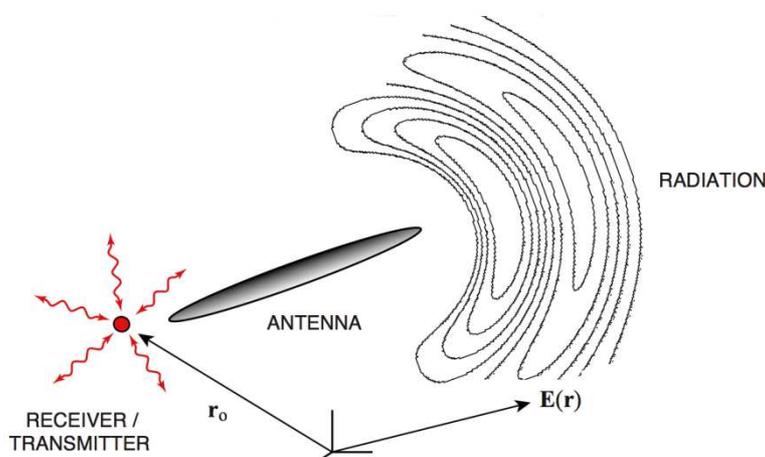


Figure II-6: Schéma de fonctionnement d'une nanoantenne optique. Un récepteur ou transmetteur interagit avec un rayonnement optique radiatif *via* une nanoantenne optique (d'après Novotny *et al.*<sup>84</sup>).

La Figure II-6 montre le schéma du principe de fonctionnement d'une nanoantenne optique. Le récepteur ou transmetteur (en rouge) correspondant à un atome, un ion, une molécule ou encore une boîte quantique, va interagir avec un rayonnement optique radiatif par l'intermédiaire d'une nanoantenne optique. Les propriétés de l'antenne dépendent de celles du récepteur/transmetteur et inversement. Le système doit donc être étudié en tant que système couplé. Tout d'abord reprenons le concept de LDOS vu par la nanoantenne optique puis étudions les propriétés du couple émetteur/antenne optique.

### II.2.2.1 Densité locale d'états électromagnétiques (LDOS) : approche semi-classique

La notion de densité locale d'états électromagnétiques vue au paragraphe II.2.1.2 était une vue quantique et nous a permis de comprendre en quoi les propriétés de désexcitation d'un émetteur étaient étroitement liées à son environnement électromagnétique. Dans cette partie, le lien entre l'approche semi-classique et l'approche classique est fait afin de montrer que la LDOS traduit l'influence de l'antenne optique sur la désexcitation de l'émetteur.

La définition du taux d'émission spontanée d'un émetteur représenté par un système à deux niveaux localisé à la position  $\mathbf{r}_0$  en couplage faible avec une antenne est<sup>85</sup>:

$$\Gamma = \frac{\pi\omega}{3\hbar\epsilon_0} |\langle g|\hat{\mathbf{p}}|e\rangle|^2 \rho_p(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (\text{II-17})$$

où  $\langle g|\hat{\mathbf{p}}|e\rangle$  est le moment dipolaire de transitions entre l'état excité de l'émetteur  $|e\rangle$  et l'état fondamental  $|g\rangle$ ,  $\omega$  est la fréquence de transition, et  $\rho_p$  désigne la densité locale d'états électromagnétiques partielle. Cette dernière peut être exprimée grâce à la fonction de Green du système dyadique  $\vec{G}$  comme<sup>85,86</sup> :

$$\rho_p(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{6\omega}{\pi c^2} [\mathbf{n}_p \cdot \text{Im}\{\vec{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)\} \cdot \mathbf{n}_p] \quad (\text{II-18})$$

où  $\mathbf{n}_p$  est le vecteur de Pointing unitaire dans la direction  $\mathbf{p}$ . La fonction de Green utilisé dans l'équation ( II-18 ) est indirectement définie par le champ électrique  $\mathbf{E}$  au point d'observation  $\mathbf{r}$  généré par le dipôle  $\mathbf{p}$  situé en  $\mathbf{r}_0$ . En introduisant le champ électromagnétique  $\mathbf{E}$  le formalisme semi-classique donne :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2} \vec{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p} \quad (\text{II-19})$$

La fonction de Green dans l'équation ( II-18 ) est évaluée en  $\mathbf{r}_0$ , qui est la position de l'émetteur lui même. Ceci reflète le fait que la désexcitation de l'état excité de l'émetteur se produit en réponse à son propre champ électrique.

La LDOS totale ( $\rho$ ) est obtenue en considérant que l'émetteur n'a pas d'axe dipolaire préférentiel (atome). Moyenner l'équation ( II-18 ) sur toutes les différentes orientations du dipôle conduit à :

$$\rho(\mathbf{r}_0, \omega) = \langle \rho_p(\mathbf{r}_0, \omega) \rangle = \frac{2\omega}{\pi c^2} \text{Im}\{\text{Tr}[\vec{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)]\} \quad (\text{II-20})$$

où  $\text{Tr}$  désigne la Trace de la matrice. Ainsi, le temps de vie de l'état excité  $\tau = \frac{1}{\Gamma}$  de l'émetteur est déterminé par la fonction de Green  $\vec{G}$  du système dans lequel l'émetteur

est entouré. La LDOS traduit la présence de l'antenne et est une mesure de ses propriétés. Dans l'espace libre, c'est-à-dire en l'absence d'antenne :

$$\rho_p = \frac{\omega^2}{(\pi^2 c^3)} \tag{II-21}$$

*et*

$$\Gamma_0 = \frac{\omega^3 |\langle g | \hat{\mathbf{p}} | e \rangle|^2}{(3\pi\epsilon_0 \hbar c^3)}$$

Ainsi, la dépendance du taux d'émission spontanée présentée au paragraphe II.2.1.2 est retrouvée. Cette partie conclut que l'origine de la modification du taux d'émission spontanée est due à l'interaction de l'émetteur avec son propre champ électromagnétique secondaire. Plus précisément, le champ retourne à la position de l'émetteur après avoir été diffusé par l'environnement local (antenne). Cette rétroaction peut aussi influencer les états énergétiques et les fréquences de transition dans le cas d'un couplage fort<sup>87</sup>. Dans le cas de cette étude, le couplage faible sera le principal phénomène physique mis en jeu dans les structures étudiées.

### II.2.2.2 LDOS : Approche classique

La partie intéressante dans l'étude de la LDOS est qu'il est possible de passer d'un émetteur quantique (système à deux niveaux) à un émetteur classique correspondant à un dipôle oscillant. En effet la fonction de Green définie précédemment correspond au champ électrique d'un dipôle oscillant classique à la fréquence  $\omega$ <sup>88</sup>. Ainsi, un dipôle émetteur classique  $\mathbf{p}$  positionné en  $\mathbf{r}_0$  peut être considéré. En utilisant le théorème de Poynting, la puissance dissipée par un système harmonique en fonction de la LDOS partielle<sup>89</sup> est exprimée par:

$$P = \frac{\pi\omega^2}{12\epsilon_0} |p|^2 \rho_p(\mathbf{r}_0, \omega) \tag{II-22}$$

En comparant l'équation ( II-17 ) et ( II-22 ):

$$\rho_{p_{sc}}(\mathbf{r}_0, \omega) = \Gamma \frac{3\hbar\epsilon_0}{\pi\omega} |\langle g | \hat{\mathbf{p}} | e \rangle| \tag{II-23}$$

$$\rho_{p_c}(\mathbf{r}_0, \omega) = P \frac{12\epsilon_0}{\pi\omega^2} |p|^2$$

Dans l'équation ( II-23 ),  $\rho_{p_{sc}}(\mathbf{r}_0, \omega)$  représente la LDOS du modèle semi-classique et  $\rho_{p_c}(\mathbf{r}_0, \omega)$  représente la LDOS du modèle classique. Si ces deux expressions sont comparées il ressort que la puissance dissipée P et le taux d'émission spontanée  $\Gamma$  peuvent être exprimés en terme de moment dipolaire. Ainsi la LDOS permet de faire le lien entre le formalisme classique et semi-classique.

Dans les deux visions, c'est la modification de la LDOS provoquée par la présence de la nanoantenne optique qui va influencer le comportement de l'émetteur. En revenant à l'expression de la puissance dissipée par l'antenne, il est possible de montrer comment l'antenne agit sur l'émetteur.

Dans l'équation ( II-22 )  $P$  correspond à la puissance totale dissipée par l'antenne qui est la somme de la puissance dissipée de manière radiative  $P_{rad}$  et de la puissance dissipée par effet Joule ou par d'autres canaux de désexcitation  $P_{loss}$ . Ainsi la définition de l'efficacité radiative de l'antenne est:

$$\varepsilon_{rad} = \frac{P_{Rad}}{P_{Rad} + P_{loss}} \quad (\text{II-24})$$

$P_{Rad}$  requiert le calcul du flux d'énergie à travers une surface contenant à la fois l'antenne et l'émetteur.

En reprenant l'équation (II-14) qui définit le rendement radiatif de l'émetteur en l'absence de l'antenne:

$$\eta = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R + \Gamma_{NR}} = \frac{\Gamma_R}{\Gamma} \quad (\text{II-25})$$

L'équation ( II-24 ) peut être réécrite de la façon suivante:

$$\varepsilon_{rad} = \frac{\frac{P_{Rad}}{\Gamma_R}}{\frac{P_{Rad}}{\Gamma_R} + \frac{P_{loss}}{\Gamma_R} + \frac{1-\eta}{\eta}} \quad (\text{II-26})$$

Ainsi pour un émetteur dont le rendement quantique est très faible, la présence de l'antenne peut permettre une forte amélioration de l'efficacité radiative de l'émetteur.

Cette puissance dissipée possède une autre particularité agissant sur l'émetteur, sa forte dépendance angulaire. En effet, selon la forme de la nanoparticule, la distribution angulaire de la puissance radiative de l'antenne va être fortement modifiée.

### II.2.2.3 Directivité et gain d'une nanoantenne optique

Pour tenir compte de cette distribution angulaire, la densité de puissance angulaire normalisée est définie par:

$$P_{Rad} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} p(\theta, \varphi) \sin \theta d\varphi d\theta \quad (\text{II-27})$$

La directivité  $D$  est une mesure de la capacité de l'antenne à concentrer la puissance radiative dans une certaine direction :

$$D(\theta, \varphi) = \frac{4\pi}{P_{Rad}} p(\theta, \varphi) \quad (\text{II-28})$$

Quand la direction  $(\theta, \varphi)$  n'est pas explicitement donnée, généralement la direction de directivité maximum est utilisée et donnée par :

$$D(\theta, \varphi) = \frac{4\pi}{P_{Rad}} \text{Max}[p(\theta, \varphi)] \quad (\text{II-29})$$

De cette directivité il est possible de définir le gain relatif à la puissance P :

$$G = \frac{4\pi}{P} p(\theta, \varphi) = \varepsilon_{Rad} D \quad (\text{II-30})$$

Dans la partie II.2.3.3 des exemples de l'influence d'une nanoantenne optique sur la luminescence et le diagramme de rayonnement d'un émetteur vont être présentés.

### II.2.3 Couple nanoantenne optique/émetteur

Analysons maintenant la manière dont une nanoantenne optique agit sur un émetteur. Dans la littérature, de nombreuses études sur le couplage entre une nanoantenne optique et un émetteur sont décrites. Toutes ces études tentent de mieux comprendre les interactions entre ces deux objets pour pouvoir les utiliser dans de nombreuses et diverses applications. Cette partie décrit quelques-unes de ces études, afin de balayer l'ensemble des phénomènes physiques observées entre un émetteur et une nanoantenne optique.

Le premier phénomène physique important dans le couplage entre les résonances plasmoniques et l'émission d'un fluorophore est le recouvrement spectral. En effet pour obtenir un effet de couplage il est important que la longueur d'onde d'extinction de la résonance plasmonique coïncide avec l'absorption et/ou l'émission du fluorophore. L'émission du fluorophore est possible grâce aux canaux de désexcitation disponibles dans son milieu environnant. Afin d'avoir une exaltation de luminescence la modification de la LDOS provoquée par la résonance plasmonique doit se situer au niveau des canaux de désexcitation déjà existants. Tam *et al.*<sup>90</sup> ont montré en 2007 l'influence du recouvrement spectral sur l'exaltation de fluorescence. Pour cela ils ont étudié la fluorescence de l'indocyanine verte (ICG) couplée à différentes particules d'or. La Figure II-7a montre les différentes particules d'or utilisées. Les auteurs ont synthétisé des nanoparticules d'or de 24 nm de diamètre et des particules à cœur de silice et coquille d'or dont les diamètres intérieur et extérieur ont été variés afin d'avoir des résonances plasmoniques allant de 450 nm à 900 nm tout en gardant la même section efficace de diffusion. Ces particules ont été déposées sur un substrat afin de composer un tapis sur lequel l'ICG est déposée. La Figure II-7b montre les spectres d'extinction des différentes particules d'or synthétisées. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission de l'ICG ont été représentées par des lignes verticales pointillées.

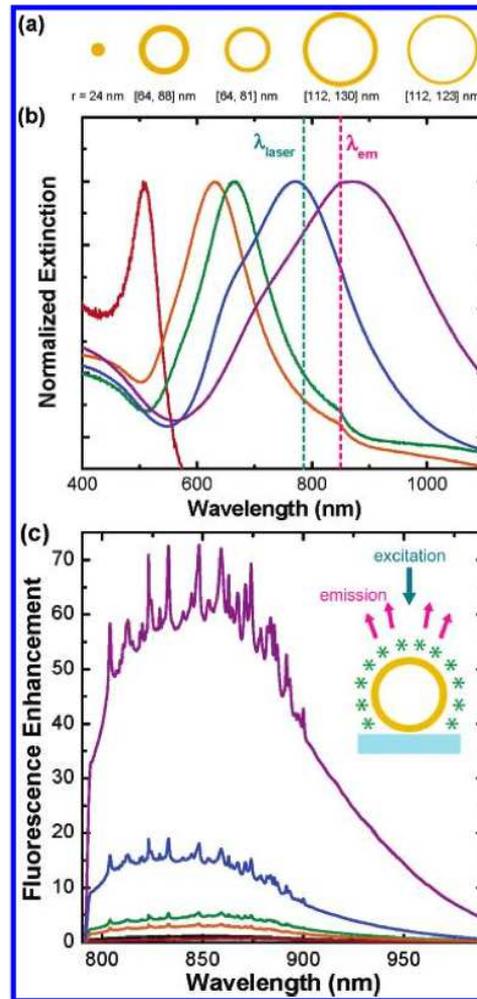


Figure II-7: a : Schéma des nanoparticules d'or utilisées comme substrat pour exalter la fluorescence. Une particule d'or et 4 particules avec coquille d'or avec différents diamètres intérieurs et extérieurs ont été utilisées. b : mesures d'extinction normalisées des substrats de nanoparticules correspondant au schéma a. Les longueurs d'excitation et d'émission de l'ICG sont représentées par des lignes verticales pointillées. c : Fluorescence de l'ICG dépendante des différents substrats et normalisée par un échantillon sans substrat (ligne noire). Encart : schéma de la géométrie étudiée (d'après Tam *et al.*<sup>90</sup>).

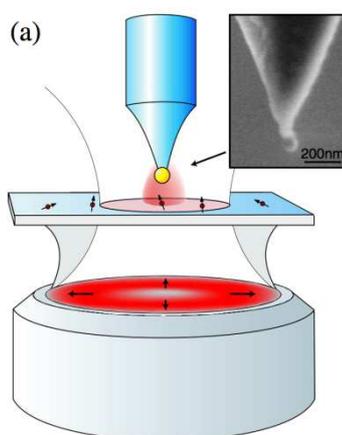
Sur cette figure, il est notable que plus le diamètre intérieur est grand plus la résonance plasmonique se décale vers les grandes longueurs d'onde. D'autre part, plus le diamètre extérieur est proche du diamètre intérieur (coquille métallique de plus en plus fine), plus la résonance se décale vers le rouge. Ainsi, la particule dont le diamètre intérieur est 112 nm et extérieur 130 nm possède une résonance plasmonique correspondante à l'excitation de l'ICG alors que la particule dont le diamètre intérieur est 112 nm et extérieur 123 nm possède une résonance plasmonique correspondant à la longueur d'onde d'émission de l'ICG. La Figure II-7c montre les spectres de fluorescence de l'ICG couplée aux différentes particules d'or. Lorsque l'ICG est couplée aux particules qui ont des résonances plasmoniques éloignées de l'absorption ou de l'émission de l'ICG, l'exaltation de sa fluorescence est très faible, voire inexistante. En revanche, lorsque la résonance plasmonique de la particule coïncide avec l'absorption de l'ICG, l'exaltation de

fluorescence atteint un facteur 15 (courbe bleue). Enfin dans le cas où la résonance plasmonique coïncide avec l'émission de l'ICG, l'exaltation de fluorescence atteint un facteur 50 (courbe violette). Ainsi Tam *et al.*<sup>90</sup> ont montré l'importance du recouvrement spectral dans le couplage entre une nanoparticule métallique et un émetteur.

Nous allons maintenant décrire les différents phénomènes physiques observables lorsqu'il y a présence d'un couplage à l'émission.

### II.2.3.1 Accord entre résonance plasmonique et émission

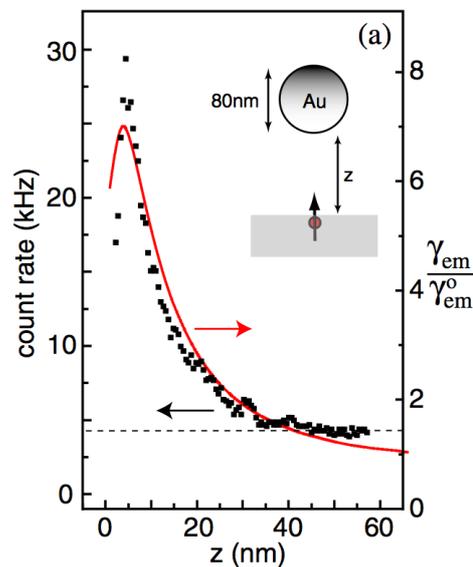
Le premier exemple de couplage entre une nanoparticule métallique individuelle et des émetteurs uniques provient du travail de Anger *et al.*<sup>91</sup>. Dans cette étude ils ont fixé une nanosphère d'or de diamètre 80 nm à une fibre optique et l'ont ensuite approchée d'un tapis de Nile bleu (molécule utilisée dans le marquage de cellules en biologiques) grâce à l'utilisation d'un microscope à force atomique (AFM). Ce Nile Bleu est contenu dans une couche de PMMA (polyméthylmethacrylate) d'épaisseur variant de 2 nm à 60 nm. Ces résultats ont été produits en parallèle à ceux de Kühn *et al.*<sup>92</sup> qui utilisaient un système similaire, constitué d'une nanosphère d'or fixée sur une fibre optique et approchée de molécules de térylène.



**Figure II-8: Schéma du dispositif utilisé pour étudier l'influence de la distance entre une sphère d'or de 80 nm de diamètre et des molécules de Nile Bleu. Une sphère d'or est fixée à une fibre optique qui est approchée des molécules grâce à un AFM. En encart se trouve une image MEB de la sphère d'or fixée à la fibre optique (d'après Anger *et al.*<sup>91</sup>).**

La Figure II-8 présente un schéma du dispositif utilisé par Anger *et al.*<sup>91</sup> pour étudier l'influence sur la fluorescence de la distance entre la sphère d'or et les molécules. Sur le schéma, un laser de longueur d'onde 637 nm est focalisé sur la sphère d'or qui est à une distance contrôlée de la surface sur laquelle ont été déposées des molécules de Nile bleu. L'encart de la Figure II-8 montre une image de microscopie électronique à balayage (MEB) de la sphère d'or fixée au bout de la fibre optique. Ainsi la fluorescence du Nile bleu a été mesurée sans la sphère d'or et avec la sphère d'or placée à différentes distances des molécules. Les résultats sont résumés sur la Figure II-9.

Sur celle-ci est représenté le taux de fluorescence en fonction de la distance entre la sphère d'or et la surface. La fluorescence a été mesurée pour un dipôle orienté perpendiculairement à la surface. L'encart schématise la distance entre la sphère d'or et le dipôle. La ligne rouge solide représente la théorie développée par Anger *et al.* et les points correspondent aux mesures expérimentales. Lorsque la particule d'or est très éloignée de la surface il n'y a pas de changement notable de la fluorescence du dipôle. En revanche plus la sphère se rapproche de la surface plus l'exaltation est importante jusqu'à atteindre un maximum à 5 nm de distance. Par la suite, si la sphère s'approche davantage, l'intensité de fluorescence diminue jusqu'à être inférieure à l'intensité de fluorescence sans sphère (inhibition de fluorescence). Dans ce travail, la longueur d'onde de la résonance plasmonique de la nanoparticule d'or correspond à la longueur d'onde d'émission du Nile bleu.



**Figure II-9: Taux de fluorescence en fonction de la distance or-surface  $z$  pour un dipôle orienté perpendiculairement à la surface. La ligne solide représente la théorie et les points correspondent aux mesures expérimentales. L'encart représente le schéma de la distance entre la sphère d'or et le dipôle (d'après Anger *et al.*<sup>91</sup>).**

Il y a une forte dépendance de la distance entre une nanoparticule métallique et un émetteur sur la modification de fluorescence de ce dernier. Ainsi, deux régimes peuvent être observés :

1. Pour des distances comprises entre 5 nm et 20 nm, un régime d'exaltation de fluorescence est observé lié au confinement du champ électromagnétique en champ proche de la particule (cf. II.2.2)
2. Pour des distances inférieures à 5 nm, une inhibition de luminescence est observée due à un transfert d'énergie non radiatif entre le dipôle et la sphère métallique<sup>93,94</sup>.

Focalisons nous maintenant sur les travaux réalisés lorsque la résonance plasmonique de la nanoparticule métallique correspond à la bande d'absorption d'un émetteur.

### II.2.3.2 Accord entre résonance plasmonique et absorption

En 2008 Chen *et al.*<sup>95</sup> ont étudié l'exaltation de fluorescence de boîtes quantiques de CdSe couplées à des nanotriangles d'argent dont les résonances plasmoniques étaient accordées à l'excitation des boîtes quantiques. Pour cela, les auteurs ont fixé des nanotriangles d'argent à une lamelle de verre puis ont déposé une solution de PMMA, contenant les boîtes quantiques de CdSe, sur ces triangles. La Figure II-10 résume les résultats obtenus.

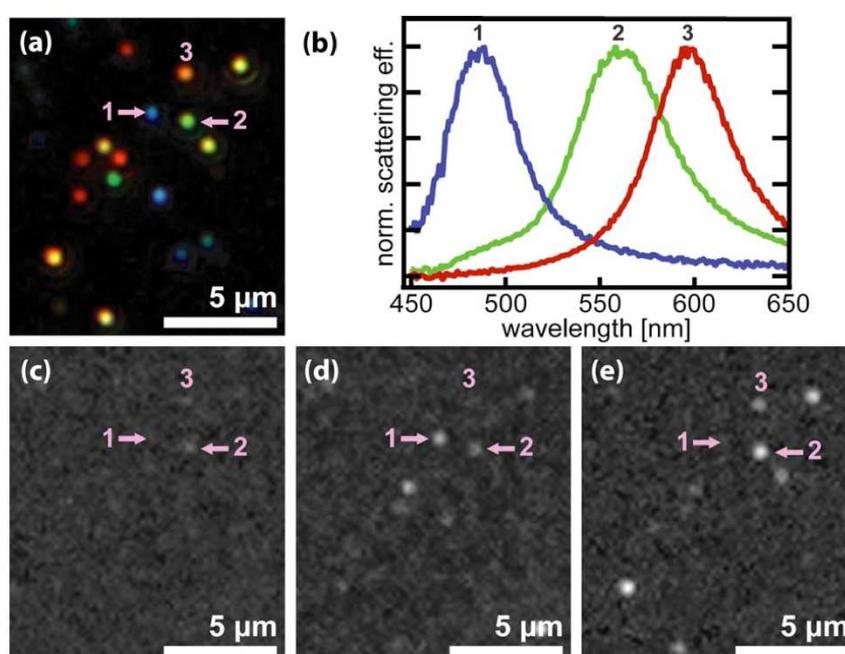


Figure II-10: a : Image en champ sombre des nanotriangles d'argent. b : Spectres de diffusion normalisés des nanotriangles d'argent numérotés correspondant à l'image en champ sombre. c : Image de la photoluminescence des boîtes quantiques collectée à 625 nm et pour une excitation à 410 nm. d : Image de la photoluminescence des boîtes quantiques collectée à 625 nm et pour une excitation à 480 nm. e : Image de la photoluminescence des boîtes quantiques collectée à 625 nm et pour une excitation à 570 nm (d'après Chen *et al.*<sup>95</sup>).

La Figure II-10a montre une image, obtenue par microscopie de champ sombre, des nanotriangles d'argent. Sur cette image les différents points colorés correspondent à différents nanotriangles dont les longueurs d'onde de diffusion vont du bleu au rouge. La Figure II-10b montre les spectres d'extinction des trois nanotriangles numérotés sur la Figure II-10a. Les trois nanotriangles sélectionnés ont chacun des longueurs d'onde de diffusion différentes afin d'analyser l'influence du plasmon sur la fluorescence des boîtes quantiques. Ainsi le numéro 1 possède une résonance plasmonique à 480 nm le numéro 2 à 560 nm et le numéro 3 à 600 nm. La Figure II-10c montre la photoluminescence des boîtes quantiques collectée à 625 nm. L'excitation est réalisée à

410 nm ce qui ne correspond à aucune résonance plasmonique de nanotriangle. Les auteurs observent alors une luminescence homogène sans exaltation au niveau des triangles. En revanche sur la Figure II-10d, l'excitation se trouve à 480 nm ce qui correspond à la résonance plasmonique du triangle numéro 1. Dans ce cas la particule numéro 1 est plus brillante que le reste de l'image, ce qui correspond à une exaltation de la luminescence des boîtes quantiques situées sur ce triangle. Les boîtes quantiques situées sur le triangle 2 sont également légèrement exaltées car sur la Figure II-10b un début de résonance plasmonique du triangle 2 est à 480 nm. Enfin sur Figure II-10e l'excitation est à 570 nm ce qui correspond à la résonance plasmonique du triangle 2. Ainsi les boîtes quantiques proches de ce triangle voient leur fluorescence fortement exaltée par rapport au reste de l'image.

Ce travail montre une exaltation de la luminescence des boîtes quantiques obtenue par le couplage entre la bande d'absorption des boîtes quantiques et la résonance plasmonique des nanotriangles d'argent. La présence des nanotriangles permet donc une exaltation de l'excitation des boîtes quantiques qui, dans ce cas, vont ainsi réémettre plus de photons. Plus récemment en 2012, Ureña *et al.*<sup>96</sup> ont montré que l'exaltation de boîtes quantiques à l'excitation ne conduisait pas forcément à une exaltation de luminescence. Pour montrer cela, les auteurs ont fixé des boîtes quantiques de CdSe dans l'interstice d'un dimère d'or (Figure II-11) grâce à un procédé de double lithographie et les ont comparées à des boîtes quantiques seules où fixées à une seule particule d'or. La Figure II-11b montre les mesures et les calculs de l'exaltation à l'excitation des boîtes quantiques en fonction de la polarisation et de l'interstice entre les dimères. Les auteurs observent que l'exaltation à l'excitation est plus importante dans le cas des dimères en comparaison d'une particule d'or seule. De plus, lorsque la polarisation est perpendiculaire à l'axe du dimère l'exaltation est inférieure au cas où la polarisation est parallèle à l'axe de dimère. Sur la Figure II-11c, les auteurs présentent l'exaltation à l'émission des boîtes quantiques. Une exaltation d'un facteur 2,7 est alors observée pour la particule d'or seule et seulement de 1,3 pour le dimère présentant une exaltation à l'excitation de 15. Ainsi malgré l'augmentation de l'efficacité d'excitation de la boîte quantique, son émission est très peu voire pas du tout exaltée. Ceci montre que les processus de désexcitation se font préférentiellement de manière non radiative et ceci est d'autant plus évident lorsque l'on observe l'exaltation du produit du rendement quantique par la collection du système. Celui-ci est présenté Figure II-11d. Dans le cas de la particule seule, ce produit possède un facteur d'exaltation de 0,5 (ce qui correspond à une inhibition) et dans le cas des dimères, il est inférieur à 0,2.

En résumé, il est possible d'exalter l'excitation de fluorophores grâce à des résonances plasmoniques situées dans la gamme spectrale d'absorption de ces fluorophores. Cependant une exaltation de l'excitation n'induit pas forcément une exaltation de luminescence. Ceci dépendra des processus de désexcitation du fluorophore.

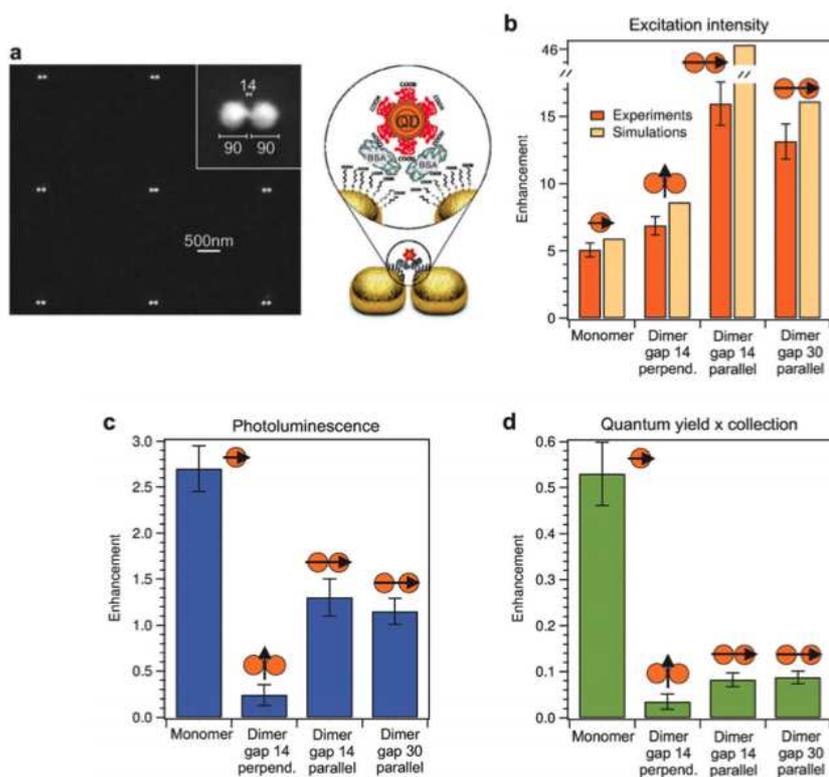


Figure II-11: a : Image enregistrée par microscopie électronique à balayage, montrant des dimères d'or après le processus de dépôt des boîtes quantiques. Les distances indiquées sont en nanomètres. Une boîte quantique est fixée dans l'espace entre les particules d'or par un procédé de double lithographie, comme schématisé à droite de l'image MEB. b: Diagramme montrant l'exaltation de l'excitation des boîtes quantiques en fonction de la polarisation et de l'interstice entre les dimères. Ces mesures sont comparées à des simulations. c: Mesure de l'exaltation de luminescence des boîtes quantiques en fonction de la polarisation et de l'interstice entre les dimères. d : Mesure du rendement quantique multiplié par la collection du système en fonction de la polarisation et de l'interstice entre les dimères (d'après Urena *et al.*<sup>96</sup>).

Nous avons vu au paragraphe II.2.2.3 que les nanoparticules métalliques, en plus de leur capacité à exalter le champ électromagnétique incident, possèdent des propriétés de directivité, c'est-à-dire que le champ électromagnétique induit par la résonance plasmonique sera plus intense dans certaines directions de l'espace. Le paragraphe suivant décrit maintenant l'influence de cette directivité sur la fluorescence d'un émetteur placé en champ proche d'une particule métallique.

### II.2.3.3 Redirection de fluorescence

Dans cette partie, le diagramme de rayonnement d'un émetteur lorsqu'il est couplé avec une nanoparticule métallique est étudié. Une des études expliquant ce comportement a été effectuée par Rolly *et al.*<sup>97</sup> en 2011. Dans ce travail les auteurs ont étudié le comportement du rayonnement électromagnétique d'un dipôle en fonction de sa distance à une nanosphère d'argent de diamètre 80 nm grâce à des simulations numériques.

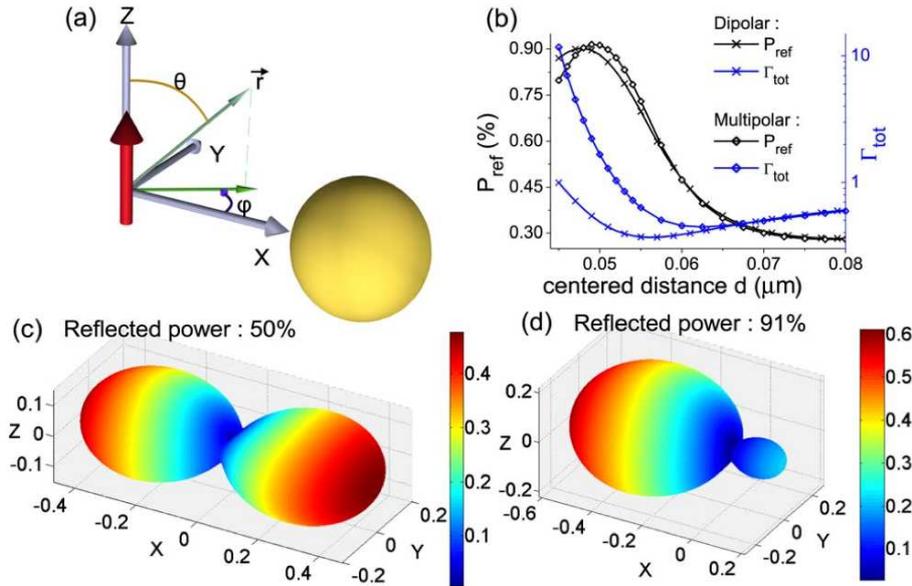


Figure II-12:a : Schéma d'un émetteur dipolaire électrique orienté selon l'axe des x et couplé à une nanophrère métallique située à une distance d selon l'axe des x. b : efficacité de la puissance réfléchie  $P_{ref}$  (axe de gauche) et le taux de désexcitation totale (axe de droite) en fonction de la distance d. c : diagramme de rayonnement en fonction de la distance d=59 nm. d : diagramme de rayonnement en fonction de la distance d=49 nm (d'après Rolly *et al.*<sup>97</sup>).

La Figure II-12a montre le schéma du dispositif étudié. La flèche rouge représente le dipôle orienté selon l'axe x et positionné à une distance d du centre de la nanophrère métallique. La Figure II-12b présente l'efficacité de la puissance réfléchie et le taux de désexcitation totale du dipôle en fonction de la distance d dans le cas de l'approximation dipolaire et quadripolaire de leur simulation. Sur cette figure les auteurs montrent que lorsque d devient inférieur à 60 nm, l'efficacité de la puissance réfléchie et le taux de désexcitation augmentent fortement ce qui traduit l'effet de la nanophrère sur l'émission du dipôle. La Figure II-12c montre le diagramme de rayonnement du dipôle lorsqu'il est placé à une distance de 59 nm de la nanophrère métallique. La puissance réfléchie par la nanophrère est de 50% ne correspondant à aucune modification du diagramme de rayonnement du dipôle. En revanche sur la Figure II-12d ce diagramme de rayonnement correspond au dipôle situé à une distance de 49 nm de la nanophrère et il présente une puissance réfléchie de 91%. Ceci montre que l'émission du dipôle est modifiée spatialement par la présence de la nanophrère métallique.

Un exemple expérimental présentant la modification spatiale du diagramme de rayonnement d'un émetteur a été présenté par Curto *et al.*<sup>98</sup>. Ces auteurs ont créé une nanoantenne optique de type Yagi-Uda (Figure II-13). Un bâtonnet joue le rôle de radiateur, sur sa gauche un second bâtonnet joue le rôle de réflecteur et les trois bâtonnets à droite du radiateur jouent le rôle de directeur. Les auteurs ont simulé la géométrie de l'antenne afin de calculer la distance et la taille des bâtonnets afin d'avoir un système opérant à une longueur d'onde de 800 nm qui correspond à la bande d'émission de la boîte quantique utilisée.

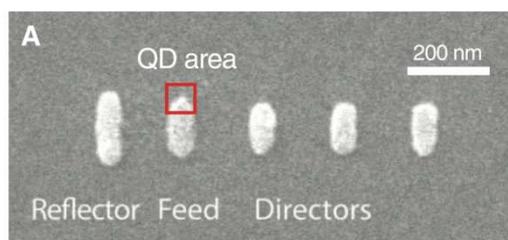


Figure II-13: Image obtenue par microscopie électronique à balayage montrant une antenne Yagi-Uda optique composée d'un nanobâtonnet tenant le rôle d'un radiateur, d'un nanobâtonnet tenant le rôle de réflecteur et de 3 nanobâtonnets tenant le rôle de directeur. Le radiateur est alimenté par une boîte quantique sur l'une de ses extrémités (d'après Curto *et al.*<sup>98</sup>).

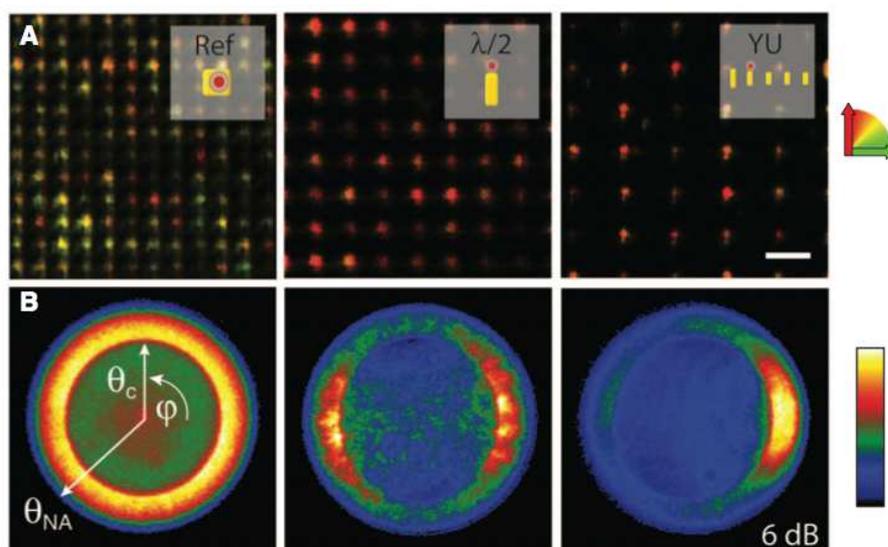


Figure II-14: a : Luminescence des boîtes quantiques mesurée par microscopie confocale couplées à un nanocube (gauche) couplées à un nanobâtonnet (centre) et couplées à une antenne Yagi-Uda (droite). Les différentes couleurs traduisent de la variation en degré de polarisation. Barre d'échelle=2  $\mu\text{m}$ . Encart : schéma du dispositif dans les trois cas. b : Intensité de photoluminescence mesurée dans le plan focal arrière de l'objectif montrant le diagramme de rayonnement des boîtes quantiques dans les trois cas, correspondant aux images en a (d'après Curto *et al.*<sup>98</sup>).

Sur la Figure II-14a est représenté la photoluminescence des boîtes quantiques couplées soit à un nanocube d'or (image en haut à gauche), soit à un nanobâtonnet d'or (en haut au centre), soit à l'antenne Yagi-Uda (en haut à droite). Sur ces images en fausses couleurs, la luminescence rouge correspond à une luminescence polarisée verticalement alors que la luminescence verte correspond à une luminescence polarisée horizontalement. Dans le cas du cube, la luminescence des boîtes quantiques ne dépend pas particulièrement de la polarisation, alors que dans le cas du bâtonnet, une dépendance de la luminescence de la boîte quantique en fonction de la polarisation est observée. Pour l'antenne Yagi-Uda, cette dépendance est d'autant plus prononcée.

Ceci peut être quantifié via le diagramme de rayonnement de la luminescence des boîtes quantiques. Pour mesurer cela, une caméra est placée au niveau du plan focal arrière de l'objectif qui collecte la luminescence. La caméra se trouve dans l'espace des

vecteurs d'onde, et représente donc la distribution angulaire de la lumière émise par l'échantillon. Une luminescence au centre correspond à de faibles angles d'émission alors qu'une luminescence sur l'extérieur correspond à des angles d'émission très élevés. La Figure II-14b montre la photoluminescence des boîtes quantiques prise dans le plan focal arrière de l'objectif. En bas à gauche, l'image correspond au diagramme de rayonnement de la boîte quantique couplée à un nanocube d'or. Le cylindre délimité par  $\theta_c$  correspond à la luminescence collectée en dessous de l'angle critique de l'interface air-verre ( $41,1^\circ$ ) tandis que le cercle extérieur correspond à l'angle maximum de collection de l'objectif ( $72,8^\circ$ ). Le nanocube n'induit pas de direction préférentielle du rayonnement des boîtes quantiques. Ceci se traduit par une luminescence isotrope des boîtes quantiques sur l'ensemble des angles  $\varphi$  azimutaux. Dans le cas du nanobâtonnet (en bas au centre), la luminescence est rayonnée préférentiellement pour une polarisation linéaire parallèle selon le grand axe du nanobâtonnet, ce qui traduit de l'effet d'antenne du bâtonnet. Enfin dans le cas de l'antenne Yagi-Uda (en bas à droite), le diagramme de rayonnement présente aussi une dépendance à la même polarisation que pour le bâtonnet, cependant il ne reste plus qu'un lobe sur les deux, ce qui montre le caractère unidirectionnel de l'antenne.

En résumé, au-delà de l'exaltation de luminescence induite par la présence d'une nanoparticule métallique à proximité d'un fluorophore, il est également possible de modifier la distribution angulaire de cette luminescence. Pour terminer ce chapitre, les exemples particuliers de couplage entre une nanostructure métallique et les nanocristaux de silicium sont étudiés.

### II.2.4 Couplage entre plasmons de surface localisés et nanocristaux de silicium

#### II.2.4.1 Or nanoporeux et nanocristaux de silicium

La première étude sur le couplage entre des plasmons de surface localisés et des nanocristaux de silicium trouvée dans la littérature a été réalisée par Biteen *et al.*<sup>18</sup>. Dans ce travail, les auteurs ont couplé des nanocristaux de silicium, fabriqués par implantation ionique, avec un film d'or nanoporeux.

La Figure II-15a montre une image en microscopie électronique à balayage du film d'or nanoporeux. Celui-ci a été fabriqué grâce à un alliage or-argent dans lequel l'argent a été dissout par de l'acide nitrique. Il ne reste alors que l'or comportant des pores ayant des tailles de l'ordre de la dizaine de nanomètres. La Figure II-15b montre un schéma d'une coupe transversale de l'échantillon. Il s'agit d'un substrat de  $\text{SiO}_2$  dans lequel ont été formés des nanocristaux de silicium par implantation ionique (cf. §I.1.2.2). Le substrat contenant les nanocristaux de silicium a ensuite été gravé dans une solution à 48% de HF. Cette gravure forme une structure en escalier qui permet d'avoir une référence sans nanocristaux puis différentes distances entre l'or et les nanocristaux de

silicium. Pour les mesures de photoluminescence, l'excitation est réalisée à 488 nm et la collection à 780 nm, qui correspond au pic d'émission des nanocristaux de silicium. Cette structure permet d'avoir la photoluminescence des nanocristaux de silicium sans or et avec une distance contrôlée entre l'or et le silicium. Les résultats de la modification de photoluminescence sont présentés sur la Figure II-15c.

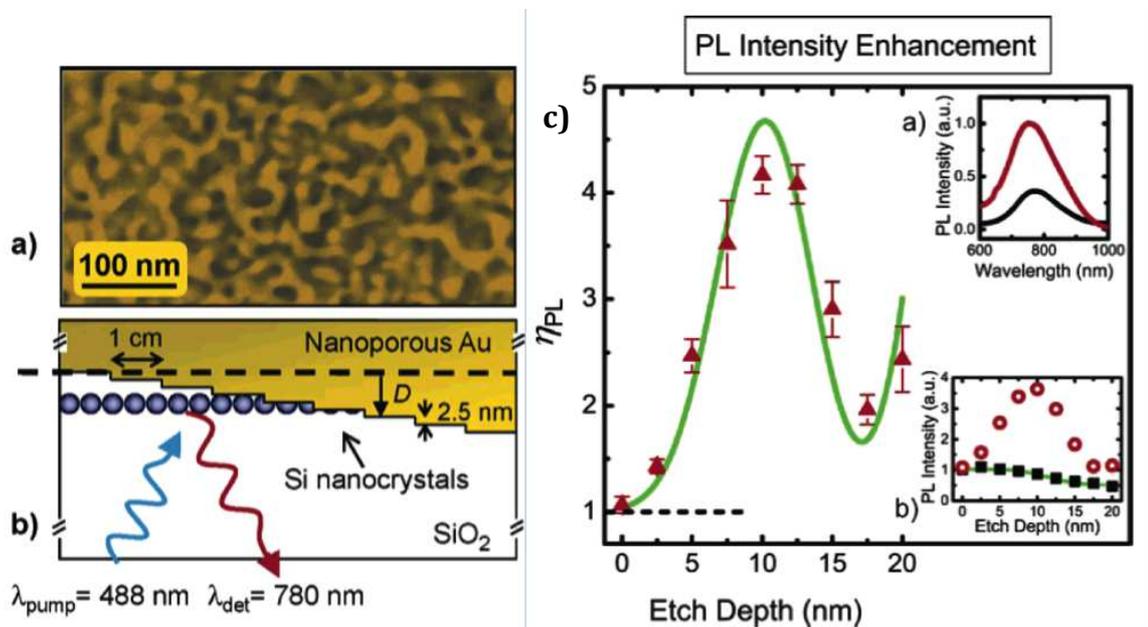
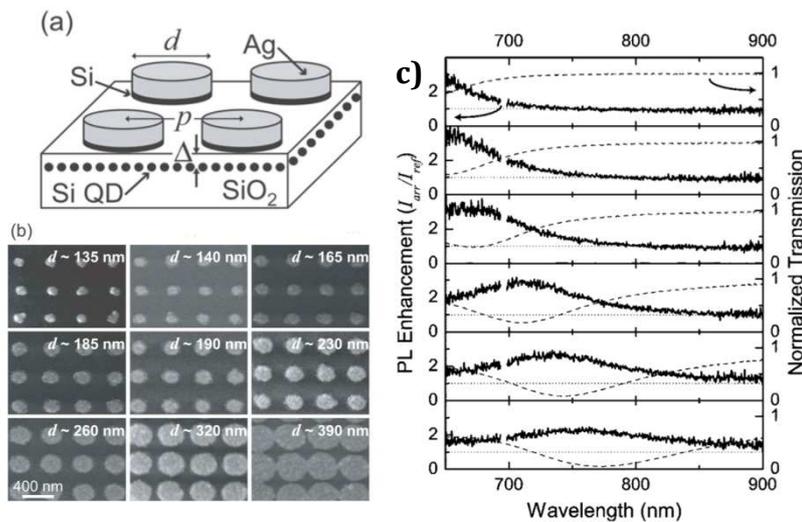


Figure II-15:a) Image en microscopie électronique à balayage d'un film d'or nanoporeux montrant des pores de taille 10 nm environ (fausses couleurs). b) Schéma d'une coupe transversale de l'échantillon constitué d'un substrat de SiO<sub>2</sub> contenant une couche de nanocristaux de silicium surmontés d'un film d'or nanoporeux. c) Exaltation d'intensité de photoluminescence des nanocristaux de silicium en fonction de la distance à l'or (triangles). La ligne solide est un calcul numérique utilisant un modèle tenant compte de la distribution spatiale des nanocristaux de silicium et de l'exaltation locale du champ. Encart a : Photoluminescence de la référence (noir) et du couple nanocristaux-or (rouge) pour une distance de 5 nm. b : Photoluminescence collectée à 780 nm en fonction de la distance or-silicium pour la référence (carrés) et pour le couple nanocristaux-or (cercles) (d'après Biteen *et al.*<sup>18</sup>).

Sur cette figure est représentée l'exaltation de la photoluminescence des nanocristaux de silicium en fonction de leur distance avec l'or (triangles rouges). Un maximum d'exaltation est atteint pour une distance de 10 nm et celle-ci diminue de part et d'autre de ce maximum pour se retrouver à 1. Cette courbe a été simulée par un modèle développé par Biteen *et al.*<sup>18</sup> et correspond à la courbe verte. En encart (a) de cette figure sont représentés les spectres de photoluminescence avec (ligne rouge) et sans or (ligne noir) qui montrent l'exaltation de luminescence. Enfin en encart (b), il y a l'intensité de luminescence collectée à 780 nm en fonction de la distance or-silicium. Les carrés noirs montrent l'intensité sans or, il n'y a pas de grosses différences lorsque l'échantillon est gravé. En revanche lorsque l'or nanoporeux est présent (cercles rouges), un maximum apparaît pour une distance de 10 nm.

### II.2.4.2 Nanocylindre d'argent et nanocristaux de silicium

Dans ce travail, les auteurs n'avaient pas un bon contrôle sur la position spectrale de la résonance plasmonique de l'or nanoporeux. Ils ont donc fait une autre étude en utilisant des nanocylindres d'argent fabriqués par lithographie électronique. Ainsi, ils ont pu étudier l'influence de la résonance plasmonique sur l'exaltation de luminescence des nanocristaux de silicium. La Figure II-16a présente le schéma de la structure étudiée par Biteen *et al.*<sup>17</sup>. Celle-ci est constituée d'une couche de nanocristaux de silicium entourés d'une matrice de silice et surmontés de nanocylindres d'argent. La Figure II-16b montre des images MEB de nanocylindres d'argent de différents diamètres. La modification du diamètre des cylindres permet une modification de la résonance plasmonique de l'argent. Sur la Figure II-16c est représentée l'exaltation de luminescence en trait plein comparée à la transmission des cylindres d'argent en traits pointillés. Une correspondance spectrale entre le maximum d'exaltation des nanocristaux de silicium et le minimum de transmission des cylindres d'argent est observée. Ceci montre que pour chaque diamètre de cylindres l'exaltation de luminescence s'effectue à la résonance plasmonique de la nanoparticule d'argent.



**Figure II-16:** a) Schéma de la structure étudiée qui consiste en une couche de nanocristaux de silicium surmontés par des nanocylindres d'argent. b) Images MEB des nanocylindres d'argent de différents diamètres. c) Exaltation de luminescence des nanocristaux comparée à la transmission des nanocylindres d'argent (d'après Biteen *et al.*<sup>17</sup>).

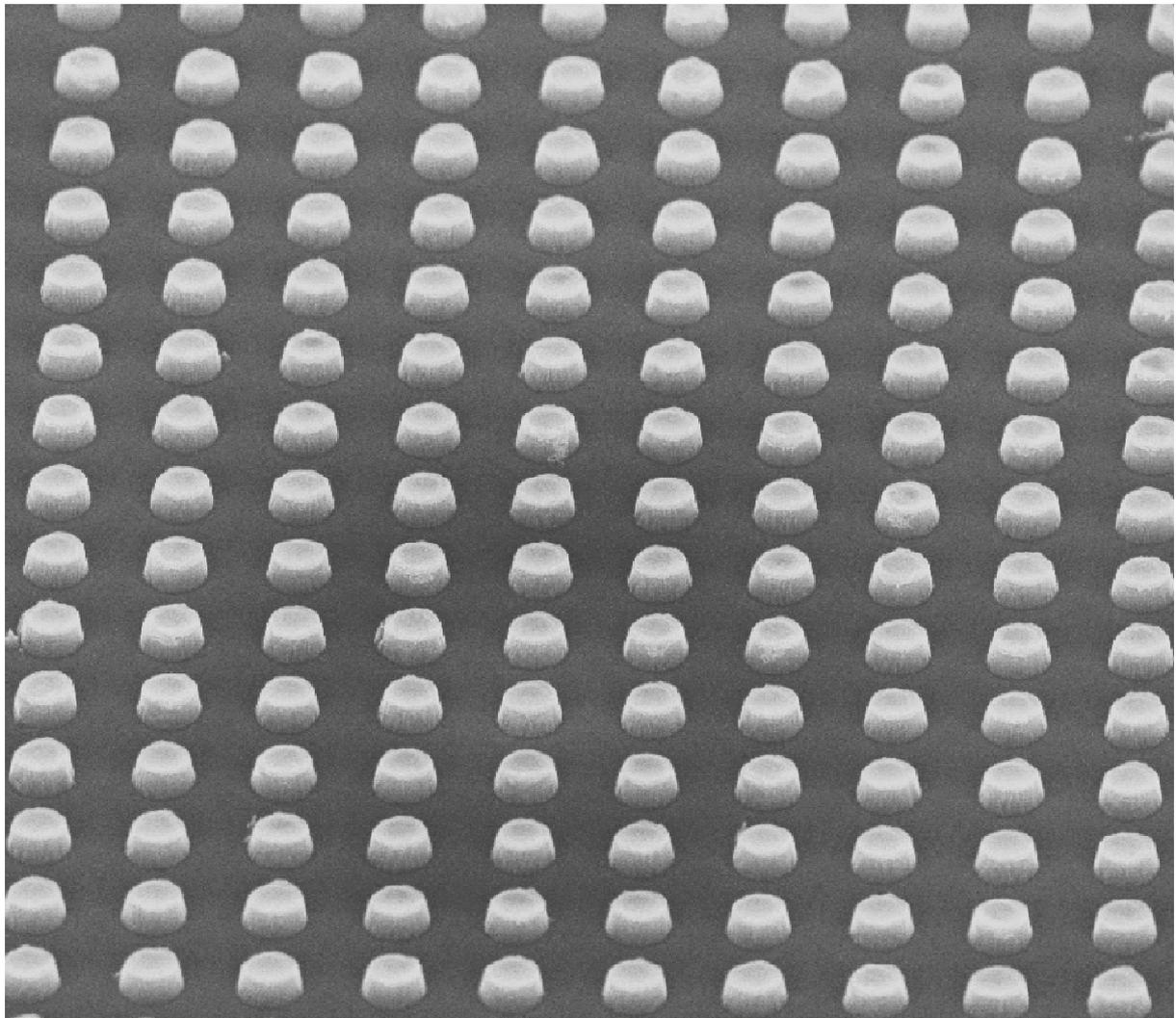
Ces premières études furent suivies par d'autres, dans lesquelles l'or nanoporeux et les cylindres d'argent ont été remplacés par des nanobâtonnets d'argent<sup>16</sup>, ou encore des nanotriangles d'argent<sup>20</sup>. Dans toutes ces études, l'exaltation de luminescence des nanocristaux de silicium est mise en évidence confirmant la possibilité d'améliorer les performances optiques du silicium grâce aux plasmons de surface localisés. Cependant ces études ne forment qu'une ébauche et de nombreux phénomènes physiques observés dans les couples plasmons de surface localisé et fluorophores n'ont pas été étudiés avec

les nanocristaux de silicium, notamment l'inhibition de luminescence par transfert d'énergie direct ou encore la redirection spatiale de la luminescence des nanocristaux.

En résumé ce chapitre montre les différents effets induits par un plasmon de surface localisé sur la photoluminescence d'un fluorophore et montre que ces propriétés peuvent se transposer à des nanocristaux de silicium. Cependant des études complémentaires restent nécessaires afin de comprendre la réelle influence des plasmons sur les nanocristaux de silicium. L'objectif de ce travail est de contribuer à cette compréhension grâce à l'étude de structures constituées de nanocristaux de silicium et de plasmons de surface localisés dans lesquels tous les paramètres structurels et optiques sont contrôlés. Il sera ainsi possible de modifier chaque paramètre afin de comprendre comment les plasmons de surface localisés agissent sur les nanocristaux de silicium. Dans le chapitre suivant, la fabrication et les méthodes de caractérisation des structures étudiées sont décrites.

# Chapitre 3

## Fabrication et caractérisation des nanostructures



## Table des matières du chapitre 3

---

<b>III</b>	<b>FABRICATION ET CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES .....</b>	<b>65</b>
III.1	FABRICATION DES ECHANTILLONS.....	65
III.1.1	<i>Fabrication des nanocristaux de silicium .....</i>	<i>65</i>
III.1.1.1	Évaporation des oxydes de silicium.....	65
III.1.1.2	Recuit à haute température des oxydes de silicium.....	67
III.1.1.3	Caractérisation structurelle des nanocristaux de silicium .....	72
III.1.2	<i>Fabrication des nanostructures métalliques .....</i>	<i>75</i>
III.1.2.1	La Lithographie électronique.....	75
III.1.2.2	La gravure ionique réactive .....	76
III.2	DEVELOPPEMENTS EXPERIMENTAUX POUR LA CARACTERISATION OPTIQUE .....	80
III.2.1	<i>Spectroscopie d'extinction et de photoluminescence .....</i>	<i>80</i>
III.2.1.1	Spectroscopie d'extinction .....	80
III.2.1.2	Spectroscopie de photoluminescence.....	82
III.2.2	<i>Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps .....</i>	<i>84</i>

### III Fabrication et caractérisation des nanostructures

Les deux chapitres précédents décrivent les caractéristiques physiques des nanocristaux de silicium et des nanoparticules métalliques, ainsi que quelques effets du couplage entre ces deux objets. Le but de ce travail est d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans ce couplage afin de pouvoir créer des composants optoélectroniques à base de silicium. Dans ce but, des échantillons contenant des nanocristaux de silicium couplés à des nanoparticules métalliques dans lesquelles tous les paramètres géométriques sont contrôlés ont été réalisés. Ce contrôle va permettre d'étudier les caractéristiques optiques des échantillons selon différentes configurations. Avant de passer à l'étude optique, ce chapitre décrit les méthodes de fabrications utilisées pour élaborer les échantillons ainsi que les bancs optiques utilisés pour étudier ses échantillons particuliers.

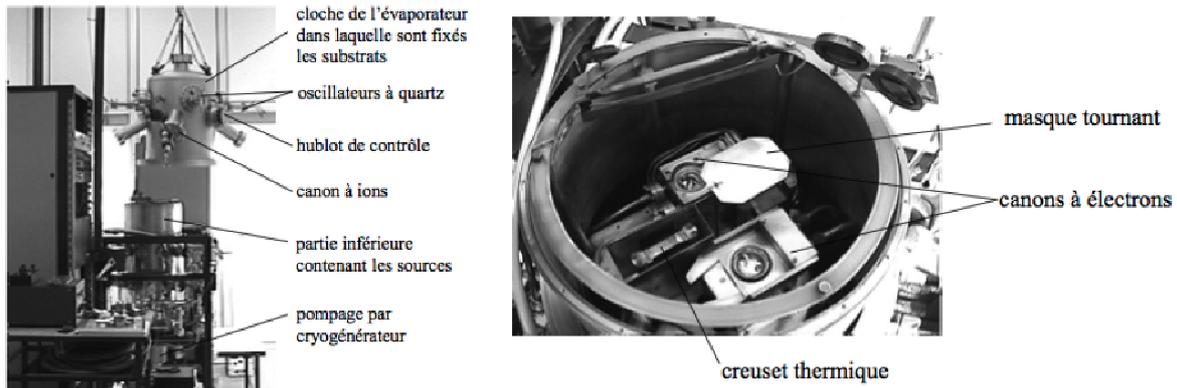
#### III.1 Fabrication des échantillons

##### III.1.1 Fabrication des nanocristaux de silicium

Dans le but d'étudier le couplage entre des nanocristaux de silicium et des nanoparticules métalliques, une technique originale de fabrication de nanocristaux de silicium a été développée en collaboration avec l'Institut Jean Lamour. Cette technique a pour objectif de créer une monocouche de nanocristaux de silicium très proche de la surface de l'échantillon avec une distance contrôlée entre la monocouche et cette surface. Cette technique s'inspire des travaux de M. *Zacharias et al.*<sup>39</sup> et de A. *Naciri et al.*<sup>99</sup> et consiste en l'évaporation de couches successives d'oxyde de silicium suivie d'un recuit à haute température (typiquement 1050°C). Cette partie décrit l'étape d'évaporation des oxydes de silicium puis le recuit rapide qui suit l'évaporation en expliquant les processus physiques qui entrent en jeu dans la formation des nanocristaux de silicium.

##### III.1.1.1 Évaporation des oxydes de silicium

Durant ce travail, une méthode de fabrication permettant l'obtention d'une monocouche de nanocristaux de silicium a été optimisée. La Figure III-1 montre, à gauche une image de l'ensemble de l'évaporateur constitué d'un cryogénérateur, d'une partie contenant les sources (thermique, ioniques et d'un canon à électrons) au-dessus de laquelle se trouve la chambre à vide contenant l'échantillon, deux balances à quartz et un hublot de contrôle). À droite de la Figure III-1 une image de l'intérieur de la chambre à vide contenant les deux creusets par canon à électron et le creuset thermique qui peuvent être occultés par un masque tournant. La dernière source est une cellule d'effusion qui se trouve dans la partie supérieure de la chambre.



**Figure III-1: Évaporateur sous ultravide**

Cet évaporateur permet de faire des évaporations d'oxyde de silicium<sup>40,100</sup>, de nitrure de silicium<sup>101</sup> ou encore de terres-rares comme l'erbium<sup>102</sup> ou le néodyme<sup>103</sup> sous ultravide (jusqu'à  $3.10^{-8}$  Torr). Il permet également d'évaporer sous plasma d'azote ou d'oxygène. Toutes ses spécificités lui donnent une grande versatilité dans la fabrication d'échantillons.

Les différentes étapes du processus d'évaporation vont maintenant être décrites, et en particulier la création des monocouches de nanocristaux proches de la surface. Pour commencer, l'évaporation se fait sur un substrat qui est une lamelle carrée de silice fondue ( $\text{SiO}_2$  amorphe) d'une épaisseur d'environ 200  $\mu\text{m}$  et de côté 20 mm.

- (1) Cette lamelle est placée dans la chambre d'évaporation au-dessus des creusets. Le creuset pour l'évaporation par faisceau électronique est rempli de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et le creuset pour l'évaporation thermique est rempli de monoxyde de silicium ( $\text{SiO}$ ). La chambre est ensuite refermée pour une journée de pompage.
- (2) Afin d'atteindre l'ultravide il est nécessaire de suivre certaines règles de pompage. La première est d'effectuer un pompage primaire de la chambre grâce à une pompe moléculaire pouvant atteindre une vitesse de rotation de 60000 tour/min qui permet d'atteindre un vide de  $10^{-6}$  Torr. La seconde est le pompage secondaire réalisé grâce à un cryogénérateur. Durant ce pompage l'enceinte va agir comme un doigt froid et capturer les particules encore présentes dans la chambre. Ce pompage doit être effectué à très basse pression afin d'éviter de saturer trop vite le doigt froid. Grâce à ces différents modes de pompage un vide de  $3.10^{-8}$  Torr est atteint en 24h.
- (3) Un étuvage de l'enceinte est lancé pendant l'étape de pompage. L'étuvage consiste à chauffer l'enceinte à environ  $150^\circ\text{C}$  pendant une nuit afin de relâcher un maximum de particules des parois de la chambre.
- (4) Avant d'effectuer l'évaporation proprement dite une dernière étape est nécessaire qui est nommée dégazage des sources. Cette étape consiste à chauffer les deux creusets qui vont être utilisés (celui contenant le  $\text{SiO}_2$  et le  $\text{SiO}$ ) jusqu'à la

limite de l'évaporation. Ceci permet de faire sortir les gaz prisonniers des matériaux et éviter une perte de la qualité du vide au moment du dépôt des couches.

- (5) Pendant l'évaporation, le creuset contenant le SiO<sub>2</sub> est chauffé à l'aide d'un canon à électrons. Lorsque le SiO<sub>2</sub> atteint la bonne température il se sublime. Comme le substrat se trouve sur la trajectoire des molécules de SiO<sub>2</sub> celles-ci se déposent sur celui-ci. Grâce à un quartz microbalance situé dans la chambre, la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche sont très bien contrôlées.

Sur la Figure III-2 est schématisé le processus d'évaporation du SiO<sub>2</sub> sur le substrat. Une épaisseur de 20 nm de SiO<sub>2</sub> est déposée à une vitesse de dépôt de 1 Å.s<sup>-1</sup>. Pour la seconde couche, le creuset thermique contenant le SiO est chauffé par effet Joule et 4 nm de SiO sont évaporés de la même manière. La dernière couche de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur variable est ensuite déposée. Les épaisseurs de SiO<sub>2</sub> supérieures vont de 4nm à 20nm par pas de 2nm.

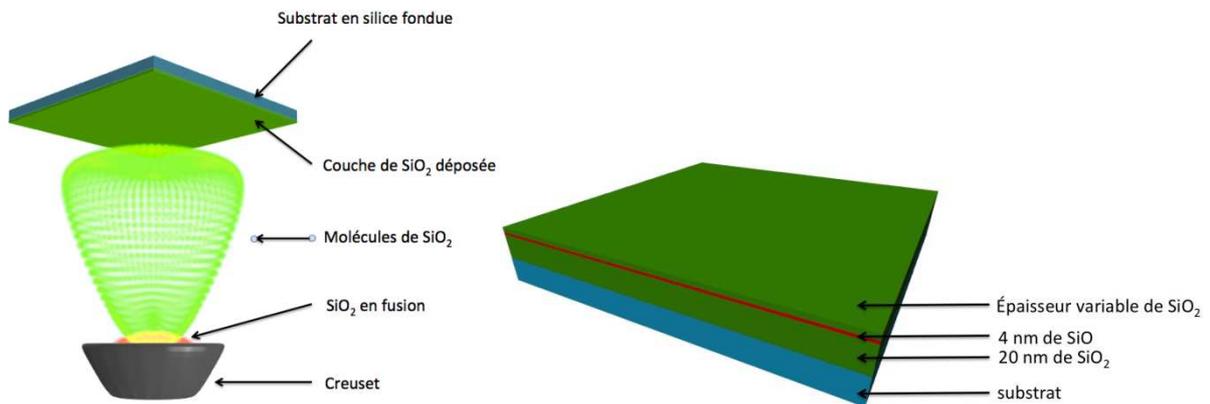
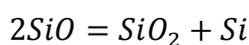


Figure III-2: Gauche: évaporation d'un matériau sur un substrat. droite: schéma d'un échantillon après évaporation.

### III.1.1.2 Recuit à haute température des oxydes de silicium

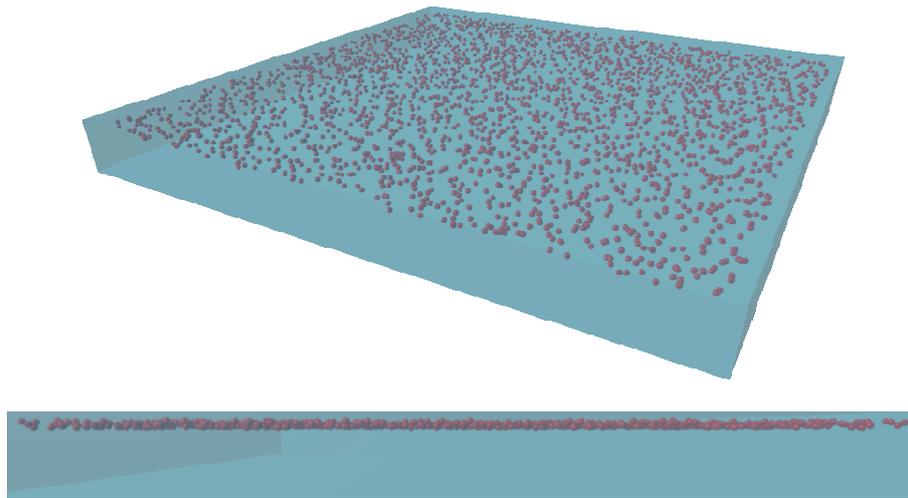
Après l'étape d'évaporation, une monocouche de SiO séparée de la surface par quelques nanomètres de SiO<sub>2</sub> est obtenue. Cette particularité va permettre, après un recuit à haute température, d'obtenir des nanocristaux de silicium à proximité de la surface qui pourront facilement être couplés à des structures métalliques déposées sur cette surface. L'étape de recuit permet une séparation de phase du SiO qui permet d'obtenir des nanoparticules de silicium entourés d'une matrice de SiO<sub>2</sub>.

Durant le recuit à haute température la couche de SiO subit une séparation de phase telle que :



( III-1 )

Le recuit se fait à haute température (supérieure à 1000°C) afin d'avoir en plus de cette séparation de phase une cristallisation des particules de silicium. Grâce à la structure en couches, la taille des nanocristaux est contrôlée par la barrière en SiO<sub>2</sub>. Ainsi les nanocristaux de silicium ont une taille de l'ordre de l'épaisseur de la couche évaporée de SiO. Après le recuit, une couche de nanocristaux de silicium comprise entre deux couches de SiO<sub>2</sub> est obtenue. Sa taille est déterminée par l'épaisseur de SiO, c'est-à-dire 4 nm (Figure III-3).



**Figure III-3: Haut: schéma d'un échantillon contenant des nanocristaux de silicium. Bat: schéma de l'échantillon vu de face, les nanocristaux de silicium se trouvent dans une couche à une distance contrôlée de la surface.**

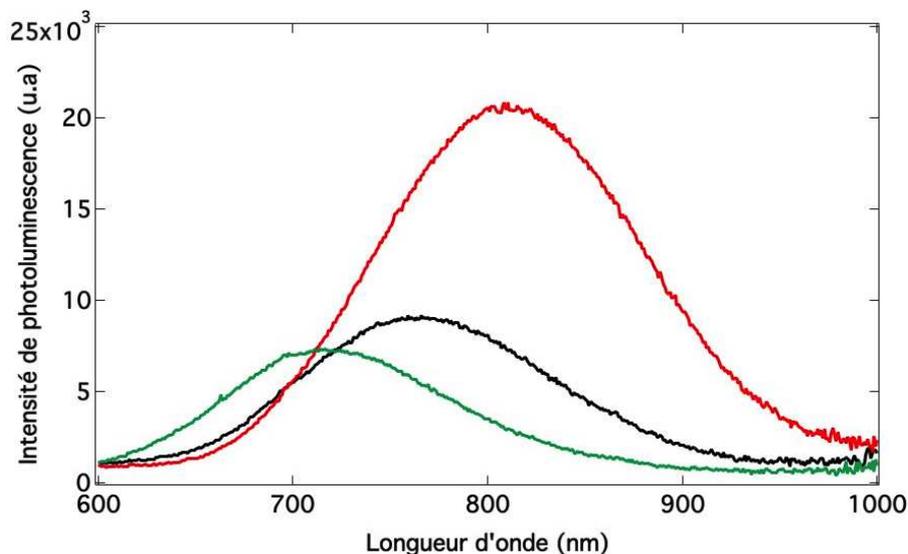
La Figure III-3 schématise les nanocristaux contenus dans la matrice de SiO<sub>2</sub> (haut). En bas est représenté le même schéma vu de côté qui montre que les nanocristaux sont tous positionnés à la même distance de la surface de l'échantillon constituant une monocouche.

Cette approche n'avait cependant jamais été réalisée avant le début de cette thèse. En effet, les méthodes de fabrication de nanocristaux se basaient sur l'élaboration de multicouches SiO/SiO<sub>2</sub>. L'obtention de nanocristaux de silicium se faisait alors dans le volume de l'échantillon et les chercheurs pensaient que les premières couches proches de la surface n'émettaient pas de photoluminescence du fait de la proximité des défauts de surface<sup>104</sup>. Comme la couche de SiO est très proche de la surface elle est très sensible aux paramètres de recuit tels que la température, le flux de gaz ou encore la pression. Une étude de ces paramètres de recuit a donc été effectuée au préalable afin d'obtenir la meilleure photoluminescence des nanocristaux de silicium.

Le recuit de l'échantillon se fait grâce à un four à recuit rapide RTA (Rapid Thermal Annealing) qui permet de faire des recuits de l'ordre de la minute à l'aide de lampes flash. Le recuit se fait sous une atmosphère contrôlée d'azote. Le processus de recuit est une étape importante de la fabrication des nanocristaux de silicium car il détermine la

qualité de ces nanocristaux. Le recuit doit se faire sous une atmosphère sans oxygène afin d'éviter l'oxydation du SiO qui peut empêcher la formation de nanocristaux de silicium. Pour cela la chambre du four est pompée jusqu'à un vide primaire puis remise à pression atmosphérique grâce à un flux d'azote. Ce procédé est répété plusieurs fois afin de ne plus avoir de trace d'oxygène dans la chambre.

Le même protocole de recuit que pour fabriquer des multicouches SiO/SiO<sub>2</sub> a d'abord été utilisé. Celui-ci consiste en un recuit à 1100°C pendant 300s sous un flux de 200 sccm d'azote. Le substrat utilisé est un wafer de SiC. Après quelques essais la reproductibilité s'est avérée très faible. En effet, un échantillon découpé en plusieurs morceaux (c'est à dire que chaque morceau a subi le même processus d'évaporation) recuit avec la même recette ne présentent pas du tout la même photoluminescence comme présenté sur la Figure III-4. La description du banc optique qui a servi à cette caractérisation se trouve en annexe 1.



**Figure III-4: Spectre de photoluminescence d'un échantillon avec une épaisseur de SiO<sub>2</sub> supérieure de 8 nm et découpé en trois morceaux. Les recuits ont tous été effectués dans les mêmes conditions c'est-à-dire à 1100°C pendant 300s.**

Sur la Figure III-4 sont représentés les spectres de photoluminescence d'un échantillon avec une épaisseur supérieure de SiO<sub>2</sub> de 8 nm et qui a été découpé en trois morceaux. Ces trois morceaux ont été recuits dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à 1100°C pendant 300s. Cependant leurs spectres de photoluminescence apparaissent très différents d'un morceau à l'autre. Le chapitre 1 (§ I.1.3.1) montre que la position du pic de photoluminescence correspond à l'énergie de la bande interdite des nanocristaux de silicium, et donc plus l'énergie est élevée plus les nanocristaux sont petits. En se basant sur ces connaissances, il est possible de déduire que la courbe verte correspond à un morceau de l'échantillon avec des nanocristaux de silicium plus petits que le morceau correspondant à la courbe rouge. La courbe noire correspond à des nanocristaux de taille comprise entre ceux de la courbe verte et ceux de la courbe rouge. Ce résultat

montre que la proximité de la couche de SiO à la surface de l'échantillon rend le processus de recuit très délicat. Si le flux d'azote, la température ou la pression varient d'un recuit à l'autre il est possible de ne pas avoir de luminescence de l'échantillon. Cette sensibilité aux paramètres de recuit devient de moins en moins prononcée lorsque la distance nanocristaux-surface augmente. Sur la Figure III-5 sont tracées les intensités de luminescence prises au maximum du pic des différents échantillons en fonction de la distance à la surface. Pour chaque distance, plusieurs échantillons ont été analysés et représentés par les carrés de différentes couleurs. Puis une droite a été tracée (guide pour les yeux) sur l'ensemble de ces points afin de mettre en évidence l'augmentation de luminescence avec l'augmentation de la distance silicium-surface. Cette tendance montre que les nanocristaux de silicium sont très sensibles à leur environnement et que les irrégularités de recuit sont un paramètre critique à la formation de nanocristaux de silicium ayant une bonne photoluminescence.

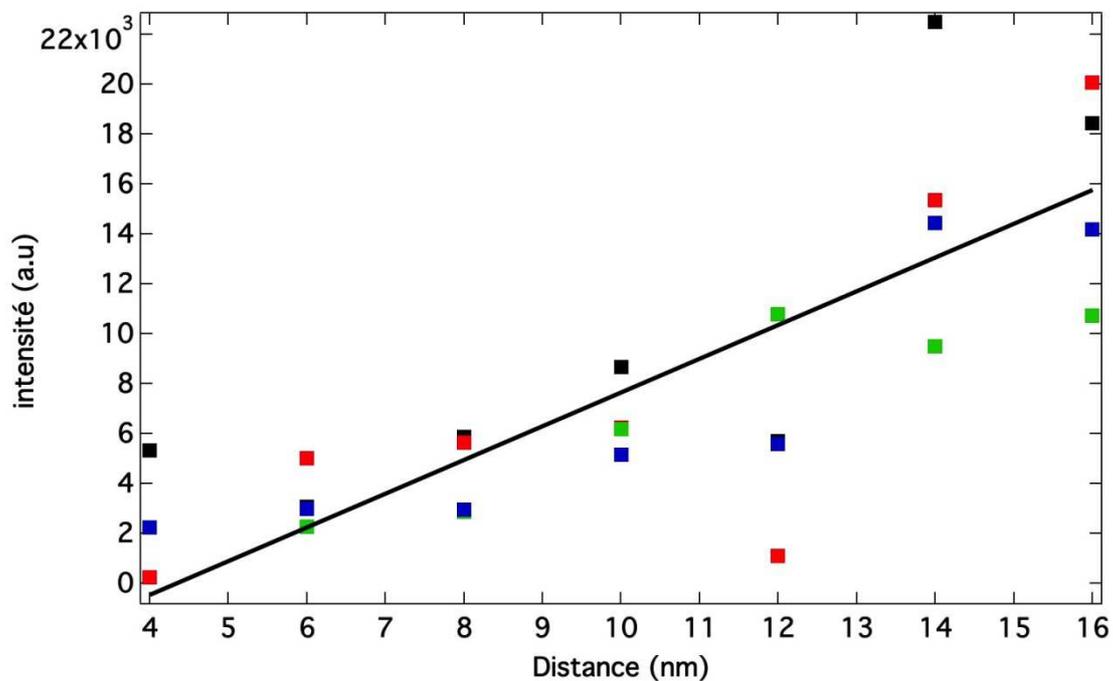


Figure III-5: Intensité de luminescence en fonction de la distance nanocristaux de silicium/surface

Afin d'optimiser les paramètres de recuit, un échantillon test avec une épaisseur de 4 nm de SiO et une épaisseur supérieure de 20 nm de SiO<sub>2</sub> a été élaboré. Après l'évaporation cet échantillon a été découpé en plus de 40 morceaux et ceux-ci ont été recuits en faisant varier les paramètres température et temps. Les résultats ont été regroupés dans le Tableau III-1.

Température Temps	1050°C	1100°C
180s	Les échantillons ne présentent majoritairement pas de photoluminescence	L'intensité de photoluminescence est majoritairement faible et peu reproductible
300s	L'intensité de photoluminescence est exploitable et relativement reproductible	L'intensité de photoluminescence est majoritairement faible et peu reproductible
420s	L'intensité de photoluminescence est majoritairement faible et peu reproductible	Les échantillons ne présentent majoritairement pas de photoluminescence

Tableau III-1 : Dépendance de la reproductibilité des nanocristaux de silicium d'un même échantillon en fonction de la température et du temps de recuit.

Le recuit à 1100°C pendant 420s fournit peu d'échantillons présentant de la photoluminescence. Nous supposons que dans ces conditions les nanocristaux ont le temps de grossir au point d'avoir des tailles dans la direction de la couche de SiO supérieures au rayon de Bohr du silicium (5 nm) et qu'ainsi il n'y a plus de confinement quantique qui permette d'obtenir de la photoluminescence. A l'inverse, lorsque le recuit est à 1050°C pendant 180s, la séparation de phase n'a pas le temps de s'effectuer et il n'y a pas de nanocristaux de silicium susceptibles d'émettre de la photoluminescence. Pour les autres recuits à 1100°C, il semblerait que la température soit trop haute pour avoir une reproductibilité de la photoluminescence. Les longueurs d'onde des pics peuvent aller de 650 nm à 850 nm et les intensités sont majoritairement deux fois moins importantes que dans le cas d'un recuit à 1050°C.

Le compromis le plus adapté est obtenu pour le recuit à 1050°C pendant 300s. En effet avec ces paramètres, les positions des pics de photoluminescence sont comprises entre 760 et 810 nm et les intensités de photoluminescence sont exploitables, comme cela est présenté sur la Figure III-6, où 4 spectres de photoluminescence provenant d'échantillons recuits à 1050°C pendant 300 s et dont l'épaisseur supérieure de SiO<sub>2</sub> est 20 nm sont présentés. Ce protocole a donc été utilisé pour tous les échantillons présentés dans ce travail. Les décalages d'au maximum 50 nm ne sont pas critiques car les largeurs à mi-hauteur des résonances plasmoniques présentées au chapitre 4 sont comprises entre 70 et 100 nm. Le décalage des pics de photoluminescence des nanocristaux de silicium ne sera pas un paramètre critique pour le recouvrement spectral entre les résonances plasmoniques et l'émission des nanocristaux. Quant à l'intensité de photoluminescence qui peut être modifiée d'un facteur 3 d'un échantillon à

l'autre, il ne sera pas non plus critique car les mesures des nanocristaux couplés et non couplés sont faites sur un même échantillon.

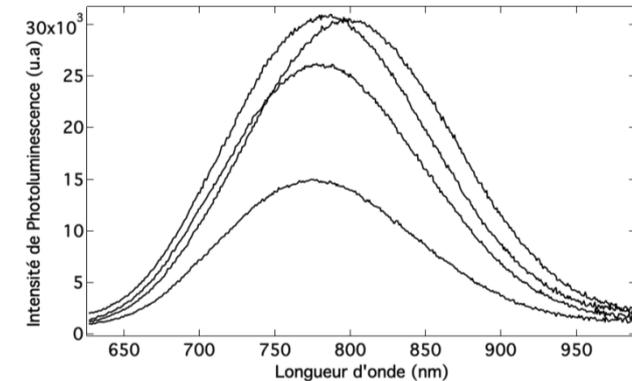


Figure III-6: Spectres de photoluminescence de 4 échantillons avec une couche supérieure de 20 nm de SiO<sub>2</sub>. Tous ces échantillons ont été recuits à 1050°C pendant 300s.

### III.1.1.3 Caractérisation structurale des nanocristaux de silicium

Les nanocristaux de silicium étant de taille nanométrique et contenus dans une matrice de SiO<sub>2</sub>, il n'est pas possible de les observer directement avec un microscope optique ou un microscope électronique à balayage. Pour cela il est nécessaire d'utiliser un microscope électronique à transmission.

La Figure III-7 est une image de microscopie en transmission d'un échantillon fabriqué durant ce travail de thèse (épaisseur supérieure de SiO<sub>2</sub> égale à 10 nm et recuit à 1050°C pendant 300 s). Les points blancs dans l'image correspondent à des nanocristaux de silicium vus en champ sombre.

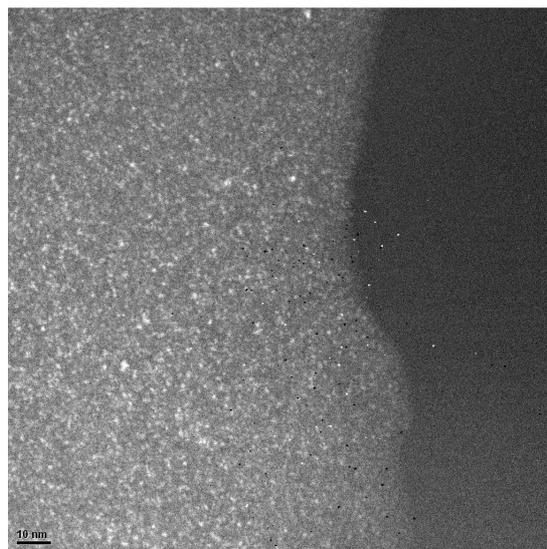


Figure III-7: Image faite par microscopie électronique à transmission d'un échantillon contenant des nanocristaux de silicium.

A l'aide des images obtenues par microscopie électronique à transmission, des informations sur la taille et la densité des nanocristaux ont été extraites. La densité des nanocristaux de silicium est d'environ  $1.10^{12}$  par  $\text{cm}^2$  et la taille est estimée à l'aide de l'histogramme de répartition en taille présenté à la Figure III-8. Comme cela a été montré précédemment, ces paramètres peuvent changer d'un échantillon à l'autre, mais pour ces mesures nous avons utilisé un échantillon avec une position et une intensité de photoluminescence qui correspondait à la moyenne de tous les échantillons fabriqués. Avec une couche de SiO avant recuit d'épaisseur 4 nm, les nanocristaux formés ont une taille moyenne de  $3,2 \pm 0,7$  nm. Ils sont légèrement plus petits que l'épaisseur de la couche de SiO initiale. En revanche leur taille ne dépasse pas 4 nm, ce qui montre que les deux couches de SiO<sub>2</sub> jouent bien leur rôle de barrière dans le processus de croissance des nanocristaux.

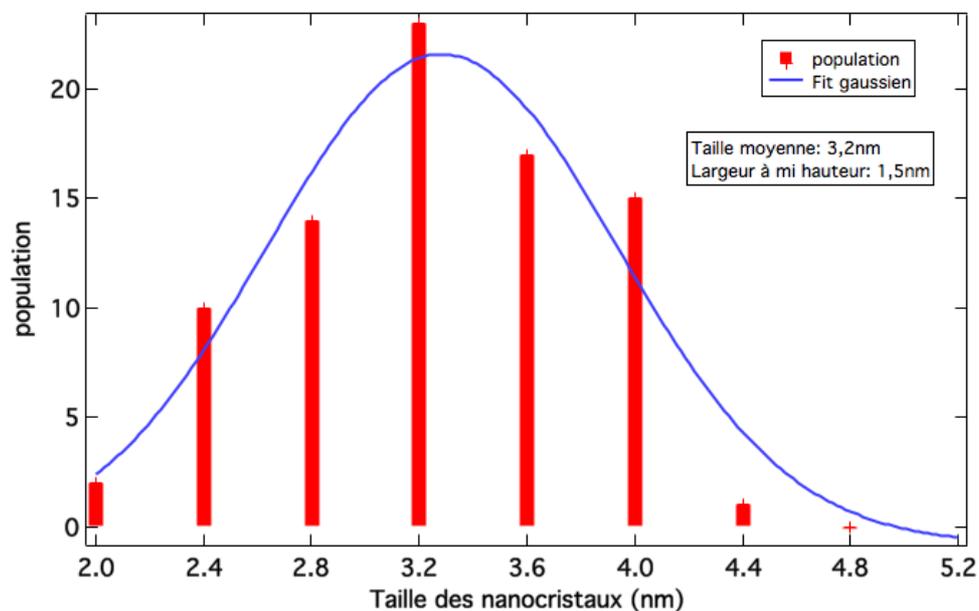
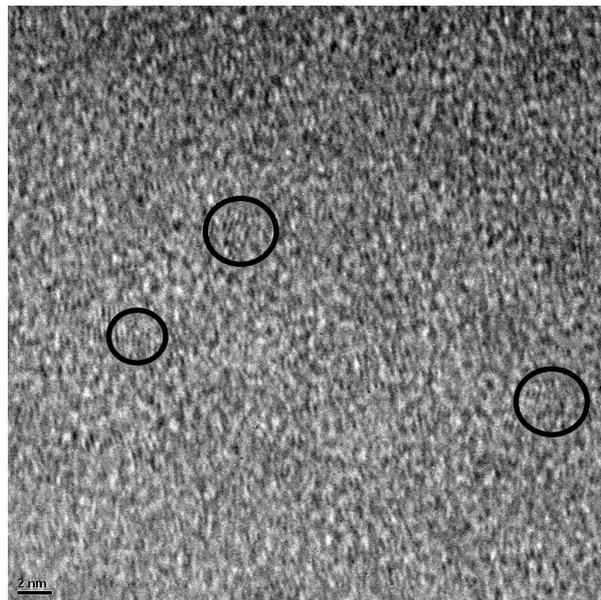


Figure III-8: Histogramme de répartition de taille des nanocristaux de silicium.

Les tailles des nanocristaux de silicium obtenues ici ont été comparées à celles obtenues précédemment dans l'équipe afin de vérifier si la luminescence obtenues par nos échantillons particuliers présentaient une différence par rapport aux multicouches et aux monocouches non proches de la surface précédemment étudiées. Ainsi nos échantillons présentent une photoluminescence comprise entre 750 et 810 nm selon les échantillons, et les tailles sont estimées comprises entre 3 nm et 4 nm. Or un résultat similaire a été obtenu par Jambois *et al.*<sup>105</sup>. Dans cet article, les auteurs ont étudié des multicouches de nanocristaux de silicium dont ils ont fait varier les diamètres des nanocristaux de silicium de 2 nm à 6 nm. Or les nanocristaux de taille 3 nm présentent une photoluminescence centrée à 750 nm et les nanocristaux de taille 4 nm présentent une photoluminescence centrée à 800 nm. Le comportement de nos nanocristaux de silicium à proximité de la surface est donc le même que les multicouches situées dans le volume de l'échantillon. Ceci est aussi confirmé dans les travaux de Naciri *et al.*<sup>99</sup>, où ont

été étudiées des monocouches d'épaisseur allant de 2 à 6 nm et placées à 50 nm de la surface de l'échantillon. Dans ce travail, les nanocristaux de taille 3 nm présentent une photoluminescence centrée à 780 nm et les nanocristaux de taille 4 nm présentent une photoluminescence centrée à 830 nm. Les résultats de Naciri *et al* sont légèrement décalés vers le rouge en comparaison de ceux de Jambois *et al* mais le décalage reste faible comparé à la largeur de la gaussienne des nanocristaux de silicium. Ces deux résultats confirment les tailles de nos nanocristaux de silicium qui sont ainsi compris entre 3 et 4 nm de diamètre.

Pour déterminer si les nanoparticules de silicium sont bien cristallines, la haute résolution du microscope électronique a été utilisée afin de distinguer les plans atomiques du silicium. La Figure III-9 montre une image faite par microscopie électronique en transmission en haute résolution. Les cercles noirs mettent en évidence des plans cristallographiques appartenant aux nanocristaux de silicium orientés correctement sous le faisceau électronique. Cette image montre que le silicium est bien cristallin après le recuit à haute température



**Figure III-9: Image faite par microscopie électronique en transmission en haute résolution. Les plans cristallographiques du silicium sont visibles dans les cercles noirs.**

En résumé la microscopie électronique en transmission a permis d'estimer une taille de nanocristaux de silicium comprise entre 3 et 4 nm et a permis également de confirmer la cristallinité du silicium formé.

Après avoir obtenu des nanocristaux de silicium suffisamment luminescents pour les coupler avec des plasmons de surface localisés, des nanostructures métalliques ont été fabriquées et optimisées afin d'obtenir des plasmons de surface localisés correspondant à l'émission des nanocristaux.

### III.1.2 Fabrication des nanostructures métalliques

Comme cela a été vu au chapitre 2, les plasmons de surface localisés peuvent exister dans des structures métalliques nanométriques. Pour coupler les nanocristaux de silicium à ces plasmons, nous avons utilisé les compétences du LNIO en lithographie électronique afin de fabriquer des nanostructures métalliques avec des résonances plasmoniques contrôlées en longueur d'onde. Cette partie décrit les étapes de fabrication de ces nanostructures métalliques et la caractérisation structurale faite sur ces structures.

#### III.1.2.1 La Lithographie électronique

La lithographie électronique a vu le jour grâce à l'avènement du microscope électronique à balayage. Depuis son invention dans les années soixante, elle est devenue l'un des outils indispensable aux nanotechnologies. Cette technique très utilisée au LNIO consiste en 5 étapes résumées sur la Figure III-10 :

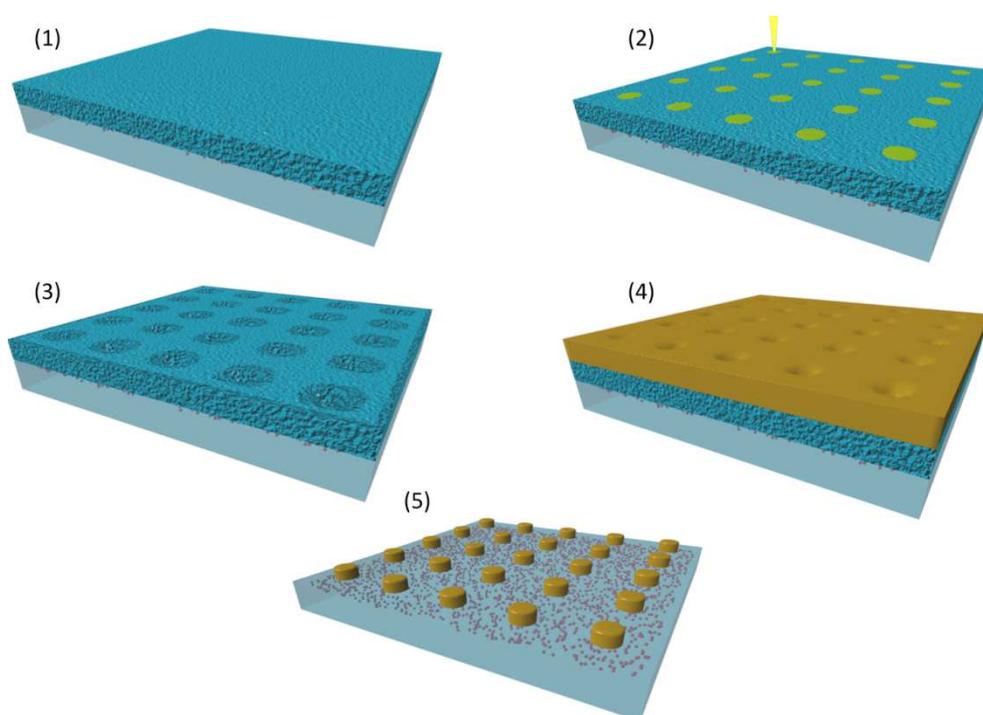


Figure III-10: Les différentes étapes de lithographie électronique

(1) La première étape consiste en un dépôt d'une couche de Polyméthylméthacrylate (PMMA) à la tournette avec une vitesse et une accélération qui permettent d'avoir 160 nm d'épaisseur. On évapore ensuite le solvant contenant le PMMA grâce à une plaque chauffant à 170°C pendant quelques minutes.

(2) La couche de PMMA est ensuite insolée par le faisceau électronique d'un microscope électronique à balayage. Le faisceau est dirigé par un ordinateur qui écrit le dessin prédéfini par l'opérateur.

- (3) Le PMMA est ensuite développé dans du MIBK (Methyl isobutyl Keton). Ainsi les parties insolées par le faisceau sont dissoutes dans le solvant alors que le reste de la couche reste intacte.
- (4) Ensuite une couche de 3 nm de  $\text{TiO}_2$  et une couche de 50 nm du métal voulu sont évaporées sur la surface de l'échantillon. Le  $\text{TiO}_2$  sert de couche d'accroche au métal.
- (5) Enfin l'échantillon est plongé dans l'acétone ainsi tout le PMMA est dissous. Il ne reste que le métal évaporé dans les trous du PMMA.

Cette technique permet de contrôler la position, la taille, la forme et la composition de la nanoparticule métallique voulue. Durant cette étude deux métaux, l'or et l'argent ont été utilisés et deux géométries, des cylindres et des bâtonnets ont été étudiées. Après la fabrication des échantillons, ceux-ci ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

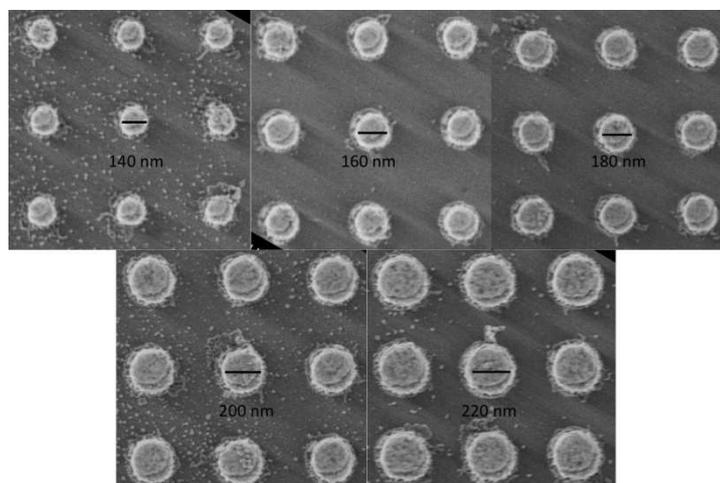


Figure III-11: Images MEB de cylindres d'or lithographiés avec des diamètres différents.

La Figure III-11 montre des cylindres d'or lithographiés dont les diamètres donnés par les barres d'échelle en noir correspondent à la consigne donnée par l'ordinateur. Ceci montre que l'on a un contrôle nanométrique de la position et de la taille des objets fabriqués grâce à la lithographie électronique.

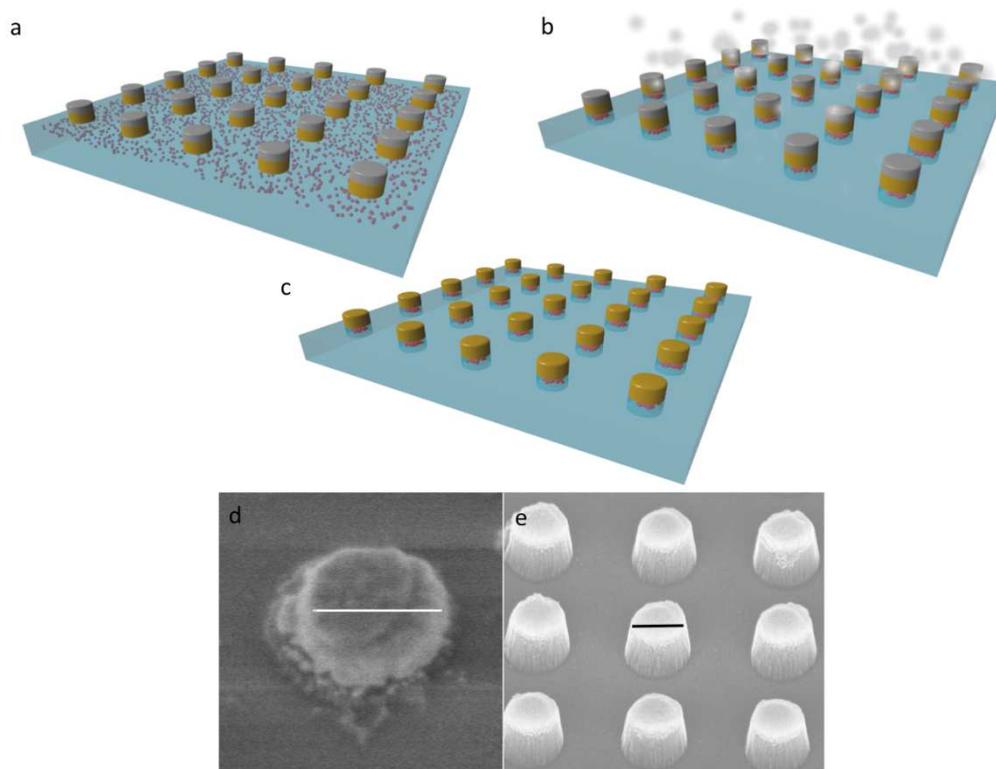
A ce stade de la fabrication de l'échantillon, des nanostructures métalliques situées au dessus d'une monocouche de nanocristaux de silicium sont obtenues. Le problème rencontré ici est que tous les nanocristaux ne se situent pas sous une particule métallique donc ils ne sont pas à une distance contrôlée du plasmon. Pour pallier à ce problème, tous les nanocristaux n'étant pas situés en dessous d'une nanoparticule métallique sont enlevés. Pour cela la gravure ionique est utilisée.

### III.1.2.2 La gravure ionique réactive

La gravure ionique réactive (RIE) est un procédé à la fois physique et chimique qui permet de graver un échantillon grâce à un plasma constitué de différents ions. Dans

cette étude, le matériau à graver est le  $\text{SiO}_2$ . Un mélange de gaz  $\text{SF}_6$  et  $\text{O}_2$ , développé dans notre laboratoire a été utilisé afin d'avoir l'anisotropie d'une gravure physique tout en ayant une bonne vitesse de gravure grâce à l'interaction chimique entre le silicium et les ions fluorures.

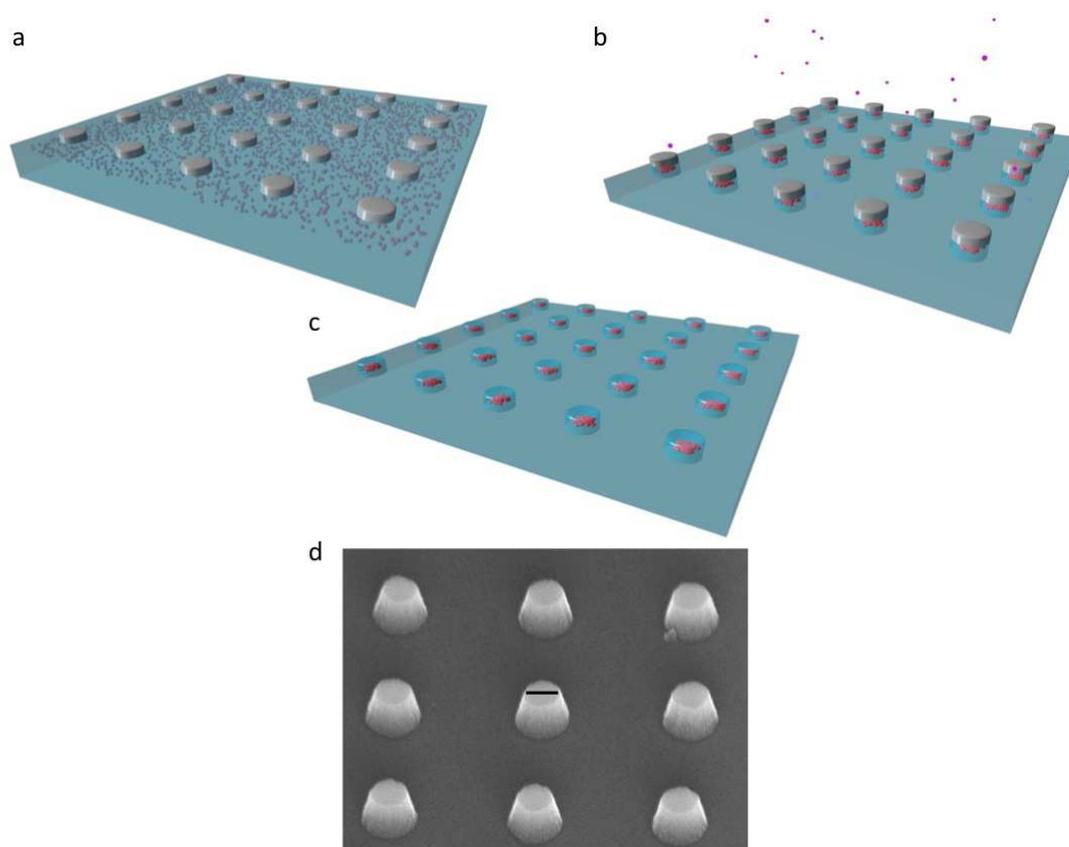
L'échantillon est placé dans la chambre à vide de la RIE qui est pompée à une pression de  $10^{-5}$  torrs. Puis 17 sccm de  $\text{SF}_6$  et 6 sccm de  $\text{O}_2$  sont envoyés dans la chambre avec une pression de 4 mtorrs. Enfin ces gaz sont ionisés grâce à un fort champ électrique avec typiquement une puissance de 80 W. Le plasma ainsi créé va graver la surface en arrachant les molécules de  $\text{SiO}_2$ . Les nanocristaux de silicium contenus dans le  $\text{SiO}_2$  sont gravés et il ne reste que les nanocristaux qui étaient protégés par l'or. Lors d'un premier essai de gravure nous avons constaté que l'or était lui aussi gravé durant cette étape, il a alors été décidé de mettre une couche d'aluminium d'épaisseur 20 nm au dessus de l'or durant l'étape d'évaporation de la lithographie. Ainsi l'aluminium protège l'or durant la gravure. Il suffit ensuite d'éliminer la couche d'aluminium dans une solution de KOH pour avoir l'échantillon terminé.



**Figure III-12: a échantillon protégé par l'aluminium avant gravure. b échantillon pendant la gravure. c échantillon gravé. d Image MEB d'un échantillon avec une gravure de 20 nm de  $\text{SiO}_2$  (barre d'échelle : 180 nm). e Image MEB d'un échantillon avec une gravure de 200 nm de  $\text{SiO}_2$  (barre d'échelle : 180 nm).**

La Figure III-12 a, b, c présente les schémas de la dernière étape de gravure. En a, l'échantillon est schématisé après la lithographie électronique présentant l'or protégé par les cylindres d'aluminium. En b, les ions gravent les zones de  $\text{SiO}_2$  non surmontées de métal et en c, l'échantillon est finalisé après la réduction de l'aluminium dans du KOH.

La Figure III-12d et Figure III-12e montrent des images réalisées en microscopie électronique à balayage. En d est montré un échantillon ayant subi une gravure de 20 nm et en e, un échantillon ayant subi une gravure de 200 nm. Ces images montrent que la gravure ne touche que les zones sans or permettant ainsi d'avoir seulement des nanocristaux de silicium sous l'or. Par conséquent, lorsque la photoluminescence des nanocristaux couplés aux plasmons est étudiée, il n'y a pas la contribution des nanocristaux non couplés situés entre les nanoparticules.



**Figure III-13:** a) échantillon de référence avec une lithographie d'aluminium avant gravure. b) échantillon pendant la gravure. c) échantillon de référence gravé. d) Image MEB d'un échantillon de référence avec une gravure de 200 nm de SiO<sub>2</sub> (barre d'échelle : 160 nm).

Afin de pouvoir comparer les photoluminescences des nanocristaux de silicium couplés à des nanoparticules métalliques ou non couplés, sur les mêmes échantillons des zones dites de référence ont été fabriquées. Ces zones possèdent le même nombre de nanocristaux contenus dans des plots de SiO<sub>2</sub>, mais ne sont pas surmontées de nanoparticules métalliques. La méthode de fabrication de ces zones de référence est schématisée sur la Figure III-13. Pour fabriquer ces zones il suffit de n'évaporer que 20 nm d'aluminium lors de la lithographie électronique (Figure III-13a). Puis la même gravure qu'avec les plots métalliques est effectuée (Figure III-13b). L'aluminium est ensuite enlevé avec du KOH (Figure III-13c). La Figure III-13d montre une image MEB d'une zone de référence gravé à 200 nm. Des piliers de SiO<sub>2</sub> contenant des nanocristaux de silicium mais non surmonté d'une particule métallique sont visibles. Il est alors

possible de comparer la photoluminescence des nanocristaux couplés et non couplés dans les mêmes conditions.

Cette technique de fabrication permet d'obtenir un réseau de piliers ayant une surface d'environ  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . Afin de caractériser optiquement ces échantillons, il a été nécessaire de monter un banc optique résolu spatialement et un autre banc résolu temporellement.

## III.2 Développements expérimentaux pour la caractérisation optique

### III.2.1 Spectroscopie d'extinction et de photoluminescence

Afin de caractériser optiquement la résonance plasmonique des nanoparticules métalliques et la photoluminescence des nanocristaux de silicium, il a été nécessaire de construire un banc optique adapté à la faible réponse optique des nanocristaux de silicium gravés et à la petite taille des réseaux de nanoparticules métalliques. Pour cela, à l'aide d'un microscope inversé, de différentes lampes excitatrices, de différents éléments optiques et d'un spectromètre, un banc optique a été réalisé. Celui-ci est capable de détecter le très faible signal provenant des nanocristaux gravés et de localiser spatialement la zone collectée par le spectromètre avec une résolution de l'ordre du micron. Dans cette partie, le montage optique qui a permis d'obtenir tous nos résultats optiques sur le couplage est décrit.

#### III.2.1.1 Spectroscopie d'extinction

Pour connaître la longueur d'onde des résonances plasmoniques des nanoparticules métalliques, il est nécessaire de pouvoir effectuer des mesures d'extinction. Ces mesures consistent à envoyer une lumière blanche sur l'échantillon et de collecter la lumière transmise afin de détecter les longueurs d'onde qui auront été absorbées ou diffusées par les nanoparticules métalliques. Les longueurs d'onde auxquelles résonnent les plasmons de surface localisés sont alors obtenues.

La lampe utilisée dans ce banc est une lampe halogène *Phillips* présentant un spectre allant de 400 nm à 1100 nm montée sur un microscope inversé *Olympus IX71*. La collection du spectre transmis se fait sur la sortie latérale 100% du microscope. Comme les réseaux de nanoparticules font 100  $\mu\text{m}$  par 100  $\mu\text{m}$ , il a été nécessaire de monter un système imageur afin de savoir où le spectre est collecté sur l'échantillon. Pour cela une lentille imageuse de focale 50 mm a été placée en sortie de microscope. Une lamelle de verre est placée à la focale de cette lentille afin de séparer l'image en deux. 5% de l'image est envoyée sur une caméra *Qimaging* placée à 100 mm de la lentille et 95% de l'image est envoyée sur une fibre optique placée elle aussi à 100 mm de la lentille. Cette fibre optique de cœur 50  $\mu\text{m}$  joue le rôle d'un trou confocal et va permettre d'envoyer le signal sur un spectromètre *Acton* (Princeton Instruments) possédant un réseau de 150 traits/mm blasé à 800nm et une caméra *Pixis excelon 100*. La caméra *Qimaging* permet d'imager l'échantillon et la fibre sert à collecter le spectre. La partie collectée correspond à une zone de diamètre 3  $\mu\text{m}$  sur une image totale de diamètre 100  $\mu\text{m}$  avec un objectif à eau d'ouverture numérique 1,2. Il est donc important de pouvoir voir où la fibre collecte. Pour cela un laser est injecté dans la fibre afin de repérer sur la caméra la zone de collection. Lorsque la zone est repérée la fibre est ensuite connectée au spectromètre et

il ne reste plus qu'à faire les mesures. Un schéma du banc optique est donné Figure III-14.

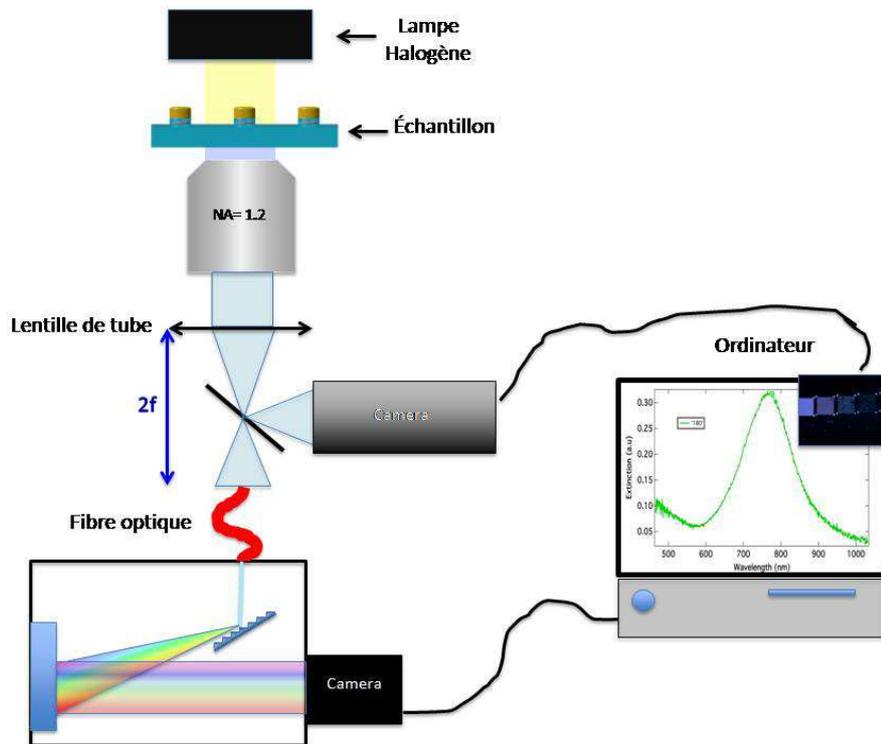


Figure III-14: Schéma du banc optique pour l'extinction.

Sur cette figure la lampe halogène (carré noir en haut du schéma) envoie une lumière avec un spectre étendu sur l'échantillon. L'objectif collecte la lumière transmise à travers l'échantillon et le signal est ensuite séparé en deux après la lentille de tube. 5% du signal va sur la caméra afin d'imager la zone collectée et 95% va vers le spectromètre qui analyse l'extinction de l'échantillon.

Pour faire de l'extinction sur un échantillon, il suffit de faire un spectre de référence à côté du réseau de nanoparticules métalliques en déplaçant l'échantillon afin que la zone collectée par la fibre soit hors du réseau. Puis un second spectre est enregistré en plaçant la zone de collection dans le réseau de particules. Les deux spectres sont ensuite traités comme suit :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{III-2})$$

avec A le spectre d'extinction, I le spectre sur le réseau et  $I_0$  le spectre de référence. La Figure III-15 donne l'exemple d'un spectre d'extinction d'un réseau de plot d'or de différents diamètres.

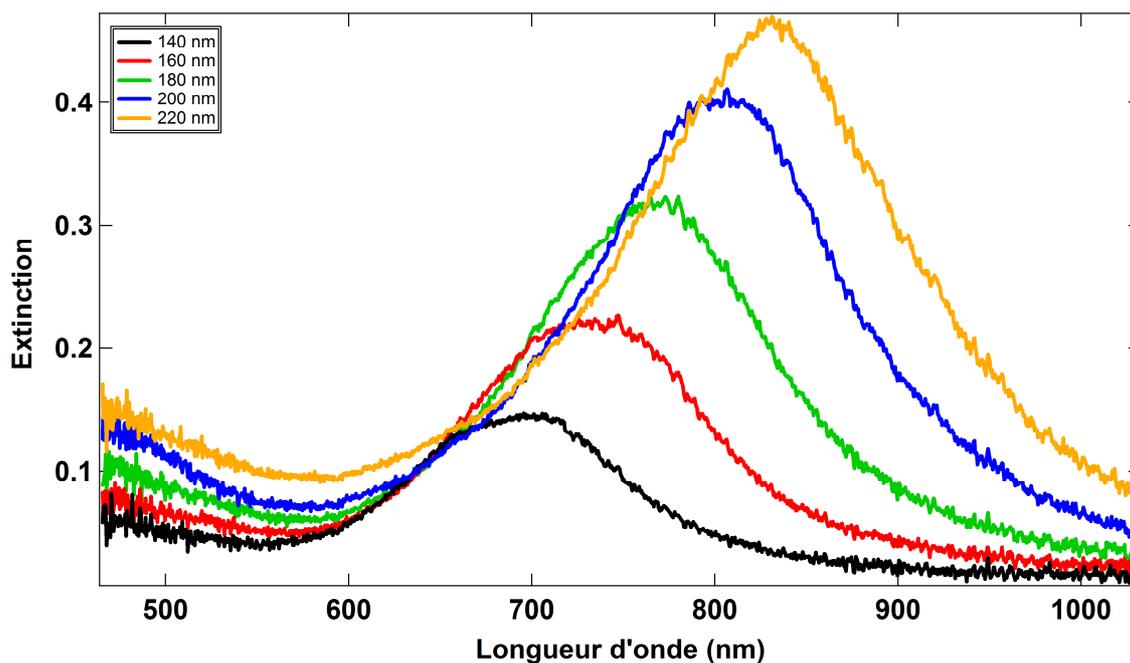


Figure III-15: Spectres d'extinction de différents réseaux de plots d'or.

Sur la Figure III-15 sont représentés les spectres d'extinction de cinq plots d'or de diamètres 140 (ligne rouge), 160 (ligne noire), 180 (ligne verte), 200 (ligne bleue) et 220 nm (ligne orange). Plus le diamètre des particules augmente plus la résonance se décale vers le rouge (cf. II.1.2.2)

Ainsi, il est possible de caractériser les résonances plasmoniques des échantillons lithographiés. Examinons maintenant les méthodes de caractérisation de la luminescence des nanocristaux de silicium.

### III.2.1.2 Spectroscopie de photoluminescence

Le banc optique pour la photoluminescence est le même que pour l'extinction seulement des composants optiques nécessaires à la photoluminescence ont été ajoutés tels qu'une lampe excitatrice à vapeur de mercure *X-cite exacte*, filtrée avec un filtre passe bande centré à 400 nm et de largeur 40 nm ainsi qu'un cube de fluorescence composé de différents filtres. Dans ce cube, il y a un miroir dichroïque qui réfléchit les longueurs d'onde en-dessous de 510 nm et transmet au-dessus et un filtre d'émission à 510 nm qui permet de filtrer des réflexions parasites de la lampe sur l'échantillon. Le tout est monté en épifluorescence afin d'avoir le moins de signal parasite dû à la lampe. La Figure III-16 montre un schéma du banc de photoluminescence. Contrairement à la spectroscopie d'extinction, la lampe excitatrice passe par l'objectif avant d'atteindre l'échantillon (carré bleu à droite de la Figure III-16), pour cela le miroir dichroïque réfléchit les longueurs d'onde inférieures à 510 nm vers l'échantillon puis la photoluminescence de l'échantillon est collectée par le même objectif et transmise à travers la lame dichroïque qui laisse passer seulement les longueurs d'onde au-dessus

de 510 nm. Ensuite, nous retrouvons la même configuration que le banc d'extinction précédent où 5% du signal est envoyé sur la caméra et 95% sur le spectromètre.

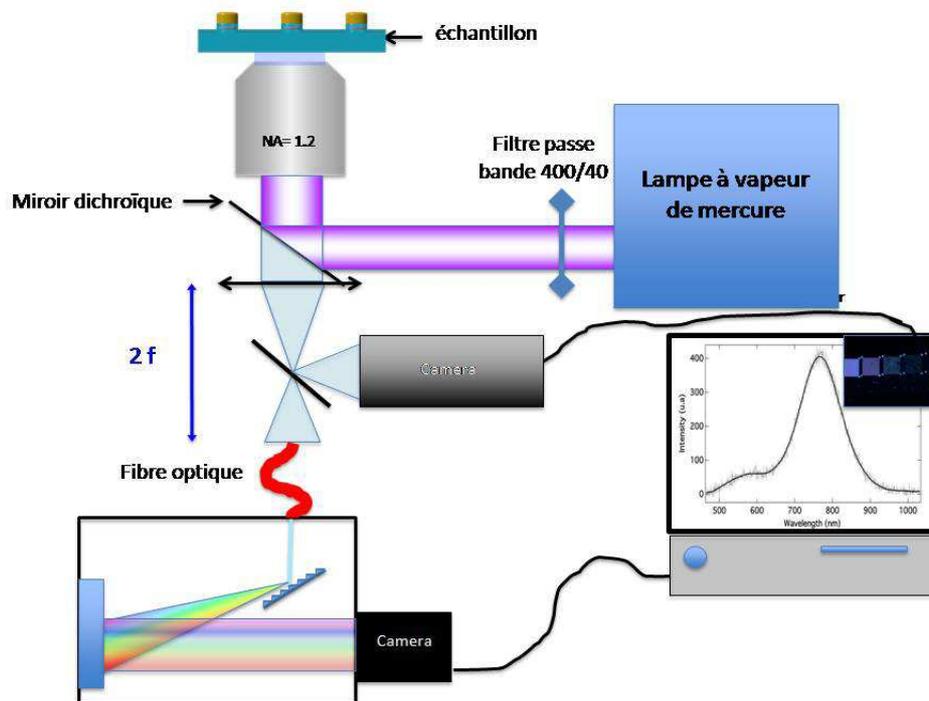


Figure III-16: Schéma du banc optique pour la photoluminescence.

La principale difficulté à surmonter dans ce banc est le faible signal délivré par l'échantillon. En effet, avant de graver l'échantillon, le signal collecté est assez intense mais après la gravure il est diminué d'un facteur 100 (Figure III-17).

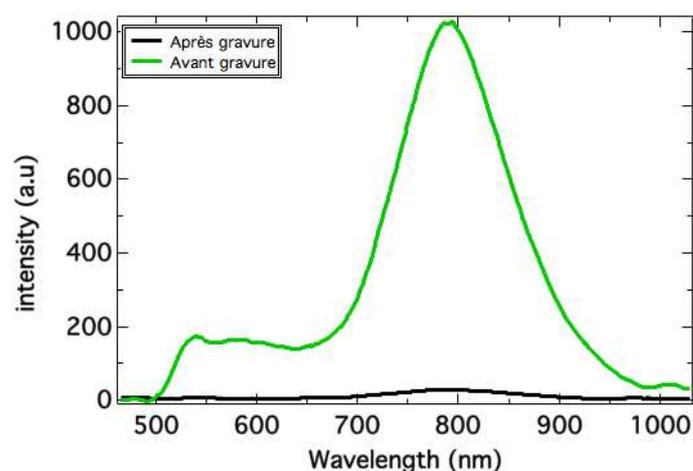


Figure III-17: Spectre de photoluminescence avant et après gravure.

Sur cette figure, la ligne verte montre le signal de photoluminescence de la monocouche de nanocristaux de silicium sans lithographie et gravure. Et la ligne noire

montre le signal de photoluminescence des nanocristaux de silicium après gravure mais non surmontés de métal. Nous voyons que la réduction du nombre de nanocristaux réduit fortement la luminescence, ce qui pose le problème de l'intensité du signal collecté.

Il a donc fallu optimiser au maximum le banc optique afin de collecter un maximum de signal. Tout d'abord, une excitation sous forme de lampe a été employée plutôt qu'un laser afin d'exciter avec une large bande spectrale. Ensuite, un objectif  $\times 60$  à immersion à eau d'ouverture numérique 1,2 a été utilisé afin de collecter la luminescence sous un maximum d'angles. Enfin, le spectromètre est optimisé pour avoir la meilleure réponse dans la gamme des nanocristaux de silicium, c'est-à-dire autour de 800 nm. En effet, le réseau 150 traits/mm est blasé à 800 nm et le rendement quantique de la caméra *Pixis* est à plus de 90% autour de 800 nm. Ainsi en faisant une acquisition de 20 secondes il est possible d'obtenir un bon rapport signal sur bruit.

Finalement, sur un seul banc optique, il est possible de caractériser les résonances plasmoniques, la photoluminescence des nanocristaux et le couplage entre les deux. Cependant, ce banc est résolu spatialement mais il ne permet des mesures qu'en régime stationnaire. Pour mesurer la photoluminescence en fonction du temps, il a aussi fallu monter un banc optique résolu temporellement.

### III.2.2 Spectroscopie de photoluminescence résolue en temps

Pour comprendre les mécanismes de luminescence dans leur ensemble il est nécessaire d'avoir des informations sur la luminescence au cours du temps. Or le banc optique décrit précédemment ne possède pas les composants permettant cette mesure. C'est pour cela qu'un second banc dédié à la résolution temporelle a été développé. Ce banc doit être équipé d'une source pulsée, d'un système de localisation spatiale et d'un détecteur rapide. Ici la source est un laser *Cube*(Cohérent) de longueur d'onde 405 nm et modulé par un générateur basse fréquence. Le système de localisation spatiale est composé d'un support d'échantillon, d'un objectif à air  $\times 50$  d'ouverture numérique 0,90 (Olympus) et d'une petite caméra (Thorlabs) servant à l'imagerie. La détection est composée d'un tube photomultiplicateur (PMT) (Hamamatsu) relié à un compteur *SR 400* (National Instrument). Le *SR 400* est relié à la fois au laser et au détecteur, en effet le laser donne la consigne de départ du comptage des photons détectés par le PMT. La Figure III-18 schématise le montage du banc optique.

La Figure III-18 représente le système de localisation spatiale qui est identique au banc optique précédent à l'exception qu'il n'est pas soutenu par un bâti de microscope. Le faisceau laser est étendu à l'aide de deux lentilles et entre de manière collimatée dans l'objectif afin d'exciter avec une fréquence de 1 kHz. Le signal émis par l'échantillon est collecté par l'objectif et passe ensuite par un miroir dichroïque centré à 405 nm dans le but de supprimer le signal laser. Ensuite, comme précédemment, une lamelle de verre sépare le signal en deux composantes, une de 5% vers la caméra qui sert à imager

l'échantillon et une de 95% qui est encore filtrée afin de ne collecter que la gaussienne de photoluminescence des nanocristaux de silicium.

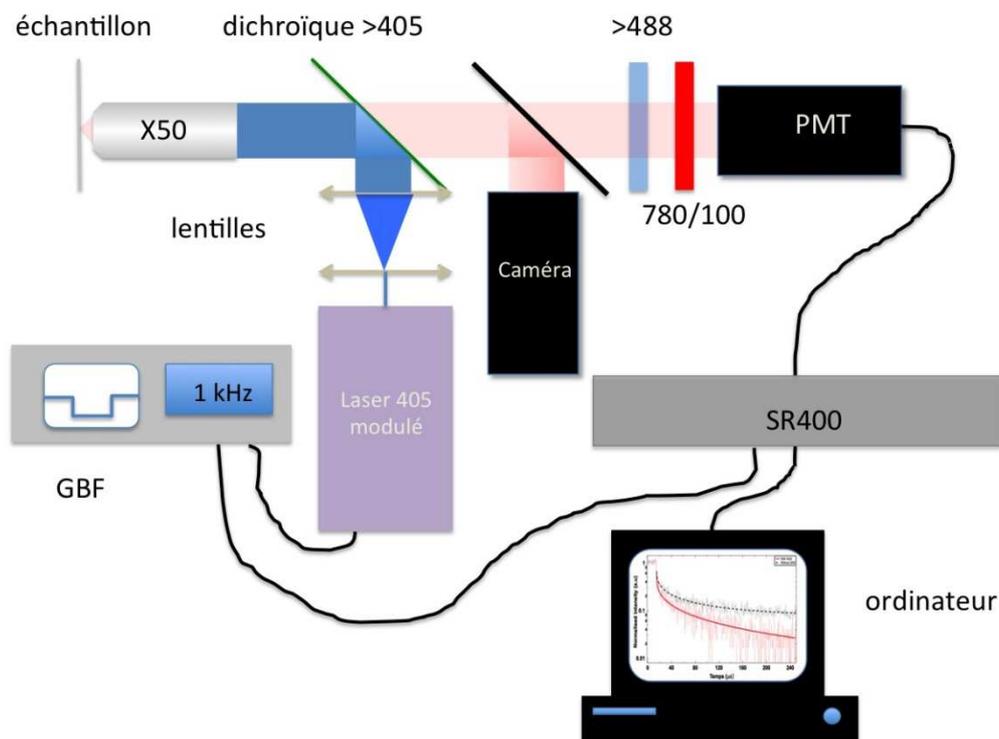


Figure III-18: Schéma du banc optique résolu en temps.

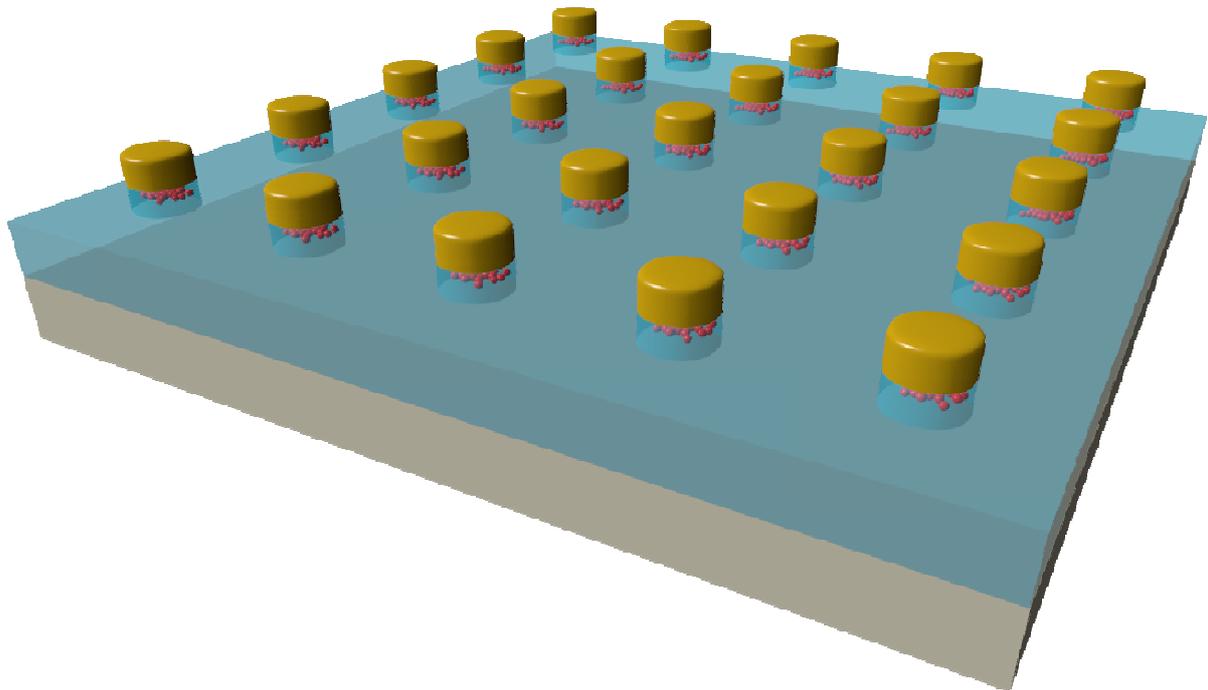
Le signal entre ensuite dans le PMT puis est transmis au compteur qui enregistre la courbe de la photoluminescence en fonction du temps. Le système de comptage du *SR 400* fonctionne grâce à des portes électroniques dont la résolution temporelle est de 5 ns ce qui est largement inférieur au temps de vie attendu des nanocristaux de silicium. Pour compter les photons, le *SR 400* commence à la consigne du GBF et compte le nombre de photons qui arrivent entre  $t=0$  ns et  $t= 50$  ns puis il décale la porte et compte le nombre de photons entre  $t=50$ ns et  $t=100$  ns puis il répète le processus jusqu'à  $t= 500$   $\mu$ s. Ceci donne donc une courbe de décroissance de la luminescence en fonction du temps avec une résolution de 50 ns. Afin d'extraire un signal du bruit il est nécessaire d'accumuler les mesures, ce qui prend énormément de temps dû au faible signal de photoluminescence. Une courbe de temps de vie typique prend environ 20 minutes pour être enregistrée.

En résumé, ce chapitre a décrit la méthode de fabrication des échantillons étudiés ainsi que les différents bancs optiques qu'il a fallu construire afin de caractériser ces échantillons. Nous avons désormais toutes les clés pour étudier le couplage entre les nanocristaux de silicium et les plasmons de surface localisés.



# Chapitre 4

## Couplage entre nanocristaux de silicium et nanocylindre d'or



<b>IV</b>	<b>COUPLAGE ENTRE NANOCRISTAUX DE SILICIUM ET NANOCYLINDRE D'OR.....</b>	<b>89</b>
IV.1	EXALTATION ET INHIBITION DE PHOTOLUMINESCENCE .....	89
IV.1.1	<i>Influence de la distance silicium-or.....</i>	89
IV.1.1.1	Recouvrement spectral pour obtenir du couplage à l'émission.....	89
IV.1.1.2	Influence de la distance.....	91
IV.1.2	<i>Influence de la résonance plasmonique.....</i>	93
IV.1.2.1	Exaltation de luminescence par la résonance plasmonique dipolaire.....	93
IV.1.2.2	Exaltation de luminescence par une résonance plasmonique sombre.....	95
IV.2	REDIRECTION DE LUMINESCENCE .....	99
IV.2.1	<i>Imagerie en plan de Fourier.....</i>	99
IV.2.1.1	Présentation du dispositif de mesure .....	99
IV.2.1.2	Diagramme de rayonnement des nanocristaux de silicium seuls.....	99
IV.2.2	<i>Redirection de luminescence.....</i>	102
IV.2.2.1	Diagramme de rayonnement des nanocristaux de silicium couplés aux à un cylindre.....	102
IV.2.2.2	Diagramme de rayonnement des nanocristaux couplés à un réseau de cylindres.....	103
IV.2.3	<i>Facteur d'exaltation induit par la redirection de PL.....</i>	105
IV.2.3.1	Pourcentage de photoluminescence collectée sans les cylindres d'or.....	105
IV.2.3.2	Pourcentage de photoluminescence collectée avec les cylindres d'or.....	107
IV.3	MODIFICATION DU RENDEMENT QUANTIQUE DE LUMINESCENCE.....	108
IV.3.1	<i>Modèle à trois niveaux.....</i>	108
IV.3.1.1	En régime stationnaire.....	108
IV.3.1.2	En régime impulsionnel.....	111
IV.3.2	<i>Mesure expérimentale du rendement quantique de luminescence.....</i>	112
IV.3.2.1	Mesure de l'intensité de PL en fonction de la puissance excitatrice .....	112
IV.3.2.2	Mesure de la photoluminescence résolue en temps.....	115

## **IV Couplage entre nanocristaux de silicium et nanocylindre d'or**

### **IV.1 Exaltation et inhibition de photoluminescence**

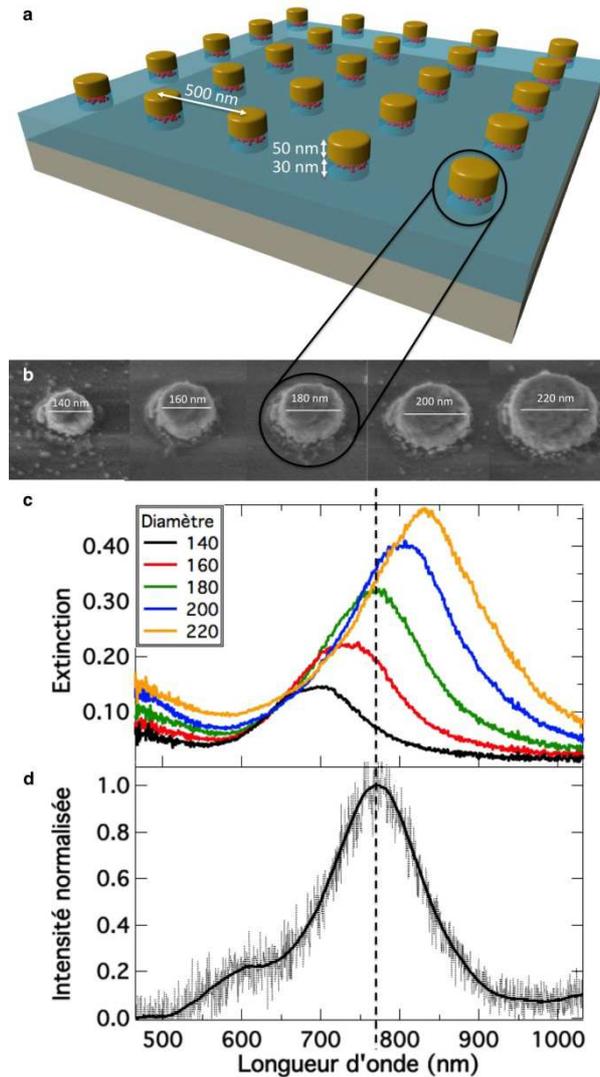
**L**e chapitre 1 a montré que le silicium, à des dimensions nanométriques, se comporte comme un émetteur possédant une bande d'absorption très large dans les longueurs d'onde ultraviolettes et une bande d'émission assez large dans le visible/proche infra-rouge (100 nm de largeur à mi-hauteur). Son rendement quantique reste faible comparé à certaines molécules ou boîtes quantiques. D'autre part, le chapitre 2 a montré que l'utilisation de résonances plasmoniques correspondantes à la bande d'absorption ou d'émission d'un émetteur peut permettre d'améliorer ce rendement quantique avec une efficacité dépendante de l'émetteur et de la nanoparticule métallique. Dans ce chapitre, ces deux objets sont combinés afin d'étudier l'effet d'un nanocylindre métallique sur ces émetteurs particuliers que sont les nanocristaux de silicium. Ce chapitre commence par l'étude de l'influence de la distance entre les nanocylindres d'or et les nanocristaux de silicium sur leur photoluminescence. Puis, l'influence des résonances plasmoniques sur l'intensité et la directivité de cette luminescence est analysée. Enfin, l'efficacité des résonances plasmoniques pour l'amélioration du rendement quantique des nanocristaux de silicium est étudiée.

#### **IV.1.1 Influence de la distance silicium-or**

Dans cette partie, le système est constitué de nanocristaux de silicium surmontés de nanocylindres d'or de différents diamètres. Nous allons étudier l'influence des nanocylindres d'or sur la photoluminescence des nanocristaux de silicium à l'aide des bancs optiques décrits dans le chapitre 3 (§ III.2.1.2). L'idée étant de comprendre l'influence du couplage sur l'émission des nanocristaux de silicium, il est indispensable d'optimiser les diamètres des cylindres d'or de façon à obtenir des résonances plasmoniques dans le proche infrarouge à la longueur d'onde d'émission des nanocristaux de silicium.

##### **IV.1.1.1 Recouvrement spectral pour obtenir du couplage à l'émission**

La Figure IV-1a représente schématiquement la structure étudiée. Il s'agit de nanocristaux de silicium de 4 nm de diamètre (sphères rouges) et situés à une distance contrôlée des nanocylindres d'or (cylindres dorés). La distance entre les nanocristaux de silicium et les nanocylindres d'or a été variée de 4 à 20 nm par pas de 2 nm. Les diamètres des cylindres d'or ont été variés de 140 à 220 nm par pas de 20 nm.



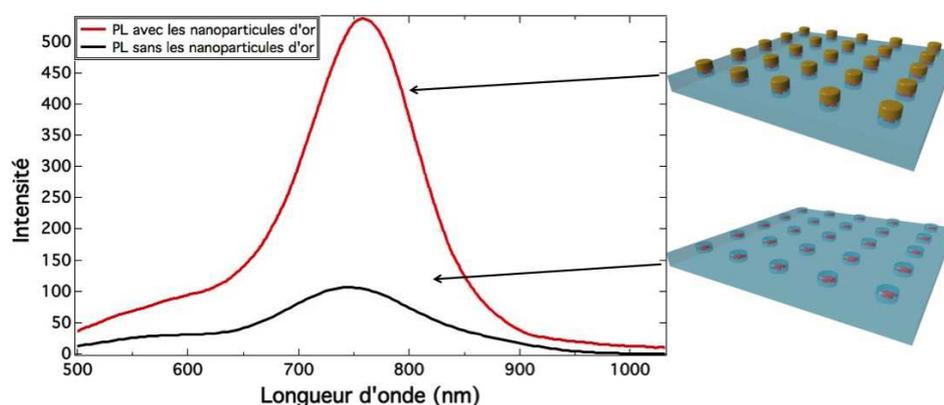
**Figure IV-1: a : Schéma de la structure étudiée. b : Images obtenues par microscopie électronique à balayage permettant de caractériser le diamètre des cylindres d'or. c : Spectres d'extinction des différents cylindres correspondants aux images MEB. d : Spectre d'émission de nanocristaux de silicium seuls situés à une distance de 8 nm de la surface (courbe lissée par un lissage Savitzky-Golay).**

La Figure IV-1b présente des images obtenues par microscopie électronique à balayage de nanocylindres d'or de différents diamètres. Les diamètres correspondent à la consigne donnée lors de la lithographie électronique. La Figure IV-1c montre les spectres d'extinction correspondant aux différents cylindres de la Figure IV-1b. L'intensité et la longueur d'onde des résonances plasmoniques augmentent linéairement avec le diamètre des cylindres. La Figure IV-1d présente le spectre d'émission des nanocristaux de silicium sans nanocylindre métallique. Ce spectre présente un maximum autour de 770 nm qui correspond à la longueur d'onde d'émission des nanocristaux de silicium (voir chapitre 1 §1.2) et une bande d'émission à 600 nm souvent attribuée aux défauts luminescents de l'interface entre les nanocristaux et leur matrice environnante<sup>43</sup>. La courbe en pointillés sur la Figure IV-1d correspond aux spectres bruts alors que la courbe continue correspond à un lissage de type Savitzky-

Golay de 101 points). Par la suite, tous les spectres de photoluminescence seront lissés de cette manière pour davantage de clarté. La Figure IV-1 révèle que le choix de cette gamme de diamètres de cylindre permet d'avoir un bon recouvrement spectral entre l'émission du silicium et l'extinction des nanocylindres. Le meilleur recouvrement est pour un diamètre de 180 nm.

#### IV.1.1.2 Influence de la distance

Des mesures de photoluminescence sur les nanocristaux de silicium couplés aux nanocylindres d'or ont été effectuées à l'aide du banc optique décrit au chapitre 3 (cf. §III.2.1.2). Tous les spectres de cette partie ont été réalisés avec la lampe UV *X-cite exacte* filtrée avec un filtre passe-bande centré à 400 nm et ayant une largeur de bande de 40 nm. La puissance à l'entrée de l'objectif est de 5 mW. La zone excitée par la lampe en surface de l'échantillon correspond à un disque de 150  $\mu\text{m}$  de rayon et la zone collectée par la fibre correspond à un disque de 3  $\mu\text{m}$  de rayon. La photoluminescence a été collectée en l'absence et en présence de nanocylindres (cf. §III.1.2.2). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-2, pour laquelle les nanocristaux de silicium sont localisés à 8 nm de l'interface silice/air.

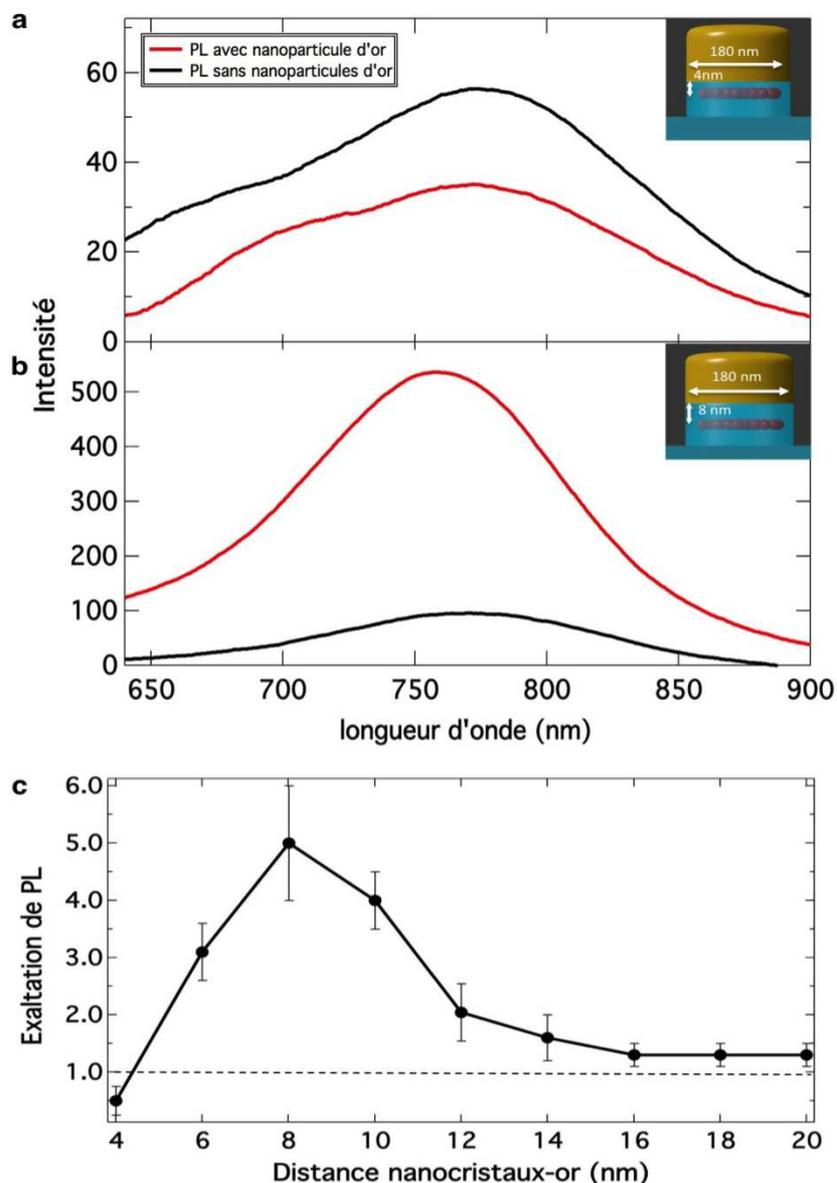


**Figure IV-2: Gauche : Spectre de photoluminescence de nanocristaux de silicium avec les nanocylindres d'or (rouge) et sans nanocylindre d'or (noir). Droite : Schéma de l'échantillon correspondant à des nanocristaux couplés aux nanocylindres d'or (haut) et non couplés à des nanocylindres d'or (bas)**

La photoluminescence des nanocristaux couplés aux cylindres d'or (courbe rouge) est, au maximum de la gaussienne, cinq fois plus importante que pour les nanocristaux seuls (courbe noire). Or la structure en forme de piliers permet l'excitation du même nombre de nanocristaux de silicium dans les deux cas. Il existe donc bien un effet d'exaltation de luminescence lié à la présence des nanocylindres d'or. Ce résultat confirme ceux déjà décrits dans le cas d'autres types d'émetteurs comme présentés au chapitre 2 (cf. §II.2). Il y a donc la présence d'un couplage entre la résonance plasmonique des nanocylindres d'or et l'émission des nanocristaux de silicium.

La distance entre les nanocristaux de silicium et les nanocylindres d'or a ensuite été modifiée, le diamètre des nanocylindres d'or étant maintenu constant et égal à 180 nm

(ce qui correspond au meilleur recouvrement spectral). Les résultats obtenus sont résumés sur la Figure IV-3.



**Figure IV-3: a :** Spectre de photoluminescence des nanocristaux de silicium situés à 4 nm de distance d'un nanocylindre d'or. Encart : schéma de la structure présentant les nanocristaux de silicium à 4 nm du nanocylindre d'or **b :** Spectre de photoluminescence des nanocristaux de silicium situés à 8 nm de distance d'un nanocylindre d'or. Encart : schéma de la structure présentant les nanocristaux de silicium à 8 nm du nanocylindre d'or **c :** Exaltation de photoluminescence des nanocristaux de silicium en fonction de la distance entre l'or et le silicium.

La Figure IV-3a montre le spectre de photoluminescence de nanocristaux de silicium situés à 4 nm de la surface (comme schématisé en encart de cette figure). A cette distance, la luminescence des nanocristaux seuls (courbe noire) est supérieure à la luminescence des nanocristaux couplés aux nanocylindres d'or (courbe rouge). Ce résultat montre qu'il y a une inhibition de la photoluminescence pour des faibles distances. Lorsque les nanocristaux se trouvent à une distance de 8 nm de la surface

(insert de la Figure IV-3b) la luminescence des nanocristaux couplés à l'or (courbe rouge) est exaltée d'un facteur 5 par rapport à la luminescence des nanocristaux seuls (courbe noire). Le facteur d'exaltation est ici obtenu en divisant le spectre de photoluminescence avec cylindre d'or par le spectre de photoluminescence sans cylindre d'or.

Ces mesures ont été effectuées pour des distances allant de 4 à 20 nm et la Figure IV-3c donne la courbe correspondant aux facteurs d'exaltation de luminescence en fonction de la distance. Après le phénomène d'inhibition observé pour 4 nm de distance, un phénomène d'exaltation de photoluminescence est observé dont le maximum est atteint pour 8 nm de distance. Au-delà de cette distance le facteur d'exaltation de luminescence décroît avec l'augmentation de la distance jusqu'à un minimum de 1,3. Ces résultats sont proches de ceux obtenus par Biteen *et al*<sup>17</sup> à l'exception de l'inhibition de luminescence qui n'a pas été observée par ces auteurs. Nous interprétons ceci par le fait que dans notre cas tous les nanocristaux de silicium sont couplés aux nanocylindres d'or dans ces échantillons de type «nanopiliers» (cf. chapitre 3 § 1.2.2). Dans la structure de Biteen *et al*, la contribution des nanocristaux non couplés peut empêcher l'observation de l'inhibition de luminescence aux faibles distances émetteur/plasmon. Ainsi, certains phénomènes physiques de couplage entre les nanocristaux de silicium et les nanocylindres d'or sont mis en évidence grâce à ces «nanopiliers» où tous les paramètres géométriques sont contrôlés. Par comparaison au phénomène d'inhibition de luminescence observée dans notre structure à l'inhibition de luminescence observées par d'autres auteurs avec d'autres fluorophores<sup>91,93</sup>, nous pouvons dire que cette inhibition est due à un transfert non radiatif entre les nanocristaux de silicium et les nanocylindres d'or.

Étudions maintenant l'influence de la position spectrale de la résonance plasmonique sur la luminescence des nanocristaux.

### IV.1.2 Influence de la résonance plasmonique

#### IV.1.2.1 Exaltation de luminescence par la résonance plasmonique dipolaire

Les spectres d'extinction des nanocylindres d'or pour différents diamètres sont reportés sur la Figure IV-1c. Le diamètre 180 nm correspond au meilleur recouvrement spectral entre l'émission des nanocristaux de silicium et l'extinction des cylindres d'or. Ainsi, en modifiant les diamètres des nanocylindres d'or, il est possible d'étudier l'influence du recouvrement spectral sur l'exaltation de photoluminescence. Les résultats sont résumés sur la Figure IV-4. Les spectres d'extinction des nanocylindres d'or (ligne rouge) sont reportés pour différents diamètres allant de 140 nm pour le spectre du bas à 220 nm pour le spectre du haut. La courbe bleue, pour chaque diamètre de cylindre, correspond au rapport entre le spectre de photoluminescence avec nanocylindres d'or et le spectre de photoluminescence sans cylindre d'or. Cette courbe est obtenue par le rapport des spectres bruts lissés ensuite avec la méthode de Savitsky-

Golay afin d'éviter de cumuler des erreurs de lissage. Cette courbe donne une évaluation du facteur d'exaltation de luminescence en fonction de la longueur d'onde. La première observation est que l'exaltation de luminescence dépend de la longueur d'onde. En effet deux pics bien distincts sont observés pour tous les diamètres de cylindre. Tout d'abord, le pic variant de 700 nm (cylindres de diamètres 140 nm) à 800 nm (cylindres de diamètres 220 nm) est analysé. Le second pic sera étudié ultérieurement. Ce premier pic semble suivre le même comportement que les spectres d'extinction. Le mode dipolaire de la résonance plasmonique des nanocylindres d'or influence l'exaltation de la photoluminescence des nanocristaux de silicium en favorisant une exaltation aux longueurs d'onde de la résonance plasmonique dipolaire. Des résultats similaires issus de la littérature sont discutés au chapitre 2 (cf. § II.2.4). De plus au niveau de ce pic dipolaire l'exaltation au maximum de celui-ci n'est pas identique pour tous les diamètres.

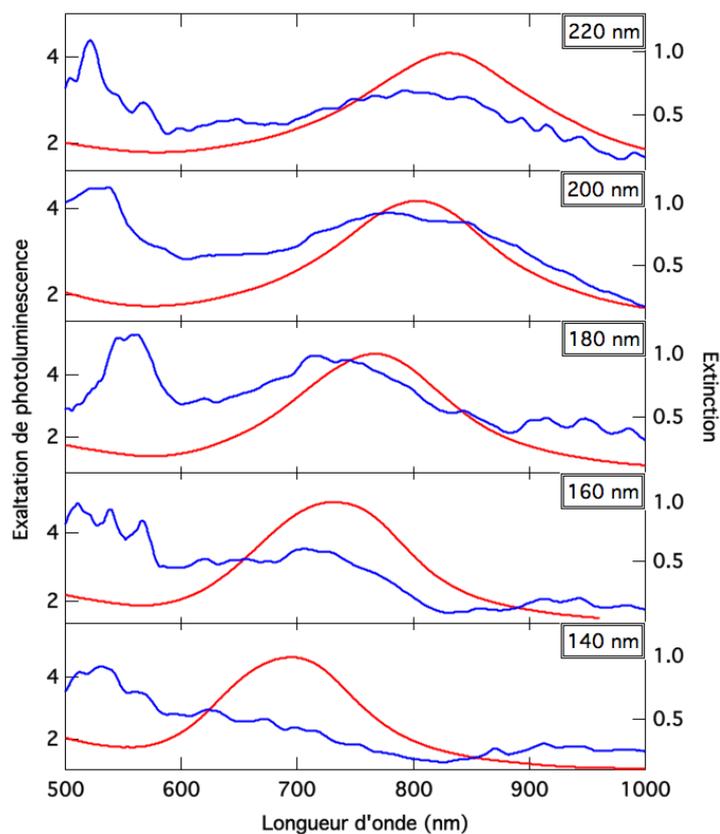


Figure IV-4: Exaltation de luminescence (courbe bleue) et extinction (courbe rouge) pour différents diamètres de cylindres (distance or-silicium=8 nm).

Pour un diamètre de 140 nm, l'exaltation maximum atteint un facteur 2 tandis que pour un diamètre de 180 nm celui-ci est de 4,5. Sur la Figure IV-5, le facteur d'exaltation au maximum du pic dipolaire (cercles noirs) et le recouvrement spectral (triangles rouges) entre l'émission des nanocristaux de silicium et l'extinction des cylindres d'or sont représentés. En Encart de la Figure IV-5 est représenté l'exemple d'un recouvrement spectral entre l'émission des nanocristaux de silicium (ligne pointillée)

noire et l'extinction de nanocylindres d'or de diamètre 160 nm (ligne continue rouge). Dans ce cas, le recouvrement spectral est de 90%. Le maximum d'exaltation est obtenu pour un diamètre de cylindre de 180 nm et un recouvrement spectral de 100%. Si le diamètre des cylindres d'or s'éloigne de ce diamètre particulier, alors le recouvrement spectral diminue et l'exaltation diminue de la même manière.

Il apparaît donc nécessaire d'avoir un recouvrement spectral optimal pour obtenir une exaltation maximale.

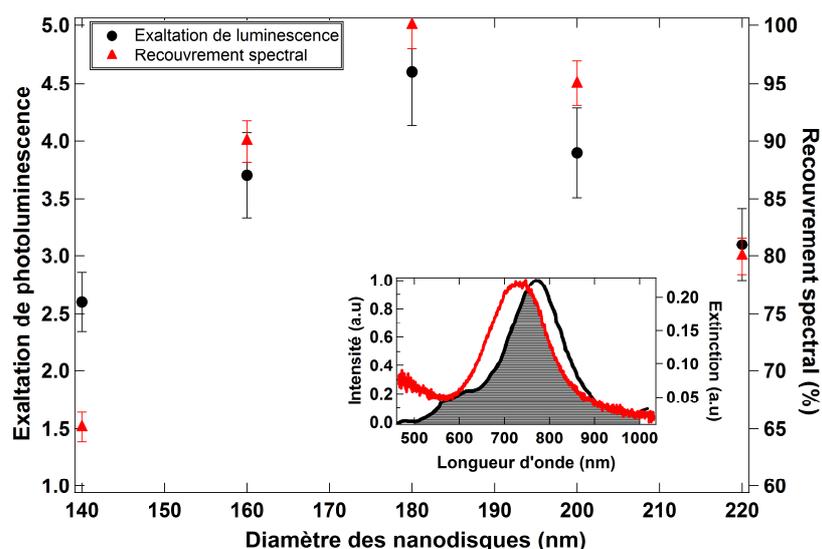


Figure IV-5: Comparaison entre l'exaltation de luminescence au maximum du pic dipolaire (cercles noirs) et le recouvrement spectral (triangles rouges) entre l'émission des nanocristaux de silicium et l'extinction des nanocylindres d'or. Encart : exemple de recouvrement spectral entre l'émission des nanocristaux de silicium et l'extinction de nanocylindres d'or de diamètre 160 nm. Le recouvrement est alors de 90%.

Les résultats de ce paragraphe montrent qu'il est possible de coupler des nanocristaux de silicium à des nanocylindres d'or afin d'obtenir une exaltation de la luminescence des nanocristaux de silicium aux longueurs d'onde de la résonance plasmonique dipolaire des cylindres d'or. Certains paramètres tels que la distance ou le recouvrement spectral entre les nanocristaux de silicium et les nanocylindres d'or jouent un rôle important dans l'efficacité d'exaltation de la photoluminescence des nanocristaux de silicium. La présence du pic aux alentours de 550 nm visible dans les courbes d'exaltation de luminescence de la Figure IV-5 n'a pas encore été expliquée. C'est ce qui va être fait dans le prochain paragraphe.

#### IV.1.2.2 Exaltation de luminescence par une résonance plasmonique sombre

Ce pic à 550 nm est présent dans les spectres d'exaltation de photoluminescence pour tous les diamètres de cylindre (Figure IV-5). Il n'est pas présent dans les spectres d'extinction mesurés. Nous supposons que ce pic correspond à un mode « sombre » de la

résonance plasmonique du cylindre d'or, c'est-à-dire à une résonance plasmonique d'ordre élevé (résonance quadripolaire et au-delà). De façon générale, un mode sombre se couple faiblement au rayonnement en champ lointain. Il est donc impossible de le mesurer par un montage standard d'extinction ce qui explique son absence des spectres d'extinction mesurés. En revanche, les nanocristaux de silicium ont la possibilité de se coupler à ce mode car ils se situent en champ proche des nanocylindres d'or, comme il a été démontré théoriquement par Liu *et al*<sup>106</sup>. Afin de confirmer cette hypothèse, les spectres d'extinction de cylindres d'or de diamètres égaux à celui des cylindres mesurés ont été calculés. Les calculs ont été réalisés sur le logiciel commercial *optiFDTD* dans lequel un cylindre, dont le diamètre a été varié de 140 à 220 nm par pas de 20 nm (comme les cylindres expérimentaux), est posé sur un cylindre de SiO<sub>2</sub> d'épaisseur 20 nm (représentant la partie gravée lors de la fabrication cf. §III.1.2.2). Le tout étant posé sur un substrat de SiO<sub>2</sub>. La structure utilisée pour effectuer les calculs d'extinction par FDTD est représentée en haut à droite de la Figure IV-6. Le cylindre est traversé par une onde gaussienne de longueur d'onde centrée aux alentours de 700 nm. La structure est maillée à 5 nm et les conditions aux limites dans les trois directions sont des conditions de type APML (Anisotropic Perfectly Matched Layer ou couches absorbantes anisotropes parfaitement adaptées). Les spectres calculés sont reportés sur la Figure IV-6.

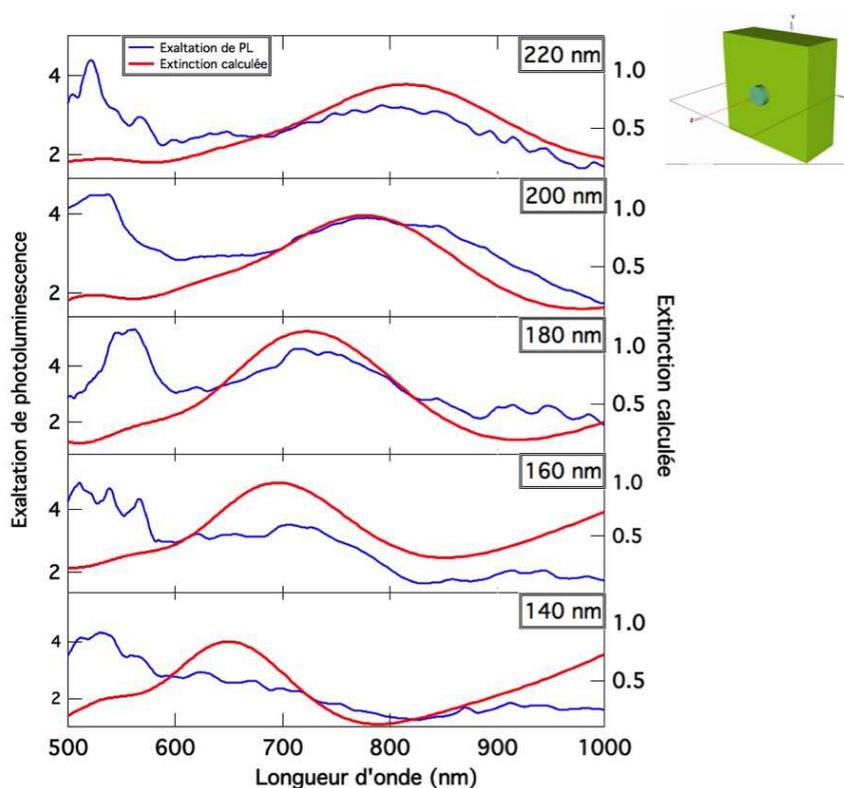


Figure IV-6: comparaison entre les spectres d'exaltation de luminescence et les spectres d'extinction obtenus par calcul FDTD. En haut à droite : schéma de la structure calculée.

Cette figure permet de comparer les spectres d'exaltation de photoluminescence des différents diamètres de cylindre (courbes bleues) et les spectres d'extinction obtenus

par calcul FDTD (courbes rouges). Pour les diamètres 140, 160 et 180 nm, les spectres obtenus montrent un mode dipolaire aux mêmes longueurs d'onde que les spectres d'exaltation et ils présentent aussi un pic aux alentours de 550 nm qui se trouve sur les spectres d'exaltation mais pas sur les spectres d'extinction mesurés de la Figure IV-5. De plus pour les diamètres 200 et 220 nm, un épaulement est visible à la fois sur les spectres d'exaltation et d'extinction calculés aux alentours de 650 nm. Ceci confirme la présence d'un mode sombre. Nous pouvons supposer que ce mode se décale vers le rouge lorsque le diamètre augmente et que pour les diamètres 200 et 220 nm deux modes d'ordres supérieurs sont présents : un situé autour de 520-550 nm et un autour de 650 nm.

L'autre point important est que la bande d'émission des nanocristaux de silicium démarre aux alentours de 650 nm et se termine aux alentours de 900 nm. Le pic du mode sombre étant localisé entre 550 et 650 nm selon les diamètres, ce ne peut pas être la photoluminescence des nanocristaux de silicium qui se couple au mode sombre. Il est possible en revanche d'envisager un couplage des cylindres avec des défauts luminescents de la matrice de SiO<sub>2</sub> qui présente une bande de luminescence de 500 à 700 nm comme déjà montré au chapitre 1 (cf. I.1.3.2). Nous supposons, comme beaucoup d'auteurs l'ont montré<sup>27,43-45,51,107,108</sup> que les défauts luminescents qui se couplent au mode sombre dans notre système peuvent se trouver entre le cœur des nanocristaux de silicium et leur matrice environnante.

Pour vérifier cette hypothèse, des mesures d'exaltation de luminescence en fonction de la distance et mesurées sur les pics du mode sombre ont été effectuées. Comme le montre la Figure IV-7, l'exaltation du mode sombre dépend de la distance nanocristaux de silicium/nanocylindre d'or comme l'exaltation du mode dipolaire. Ceci montre que les défauts luminescents exaltés par les cylindres ne se trouvent pas dans toute la matrice mais à une distance qui peut être contrôlée lors de la fabrication des échantillons. Ce point signifie que lorsque la distance entre les nanocristaux de silicium et les cylindres d'or est modifiée, la distance des défauts aux cylindres d'or est aussi modifiée. Ces défauts se situent donc dans la même couche que les nanocristaux de silicium.

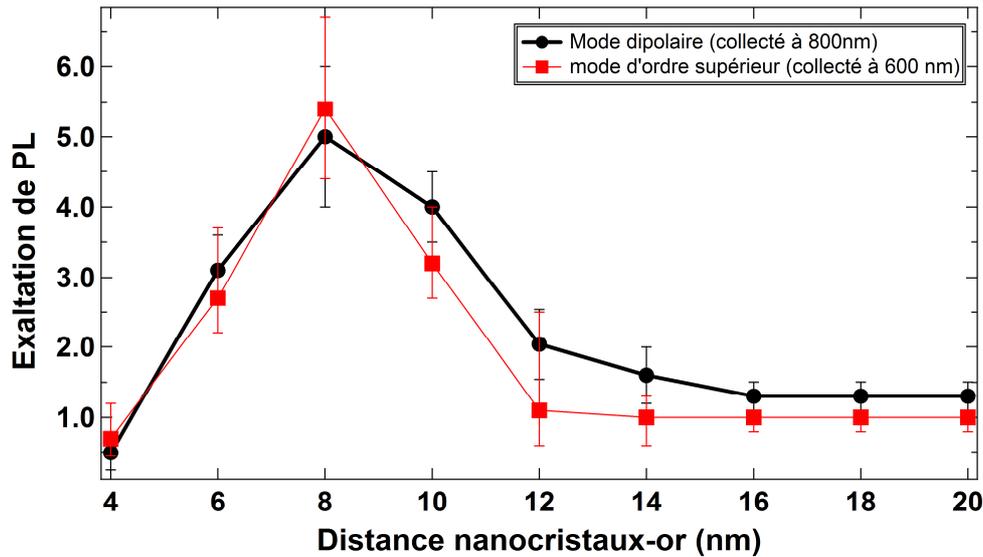


Figure IV-7: Comparaison entre les facteurs d'exaltation des modes dipolaire et sombre mesurés au maximum des pics de photoluminescence.

Ce résultat est très intéressant car il démontre une possibilité de couplage entre les défauts luminescents aux interfaces et les nanocylindres d'or. Il est alors possible de sonder à la fois les positions des défauts dans ou autour des nanocristaux de silicium et les modes sombres de nanoparticules métalliques. Il pourrait être possible d'utiliser les nanocristaux de silicium comme sondes en champ proche pour l'observation de modes plasmoniques sombres et ainsi caractériser des structures métalliques complexes généralement délicates à sonder par des techniques tel que le SNOM<sup>109</sup> (microscopie de champ proche optique).

Les résultats de cette partie montrent que les résonances plasmoniques des nanocylindres d'or modifient la photoluminescence des nanocristaux de silicium. Différentes exaltations et inhibition de luminescence selon la distance entre l'or et le silicium et selon le diamètre des cylindres d'or sont obtenues, ainsi qu'une modification de la luminescence de la structure due à des modes sombres et des modes brillants du cylindre d'or. Toutes ces modifications sont dues à différents phénomènes comme présentés au chapitre 2 (cf. II.2). Les cylindres d'or peuvent induire trois phénomènes distincts. Le premier phénomène est une redirection de la luminescence due à un effet d'antenne. Le second phénomène est la modification de la LDOS produite par la résonance plasmonique du cylindre d'or qui induit une modification de l'émission spontanée de la luminescence du silicium (effet Purcell). Enfin le dernier phénomène est la modification de la section efficace d'absorption des nanocristaux de silicium due à la présence du cylindre d'or et qui induit une exaltation à l'excitation du silicium. Afin de distinguer la contribution de ces trois phénomènes, nous allons étudier le couplage des nanocristaux de silicium avec les cylindres d'or par différentes caractérisations optiques.

Commençons par étudier le phénomène de redirection de luminescence.

## IV.2 Redirection de luminescence

### IV.2.1 Imagerie en plan de Fourier

#### IV.2.1.1 Présentation du dispositif de mesure

Les mesures des diagrammes de rayonnement des nanocristaux de silicium ont été réalisées à l'aide du banc optique servant à la mesure de la photoluminescence (Cf. §III.2.1.2). Celui-ci permet d'imager la photoluminescence dans le plan de Fourier. Ce plan correspond à l'espace des vecteurs d'onde ce qui donne directement accès au diagramme de rayonnement des échantillons. Un schéma du banc optique modifié est donné sur la Figure IV-8.

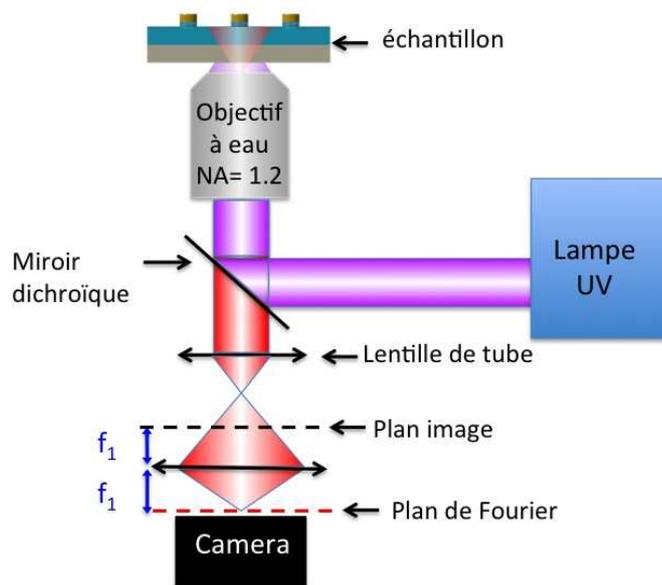


Figure IV-8: Schéma du banc optique permettant d'imager le diagramme de rayonnement des échantillons.

L'imagerie du plan de Fourier s'effectue en plaçant une lentille de focale  $f_1=10$  cm, après le plan image créé par le microscope. Cette lentille transforme le plan image en plan de Fourier. Une caméra est ensuite placée dans ce plan et enregistre la distribution angulaire de la photoluminescence de l'échantillon.

#### IV.2.1.2 Diagramme de rayonnement des nanocristaux de silicium seuls

Dans le cas des nanocristaux sans cylindre d'or, le diagramme de rayonnement correspond à celui d'une somme de dipôles situés à proximité d'une interface. Il est alors possible de calculer le diagramme de rayonnement des nanocristaux en se basant sur les travaux de Lieb *et al*<sup>110</sup>. Ces auteurs ont développé un modèle permettant de calculer la distribution de l'intensité émise par un dipôle situé à proximité d'une surface et imagée dans le plan de Fourier. Nous avons utilisé ce modèle pour simuler l'image de la photoluminescence des nanocristaux de silicium dans le plan de Fourier. Pour cela une

procédure dans le logiciel «Igor Pro 6» a été créée en utilisant l'expression de l'intensité suivante :

$$I(r, \varphi, \theta, \Phi) = \frac{1}{\cos\theta} (E_p E_p^* + E_s E_s^*) \quad (\text{IV-1})$$

où  $r$  est la distance radiale à l'axe optique,  $\varphi$  est l'angle azimutal dans le plan de Fourier,  $\theta$  est l'angle de polarisation et  $\Phi$  est l'angle azimutal par rapport à l'axe du dipôle (voir Figure IV-9).  $E_p, E_p^*, E_s$  et  $E_s^*$  sont les composantes polarisées selon  $p$  et  $s$  du champ électrique et leurs complexes conjugués dont les expressions sont :

$$\begin{aligned} E_p &= [c_1(\theta) \cos\theta \sin\theta + c_2(\theta) \sin\theta \cos\theta \cos(\varphi - \Phi)] \\ E_s &= [c_3(\theta) \sin\theta \sin(\varphi - \Phi)] \end{aligned} \quad (\text{IV-2})$$

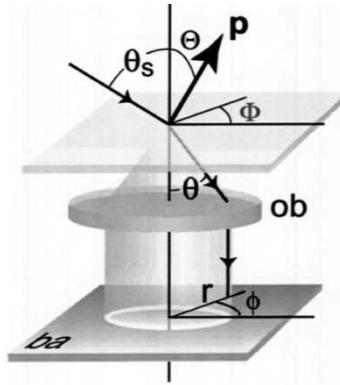


Figure IV-9: Schéma représentant le système de coordonnées pour le rayonnement d'un dipôle projeté dans le plan de Fourier à l'aide d'un objectif (d'après lieb *et al.*<sup>110</sup>)

Dans le cas d'un dipôle situé au-dessus de l'interface :

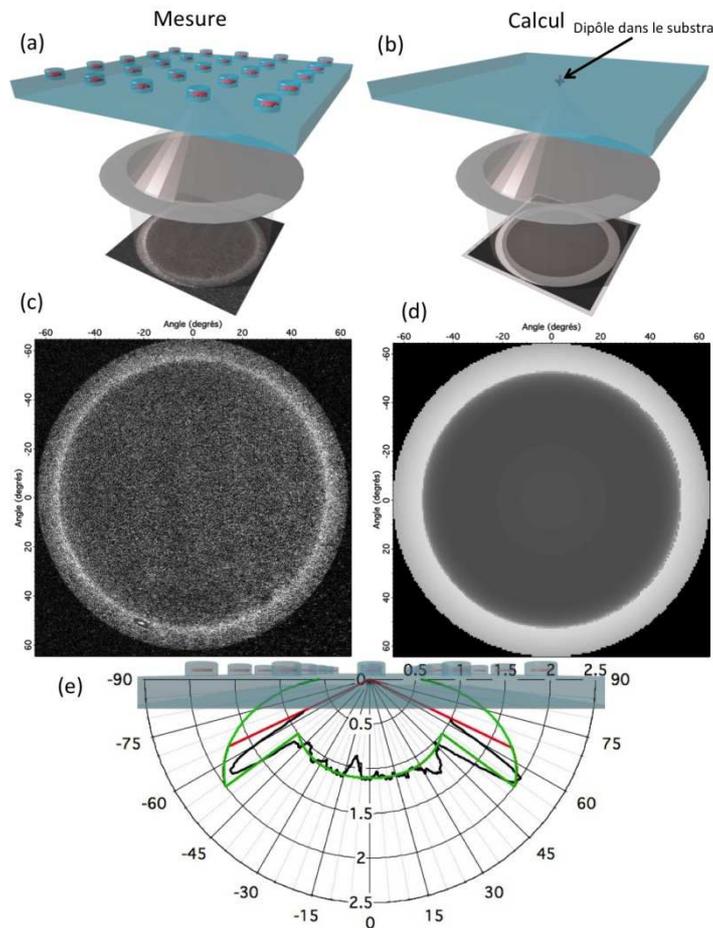
$$\begin{aligned} c_1(\theta) &= n^2 \frac{\cos\theta}{\cos\theta_s} t^p(\theta_s) e^{ikn_1 \cos\theta_s \delta} \\ c_2(\theta) &= n t^p(\theta_s) e^{ikn_1 \cos\theta_s \delta} \\ c_3(\theta) &= -n \frac{\cos\theta}{\cos\theta_s} t^s(\theta_s) e^{ikn_1 \cos\theta_s \delta} \end{aligned} \quad (\text{IV-3})$$

Dans le cas d'un dipôle situé en-dessous de l'interface :

$$\begin{aligned} c_1(\theta) &= e^{-ikn_1 \cos\theta \delta} + r^p e^{-ikn_1 \cos\theta \delta} \\ c_2(\theta) &= e^{-ikn_1 \cos\theta \delta} - r^p e^{-ikn_1 \cos\theta \delta} \\ c_3(\theta) &= -[e^{-ikn_1 \cos\theta \delta} + r^p e^{-ikn_1 \cos\theta \delta}] \end{aligned} \quad (\text{IV-4})$$

où  $n$  est l'indice de réfraction relatif  $\frac{n_2}{n_1}$  et  $t^p, t^s, r^p, r^s$  sont les coefficients de Fresnel de transmission et de réflexion pour les polarisation  $s$  et  $p$ <sup>111</sup>.  $k$  est le vecteur d'onde du vide et  $\delta$  est la coordonnée du dipôle sur l'axe optique.  $\theta_s$  correspond à l'angle  $\theta$  lorsque les valeurs de celui-ci sont supérieures à l'angle critique de l'interface air/verre.

La Figure IV-10a présente le schéma de la mesure de la photoluminescence de l'échantillon de référence dans le plan de Fourier. La Figure IV-10b présente le schéma correspondant au calcul effectué pour simuler la mesure du schéma (a). Cela correspond à une somme de dipôles avec différentes orientations et placés dans un substrat de verre. Nous sommes dans le cas des équations ( IV-4 ).



**Figure IV-10: (a) schéma de la mesure de la photoluminescence de l'échantillon de référence. (b) schéma de la structure utilisée pour simuler la mesure en (a). (c) Image de la photoluminescence des nanocristaux de silicium enregistrée dans le plan de Fourier. (d) Image calculée dans le plan de Fourier d'une somme de dipôles orientés aléatoirement et positionnés sous une interface verre/air. (e) superposition des profils pris sur les images c et d en fonction de l'angle. En rouge le calcul du signal collecté par l'objectif, en vert le calcul sur la totalité des angles et en noir la mesure.**

Les Figure IV-10c et d correspondent respectivement aux images obtenues par la mesure et par calcul. Qualitativement les images (c) et (d) se ressemblent beaucoup. Elles présentent toutes les deux des intensités de photoluminescence homogènes à l'intérieur d'un cercle au-delà duquel l'intensité de photoluminescence est plus forte. Quantitativement les profils présentés sur la Figure IV-10e confirment le bon accord entre le calcul et la mesure. Une luminescence homogène y est observée entre  $-48.8^\circ$  et  $48.8^\circ$  qui correspond à l'angle critique de l'interface air/verre au-delà duquel la luminescence est deux fois plus intense jusqu'à l'angle limite de collection de l'objectif ( $64.4^\circ$ ) d'ouverture numérique 1,2. Au-delà de l'angle critique, il existe un phénomène

de réflexion totale interne, la luminescence des nanocristaux de silicium se reflète sur l'interface air/verre (interface supérieure) et est renvoyée vers l'objectif, ce qui double l'intensité collectée entre l'angle critique et l'angle maximal de collection de l'objectif.

Le calcul s'ajuste bien avec l'expérimentation et la structure constituée de dipôles aléatoirement orientés modélise bien la photoluminescence des nanocristaux de silicium. Observons maintenant ce qu'il se passe lorsque les nanocristaux de silicium sont couplés aux nanocylindres d'or.

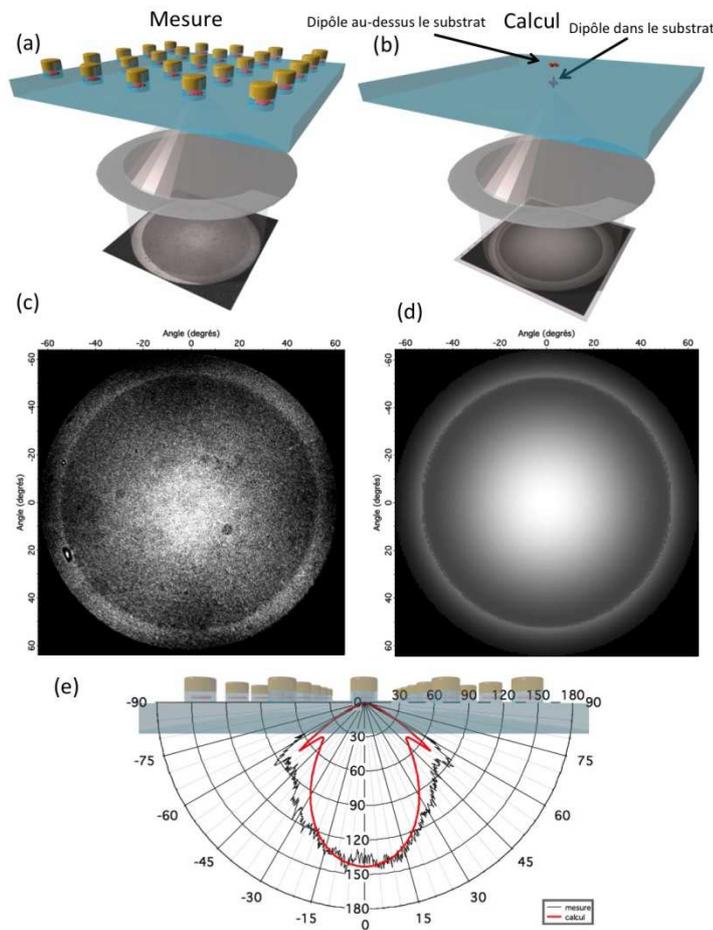
### IV.2.2 Redirection de luminescence

#### IV.2.2.1 Diagramme de rayonnement des nanocristaux de silicium couplés aux à un cylindre

Dans le cas où les nanocristaux de silicium sont surmontés d'un nanocylindre d'or, l'effet d'antenne de la particule d'or (cf. II.2.2) provoque une redirection de la photoluminescence des nanocristaux de silicium dans l'espace. Dans le cas de l'exaltation de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde, la présence du cylindre d'or induisait une exaltation de la photoluminescence aux longueurs d'onde de la résonance plasmonique. Dans le cas de la redirection angulaire, le phénomène est analogue, c'est-à-dire que la photoluminescence des nanocristaux sera exaltée dans les directions privilégiées de la résonance plasmonique. Pour montrer cela, des images dans le plan de Fourier de la photoluminescence des nanocristaux de silicium couplés à des nanocylindres d'or ont été enregistrées. Celles-ci ont ensuite été comparées à des images calculées de diagrammes de dipôles couplés.

La Figure IV-11a présente le schéma de principe de la mesure de la photoluminescence de l'échantillon de nanocristaux couplés aux nanocylindres d'or dans le plan de Fourier. La Figure IV-11b présente le modèle utilisé pour simuler la mesure du schéma (a). La structure correspond à des dipôles aléatoirement orientés et situés sous l'interface air-verre (équations ( IV-4 ), représentant les nanocristaux de silicium) et l'image obtenue a été multipliée (exaltation) par l'image obtenue dans le cas de dipôles horizontaux situés au-dessus de l'interface air-verre (équations ( IV-3 ), représentant la résonance du cylindre d'or). Le résultat obtenu correspond alors à l'exaltation de la luminescence des nanocristaux de silicium dans les directions du diagramme de rayonnement de dipôles horizontaux. Les Figure IV-11c et d correspondent respectivement aux images obtenues par la mesure et par le calcul. Nous observons une intensité de photoluminescence plus importante au centre des images comparée à la Figure IV-10c et d. L'image calculée ressemble qualitativement à la mesure expérimentale avec une intensité plus prononcée au centre de l'image et toujours l'effet de réflexion totale interne sur l'extérieur de l'image. Cependant la ressemblance n'est pas parfaite, en effet une forme de croix est visible sur la mesure expérimentale et n'apparaît pas sur le calcul. Ceci est d'autant plus flagrant sur les

profils de la Figure IV-11e, car le profil de photoluminescence mesurée est plus large que celui issu du calcul.



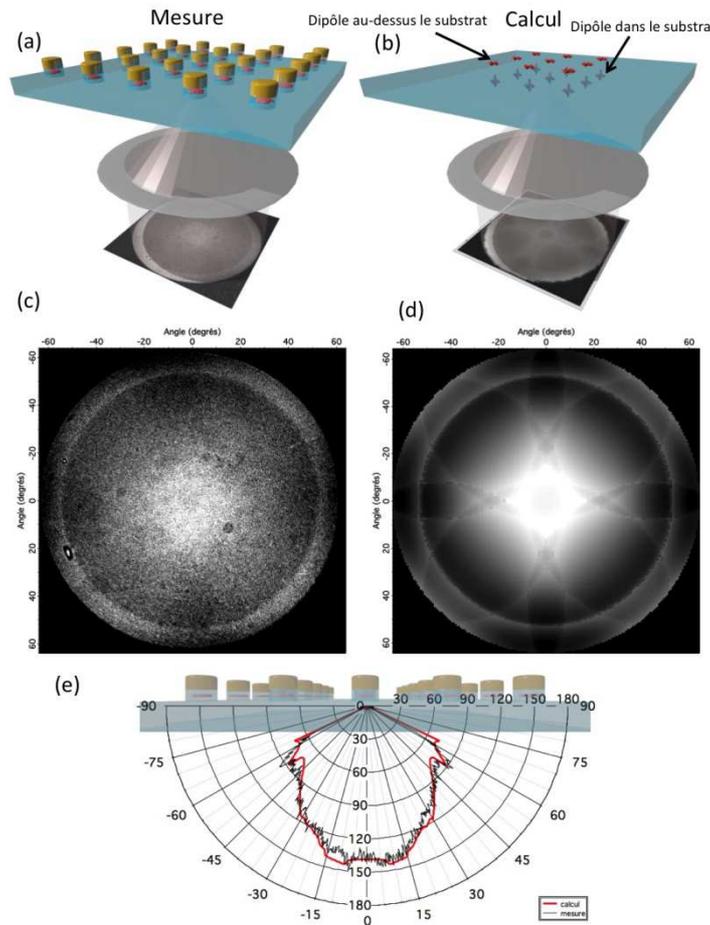
**Figure IV-11:**(a) schéma de la mesure de la photoluminescence de l'échantillon de nanocristaux couplés aux nanocylindres. (b) schéma de la structure utilisée pour simuler la mesure en (a). (c) Image de la photoluminescence des nanocristaux de silicium enregistrée dans le plan de Fourier. (d) Image calculée dans le plan de Fourier (e) superposition des profils pris sur les images c et d en fonction de l'angle. En rouge le calcul et en noir la mesure.

La structure utilisée pour le calcul ne correspond donc pas tout à fait à la réalité. Un autre modèle est donc nécessaire.

#### IV.2.2.2 Diagramme de rayonnement des nanocristaux couplés à un réseau de cylindres

Nous avons supposé que l'utilisation d'un seul dipôle pour simuler les nanocylindres d'or n'était pas en accord avec la mesure expérimentale d'un échantillon constitué d'un réseau de nanocylindres. En nous inspirant des travaux de Rigneault *et al*<sup>112</sup>, nous sommes passés à un réseau de dipôles comme schématisé sur la Figure IV-12b. A la structure de la Figure IV-11b a été ajouté au résultat la photoluminescence apportée par un réseau constitué d'une structure identique mais décalée d'un pas de 500 nm correspondant au pas de réseau des nanocylindres d'or. Le résultat obtenu est présenté

sur la Figure IV-12d. L'image obtenue présente une croix avec un losange au centre de l'image et quatre lobes au-delà de l'angle critique comme sur la mesure expérimentale. Ce bon accord est confirmé par les profils de la Figure IV-12e. Le profil de l'image calculée correspond davantage à celui de l'image mesurée. Ceci montre que dans le cas des nanocristaux couplés aux nanocylindres d'or, il est important de prendre en compte la présence du réseau, alors que ce n'était pas nécessaire dans le cas des nanocristaux seuls. Si les mesures avaient été faites sur une particule unique, une image expérimentale correspondant à la Figure IV-11d aurait été obtenue.



**Figure IV-12:**(a) schéma de la mesure de la photoluminescence de l'échantillon de nanocristaux couplés aux nanocylindres. (b) schéma de la structure utilisée pour simuler la mesure en (a). (c) Image de la photoluminescence des nanocristaux de silicium enregistrée dans le plan de Fourier. (d) Image calculée dans le plan de Fourier (e) superposition des profils pris sur les images c et d en fonction de l'angle. En rouge le calcul et en noir la mesure.

L'utilisation de dipôles en réseau a permis de calculer des images en plan de Fourier en très bon accord avec les mesures expérimentales. Ces calculs montrent que la redirection de luminescence est due à l'exaltation de photoluminescence dans la direction du rayonnement dipolaire des nanocylindres d'or. Déterminons maintenant le facteur d'exaltation apportée par cette redirection.

## IV.2.3 Facteur d'exaltation induit par la redirection de PL

### IV.2.3.1 Pourcentage de photoluminescence collectée sans les cylindres d'or

Le premier paragraphe de ce chapitre explique que la présence des nanocylindres d'or induit une exaltation de photoluminescence des nanocristaux de silicium. Cette exaltation est mesurée en collectant la luminescence grâce à un objectif à eau d'ouverture numérique 1,2. Cet objectif possède une bonne ouverture numérique mais n'est pas suffisant pour collecter l'ensemble de la luminescence émise par les nanocristaux de silicium. L'objectif ne collecte qu'entre les angles  $-64.4^\circ$  et  $64.4^\circ$  dans le substrat. La luminescence émise vers l'air entre les angles  $64.4^\circ$  à  $90^\circ$  est perdue. Cependant dans le cas de la présence du cylindre d'or, une partie de l'émission grand angle (comprise entre  $64^\circ$  et  $90^\circ$ ) est redirigée vers l'objectif. Ainsi celui-ci collecte davantage de photoluminescence grâce à cette redirection. Il est alors nécessaire d'estimer la quantité de photoluminescence supplémentaire collectée par l'objectif en présence des nanocylindres d'or, grâce aux calculs des diagrammes de rayonnement présentés précédemment.

Tout d'abord, la majeure partie du signal de photoluminescence des nanocristaux de silicium est émise vers le substrat. En effet, celle-ci est toujours émise préférentiellement vers l'indice le plus fort. En utilisant le modèle de Lieb *et al*<sup>110</sup>, nous avons déterminé le rapport entre la photoluminescence des nanocristaux émise dans le substrat de  $\text{SiO}_2$  et la photoluminescence émise dans l'air.

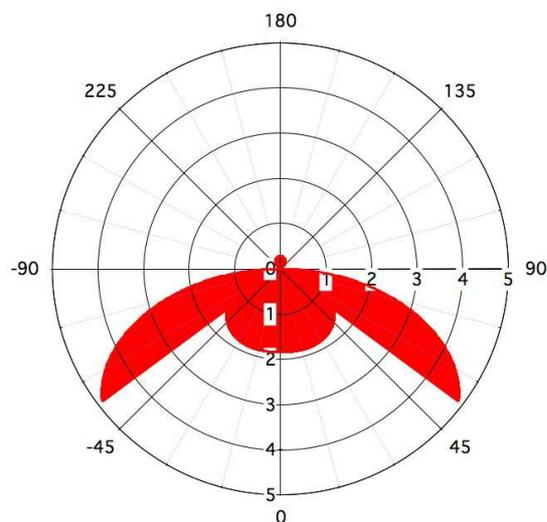
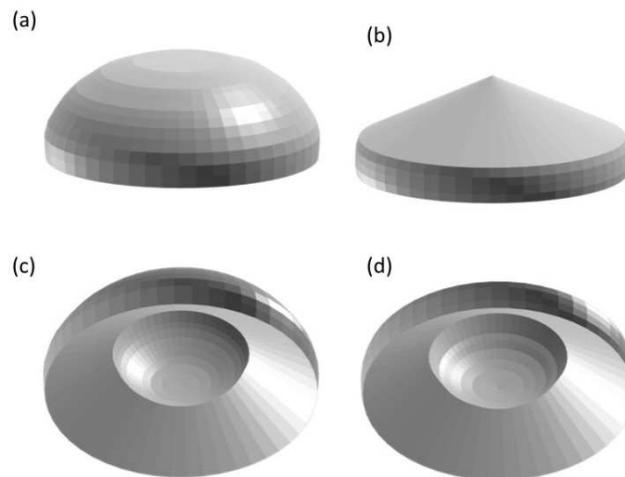


Figure IV-13: Diagramme de rayonnement sur la totalité des angles d'émission de dipôles aléatoirement orientés et positionnés sous l'interface air-verre à une distance de 8 nm.

La Figure IV-13 montre le diagramme de rayonnement d'une somme de dipôles aléatoirement orientés dans tout l'espace. L'espace de  $-90^\circ$  à  $90^\circ$  correspond à l'émission

dans le substrat et le reste correspond à l'émission dans l'air. Cette figure montre qu'une grande partie de la photoluminescence est émise dans le substrat. A l'aide du logiciel 3D *Blender*, ce diagramme de rayonnement a été maillé afin d'obtenir son volume. Ainsi le pourcentage de photoluminescence émise dans le substrat par rapport à la photoluminescence totale a été déterminé. La photoluminescence dans le substrat correspond à 98% de la photoluminescence totale. Il a été décidé pour la suite de cette étude de ne considérer que la photoluminescence du substrat, la partie émise vers l'air étant négligeable.

Afin de calculer le pourcentage de photoluminescence collectée par l'objectif, les deux diagrammes de rayonnement calculés de la Figure IV-10 c ont été maillés de la même façon que précédemment. La Figure IV-14 montre différentes vues des deux diagrammes de rayonnement obtenus par maillage dans le logiciel *Blender*. Les images (a) et (c) correspondent respectivement aux vues de dessus et dessous du diagramme de rayonnement des dipôles sans la limite de collection de l'objectif. Les images (b) et (d) correspondent respectivement aux vues de dessus et dessous du diagramme de rayonnement des dipôles avec la limite de collection de l'objectif. Les volumes de chaque diagramme ont été obtenus grâce au logiciel et le rapport de ces volumes montre que le pourcentage collecté par l'objectif correspond à 63% de la photoluminescence totale.

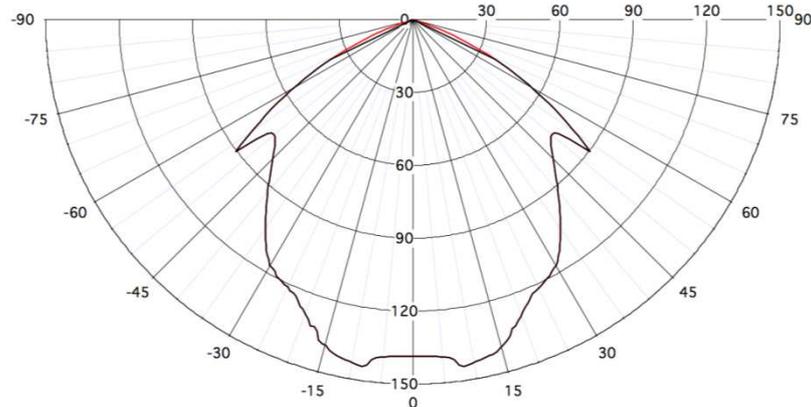


**Figure IV-14: (a) vue de dessus du maillage correspondant au diagramme de rayonnement de la Figure IV-10 (c) sans la limite de collection de l'objectif. (b)vue de dessus du maillage correspondant au diagramme de rayonnement de la Figure IV-10 (c) avec la limite de collection de l'objectif. (c)vue de dessous du maillage correspondant au diagramme de rayonnement de la Figure IV-10 (c) sans la limite de collection de l'objectif.(d)vue de dessous du maillage correspondant au diagramme de rayonnement de la Figure IV-10 (c) avec la limite de collection de l'objectif.**

La modification de ce pourcentage de luminescence collectée lorsque les nanocristaux de silicium sont couplés aux nanocylindres d'or va maintenant être étudiée.

### IV.2.3.2 Pourcentage de photoluminescence collectée avec les cylindres d'or

La redirection de photoluminescence provoquée par la résonance plasmonique modifie le pourcentage de photoluminescence collectée par l'objectif et introduit ainsi un facteur d'exaltation. Dans le cas des nanocristaux de silicium couplés aux nanocylindres d'or, les profils de la Figure IV-15 montrent que la partie collectée par l'objectif (courbe noire) est quasiment identique à la photoluminescence totale émise (courbe rouge). Ainsi, la petite partie non collectée par l'objectif a été négligée et le pourcentage de collection est considéré comme étant de 100%. En comparant avec le cas sans cylindre d'or, un facteur d'exaltation de 1,59 est atteint. Ce facteur d'exaltation n'est pas dépendant de la taille des cylindres car dans tous les cas étudiés ici les mêmes images en plan de Fourier avec seulement une différence d'intensité selon les diamètres des cylindres sont obtenues. Si ce facteur d'exaltation est comparé à celui obtenu au paragraphe IV.1.1.2 qui est de 5, il est notable que la redirection de photoluminescence ne peut expliquer à elle seule l'augmentation de photoluminescence observée.



**Figure IV-15: Profils calculés de la photoluminescence des nanocristaux couplés aux nanocylindres d'or. En rouge le profil sans limite de collection de l'objectif et en noir le profil avec la limite de collection de l'objectif.**

Les mesures de photoluminescence effectuées dans le plan de Fourier ont permis de mettre en évidence l'effet d'antenne induit par les nanocylindres d'or. Elles ont également permis de montrer que la redirection de photoluminescence ne suffit pas à expliquer le facteur d'exaltation total trouvé au paragraphe IV.1.1.2. Dans la suite de ce chapitre, les autres phénomènes physiques entrant en jeu dans le phénomène d'exaltation de la photoluminescence des nanocristaux de silicium couplés aux nanocylindres d'or vont être considérés.

## IV.3 Modification du rendement quantique de luminescence

Le chapitre 2 montre que trois phénomènes entrent en jeu dans l'exaltation de luminescence :

- la redirection de photoluminescence vers l'objectif
- l'exaltation de la section efficace d'absorption de l'émetteur
- l'effet Purcell impliquant une accélération de l'émission spontanée de l'émetteur.

Le paragraphe précédent a mis en évidence que la redirection de photoluminescence n'apportait qu'une exaltation d'un facteur 1,59. Ceci n'est pas suffisant pour expliquer l'exaltation totale d'un facteur 5 mesurée au paragraphe IV.1. Dans cette partie les deux derniers phénomènes vont être examinés pour distinguer leur rôle dans le facteur d'exaltation. Commençons par l'effet Purcell.

### IV.3.1 Modèle à trois niveaux

Afin de modéliser simplement le processus de désexcitation dans les nanocristaux de silicium, un modèle à trois niveaux d'énergie a été utilisé et décrit dans ce paragraphe.

#### IV.3.1.1 En régime stationnaire

Les nanocristaux de silicium sont modélisés par un état fondamental de population  $N_0$  et deux états excités de population  $N_1$  et  $N_2$ . Ces états sont schématisés sur la Figure IV-16. La flèche violette allant du niveau  $N_0$  au niveau  $N_1$  correspond à l'excitation des électrons par une source continue de photons excitateurs d'intensité  $I_e$ . La section efficace d'absorption  $\sigma$  des nanocristaux de silicium détermine la proportion de photons effectivement absorbés par le nanocristal par rapport à la quantité totale  $I_e$ . Lorsque les électrons sont dans l'état  $N_1$  ils perdent une partie de leur énergie par conversion interne ou relaxation vibrationnelle pour atteindre le niveau  $N_2$ . Ceci correspond au décalage de Stokes observé en photoluminescence. En effet l'énergie d'excitation correspond à une énergie dans l'ultra-violet alors que l'émission des nanocristaux va du visible au proche infra-rouge. Il y a donc une grande perte non-radiative de l'état  $N_1$  à l'état  $N_2$ . La probabilité de désexcitation entre ces deux états est notée  $K$ .

Enfin la dernière étape correspond à la désexcitation des électrons de l'état  $N_2$  à  $N_0$ . Cette désexcitation peut se faire par différentes voies. Il y a tout d'abord la voie radiative qui correspond à l'émission de photons. Mais il y a aussi toutes les voies non radiatives telles que la désexcitation par phonon ou par effet Auger. La probabilité  $\Gamma$  correspond à la somme de toutes les probabilités de recombinaisons radiatives et non radiatives :

$$\Gamma = \Gamma_R + \Gamma_{NR} \quad (\text{IV-5})$$

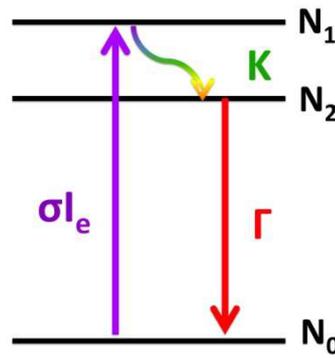


Figure IV-16: Schéma du modèle à trois niveaux représentant les processus de désexcitation des nanocristaux de silicium.

avec  $\Gamma_R$  la probabilité de recombinaison radiative et  $\Gamma_{NR}$  la probabilité de recombinaison non radiative. A partir de ces probabilités de désexcitation, le rendement quantique de luminescence (qui correspond à la probabilité de désexcitation d'un exciton en photon comparée à la probabilité totale de désexcitation) est défini par :

$$\eta = \frac{\Gamma_R}{\Gamma} \quad (\text{IV-6})$$

En déterminant l'exaltation de ce rendement quantique de luminescence en couplant les nanocristaux de silicium avec les nanocylindres d'or, il est possible d'obtenir l'influence de l'effet Purcell sur l'exaltation totale de photoluminescence.

Il faut au préalable déterminer l'expression de l'intensité de photoluminescence en fonction de ces probabilités de transition. Pour cela les expressions du peuplement des niveaux au cours du temps en régime stationnaire sont traitées. Ces expressions sont définies dans le cas où les nanocristaux de silicium sont excités par une source continue de photon d'intensité  $I_e$  :

$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= \Gamma N_2 - \sigma I_e N_0 \\ \frac{dN_1}{dt} &= E N_0 - K N_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= K N_1 - \Gamma N_2 \end{aligned} \quad (\text{IV-7})$$

Or en régime stationnaire le peuplement des niveaux d'énergie atteint un équilibre donc :

$$\frac{dN_0}{dt} = \frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = 0 \quad (\text{IV-8})$$

D'où

$$N_2 = \frac{\sigma I_e}{\Gamma} N_0 = \frac{K}{\Gamma} N_1 \quad (\text{IV-9})$$

L'intensité de photoluminescence collectée par l'objectif en régime stationnaire correspond à :

$$I = \zeta \Gamma_R N_2 \quad (\text{IV-10})$$

où  $\zeta$  correspond au coefficient de collection de l'objectif. On pose :

$$N = N_0 + N_1 + N_2 \quad (\text{IV-11})$$

D'où

$$I = \zeta \frac{\Gamma_R}{\Gamma} \sigma N \frac{I_e}{1 + \sigma I_e \left( \frac{1}{K} + \frac{1}{\Gamma} \right)} \quad (\text{IV-12})$$

Nous posons:

$$I_s = \frac{\Gamma K}{\sigma(\Gamma + K)} \sim \frac{\Gamma}{\sigma} \quad (\text{IV-13})$$

où  $I_s$  est nommée intensité de saturation. L'approximation de l'expression de  $I_s$  peut être faite car les temps de transition du niveau  $N_1$  au niveau  $N_2$  (transitions non radiatives) sont plusieurs ordres de grandeur plus rapides que la désexcitation du niveau  $N_2$  à  $N_0$  (transitions radiatives). D'où  $K \gg \Gamma$ .

$$I = \zeta \eta \sigma N \frac{I_e}{1 + \frac{I_e}{I_s}} \quad (\text{IV-14})$$

De ce fait, l'intensité de photoluminescence mesurée par l'objectif est fonction de la section efficace des nanocristaux  $\sigma$ , du coefficient de collection de l'objectif  $\zeta$ , du rendement quantique de luminescence  $\eta$ , de la population  $N$  et de l'intensité excitatrice  $I_e$ . Cette expression conduit à deux régimes de fonctionnement selon l'intensité d'excitation  $I_e$ .

Lorsque l'excitation est faible devant l'intensité de saturation  $I_e \ll I_s$  :

$$I_{lin} = \zeta \eta \sigma N I_e \quad (\text{IV-15})$$

Dans ce cas la photoluminescence aura une intensité proportionnelle à l'intensité d'excitation.

Lorsque l'excitation est importante devant l'intensité de saturation  $I_e \gg I_s$  :

$$I_{sat} = \zeta \eta \sigma N I_s \quad (\text{IV-16})$$

Dans ce cas la photoluminescence atteindra une asymptote horizontale de valeur  $I_{sat} = \zeta \eta \sigma N I_s \sim \zeta \Gamma_R N$ . On retrouve ainsi les résultats qui avaient été obtenus avec un modèle à deux niveaux par J. Wenger<sup>113</sup>.

En étudiant le comportement de la photoluminescence des nanocristaux de silicium en fonction de la puissance excitatrice, il est possible de remonter à l'exaltation de certains paramètres physiques comme le taux de recombinaison radiative. En ce qui concerne le rendement quantique de luminescence, il est nécessaire d'obtenir le taux de recombinaison total  $\Gamma$  qui peut s'obtenir en régime impulsif comme décrit dans le paragraphe suivant.

### IV.3.1.2 En régime impulsif

Pour obtenir le taux de recombinaison total, l'excitation est coupée à  $t=0$ , de ce fait le niveau  $N_1$  n'est plus alimenté en excitons. Le comportement physique de l'émetteur est alors examiné.

Juste après la coupure de l'excitation, l'équation ( IV-7 ) donne:

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= -KN_1 \\ \frac{dN_2}{dt} &= KN_1 - \Gamma N_2 \end{aligned} \quad (IV-17)$$

La résolution de ces équations donne

$$\begin{aligned} N_1(t) &= \frac{\sigma I_e N_0}{K} e^{-Kt} \\ N_2(t) &= \frac{\sigma I_e N_0}{\Gamma - K} \left[ e^{(\Gamma - K)t} - \frac{K}{\Gamma} \right] e^{-\Gamma t} \end{aligned} \quad (IV-18)$$

$N_0$  correspond au peuplement de l'état  $N_0$  durant le régime stationnaire juste avant la coupure de l'excitation :

$$N_0 = \frac{N}{1 + \sigma I_e \left( \frac{1}{K} + \frac{1}{\Gamma} \right)} \quad (IV-19)$$

L'expression de l'intensité de photoluminescence après coupure de l'excitation est alors déduite:

$$I = \zeta \Gamma_R N_2 = \zeta \Gamma_R \frac{\sigma I_e N_0}{\Gamma - K} \left[ e^{(\Gamma - K)t} - \frac{K}{\Gamma} \right] e^{-\Gamma t} \quad (IV-20)$$

Le temps de désexcitation du niveau  $N_1$  au niveau  $N_2$  est de l'ordre de  $10^{-15}$  à  $10^{-12}$  secondes alors que la désexcitation du niveau  $N_2$  au niveau  $N_0$  est de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-6}$  secondes. Il est alors possible de simplifier l'expression précédente par :

$$I = \zeta\eta\sigma N \frac{I_e}{1 + \frac{I_e}{I_s}} e^{-\Gamma t} \quad (\text{IV-21})$$

L'expression ( IV-21 ) correspond à une décroissance exponentielle de la photoluminescence après coupure de l'excitation. Et cette décroissance exponentielle dépend directement du taux de recombinaison total des excitons dans les nanocristaux de silicium.

Par conséquent, à l'aide de mesures de photoluminescence en fonction de la puissance excitatrice et en fonction du temps, il est possible d'extraire l'exaltation des paramètres physiques tels que la section efficace d'absorption  $\sigma$ , le taux de recombinaison radiative  $\Gamma_R$ , le taux de recombinaison total  $\Gamma$  et *a fortiori* le rendement quantique de luminescence  $\eta$ . Le calcul de l'exaltation de ces paramètres permettra de quantifier l'exaltation à l'excitation et l'exaltation à l'émission induite par le couplage des nanocristaux de silicium avec les nanocylindres d'or.

### IV.3.2 Mesure expérimentale du rendement quantique de luminescence

Le modèle théorique décrit précédemment montre qu'il est possible de quantifier le facteur d'exaltation induit à l'excitation et à l'émission par les nanocylindres d'or. Cette partie expose les mesures expérimentales de la photoluminescence des nanocristaux en fonction de la puissance excitatrice et du temps dont sont extraits les paramètres listés précédemment.

#### IV.3.2.1 Mesure de l'intensité de PL en fonction de la puissance excitatrice

La mesure de l'intensité de photoluminescence en fonction de l'intensité excitatrice s'est effectuée à l'aide du banc optique de photoluminescence décrit au chapitre 3 (§III.2.1.2). La source de lumière ultra-violette *X-Cite exacte* possède un variateur d'intensité qui permet de faire varier l'intensité de 0 mW à 50 mW (puissance mesurée à l'entrée de l'objectif). Le maximum du pic de photoluminescence a été extrait pour chaque puissance et reporté sur la Figure IV-17. Sur celle-ci, la photoluminescence des nanocristaux seuls correspondant à un diamètre de pilier de 160 nm (pentagones noirs) et la photoluminescence des nanocristaux couplés aux différents cylindres de diamètre 140 nm (cercles noirs), 160 nm (carrés rouges), 180 nm (triangles verts), 200 nm (losanges bleus) et 220 nm (diamant orange) a été tracée. Dans tous les cas, les deux régimes décrits dans le modèle sont constatés. Le premier régime correspond à un régime linéaire avec la puissance. Lorsque la puissance devient importante, le phénomène de saturation se manifeste et celui-ci se manifeste pour des puissances plus importantes dans le cas des nanocristaux couplés à l'or. Puis en augmentant encore la puissance, la saturation s'accroît et le maximum de photoluminescence tend vers une asymptote horizontale. Cette asymptote n'est jamais atteinte expérimentalement et c'est

seulement par ajustement numérique que la valeur de celle-ci peut être trouvée. L'ajustement numérique est obtenu par l'expression :

$$I = A \frac{I_e}{1 + \frac{I_e}{I_s}} \quad (\text{IV-22})$$

Où  $A = \zeta \eta \sigma N$  et  $I_s = \frac{\Gamma}{\sigma}$

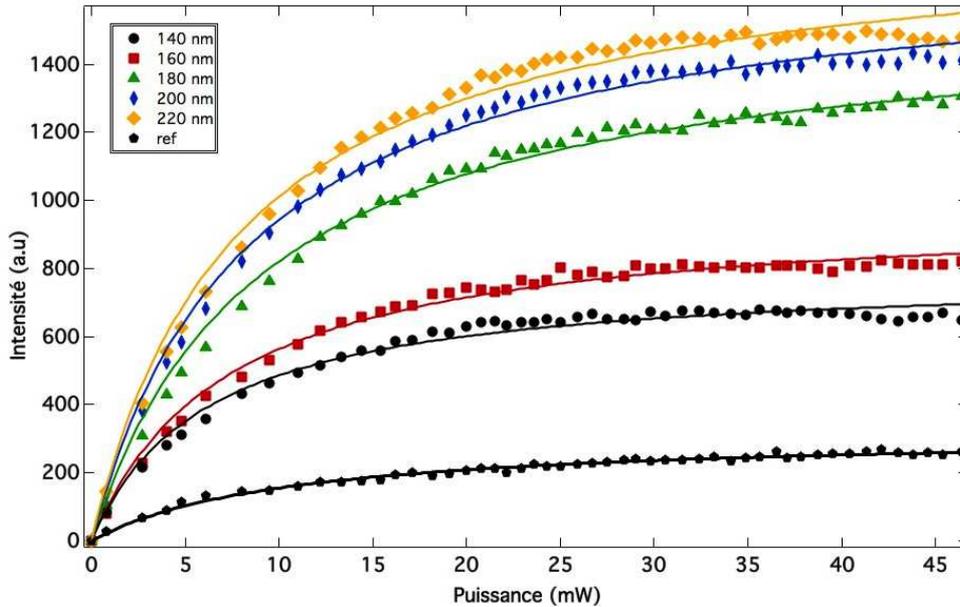


Figure IV-17: Photoluminescence des nanocristaux de silicium en fonction de la puissance d'excitation mesurée à l'entrée de l'objectif.

Lorsque  $I_e \gg I_s$ , nous sommes en régime saturé, l'intensité de photoluminescence s'écrit selon l'expression ( IV-16 ) et il est alors possible de déterminer l'exaltation de l'intensité de photoluminescence en régime saturé :

$$\eta_{PL_{sat}} = \frac{I_{PL_{sat}}}{I_{PL_{sat}}^0} = \frac{A I_{sat}}{A^0 I_{sat}^0} = \frac{N \zeta \Gamma_R}{N^0 \zeta^0 \Gamma_R^0} \quad (\text{IV-23})$$

où  $\eta_{PL_{sat}}$  est l'exaltation de la photoluminescence à saturation,  $I_{PL_{sat}}$  est l'intensité de photoluminescence sur les cylindres d'or et déterminée grâce à l'ajustement numérique (courbes continues sur la Figure IV-17).  $I_{PL_{sat}}^0$  est l'intensité de photoluminescence à saturation et sans les cylindres d'or.  $A$  et  $A^0$  sont respectivement les pentes à l'origine des courbes de saturation avec et sans cylindre d'or.  $I_{sat}$  et  $I_{sat}^0$  sont respectivement les puissances de saturation avec et sans cylindre. Celles-ci sont aussi obtenues grâce à l'expression ( IV-22 ).  $\zeta$  et  $\zeta^0$  sont les coefficients de collection de l'objectif avec et sans or et  $N$  et  $N^0$  sont les populations des niveaux énergétiques avec et sans or.

<b>Coefficients</b> <b>Diamètres</b>	<b>A</b>	<b>A<sup>0</sup></b>	<b>I<sub>sat</sub></b>	<b>I<sub>sat</sub><sup>0</sup></b>	<b>η<sub>PL<sub>sat</sub></sub></b>
<b>140</b>	130	47	8.5	7.5	2.4
<b>160</b>	133	29	7.3	7.1	4.9
<b>180</b>	143	33	12.3	8.6	<b>6.1</b>
<b>200</b>	207	52	8.3	6.7	4.9
<b>220</b>	196	10	10	5	2.3

Tableau IV-1: Tableau récapitulatif des coefficients obtenus par ajustement numérique des courbes de la Figure IV-17.

Sur la Figure IV-18 sont tracées les valeurs des différentes exaltations de photoluminescence obtenues en régime saturé et en fonction des différents diamètres de cylindre d'or (Tableau IV-1). La meilleure exaltation est obtenue pour 180 nm de diamètre. Cette valeur atteint 6.1. Elle est plus élevée que celle obtenue au paragraphe IV.1.1.2 car elle est obtenue à l'aide de l'expression ( IV-23 ), or dans cette expression l'exaltation est calculée en régime saturé alors que nos mesures expérimentales ne correspondent pas à un régime complètement saturé.

Déterminons maintenant l'exaltation du taux de désexcitation radiative grâce à ( IV-23 ). Dans cette expression, la population totale des niveaux énergétiques avec et sans or reste identique dans les nanocristaux de silicium car c'est un système fermé. Donc  $N=N^0$ . Ensuite  $\frac{\zeta}{\zeta^0}$  correspond à l'exaltation du coefficient de collection déterminé au paragraphe IV.2.3.2 ( $\frac{\zeta}{\zeta^0} = 1.59$ ). Nous pouvons donc en déduire l'exaltation du taux de désexcitation radiative par :

$$\eta_{\Gamma_R} = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R^0} = \eta_{PL_{sat}} \frac{\zeta^0}{\zeta} \quad (IV-24)$$

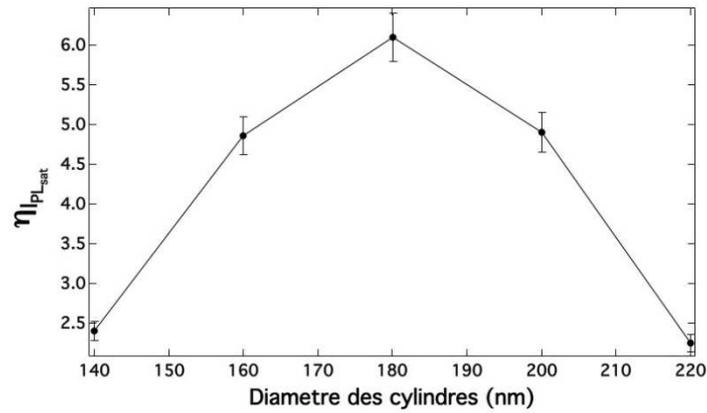


Figure IV-18: Exaltation de photoluminescence des nanocristaux de silicium en régime saturé et en fonction des diamètres des cylindres d'or.

La Figure IV-19 montre la courbe d'exaltation du taux de désexcitation radiative en fonction du diamètre des cylindres d'or. Cette courbe a été obtenue grâce à l'expression ( IV-24 ). Celle-ci montre que pour la meilleure exaltation de photoluminescence (diamètre 180 nm),  $\Gamma_R$  est de 3,8.

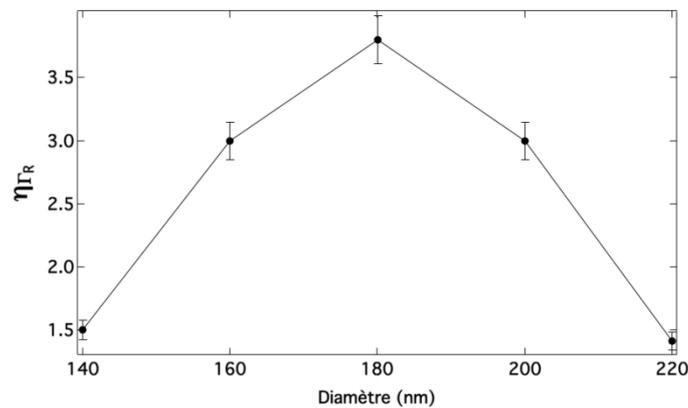


Figure IV-19:Évolution de l'exaltation du taux de désexcitation radiative des nanocristaux de silicium en fonction des diamètres des cylindres d'or.

Déterminons maintenant l'exaltation du rendement quantique de luminescence défini par  $\eta_Q = \frac{\Gamma_R \Gamma^0}{\Gamma \Gamma_R^0}$ . Pour cela il faut déterminer les taux de recombinaison totale  $\Gamma$  et  $\Gamma^0$ . Ces taux sont accessibles par l'expression( IV-21 ), en faisant des mesures de photoluminescence résolue en temps. Le paragraphe suivant présente la détermination des taux de recombinaison totale par photoluminescence résolue en temps.

#### IV.3.2.2 Mesure de la photoluminescence résolue en temps

Pour effectuer ces mesures, le banc optique de photoluminescence résolue en temps décrit au chapitre 3 (§III.2.2) a été utilisé. L'échantillon présentant le meilleur couplage

c'est-à-dire un diamètre de plot de 180 nm et une distance or-silicium de 8 nm a été sondé par cette mesure résolue en temps.

La Figure IV-20 montre les mesures de photoluminescence résolue en temps de nanocristaux seuls (courbe noire) et de nanocristaux couplés aux cylindres d'or (courbe rouge). La ligne noire verticale montre l'instant à partir duquel le laser est coupé. Une diminution plus rapide de la photoluminescence est constatée lorsque les cylindres d'or sont présents. Ceci montre que le taux de recombinaison totale augmente en présence de l'or car  $\Gamma = \frac{1}{\tau}$  où  $\tau$  correspond au temps de vie de l'exciton. Comme  $\tau$  diminue en présence de l'or,  $\Gamma$  augmente. Ce qui signifie qu'il y a plus de recombinaisons d'excitons par unité de temps. Cette constatation est en accord avec les résultats précédents qui montraient une augmentation du taux de recombinaison radiative en présence d'or. Afin de quantifier cette augmentation de  $\Gamma$ , l'expression de l'exponentielle étirée présentée au chapitre 1 (cf. §I.2.4) a été utilisée:

$$I_{PL}(t) = I_{PL} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (\text{IV-25})$$

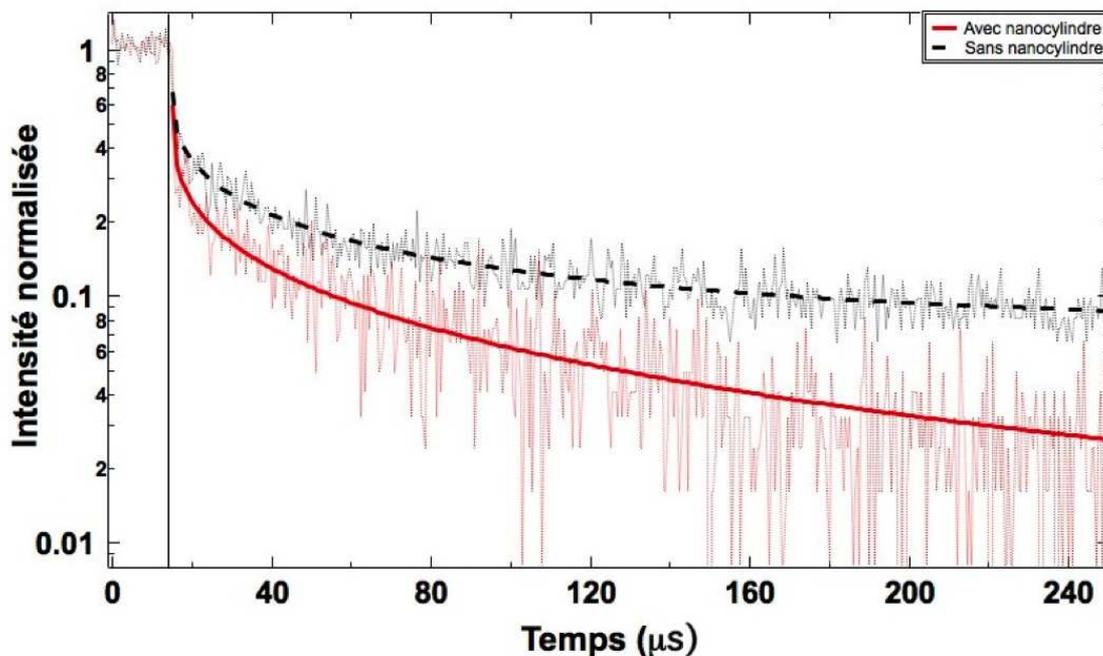


Figure IV-20: Intensité de photoluminescence en fonction du temps, après coupure du laser (ligne noire verticale). La courbe noire bruitée correspond aux mesures de PL sans or, la courbe noire pointillée correspond au calcul correspondant à l'expression ( IV-25 ). La courbe rouge bruitée correspond aux mesures de PL avec or et la courbe rouge continue correspond au calcul correspondant à l'expression (IV 21).

En effet, le chapitre 1 montre que l'expression du temps de vie de l'exciton dans les nanocristaux de silicium ne peut se décrire par l'expression ( IV-21 ), en raison d'un phénomène de perte d'énergie des excitons qui se placent alors sur des niveaux énergétiques différents possédant des temps de vie différents. Afin de simuler les mesures expérimentales, l'expression ( IV-25 ) a été employée. La courbe noire

pointillée de la Figure IV-20 correspond au calcul de la photoluminescence des nanocristaux sans or et la courbe rouge continue correspond au calcul de la photoluminescence avec or. Dans les deux cas  $\beta$  possède une valeur de 0,4. Cette valeur est inférieure aux résultats de la littérature du chapitre 1 qui donne une valeur de  $\beta$  comprise entre 0,5 et 0,7. Nous supposons que cette différence est due à l'utilisation d'un filtre passe bande de largeur 100 nm qui laisse passer la photoluminescence de nanocristaux de différentes tailles (contrairement à l'utilisation d'un monochromateur qui ne laisse passer qu'une seule longueur d'onde). La valeur de  $\tau$  pour les nanocristaux seuls est de 15,1  $\mu$ s alors qu'elle descend à 10,5  $\mu$ s en présence d'or.

Grâce à ces mesures, une exaltation du taux de recombinaison totale de  $\eta_{\Gamma} = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1,44$  a pu être déterminée. Tous les éléments sont alors à disposition pour évaluer l'exaltation du rendement quantique de luminescence dans le cas du meilleur couplage entre les nanocristaux de silicium et les nanocylindres d'or.

$$\eta_Q = \frac{\Gamma_R \Gamma^0}{\Gamma \Gamma_R^0} = \frac{3,8}{1,44} = 2,6 \quad (\text{IV-26})$$

L'exaltation du rendement quantique est donc de 2.6. Ce résultat montre que l'effet Purcell est un autre phénomène qui entre en jeu dans l'exaltation de luminescence des nanocristaux de silicium. Cet effet permet de recombiner davantage d'excitons sous la forme de photons dans les nanocristaux de silicium.

En résumé, ce paragraphe montre que dans notre structure, la redirection de luminescence et l'exaltation à l'émission due à l'effet Purcell sont deux phénomènes expliquant l'exaltation de photoluminescence mesurée. Un dernier phénomène présenté au chapitre 2 peut aussi intervenir dans le processus. Ce phénomène est l'exaltation à l'excitation, c'est-à-dire que la présence de plasmons de surface localisés peut permettre aux nanocristaux de silicium d'absorber plus de photons lorsqu'ils sont excités et ainsi d'avoir plus de luminescence due à un nombre accru d'excitons dans le niveau  $N_1$ . L'exaltation de la section efficace d'absorption des nanocristaux de silicium  $\eta_{\sigma}$  va être déterminée afin de définir s'il existe une exaltation à l'excitation. Pour cela, il est nécessaire de se placer en régime linéaire, c'est à dire lorsque la puissance excitatrice est très inférieure à la saturation  $I_e \ll I_s$  :

$$\eta_{\sigma} = \frac{I_{PLlin}}{I_{PLlin}^0} \frac{1}{\eta_{\zeta}} \frac{1}{\eta_Q} \quad (\text{IV-27})$$

où  $\frac{I_{PLlin}}{I_{PLlin}^0}$  correspond à l'exaltation de la photoluminescence des nanocristaux en régime linéaire mesurée sur la Figure IV-17. Les valeurs de  $\eta_Q$  et  $\eta_{\zeta}$  ont déjà été déterminées donc il est possible de calculer  $\eta_{\sigma}$ . La valeur obtenue est de 1,0. Il n'y a donc pas d'exaltation à l'excitation. Ce résultat était attendu car les plasmons de surface

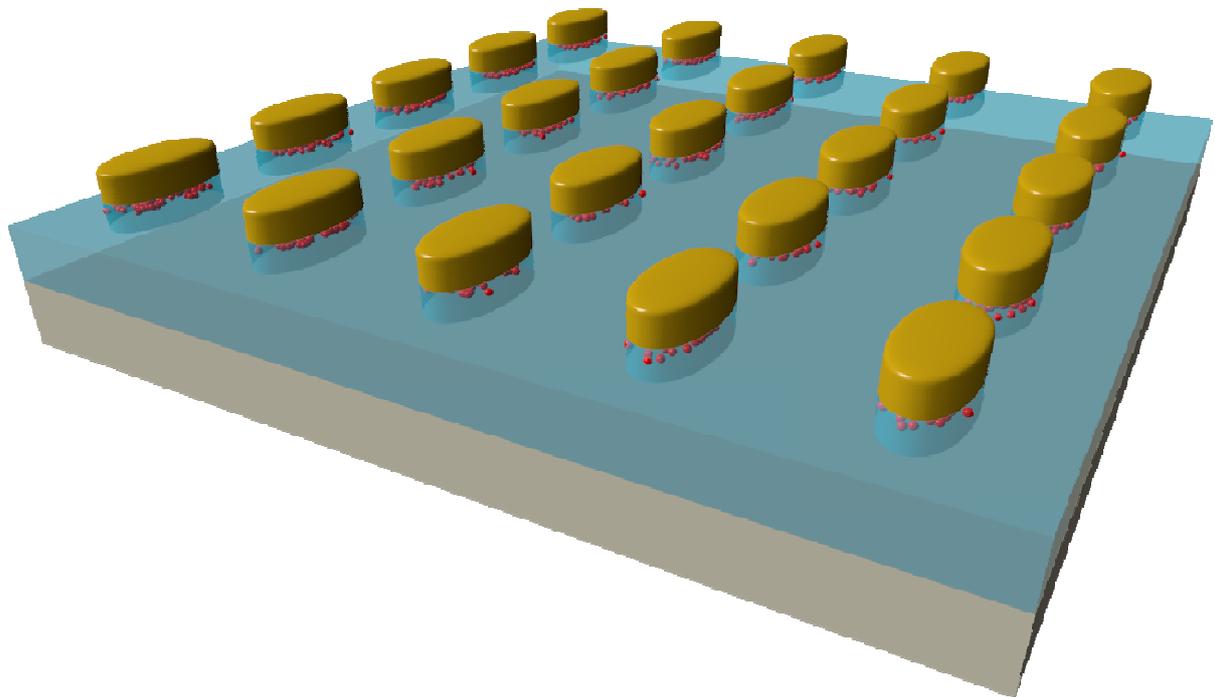
localisés des cylindres d'or correspondent aux longueurs d'onde d'émission des nanocristaux de silicium et non aux longueurs d'onde d'excitation.

Dans ce chapitre, le couplage entre des nanocristaux de silicium et des nanocylindres d'or a été traité. Nous avons vu qu'il est possible de modifier la photoluminescence des nanocristaux de silicium et que cette modification dépend de la distance entre l'or et le silicium mais aussi de la position de la résonance plasmonique des cylindres d'or. Les mesures de photoluminescence dans le plan de Fourier, en fonction de la puissance et résolues en temps ont montré que la modification de l'émission des nanocristaux de silicium est due à une redirection de la luminescence vers l'objectif et à un effet Purcell aux longueurs d'onde d'émission. Dans ces deux cas, il s'agit d'une exaltation de la luminescence spectralement et spatialement corrélée avec la résonance plasmonique des cylindres d'or.

Cette structure permet d'exalter la photoluminescence des nanocristaux selon les longueurs d'onde et le diagramme de rayonnement des résonances plasmoniques des cylindres d'or. Dans la suite de ce travail, des structures plasmoniques avec des résonances dépendantes de la polarisation et positionnées aux longueurs d'onde d'émission et d'excitation des nanocristaux de silicium sont étudiées. Ces études préliminaires ont pour but d'obtenir des facteurs d'exaltation plus importants et de pouvoir modifier la polarisation de la photoluminescence des nanocristaux de silicium. Le chapitre qui suit présente ces résultats préliminaires qui pourront conduire à un contrôle plus poussé de la photoluminescence des nanocristaux de silicium.

# Chapitre 5

## Couplage entre nanocristaux de silicium et nanobâtonnets



## Table des matières du chapitre 5

---

<b>V</b>	<b>COUPLAGE ENTRE NANOCRISTAUX DE SILICIUM ET NANOBATONNETS .....</b>	<b>121</b>
V.1	LES NANOBATONNETS D'OR .....	121
V.1.1	<i>Fabrication et caractérisation</i> .....	121
V.1.1.1	Fabrication des nanobâtonnets.....	121
V.1.1.2	Caractérisation des nanobâtonnets.....	121
V.1.2	<i>Exaltation de la photoluminescence</i> .....	124
V.1.2.1	Exaltation de photoluminescence sans polariseur .....	124
V.1.2.2	Exaltation de la photoluminescence résolue en polarisation.....	126
V.1.2.3	Anomalie de Wood-Rayleigh .....	129
V.2	LES NANOBATONNETS D'ARGENT.....	133
V.2.1	<i>Fabrication et caractérisation</i> .....	133
V.2.1.1	Fabrication des nanobâtonnets d'argent.....	133
V.2.1.2	Caractérisation des nanobâtonnets d'argent.....	134
V.2.2	<i>Exaltation de Photoluminescence</i> .....	136
V.2.2.1	Exaltation de photoluminescence sans polariseur .....	136
V.2.2.2	Exaltation de photoluminescence avec polariseur .....	137

## V Couplage entre nanocristaux de silicium et nanobâtonnets

L'étude des processus de couplage entre des nanocristaux de silicium et des nanocylindres d'or a été traitée dans le chapitre précédent. Les nanocylindres d'or sont des structures plasmoniques simples qui ont permis d'étudier les processus physiques mis en jeu dans la modification de la photoluminescence des nanocristaux de silicium. Dans ce chapitre, des structures plasmoniques avec des géométries différentes et constituées de métaux différents sont étudiées. L'étude commence par le couplage entre des nanocristaux de silicium et des nanobâtonnets d'or. Ceux-ci possèdent une géométrie asymétrique qui leur permet d'avoir des résonances plasmoniques dépendantes de la polarisation. L'influence de cette polarisation sur la photoluminescence des nanocristaux de silicium a été analysée. L'étude continue ensuite sur des nanobâtonnets d'argent. Ceux-ci, en plus de la dépendance en polarisation, peuvent posséder des résonances plasmoniques à des longueurs d'onde beaucoup moins élevées que l'or et peuvent ainsi avoir des résonances plasmoniques aux longueurs d'onde d'excitation des nanocristaux de silicium.

### V.1 Les nanobâtonnets d'or

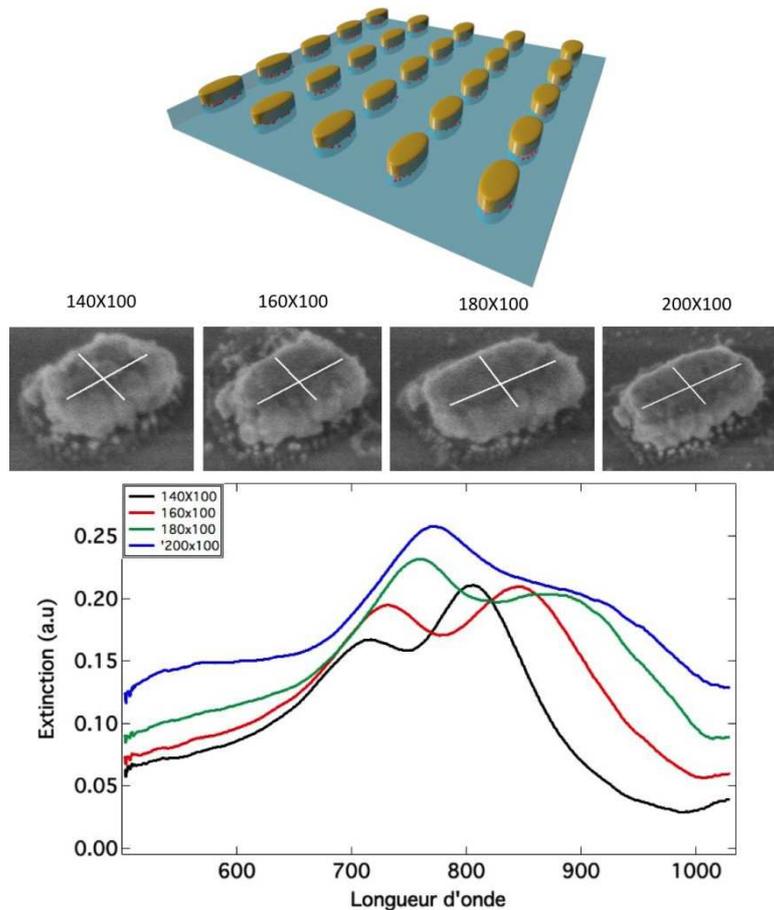
#### V.1.1 Fabrication et caractérisation

##### V.1.1.1 Fabrication des nanobâtonnets

Les nanobâtonnets d'or sont fabriqués par lithographie électronique. Ils sont définis pour présenter une largeur de 60 nm, une hauteur de 50 nm et des longueurs variables allant de 140 à 200 nm par pas de 20 nm. La Figure V-1 (a) schématise la structure étudiée. Elle est constituée de nanocristaux de silicium surmontés par des nanobâtonnets d'or. La Figure V-1 (b) montre des images des nanobâtonnets obtenues par microscopie électronique à balayage avec un angle de 30°. Les lignes blanches correspondent aux mesures des longueurs et largeurs reportées au-dessus des images. La longueur des bâtonnets correspond à la consigne de lithographie. En revanche la largeur mesurée sur tous les bâtonnets est de 100 nm au lieu de 60 nm en consigne. Les bâtonnets sont donc plus larges que prévu, ceci étant probablement dû à une trop forte exposition dans le MEB. Cette largeur trop importante décalera les résonances plasmoniques dans le rouge mais les échantillons demeurent exploitables.

##### V.1.1.2 Caractérisation des nanobâtonnets

La Figure V-1 (c) montre les spectres d'extinction correspondant aux images MEB de la Figure V-1 (b).



**Figure V-1 : (a) Schéma de l'échantillon représentant les nanocristaux de silicium surmontés de nanobâtonnets d'or. (b) Images obtenues par microscopie électronique à balayage des nanobâtonnets d'or de largeur 100 nm et de longueur (de gauche à droite) 140, 160, 180, 200 nm. (c) Spectres d'extinction correspondant aux nanobâtonnets de dimensions 140×100 nm (courbe noire), 160×100 nm (courbe rouge), 180×100 nm (courbe verte), 200×100 nm (courbe bleue).**

Sur chaque courbe, deux pics d'extinction sont observés. Les deux pics se décalent vers le rouge lorsque la longueur des bâtonnets augmente. En effet lorsque le rapport d'aspect est modifié les deux modes se décalent spectralement<sup>114</sup>. Le pic le plus bas en longueur d'onde correspond au mode du petit axe du bâtonnet alors que le pic le plus haut en longueur d'onde correspond au mode du grand axe. Dans tous les cas, les deux résonances plasmoniques recouvrent partiellement le spectre d'émission des nanocristaux seuls présenté au chapitre précédent (cf. §IV.1.1.1). Par conséquent, il sera possible de coupler les deux modes plasmoniques au signal de photoluminescence des nanocristaux de silicium. Ces deux modes peuvent être dissociés à l'aide d'un polariseur placé en sortie du microscope (cf. banc optique décrit au chapitre 3 § III.2.1.2 sur lequel a été ajouté un polariseur).

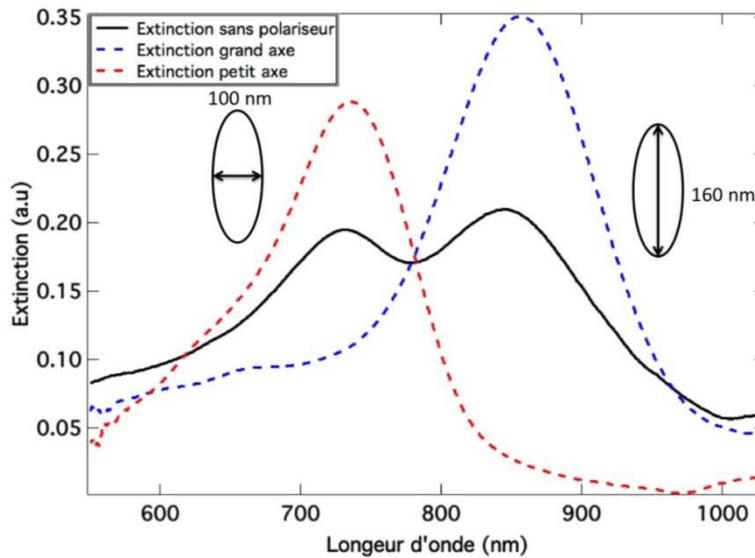


Figure V-2: Spectres d'extinction de bâtonnets de dimensions  $160 \times 100$  nm, sans polariseur (ligne noire continue), polarisé selon le petit axe (courbe rouge pointillée), polarisé selon le grand axe (courbe bleue pointillée)

La Figure V-2 montre les spectres d'extinction de bâtonnets de dimensions  $160 \times 100$  nm obtenus avec et sans polariseur. Sans polariseur (courbe noire) nous observons deux pics correspondant aux modes du grand axe (880 nm) et du petit axe (730 nm). Selon l'orientation du polariseur, il est possible de ne sélectionner qu'un pic sur les deux. Lorsque le polariseur est orienté selon  $0^\circ$ , seul le mode du grand axe (courbe bleue pointillée) est visible et lorsque le polariseur est orienté selon  $90^\circ$ , seul le mode du petit axe (courbe rouge pointillée) est visible. Un phénomène intéressant se produit sur les spectres d'extinction lorsque le polariseur est présent. En effet l'extinction des spectres polarisés est plus intense que celle du spectre sans polariseur. Or en faisant la moyenne des spectres polarisés, le spectre obtenu est identique au spectre sans polariseur. L'extinction avec polariseur n'est donc pas plus importante, elle conserve la même intégrale, c'est-à-dire que l'aire sous les trois courbes est identique. La partie absorbée aux longueurs d'onde de l'axe éteint par le polariseur est retrouvée aux longueurs d'onde correspondant à l'autre axe du bâtonnet. Nous n'avons pas encore d'explication à cette conservation de l'énergie totale absorbée avec et sans polariseur.

Sur la Figure V-3 sont résumées les mesures effectuées pour d'autres orientations du polariseur et pour d'autres dimensions de bâtonnets. Plus le bâtonnet est long, plus l'intensité de la résonance plasmonique du grand axe diminue au profit de celle du petit axe qui s'intensifie. Dans tous les cas, un décalage vers le rouge des deux résonances plasmoniques lorsque le rapport d'aspect augmente est clairement observé.

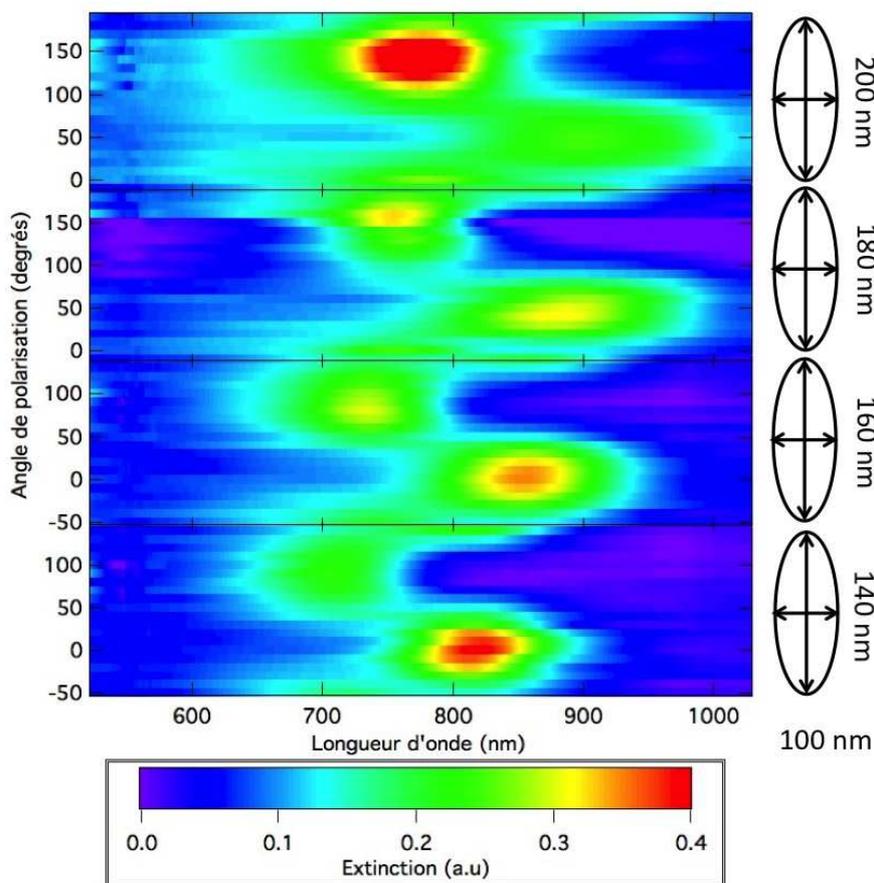


Figure V-3: Représentation en fausses couleurs de l'extinction des différents bâtonnets en fonction de l'angle de polarisation.

Après avoir caractérisé les résonances plasmoniques des différents bâtonnets, les effets du couplage sur la photoluminescence des nanocristaux de silicium sont maintenant examinés.

## V.1.2 Exaltation de la photoluminescence

### V.1.2.1 Exaltation de photoluminescence sans polariseur

Des mesures de photoluminescence sans polariseur des nanocristaux couplés et non couplés aux nanobâtonnets d'or ont été réalisées, dont un exemple est donné sur la Figure V-4. Il y a une très bonne exaltation de la photoluminescence des nanocristaux de silicium couplés à des nanobâtonnets d'or de dimension 160×100 nm (courbe rouge), comparé aux nanocristaux seuls (courbe noire). Cette exaltation est plus intense que dans le chapitre précédent car, dans ce cas, deux résonances plasmoniques sont couplées à l'émission des nanocristaux de silicium. Ces deux résonances plasmoniques donnent accès à deux fois plus de voies de désexcitation radiative. Une exaltation de la photoluminescence deux fois plus grande est alors attendue.

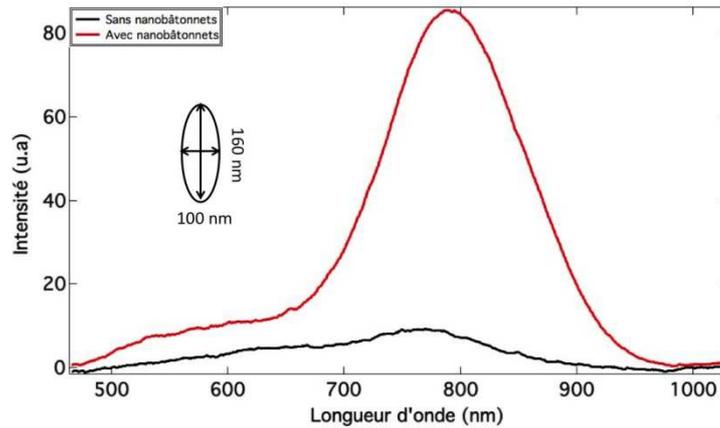


Figure V-4 : Spectres de photoluminescence des nanocristaux seuls (courbe noire) et couplés à des nanobâtonnets de longueur 160 nm et de largeur 100 nm (courbe rouge).

Pour mettre cela en évidence, les spectres d'exaltation de photoluminescence et les spectres d'extinction des bâtonnets ont été tracés sur la Figure V-5.

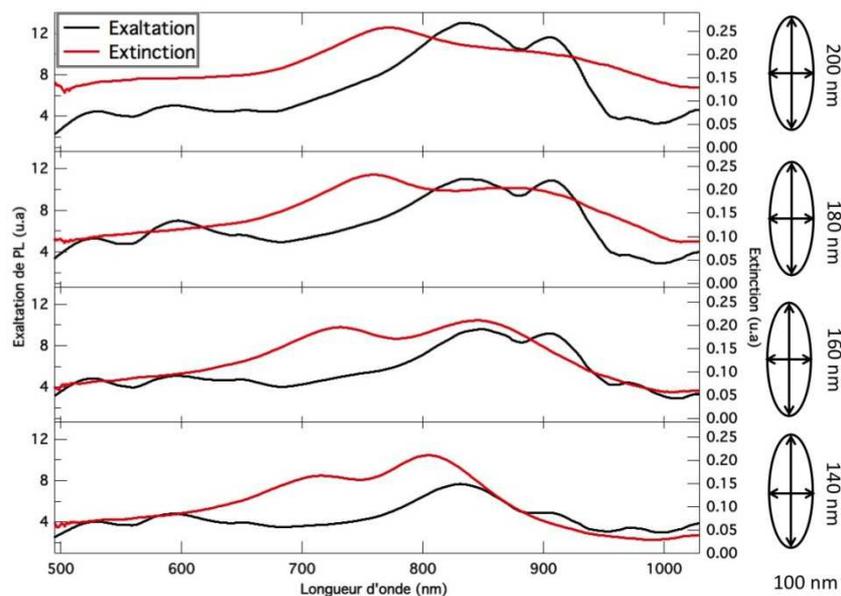


Figure V-5: Spectre d'exaltation de photoluminescence des nanobâtonnets (courbe noire) et spectre d'extinction des bâtonnets correspondants (courbe rouge). Les tailles de bâtonnets ont une largeur de 100 nm et une longueur qui augmente de bas en haut de 140 nm à 200 nm.

Les courbes noires correspondent aux spectres d'exaltation de photoluminescence des différents bâtonnets alors que les courbes rouges correspondent aux spectres d'extinction correspondants. L'interprétation de ces courbes est plus complexe que dans le cas des nanocylindres. Nous nous attendions à obtenir une exaltation localisée au niveau des deux modes plasmoniques des nanobâtonnets. Or, le mode du petit axe des bâtonnets ressort très peu et seulement sous la forme d'épaulement. Par ailleurs, deux pics sont visibles à la position spectrale de la résonance plasmonique du grand axe des bâtonnets au lieu d'un seul. Le premier pic est situé aux alentours de 850 nm et le

second pic aux alentours de 910 nm. L'intensité de ces pics augmente avec le recouvrement spectral entre l'émission des nanocristaux et l'extinction des bâtonnets mais contrairement aux cas des cylindres, ils ne se décalent pas en longueur d'onde. Malgré ces différents phénomènes inattendus, des facteurs d'exaltation de photoluminescence plus importants que dans le cas des nanocylindres sont observés. Pour les bâtonnets de dimensions 140×100 nm le maximum d'exaltation est 6.5, pour 160×100 nm il est de 8, pour 180×100 nm il est de 10 et enfin pour 200×100 nm il est de 12. Des facteurs d'exaltation deux fois plus intenses que dans le cas des nanocylindres d'or sont bien atteints. Ceci confirme que les deux résonances plasmoniques agissent sur l'exaltation de luminescence en ajoutant leurs deux contributions.

Les différents pics d'exaltation observés sur la Figure V-5, vont maintenant être étudiés.

### V.1.2.2 Exaltation de la photoluminescence résolue en polarisation

L'effet des nanobâtonnets d'or sur la polarisation de la photoluminescence des nanocristaux est étudié ici à l'aide d'un polariseur placé à la sortie du microscope, comme dans le cas des spectres d'extinction du paragraphe V.1.1.2, c'est-à-dire après le passage de la lumière par l'échantillon.

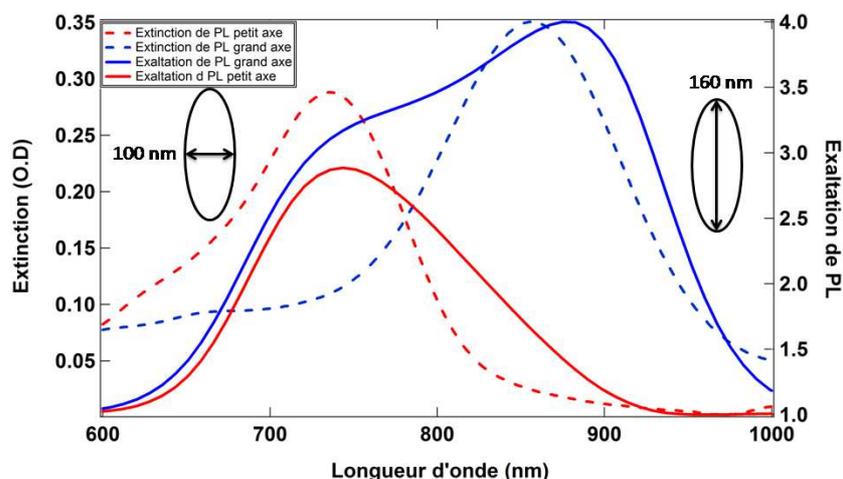


Figure V-6: Comparaison entre l'exaltation de photoluminescence et l'extinction des bâtonnets en fonction de la polarisation. Les courbes rouges correspondent à une polarisation selon le petit axe. Les courbes bleues correspondent à une polarisation selon le grand axe. Les courbes pointillées correspondent aux spectres d'extinction et les courbes continues correspondent aux exaltations de PL.

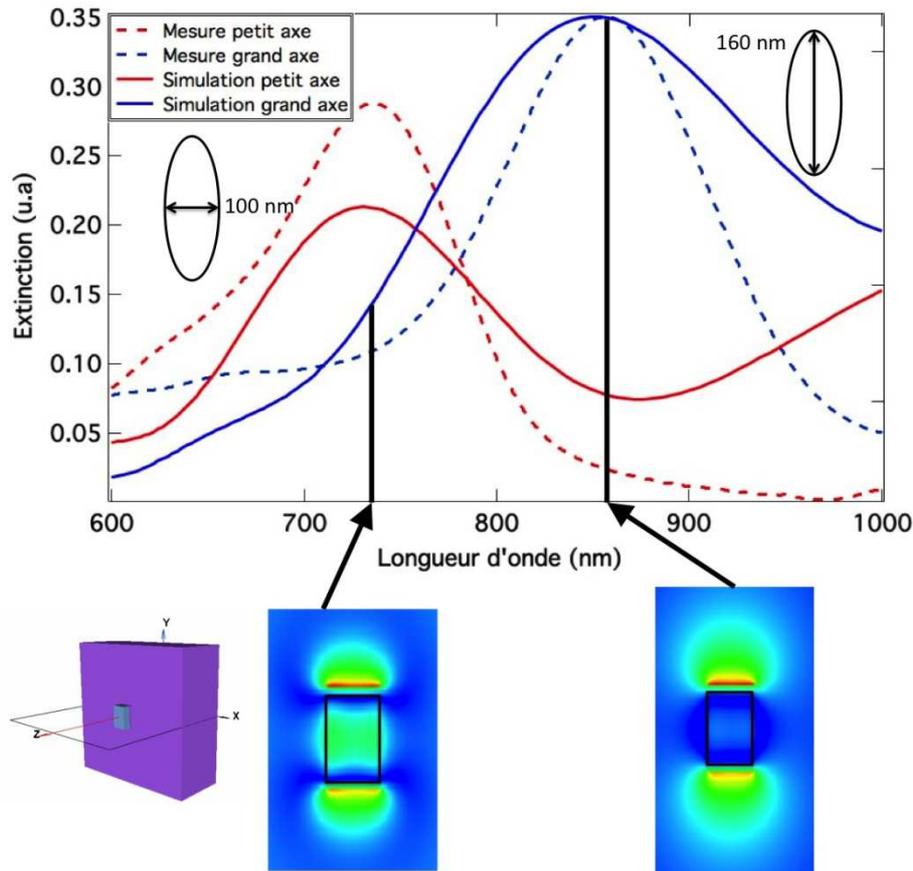
La Figure V-6 compare les spectres d'extinction de bâtonnets de taille 160×100 nm et les spectres d'exaltation de photoluminescence de ces mêmes bâtonnets. Les bâtonnets de taille 160×100 nm ne sont pas ceux qui donnent la meilleure exaltation mais révèlent des pics bien déconvolués les uns des autres qui permettent de mieux comprendre leurs origines. La figure montre que, comme dans le cas des spectres d'extinction, les spectres d'exaltation dépendent de la polarisation. Pour une polarisation selon le petit axe du bâtonnet, le pic d'exaltation (courbe continue rouge)

correspond aux longueurs d'onde de la résonance plasmonique du petit axe (courbe pointillée rouge). Celui-ci a un maximum de 3 aux alentours de 730 nm.

Toujours selon le grand axe, différents phénomènes interviennent. Tout d'abord le pic d'exaltation du grand axe (courbe continue bleue) est décalé vers le rouge par rapport à la résonance plasmonique correspondante (courbe pointillée bleue). Son maximum se trouve aux alentours de 890 nm au lieu de 850 nm. En comparant cela au cas non polarisé, nous émettons l'hypothèse que les deux pics observés à 860 nm et 910 nm sur la Figure V-5 se trouvent convolués dans ce spectre d'exaltation. Le premier pic correspondant à la résonance plasmonique du grand axe à 860 nm et le second pic se situant aux alentours de 910 nm sera analysé ultérieurement pour déterminer son origine.

Pour finir avec la polarisation selon le grand axe, un dernier pic est présent aux alentours de 730 nm. Ce pic se situe aux mêmes longueurs d'onde que la résonance plasmonique du petit axe malgré la présence du polariseur. Il pourrait alors s'agir d'une résonance d'ordre supérieur du grand axe.

Pour confirmer cette hypothèse des calculs par FDTD effectués avec *optiFDTD* (cf. §IV.1.2.2) du champ électromagnétique au voisinage de nanobâtonnets d'or ont été effectués. Le dessin d'un bâtonnet d'or rectangulaire de longueur 160 nm et de largeur 100 nm posé sur 20 nm de SiO<sub>2</sub> a été créé. La structure calculée est représentée en bas à gauche de la Figure V-7. Le bâtonnet est illuminé par une impulsion gaussienne polarisée selon le grand axe et de longueurs d'onde centrées aux alentours de 700 nm. La structure est maillée à 5 nm et les conditions aux limites dans les trois directions sont des conditions de type APML. La Figure V-7 compare les spectres d'extinction mesurés et calculés avec une polarisation selon le petit axe (courbes rouges) ou selon le grand axe (courbes bleues). Un bon accord est observé entre les simulations et les mesures expérimentales. Des cartes du champ électromagnétique ont été calculées dans le cas d'une polarisation selon le grand axe. A la longueur d'onde de 860 nm, la carte du champ électrique présente deux lobes (en vert) aux extrémités du bâtonnet (représenté par le rectangle noir) qui correspondent à une résonance dipolaire plasmonique (lobes verts). Le premier pic correspond bien au mode dipolaire attendu. A la longueur d'onde 730 nm la carte du champ électrique présentent quatre lobes (en vert), deux aux extrémités du bâtonnet et deux qui se chevauchent au centre du bâtonnet. Ceci peut correspondre à un mode quadripolaire de la résonance plasmonique du grand axe<sup>115</sup>. Ce mode se situe donc à la même longueur d'onde que le mode dipolaire du petit axe. Comme dans le cas des nanocylindres d'or, ce mode quadripolaire n'apparaît pas dans le spectre d'extinction. Il s'agit d'un mode sombre mis en évidence par la photoluminescence des nanocristaux de silicium.



**Figure V-7: Comparaison entre la simulation et les mesures expérimentales d'extinction d'un bâtonnet de taille 160X100 nm. Les courbes rouges correspondent à une polarisation selon le petit axe. Les courbes bleues correspondent à une polarisation selon le grand axe. Les courbes pointillées correspondent aux mesures expérimentales et les courbes continues correspondent aux simulations par FDTD. Les cartes de champs ont été obtenues par simulation FDTD aux longueurs d'onde marquées par des traits verticaux sur la courbe de simulation polarisée selon le grand axe.**

Les mesures d'extinction et d'exaltation de photoluminescence présentées sur la Figure V-6 ont été réalisées pour différentes polarisations et les résultats ont été synthétisés sur la Figure V-8. Les images de gauche présentent l'extinction des bâtonnets en fonction de la polarisation à la collection comme déjà présentées sur la Figure V-3. A droite, les images correspondent à l'exaltation de photoluminescence en fonction de l'angle de polarisation et des dimensions des nanobâtonnets. Les modes du grand axe se retrouvent aux mêmes longueurs d'onde entre les images d'extinction et les images d'exaltation de photoluminescence pour toutes les tailles de bâtonnets. En revanche les modes de petit axe qui apparaissent et disparaissent selon la polarisation dans les mesures d'extinction, ne dépendent plus de la polarisation dans les mesures d'exaltation. En effet lorsque la polarisation est selon le grand axe des bâtonnets, le mode du petit axe disparaît mais il est remplacé par le mode sombre du grand axe. Ainsi, la luminescence des nanocristaux de silicium est constamment exaltée aux alentours de 730 nm malgré le changement de polarisation.

En résumé, lorsque la luminescence est polarisée, il est possible de distinguer l'exaltation induite par le grand axe et le petit axe du bâtonnet malgré la présence du mode sombre du grand axe et le pic non identifié à 910 nm qui se convoluent avec les autres contributions. Le prochain paragraphe s'intéresse particulièrement au pic situé à 910 nm.

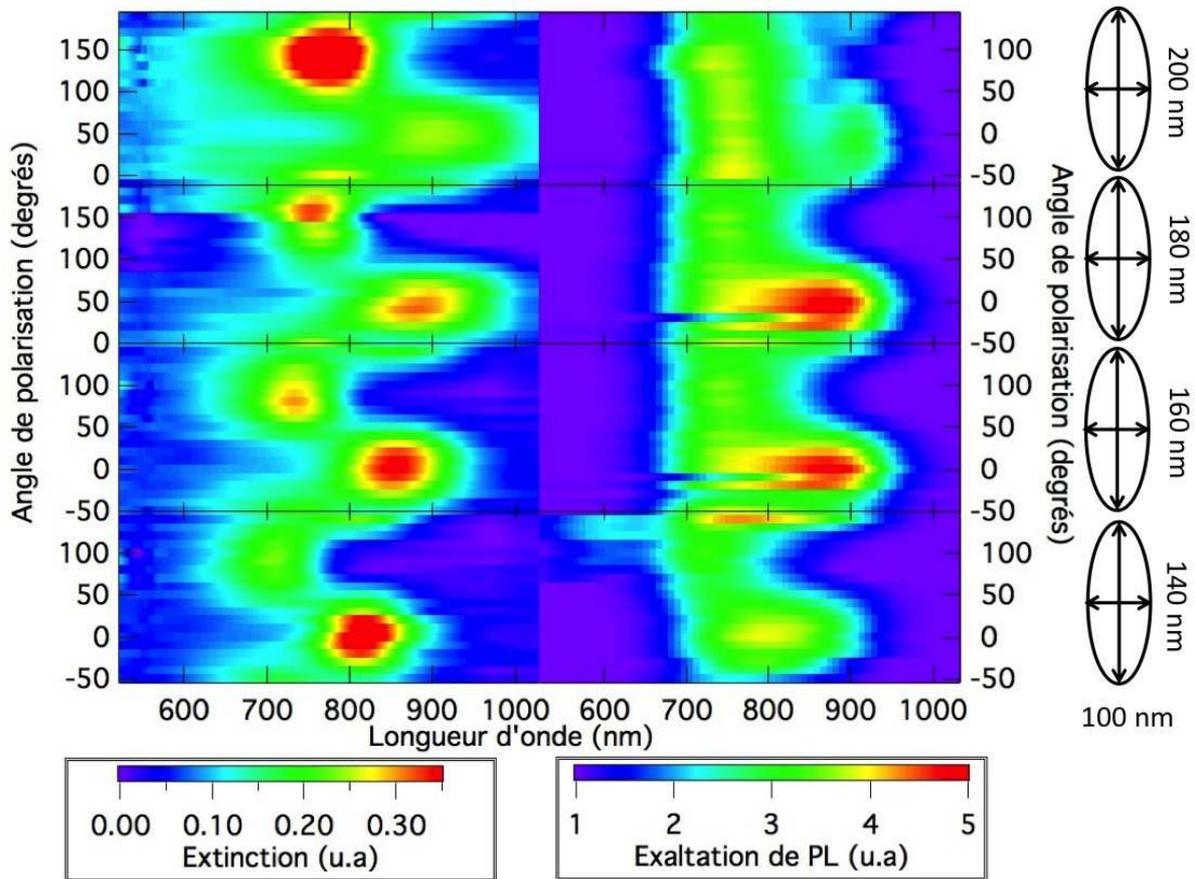


Figure V-8: Comparaison entre l'extinction et l'exaltation de PL en fonction de l'angle de polarisation et de la taille des bâtonnets.

### V.1.2.3 Anomalie de Wood-Rayleigh

Ce paragraphe tente de donner une explication concernant la présence du pic d'exaltation visible à 900 nm sur la Figure V-5. Nous supposons que ce pic provient des anomalies de Wood<sup>116,117</sup> présentes aux longueurs d'onde de Rayleigh<sup>118</sup> et produites par le réseau de nanobâtonnets d'or. Ces anomalies de Wood correspondent à des bandes de forte ou faible intensité (selon les cas) qui apparaissent dans la lumière diffractée par un réseau. Rayleigh montra que les anomalies de Wood pouvaient être interprétées comme l'apparition ou la disparition d'un ordre diffracté, conduisant à une redistribution de l'énergie dans l'ordre zéro. Nous supposons alors qu'un phénomène similaire se produit dans notre structure. L'exaltation de photoluminescence des nanocristaux de silicium aux alentours de 900 nm pourrait être ce mode de Rayleigh qui au lieu d'apporter un

surplus de lumière à l'ordre zéro apporterait de nouvelles voies de désexcitation radiatives aux nanocristaux de silicium à ces longueurs d'onde particulières.

Lorsqu'un faisceau de lumière incident arrive sur le réseau avec un angle  $\Phi_i$ , celui-ci est diffracté avec un angle  $\Phi_d$  (Figure V-9).

L'équation du réseau reliant la longueur d'onde  $\lambda$ , l'ordre de diffraction  $m$ , et le pas du réseau  $a$  s'écrit :

$$m\lambda = a(\sin \phi_i + \sin \phi_d) \quad (\text{V-1})$$

Les longueurs d'onde de Rayleigh auxquelles les anomalies de Wood apparaissent s'obtiennent pour  $\phi_d = \frac{-\pi}{2}$  pour les ordres négatifs  $m_-$  et  $\phi_d = \frac{\pi}{2}$  pour les ordres positifs  $m_+$ . Les longueurs d'onde de Rayleigh sont décrites par

$$\lambda_R = \frac{a}{m_{\pm}}(\sin \phi_i \pm 1) \quad (\text{V-2})$$

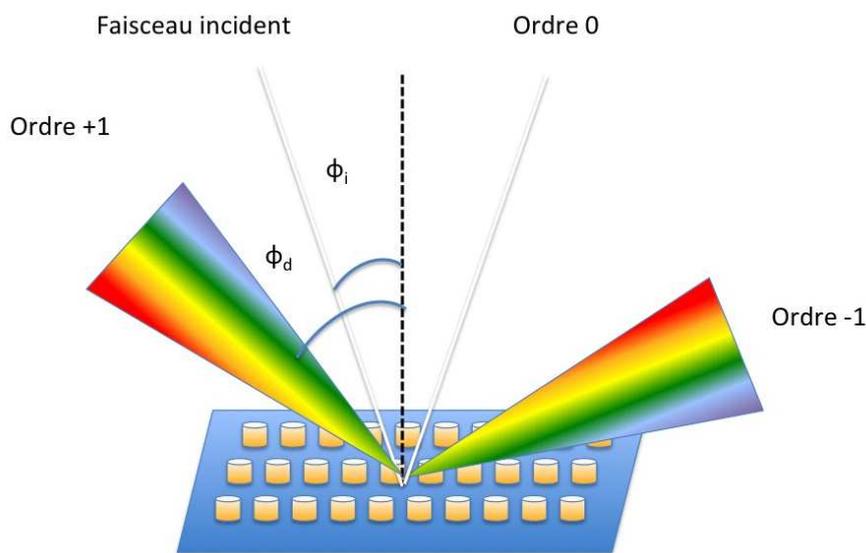


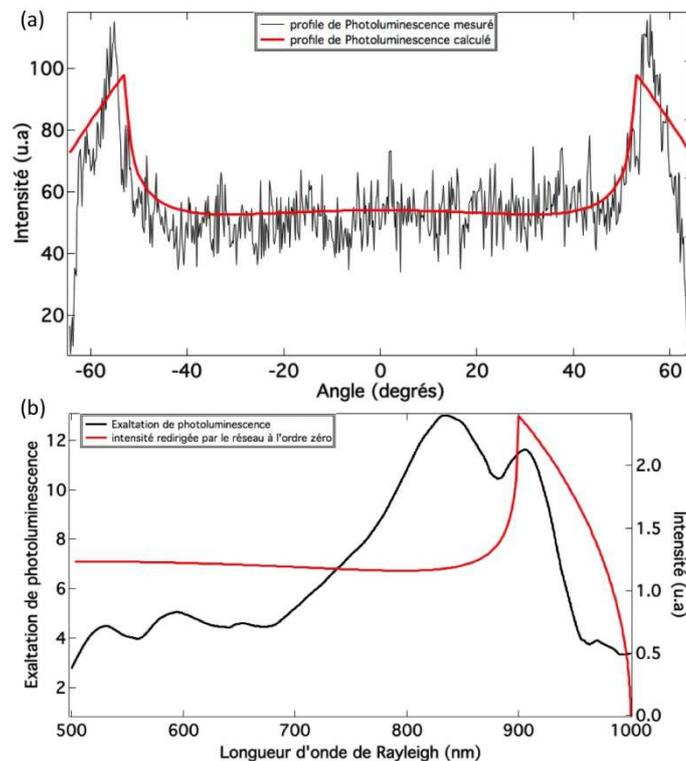
Figure V-9: Schéma de la diffraction par un réseau.

Dans notre cas, la lumière incidente provient des nanocristaux de silicium dont les profils des diagrammes de rayonnement mesuré (courbe noire) et calculé (courbe rouge) sont présentés sur la Figure V-10a et ont été obtenus au chapitre 4 (§ IV.2.1.2). Ces profils nous donnent l'ensemble des angles qui seront ensuite diffractés par le réseau (ils correspondent donc à l'angle d'incidence dans la formule des réseaux). Ces profils ont été utilisés pour calculer la quantité de lumière redirigée à l'ordre de diffraction zéro des nanobâtonnets d'or par les anomalies de Wood. L'équation ( V-2 ) a été utilisée pour convertir les angles d'incidences de la Figure V-10a en longueur d'onde de Rayleigh. Sur la Figure V-10b, le résultat obtenu est superposé au spectre d'exaltation

de photoluminescence des nanocristaux de silicium couplés à des bâtonnets de dimension 200×100 nm.

Sur le spectre calculé de la Figure V-10b, une intensité plus importante de lumière est redirigée aux alentours 900 nm. Cette longueur d'onde correspond au pic dont l'origine n'était pas déterminée. Ce résultat confirme l'hypothèse que ce pic est une conséquence des anomalies de Wood du réseau de nanobâtonnets d'or. Ce phénomène est très intéressant car chaque nanobâtonnet d'or sous lequel se trouvent les nanocristaux de silicium se comporte comme une source optique intégrée à un réseau.

L'autre point coïncidant avec cette théorie est l'absence de ce pic dans les spectres d'extinction. En effet lors de mesures d'extinction, la lumière incidente arrive perpendiculairement sur le réseau. L'angle d'incidence n'est donc pas assez important pour mettre en valeur les anomalies de Wood.



**Figure V-10: (a) Intensité de photoluminescence des nanocristaux de silicium seuls mesurée (noir) et calculée (rouge) pour chaque angle d'incidence sur le réseau de nanobâtonnets d'or. (b) Exaltation de photoluminescence (noir) et intensité redirigée par les anomalies de Wood calculée en fonction du profil de (a).**

Même si les courbes de la Figure V-10b se superposent bien, ceci ne reste encore qu'une hypothèse et d'autres expérimentations sont nécessaires afin de la confirmer. Par exemple, modifier le pas du réseau pour observer un décalage du pic ou encore faire des mesures d'extinction avec des angles d'incidence plus importants permettrait de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. De plus ce phénomène n'a pas été mis en

évidence avec les nanocylindres d'or qui possédaient pourtant le même pas de réseau. L'asymétrie des particules d'or a peut-être aussi une influence sur ce phénomène.

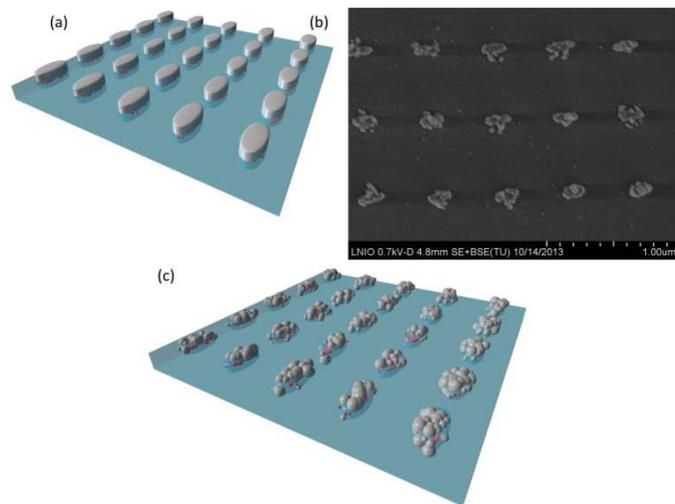
Le prochain paragraphe décrit le couplage entre des nanobâtonnets d'argent et des nanocristaux de silicium. L'idée est d'accorder la résonance plasmonique du petit axe avec l'absorption des nanocristaux, tout en conservant la résonance plasmonique du grand axe accordée à leur émission.

## V.2 Les nanobâtonnets d'argent

### V.2.1 Fabrication et caractérisation

#### V.2.1.1 Fabrication des nanobâtonnets d'argent

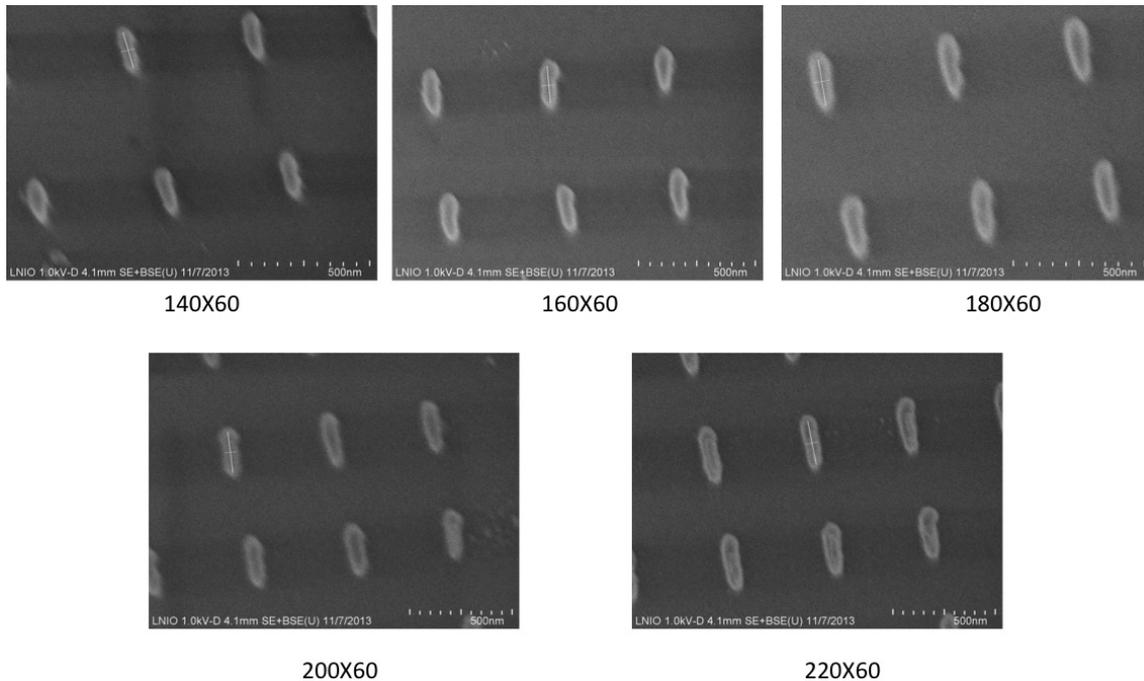
Les nanobâtonnets d'argent sont réalisés par lithographie électronique. Comme dans le cas des nanobâtonnets d'or, les largeurs des premiers bâtonnets fabriqués étaient plus importantes que la consigne, la fabrication a donc été optimisée. Pour cela le dessin de rectangles utilisé précédemment a été remplacé par un dessin de lignes dont la longueur correspond à celle des bâtonnets voulus et la dose a été ajustée afin d'obtenir une largeur de ces lignes égale à 60 nm. Enfin, après le lift off, la même méthode de gravure qu'au chapitre 3 avec 6sccm de  $O_2$  et 17 sccm de  $SF_6$  a été utilisée.



**Figure V-11: (a) Schéma de la structure attendue, constituée de nanocristaux de silicium contenus dans une matrice de  $SiO_2$  et surmontés par des bâtonnets d'argent. (b) Image MEB montrant les structures obtenues. (c) Schéma de la structure réelle correspondant à des nanocristaux de silicium contenus dans des bâtonnets de  $SiO_2$  et surmontés de nanoparticules d'argent.**

La Figure V-11 (a) montre le schéma de la structure attendue. Il s'agit de nanocristaux de silicium surmontés par des nanobâtonnets d'argent. La Figure V-11 (b) montre une image obtenue par microscopie électronique à balayage qui présente des nanobâtonnets surmontés par des agrégats de nanoparticules. Nous supposons que les nanobâtonnets correspondent à la matrice de  $SiO_2$  contenant les nanocristaux de silicium et les nanoparticules seraient l'argent qui au contact du soufre s'est transformé en nanoparticules. Ceci est schématisé sur la Figure V-11 (c). Afin de confirmer cette hypothèse, les gaz utilisés durant l'étape de gravure ont été changés. Pour éviter le soufre, le  $SF_6$  a été remplacé par du  $CF_4$ . Les nanobâtonnets présentés sur la Figure V-12 ont été obtenus par cette méthode de gravure. Les images MEB de la Figure V-12 montrent des bâtonnets d'argent de dimension  $140 \times 60$ ,  $160 \times 60$ ,  $180 \times 60$ ,  $200 \times 60$  et  $220 \times 60$  nm. En changeant le gaz, des bâtonnets d'argent exploitables pour les mesures

sont fabriqués. Observons maintenant les spectres d'extinction de ces bâtonnets d'argent.



**Figure V-12: Images obtenues par microscopie électronique à balayage montrant des nanobâtonnets d'argent de différentes tailles.**

Pour la mesure d'extinction des nanobâtonnets d'argent, le banc optique présenté au chapitre 3 a été utilisé pour la mesure des modes dans le visible, et un autre banc optique a été utilisé pour la mesure de l'extinction dans les longueurs d'onde UV.

### V.2.1.2 Caractérisation des nanobâtonnets d'argent

Le banc optique présenté au paragraphe III.2.1.1 n'étant pas adapté pour des longueurs d'onde inférieures à 380 nm, le banc optique schématisé sur la Figure V-13 a été utilisé. Il utilise une lampe deutérium comme source de lumière UV. Cette lumière est envoyée sur l'échantillon et la lumière transmise est collectée par un objectif de type Cassegrain adapté aux mesures dans l'ultra-violet. La lumière transmise est ensuite collectée par une fibre optique qui envoie le signal dans un spectromètre. La caractérisation des résonances plasmoniques présentes aux longueurs d'onde UV a ainsi été possible.

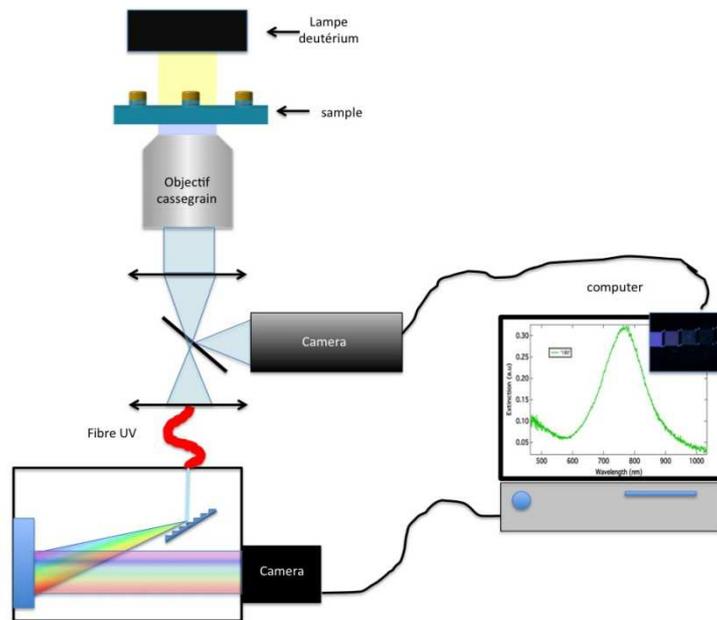


Figure V-13: Schéma du banc optique pour la mesure de l'extinction dans l'UV.

La Figure V-14 montre le spectre d'extinction UV-visible des nanobâtonnets d'argent de taille  $220 \times 60$  nm. Plusieurs pics sont présents sur ce spectre. Tout d'abord il y a le pic correspondant au plasmon de volume de l'argent à 320 nm. A 480 nm se trouve la résonance plasmonique du petit axe (ces pics sont comparés à la théorie de Mie du code de Saviot<sup>68</sup>) et à 850 nm celle du grand axe. De cette façon, des résonances plasmoniques accordées à la fois avec l'excitation et l'émission des nanocristaux de silicium sont obtenues. Observons maintenant leur influence sur la photoluminescence des nanocristaux de silicium.

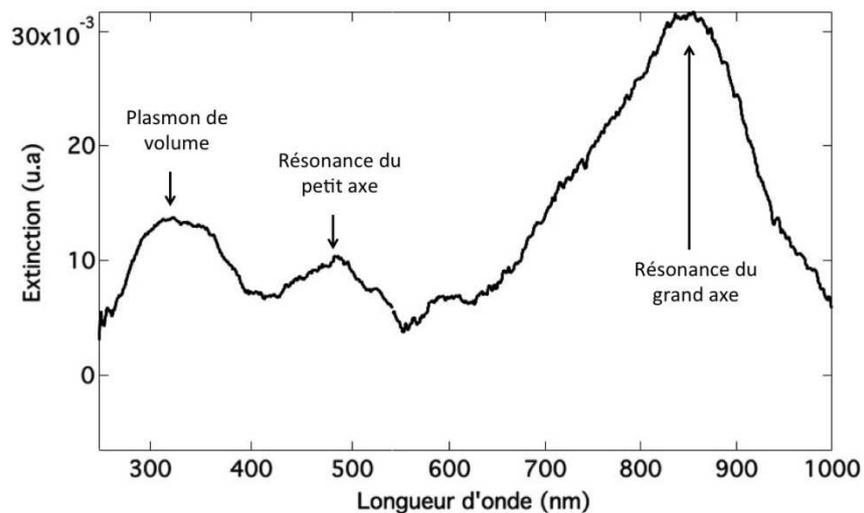


Figure V-14: Spectre d'extinction UV-visible des nanobâtonnets d'argent de taille  $220 \times 60$  nm.

## V.2.2 Exaltation de Photoluminescence

### V.2.2.1 Exaltation de photoluminescence sans polariseur

Les spectres de photoluminescence des nanocristaux de silicium couplés aux nanobâtonnets d'argent sont présentés sur la Figure V-15.

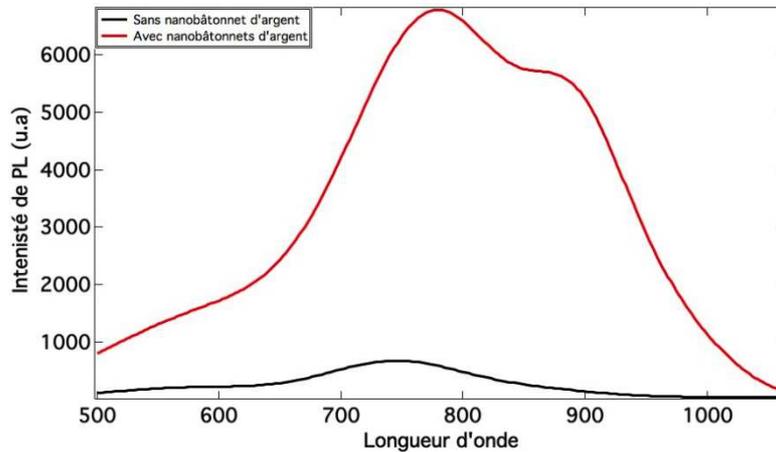


Figure V-15: Intensité de PL des nanocristaux de silicium avec (courbe rouge) et sans (courbe noire) nanobâtonnets d'argent de taille 200X60 nm.

Cette figure présente l'intensité de photoluminescence des nanocristaux de silicium avec nanobâtonnets (courbe rouge) et sans nanobâtonnets (courbe noire). L'exaltation de photoluminescence est beaucoup plus importante que dans le cas des nanocylindres et des nanobâtonnets d'or. Notons également l'apparition d'un second pic aux alentours de 900 nm qui pourrait correspondre au pic de réseau observé dans le cas des nanobâtonnets d'or.

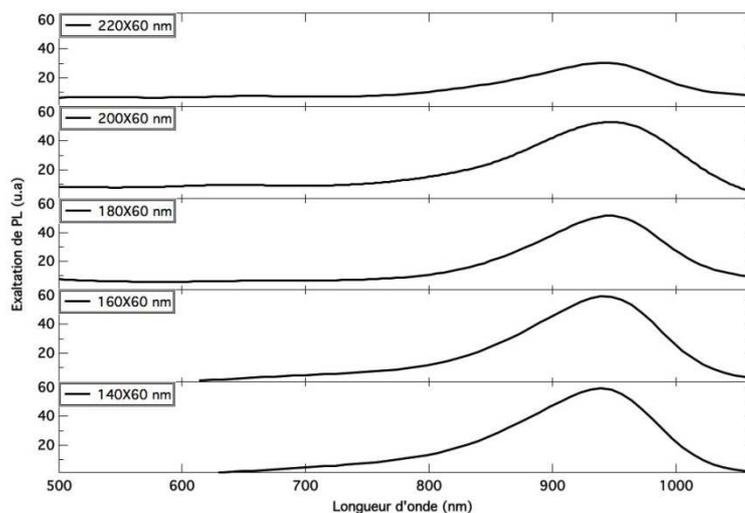


Figure V-16: Spectre d'exaltation de PL des nanocristaux de silicium couplés à des nanobâtonnets d'argent de différentes tailles.

L'exaltation de photoluminescence correspondant respectivement et de bas en haut à des bâtonnets d'argent de tailles 140×60, 160×60, 180×60, 200×60 et 220×60 nm est tracée sur la Figure V-16. Le pic attribué aux anomalies de Wood présente une très forte exaltation de photoluminescence supérieure à un facteur 30 pour toutes les tailles et pouvant atteindre un facteur 50 pour les tailles 140×60 et 160×60 nm. La présence de ce pic présent à la fois dans le cas de l'or et de l'argent tend à confirmer qu'il s'agit bien d'un phénomène de réseau. Cependant, l'exaltation est trois fois plus intense que dans le cas de l'or. La nature du métal joue donc un rôle majeur.

En étudiant les facteurs d'exaltation aux longueurs d'onde d'émission des nanocristaux de silicium, c'est à dire à 750 nm, des valeurs comprises entre 6 et 10 sont obtenues. Ceci est supérieur aux facteurs obtenus avec des nanocylindres d'or et équivalent aux facteurs obtenus avec les nanobâtonnets d'or. Comme pour les nanobâtonnets d'or, un polariseur a été utilisé afin de distinguer les différentes contributions apportées par le petit et le grand axe des bâtonnets d'argent.

### V.2.2.2 Exaltation de photoluminescence avec polariseur

L'utilisation du polariseur permet d'analyser ce qui se passe en terme d'exaltation de photoluminescence aux longueurs d'onde visibles. La Figure V-17 montre les spectres d'exaltation de nanocristaux de silicium couplés à des nanobâtonnets d'argent de taille 220×60 nm.

La différence facilement observable entre les deux polarisations se situe aux alentours de 800 nm, ce qui correspond à la longueur d'onde de résonance du grand axe. En effet lorsque la polarisation est selon le grand axe (courbe bleue), un épaulement aux alentours de 800 nm correspondant à une exaltation d'environ 7 est observable. En revanche lorsque la polarisation est selon le petit axe (courbe rouge) l'épaulement aux alentours de 800 nm disparaît et le facteur d'exaltation retombe à 1. Le phénomène obtenu est similaire à celui observé pour les nanobâtonnets d'or. L'influence de la résonance plasmonique accordée à l'absorption n'est quant à elle pas visible sur la figure. Un phénomène est attendu lorsque la polarisation est selon le petit axe mais seul le pic à 900 nm est visible. Pour comprendre cela il faudra utiliser des nanoparticules d'argent accordées uniquement à l'absorption des nanocristaux de silicium afin de voir s'il est possible d'observer une exaltation de luminescence.

Au niveau du pic d'exaltation à 900 nm, l'exaltation sans polariseur (courbe noire) correspond à la somme des exaltations des deux spectres avec polariseur. Il n'y a donc pas d'influence de la polarisation sur ce pic particulier.

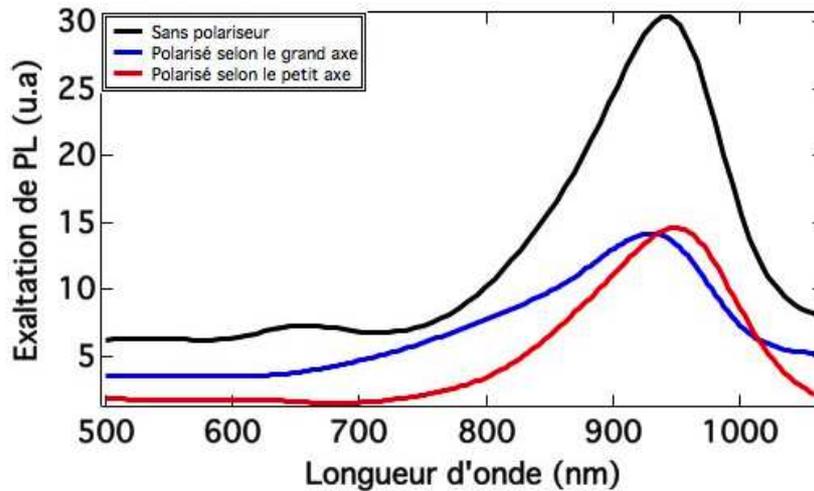


Figure V-17: Spectre d'exaltation de la photoluminescence des nanocristaux de silicium couplés à des nanobâtonnets d'argent de taille 220X60 nm sans polariseur (courbe noire), polarisé selon le grand axe (courbe bleue), polarisé selon le petit axe (courbe rouge).

En conclusion, ce chapitre montre qu'il est possible d'obtenir des facteurs d'exaltation plus importants en modifiant la forme des nanoparticules d'or. Avec ces nanobâtonnets, deux résonances plasmoniques accordées à l'émission des nanocristaux de silicium sont obtenues et permettent d'avoir une exaltation de luminescence dépendante de la polarisation. La modification de la nature du métal permet de décaler ces deux résonances plasmoniques afin d'obtenir une résonance accordée à l'émission des nanocristaux de silicium et une résonance accordée à leur excitation. Ces nouvelles structures ont fourni un facteur d'exaltation important à la longueur d'onde 900 nm que nous supposons provenir d'anomalies de Wood créées par le réseau de nanobâtonnets. En raison de la présence de ce phénomène, les effets d'exaltation à l'émission et à l'excitation sont en partie convolués avec celui-ci et deviennent alors difficilement analysables. Afin de distinguer tous ces phénomènes d'exaltation, il faudrait créer de nouveaux échantillons avec des pas de réseau différents et des formes différentes.

# Conclusion

Ce travail de thèse a consisté en l'étude du couplage entre des nanocristaux de silicium et des plasmons de surface localisés supportés par différentes nanostructures métalliques. De la fabrication à la caractérisation optique, en passant par la caractérisation structurale, toutes ces étapes ont été étudiées et optimisées afin de comprendre les processus physiques du couplage.

Dans le premier chapitre, nous avons décrit et expliqué les effets de la miniaturisation à des échelles nanométriques sur les propriétés optiques du silicium. Nous avons montré notamment que la réduction de la taille du silicium à des échelles nanométriques permet à celui-ci d'acquérir des propriétés de photoluminescence qui n'étaient jusqu'alors que des processus rares et extrêmement peu efficaces dans le silicium massif. L'apparition de cette photoluminescence est possible grâce au confinement quantique du silicium lorsqu'il atteint des échelles inférieures au rayon de Bohr qui est dans son cas de 5 nm. En dessous de ce rayon, les longueurs d'onde de photoluminescence dépendent de la taille des nanocristaux, plus ils seront petits plus la photoluminescence se décalera vers le bleu et inversement. Malgré cette photoluminescence dans le visible à température ambiante, celle-ci reste trop peu efficace pour être utilisée pour des composants optoélectroniques. En effet les excitons possèdent un temps de vie de désexcitation encore trop long et les recombinaisons assistées par phonon restent le processus prépondérant. Ces caractéristiques cumulées induisent un rendement de recombinaison radiatif encore trop faible pour penser à des applications optoélectroniques pour les nanocristaux de silicium. C'est pour cela que l'idée est venue de coupler ces nanocristaux de silicium à des plasmons de surface localisés.

Dans le second chapitre, nous avons décrit les propriétés particulières des plasmons de surfaces localisés et nous avons montré en quoi il était possible de les utiliser pour améliorer les propriétés optiques du silicium. Nous avons commencé par expliquer que le plasmon de surface localisé est une onde évanescence créée par l'oscillation du nuage électronique d'une nanostructure métallique plongée dans un milieu diélectrique. Les plasmons de surface localisés possèdent des résonances qui dépendent de la taille, la forme et la nature de la nanostructure métallique qui les supporte. Dans le cas de nanostructures ayant des tailles supérieures à la centaine de nanomètres, il est possible d'avoir des résonances dipolaires, quadripolaires et d'ordre encore supérieur si la taille est suffisamment grande. Ces particularités optiques permettent d'avoir un confinement et une exaltation du champ électromagnétique local et si un fluorophore est placé dans ce champ électrique, ses propriétés optiques peuvent être exaltées. Ceci est dû à une augmentation de la densité d'états optiques accessibles à l'émetteur qui voit alors ses processus de désexcitation radiative augmenter. Nous avons alors donné quelques

exemples issus de la littérature montrant qu'il est possible d'exalter les propriétés optiques de nanocristaux de silicium par des plasmons de surface localisés.

Dans le troisième chapitre nous avons décrit les méthodes de fabrication des nanocristaux de silicium et des nanoparticules métalliques qui ont permis l'étude du couplage entre ces deux objets. Nous avons aussi décrit les bancs optiques développés et utilisés durant cette thèse pour étudier l'influence des nanostructures métalliques sur les nanocristaux de silicium. Les techniques de fabrication utilisées nous ont permis d'avoir un contrôle de tous les paramètres géométriques des échantillons, tels que la taille des nanocristaux de silicium et des nanostructures métalliques ainsi que la distance les séparant. Nous avons aussi optimisé cette étape de fabrication afin d'avoir les meilleures propriétés optiques possibles de chacun de ces objets. En ce qui concerne les bancs optiques, nous avons développé des bancs optiques capables de caractériser spectralement, spatialement ainsi que temporellement la photoluminescence des nanocristaux de silicium couplés aux nanostructures métalliques. Grâce à cette partie nous avons toutes les clés pour étudier les phénomènes physiques du couplage entre les nanocristaux de silicium et les nanostructures métalliques.

Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés à la modification de la photoluminescence des nanocristaux de silicium mis en présence de nanocylindres d'or. Ainsi nous avons montré qu'une inhibition et une exaltation de luminescence des nanocristaux de silicium étaient obtenues en fonction de leur distance aux nanocylindres d'or. Nous avons aussi montré que cette exaltation dépendait spectralement et spatialement des caractéristiques particulières des nanocylindres d'or. Il a été démontré, à l'aide des différents bancs optiques permettant des mesures complémentaires, que les facteurs d'exaltation obtenus étaient dus à la fois à une redirection de photoluminescence vers l'objectif de collection et à un effet Purcell sur la photoluminescence des nanocristaux de silicium. Nous avons aussi confirmé qu'il n'y avait pas d'exaltation de la section efficace d'absorption des nanocristaux de silicium car les plasmons de surface localisés étaient accordés spectralement à l'émission du silicium et non à son absorption.

Dans le dernier chapitre nous avons étudié le couplage des nanocristaux de silicium avec des nanobâtonnets d'or et d'argent. Ces nanostructures métalliques de forme plus complexe que les nanocylindres d'or nous ont montré qu'il était possible de rendre la photoluminescence des nanocristaux de silicium dépendante de la polarisation et aussi d'obtenir des facteurs d'exaltation plus importants. Avec les nanobâtonnets d'argent, nous avons tenté d'avoir à la fois un couplage à l'émission et à l'absorption des nanocristaux de silicium, cependant ces résultats préliminaires encourageants nécessitent davantage d'investigations.

Dans la littérature, l'exaltation de photoluminescence assistée par plasmons de surface localisés avait déjà été observée avec des structures au sein desquelles tous les nanocristaux de silicium n'étaient pas couplés aux plasmons. Les résultats de cette thèse

ont permis de révéler des propriétés optiques masquées par ce manque de couplage total, ainsi l'inhibition de photoluminescence pour de très faibles distances entre silicium et plasmons, l'exaltation de luminescence par des modes sombres ou encore la redirection de photoluminescence sont les principales nouveautés apportées par ce travail. Ces résultats ouvrent la voie à de nouvelles études très distinctes et intéressantes. En effet l'exaltation de photoluminescence des nanocristaux de silicium apportée par des modes sombres permettrait de sonder en champ proche les résonances plasmoniques de nanostructures complexes dont les modes ne peuvent être étudiés par des mesures d'extinction classique. En faisant varier la taille des nanocristaux de silicium il est possible de sonder toute la gamme du visible et ainsi posséder une source de lumière blanche en champ proche des nanostructures métalliques. Une expérience intéressante pour la suite portant sur la caractérisation de modes sombres, et relativement simple à mettre en œuvre, serait de réaliser des nanobâtonnets de différentes longueurs présentant des résonances plasmoniques d'ordre élevé dans la zone d'émission des nanocristaux de silicium. Le spectre d'émission des nanocristaux couplés à ces nanobâtonnets devrait révéler la présence de ces résonances d'ordre élevé, permettant de réaliser une spectroscopie des modes supportés par les nanobâtonnets. Nous obtiendrions ainsi une information similaire à celle donnée par exemple par la technique PEEM<sup>119</sup> (photoémission d'électrons) mais avec une instrumentation plus simple.

D'un point de vue des applications, les nanocristaux de silicium sont actuellement très étudiés dans le domaine du photovoltaïque. En effet ils peuvent permettre d'effectuer du « down-shifting » ou « down-conversion » qui permettrait d'améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïque. Leur couplage à des plasmons de surface localisés permettrait d'améliorer ces propriétés et de rediriger la photoluminescence obtenue vers la cellule active grâce à la redirection de luminescence obtenue.

Avant d'en arriver aux applications proprement dites de nombreuses études restent à mener afin de maximiser l'effet plasmonique sur les nanocristaux de silicium. Comme présenté dans le chapitre 5, une structure plasmonique avec des résonances accordées à l'émission et des résonances accordées à l'excitation pourrait augmenter le facteur d'exaltation obtenu dans ce travail au moins par deux voire davantage.



# Bibliographie

1. Cullis, A. G., Canham, L. T. & Calcott, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *J. Appl. Phys.***82**, 909 (1997).
2. Presti, C. D. *et al.* Photonic-crystal silicon-nanocluster light-emitting device. *Appl. Phys. Lett.***88**, 033501 (2006).
3. Irrera, A. *et al.* Light emitting devices based on silicon nanostructures. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures***38**, 181–187 (2007).
4. Irrera, A. *et al.* Influence of the matrix properties on the performances of Er-doped Si nanoclusters light emitting devices. *J. Appl. Phys.***107**, 054302 (2010).
5. Lin, G.-R., Lin, C.-J. & Kuo, H.-C. Improving carrier transport and light emission in a silicon-nanocrystal based MOS light-emitting diode on silicon nanopillar array. *Appl. Phys. Lett.***91**, 093122–093122–3 (2007).
6. Maier-Flaig, F. *et al.* Multicolor Silicon Light-Emitting Diodes (SiLEDs). *Nano Lett.***13**, 475–480 (2013).
7. Marconi, A. Silicon Nanocrystal Based Light Emitting Devices for Silicon Photonics. (2011). at <<http://eprints-phd.biblio.unitn.it/630/>>
8. Nikitin, T., Khriachtchev, L., Räsänen, M. & Novikov, S. Optical memory of silicon nanocrystals with submicron spatial resolution and very high thermal stability. *Appl. Phys. Lett.***94**, 173116 (2009).
9. Tsakalakos, L. *et al.* Silicon nanowire solar cells. *Appl. Phys. Lett.***91**, 233117 (2007).
10. Richards, B. S. Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: Down-conversion. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells***90**, 1189–1207 (2006).
11. Pillai, S., Perez-Wurfl, I., Conibeer, G. J. & Green, M. A. Surface plasmons for improving the performance of quantum dot structures for third generation solar cell applications. *Phys. Status Solidi C***8**, 181–184 (2011).
12. Garnett, E. & Yang, P. Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells. *Nano Lett.***10**, 1082–1087 (2010).
13. Peng, K.-Q., Wang, X., Li, L., Wu, X.-L. & Lee, S.-T. High-Performance Silicon Nanohole Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.***132**, 6872–6873 (2010).
14. Grün, M., Miska, P., Devaux, X., Rinnert, H. & Vergnat, M. Optical properties of a silicon-nanocrystal-based-microcavity prepared by evaporation. *Opt. Mater.***33**, 1248–1251 (2011).
15. Kallel, H. *et al.* Photoluminescence enhancement of silicon nanocrystals placed in the near field of a silicon nanowire. *Phys. Rev. B***88**, (2013).
16. Mertens, H., Biteen, J. S., Atwater, H. A. & Polman, A. Polarization-Selective Plasmon-Enhanced Silicon Quantum-Dot Luminescence. *Nano Lett.***6**, 2622–2625 (2006).

17. Biteen, J. S., Lewis, N. S., Atwater, H. A., Mertens, H. & Polman, A. Spectral tuning of plasmon-enhanced silicon quantum dot luminescence. *Appl. Phys. Lett.***88**, 131109 (2006).
18. Biteen, J. S., Pacifici, D., Lewis, N. S. & Atwater, H. A. Enhanced Radiative Emission Rate and Quantum Efficiency in Coupled Silicon Nanocrystal-Nanostructured Gold Emitters. *Nano Lett.***5**, 1768–1773 (2005).
19. Biteen, J. S. *et al.* Plasmon-enhanced photoluminescence of silicon quantum dots: Simulation and experiment. *J. Phys. Chem. C***111**, 13372–13377 (2007).
20. Mochizuki, Y., Fujii, M., Hayashi, S., Tsuruoka, T. & Akamatsu, K. Enhancement of photoluminescence from silicon nanocrystals by metal nanostructures made by nanosphere lithography. *J. Appl. Phys.***106**, 013517 (2009).
21. Tang, X., Huang, Y., Wang, Y., Zhang, W. & Peng, J. Tunable surface plasmons for emission enhancement of silicon nanocrystals using Ag-poor cermet layer. *Appl. Phys. Lett.***92**, 251116 (2008).
22. Chelikowsky, J. R. & Cohen, M. L. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev. B***14**, 556–582 (1976).
23. Kovalev, D., Heckler, H., Polisski, G. & Koch, F. Optical Properties of Si Nanocrystals. *Phys. Status Solidi B***215**, 871–932 (1999).
24. Cullis, A. G. & Canham, L. T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature***353**, 335–338 (1991).
25. Kang, Y. & Jorné, J. Morphological Stability Analysis of Porous Silicon Formation. *J. Electrochem. Soc.***140**, 2258–2265 (1993).
26. Corbett, J. W., Shereshevskii, D. I. & Verner, I. V. Changes in the Creation of Point Defects Related to the Formation of Porous Silicon. *Phys. Status Solidi A***147**, 81–89 (1995).
27. Allongue, P., Henry de Villeneuve, C., Pinsard, L. & Bernard, M. C. Evidence for hydrogen incorporation during porous silicon formation. *Appl. Phys. Lett.***67**, 941–943 (1995).
28. Bsiesy, A. *et al.* Photoluminescence of high porosity and of electrochemically oxidized porous silicon layers. *Surf. Sci.***254**, 195–200 (1991).
29. Rimini, E. *Ion Implantation: Basics to Device Fabrication*. (Springer, 1995).
30. Linnros, J., Lalic, N., Galeckas, A. & Grivickas, V. Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.***86**, 6128–6134 (1999).
31. Garrido Fernandez, B. *et al.* Influence of average size and interface passivation on the spectral emission of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.***91**, 798–807 (2002).
32. Shimizu-Iwayama, T., Kurumado, N., Hole, D. E. & Townsend, P. D. Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation. *J. Appl. Phys.***83**, 6018–6022 (1998).
33. Takeoka, S., Fujii, M. & Hayashi, S. Size-dependent photoluminescence from

- surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. *Phys. Rev. B***62**, 16820–16825 (2000).
34. Charvet, S., Madelon, R., Gourbilleau, F. & Rizk, R. Spectroscopic ellipsometry analyses of sputtered Si/SiO<sub>2</sub> nanostructures. *J. Appl. Phys.***85**, 4032–4039 (1999).
  35. Lockwood, D. J., Lu, Z. H. & Baribeau, J.-M. Quantum Confined Luminescence in Si/SiO<sub>2</sub> Superlattices. *Phys. Rev. Lett.***76**, 539–541 (1996).
  36. Tsybeskov, L. *et al.* Nanocrystalline-silicon superlattice produced by controlled recrystallization. *Appl. Phys. Lett.***72**, 43–45 (1998).
  37. Zacharias, M. & Streitenberger, P. Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces. *Phys. Rev. B***62**, 8391–8396 (2000).
  38. Vinciguerra, V., Franzo, G., Priolo, F., Iacona, F. & Spinella, C. Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/SiO<sub>2</sub> superlattices. *J. Appl. Phys.***87**, 8165–8173 (2000).
  39. Zacharias, M. *et al.* Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO<sub>2</sub> superlattice approach. *Appl. Phys. Lett.***80**, 661 (2002).
  40. Jambois, O., Rinnert, H., Devaux, X. & Vergnat, M. Influence of the annealing treatments on the luminescence properties of SiO/SiO<sub>2</sub> multilayers. *J. Appl. Phys.***100**, 123504 (2006).
  41. Heitmann, J. *et al.* Fabrication and photoluminescence properties of erbium doped size-controlled silicon nanocrystals. *Mater. Sci. Eng. B***105**, 214–220 (2003).
  42. Sychugov, I., Juhasz, R., Valenta, J. & Linnros, J. Narrow Luminescence Linewidth of a Silicon Quantum Dot. *Phys. Rev. Lett.***94**, (2005).
  43. Averboukh, B. *et al.* Luminescence studies of a Si/SiO<sub>2</sub> superlattice. *J. Appl. Phys.***92**, 3564–3568 (2002).
  44. Kanemitsu, Y., Okamoto, S., Otobe, M. & Oda, S. Photoluminescence mechanism in surface-oxidized silicon nanocrystals. *Phys. Rev. B***55**, R7375–R7378 (1997).
  45. Daldosso, N. *et al.* Role of the interface region on the optoelectronic properties of silicon nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B***68**, 085327 (2003).
  46. Labeau, O., Tamarat, P. & Lounis, B. Temperature Dependence of the Luminescence Lifetime of Single CdSe/ZnS Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.***90**, 257404 (2003).
  47. Guillois, O., Herlin-Boime, N., Reynaud, C., Ledoux, G. & Huisken, F. Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals. *J. Appl. Phys.***95**, 3677–3682 (2004).
  48. Rosenbauer, M., Finkbeiner, S., Bustarret, E., Weber, J. & Stutzmann, M. Resonantly excited photoluminescence spectra of porous silicon. *Phys. Rev. B***51**, 10539–10547 (1995).

49. Calcott, P. D. J., Nash, K. J., Canham, L. T., Kane, M. J. & Brumhead, D. Identification of radiative transitions in highly porous silicon. *J. Phys. Condens. Matter***5**, L91 (1993).
50. Delerue, C., Allan, G. & Lannoo, M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B***48**, 11024–11036 (1993).
51. Prokes, S. M., Carlos, W. E. & Glembocki, O. J. Defect-based model for room-temperature visible photoluminescence in porous silicon. *Phys. Rev. B***50**, 17093–17096 (1994).
52. Zhuravlev, K. S., Gilinsky, A. M. & Kobitsky, A. Y. Mechanism of photoluminescence of Si nanocrystals fabricated in a SiO<sub>2</sub> matrix. *Appl. Phys. Lett.***73**, 2962–2964 (1998).
53. Brandt, M. S., Fuchs, H. D., Stutzmann, M., Weber, J. & Cardona, M. The origin of visible luminescence from ‘porous silicon’: A new interpretation. *Solid State Commun.***81**, 307–312 (1992).
54. Furukawa, S. & Miyasato, T. Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H. *Phys. Rev. B***38**, 5726–5729 (1988).
55. Hybertsen, M. S. Absorption and emission of light in nanoscale silicon structures. *Phys. Rev. Lett.***72**, 1514–1517 (1994).
56. Calcott, P. D. J., Nash, K. J., Canham, L. T., Kane, M. J. & Brumhead, D. Spectroscopic identification of the luminescence mechanism of highly porous silicon. *J. Lumin.***57**, 257–269 (1993).
57. Garcia, C. *et al.* Size dependence of lifetime and absorption cross section of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.***82**, 1595–1597 (2003).
58. Pavesi, L. Influence of dispersive exciton motion on the recombination dynamics in porous silicon. *J. Appl. Phys.***80**, 216–225 (1996).
59. Pavesi, L. & Ceschini, M. Stretched-exponential decay of the luminescence in porous silicon. *Phys. Rev. B***48**, 17625–17628 (1993).
60. Roman, H. E. & Pavesi, L. Monte Carlo simulations of the recombination dynamics in porous silicon. *J. Phys. Condens. Matter***8**, 5161 (1996).
61. Mihalcescu, I., Vial, J. C. & Romestain, R. Absence of Carrier Hopping in Porous Silicon. *Phys. Rev. Lett.***80**, 3392–3395 (1998).
62. Huber, D. . Two-state model for sub-exponential fluorescence. *J. Lumin.***86**, 95–99 (2000).
63. Delerue, C., Allan, G. & Lannoo, M. Electron-phonon coupling and optical transitions for indirect-gap semiconductor nanocrystals. *Phys. Rev. B***64**, 193402 (2001).
64. Martin, E., Delerue, C., Allan, G. & Lannoo, M. Theory of excitonic exchange splitting and optical Stokes shift in silicon nanocrystallites: Application to porous silicon. *Phys. Rev. B***50**, 18258–18267 (1994).
65. Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.***330**, 377–445 (1908).
66. Hergert, W. *The Mie Theory: Basics and Applications*. (Imprint: Springer,

- 2012).
67. Bohren, C. F. & Huffman, D. R. *Absorption and scattering of light by small particles*. (Wiley, 1983).
  68. Saviot, L. Diffusion de Mie. *Diffus. Mie* at <<http://icb.u-bourgogne.fr/nano/MANAPI/saviot/mie/index.html>>
  69. Maier, S. *Plasmonics: Fundamental and applications*. (Springer, 2007).
  70. Sarid, D. & Challener, W. A. *Modern introduction to surface plasmons: theory, Mathematica modeling, and applications*. (Cambridge University Press, 2010).
  71. Jackson. *CLASSICAL ELECTRODYNAMICS, 3RD ED.* (Wiley India Pvt. Limited, 2007).
  72. Meier, M. & Wokaun, A. Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization. *Opt. Lett.***8**, 581–583 (1983).
  73. Kuwata, H., Tamaru, H., Esumi, K. & Miyano, K. Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation. *Appl. Phys. Lett.***83**, 4625–4627 (2003).
  74. Kokkinakis, T. & Alexopoulos, K. Observation of Radiative Decay of Surface Plasmons in Small Silver Particles. *Phys. Rev. Lett.***28**, 1632–1634 (1972).
  75. Wokaun, A., Gordon, J. P. & Liao, P. F. Radiation Damping in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.***48**, 957–960 (1982).
  76. Link, S. & El-Sayed, M. A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *Int. Rev. Phys. Chem.***19**, 409–453 (2000).
  77. Fermi, E. Quantum Theory of Radiation. *Rev. Mod. Phys.***4**, 87–132 (1932).
  78. Barnes, W. L. Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density. *J. Mod. Opt.***45**, 661–699 (1998).
  79. Purcell, E. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. in *Phys. Rev.***69**, 681 (1946).
  80. Drexhage, K. H. in *Prog. Opt.* (E. Wolf) **Volume 12**, 163–232 (Elsevier, 1974).
  81. Amos, R. M. & Barnes, W. L. Modification of the spontaneous emission rate of  $\text{Eu}^{3+}$  ions close to a thin metal mirror. *Phys. Rev. B***55**, 7249–7254 (1997).
  82. Worthing, P. T., Amos, R. M. & Barnes, W. L. Modification of the spontaneous emission rate of  $\text{Eu}^{3+}$  ions embedded within a dielectric layer above a silver mirror. *Phys. Rev. A***59**, 865–872 (1999).
  83. Chance, R. R., Prock, A. & Silbey, R. in *Adv. Chem. Phys.* (Prigogine, I. & Rice, S. A.) 1–65 (John Wiley & Sons, Inc., 2007). at <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470142561.ch1/summary>>
  84. Novotny, L. & van Hulst, N. Antennas for light. *Nat. Photonics***5**, 83–90 (2011).
  85. Novotny, L. & Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*. (Cambridge University Press, 2012).

86. Joulain, K., Carminati, R., Mulet, J.-P. & Greffet, J.-J. Definition and measurement of the local density of electromagnetic states close to an interface. *Phys. Rev. B***68**, 245405 (2003).
87. Goy, P., Raimond, J. M., Gross, M. & Haroche, S. Observation of Cavity-Enhanced Single-Atom Spontaneous Emission. *Phys. Rev. Lett.***50**, 1903–1906 (1983).
88. Novotny, L. & Stranick, S. J. Near-Field Optical Microscopy and Spectroscopy with Pointed Probes\*. *Annu. Rev. Phys. Chem.***57**, 303–331 (2006).
89. Bharadwaj, P., Deutsch, B. & Novotny, L. Optical Antennas. *Adv. Opt. Photonics***1**, 438–483 (2009).
90. Tam, F., Goodrich, G. P., Johnson, B. R. & Halas, N. J. Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence. *Nano Lett.***7**, 496–501 (2007).
91. Anger, P., Bharadwaj, P. & Novotny, L. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Phys. Rev. Lett.***96**, (2006).
92. Kühn, S., Håkanson, U., Rogobete, L. & Sandoghdar, V. Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna. *Phys. Rev. Lett.***97**, (2006).
93. Viste, P. *et al.* Enhancement and Quenching Regimes in Metal- Semiconductor Hybrid Optical Nanosources. *ACS Nano***4**, 759–764 (2010).
94. Dulkeith, E. *et al.* Fluorescence Quenching of Dye Molecules near Gold Nanoparticles: Radiative and Nonradiative Effects. *Phys. Rev. Lett.***89**, (2002).
95. Chen, Y. *et al.* Excitation enhancement of CdSe quantum dots by single metal nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.***93**, 053106 (2008).
96. Ureña, E. B. *et al.* Excitation Enhancement of a Quantum Dot Coupled to a Plasmonic Antenna. *Adv. Mater.***24**, OP314–OP320 (2012).
97. Rolly, B., Stout, B., Bidault, S. & Bonod, N. Crucial role of the emitter–particle distance on the directivity of optical antennas. *Opt. Lett.***36**, 3368–3370 (2011).
98. Curto, A. G. *et al.* Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. *Science***329**, 930–933 (2010).
99. Naciri, A. E. *et al.* Optical properties of uniformly sized silicon nanocrystals within a single silicon oxide layer. *J. Nanoparticle Res.***15**, 1–9 (2013).
100. Molinari, M., Rinnert, H. & Vergnat, M. Visible photoluminescence in amorphous SiO<sub>x</sub> thin films prepared by silicon evaporation under a molecular oxygen atmosphere. *Appl. Phys. Lett.***82**, 3877 (2003).
101. Molinari, M., Rinnert, H. & Vergnat, M. Effects of the amorphous-crystalline transition on the luminescence of quantum confined silicon nanoclusters. *Europhys. Lett. EPL***66**, 674–679 (2004).
102. Steveler, E., Rinnert, H., Devaux, X., Dossot, M. & Vergnat, M. Indirect excitation of Er<sup>3+</sup> ions in silicon nitride films prepared by reactive evaporation. *Appl. Phys. Lett.***97**, 221902 (2010).
103. Steveler, E., Rinnert, H. & Vergnat, M. Direct and indirect excitation of Nd<sup>3+</sup>

- ions sensitized by Si nanocrystals embedded in a SiO<sub>2</sub> thin film. *J. Appl. Phys.***110**, 113518 (2011).
104. Jambois, O. Élaboration et étude de la structure et des mécanismes de luminescence de nanocristaux de silicium de taille contrôlée.
  105. Jambois, O., Rinnert, H., Devaux, X. & Vergnat, M. Photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystallites embedded in SiO<sub>2</sub> thin films. *J. Appl. Phys.***98**, 046105 (2005).
  106. Liu, M., Lee, T.-W., Gray, S. K., Guyot-Sionnest, P. & Pelton, M. Excitation of Dark Plasmons in Metal Nanoparticles by a Localized Emitter. *Phys. Rev. Lett.***102**, 107401 (2009).
  107. Godefroo, S. *et al.* Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals. *Nat. Nanotechnol.***3**, 174–178 (2008).
  108. Zimina, A., Eisebitt, S., Eberhardt, W., Heitmann, J. & Zacharias, M. Electronic structure and chemical environment of silicon nanoclusters embedded in a silicon dioxide matrix. *Appl. Phys. Lett.***88**, 163103 (2006).
  109. Pohl, D. W. Scanning near-field optical microscopy (SNOM). *Adv. Opt. Electron Microsc.***12**, 243–312
  110. Lieb, M. A., Zavislan, J. M. & Novotny, L. Single-molecule orientations determined by direct emission pattern imaging. *JOSA B***21**, 1210–1215 (2004).
  111. Born, M. & Wolf, E. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. (CUP Archive, 1999).
  112. Rigneault, H., Lemarchand, F. & Sentenac, A. Dipole radiation into grating structures. *J. Opt. Soc. Am. A***17**, 1048–1058 (2000).
  113. Wenger, J. Fluorescence enhancement factors on optical antennas: enlarging the experimental values without changing the antenna design. *Int. J. Opt.***2012**, (2012).
  114. Link, S. & El-Sayed, M. A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *J. Phys. Chem. B***103**, 8410–8426 (1999).
  115. Rossouw, D., Couillard, M., Vickery, J., Kumacheva, E. & Botton, G. A. Multipolar Plasmonic Resonances in Silver Nanowire Antennas Imaged with a Subnanometer Electron Probe. *Nano Lett.***11**, 1499–1504 (2011).
  116. Wood, R. W. XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *Philos. Mag. Ser. 64*, 396–402 (1902).
  117. Wood, R. W. Anomalous Diffraction Gratings. *Phys. Rev.***48**, 928–936 (1935).
  118. Rayleigh, Lord. *Proc. R. Soc. A* **79**, (1907).
  119. Douillard, L. *et al.* Short Range Plasmon Resonators Probed by Photoemission Electron Microscopy. *Nano Lett.***8**, 935–940 (2008).



# Annexe

La caractérisation de la photoluminescence des nanocristaux de silicium après leur fabrication a été obtenue à l'aide du banc optique de l'institut Jean Lamour qui est optimisé pour l'étude du silicium nanocristallin.

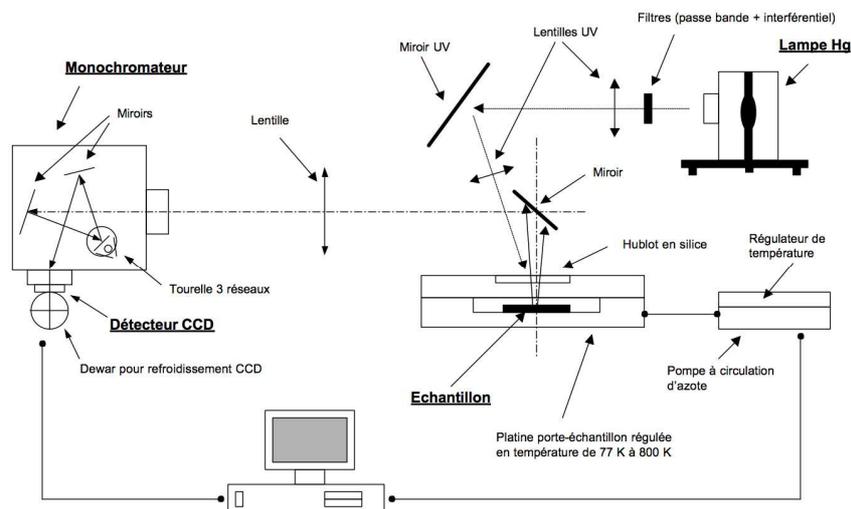


Figure V-18: Schéma du banc optique servant à la caractérisation optique des nanocristaux de silicium.

La Figure V-18 montre le schéma du banc optique nancéen. La lampe UV est une lampe à vapeur de mercure Oriel 200W. Le faisceau UV est focalisé grâce à une lentille sur l'échantillon. Le spot excitateur fait environs  $0,5 \text{ cm}^2$ . La luminescence de l'échantillon est filtrée grâce à un filtre passe haut à  $380 \text{ nm}$  afin d'éliminer un maximum de parasites dus à la réflexion de la lumière excitatrice sur l'échantillon. Le spectromètre qui va servir à faire une analyse spectrale de la luminescence de l'échantillon est composé d'un réseau de  $150 \text{ traits/mm}$  et d'une caméra CCD (charge coupled device) de  $1024$  par  $256$  pixels, refroidie à l'azote liquide. Ainsi le spectromètre permet de faire des spectres allant de  $255$  à  $1100 \text{ nm}$  en une seule acquisition. La Figure V-19 montre un exemple de spectre obtenu avec le banc optique. Ce spectre est corrigé de la réponse optique du spectromètre grâce à un étalonnage fait à l'aide une lampe tungstène.

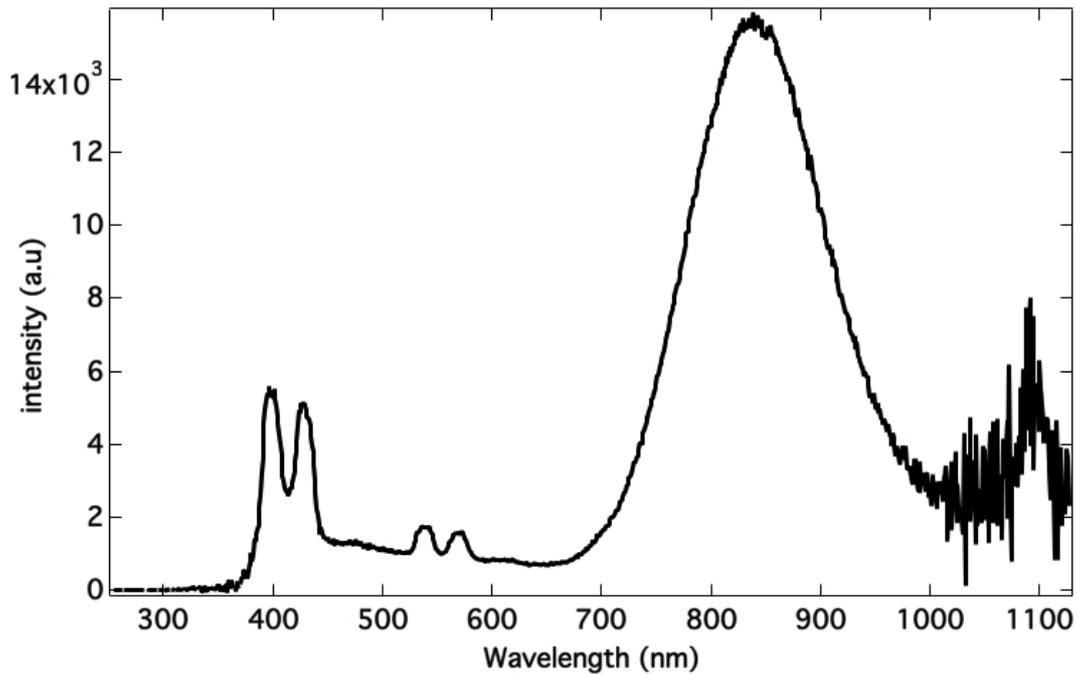


Figure V-19: Spectre de photoluminescence d'un échantillon contenant une monocouche de nanocristaux de silicium.

Sur ce spectre nous pouvons observer les pics de la lampe entre 400 et 600 nm. A partir de 700 nm il n'y a plus de signal issu de la lampe à vapeur de mercure et une gaussienne centrée à 840 nm apparaît qui est due à la luminescence des nanocristaux de silicium. Ce banc optique nous a permis de contrôler l'intensité et la position du pic de luminescence après la fabrication de chaque échantillon.

# Julie GOFFARD

## Doctorat : Optique et Nanotechnologies

### Année 2014

#### Étude du couplage entre des nanocristaux de silicium et des plasmons de surface localisés

La découverte de la photoluminescence du silicium sous sa forme nanométrique a ouvert la voie de l'utilisation du silicium dans les composants optoélectroniques. Cependant cette photoluminescence reste trop peu efficace et de nombreuses recherches portent aujourd'hui sur l'amélioration des propriétés optiques du silicium. Ce travail de thèse s'intéresse particulièrement à l'utilisation de plasmons de surface localisés afin d'améliorer les propriétés optiques de nanocristaux de silicium. Grâce au contrôle de tous les paramètres géométriques des nanocristaux de silicium et des nanoparticules métalliques lors de la fabrication des échantillons, il a été possible d'étudier les phénomènes physiques du couplage entre ces deux objets. Une modification de l'émission des nanocristaux de silicium en fonction de la distance, de la taille et de la nature des nanoparticules métalliques a été étudiée. Grâce au développement de différentes techniques de caractérisation optique, il a été possible de montrer que la photoluminescence des nanocristaux de silicium était modifiée à la fois spectralement et spatialement par les plasmons de surface localisés. Ce travail montre que grâce aux plasmons de surface localisés il est possible de grandement améliorer la photoluminescence des nanocristaux de silicium et ainsi il est possible d'imaginer de nouveaux composants optoélectroniques à base de silicium et de plasmons.

Mots clés : plasmons - résonance plasmonique de surface – nanosilicium - couplage, théorie du.

#### Study Of Silicon Nanocrystals Coupled to Localized Surface Plasmons

The discovery of photoluminescence of nanometric silicon paves the way to use silicon in optoelectronic devices. However this photoluminescence remains low and a lot of works aim at improving silicon optical properties. In this dissertation we study localized surface plasmons to improve optical properties of silicon nanocrystals. Thanks to the control of all geometrical parameters of silicon nanocrystals and metallic nanoparticles during the fabrication process, the coupling process between these two objects has been studied. The modification of silicon nanocrystals emission as a function of the distance, the size and the nature of metallic nanoparticles has been investigated. Thanks to the development of experimental optical characterization techniques we showed that silicon nanocrystals photoluminescence is modified both spectrally and spatially by localized surface plasmons. This work shows that it's possible to enhance silicon's optical properties and thus to devise optoelectronic devices with silicon and plasmons.

Keywords: plasmons (physics) - surface plasmon resonance - nanosilicon – matching theory.

Thèse réalisée en partenariat entre :

