HAL
open science

Transfert d'énergie entre boites quantiques assisté par plasmons de surface propagatifs sur nanofils d'argent

Aurélie Broussier

To cite this version:

Aurélie Broussier. Transfert d'énergie entre boites quantiques assisté par plasmons de surface propagatifs sur nanofils d'argent. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Technologie de Troyes, 2020. Français. NNT : 2020TROY0004 . tel-03627596

HAL Id: tel-03627596

https://theses.hal.science/tel-03627596v1

Submitted on 1 Apr 2022

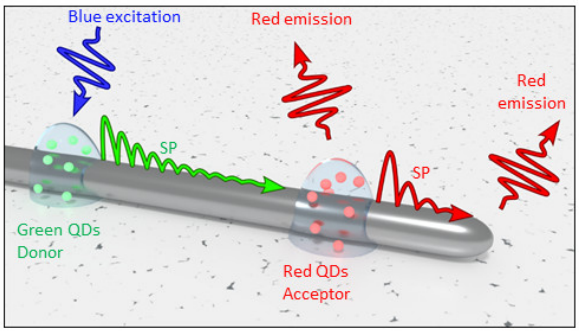
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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

Aurélie BROUSSIER

Transfert d'énergie entre boites quantiques assisté par plasmons de surface propagatifs sur nanofils d'argent



Champ disciplinaire :
Sciences pour l'Ingénieur

2020TROY0004

Année 2020

utt
UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE
TROYES

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR
de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

EN SCIENCES POUR L'INGENIEUR

Spécialité : MATERIAUX, MECANIQUE, OPTIQUE, NANOTECHNOLOGIE

présentée et soutenue par

Aurélie BROUSSIER

le 15 mai 2020

Transfert d'énergie entre boites quantiques assisté par plasmons de surface propagatifs sur nanofils d'argent

JURY

M. Nordin FELIDJ	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Président
Mme Elizabeth BOER-DUCHEMIN	ENSEIGNANTE CHERCHEUSE - HDR	Rapporteure
M. Alexandre BOUHELIER	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS	Rapporteur
Mme Valentina KRACHMALNICOFF	CHARGEE DE RECHERCHE CNRS	Examinatrice
M. Renaud BACHELOT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse
M. Christophe COUTEAU	PROFESSEUR ASSOCIE UTT - HDR	Directeur de thèse

Personnalité invitée

M. Xuan Quyen DINH	ADJUNCT ASSISTANT PROFESSOR

A mes grands-parents, à mes parents et à mon frère,

« La prochaine fois que quelqu’un se plaint de l’une de vos erreurs, répondez-lui c’est peut être une bonne chose parce que sans imperfection ni vous, ni moi, n’existerions. »

Stephen Hawking (1942-2018)

Remerciements

Le temps des remerciements est venu. Malheureusement, je ne pourrais pas citer toutes les personnes qui j'ai pu côtoyer durant mes trois années au sein du laboratoire Lumière, Nanomatériaux, Nanotechnologie (L2n). Néanmoins, sachez que chacun a participé à sa manière au bon déroulement de cette thèse.

Tout d'abord, je tiens à remercier le directeur de l'école doctorale Khemais Saanouni et son prédécesseur Régis Lengellé, ainsi que toute l'équipe de l'école doctorale qui m'ont permis de réaliser ma thèse à l'Université Technologique de Troyes (UTT). Merci notamment à l'équipe administrative Isabelle Leclercq, Thérèse Kazarian et Pascale Denis qui m'ont énormément aidé lors du processus de dépôt du manuscrit, elles ont toujours été à l'écoute des problèmes rencontrés et m'ont permis de les résoudre.

Merci à mes rapporteurs, Alexandre Bouhelier et Elizabeth Boer-Duchemin, d'avoir accepté de relire et juger mon travail de thèse. Merci à Nordin Felidj et Valentina Krachmalnicoff d'avoir accepté d'être mes examinateurs de thèse.

Mes travaux de recherche n'auraient jamais eu lieu sans mes deux directeurs de thèse, respectivement directeur du laboratoire L2n, Renaud Bachelot et Christophe Couteau. Merci à Renaud pour m'avoir fait confiance et m'avoir accordé l'opportunité de travailler sur le projet ANR dans lequel s'inscrit ma thèse. Merci pour tous les moments partagés en laboratoire malgré son poste incombé. Christophe, merci d'avoir toujours été présent bien que ce sujet ne fût pas totalement dans ton domaine de prédilection. Merci à vous deux pour tous vos bons conseils et soutien au cours de ces trois années. Un grand merci à vous deux, vous m'avez donné goût à la recherche en milieu universitaire.

Merci à l'équipe CINTRA (CNRS-International-NTU-Thales Research Alliance) et particulièrement à Xuan Quyen Dinh pour avoir travaillé avec moi et avoir répondu au besoin nécessaire pour la réalisation de cette thèse. Merci de m'avoir fourni des boîtes quantiques de qualité et correspondant à mes demandes.

Maintenant, je vais tenter de remercier toutes les personnes du laboratoire qui ont participé à mon intégration au sein du L2n et au bon déroulement de ces trois années. Tout d'abord mes anciens collègues de bureau et de labo. Gwénaëlle, je ne te remercierai jamais assez d'être venue me chercher dans mon bureau sans fenêtres et de m'avoir proposé de me joindre à vous dans votre bureau ainsi que pour ces deux années de collocation entre bureau et appartement. Tu as été mon rock dans les moments difficiles. Ces soirées ciné, resto et série m'ont permis de m'évader de la thèse pendant de courts instants, et de ne pas me perdre dans le travail. Merci à David pour toute la sagesse que tu m'as apporté et pour ces discussions de tout et de rien qui m'ont permis d'avancer aussi bien professionnellement que personnellement. Dima et Jean-Philippe merci de m'avoir montré qu'il était possible d'avancer malgré les difficultés rencontrées. J'aimerais aussi remercier Artur mon collègue de bureau pour le partage de ta culture arménienne et de ton soutien, notamment pendant la conférence SPIE à San Diego. Je tiens aussi à remercier d'autres collègues doctorants du laboratoire. Marion merci à toi de m'avoir soutenu pendant la rédaction et de m'avoir hébergé ces derniers mois. Ta gentillesse et ton utopisme vont me manquer par la suite. Merci William pour ton sourire journalier. Mackrine, Mélissa et Ali merci de m'avoir fait découvrir la culture libanaise et pour ces bons moments. Mention spéciale à Ali qui était toujours présent pour répondre à mes soucis lors du processus de photopolymèrisation. Merci Hamdy et Zeid pour m'avoir accompagné dans mes différents voyages et m'avoir fait découvrir la culture orientale. Merci également aux autres doctorants avec lesquels j'ai passé de bons moments même si ce n'était pas souvent. Je pense notamment à Xiaolun, Dadan, Hind, Sania, Dalia et Soukaina. Pour finir un merci spécial à Loïc toujours présent lorsque j'avais des questions théoriques et aussi pour le temps que tu m'as accordé qui m'a été d'une aide immense. Loïc je te promets d'utiliser ton logiciel de simulation dans les travaux à venir.

Merci Abdel pour tous les croissants, et autres gâteaux que tu as partagé avec les collègues de bureau et moi-même.

Je tiens également à remercier les ingénieurs du laboratoire qui font un travail énorme pour permettre aux membres du laboratoire de travailler dans les meilleures conditions. Jérémie, Serguei et Régis merci pour votre réactivité et votre aide lors de problèmes sur les machines. J'aimerais remercier plus particulièrement Régis qui m'a été un grand soutien et toujours à l'écoute lors de mes trois années au sein du L2n.

Après avoir remercié les doctorants, post-doctorants et ingénieurs, il est temps de remercier les permanents qui m'ont aidé et soutenu dans ces travaux. Merci à Safi, Sylvain et Jérôme P. pour m'avoir aidé à avancer lors de nos réunions de projets. Ceci m'a forcé à me dépasser. Merci à mes collègues de repas : Cyrille, Jérôme M., Julien et Davy. Merci Cyrille pour m'avoir fait confiance en PHYS11 et de m'avoir permis de découvrir l'enseignement. Merci Jérôme pour toutes ces discussions décalées détendant l'ambiance. Merci Julien pour avoir aidé lors des courses et de l'organisation de nos workshops semestrielle. Davy merci pour ta franchise et tes conseils. Merci à Jean-Louis et Thomas de m'avoir fait confiance pour les TPs de PHYS01, ça m'a permis de trouver ma vocation pour partager mes connaissances avec d'autres.

Voici la fin des remerciements, il me reste à remercier les personnes en dehors du travail, mes ami(e)s et ma famille.

Je tiens à remercier du fond du cœur Jean. Merci de m'avoir permis de m'évader avec le cheval. De m'avoir fait confiance et de toujours m'avoir encouragé dans mes projets professionnels. Merci de ton soutien moral sans faille, qui m'a permis la réussite de cette thèse. Pour avoir essayé de comprendre mon sujet de thèse et avoir pris du temps pour en discuter un grand merci.

Merci à tous les ami(e)s du Comité départemental du Tourisme Equestre de Haut-Saône (CDTE 70). Merci principalement à Joël, Nathalie, Sylvie, Bernard, Alain et finalement Marie-Annick qui ont toujours été là pendant ces trois ans et m'ont permis de sourire malgré les moments difficiles survenus durant cette période.

Merci André qui nous a malheureusement quitté pour m'avoir fait partager ton expérience et m'avoir fait grandir malgré les aléas de la vie. Tu as été avec moi par la pensée pendant toute la rédaction de ce manuscrit.

Et enfin merci à mes grands-parents, parents et mon frère Guillaume et sa compagne Chloé, sans vous rien de tout cela n'aurait été possible. Vous êtes sans aucun doute mes piliers. Votre soutien et votre entière confiance durant toutes mes années d'études m'ont permis de grandir et de mûrir, même si nous n'étions pas toujours d'accord. Je tiens encore à vous remercier de vous êtes intéressé à mes travaux, même si ce n'était pas toujours simple à comprendre. Je continuerai à travailler et m'épanouir en respectant les valeurs que vous m'aviez inculqué durant toutes ces années. Je vous aime tout simplement.

Table des matières

Remerciements 2
Liste des abréviations : 7
Contexte scientifique. 8
Références : 13
Chapitre 1. Plasmons de surfaces propagatifs sur nanofils d'argent. 17
Introduction : 18
1. Principes fondamentaux 19
a. Ondes transverses et longitudinales 19
b. Milieu métallique. 20
c. Relation de dispersion dans les métaux. 24
d. Propriétés optiques des métaux 26
2. Plasmons de surface. 28
a. Condition d'existence. 28
b. Propriétés des plasmons de surface 33
3. Plasmon de surface propagatif au sein d'un nanofil d'argent sur un substrat de verre 37
a. Nanofils d'argent : guide d'onde du plasmon de surface 37
b. Caractérisation des nanofils d'argent. 39
c. Finite Difference Time Domain: FDTD. 42
d. Propagation du plasmon de surface au sein d'un nanofil d'argent excité optiquement par un laser. 46
Conclusion : 49
Références : 50
Chapitre 2. Positionnement de boîtes quantiques sur un nanofil d'argent par photolymérisation à deux photons. 53
Introduction : 54
1. Les boîtes quantiques. 55
a. Matériaux massifs. 55
b. Propriétés de fluorescence 58
2. Photopolymérisation. 63
a. Absorption à deux photons. 64
b. Photopolymérisation. 66
c. Photopolymérisation au sein de structures métalliques 72
3. Photopolymérisation sur nanofil d'argent. 74
a. Réalisation des formulations. 74
b. Réalisation type d'un échantillon. 77

c. Etude du seuil sur substrat de verre 78
d. Etude du seuil sur nanofil d'argent. 84
Conclusion : 91
Références : 92
Chapitre 3. Couplage entre boîtes quantiques et plasmons de surface sur nanofils d'argent. 97
Introduction : 98
1. Théorie du couplage entre des émetteurs et un guide d'onde plasmonique. 99
a. Modes dans les guides d'onde plasmonique. 99
b. Couplage émetteur-structure plasmonique. 100
2. Influence de la distance et de l'orientation des émetteurs par rapport à une structure plasmonique. 104
a. Orientation de l'émetteur. 105
b. Distance de l'émetteur au-dessus du nanofil. 106
3. Etat de l'art sur le couplage boîte quantique et plasmon de surface au sein d'un nanofil d'argent. 107
4. Montage expérimental : caractérisation de la photoluminescence. 111
5. Caractérisation du couplage entre les boîtes quantiques et le nanofil d'argent. 112
a. Cas des boîtes quantiques vertes G1. 113
b. Dans le cas des boîtes quantiques rouge R1. 120
Conclusion : 124
Références : 125
Chapitre 4. Transfert d'énergie entre deux types de boîtes quantiques assisté par plasmon de surface sur un nanofil d'argent. 129
Introduction : 130
1. Transfert d'énergie entre deux émetteurs. 131
a. Historique du transfert d'énergie entre deux émetteurs. 131
b. Condition du transfert d'énergie. 132
2. Transfert d'énergie assisté par plasmon de surface : état de l'art. 136
a. Etude du transfert d'énergie engendré par les plasmons de surface. 136
b. Transfert d'énergie sur un nanofil métallique. 138
3. Transfert d'énergie entre les boîtes quantiques G1 et R1 assisté par plasmon de surface sur nanofil d'argent. 141
a. Pré-étude du transfert d'énergie. 141
b. Fabrication et caractérisation du système donneur-accepteur sur un fil d'argent. 143
Conclusion: 154
Références : 155
Conclusion et perspectives. 158

Liste des abréviations :

ANR : Agence nationale de la recherche.

AFM : Microscope à force atomique (de l'anglais « Atomic Force Microscope »).

DEL : Diode électroluminescente.

FDTD : de l'anglais « Finite Difference Time Domain ».

FRET : Förster resonance energy tranfer.

HOMO: Highest occupied molecular orbital.

IR: Infra-rouge.

IRG819 : Irgacure 819.

LDOS : Densité d'états locale (de l'anglais « Local Density Of States »).

LUMO : Lowest occupied molecular orbital.

L2n : Laboratoire Lumière, nanomatériaux et nanotechnologie.

MEB : Microscope électronique à balayage.

MEHQ : 4-méthoxyphènol.

NTU : Université Technologique de Nanyang.

ON : Ouverture numérique.

PETA : Pentaerythntol triacrylate.

PML : de l'anglais « Perfectly Matched Layer ».

TE: Transverse électrique.

TM: Transverse magnétique.

UV : Ultra-violet.

2-PP: Polymérisation à deux photons (de l'anglais « two photon polymerization »).

Contexte scientifique.

Le guidage d'ondes lumineuses dans les fibres optiques représente les bases des communications optiques modernes. L'utilisation de la lumière pour le traitement d'informations optiques dans des circuits photoniques intégrés sur des puces électroniques, incluant le transport d'information, nécessite que le confinement de la lumière soit supérieur à celui présent dans les fibres optiques. Cela signifie que la taille du guide d'onde doit être réduite à une échelle qui soit plus petite que la longueur d'onde. La limite de diffraction[1] de la lumière définit le confinement spatial de la lumière les guides d'ondes diélectriques traditionnels. Les nanostructures métalliques peuvent supporter des oscillations collectives d'électrons libres à l'interface métal- diélectrique, nommé communément plasmon de surface. Ces ondes plasmons permettent un confinement de la lumière bien au-delà de cette limite de diffraction[2,3]. Lorsque la lumière se couple à des nanostructures métalliques *via* l'excitation de plasmons de surface, la lumière en espace libre peut être transformée en modes optiques confinés à la surface du métal. Pour leurs capacités à confiner la lumière dans des dimensions spatiales inférieures aux longueurs d'onde, ainsi que de leur large bande passante, les plasmons de surface permettent le traitement et la transmission d'informations. La plasmonique est considérée comme l'un des candidats les plus prometteurs pour les technologies de l'information et de la communication des prochaines générations[4,5]. Les composants plasmoniques peuvent soit être utilisés comme blocs de construction pour la réalisation de puces photoniques intégrées entièrement optiques[5,6], soit être intégrés de manière compatible avec les composants électroniques[4,7] afin de résoudre certains problèmes critiques dans les architectures informatiques actuelles, tels que les interconnexions à haute vitesse.

En fonction des dimensions du confinement, les plasmons de surface sont classés en plasmons de surface localisés ou propagatifs[8]. Ces derniers sont également appelés polaritons de plasmons de surface ; pour simplifier, nous utilisons le terme plasmons de surface ou encore plasmons. Dans les films métalliques, métal-isolant-métal ou des films en sandwich isolant-métal-isolant, les plasmons de surfaces propagatifs peuvent être supportés aux interfaces métal-diélectrique. Afin de mieux diriger la propagation de la lumière avec un confinement de champ plus élevé dans le plan, des structures de guide d'ondes unidimensionnelles (1D) ont été développées. Il existe de nombreux guides d'ondes plasmoniques 1D, par exemple des nanofils métalliques[9–13], des bandes métalliques[14,15], rainures ou fentes dans des films métalliques[16–18], nanofils diélectriques sur des films métalliques[19,20]. Les nanofils métalliques sont très intéressants pour leurs propriétés optiques particulières en raison de l'excitation des plasmons de surface. En particulier, la lumière peut être couplée dans des nanofils métalliques en tant que plasmons de surface propagatifs grâce au confinement du champ électrique à l'extrémité du fil. Les matériaux des nanofils plasmoniques sont principalement l'argent ou l'or[21–24]. Les nanofils d'argent sont préférés comme guides d'ondes plasmoniques en raison de leurs meilleures performances associées à la constante diélectrique de l'argent[25]. Un nanofil métallique peut supporter plusieurs modes de plasmons de surface avec différentes constantes de propagation et caractéristiques de polarisation. Ces modes peuvent être excités par la lumière pour différentes polarisations. Sur la base du contrôle de la propagation de plasmons de surface, différentes fonctionnalités nanophotoniques peuvent être envisagées, par exemple des routeurs plasmoniques[26] et des portes logiques[27,28].

Les propriétés de confinement de champ et de guidage des ondes des nanofils métalliques rendent leur couplage attrayant avec les émetteurs quantiques tels que les boîtes quantiques semi-conductrices. Le champ électrique et la densité d'états locale (LDOS) sur le nanofil peuvent fortement modifier l'excitation et l'émission d'émetteurs proches. Le couplage d'émetteurs quantiques avec des nanofils métalliques est possible et peut générer des plasmons de surface[29–32]. Ce système de couplage peut être exploré pour des dispositifs nanophotoniques à photon/plasmon unique, qui peuvent être intégrés dans des circuits nanophotoniques quantiques.

Les plasmons de surface peut être excités suivant trois catégories différentes : par électrons[33] (faisceaux d'électrons à haute énergie ou électrons à effet tunnel de basse énergie), par photons[23] (photons en espace libre ou photons guidés) et par des émetteurs luminescents[34,35] (atomes,

molécules, boîtes quantiques / fils / puits, etc.). Les méthodes d'excitation optique sont les plus largement utilisées pour générer des plasmons de surface propagatifs sur des nanofils métalliques. L'excitation optique utilisant des sources à photons[36] et l'excitation par des émetteurs quantiques [31], peuvent générer des plasmons quantifiés uniques.

La génération d'une interaction forte et cohérente entre les émetteurs quantiques individuels et les photons est importante pour la réalisation de systèmes plasmoniques hybrides en vue du traitement de l'information quantique et de la communication quantique. Cependant, la grande différence de taille entre la longueur d'onde optique et la dimension des émetteurs quantiques impliquent que leur interaction avec la lumière est généralement faible[31]. La force d'interaction entre les émetteurs quantiques et les photons est généralement caractérisée par le taux d'émission spontanée des émetteurs quantiques, déterminé intrinsèquement par le moment dipolaire de transition et proportionnellement à la LDOS environnante, conformément à la règle d'or de Fermi[37]. Le taux d'émission spontanée des émetteurs quantiques dans un environnement structuré est amélioré en raison de l'augmentation de la LDOS d'un facteur proportionnel au rapport entre le facteur de qualité Q et le volume effectif V du mode optique impliqué, connu sous le nom d'effet Purcell[38,39]. Deux approches ont été proposées pour améliorer l'interaction entre un émetteur optique et un mode optique en mettant au point des cavités à facteur Q élevé et à volume effectif V faible. Une stratégie courante consiste à placer l'émetteur dans un résonateur diélectrique avec un facteur de qualité élevé, où l'interaction est fortement renforcée à la fréquence de résonance de la cavité en raison du temps plus long où les photons restent piégés dans l'état optique correspondant. Cependant, l'utilisation de cavités limite la largeur de bande et la taille des périphériques. Une autre stratégie consiste à placer l'émetteur à la position optimale d'une nanostructure plasmonique où le confinement de champ fort peut effectivement réduire le volume du mode optique. La réponse spectrale à large bande de la nanostructure plasmonique assure une interaction renforcée lumière-matière sur une large plage spectrale. Les exemples les plus connus d'interactions entre matrices de lumière améliorées par plasmons sont la diffusion en spectroscopie Raman améliorée et l'interaction exciton-plasmon entre les émetteurs quantiques et les nanostructures métalliques[40–45].

Maintenant, si deux émetteurs quantiques à deux niveaux sont couplés au nanofil, ces deux émetteurs peuvent agir comme deux miroirs accordables. Une cavité Fabry-Pérot sera formée entre les deux émetteurs quantiques. La transmission d'un plasmon de surface unique sur le nanofil pourrait être activée ou désactivée en ajustant le désaccord spectral et en contrôlant la séparation spatiale des deux émetteurs quantiques[46–48]. Pour une grande différence entre les énergies de transition, le spectre d'émission est une simple combinaison des deux spectres d'émission des émetteurs quantiques. Les plasmons de surface qui se propagent entre deux émetteurs quantiques couplés au nanofil plasmonique peuvent être soit réfléchis, soit transmis et finalement détectés au bout du nanofil. En principe, il est également possible que les plasmons de surface ne soient ni transmis ni réfléchis, mais emprisonnés entre les deux émetteurs quantiques, ce qui signifie qu'un enchevêtrement peut être créé entre les deux émetteurs quantiques[49–53]. Inspiré par les applications potentielles d'un système couplé de deux émetteurs quantiques et d'un nanofil plasmonique dans le domaine de l'information quantique et de la communication quantique, Li *et al.* ont rapporté la première étude expérimentale sur le couplage de deux boîtes quantiques à un nanofil d'argent[54]. Le système couplé de plusieurs émetteurs quantiques avec un guide d'onde plasmonique constitue une plate-forme pour étudier les phénomènes d'optique quantique à l'échelle nanométrique et pour construire des dispositifs quantiques dotés de différentes fonctions, méritant d'avantage d'études expérimentales.

Les boîtes quantiques, aussi nommées nanocristaux semi-conducteurs, possèdent des propriétés optiques uniques dues à leur confinement quantique[55,56]. Elles sont généralement utilisées comme émetteur en vue d'un transfert d'énergie sur des structures plasmoniques[35,57]. Leurs tailles et composition chimique permettent de leur fournir une photoluminescence remarquable[58,59]. Leur large spectre d'absorption[60] permet une excitation éloignée de leur émission, par le biais d'un déplacement

de Stokes[61] (ou « Stokes shift en anglais ») important entre l'absorption et l'émission pouvant atteindre jusqu'à 100 nm. Ceci peut être prometteur pour un système effectuant des transferts d'énergie entre des émetteurs donneurs et accepteurs. De plus, leur spectre d'émission est symétrique et étroit. Elles ont aussi une bonne résistance au photoblanchissement[62]. Ces propriétés uniques leurs permettent un large champ d'application tel que la biologie pour la visualisation et le suivi de cellules uniques[63,64], le développement en information quantiques[65], voir même dans les systèmes photovoltaïques[66].

Au cours de la dernière décennie, le transfert d'énergie entre les boîtes quantiques et les structures plasmoniques a donné lieu à de nombreuses études [54,67,68]. Un des enjeux majeurs est le contrôle de position des boîtes quantiques par rapport à la structure métallique. La plupart des travaux publiés utilisent une approche de revêtement par centrifugation (en anglais « spin coating ») comme technique de dépôt de boîtes quantiques sur le système plasmonique[31,54,69]. Le revêtement par centrifugation est une solution simple et rapide, mais ne permet aucun contrôle de la position des émetteurs par rapport à la nanostructure métallique. En conséquence, de nombreux échantillons doivent être fabriqués avant d'obtenir un échantillon satisfaisant pour lequel l'emplacement des émetteurs quantiques convient à des études physiques d'intérêt. Certaines autres études rapportées utilisaient encore le revêtement par centrifugation pour déposer les boîtes quantiques, pour ensuite réaliser une lithographie par faisceau d'électrons[70] ou utiliser un microscopie à force atomique[71] (AFM) pour placer les nanoparticules à des emplacements stratégiques. D'autres articles ont décrit l'utilisation d'une couche de polyéthylène qui capture les boîtes quantiques en solution aqueuse[72,73], tandis que d'autres utilisent une molécule de ligand pour greffer des boîtes quantiques sur les nanoparticules métalliques[74–76].

La photopolymérisation autour de nanoparticules métalliques à travers l'excitation de plasmons de surface localisées et impliquant des ondes évanescentes s'est avérée une solution efficace pour placer stratégiquement des boîtes quantiques à proximité des nanoparticules[77]. Dans le prolongement de cette idée de photopolymérisation locale, nous avons pendant cette thèse développée une nouvelle solution encore plus simple et plus rapide pour positionner plus précisément les boîtes quantiques sur des structures plasmoniques supportant des plasmons de surface propagatifs tel que des nanofils d'argent. La photopolymérisation est principalement une polymérisation en chaîne initiée par l'absorption de deux photons dans le visible. Cette absorption se produit par le biais d'un photoinitiateur engendrant la réaction des monomères. La photopolymérisation par absorption à deux photons permet la réalisation de structure 3-D nanomètriques[78–80]. Notre approche du positionnement des nano-émetteurs est basée sur la polymérisation à deux photons en champ lointain de matériaux photosensibles contenant les boîtes quantiques[35,77,81].

Ce manuscrit sera divisé en quatre chapitres. Le premier est consacré au plasmons de surface sur nanofils d'argent. Après quelques rappels théoriques, nous avons étudié les plasmons de surface se propageant sur un nanofil d'argent. Les nanofils utilisés au cours de nos travaux, sont étudiés par simulations numériques et caractérisés par excitation laser.

Le second chapitre est dédié à la réalisation de nos échantillons hybrides guides plasmoniques/nano émetteurs. Une partie traitera des boîtes quantiques comme émetteur que nous avons utilisées au cours de nos travaux. Ces émetteurs ont été fabriqués par les collègues de l'Université de Technologie de Nanyang (NTU) à Singapour dans le cadre d'un projet international ANR/NRF. Le principe de la photopolymérisation générale sera dans un deuxième temps développé. Finalement, nous présenterons notre protocole de photopolymérisation sur fils métalliques.

Le troisième chapitre est consacré au couplage des émetteurs sur une structure plasmonique, avec une première partie théorique. Nous discuterons du cas du couplage des émetteurs avec les plasmons de surface sur un nanofil métallique. La bibliographique sur le transfert entre les émetteurs quantiques et plasmons de surface sur nanofil sera abordée. L'étude expérimentale du couplage de l'émission des

boîtes quantiques (considérées comme des lanceurs locaux de plasmons) avec les plasmons de surface de nanofils sera développée.

Le quatrième et dernier chapitre est dédié au couplage donneurs-accepteurs assisté par plasmon de surface sur nanofil d'argent. Après un rappel théorique du transfert d'énergie entre donneurs et accepteur sans et avec structure plasmonique, le système étudié composé de deux types de boîtes quantiques sur un nanofil d'argent sera caractérisé. En particulier, l'influence de la distance entre le donneur et l'accepteur sera abordée.

Références :

1. Gramotnev, D. K. & Bozhevolnyi, S. I. Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nature Photon* **4**, 83–91 (2010).
2. Han, Z. & Bozhevolnyi, S. I. Radiation guiding with surface plasmon polaritons. *Reports on Progress in Physics* **76**, 016402 (2013).
3. Holmgaard, T. & Bozhevolnyi, S. I. Theoretical analysis of dielectric-loaded surface plasmon-polariton waveguides. *Physical Review B* **75**, (2007).
4. Ozbay, E. Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions. *Science* **311**, 189–193 (2006).
5. Sorger, V. J., Oulton, R. F., Ma, R.-M. & Zhang, X. Toward integrated plasmonic circuits. *MRS Bulletin* **37**, 728–738 (2012).
6. Beltran Madrigal, J. *et al.* Hybrid integrated optical waveguides in glass for enhanced visible photoluminescence of nanoemitters. *Applied Optics* **55**, 10263 (2016).
7. Gudiksen, M. S., Lauhon, L. J., Wang, J., Smith, D. C. & Lieber, C. M. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics. *Nature* **415**, 617–620 (2002).
8. Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. (Springer Science & Business Media, 2007).
9. Wei, H. & Xu, H. Nanowire-based plasmonic waveguides and devices for integrated nanophotonic circuits. *Nanophotonics* **1**, (2012).
10. Guo, X., Ma, Y., Wang, Y. & Tong, L. Nanowire plasmonic waveguides, circuits and devices. *Laser & Photonics Reviews* **7**, 855–881 (2013).
11. Xiong, X. *et al.* Silver nanowires for photonics applications. *Laser & Photonics Reviews* **7**, (2013).
12. Takahara, J., Yamagishi, S., Taki, H., Morimoto, A. & Kobayashi, T. Guiding of a one-dimensional optical beam with nanometer diameter. *Optics Letters* **22**, 475 (1997).
13. Novotny, L. & Hafner, C. Light propagation in a cylindrical waveguide with a complex, metallic, dielectric function. *Physical Review E* **50**, 4094–4106 (1994).
14. Weeber, J.-C. *et al.* Near-field observation of surface plasmon polariton propagation on thin metal stripes. *Physical Review B* **64**, (2001).
15. Zia, R., Schuller, J. A. & Brongersma, M. L. Near-field characterization of guided polariton propagation and cutoff in surface plasmon waveguides. *Physical Review B* **74**, (2006).
16. Pile, D. F. P. & Gramotnev, D. K. Channel plasmon–polariton in a triangular groove on a metal surface. *Optics Letters* **29**, 1069 (2004).
17. Bozhevolnyi, S. I., Volkov, V. S., Devaux, E., Laluet, J.-Y. & Ebbesen, T. W. Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators. *Nature* **440**, 508–511 (2006).
18. Cai, W., Shin, W., Fan, S. & Brongersma, M. L. Elements for Plasmonic Nanocircuits with Three-Dimensional Slot Waveguides. *Advanced Materials* **22**, 5120–5124 (2010).
19. Steinberger, B. *et al.* Dielectric stripes on gold as surface plasmon waveguides. *Applied Physics Letters* **88**, 094104 (2006).
20. Oulton, R. F., Sorger, V. J., Genov, D. A., Pile, D. F. P. & Zhang, X. A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation. *Nature Photonics* **2**, 496–500 (2008).
21. Xu, Q., Bao, J., Capasso, F. & Whitesides, G. M. Surface Plasmon Resonances of Free-Standing Gold Nanowires Fabricated by Nanoskiving. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 3631–3635 (2006).
22. Tyagi, H. K. *et al.* Plasmon resonances on gold nanowires directly drawn in a step-index fiber. *Optics Letters, OL* **35**, 2573–2575 (2010).
23. Ditlbacher, H. *et al.* Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators. *Physical Review Letters* **95**, (2005).
24. Bennett, H. E., Peck, R. L., Burge, D. K. & Bennett, J. M. Formation and Growth of Tarnish on Evaporated Silver Films. *Journal of Applied Physics* **40**, 3351–3360 (1969).

25. Vial, A. & Laroche, T. Description of dispersion properties of metals by means of the critical points model and application to the study of resonant structures using the FDTD method. *J. Phys. D: Applied Physics* **40**, 7152–7158 (2007).
26. Fang, Y. *et al.* Branched Silver Nanowires as Controllable Plasmon Routers. *Nano Letters* **10**, 1950–1954 (2010).
27. Wei, H. *et al.* Quantum Dot-Based Local Field Imaging Reveals Plasmon-Based Interferometric Logic in Silver Nanowire Networks. *Nano Letters* **11**, 471–475 (2011).
28. Wei, H., Wang, Z., Tian, X., Käll, M. & Xu, H. Cascaded logic gates in nanophotonic plasmon networks. *Nature Communications* **2**, (2011).
29. Chang, D. E., Sørensen, A. S., Hemmer, P. R. & Lukin, M. D. Quantum Optics with Surface Plasmons. *Physical Review Letters* **97**, (2006).
30. Kumar, S. & Bozhevolnyi, S. I. Coupling of Quantum Emitters to Plasmonic Nanoguides. in *Quantum Plasmonics* (eds. Bozhevolnyi, S. I., Martin-Moreno, L. & Garcia-Vidal, F.) 47–71 (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-45820-5_3.
31. Akimov, A. V. *et al.* Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature* **450**, 402–406 (2007).
32. Kolesov, R. *et al.* Wave–particle duality of single surface plasmon polaritons. *Nature Phys* **5**, 470–474 (2009).
33. Klein, A. E., Janunts, N., Steinert, M., Tünnermann, A. & Pertsch, T. Polarization-Resolved Near-Field Mapping of Plasmonic Aperture Emission by a Dual-SNOM System. *Nano Letters* **14**, 5010–5015 (2014).
34. Bouchet, D., Cao, D., Carminati, R., De Wilde, Y. & Krachmalnicoff, V. Long-Range Plasmon-Assisted Energy Transfer between Fluorescent Emitters. *Physical Review Letters* **116**, 037401 (2016).
35. Broussier, A. *et al.* Hybrid plasmonic nanosystem with controlled position of nanoemitters. *Applied Physics Letters* **114**, 163106 (2019).
36. Heeres, R. W., Kouwenhoven, L. P. & Zwiller, V. Quantum interference in plasmonic circuits. *Nature Nanotech* **8**, 719–722 (2013).
37. Halse, M. R. The Fermi surfaces of the noble metals. *The Royal Society* **265**, 507–532 (1969).
38. Purcell, E. M. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. in *Confined Electrons and Photons: New Physics and Applications* (eds. Burstein, E. & Weisbuch, C.) 839–839 (Springer US, 1995). doi:10.1007/978-1-4615-1963-8_40.
39. Pelton, M. Modified spontaneous emission in nanophotonic structures. *Nature Photonics* **9**, 427–435 (2015).
40. Xu, H., Bjerneld, E. J., Käll, M. & Börjesson, L. Spectroscopy of Single Hemoglobin Molecules by Surface Enhanced Raman Scattering. *Physical Review Letters* **83**, 4357–4360 (1999).
41. Xu, H., Aizpurua, J., Käll, M. & Apell, P. Electromagnetic contributions to single-molecule sensitivity in surface-enhanced Raman scattering. *Physical Review E* **62**, 4318–4324 (2000).
42. Kühn, S., Håkanson, U., Rogobete, L. & Sandoghdar, V. Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna. *Physical Review Letters* **97**, (2006).
43. Anger, P., Bharadwaj, P. & Novotny, L. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Physical Review Letters* **96**, 113002 (2006).
44. Kulakovich, O. *et al.* Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids. *Nano Letters* **2**, 1449–1452 (2002).
45. Pompa, P. P. *et al.* Metal-enhanced fluorescence of colloidal nanocrystals with nanoscale control. *Nature Nanotech* **1**, 126–130 (2006).
46. Kim, N.-C., Li, J.-B., Yang, Z.-J., Hao, Z.-H. & Wang, Q.-Q. Switching of a single propagating plasmon by two quantum dots system. *Applied Physics Letters* **97**, 061110 (2010).
47. Chen, W., Chen, G.-Y. & Chen, Y.-N. Coherent transport of nanowire surface plasmons coupled to quantum dots. *Optics Express* **18**, 10360 (2010).
48. Li, J.-B., He, M.-D., Wang, X.-J., Peng, X.-F. & Chen, L.-Q. Switching and Fano resonance via exciton—plasmon interaction. *Chinese Phys. B* **23**, 067302 (2014).

49. Chen, G. Y., Lambert, N., Chou, C. H., Chen, J. N. & Nori, F. Surface plasmons in a metal nanowire coupled to colloidal quantum dots: Scattering properties and quantum entanglement. *Physical Review B* **84**, (2011).
50. Chen, G.-Y. & Chen, Y.-N. Correspondence between entanglement and Fano resonance of surface plasmons. *Optics Letters* **37**, 4023–4025 (2012).
51. Gonzalez-Ballestero, C., García-Vidal, F. J. & Moreno, E. Non-Markovian effects in waveguide-mediated entanglement. *New J. Phys.* **15**, 073015 (2013).
52. Martín-Cano, D. *et al.* Dissipation-driven generation of two-qubit entanglement mediated by plasmonic waveguides. *Physical Review B* **84**, 235306 (2011).
53. Zheng, H. & Baranger, H. U. Persistent Quantum Beats and Long-Distance Entanglement from Waveguide-Mediated Interactions. *Physical Review Letters* **110**, 113601 (2013).
54. Li, Q., Wei, H. & Xu, H. Resolving Single Plasmons Generated by Multiquantum-Emitters on a Silver Nanowire. *Nano Letters* **14**, 3358–3363 (2014).
55. Haug, H. & Koch, S. W. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors: Fivth Edition*. (World Scientific Publishing Company, 2009).
56. Miller, D. A. B. *et al.* Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures. *Physical Review B* **32**, 1043–1060 (1985).
57. Bouchet, D. *et al.* Correlated blinking of fluorescent emitters mediated by single plasmons. *Physical Review A* **95**, (2017).
58. Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots. *Physical Review B* **53**, 16338–16346 (1996).
59. Moreels, I. *et al.* Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots. *ACS Nano* **3**, 3023–3030 (2009).
60. Leatherdale, C. A., Woo, W.-K., Mikulec, F. V. & Bawendi, M. G. On the Absorption Cross Section of CdSe Nanocrystal Quantum Dots. *J. Phys. Chem. B* **106**, 7619–7622 (2002).
61. Lakowicz, J. R. Quenching of Fluorescence. in *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (ed. Lakowicz, J. R.) 257–301 (Springer US, 1983). doi:10.1007/978-1-4615-7658-7_9.
62. Qian, Z. *et al.* Highly Luminescent N-Doped Carbon Quantum Dots as an Effective Multifunctional Fluorescence Sensing Platform. *Chemistry – A European Journal* **20**, 2254–2263 (2014).
63. Riachy, L., El Arawi, D., Jaffiol, R. & Vézy, C. Nanometer-Scale Resolution Achieved with Nonradiative Excitation. *ACS Photonics* **5**, 2217–2224 (2018).
64. Lv, G. *et al.* Near-Infrared Emission CuInS/ZnS Quantum Dots: All-in-One Theranostic Nanomedicines with Intrinsic Fluorescence/Photoacoustic Imaging for Tumor Phototherapy. *ACS Nano* **10**, 9637–9645 (2016).
65. Northup, T. E. & Blatt, R. Quantum information transfer using photons. *Nature Photon* **8**, 356–363 (2014).
66. Esparza, D. *et al.* Enhancement of Efficiency in Quantum Dot Sensitized Solar Cells Based on CdS/CdSe/CdSeTe Heterostructure by Improving the Light Absorption in the VIS-NIR Region. *Electrochimica Acta* **247**, 899–909 (2017).
67. Pfeiffer, M. *et al.* Enhancing the Optical Excitation Efficiency of a Single Self-Assembled Quantum Dot with a Plasmonic Nanoantenna. *Nano Letters* **10**, 4555–4558 (2010).
68. Bellessa, J., Bonnand, C., Plenet, J. C. & Mugnier, J. Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor. *Physical Review Letters* **93**, (2004).
69. Lamri, G. *et al.* Photochromic control of a plasmon–quantum dots coupled system. *Nanoscale* **11**, 258–265 (2019).
70. Song, J.-H., Atay, T., Shi, S., Urabe, H. & Nurmikko, A. V. Large Enhancement of Fluorescence Efficiency from CdSe/ZnS Quantum Dots Induced by Resonant Coupling to Spatially Controlled Surface Plasmons. *Nano Letters* **5**, 1557–1561 (2005).
71. Kolchin, P. *et al.* High Purcell Factor Due To Coupling of a Single Emitter to a Dielectric Slot Waveguide. *Nano Letters* **15**, 464–468 (2015).

72. Komarala, V. K. *et al.* Surface plasmon enhanced Förster resonance energy transfer between the CdTe quantum dots. *Applied Physics Letters* **93**, 123102 (2008).
73. Lunz, M. *et al.* Surface Plasmon Enhanced Energy Transfer between Donor and Acceptor CdTe Nanocrystal Quantum Dot Monolayers. *Nano Letters* **11**, 3341–3345 (2011).
74. Oh, E. *et al.* Inhibition Assay of Biomolecules based on Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) between Quantum Dots and Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3270–3271 (2005).
75. Schreiber, R. *et al.* Hierarchical assembly of metal nanoparticles, quantum dots and organic dyes using DNA origami scaffolds. *Nature Nanotechnology* **9**, 74–78 (2014).
76. Kochuveedu, S. T. *et al.* Revolutionizing the FRET-Based Light Emission in Core-Shell Nanostructures via Comprehensive Activity of Surface Plasmons. *Scientific Reports* **4**, 4735 (2014).
77. Zhou, X. *et al.* Two-Color Single Hybrid Plasmonic Nanoemitters with Real Time Switchable Dominant Emission Wavelength. *Nano Letters* **15**, 7458–7466 (2015).
78. Cicha, K. *et al.* Evaluation of 3D structures fabricated with two-photon-photopolymerization by using FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **110**, 064911 (2011).
79. Deeb, C. *et al.* Plasmon-Based Free-Radical Photopolymerization: Effect of Diffusion on Nanolithography Processes. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 10535–10542 (2011).
80. Cramer, N. B., Reddy, S. K., O'Brien, A. K. & Bowman, C. N. Thiol−Ene Photopolymerization Mechanism and Rate Limiting Step Changes for Various Vinyl Functional Group Chemistries. *Macromolecules* **36**, 7964–7969 (2003).
81. Peng, Y. *et al.* 3D Photoluminescent Nanostructures Containing Quantum Dots Fabricated by Two-Photon Polymerization: Influence of Quantum Dots on the Spatial Resolution of Laser Writing. *Advanced Materials Technologies* **4**, 1800522 (2018).

Chapitre 1.

Plasmons de surfaces propagatifs sur nanofils d'argent.

Introduction :

Certains vases de l'Antiquité, ainsi que des vitraux du Moyen-âge présentent une grande variété de couleurs qui dépendent des conditions d'observation.

La coupe de Lycurgue est l'un des plus célèbres exemples, apparait verte-pâle à la lumière du soleil (lumière réfléchie) et rouge vif lorsqu'une bougie est placée en son sein (lumière transmise). Ce phénomène observé reste inexpliqué jusqu'au début des années 1900 où R.W. Wood note des anomalies dans le spectre de diffraction d'un réseau métallique[1]. Ce fut la première observation scientifique de l'existence des plasmons de surface au sein d'une interface métal-diélectrique. En 1935, R.W. Wood publie un article plus complet découlant d'une multitude d'expériences et d'observations[2]. Dans cet article, il note deux idées se basant sur les articles de Lord Rayleigh[3]. La première est que la partie du spectre manquante de la lumière blanche éclairant le réseau correspond à la partie du spectre ne pouvant pas émerger[4]. La deuxième provient d'un autre article décrivant les cavités entre chaque ligne de réseau comme des « résonateurs »[5]. Les théories maitresses, qui ont décrit la résonance de plasmons, ont été développées avec le formalisme de Maxwell (1904)[6] et de Mie (1908)[7]. Ce dernier en se basant sur les équations de Maxwell[7], a étudié la diffusion de la lumière par des nanoparticules d'or sphériques, en expliquant la relation entre le diamètre de ses nanoparticules et la différence de couleurs. A l'aide de ces théories, il a été possible d'expliquer les couleurs observées sur la coupe de Lycurgue par la présence de nanoparticules d'un alliage or-argent emprisonnées dans une matrice de verre dont la résonance plasmon permet la variation observée des couleurs.

Le terme de « plasmons de surface » a été introduit pour la première fois en 1957 par Rufus Ritchie[8]. Le « plasmon » est décrit comme un quantum d'énergie associé à une oscillation couplée entre les électrons et le champ électromagnétique.

Depuis les années 1990, la plasmonique est devenu un sujet d'intérêt croissant pour la communauté scientifique. De plus, les progrès réalisés en nano-fabrication, comme par exemple la lithographie à faisceau d'électrons[9] , ont permis des avancées importantes dans le domaine. Le début des années 2000 marque le développement du contrôle de la propagation de la lumière dans des nanostructures métalliques en utilisant les modes plasmons[10–13]. La concentration du champ électrique à des échelles sub-longueur d'onde permet d'exalter le couplage émetteur-photons[14], ouvrant la voie à des applications mettant en jeu l'absorption et l'émission de photons fournies par des émetteurs.

Nous allons dans ce chapitre rappeler l'interaction entre un champ optique électromagnétique et la matière dans un cadre général. Ensuite, nous poursuivrons par le cas plus particulier des milieux métalliques, ces derniers pouvant supporter des plasmons de surface, dont les deux types seront traités : les plasmons localisés et les plasmons propagatifs. Nous allons par la suite nous focaliser sur les plasmons de surface propagatifs qui peuvent être supportés par des nanofils d'argent. Les avantages d'une telle structure plasmonique seront discutés par-là suite. Ces nanofils seront caractérisés pour confronter la modélisation et l'étude expérimentale des plasmons pour différentes longueurs d'onde.

Les notions et les études expérimentales du chapitre 1 permettront dans les prochains chapitres d'aborder le couplage et les transferts d'énergie entre émetteurs quantiques sur de micrométriques distances au sein de nanofils d'argent.

1. Principes fondamentaux

Dans un premier temps, l'interaction entre un champ électromagnétique et la matière sera abordée de façon générale. Les métaux seront ensuite abordés comme cas particulier. Ils se distinguent notamment des milieux dits diélectriques par la présence d'électrons de conduction délocalisés capables de se déplacer librement au sein d'un métal. Cette particularité peut donner lieu à une oscillation collective du nuage d'électrons associée à un champ électromagnétique dit « plasmons ». Nous définirons aussi une expression pour la constante diélectrique des métaux afin de voir plus en profondeur leurs propriétés optiques découlant des équations de Maxwell.

a. Ondes transverses et longitudinales

Plaçons-nous dans un milieu :

- homogène, pour que les propriétés électromagnétiques soient les mêmes en tout point.
- isotrope, pour que les propriétés électromagnétiques soient les mêmes dans toutes les directions.
- linéaire pour avoir des constantes diélectrique ε et magnétique μ ne dépendant pas des champs électromagnétiques exercés sur le milieu.
- non-magnétique.

La constante diélectrique notée ε caractérise la réponse du milieu à un champ électrique, dépendant de la pulsation du champ. Partons des fondements des équations de Maxwell[6] comme décrites ci-dessous :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{H} = \boldsymbol{0} \text{ (Maxwell} - \text{Flux)} \\ \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{E} = \dfrac{\rho}{\varepsilon_0} \text{ (Maxwell} - \text{Gauss)} \\ \varepsilon_0\, \partial_t \boldsymbol{E} - \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{H} = -\boldsymbol{J} \text{ (Maxwell} - \text{Ampère)} \\ \mu_0 \partial_t \boldsymbol{H} + \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E} = 0 \text{ (Maxwell} - \text{Faraday)} \end{cases} \tag{1-1}$$

ρ : densité volumique de charge électrique.
$\boldsymbol{J}$: vecteur densité de courant.
$\boldsymbol{E}$: champ électrique.
$\boldsymbol{B}$: champ magnétique.
$\boldsymbol{H} = \frac{\boldsymbol{B}}{\mu_0}$: champ d'excitation magnétique.
ε_0 : permittivité diélectrique du vide.
μ_0 : perméabilité magnétique du vide.
Ces équations montrent notamment qu'en régime stationnaire, les champs électriques et magnétiques sont indépendants l'un de l'autre. En résolvant ces équations de Maxwell dans un tel milieu homogène, isotrope, linéaire et non-magnétique avec un champ électrique $\boldsymbol{E}$ de pulsation ω et de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$, la relation suivante est obtenue (équation d'onde) :

$$\boldsymbol{k}(\boldsymbol{k}.\boldsymbol{E}) - \boldsymbol{k}^2\boldsymbol{E} = -\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega)\boldsymbol{E} \tag{1-2}$$

Deux cas peuvent être distingués, en premier le cas d'une onde transverse et en second le cas d'une onde longitudinale.

L'onde transverse est une onde caractérisant l'orthogonalité entre le champ électrique **E** ($\mathbf{E}_\perp$) et $\boldsymbol{k}$. L'équation (1-2)[15,16] peut se réécrire comme suit :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega) \text{ pour } \mathbf{E}_\perp \tag{1-3}$$

k : nombre d'onde c'est à dire le module du vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$.

Cette équation représente la relation de dispersion du vecteur d'onde k pour une onde transverse.

L'onde longitudinale est caractérisée par le champ électrique $\mathbf{E}_\parallel$ colinéaire au vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$. Comme précédemment l'équation (1-2)[15,16] peut se réécrire comme suit :

$$\mathbf{0} = -\varepsilon(\omega)\mathbf{E}_\parallel \tag{1-4}$$

Cette relation implique que le champ électrique longitudinal $\mathbf{E}_\parallel$ est non nul s'il existe une pulsation $\omega_\parallel$ telle que $\varepsilon(\omega) = 0$.

Les deux équations des ondes transverse et longitudinale renseignent sur le comportement de ces ondes dans un milieu donné[17] :

- L'onde transverse est dite évanescente si le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ est un imaginaire pur, c'est-à-dire dans le cas où $\varepsilon(\omega)$ est un réel négatif.
- L'onde transverse est dite propagative, si $\boldsymbol{k}$ le vecteur d'onde admet une partie réelle. Deux cas sont alors possibles. Le premier implique $\varepsilon(\omega)$ réel positif (k réel), alors l'onde est dite propagative sans atténuation. A l'inverse, si $\varepsilon(\omega)$ est complexe (k imaginaire), alors la propagation est dit avec atténuation dans le milieu.
- L'onde transverse ne peut en revanche pas exister dans le cas où la pulsation $\omega_\parallel$ autorise une onde longitudinale car le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ est alors nul.

Les conditions d'existence et le comportement de ces ondes transverse et longitudinale dépendent des valeurs prises par la constante diélectrique ε dans un milieu. Nous avons exprimé de façon générale la valeur de la constante diélectrique ε pour ensuite nous intéresser aux métaux.

b. Milieu métallique.

La structure électronique des métaux nobles comme l'argent, l'or ou encore l'aluminium peut être décrit par le modèle des électrons libres. Ce dernier consiste à traiter les électrons dans la bande de conduction comme un gaz d'électrons libres dit « nuage électronique ». Nous parlons alors plutôt de plasma d'électrons libres à l'intérieur d'un métal, qui correspond à un gaz dense composé de particules chargées. Des oscillations du plasma peuvent se propager dans le volume du métal. Ces oscillations peuvent ainsi être considérées comme des plasmons de volume. Ils sont décrits par une énergie $h\omega_p = h\sqrt{4\pi n e^2/m_e}$ où e et m_e sont respectivement la charge de l'électron (1.6021766208 x 10^{-19} C) et la masse d'un électron libre, n est la densité volumique d'électrons qui est caractéristique des métaux, h constante de Planck, et ω_p la fréquence d'oscillation caractéristique dans un métal. Cette énergie plasmonique est donc différente suivant le métal considéré, par exemple pour l'argent elle est de 8980 meV et pour l'or de 9030 meV. Dans notre étude, nous ne sommes pas dans le cas de plasmons de volume, nous n'allons donc pas les considérer dans la suite.

i. Modèle élémentaire des plasmons.

Plaçons-nous dans le cas d'une couche de métal de taille finie, alors la densité d'électrons libres est identique à la densité d'ions. À l'équilibre, les régions de charges négatives et positives se superposent et le milieu est alors électriquement neutre (Figure 1.1 (a)). Sous l'action d'un champ électrostatique externe, le nuage électronique se retrouve déplacé par rapport aux ions, alors apparaissent des

densités locales de charges sur les bords du système (Figure 1.1 (b)). À l'équilibre électrostatique, la densité surfacique de charges libres s'ajuste de manière à annuler le champ créé par les charges externes. Les densités locales de charges apparues sur les bordes du système génèrent un champ électrique qui s'oppose au champ électrostatique externe appliqué au système. Si le courant du champ électrostatique externe est coupé, alors le champ électrique dû aux densités locales de charges du système hors d'équilibre exerce une force de rappel sur le nuage électronique qui tend à le ramener vers sa position d'équilibre. Ce faisant, il va lui initier un mouvement harmonique dont nous allons maintenant chercher à caractériser les oscillations.

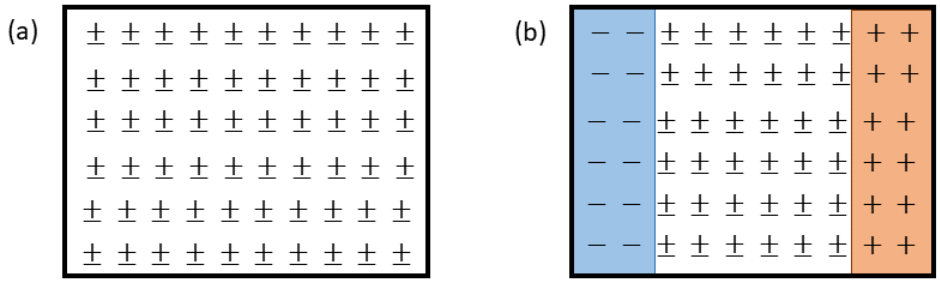


Figure 1.1 (a) Métal à l'équilibre, (b) métal hors équilibre : lorsque la position du centre de masse des électrons ne correspond plus au centre de masse des ions, il existe un excès de charges positives d'un côté et de cherche négative de l'autre côté du système.

Soient n la densité volumique d'électrons de conduction, $-e$ leur charge élémentaire, ε_0 la permittivité du vide et x le déplacement du nuage électronique par rapport à la position d'équilibre. Il est possible de déterminer l'amplitude du champ électrique dans le métal hors équilibre à l'aide du théorème de Gauss[18] :

$$E = \frac{nex}{\varepsilon_0} \tag{1-5}$$

Les électrons libres sont ainsi soumis à une force décrit comme suit :

$$F = -eE = -\frac{ne^2x}{\varepsilon_0} \tag{1-6}$$

Ainsi l'équation du mouvement s'écrit comme suit en l'absence de dissipation :

$$\ddot{x} + \frac{ne^2}{m\varepsilon_0}x = 0 \tag{1-7}$$

m : masse de l'électron.

De cette équation, la pulsation des oscillations du plasma ω_p d'électrons libres peut s'écrire :

$${\omega_p}^2 = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0} \tag{1-8}$$

La pulsation ω_p est caractéristique du matériau utilisé, elle correspond à une longueur d'onde $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ qui se situe dans l'ultraviolet pour la majorité des métaux nobles comme illustré dans le tableau 1.1 d'après le livre *Crystal Structures*[19].

Élément chimique	n (10^{22}/cm^3)	ω_p	λ_p

		(10^{15} rad.s^{-1})	(nm)
Argent (Ag)	5.86	13.66	138
Or (Au)	5.90	13.70	138
Cuivre (Cu)	8.47	16.42	115

Tableau 1.1 Valeurs théoriques de la pulsation plasma et de la longueur d'onde associée pour l'argent, l'or et le cuivre[19].

Cette modélisation simple permet de proposer une définition des plasmons. Dans un métal, les électrons libres peuvent osciller de manière collective entrainant une oscillation résonante de la densité de charge associée à une onde électromagnétique. Ce type d'oscillations a une énergie quantifiée $\hbar\omega_p$, nous parlerons alors de plasmons. Pour exciter ces plasmons, une méthode consiste à envoyer sur un film mince métallique des électrons fortement accélérés. Cette méthode a permis à Powell et Swan[20] de mettre en évidence l'existence des plasmons de surfaces en 1959 pour la première fois.

ii. Modèle de Drude de la constante diélectrique

Le modèle de Drude est une adaptation de la théorie cinétique des gaz, aux électrons au sein de métaux datant de 1900[21]. Ce modèle qui caractérise la réponse d'un métal soumis à un champ excitatif uniforme dépendant du temps. Il met en lumière les propriétés des métaux comme la conductivité électrique, l'effet Hall[22], ou encore leur conductivité thermique. Ici, la constante diélectrique va être calculée à partir de ce modèle. Comme pour le cas du modèle de l'oscillateur harmonique, le métal est assimilé encore à un gaz d'électrons de conduction et dont la charge est compensée par des ions considérés immobiles. Le modèle de Drude ne considère pas l'interaction entre les électrons libres et les ions en dehors de collision, alors que le modèle de l'oscillateur harmonique fait intervenir la force de rappel coulombienne due à l'apparition des densités de charges. Avec le modèle de Drude, les électrons de conduction sont entraînés dans un même mouvement d'ensemble par les champs électromagnétiques qui peuvent être freinés par collisions d'électrons sur les ions.

Prenons un électron de charge $-e$ et de masse m dans un métal à une position x donnée, cet électron est alors soumis à un champ électrique uniforme, monochromatique de pulsation ω et d'amplitude $E = E_0 e^{i\omega t}$. Une force de friction est alors appliquée pour représenter l'amortissement dû aux collisions de l'électron sur les ions. Elle s'exprime comme suit :

$$f = -\frac{m}{\tau}\frac{dx}{dt} = -\frac{m}{\tau}\dot{x} \tag{1-9}$$

τ : temps de relaxation du système, autrement dit valeur moyenne du temps écoulé depuis la dernière collision.

L'équation du mouvement peut alors s'écrit comme suit dans le cas d'un électron :

$$\ddot{x} + \frac{\dot{x}}{\tau} + \frac{e}{m}E = 0 \tag{1-10}$$

La polarisation peut être définie de deux façons différentes, pour permettre l'expression du champ E :

$$\begin{aligned} P &= -nex \\ P &= (\varepsilon - 1)\varepsilon_0 E \end{aligned} \tag{1-11}$$

En introduisant dans l'équation (1-10) la solution générale du système à l'état d'équilibre de forme $x = x_0 e^{-i\omega t}$ et en combinant les deux équations présentes dans l'expression (1-11), il est possible d'en

déduire $E = -nex/\varepsilon_0(\varepsilon - 1)$. Il en découle alors de l'expression de $\varepsilon(\omega)$; permittivité diélectrique dépendant de la pulsation plasma ω_p :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{{\omega_p}^2}{\omega\left(\omega + \frac{i}{\tau}\right)} \tag{1-12}$$

Le second terme du dénominateur au niveau de la partie imaginaire $1/\tau$ caractérise la fréquence moyenne des collisions subies par l'électron libre d'après les hypothèses du modèle de Drude. Dans l'expression (1-12) les parties réelle et imaginaire peuvent être séparées comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \text{ avec } \begin{cases} \text{Partie réelle: } \varepsilon'(\omega) = 1 - \dfrac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \\ \text{Partie imaginaire: } \varepsilon''(\omega) = \dfrac{\frac{{\omega_p}^2}{\tau}}{\omega\left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}\right)} \end{cases} \tag{1-13}$$

La partie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ est toujours positive en vue de son expression (1-13). Il est possible d'en déduire une approximation de la constante diélectrique de l'équation (1-12) dans le cas où $1/\tau \ll \omega$ comme suivante :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{{\omega_p}^2}{\omega^2} \tag{1-14}$$

L'expression (1-14) correspond à la constante diélectrique dans le cas d'un métal sans perte. Pour les fréquences optiques, il est d'usage d'utiliser cette expression comme première approximation de la constante diélectrique. Les résonances du métal liées au comportement collectif des électrons libres apparaissent dans le modèle de Drude simplifié comme étant la condition de nullité de la constante diélectrique du milieu[23].

La Figure 1.2 illustre la comparaison entre les données expérimentales et le modèle de Drude de la constante diélectrique de l'argent. Des différences entre le modèle de Drude et les valeurs expérimentales sont observables notamment dans la partie Ultraviolet (UV). Le modèle de Drude utilise l'approximation des métaux sans perte. Il est nécessaire de le modifier en introduisant les contributions des électrons de valences. Dans un métal, la bande de conduction et la bande de valence (dans laquelle se situent les électrons de valence) se chevauchent. Ce chevauchement implique des transitions interbandes, car ces électrons peuvent directement passer dans la bande de conduction et circuler dans tout le métal. En considérant ces électrons, il est possible d'aboutir à une description plus correcte de la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Le modèle de Drude devient alors le modèle de Drude-Lorentz[21] et peut alors s'écrire comme suit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{{\omega_p}^2}{\omega\left(\omega + \frac{i}{\tau}\right)} \tag{1-15}$$

ε_∞ est un terme d'ajustement représentant notamment la contribution des transitions interbandes aux hautes fréquences. Malgré cette modification du modèle de Drude, les valeurs de la constante diélectrique de l'argent ne sont pas encore parfaites au niveau du proche UV et début du spectre du visible. Pour y remédier, l'utilisation de modèle complémentaire au modèle de Drude est utilisée pour décrire au mieux la constante diélectrique de métaux comme c'est le cas de l'argent. Différents modèles peuvent être complémentaires du modèle de Drude comme décrit ci-dessous.

- Modèle de Lorentz :

Ce modèle considère la contribution des électrons liés. Le modèle de Lorentz[24] est défini comme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + A\Omega\left(\frac{\Omega^2}{\Omega^2 - \omega^2 - i\Gamma}\right) \tag{1-16}$$

Γ : coefficient de frottement.
Ω : constante de rappel de l'oscillateur.
A : force de l'oscillateur.
Jumelé avec le modèle de Drude, nous obtenons la fonction diélectrique des métaux nobles tels que l'argent et l'or.

- Modèle des points critiques :

Ce modèle est tout d'abord introduit pour décrire la permittivité de l'or dans l'UV[25], il a été ensuite adapté pour d'autres matériaux. Il s'écrit comme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + A\Omega\left(\frac{e^{i\varphi}}{\Omega - \omega - i\Gamma} + \frac{e^{-i\varphi}}{\Omega + \omega + i\Gamma}\right) \tag{1-17}$$

φ : terme de phase.

C'est un modèle complémentaire au modèle de Drude et au modèle Lorentz, il permet de s'approcher de ce qui est obtenu expérimentalement.

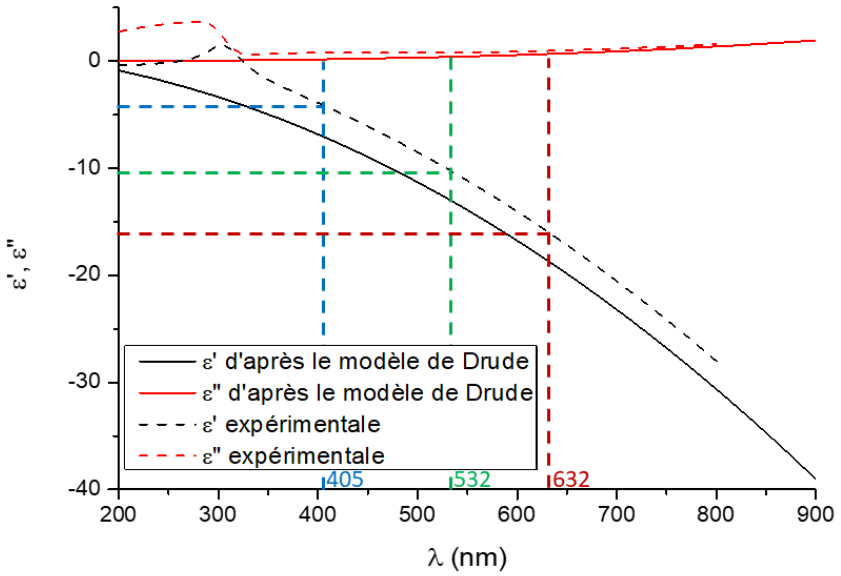


Figure 1.2 Partie réelle (en noir) et imaginaire (en rouge) de la constante diélectrique de l'argent : comparaison entre le modèle de Drude illustré par des traits plein et les données expérimentales illustrer par des traits interrompus[24]. Trois longueurs d'onde ont été représentées sur ce graphique, elles correspondent à l'émission des lasers utilisés par la suite.

En faisant des combinaisons de ces trois modèles, il est possible de caractériser les constantes diélectriques pour la plupart des matériaux métalliques existant. Nous reviendrons sur le cas de l'argent et de sa constante diélectrique pour la simulation d'un nanofil d'argent.

Maintenant que nous avons introduit la constante diélectrique, nous allons traiter de la relation de dispersion au sein de matériaux métalliques.

c. Relation de dispersion dans les métaux.

À l'aide des observations des ondes transverses - longitudinales et des différents modèles développés précédemment, il est possible de caractériser les différents modes pouvant exister dans les métaux. Dans un premier temps, les métaux seront considérés comme des métaux sans pertes, c'est-à-dire

qu'il n'y a pas de défauts au niveau de la structure métallique au cours du temps pouvant entraîner des modifications du champ électromagnétique.

i. Modes longitudinaux dans un métal sans perte.

Nous avons vu dans la partie 1.a du chapitre, que pour qu'une onde longitudinale existe, l'existence d'une fréquence $\omega_{\parallel}$ pouvant neutraliser la constante diélectrique ε du milieu est nécessaire. Etant donnée l'expression de la constante diélectrique dans le cas d'un métal parfait (1-14) c'est-à-dire sans perte, il convient d'avoir $\varepsilon(\omega_P) = 0$. Cette pulsation du plasma ω_P remplit parfaitement la condition et il n'y a pas d'autres solutions. Alors ω_P est la seule fréquence qui autorise l'existence d'onde longitudinale dans le métal. La relation de dispersion correspondant alors aux modes longitudinaux peut alors s'écrire comme suit :

$$\omega = \omega_P \tag{1-18}$$

Cette relation implique alors que le mode longitudinal est fixé en termes de fréquence.

ii. Modes transverses dans un métal sans pertes.

En remplaçant la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ figurant dans la relation (1-3) par celle exprimé dans l'équation (1-14) dans le cas d'un métal parfait, la relation suivante est alors obtenue :

$$k^2 = \frac{\omega^2 - \omega_P^2}{c^2} \tag{1-19}$$

De cette expression, il est possible d'en conclure que le milieu est dispersif car le vecteur d'onde k dépend de la pulsation ω. La pulsation ω_P représente la limite de propagation des ondes transversales dans un métal parfait :

- Pour des fréquences inférieures à la pulsation plasma ω_P, le vecteur d'onde k est alors imaginaire. L'onde peut alors se propager seulement dans le métal.
- Pour des fréquences supérieures à la pulsation plasma ω_P, cette fois-ci le vecteur d'onde k est réel. Les ondes transverses couplées à une onde de densité de charges externes appliquées sur le métal, peuvent alors se propager dans celui-ci.

Les allures des courbes de dispersion pour des ondes longitudinales et transverses dans un métal parfait sont données sur la Figure 1.3. La ligne de lumière représente la relation de dispersion pour une onde transverse dans le vide, avec $\varepsilon = 1$ et implique alors que le vecteur d'onde s'exprime comme étant $k = \omega/c$. Il peut être noté que le mode transverse est proche de la valeur du mode longitudinal pour des valeurs de k proche de zéro. Ensuite le mode transverse se rapproche de la ligne de lumière pour des k infinis. Cela signifie alors que ce mode transverse devient un mode transverse dans le vide et que la constante diélectrique se rapproche de la valeur du vide $\varepsilon = 1$.

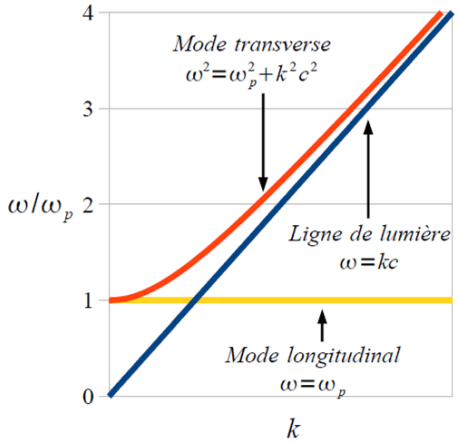


Figure 1.3 Relation de dispersion dans un métal sans pertes[26].

d. Propriétés optiques des métaux

La réflectivité de la lumière sur une surface est un phénomène provoqué par un changement d'indice de réfraction. La constante diélectrique représente la réponse du milieu à un champ excitatif. Pour décrire les ondes électromagnétiques dans un milieu métallique, l'indice de réfraction noté N est alors essentiel. La constante diélectrique du métal peut aussi s'exprimer en fonction de cet indice comme suit :

$$\varepsilon = N^2 \tag{1-20}$$

Précédemment, nous avons vu que la constante diélectrique était composée d'une partie réelle ε' et d'une partie imaginaire ε'', l'indice de réfraction peut alors s'exprimer comme :

$$N = n + i\kappa \tag{1-21}$$

Il est possible de décrire une onde plane se propageant selon x dans un milieu métallique par[16] :

$$E = E_0 e^{-i(\omega t - kxN)} = E_0 e^{-i(\omega t - kxn)} e^{-kx\kappa} \tag{1-22}$$

La valeur k_0 est la norme du vecteur d'onde plane dans le vide[15], elle peut s'exprimer en fonction de la longueur d'onde λ_0 comme ceci $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda_0$. D'après cette expression, la partie réelle de l'indice de réfraction n, donne des informations sur la vitesse de phase[16] $v_\varphi = c/n$ de l'onde dans le milieu. La partie imaginaire κ quant à elle constitue le coefficient d'extinction de l'onde dans le milieu choisi. La Figure 1.4 représente la partie réelle n et imaginaire κ de l'indice de réfraction dans le cas de l'argent en fonction de la longueur d'onde λ.

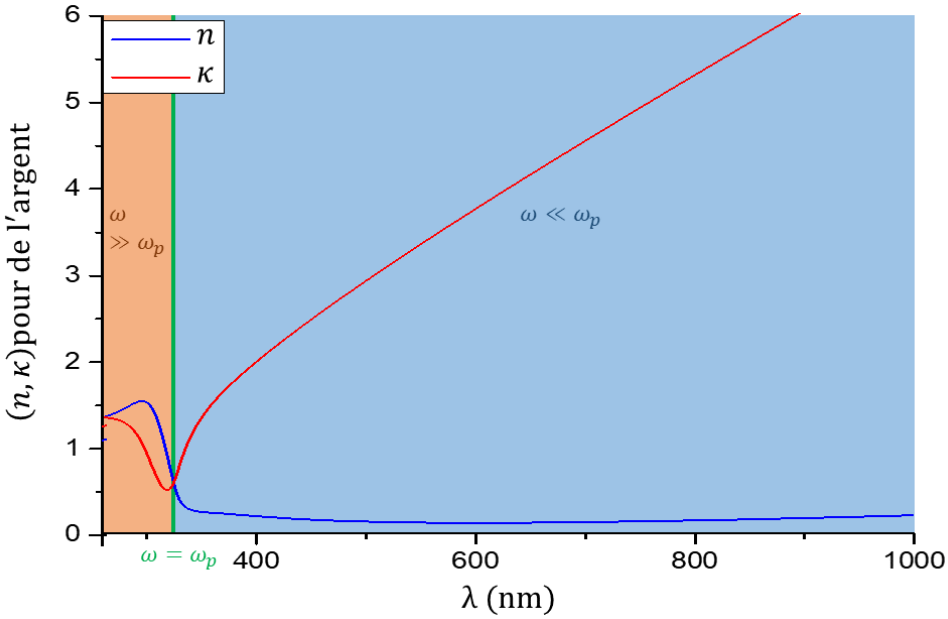


Figure 1.4 Partie réel n et imaginaire κ de l'indice de réfraction N de l'argent d'après l'article de Vial[25].

Dans cette Figure 1.4, la pulsation plasma ω_P marque la limite entre deux régimes. Le premier est représenté par les valeurs de la pulsation $\omega \gg \omega_p$, la partie réelle de l'indice de réfaction est supérieure à la valeur de sa partie imaginaire $n > \kappa$, alors l'indice de réfraction s'exprime comme définit dans l'équation (1-21). Le vecteur d'onde k possède alors une partie réelle non nulle. Ce premier régime correspond à la transparence de la plupart des métaux dans l'UV. Le deuxième régime, représenté par $\ll \omega_p$, a quant à lui une partie imaginaire fortement supérieure à la partie réelle de l'indice de réfraction $\kappa \gg n{\sim}0$, il est alors possible d'assimiler l'indice de réfaction comme étant exprimé seulement par sa partie imaginaire $N \approx i\kappa$. Le vecteur d'onde dans le milieu est quasiment un imaginaire pur, l'onde électromagnétique ne peut pas se propager dans le milieu qui tend vers un conducteur parfait dans l'infrarouge lointain. Lorsque la pulsation est égale à la pulsation plasma $\omega = \omega_p$ (représenté par le trait vert sur la Figure 1.4), les deux parties de l'indice de réfraction s'entrecroisent pour passer d'un régime à l'autre, entre la permission ou non que l'onde électromagnétique se propager.

Une autre caractéristique de métaux est la profondeur de peau optique δ, elle représente la distance au bout de laquelle l'onde électromagnétique d'intensité $|E|^2 = e^{-2\kappa kx}$est diminuée d'un facteur $1/e$ dans le milieu. Son expression est alors :

$$\delta = \frac{1}{2\kappa k} \tag{1-23}$$

Dans le cas de métaux nobles, l'épaisseur de peau δ pour un spectre du visible est typiquement d'une vingtaine de nanomètre ($\delta{\sim}20\ nm$, il serait nul pour un métal parfait.)[27]. Ceci est en accord avec la forte réflectivité de ce type de métaux dans cette plage de donnée. Cela permet par exemple de créer à pointes métallisées pouvant être utilisées dans le cas d'étude microscopique sub-longueur d'onde de la surface d'un échantillon[28,29].

Dans cette première partie, les propriétés de bases des métaux ont été introduites. L'oscillation résonante de densité de charges couplées à l'onde électromagnétique a été mise en lumière, ces oscillations sont communément appelées les plasmons de surface. Dans la suite de ce chapitre, nous allons voir qu'une interface entre un diélectrique et un milieu métallique possède alors des résonances plasmons, pour lesquelles les ondes électromagnétiques associées restent confinées à la surface de

l'interface entre les deux matériaux. Du fait de cette résonance, le champ électromagnétique est exalté le long de la surface du métal. Cette onde *plasmon de surface* va être à présent détaillée dans la suite dans le cas du domaine du visible, qui est le domaine auquel notre intérêt est porté.

2. Plasmons de surface.

Deux types de plasmons peuvent être définis : les plasmon de volume et les plasmons de surface. Les plasmons de volume correspondent à des ondes longitudinales dans des solides ou encore des gaz (plasma)[30–32]. À l'inverse, les ondes transversales associées à un effet de peau à la surface d'un métal, issues du couplage entre le mode photonique et plasmonique sont appelées plasmon de surface. Les plasmons de surface sont des ondes propagatrives, définies par un vecteur d'onde propre. Pour une particule métallique de taille très inférieure à la longueur d'onde, un couplage résonant est alors possible entre l'onde photonique et le champ électrique oscillant, on parle alors de mode plasmon localisé.

Deux types de plasmons de surface peuvent être distingués :

- Les plasmons de surface délocalisés[11] : plasmons de surface se propageant à l'interface plane métal-diélectrique. Ce sont ces ondes que nous traiterons par la suite.
- Les plasmons de surface localisés : excitations localisées du plasma d'électrons à l'intérieur de petites structures d'une taille de quelques dizaines de nanomètres, par exemple des nanoparticules métalliques[33] ou des rugosités de surface de certaines structures[12,34].

Les plasmons de surface sont exploités pour concentrer et guider la lumière dans des structures de tailles plus petites que les longueurs d'onde étudiées. Cela permet l'interaction des plasmons de surface avec leur environnement[35], et ainsi de s'en servir comme des capteurs. D'autre part, les plasmons de surface rendent possible la réalisation de structures guidées ou de composants complexes sub-longueur d'onde[36].

a. Condition d'existence.

Les plasmons de surface sont une solution particulière des équations de Maxwell[6] pour une onde de surface, ils apparaissent également à la résonance d'une interface. Ces deux approches amènent néanmoins aux mêmes conditions d'existence.

i. Résolution électromagnétique.

Pour cette étude, nous allons considérer le système comme décrit dans la Figure 1.5. L'espace est constitué de deux milieux semi-infinis linéaires, homogènes, isotropes et non-magnétiques. Un repère orthonormé (O,x,y,z) est utilisé de telle sorte que l'interface entre les deux matériaux est située dans le plan (O,x,y) avec le plan d'incidence dans le plan (O, x, z).

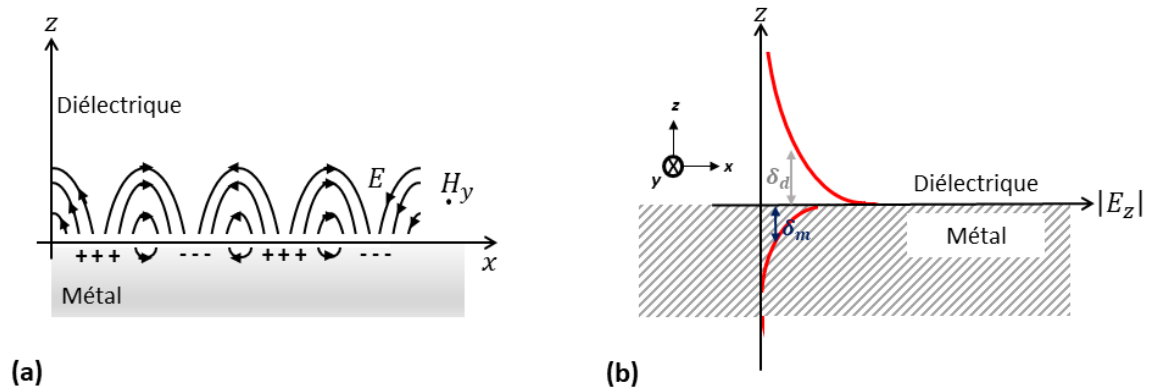


Figure 1.5 (a) Schéma de la propagation le long de x des plasmons de surface polaritons d'un métal. Les lignes de champ électrique sont perpendiculaires à l'interface métal-diélectrique et le champ est évanescent dans la direction z. (b) Norme de la composante E_Z du champ électrique en fonction de la distance z à l'interface métal-diélectrique[37].

Pour résoudre les équations de Maxwell, une solution d'un mode particulier du système formant une onde plane est alors étudiée. Une onde de surface se propage le long de l'interface (le long de l'axe des x) et est évanescente le long de z, les champs électriques associés à cette onde peuvent s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E_d} &= (E_{x,d}, E_{y,d}, E_{z,d})e^{i(k_x x + k_{z,d} z)} \text{ pour } z > 0 \\ \boldsymbol{E_m} &= (E_{x,m}, E_{y,m}, E_{z,m})e^{i(k_x x - k_{z,m} z)} \text{pour } z < 0 \end{aligned} \tag{1-24}$$

k_x : composante suivant x du vecteur d'onde, commune aux deux milieux en raison de la continuité de la composante longitudinale du vecteur d'onde à l'interface, présente une partie réelle, strictement positive afin d'assurer la propagation de l'onde à l'interface.

$k_{z,m}$ et $k_{z,d}$: composante suivant z du vecteur d'onde, leur caractère imaginaire pur confère le caractère évanescent aux ondes de surface.

Il est possible de relier ces composantes entre elles.

$$\begin{aligned} k_x^2 + k_{z,d}^2 &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_d \\ k_x^2 + k_{z,m}^2 &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_m \end{aligned} \tag{1-25}$$

Deux cas de polarisation sont distingués : la polarisation transverse électrique TE et la polarisation transverse magnétique TM. La polarisation TE correspond au vecteur champ électrique perpendiculaire au plan « d'incidence » x,z (i.e. champ électrique dans le plan x,y de l'interface), alors que TM correspond au vecteur champ électrique contenu dans le plan d'incidence (i.e champ magnétique dans le plan x,y de l'interface).

- Polarisation transverse électrique TE

Pour cette polarisation, seules les composantes $E_{y,d}$ et $E_{y,m}$ du champ électrique dans les deux milieux sont non nulles. De plus, la relation de continuité à l'interface de la composante tangentielle du champ électrique impose :

$$E_{y,d} = E_{y,m} \tag{1-26}$$

Il est alors possible d'exprimer le champ électrique dans chaque milieu sous la forme suivant[15,16] :

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E_d} &= (0, E_0, 0)e^{i(k_x x + k_{z,d} z)} \text{ pour } z > 0 \\ \boldsymbol{E_m} &= (0, E_0, 0)e^{i(k_x x - k_{z,m} z)} \text{pour } z < 0\end{aligned} \tag{1-27}$$

La continuité de la composante suivant x du champ magnétique $\boldsymbol{B}$ s'écrit alors :

$$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \rightarrow i\omega B_x = \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \text{ avec } E_z = 0 \tag{1-28}$$

Celle-ci impose à $\frac{\partial E_y}{\partial z}$ d'être également continu. D'après les expressions du champ électrique dans chacun des milieux (1-27), l'expression suivante peut en être déduite :

$$k_{z,d} + k_{z,m} = 0 \tag{1-29}$$

Cependant l'hypothèse des composantes $k_{z,d}$ et $k_{z,m}$ comme étant imaginaires implique :

$$k_{z,d} + k_{z,m} = i\left(\left|k_{z,d}\right| + \left|k_{z,m}\right|\right) \text{ avec } \left|k_{z,d}\right| + \left|k_{z,m}\right| > 0 \tag{1-30}$$

Cela implique alors que la relation (1-28) ne peut jamais être satisfaite. Par conséquence, l'onde de surface ne peut pas exister en polarisation TE.

- Polarisation transverse magnétique TM

Dans le cas de cette polarisation, les composantes $E_{y,d}$ et $E_{y,m}$ du champ électrique dans chaque milieu sont nulles. Ici la composante tangentielle du champ électrique impose :

$$E_{x,d} = E_{x,m} \tag{1-31}$$

Dans chaque milieu le champ électrique s'exprime sous la forme suivante[15,16] :

$$\begin{aligned}\boldsymbol{E_d} &= \left(E_0, 0, E_{z,d}\right)e^{i(k_x x + k_{z,d} z)} \text{ pour } z > 0 \\ \boldsymbol{E_m} &= \left(E_0, 0, E_{z,m}\right)e^{i(k_x x - k_{z,m} z)} \text{pour } z < 0\end{aligned} \tag{1-32}$$

Les milieux étant homogènes et non chargés, la divergence du champ électrique est nulle dans chaque milieu, ce qui permet de relier les composantes des champs électriques par :

$$\begin{aligned}k_x E_0 - k_{z,d} E_{z,d} &= 0 \\ k_x E_0 - k_{z,m} E_{z,m} &= 0\end{aligned} \tag{1-33}$$

Il est alors possible d'en déduire l'équation suivante :

$$k_{z,d} E_{z,d} + k_{z,m} E_{z,m} = 0 \tag{1-34}$$

Par ailleurs, la quantité εE_z étant continue à l'interface, nous avons :

$$\varepsilon_d E_{z,d} = \varepsilon_m E_{z,m} \tag{1-35}$$

En combinant les deux équations précédentes, finalement nous avons l'équation suivante :

$$\varepsilon_d k_{z,m} = -\varepsilon_m k_{z,d} \tag{1-36}$$

Cette relation donne la condition d'existence d'ondes en polarisation TM. Pour des constantes diélectriques ε_d et ε_m réelles, une solution est possible si celles-ci sont de signes opposés.

Maintenant que les deux types de polarisation TM et TE ont été introduites, et qu'il a été mis en évidence que la polarisation TE ne permet pas d'avoir à l'interface des ondes de surface, nous allons à présent traiter de la possibilité d'arriver aux mêmes résultats par une approche généraliste et ainsi renforcer notre compréhension de leur origine physique.

ii. Résonance de l'interface.

Le plasmon de surface correspond en fait à un mode propre qui apparaît à la résonance associée à l'interface entre un milieu diélectrique et un milieu métallique, et non pas à la résonance d'un milieu métallique. Pour caractériser la réponse de l'interface métal-diélectrique à un champ excitateur, il existe une méthode simple qui souligne le caractère résonant des plasmons de surface. Une divergence dans la réponse de l'interface traduit le fait qu'une réponse de l'interface peut exister en l'absence d'excitation extérieure, ce qui correspond à un régime propre de résonance que nous cherchons à identifier. Nous nous plaçons dans un système composé de deux milieux semi-infinis avec les notations précédemment utilisées. Par la suite, ce système est éclairé par une onde plane incidente dans le plan (O, x, z). Les indices $i, r,$ et t correspondent respectivement au champ incident, réfléchi et transmis (Figure 1.6). Dans ces conditions, les vecteurs d'onde du champ incident k_i, réfléchi k_r et transmis k_t se décomposent suivant les axes (O, x) et (O, z) et vérifient les équations suivantes d'après la norme du vecteur d'onde dans ces deux milieux :

$$\begin{aligned} k_{x,i}^2 + k_{z,i}^2 &= k_{x,r}^2 + k_{z,r}^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_d \\ k_{x,t}^2 + k_{z,t}^2 &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_m \end{aligned} \tag{1-37}$$

La composante tangentielle du vecteur d'onde est conservée. Nous posons alors l'équation suivante :

$$k_x = k_{x,i} = k_{x,r} = k_{x,t} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_d}\sin(\theta_d) = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_m}\sin(\theta_m) \tag{1-38}$$

La composante normale n'est pas conservée dans cette configuration. Son expression se déduit de la composante tangentielle et de la conservation de la norme. Nous posons alors les deux équations suivantes :

$$\begin{aligned} k_{z,d} = k_{z,i} = -k_{z,r} &= \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_d}\cos(\theta_d) \\ k_{z,m} = k_{z,t} &= \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_m}\cos(\theta_m) \end{aligned} \tag{1-39}$$

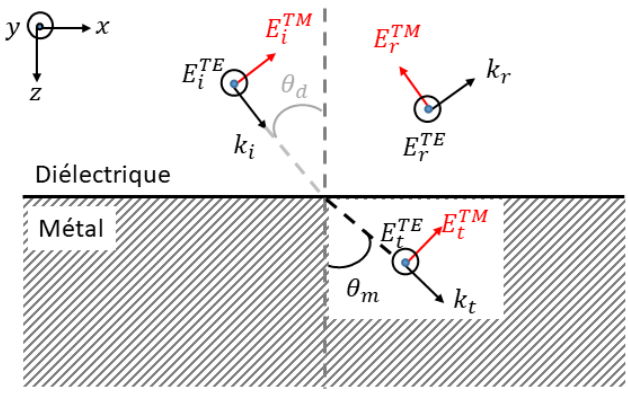


Figure 1.6 Description du système étudié avec les polarisations TE et TM

Les deux cas de polarisation TE et TM vont maintenant être distingués. Pour simplifier les expressions, nous écrirons les amplitudes des champs au voisinage immédiat de l'interface. Les champs magnétiques $\boldsymbol{H}$ seront définis de même dimension que les champs électriques E pour chaque milieu. L'amplitude de $\boldsymbol{H}$ correspond alors à la multiplication de $\boldsymbol{E}$ champ électrique par l'indice $\sqrt{\varepsilon}$ correspondant.

- Cas d'une polarisation TM

Nous aurons toujours :

$$E_y^{TM} = E_x^{TM} = 0 \tag{1-40}$$

Les champs dans chaque milieu s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} E_{x,d}^{TM} &= \left(E_i^{TM} + E_r^{TM}\right)\cos(\theta_d) \\ H_{y,d}^{TM} &= \left(E_i^{TM} - E_r^{TM}\right)\sqrt{\varepsilon_d} \\ E_{x,m}^{TM} &= E_t^{TM}\cos(\theta_m) \\ H_{y,m}^{TM} &= E_t^{TM}\sqrt{\varepsilon_m} \end{aligned} \tag{1-41}$$

Les conditions générales de continuité des composantes tangentielles des champs à l'interface permettent d'écrire les équations de continuité suivantes :

$$\begin{aligned} \left(E_i^{TM} + E_r^{TM}\right)\cos(\theta_d) &= E_t^{TM}\cos(\theta_m) \\ \left(E_i^{TM} - E_r^{TM}\right)\sqrt{\varepsilon_d} &= E_t^{TM}\sqrt{\varepsilon_m} \end{aligned} \tag{1-42}$$

Nous pouvons par la suite faire le rapport de ces deux équations :

$$\frac{E_i^{TM} + E_r^{TM}}{E_i^{TM} - E_r^{TM}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_d}\cos(\theta_m)}{\sqrt{\varepsilon_m}\cos(\theta_d)} = \frac{\varepsilon_d k_{z,m}}{\varepsilon_m k_{z,d}} \tag{1-43}$$

- Cas d'une polarisation TE

Nous avons cette fois-ci les relations suivantes pour les champs électriques et magnétiques dans chaque milieu :

$$\begin{aligned} E_{y,d}^{TE} &= \left(E_i^{TE} + E_r^{TE}\right) \\ H_{x,d}^{TE} &= -\left(E_i^{TE} - E_r^{TE}\right)\sqrt{\varepsilon_d}\cos(\theta_d) \\ E_{y,m}^{TE} &= E_t^{TE} \\ H_{x,m}^{TE} &= -E_t^{TE}\sqrt{\varepsilon_m}\cos(\theta_m) \end{aligned} \tag{1-44}$$

La relation de continuité devient alors dans ce cas :

$$\begin{aligned} \left(E_i^{TE} + E_r^{TE}\right) &= E_t^{TE} \\ \left(E_i^{TE} - E_r^{TE}\right)\sqrt{\varepsilon_d}\cos(\theta_d) &= E_t^{TE}\sqrt{\varepsilon_m}\cos(\theta_m) \end{aligned} \tag{1-45}$$

Le rapport entre les deux équations (1-45) donne une expression analogue à (1-43) avec des projections sur les axes $\cos(\theta)$ interchangés.

$$\frac{E_i^{TM} + E_r^{TM}}{E_i^{TM} - E_r^{TM}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_d}\cos(\theta_d)}{\sqrt{\varepsilon_m}\cos(\theta_m)} = \frac{k_{z,d}}{k_{z,m}} \tag{1-46}$$

La réponse de l'interface peut être caractérisée par les coefficients de Fresnel[38,39] qui relient l'amplitude du champ électrique incident à l'amplitude des champs électriques réfléchi et transmis. Le facteur de réflexion R est défini comme le rapport du champ réfléchi et du champ incident. Pour le facteur de transmission T, il est défini par le rapport du champ transmis sur le champ incident. Ces deux facteurs s'expriment comme suit :

$$R_{d/m} = \frac{E_r}{E_i}$$
$$T_{d/m} = \frac{E_t}{E_i} \tag{1-47}$$

Des équations (1-43) et (1-46), il est possible d'en déduire les expressions du facteur de réflexion R pour chacune des polarisations. Pour les facteurs de transmission T dans le cas des deux polarisations TE et TM, les équations (1-42) et (1-45) reliant les amplitudes transmises et réfléchies permettent de l'exprimer :

$$R_{d/m}^{TM} = \frac{\varepsilon_d k_{z,m} - \varepsilon_m k_{z,d}}{\varepsilon_d k_{z,m} + \varepsilon_m k_{z,d}}$$
$$T_{d/m}^{TM} = \frac{2\varepsilon_m k_{z,d}}{\varepsilon_d k_{z,m} + \varepsilon_m k_{z,d}}$$
$$R_{d/m}^{TE} = \frac{k_{z,m} - k_{z,d}}{k_{z,m} + k_{z,d}}$$
$$T_{d/m}^{TE} = \frac{2k_{z,d}}{k_{z,m} + k_{z,d}} \tag{1-48}$$

Les pôles de ces coefficients définissent l'existence des modes propres de la surface. Les conditions d'existence de pôles pour ces coefficients s'écrivent alors :

$$\varepsilon_m k_{z,d} + \varepsilon_d k_{z,m} = O \text{ pour une polarisation TM}$$
$$k_{z,d} + k_{z,m} = O \text{ pour une polarisation TE} \tag{1-49}$$

Par définition, les vecteurs d'ondes $k_{z,d}$ dans le milieu diélectrique et $k_{z,m}$ dans le métal sont du même signe, donc pour une polarisation TE, ces coefficients ne peuvent posséder de pôle. Comme vu précédemment, il est impossible d'exciter des modes propres de la surface avec des ondes polarisées TE. A l'inverse, pour une onde de polarisation TM, les coefficients peuvent présenter un pôle si les constantes diélectriques des deux milieux sont de signes opposés.

b. Propriétés des plasmons de surface.

Dans la suite, nous admettrons la constante diélectrique ε_d comme étant réelle et strictement positive. Nous noterons aussi de manière générale $k_{SP} \equiv k_x$, correspondant à la composante tangentielle du vecteur d'onde associé aux plasmons de surface.

i. Relation de dispersion.

D'après les équations précédentes dans l'expression (1-25), la conservation de la norme du vecteur d'onde dans ces deux milieux s'écrit en fonction du vecteur d'onde du plasmon de surface k_{SP} comme suit :

$$\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_d = k_{SP}^2 + k_{z,d}^2$$
$$\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_m = k_{SP}^2 + k_{z,m}^2 \quad (1\text{-}50)$$

Dans le cas de la polarisation TM, nous pouvons écrire la condition d'existence d'une onde de surface (1-49) en remplaçant $k_{z,d}^2$ et $k_{z,m}^2$ par leurs expressions en fonction de k_{SP} qui découlent de la relation (1-50), ce qui permet d'obtenir la relation de dispersion caractéristique d'un plasmon de surface reliant son vecteur d'onde k_{SP} à la pulsation ω:

$$k_{SP} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}\right)} \quad (1\text{-}51)$$

Cette relation impose alors une condition sur les constantes diélectriques des milieux si nous voulons que l'onde soit propagative. Étant donnée la condition (1-49) qui nécessite des constantes diélectriques de signes opposés, nous nous apercevons qu'il est nécessaire que $(\varepsilon_d + \varepsilon_m)$ soit également négatif pour que le vecteur d'onde des plasmons de surface k_{SP} ne soit pas un imaginaire pur. La permittivité diélectrique du métal peut encore s'écrire $\varepsilon_m = \varepsilon_m' + i\varepsilon_m''$. En supposant le métal peu dissipatif, tel que $|\varepsilon_m'| \gg \varepsilon_m''$ soit $\varepsilon_m \approx \varepsilon_m'$, nous pouvons au final en déduire les conditions suivantes sur les constantes diélectriques vis-à-vis de l'onde de surface :

$$\begin{cases} \varepsilon_m' \varepsilon_d < 0 : \text{condition d'existence} \\ \varepsilon_m' + \varepsilon_d < 0 : \text{condition de propagation} \end{cases} \quad (1\text{-}52)$$

En utilisant le modèle de Drude de la constante diélectrique dans le cas d'un métal sans pertes donné par la relation (1-13), la relation de dispersion des plasmons de surface devient :

$$k_{SP} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_d(\omega^2 - \omega_p^2)}{\omega^2(1+\varepsilon_d) - \omega_p^2}} \quad (1\text{-}53)$$

D'après les deux inéquations dans (1-52), il est possible de déduire la pulsation ω du plasmon de surface en fonction du vecteur d'onde k_{SP}.

$$\omega = c\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_d + \varepsilon_m}{\varepsilon_d \varepsilon_m}\right)} k_{SP} \quad (1\text{-}54)$$

La Figure 1.7 représente la relation de dispersion du plasmon de surface.

- Pour des petits vecteurs d'onde, la relation de dispersion du plasmon de surface est proche de la droite de lumière, c'est-à-dire de la relation de dispersion de la lumière dans le milieu diélectrique d'indice optique n_d formant l'interface avec le métal, d'équation :
$$\omega = \frac{c k_{SP}}{n_d} \quad (1\text{-}55)$$
- Pour des grands vecteurs d'onde, la pulsation ω tend vers ω_s.
$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_d}} \quad (1\text{-}56)$$
Où ω_p est la pulsation des plasmons de volume. La relation de dispersion possède donc une asymptote horizontale, cela signifie que le plasmon n'existe que pour une pulsation inférieure à la pulsation ω_s.

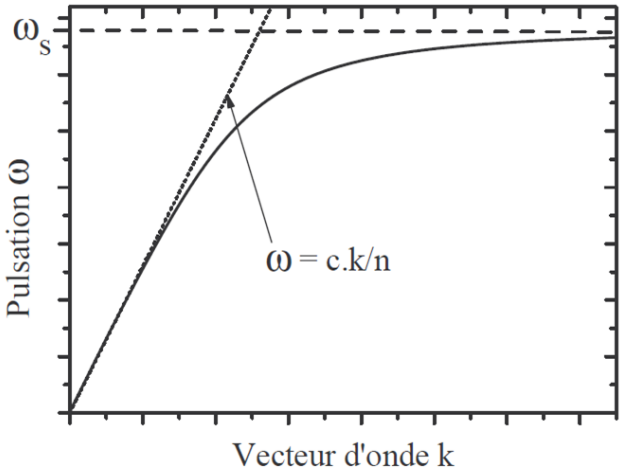


Figure 1.7 Relation de dispersion du plasmon de surface se propageant entre l'argent et un milieu diélectrique d'indice n, ainsi que la relation de dispersion de la lumière libre[13].

La courbe Figure 1.7 de dispersion du plasmon de surface est toujours située sous celle de la lumière dans le milieu correspondant. Pour une énergie, c'est-à-dire une pulsation donnée, la norme du vecteur d'onde du plasmon est toujours plus grande que celle du vecteur d'onde de la lumière. Une onde lumineuse incidente, provenant d'un milieu diélectrique, interagissant directement sur la surface métallique implique alors que la projection de son vecteur d'onde sera toujours plus petite que le vecteur d'onde du plasmon de surface. Cela interdit donc le couplage entre la lumière radiative « classique » et le plasmon de surface, c'est pourquoi le plasmon de surface est considéré comme une onde non-radiative. Il existe plusieurs techniques pour combler la différence entre les deux vecteurs comme par exemple l'utilisation d'un prisme[40,41], des nano-défauts de surface[42,43] ou nano-objets ou encore une modulation périodique sub-λ de la surface du métal[44].

ii. Confinement des plasmons de surface.

D'après ce qui a été défini dans les parties précédentes, les champs magnétiques du plasmon dans des milieux diélectrique et métallique s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned} H_d &= H_o e^{-k_{z,d} z} e^{i((k'_{SP}+k''_{SP})x-\omega t)} \\ H_m &= H_o e^{k_{z,m} z} e^{i((k'_{SP}+k''_{SP})x-\omega t)} \end{aligned} \tag{1-57}$$

Les termes désignés par $e^{\pm k_{z,z}}$ traduisent l'évanescence de l'onde long de z à l'interface des deux milieux. La profondeur de pénétration du champ dans les deux milieux suivant z est caractérisée par la longueur $\delta_i = 1/k_{z,i}$ avec $i = m$ ou d suivant le milieu étudié. Les valeurs des modules de $k_{z,i}$ se décrivent comme étant :

$$\begin{aligned} |k_{z,d}| &= \frac{\omega}{c}\sqrt{\left(\frac{\varepsilon_d^2}{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}\right)} \\ |k_{z,m}| &= \frac{\omega}{c}\sqrt{\left(\frac{\varepsilon'^2_m}{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}\right)} \end{aligned} \tag{1-58}$$

Nous pouvons alors exprimer les δ_i traduisant la pénétration du champ (figure 1.5 (b)):

$$\text{dans le milieu diélectrique } \varepsilon_d\text{:}\quad \delta_d = \frac{\lambda}{2\pi}\sqrt{\left(\frac{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}{\varepsilon_d^2}\right)}$$
$$\text{dans le milieu métallique } \varepsilon_m\text{:}\quad \delta_m = \frac{\lambda}{2\pi}\sqrt{\left(\frac{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}{\varepsilon'^2_m}\right)} \tag{1-59}$$

Pour une longueur d'onde de 510 nm, à l'interface air-argent (qui sera utilisée par la suite), les valeurs δ_{air} et δ_{Ag} sont respectivement 274 nm et 26.38 nm[45]. Ces grandeurs traduisent la pénétration du champ dans les deux milieux, et sont appelées profondeur de peau du plasmon de surface. Ces épaisseurs définissent la profondeur à laquelle les plasmons sont susceptibles d'interagir avec cette couche diélectrique. La relation de dispersion du plasmon est sensible à la modification de l'indice de réfraction sur la distance correspondant à la profondeur de pénétration et à l'épaisseur de la couche diélectrique à la surface du métal.

iii. Longueur caractéristique de propagation des plasmons de surface.

Les modes de plasmon de surface sont polarisés transverse magnétique (TM), cela signifie que le champ magnétique associé est parallèle à l'interface métal-diélectrique. Dans un métal, les plasmons de surface sont amortis dans leur propagation le long de l'interface en raison de pertes liées à l'absorption dans le métal. Le terme $e^{-k''_{SP}x}$ présent dans l'équation (1-54) traduit l'atténuation du plasmon suivant la direction x. L'intensité des plasmons de surface se propageant le long de l'interface décroît en $e^{-2k''_{SP}x}$. La longueur de propagation L_{SPP} caractérisant l'absorption des plasmons dans le métal est donc donnée par [11]:

$$L_{SPP} = \frac{1}{2k''_{SP}} = \frac{c}{\omega}\left(\frac{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}{\varepsilon'_m\varepsilon_d}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\varepsilon'^2_m}{\varepsilon''_m} = 2\pi\lambda\left(\frac{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}{\varepsilon'_m\varepsilon_d}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{\varepsilon'^2_m}{\varepsilon''_m} \tag{1-60}$$

Soulignons que la décroissance exponentielle du champ dans le sens de la propagation des plasmons de surface provient d'une perte d'intensité par absorption dans le métal par effet Joule. L'allure de L_{SPP}, en fonction de la longueur d'onde dans le vide, calculée à partir de l'expression (1-60), est tracée sur la Figure 1.8. Dans le domaine du visible, L_{SPP} peut atteindre une valeur allant de quelques microns à quelques dizaines de µm pour l'argent. Les longueurs d'onde 510 nm et 610 nm, nous intéresse car elles correspondent à la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques qui seront introduite dans le chapitre 2. Pour une longueur d'onde de 510 nm, nous trouvons une longueur d'onde de propagation L_{SPP} pour une interface Ag-air égale à 23,34 µm. Pour la même interface Ag-air, pour une longueur d'onde supérieure, une augmentation de la longueur de propagation est alors possible. Par exemple, à 610 nm, L_{SPP} est égale à 55,51 µm. Dans le proche infrarouge, cette longueur caractéristique peut atteindre plusieurs centaines de micromètres. Notons que dans la pratique, la distance de propagation observée se trouve évidemment diminuée par les pertes radiatives dues à la diffusion sur les défauts et par la rugosité de la surface métallique[46,47].

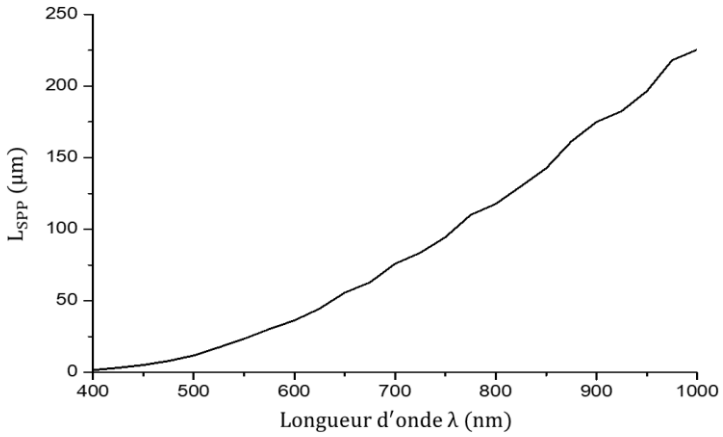


Figure 1.8 Longueur de propagation L_{SPP} pour un plasmon de surface à l'interface air-argent, dans le cas d'une couche d'argent de 150 nm d'épaisseur.

3. Plasmon de surface propagatif au sein d'un nanofil d'argent sur un substrat de verre

Avant d'aborder les nanofils que nous avons utilisés et les simulations des plasmons sur ces nanofils, nous allons tout d'abord justifier notre choix d'utiliser des nanofils d'argent comme guide d'onde plasmonique.

a. Nanofils d'argent : guide d'onde du plasmon de surface

En fonction des dimensions du confinement comme vu précédemment, les plasmons de surface sont localisés ou propagatifs. Dans les films métalliques, les plasmons de surface propagatifs peuvent être supportés aux interfaces métal-diélectrique[48]. Dans le contexte de la nanophotonique, les films métalliques sont limités par le manque de contrôle de la direction de propagation de la lumière ainsi que le confinement du champ dans le plan. Des structures de guide d'ondes unidimensionnelles sont donc souhaitées. Il existe plusieurs guides d'ondes plasmoniques unidimensionnels, par exemple, des nanofils de métal[49–51], des bandes métalliques[11], des rainures ou des fentes dans des films métalliques[52,53], des nanofils diélectriques sur des films métalliques[54,55]. Les métaux sous forme de nanofils suscitent beaucoup d'intérêt pour leurs propriétés optiques particulières en raison de l'excitation possible des plasmons de surface propagatifs associés à un confinement dans le plan dû au diamètre réduit du nanofil. La lumière peut être couplée à des nanofils métalliques, en tant que plasmon de surface en propagation, due au confinement du champ électrique étant confiner à la surface du métal.

Les matériaux des nanofils plasmoniques sont principalement de l'argent et de l'or. Les nanofils d'argent sont préférés comme guides d'ondes plasmoniques en raison de leurs meilleures performances déterminées par la constante diélectrique de l'argent (vue précédemment dans la Figure 1.2), notamment dans le domaine du visible[56]. Ditlbacher *et al.* ont démontré qu'il était possible de coupler la lumière d'un laser avec les plasmons propagatifs au sein d'un nanofil d'argent (Figure 1.9)[57]. La Figure 1.9 (b) montre une image optique du laser polarisé le long de l'axe du nanofil focalisé ($\lambda_{\text{laser}} = 785$ nm) sur l'extrémité gauche du nanofil, et un point lumineux à l'autre extrémité du fil est détecté. Cela indique qu'il est possible d'exciter les plasmons et d'avoir de la lumière à l'autre extrémité du fil par perturbation du plasmon et diffusion. Ils ont ensuite extrait l'intensité relative $\Delta I/I_{min}$ autour d'une longueur d'onde d'excitation de 785 nm du spectre pour cinq nanofils d'une

longueur allant de 3,7 à 18,6 µm. Le diamètre de ces nanofils d'argent est de 110 $\pm$15 nm. La Figure 1.9 (c) montre les valeurs d'intensité relative mesurées en fonction de la longueur du fil correspondant. La ligne en trait plein est un ajustement exponentiel des points obtenus de la forme $e^{-2k''_{SP}x}$, donnant la valeur de la longueur de propagation du plasmon, étant dans ce cas $l = 10.1 \pm 0.4\ \mu m$.

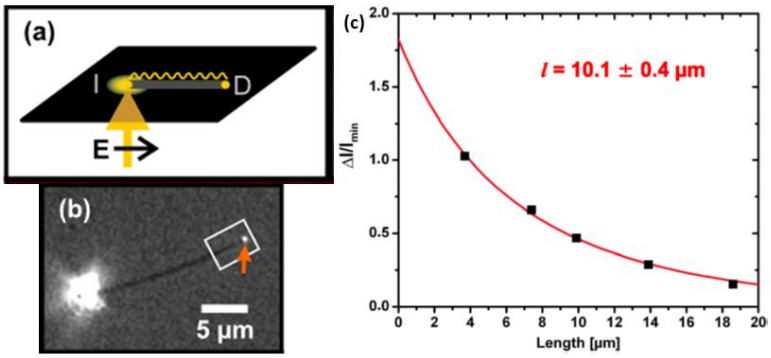


Figure 1.9 Plasmon de surface propagatif le long d'un nanofil d'argent de longueur 18.6 µm, (a) Schéma de l'excitation optique avec I : point de focalisation du laser et D : bout du nanofil non excité optiquement par un laser. (b) Image au microscope : le point lumineux situé à gauche est le spot laser excitateur. La flèche indique la lumière diffusée à partir de l'extrémité opposée du fil D. (c) Profondeur des modulations spectrales autour d'une longueur d'onde de 785 nm par rapport à la longueur d'un nanofil. Les carrés donnent les valeurs expérimentales pour 5 nanofils de diamètre 110 $\pm$ 15 nm. Ligne: ajustement du modèle pour déterminer la longueur de propagation du plasmon de surface (l).[57]

Cette valeur de la longueur de propagation du plasmon n'est valide que pour des nanofils ayant un diamètre proche de 110 nm et pour une longueur d'onde d'excitation de 785 nm. Si l'un de ces deux paramètres est modifié, la longueur de propagation change de façon significative[57,58]. En effet, comme illustré Figure 1.10 (b), Yang *et al.* ont excité plusieurs nanofils de différents diamètres et en ont déduit la longueur de propagation des plasmons que nous nommerons L_{SPP} par la suite[58].

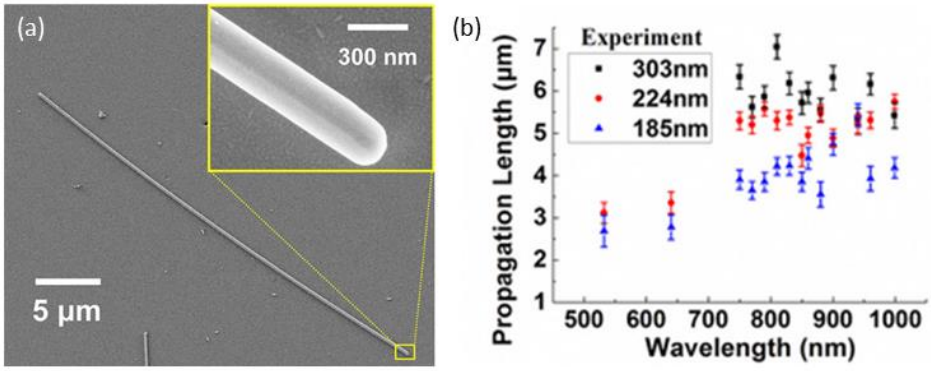


Figure 1.10 (a) Image MEB d'un nanofil d'argent réalisé par croissance chimique dont le diamètre est de 285 ± 5 nm et un zoom d'une des extrémités de celui-ci. (b) représente la longueur de propagation par rapport aux longueurs d'onde d'excitation pour trois diamètres de nanofils 303 ± 5 nm (points noir), 224 ± 5 nm (points rouge) et 185 ± 5 nm (points bleu) expérimentalement. Les barres d'erreur sont calculées à partir d'expériences répétées[58].

La Figure 1.10 (a) illustre une image par microscope électronique à balayage (MEB) d'un nanofil ayant un diamètre de 285 nm. Sur la Figure (b), plusieurs mesures de la longueur de propagation en fonction de la longueur d'onde d'excitation ont été réalisées par Yang *et al.* dans le cas de trois diamètres de fils différents. Plus le diamètre des nanofils est important plus la longueur de propagation du plasmon est grande. Par exemple, dans le cas d'une excitation à 800 nm, pour un diamètre de 303 nm la longueur de propagation du plasmon L_{SPP} est de 7 μm ce qui est supérieure à 3.8 μm pour un diamètre de 185 nm. De plus, ils ont observé une augmentation de cette longueur lorsque la longueur d'onde augmente dans le spectre du visible. A mesure que le diamètre du nanofil augmente, les plasmons de surface entre les deux interfaces (argent/air et argent/silicium) se découplent

progressivement en raison des profondeurs de pénétration limitées dans le métal δ_m, entraînant une réduction de l'énergie du plasmon dans l'argent.

Pour notre futur système de transfert d'énergie entre deux émetteurs assistés par des plasmons de surface au sein d'un nanofil d'argent, il est intéressant de faire une pré-étude sur les caractéristiques physiques des nanofils utilisés, en particulier en ce qui concerne leurs tailles et formes.

Dans le sous-chapitre suivant, nous allons discuter de la méthode de dépôt des nanofils d'argent que nous avons utilisés et de leur caractérisation avec un microscope électronique à balayage (MEB).

Par la suite, à l'aide les équations des plasmons de surface qui ont été posées, nous allons réaliser des simulations de nanofils d'argent correspondant à ceux réellement utilisés.

b. Caractérisation des nanofils d'argent.

Dans un premier temps, nous allons discuter de la solution contenant des nanofils d'argent. Nous avons choisi d'utiliser des nanofils de chez Sigma-Aldrich (ayant la référence 739448). Sur la fiche produit, ils sont définis comme ayant un diamètre de 115 nm et des longueurs variant entre 20 et 50 µm. Ces nanofils ont été fabriqués par synthèse chimique et sont donc monocristallins, avec très peu de rugosité et ainsi avec de meilleures caractéristiques plasmoniques[59]. Ils sont dispersés dans de l'isopropanol à 0.5 %. La première étape est de trouver une bonne dilution des nanofils pour laquelle ils ne se chevauchent pas lors du dépôt. Nous avons choisi d'utiliser le revêtement par centrifugation (avec les paramètres suivant ; vitesse : 3000 rpm, accélération : 3000 rpm/s, temps : 30 s) pour déposer les nanofils sur toute la surface du substrat. Dans un premier temps, nous avons effectué un premier échantillon sur verre, où nous avons déposé une goutte de 500 µL (cette quantité est utilisée pour tous les échantillons réalisés par la suite) à l'aide d'une pipette jaugée (solution sur la Figure 1.11 (a)) que nous avons étalée par revêtement par centrifugation. Cet échantillon a ensuite été observé au microscope optique en champ sombre, Figure 1.11 (b), pour voir la répartition des nanofils. Sur cette image, des nanofils superposés sont visibles, nécessitant une diminution de la concentration. Nous avons ensuite prélevé 1 ml de la solution mère et nous avons réalisé une dilution par 50. Les Figure 1.11 (c) et (d) illustrent, respectivement, la solution après dilution et l'image optique en champ sombre des nanofils déposés à partir de cette solution. La solution diluée apparaît moins opaque que la solution mère. Au niveau de l'image optique, des chevauchements des nanofils sont encore visibles. De plus, ils ne sont toujours pas suffisamment espacés pour la suite des expériences que nous voulons réaliser. Une dilution par 500 a donc été réalisée. Comme la Figure 1.11 (e) le montre, cette solution est transparente. La Figure 1.11 (f) illustre une bonne réparation des nanofils d'argent sur le substrat : il n'y a pas d'agrégats de nanofils et l'espace entre deux fils est important, permettant l'analyse de nanofils individuels préalablement identifiés. Pour toute la suite de nos travaux, nous avons utilisé la dilution par 500.

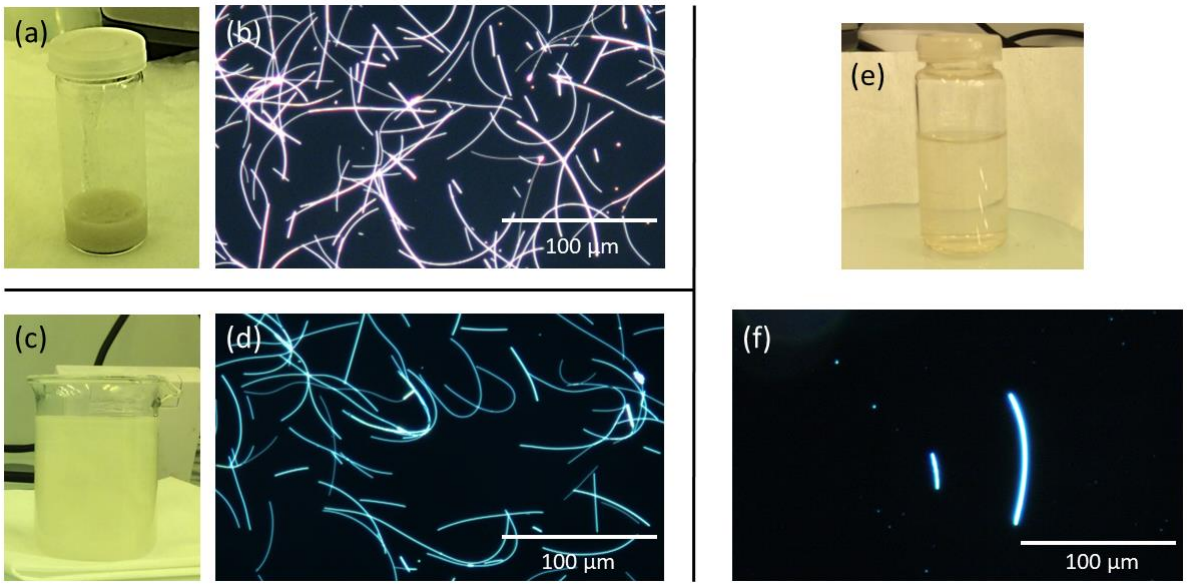


Figure 1.11 (a) Photo de la solution mère des nanofils commerciale Sigma-Aldrich réf. 739448, (b) Image par microscope optique en champ sombre d'une goutte de nanofils de la solution mère étalée par revêtement par centrifugation sur substrat de verre, (c) Photo de la solution avec dilution par 50, (d) Image par microscope optique en champ sombre, des nanofils de la solution (c) déposés par revêtement par centrifugation, (e) Photo de la solution dilué par 500, (f) Image par microscope optique en champ sombre, des nanofils de la solution (e) déposé par revêtement par centrifugation.

Maintenant que nous avons réalisé une solution qui nous convient en termes de concentration de nanofils dans l'isopropanol, ces derniers vont être caractérisés à l'aide d'un MEB FEG Hitachi SU 8030, qui permet de produire des images en haute résolution (avec ce MEB la résolution est d'une dizaine de nm) de la surface de nos échantillons en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le MEB utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon conduit à l'émission d'électrons secondaires de plus faible énergie qui sont accélérés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image de celui-ci. L'avantage principal du MEB est la haute résolution qu'il n'est pas possible d'obtenir avec un microscope optique, car les longueurs d'onde optiques sont plus importantes que celles utilisées en microscopie électronique.

Pour obtenir des images MEB de qualité, il est préférable d'utiliser un substrat conducteur afin d'éviter le piégeage des charges sur l'échantillon. C'est pourquoi nous avons utilisé seulement dans cette partie un substrat de silicium. La Figure 1.12 représente deux nanofils de deux longueurs différentes et de diamètres différents. Nous pouvons voir qu'il y a des nanofils qui sont inférieurs aux longueurs annoncées par le fournisseur (5-6 µm alors que des longueurs 20-50 µm sont attendues). Il en va de même pour le diamètre qui est plus important qu'attendu, environ 160 nm contre 115 nm annoncé. Dans un premier temps, nous avons pensé que les nanofils s'étaient brisés durant le processus de dilution ou de dépôt par revêtement par centrifugation, mais la Figure 1.12 montre que la géométrie de l'extrémité des nanofils est identique quelle que soit la longueur. La pointe du nanofil présente une géométrie pyramidale. Aucun signe de « cassure » n'est visible.

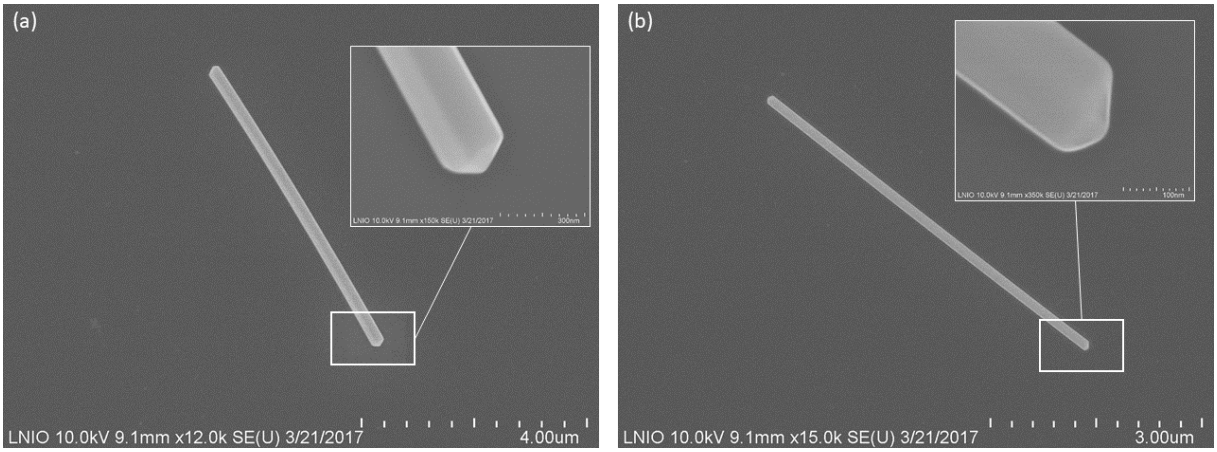


Figure 1.12 MEB images des deux nanofils (a) d'une longueur de 6 µm et d'un diamètre de 160 nm, (b) d'une longueur de 5 µm et d'un diamètre de 155 nm.

Une cinquantaine de nanofils ont été observés au MEB pour donner une valeur moyenne du diamètre, qui est de 160 ± 15 nm. Pour les longueurs, une variation de 5 µm à 120 µm a été observée comme l'illustre la Figure 1.13. Ses nanofils ont une valeur moyenne de 55 µm de longueur.

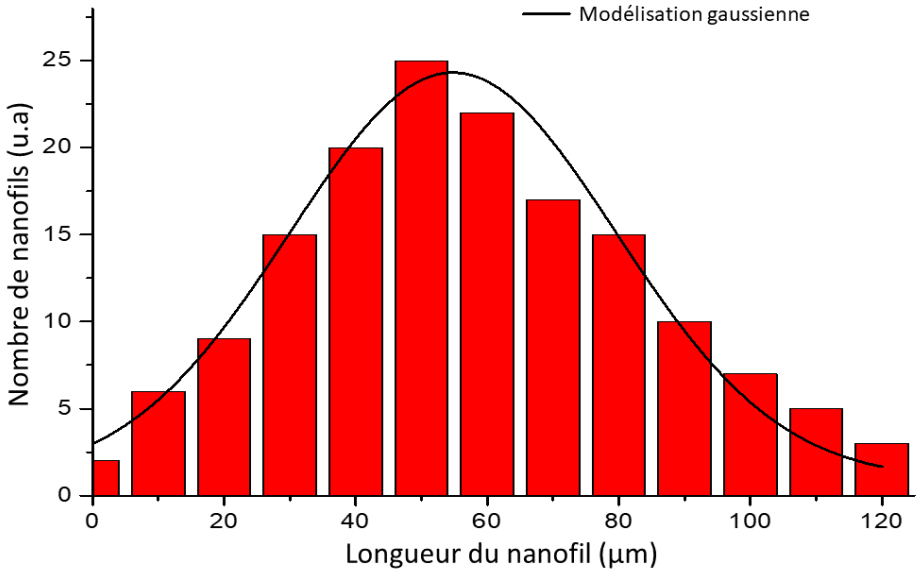


Figure 1.13 Répartition de la longueur des nanofils d'argent présents dans notre solution. La courbe noire représente une modélisation gaussienne de cette répartition.

En complément de ses informations, nous avons voulu voir l'évolution de nos nanofils d'argent au cours du temps après les avoirs déposés sur un substrat de silicium. La Figure 1.14 illustre le vieillissement des nanofils pour trois périodes différentes : une heure (a), une semaine (b), et un an (c) après le dépôt sur un substrat de silicium. Sur l'image (b) on peut voir un premier signe de dégradation du nanofil par l'apparition de grain à la surface de celui-ci. Après un an de dépôt, la structure du nanofil n'est plus du tout monocristalline comme sur l'image MEB (c). Des joints de grains sont clairement visibles sur toute la surface du nanofil. Il est connu que l'argent s'oxyde facilement au contact de l'air ambiant[60,61]. La sulfurisation[62] de l'argent peut aussi endommager la structure monocrystalline du nanofil et le rendre rugueux comme l'illustre la Figure 1.14 (c). Nous devrons prendre en compte ce phénomène, notamment dans les chapitres 3 et 4 car il est susceptible de modifier les propriétés des plasmons de surface, au sein du nanofil.

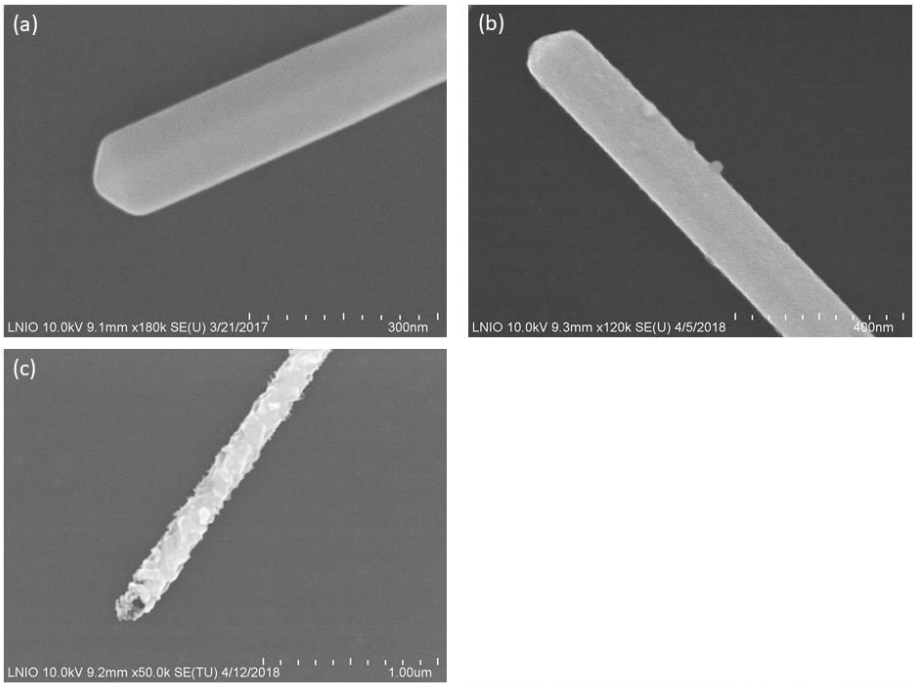


Figure 1.14 Images MEB de nanofils d'argent sur silicium à différentes périodes, (a) une heure après dépôt, (b) une semaine après dépôt, (c) un an après dépôt (stockage en salle blanche dans boîte en plastique à l'air libre).

Ces premières observations nous ont aussi permis de savoir comment dimensionner notre nanofil d'argent lors des simulations numériques dans le but de nous rapprocher le plus possible de la situation réelle. En particulier, le diamètre du nanofil d'argent a été fixé à 160 nm.

La partie qui suit va décrire la méthode FDTD (pour l'anglais Finite Difference Time Domain) pour simuler nos nanofils sur un substrat de verre.

c. Finite Difference Time Domain: FDTD.

La FDTD est une méthode de calcul de différences finies dans les domaines spatiaux et temporels. Cela permet de résoudre les équations différentielles dépendantes du temps. Cette méthode de calcul est notamment utilisée en électromagnétisme pour résoudre les équations de Maxwell-Faraday et Maxwell-Ampère (équation 1-1).

Cette méthode a été proposée par Kane S. Yee en 1966[63], mais c'est seulement 30 ans plus tard que son développement a été important grâce à l'application sur les bords d'un matériau idéal (nommée PML : Perfectly Matched Layer) qui absorbe tout ce qui sort du dispositif simulé. Ce matériau permet d'éviter les réflexions de Fresnel au bord de la fenêtre de calcul. La Figure 1.15 (a) illustre la grille FDTD utilisée au cours de nos diverses simulations.

Pour réaliser des simulations FDTD, un logiciel « fait maison » est utilisé, ce logiciel nommé Aether a été développé par Loic Le Cunff au sein de notre laboratoire Lumière, nanomatériaux et nanotechnologie (L2n). Ce logiciel de simulation, nous permet de voir la structure que nous créons. Il nous permet aussi d'observer le champ électrique instantané (en direct), lors du calcul grâce à un répertoire particulier, par rapport à la source générée. En régime permanent, les cartes de champs en amplitude et en phase peuvent être obtenues, ce qui permet de décrire les plasmons à la surface des nanofils.

Lors des simulations, nous avons utilisé une source ponctuelle qui peut être approximée comme un dipôle (Figure 1.15 (b)), pour illustrer l'orientation de nos émetteurs que nous introduirons dans le

chapitre 2. L'orientation de ce dipôle peut être choisie suivant les trois directions possibles X, Y ou Z. Différents types de capteurs ont été utilisés pour pouvoir cartographier et analyser les composantes du champ électrique.

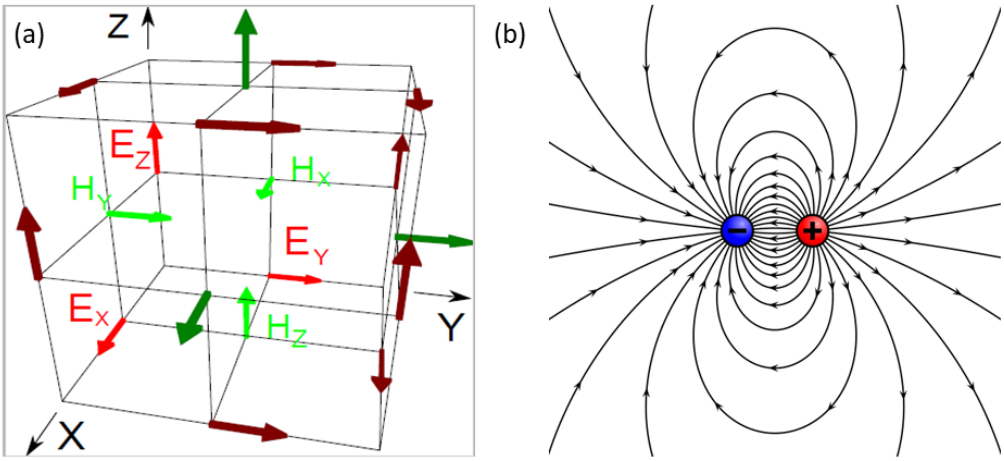


Figure 1.15 (a) Grille FDTD utilisé pour les simulations, (b) schéma d'un dipôle.

Lors des simulations, deux classes de matériaux sont distinguées. La première est la classe des matériaux dits à indice constant et la deuxième les matériaux dispersifs.

- Matériaux à indice constant

Dans cette catégorie, l'air, le substrat de verre et la couche de polymère (qui sera utilisé plutôt dans les chapitres 3 et 4) sont des matériaux à indice réel constant. En effet, l'indice de l'air n_{air} est connu comme étant égal à 1. Pour le verre, son indice n_{verre} est de 1.5. Enfin pour notre polymère contenant nos émetteurs (introduit dans le chapitre suivant), l'indice de réfraction effectif n_{pol} a été défini comme dans la Réf. 33, ayant pour valeur 1.7[33].

- Matériaux dispersifs

L'or, l'argent ou encore l'aluminium rentrent dans la catégorie des matériaux dits dispersifs. En effet, leur indice de réfraction n'est pas constant en fonction de la longueur d'onde λ dans la gamme spectrale d'intérêt. Ces matériaux ont, en effet, un indice optique complexe qui se décompose selon $N = n + i\kappa$ (équation (1-21)), avec n la partie réelle de l'indice et κ la valeur de la partie imaginaire.

Dans le cas de l'argent, cet indice peut être calculé à l'aide de la constante diélectrique ε_{Ag} d'après l'équation (1.20). Cette constante a été définie suivant un modèle de Drude associé à deux modèles de points critiques[24], comme suit :

$$\varepsilon_{Ag}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_D^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + A_1\Omega_1\left(\frac{e^{i\phi_1}}{\Omega_1 - \omega - i\Gamma_1} + \frac{e^{-i\phi_1}}{\Omega_1 + \omega + i\Gamma_1}\right) + A_2\Omega_2\left(\frac{e^{i\phi_2}}{\Omega_2 - \omega - i\Gamma_2} + \frac{e^{-i\phi_2}}{\Omega_2 + \omega + i\Gamma_2}\right) \quad (1\text{-}61)$$

Basée sur les données de Palik[23], les valeurs obtenues pour les différents paramètres de la constante diélectrique de l'argent sont les suivantes :

$$\varepsilon_\infty = 1.1211$$

$$\omega_D = 1.3280\,.\,10^{16}, \gamma = 1.0212\,.\,10^{14}$$

$$A_1 = -1.4234, \Omega_1 = 6.6840\,.\,10^{15}, \phi_1 = 2.5575, \Gamma_1 = 3.5669\,.\,10^{15}$$

$$A_2 = 0.19508, \Omega_2 = 6.1250 \,.\, 10^{15}, \phi_2 = -1.7398, \Gamma_2 = 4.6124 \,.\, 10^{14}$$

Maintenant que les indices optiques sont définis pour les différents matériaux qui entrent en jeu lors des simulations, nous allons pouvoir aborder les cartes de champs. Elles sont en fait des cartes du champ électrique en amplitude et en phase. Ses cartes sont obtenues pour une longueur d'onde unique définie dans notre scripte de simulation.

Notre structure est un substrat de verre d'épaisseur 100 nm sur lequel repose un nanofil d'argent de 160 nm de diamètre, dont la constante diélectrique a été décrite précédemment, entourée d'une couche d'air. Un dipôle orienté suivant l'axe x se situant à 10 nm du nanofil dans la couche d'air émet de la lumière pour différentes longueurs d'onde.

La Figure 1.16 illustre deux cartes de champ correspondant, respectivement, à une excitation du plasmon à 405 nm et 532 nm par un dipôle. Ces deux cartes de champs sont une coupe suivant le plan (x,z), où les deux interfaces entre l'argent et les deux diélectriques sont visible par une propagation de l'intensité.

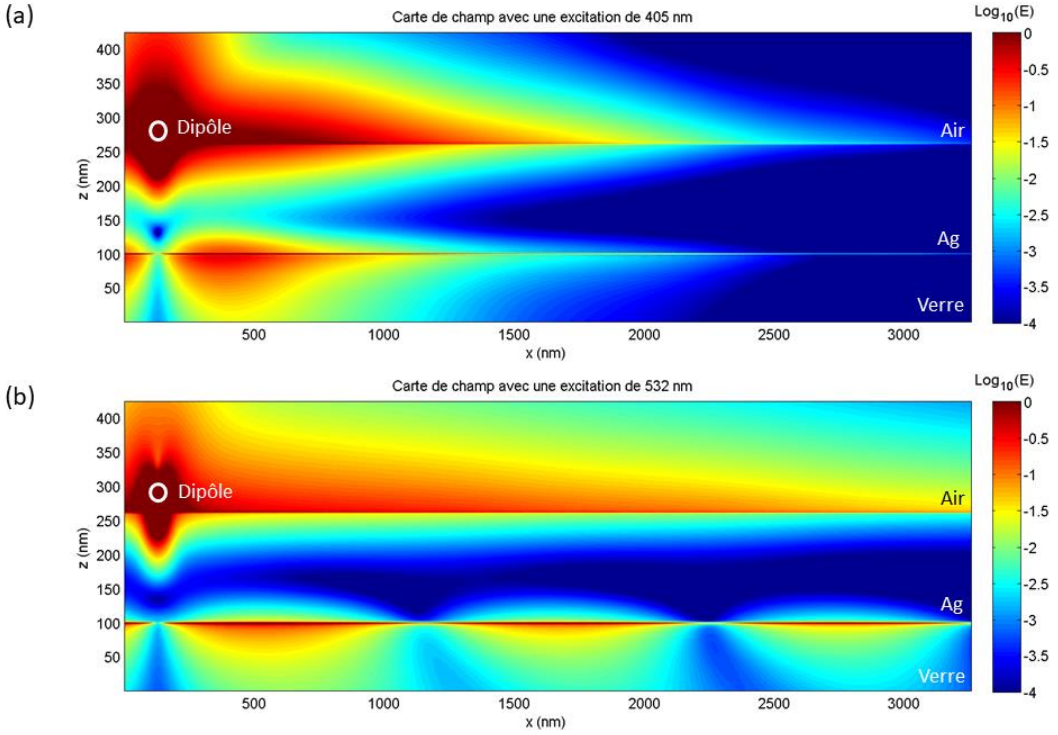


Figure 1.16 Cartes de champs suivant le plan (x,z) en échelle logarythmique (a) pour une émission du dipole à 405 nm, (b) pour une émission du dipole à 532 nm. Le cercle blanc représente le dipôle orienté suivant l'axe x.

Sur ces deux cartes de champs, le champ émis par le dipôle se propage à l'interface air/nanofil d'argent. Dans le cas d'une excitation à 405 nm du plasmon à la surface du métal et de l'air, une forte décroissance de l'intensité lumineuse est visible, au-dessus de 2.5 µm l'intensité lumineuse sur le nanofil est proche de zéro. Cela indique que la longueur de propagation du plasmon dans le cas d'une excitation à 405 nm n'est pas assez importante pour atteindre l'extrémité du nanofil de longueur 3.5 µm. Mais dans le cas d'une excitation à 532 nm, la propagation est beaucoup plus importante. En effet, pour une longueur de 3.5 µm, le champ est encore important pour $x = 3{,}5\ \mu m$.

Nous avons réalisé ces deux cartes de champs, car ces longueurs d'onde sont intéressantes pour nous. En effet, la longueur d'onde 405 nm représente la longueur d'onde du laser avec lequel nous exciterons nos émetteurs dans les chapitres suivants. L'intérêt de réaliser une carte de champ autour du nanofil est d'observer la longueur de propagation du plasmon. L'idée est de vérifier théoriquement si le

plasmon lancé se propage suffisamment pour exciter des émetteurs éloignés de la source. Dans le cas de longueur d'onde incidente de 405 nm, cette carte indique que la longueur de propagation est relativement faible. Cette information sera utile pour discuter des rôles respectifs du laser incident et des émetteurs dans le lancement d'un plasmon.

Deux autres lasers, un à 532 nm et un à 632 nm ont été utilisé pour démontrer expérimentalement la possibilité de lancer les plasmons de surface. Ces longueurs d'onde sont proches de celles des émetteurs quantiques qui seront introduits dans le chapitre 2, en vue de la réalisation d'un système donneur-accepteur assisté par des plasmons de surface.

De ces cartes de champ suivant le plan (x,z), il est possible d'extraire un profil au niveau de l'interface air/nanofil d'argent. De ce profil, nous pouvons en extraire la décroissance exponentielle du plasmon de surface au niveau de l'interface air/argent. Dans la Figure 1.17, trois cas de figure ont été étudiés numériquement pour différentes longueurs d'onde. Des cartes de champs présentent dans la Figure 1.16, pour des longueurs d'ondes $\lambda_{bleu} = 405\ nm$ et $\lambda_{vert} = 532\ nm$, ont été extrait des profils de la décroissance exponentielle du plasmon. Ces profils sont représentés en bleu et vert sur la Figure 1.17. Une autre longueur d'onde $\lambda_{rouge} = 632\ nm$ a été illustrée en plus sur cette Figure 1.17 par la courbe rouge. Pour les courbes verte et rouge respectivement pour une longueur d'ondes de 532 nm et 632 nm, sont similaire. Les longueurs d'ondes choisies sont celles des lasers utilisés par la suite pour les expériences de lancement des plasmons de surface au sein d'un nanofil d'argent.

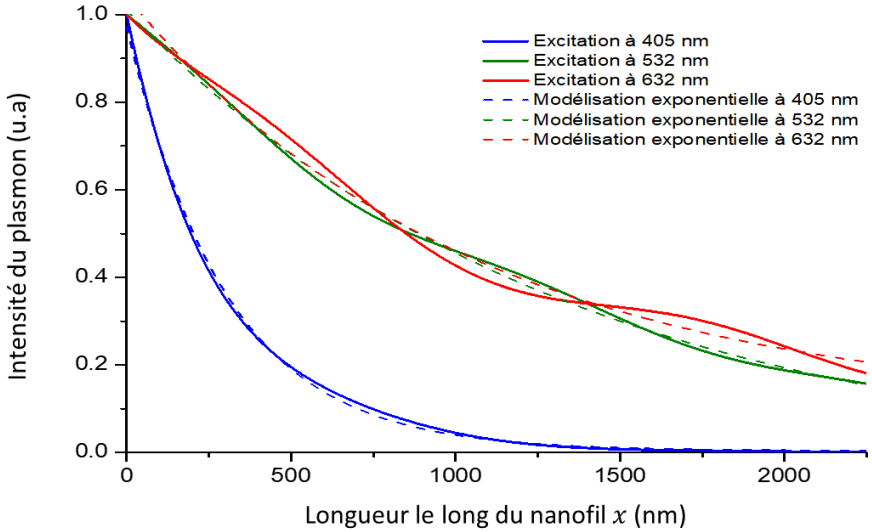


Figure 1.17 Calculs FDTD : courbes de l'intensité du plasmon en fonction de la position x sur le nanofil a laquelle se trouve le dipôle pour trois longueurs d'onde différente d'excitation, en rouge 632 nm, en vert 532 nm et en bleu 405 nm.

De la Figure 1.17, la longueur de propagation L_{SPP} peut être déduite en fonction des trois longueurs d'ondes d'excitation du plasmon choisi. L'intensité du plasmon de surface[64] I_{SP} en fonction de la partie imaginaire du vecteur d'onde k''_{SP} peut s'exprimer comme $I_{SP} = e^{-2k''_{SP}x}$. Or d'après l'équation (1-57), la longueur de propagation des plasmons de surface L_{SPP} peut-être calculée à partir de la partie imaginaire du vecteur d'onde du plasmon de surface k''_{SP}. Il est alors possible de déduire des modélisations exponentielles réalisées sur les trois courbes de la Figure 1.16, la longueur de L_{SPP}.

La courbe bleue de la Figure 1.17 illustre la décroissance exponentielle de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur x correspondant à la distance de laquelle se situe notre dipôle pour une longueur d'onde d'excitation de 405 nm. Le dipôle est comme précédemment situé à 10 nm de la surface d'argent dans la couche d'air et à une orientation suivant l'axe x. Les courbes vertes et rouges représentent respectivement la décroissance exponentielle de l'intensité lumineuse dans le cas d'une excitation à 532 nm et 632 nm. Pour les courbes obtenues pour une excitation à 632 nm et 532 nm,

un phénomène de battement (oscillation) apparaît. Ce phénomène peut s'expliquer comme étant dû à une excitation de plusieurs modes de plasmon excités simultanément et qui interfèrent entre eux[58]. Il est néanmoins possible de réaliser une modélisation exponentielle de celle-ci pour obtenir les valeurs moyennes des longueurs de propagation du plasmon.

Le tableau 1.2 récapitule les longueurs de propagation du plasmon L_{SPP} en fonction de la longueur d'excitation de celui-ci sur le nanofil d'argent.

Longueur d'onde d'excitation λ_{laser} (nm)	L_{SPP} (µm)
405	0.315
532	1.197
632	1.337

Tableau 1.2 Récapitulatif des longueurs d'onde de propagation des plasmons de surface au sein d'un nanofil d'argent pour différente longueur d'onde d'excitation.

Pour une excitation à 405 nm, la longueur de propagation est de 315 nm ce qui est relativement faible. Nous pouvons donc supposer que le mode plasmon excité par cette longueur d'onde ne pourra pas se propager jusqu'au bout de notre nanofil de longueur typique de 5 µm. Pour une excitation à 532 nm et 632 nm, les longueurs caractéristiques de propagation des modes plasmons sont supérieures au micromètre. Nous pouvons donc nous attendre à avoir de l'émission à une extrémité du nanofil si nous excitons celui-ci à l'autre extrémité à l'aide d'un laser suffisamment puissant.

Dans la partie suivante nous allons donc essayer d'exciter les différents modes plasmons au sein d'un nanofil pour voir la cohérence avec les simulations réalisées ici.

d. Propagation du plasmon de surface au sein d'un nanofil d'argent excité optiquement par un laser.

Les simulations ont montré qu'il était possible de lancer des plasmons de surface pour les trois longueurs d'onde exprimées précédemment. Trois lasers de longueur d'onde $\lambda_{bleu} = 405\ nm$, $\lambda_{vert} = 532\ nm$ et $\lambda_{rouge} = 632\ nm$ ont été focalisés à l'aide d'un microscope inversé IX73 de chez Olympus à tour de rôle sur un nanofil d'argent (Figure 1.18). Pour toutes les images présentées Figure 1.18, les flèches blanches représente la polarisation du laser. Pour les images (a), (b) et (c) les lasers avaient leurs polarisations rectilignes suivant l'axe du nanofil. Dans le cas du laser bleu ($\lambda_{bleu} = 405\ nm$), il n'y a pas d'émission bleu à l'autre extrémité du nanofil, la longueur de propagation du plasmon dans ce cas-là est très petite devant la longueur du nanofil, ce qui corrobore avec la courbe bleue obtenue sur la Figure 1.17. En revanche, dans le cas de l'excitation verte et rouge, l'émission à l'autre extrémité est observée. Cette émission correspondant à la diffusion du plasmon qui a été perturbé par l'extrémité. Nous pouvons donc en déduire qu'il est possible d'exciter le mode plasmon dans le cas d'un laser rouge et d'un laser vert.

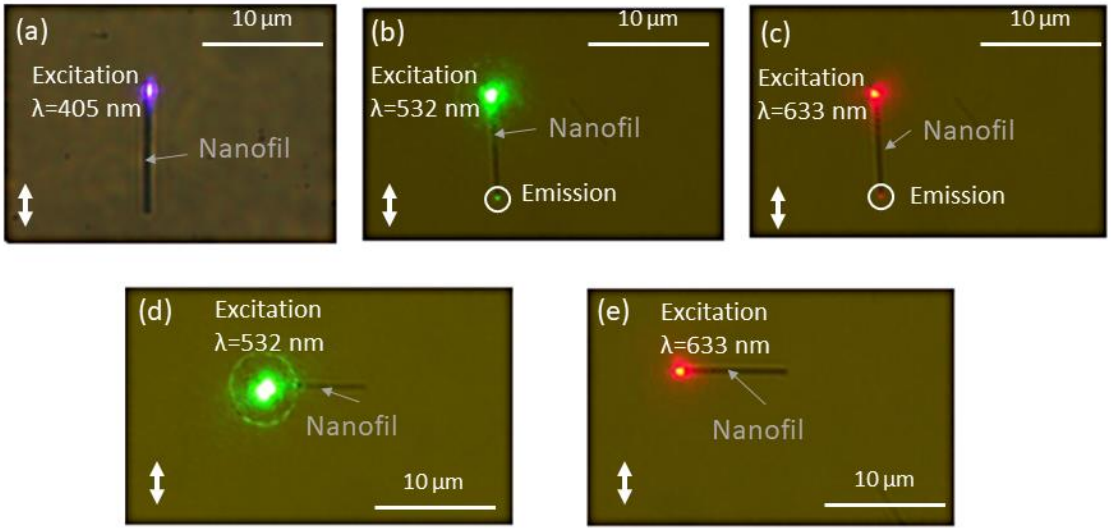


Figure 1.18 Images optiques de nanofils de 10 µm de long excités par différent lasers pour une puissance de 10 µW (a) excitation : 405 nm, (b) excitation : 532 nm, (c) excitation : 633 nm, polarisé le long de l'axe du nanofil et (d) excitation : 532 nm, (e) excitation :632 nm, polarisé perpendiculairement à l'axe du nanofil, les flèches blanches représente la polarisation du laser.

Dans le cas où la polarisation rectiligne du laser est perpendiculaire à l'axe du nanofil, alors il n'y a plus d'émission à l'autre extrémité comme illustré pour les images (d) et (e). Pour une polarisation rectiligne le long du nanofil, il est alors possible de coupler le laser avec les plasmons de surface. Une polarisation rectiligne se traduit par le champ électrique conservant une seule direction fixe au cours du temps dans le plan perpendiculaire au vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ marquant la direction de propagation. Les modes plasmons, de nature longitudinale, sont alors sélectifs suivant la polarisation du laser exciteur[65]. Pour quantifier l'émission à l'extrémité opposée de l'excitation du nanofil, nous avons couplé cette émission dans une fibre optique reliée à un spectromètre. Cette fibre optique a été montée sur une platine (x,y,z) pour ajuster la zone de détection dans une configuration confocale. Nous avons donc placé cette zone de détection à l'extrémité du nanofil afin de détecter exclusivement l'émission par diffusion des plasmons de surface due à la pointe de celui-ci. Deux spectres ont été obtenus : sur la figure 1.19, le cas d'une excitation par un laser vert est illustré à gauche. Le cas d'une excitation par un laser rouge est illustré à droite. La première observation est qu'il y a bien de l'émission correspondant à la longueur d'onde du laser utilisé pour le lancement du plasmon. La deuxième observation notable est que l'émission du rouge est plus importante que l'émission verte. Cela confirme donc les observations de la Figure 1.19, qui illustrait que pour une même longueur de nanofil, l'intensité lumineuse pour une longueur d'onde d'excitation dans le rouge est plus importante que pour le vert.

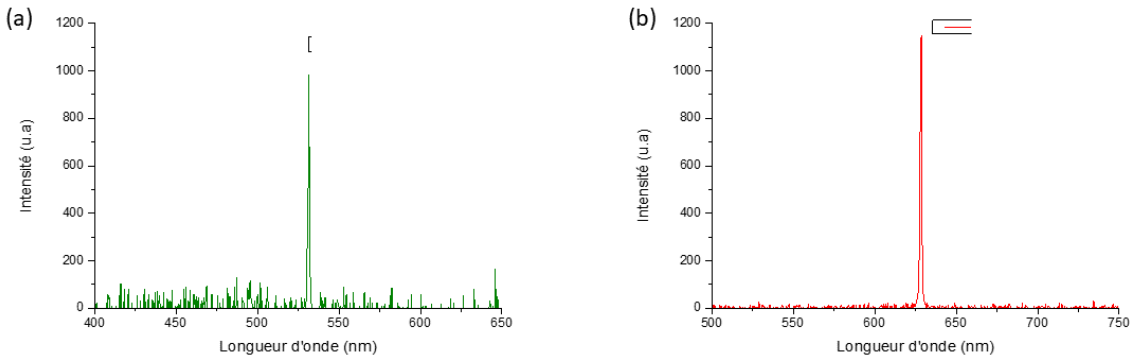


Figure 1.19 Emission en extrémité de nanofil de longueur 10 µm (a) pour le laser vert 532 nm et (b) pour le laser rouge 632 nm pour une puissance de laser incident de 10 µW, utilisé pour lancer le plasmon à l'autre extrémité.

Les résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec les simulations effectuées dans le cas d'un nanofil d'argent sur un substrat en verre. Nous avons aussi vu que pour des longueurs d'onde dans le vert et le rouge, il était possible de coupler cette onde avec le plasmon de surface. Ce dernier se propage le long du fil sur une longueur suffisamment importante pour sa détection en extrémité de fil de 10 microns, soit possible. Les valeurs des longueurs d'onde des lasers utilisées sont relativement proches des longueurs d'émission des boîtes quantiques utilisées par la suite et introduites dans le prochain chapitre.

Conclusion :

Dans ce chapitre, les propriétés optiques des métaux ont été étudiées et plus précisément dans le cas de l'argent, matériau central de cette thèse. Nous avons au cours de ce chapitre mis en évidence les oscillations résonantes de densité de charges couplées à une onde électromagnétique appelées communément plasmon. Les conditions d'existence des ondes de surface liées à l'oscillation collective de la densité de charges localisées au niveau d'une interface métal diélectrique ont été identifiées. La capacité des plasmons de surface à concentrer et à propager le champ électromagnétique, leur confère un atout majeur pour gérer le confinement et les transferts d'information photonique sur des distances sub-longueur d'onde. L'évolution de ces ondes de surface, nous permettra par la suite d'identifier les régimes de fonctionnement intéressants dans le cadre de l'utilisation des plasmons de surface au sein de circuits photoniques.

Pour réaliser un tel circuit, les nanofils d'argent ont été privilégiés notamment pour leurs longueurs de propagation des plasmons de surface dans le domaine du visible. En effet, ces nanofils sont capables de coupler des longueurs d'onde dans le vert et le rouge avec des plasmons de surface et de les propager suivant l'axe du fil sur des distances significatives, dépassant le micromètre. Ceci a été démontré de manière théorique par le biais de la FDTD et expérimentalement par l'utilisation de faisceaux laser focalisés sur une extrémité du fil d'argent. Nous avons aussi constaté de manière théorique et expérimentale, que pour des longueurs d'onde dans le rouge, la propagation du plasmon est plus importante que dans le cas des longueurs d'onde d'excitation situées dans le vert. En effet, l'absorption par le nanofil d'argent est plus importante pour des longueurs d'onde dans le vert que pour celle dans le rouge. Une autre observation a été faite : une polarisation le long de l'axe du nanofil permet de lancer efficacement les plasmons de surface (confirmant la nature longitudinale de cette onde de surface), alors qu'une polarisation perpendiculaire au fil ne permet pas de lancer les plasmons, en tout cas pas de manière suffisamment efficace pour qu'il soit détectable à l'autre extrémité du nanofil. Cette information peut être intéressante notamment pour le chapitre 3, dans lequel nous allons essayer de comprendre l'interaction entre les boîtes quantiques et les plasmons de surface au sein d'un nanofil d'argent.

Maintenant que notre système plasmonique est mis en place et caractérisé, nous allons pouvoir traiter des émetteurs choisis pour effectuer nos transferts d'énergie au sein de celui-ci. Dans notre cas, nous avons choisi des boîtes quantiques semi-conductrices comme émetteurs. Dans le chapitre qui va suivre nous allons développer leurs intérêts. Nous allons aussi aborder la réalisation des échantillons, que nous avons caractérisés dans les deux derniers chapitres. En particulier, nous présenterons le processus de photopolymérisation par absorption à deux photons qui permettent de placer stratégiquement les boîtes quantiques de manière contrôlée sur les nanofils d'argent.

Références :

1. Wood, R. W. XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **4**, 396–402 (1902).
2. Wood, R. W. Anomalous Diffraction Gratings. *Physical Review* **48**, 928–936 (1935).
3. Lord Rayleigh Sec, R. S. L. Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **42**, 493–498 (1896).
4. Lord Rayleigh O. M., P. R. S. III. Note on the remarkable case of diffraction spectra described by Prof. Wood. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **14**, 60–65 (1907).
5. Strutt, J. W. On the dynamical theory of gratings. *Proc. R. Soc. Lond. A* **79**, 399–416 (1907).
6. Monk, P. & PH, D. of M. S. P. M. *Finite Element Methods for Maxwell's Equations*. (Clarendon Press, 2003).
7. Slistan-Grijalva, A. *et al.* Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **27**, 104–112 (2005).
8. Ritchie, R. H. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films. *Physical Review* **106**, 874–881 (1957).
9. Tseng, A. A., Chen, K., Chen, C. D. & Ma, K. J. Electron beam lithography in nanoscale fabrication: recent development. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing* **26**, 141–149 (2003).
10. Schuller, J. A. *et al.* Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Materials* **9**, 193–204 (2010).
11. Lamprecht, B. *et al.* Surface plasmon propagation in microscale metal stripes. *Applied Physics Letters* **79**, 51–53 (2001).
12. Yonzon, C. R. *et al.* A Comparative Analysis of Localized and Propagating Surface Plasmon Resonance Sensors: The Binding of Concanavalin A to a Monosaccharide Functionalized Self-Assembled Monolayer. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 12669–12676 (2004).
13. Schider, G. *et al.* Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires. *Physical Review B* **68**, (2003).
14. Bonnand, C. Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique. 196.
15. Stratton, J. A. *Electromagnetic Theory*. (John Wiley & Sons, 2007).
16. Guru, B. S. & Hiziroglu, H. R. *Electromagnetic Field Theory Fundamentals*. (Cambridge University Press, 2009).
17. Ngô, C. & Ngô, H. *Physique des semi-conducteurs - 4e édition*. (Dunod, 2012).
18. Whittaker, E. T. On Gauss' theorem and the concept of mass in general relativity. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* **149**, 384–395 (1935).
19. Wyckoff, R. W. G. *Crystal structures*. (Krieger, 1964).
20. Powell, C. J. & Swan, J. B. Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Aluminum. *Physical Review* **115**, 869–875 (1959).
21. Bade, W. L. Drude-Model Calculation of Dispersion Forces. I. General Theory. *J. Chem. Phys.* **27**, 1280–1284 (1957).
22. Hirsch, J. E. Spin Hall Effect. *Physical Review Letters* **83**, 1834–1837 (1999).
23. Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. (Academic Press, 1998).
24. Vial, A. & Laroche, T. Description of dispersion properties of metals by means of the critical points model and application to the study of resonant structures using the FDTD method. *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 7152–7158 (2007).
25. Vial, A. Implementation of the critical points model in the recursive convolution method for modelling dispersive media with the finite-difference time domain method. *J. Optics A: Pure Appl. Optics* **9**, 745–748 (2007).
26. Raether, H. *Surface plasmons on smooth surfaces*. (Springer, 2006).

27. Halse, M. R. The Fermi surfaces of the noble metals. 30.
28. Lindquist, N. C. *et al.* Tip-based plasmonics: squeezing light with metallic nanoprobes. *Laser & Photonics Reviews* **7**, 453–477 (2013).
29. Lu, F. *et al.* Mode evolution and nanofocusing of grating-coupled surface plasmon polaritons on metallic tip. *Opto-Electronic Advances* **1**, 18001001–18001007 (2018).
30. Line shape of the volume plasmons of silicon and germanium. *Thin Solid Films* **58**, 281–284 (1979).
31. Krishan, V. & Ritchie, R. H. Anomalous Damping of Volume Plasmons in Polycrystalline Metals. *Physical Review Letters* **24**, 1117–1119 (1970).
32. Krane, K. J. Dispersion and damping of volume plasmons in polycrystalline aluminium and indium. *Journal of Physics F: Metal Physics* **8**, 2133–2137 (1978).
33. Zhou, X. *et al.* Two-Color Single Hybrid Plasmonic Nanoemitters with Real Time Switchable Dominant Emission Wavelength. *Nano Letters* **15**, 7458–7466 (2015).
34. Haes, A. J. & Van Duyne, R. P. A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **379**, 920–930 (2004).
35. Noginov, M. A. *et al.* Compensation of loss in propagating surface plasmon polariton by gain in adjacent dielectric medium. *Optics Express* **16**, 1385 (2008).
36. Beltran Madrigal, J. *et al.* Hybrid integrated optical waveguides in glass for enhanced visible photoluminescence of nanoemitters. *Applied Optics* **55**, 10263 (2016).
37. Barnes, W. L., Dereux, A. & Ebbesen, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **424**, 824–830 (2003).
38. Hentschel, M. & Schomerus, H. Fresnel laws at curved dielectric interfaces of microresonators. *Physical Review E* **65**, (2002).
39. Merano, M. Fresnel coefficients of a two-dimensional atomic crystal. *Physical Review A* **93**, (2016).
40. Otto, A. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* **216**, 398–410 (1968).
41. Kretschmann, E. & Raether, H. Notizen: Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light. *Zeitschrift für Naturforschung A* **23**, 2135–2136 (2014).
42. Royer, P., Goudonnet, J. P., Warmack, R. J. & Ferrell, T. L. Substrate effects on surface-plasmon spectra in metal-island films. *Physical Review B* **35**, 3753–3759 (1987).
43. Gersten, J. & Nitzan, A. Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces. *The Journal of Chemical Physics* **73**, 3023–3037 (1980).
44. Ritchie, R., Arakawa, E., Cowan, J. & Hamm, R. Surface-Plasmon Resonance Effect in Grating Diffraction. *Physical Review Letters* **21**, 1530–1533 (1968).
45. Johnson, P. B. & Christy, R. W. Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B* **6**, 4370–4379 (1972).
46. Braundmeier, A. J. & Arakawa, E. T. Effect of surface roughness on surface plasmon resonance absorption. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **35**, 517–520 (1974).
47. Hornauer, D.-L. Light scattering experiments on silver films of different roughness using surface plasmon excitation. *Optics Communications* **16**, 76–79 (1976).
48. Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. (Springer Science & Business Media, 2007).
49. Takahara, J., Yamagishi, S., Taki, H., Morimoto, A. & Kobayashi, T. Guiding of a one-dimensional optical beam with nanometer diameter. *Optics Letters* **22**, 475 (1997).
50. Novotny, L. & Hafner, C. Light propagation in a cylindrical waveguide with a complex, metallic, dielectric function. *Physical Review E* **50**, 4094–4106 (1994).
51. Wei, H. & Xu, H. Nanowire-based plasmonic waveguides and devices for integrated nanophotonic circuits. *Nanophotonics* **1**, (2012).
52. Pile, D. F. P. & Gramotnev, D. K. Channel plasmon–polariton in a triangular groove on a metal surface. *Optics Letters* **29**, 1069 (2004).

53. Bozhevolnyi, S. I., Volkov, V. S., Devaux, E., Laluet, J.-Y. & Ebbesen, T. W. Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators. *Nature* **440**, 508–511 (2006).
54. Steinberger, B. *et al.* Dielectric stripes on gold as surface plasmon waveguides. *Applied Physics Letters* **88**, 094104 (2006).
55. Oulton, R. F., Sorger, V. J., Genov, D. A., Pile, D. F. P. & Zhang, X. A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation. *Nature Photonics* **2**, 496–500 (2008).
56. Guo, G.-P. *et al.* Excitation of surface plasmons in a single silver nanowire using higher-order-mode light. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **42**, 1751–1754 (2010).
57. Ditlbacher, H. *et al.* Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators. *Physical Review Letters* **95**, (2005).
58. Yang, H., Qiu, M. & Li, Q. Identification and control of multiple leaky plasmon modes in silver nanowires. *Laser & Photonics Reviews* **10**, 278–286 (2016).
59. Kusar, P., Gruber, C., Hohenau, A. & Krenn, J. R. Measurement and Reduction of Damping in Plasmonic Nanowires. *Nano Letters* **12**, 661–665 (2012).
60. Lok, C.-N. *et al.* Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *J Biol Inorg Chem* **12**, 527–534 (2007).
61. Moore, W. M. & Codella, P. J. Oxidation of silver films by atomic oxygen. *J. Phys. Chem.* **92**, 4421–4426 (1988).
62. Zeng, J. *et al.* Selective Sulfuration at the Corner Sites of a Silver Nanocrystal and Its Use in Stabilization of the Shape. *Nano Letters* **11**, 3010–3015 (2011).
63. Kane Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* **14**, 302–307 (1966).
64. Broussier, A. *et al.* Hybrid plasmonic nanosystem with controlled position of nanoemitters. *Applied Physics Letters* **114**, 163106 (2019).
65. Song, M. *et al.* Selective excitation of surface plasmon modes propagating in Ag nanowires. *Optics Express* **25**, 9138 (2017).

Chapitre 2.

Positionnement de boîtes quantiques sur un nanofil d'argent par photolymérisation à deux photons.

Introduction :

Le domaine émergent de la nanophotonique[1] aborde le défi critique de la manipulation de la lumière à des échelles beaucoup plus petites que la longueur d'onde. Les plasmons de surface[2] sont parmi les candidats les plus prometteurs pour le confinement optique sub-longueur d'onde[3–7]. Comme abordé dans le chapitre 1, les plasmons de surface peuvent être délocalisés[8] ou localisés[9]. Dans notre cas, les plasmon de surface délocalisés sont privilégié dû à leur propagation à une interface métal-diélectrique. Dans le but d'exciter des plasmons, plusieurs méthodes sont connues : l'excitation directe par un laser[10] comme nous l'avons démontré dans le chapitre précédemment, l'excitation par émission de boîtes quantiques[11,12] ou encore l'excitation par molécule fluorescente[13–15]…

Dans notre cas, nous avons préféré privilégier, l'utilisation des boîtes quantiques, notamment due à leurs propriétés uniques, développées dans ce chapitre. Le but de ceci est d'arriver à fabriquer un système hybride pouvant transférer des informations par le biais d'une structure plasmonique. L'un des principaux enjeux d'une telle structure couplant plasmons de surface avec l'émission des boîtes quantiques est le positionnement de ces dernières.

Pour déposer ces boîtes quantiques, la plupart des groupes travaillant sur le transfert d'énergie via des plasmons de surface, utilisent le revêtement par centrifugation comme technique de déposition sur le système plasmonique[16,17]. Le revêtement par centrifugation est une solution simple et rapide, mais elle ne permet aucun contrôle de la position des boîtes quantiques par rapport à la nanostructure métallique. En conséquence, de nombreux échantillons doivent être réalisés avant d'obtenir un échantillon satisfaisant pour lequel l'emplacement de ces boîtes convient aux études physiques recherchées. Certaines autres études utilisent le revêtement par centrifugation pour déposer les boîtes quantiques, mais ensuite utilise soit la lithographie par faisceau d'électrons[18], soit la microscopie à force atomique[19] pour placer les nanoparticules à des emplacements stratégiques. D'autres articles ont décrit l'utilisation d'une couche de polyéthylène qui capture les boîtes quantiques en solution aqueuse[20,21], tandis que d'autres utilisent une molécule ligante pour greffer des boîtes quantiques sur des nanoparticules métalliques[22–24]. De la même manière, la fonctionnalisation par boîte quantique peut également être utilisée pour les déposer sur des structures plasmoniques[25]. Enfin, la photopolymérisation autour de nanoparticules métalliques par excitation de plasmons de surface localisés et impliquant des ondes évanescentes s'est révélée être une solution efficace pour placer stratégiquement des boîtes quantiques autour d'elles[26]. Nous avons donc décidé d'utiliser cette dernière pour placer à des endroits définit sur un nanofil d'argent, un polymère contenant des boîtes quantiques.

Dans ce chapitre, nous présentons des expériences démontrant qu'il est possible de contrôler la position d'un polymère contenant des boîtes quantiques émettrices de lumière sur des nanofils d'argent par photopolymérisation à absorption à 2-photons. Les bases théoriques concernant les propriétés des nanocristaux semi-conducteurs (ou boîtes quantiques) vont être dans un premier temps abordées pour mieux comprendre l'intérêt de leur utilisation dans la suite de nos travaux. La photopolymérisation dans sa généralité sera traitée pour ensuite converger vers celle réalisée par absorption à deux photons. La réalisation des formulations photosensibles contenant des boîtes quantiques pour ce processus sera traitée. La réalisation des échantillons sera décrite en détails : nettoyage du substrat, réalisation des structures de polymère et développement. Deux études ont été effectuées, une première sur substrat de verre et une seconde sur nanofils d'argent. L'étude sur verre permettra la bonne compréhension de la photopolymérisation. Le temps et la puissance d'exposition du laser utilisés pour la photolymérisation se sont avérés être deux facteurs cruciaux sur lesquels nous mettrons l'accent. Nous allons voir qu'une modification de la structure du polymère est observable lorsque de la polymérisation sur notre nanofil d'argent par rapport au cas sur verre.

1. Les boîtes quantiques.

Les boîtes quantiques basées sur des semi-conducteurs colloïdaux ont connu un développement important au cours de ces vingt dernières années. Les avancées au niveau de leur synthèse chimique ont permis de diversifier leurs propriétés d'émission, d'absorption ainsi que leur composition. La possibilité de les synthétiser en solution organique permet également d'avoir une grande flexibilité en termes d'éléments chimiques utilisés, ce qui en fait des objets prometteurs pour la fabrication de systèmes complexes comme des circuits photoniques contenant des sources intégrées.

Les méthodes de synthèse toujours plus affinées et innovantes permettent un contrôle précis de leur taille et de leur forme[27], ouvrant la voie à la synthèse d'objet encore plus complexes au niveau de leur structuration tels que des tétrapodes ou des nanoplaquettes[28]. Il est aussi possible de fabriquer des hétéro-structures, composées de plusieurs semi-conducteurs différents organisés en différentes couches[29], ou encore des structures hybrides avec une partie métallique faisant l'objet de ce travail de thèse. Ces différentes formes et compositions viennent modifier les propriétés de confinement dans les trois dimensions de l'espace que nous traiterons par la suite. Cela permet ainsi de contrôler les propriétés optiques de ces particules. Les propriétés optiques des semi-conducteurs peuvent également être ajustées en contrôlant les modes du champ électromagnétique environnant. Il est donc possible de changer leur longueur d'émission tout simplement en modifiant et structurant le matériau sur lequel on les dépose ou dans lequel on les insère. De nombreuses structures intégrant des boîtes quantiques ont été utilisées au cours des dernières années, présentant divers avantages, comme les antennes diélectriques[30,31], les cavités photoniques[32,33], ou encore les structures plasmonique[26,34].

Dans ce chapitre, nous présentons des nano-émetteurs que nous allons utiliser par la suite : les nanocristaux semi-conducteurs. Ces nanocristaux possèdent un confinement quantique dans les trois directions de l'espace, d'où l'appellation de boîtes quantiques. Ces structures sont constituées d'un noyau ou encore appelé cœur semi-conducteur qui constitue la partie émettrice, ainsi que d'une coquille ou enveloppe d'un autre matériau permettant en particulier de passiver la surface, et ainsi de ralentir la vitesse de corrosion de la structure. Les nanoparticules de séléniure de cadmium (CdSe) sont parmi les plus stables et leur synthèse a fait l'objet de nombreux travaux d'optimisation au cours de la dernière décennie. Nous avons utilisé deux types de boîtes quantiques composées de CdSe pour notre transfert d'énergie au sein d'un nanofil d'argent.

a. Matériaux massifs.

i. Propriétés générales.

Un atome est constitué d'un noyau de nucléons (protons et neutrons) autour duquel gravitent des électrons. Dans la théorie classique de la physique, le modèle de Bohr donne les orbites électroniques elliptiques ou encore circulaires. À l'inverse, dans la théorie de la mécanique quantique, les électrons ne sont pas localisés de façon déterministe. En effet, il existe dans l'espace des portions dans lesquelles il y a une grande probabilité de les trouver, ce sont les orbitales atomiques. Elles sont décrites par quatre nombres quantiques, le nombre quantique principal n, le moment angulaire ℓ ,le nombre quantique magnétique m_ℓ et le nombre magnétique du spin m_s, qui représentent l'état quantique de l'électron. L'électron possède une énergie donnée pour un état quantique donné ; cela implique que l'atome ne peut avoir qu'un seul électron par état quantique connue sous le nom de principe d'exclusion de Pauli[35] (1925). Selon la règle de Klechkowski[36], ces états quantiques sont remplis par les électrons par énergie croissante.

Dans le cas d'un atome isolé, les électrons prennent des niveaux d'énergie discrets, qui sont en fait constitués de sous-niveaux. Lorsqu'un atome identique est proche de ce dernier, les niveaux

énergiques discrets de ces électrons se scindent en deux, suite à l'interaction réciproque de ces deux atomes. De manière générale, le processus de lever de dégénérescence[37] consiste à avoir N atomes rapprochés, et leurs niveaux énergétiques se scindent en N niveaux. Ce phénomène fait apparaître des bandes d'énergie permises, pouvant s'interpénétrer et se séparer à nouveau lorsque la distance intra-atomique diminue, donnant ainsi lieu à des bandes d'énergie interdites ou communément appelées gap, de largeur E_g (Figure 2.1 (a)).

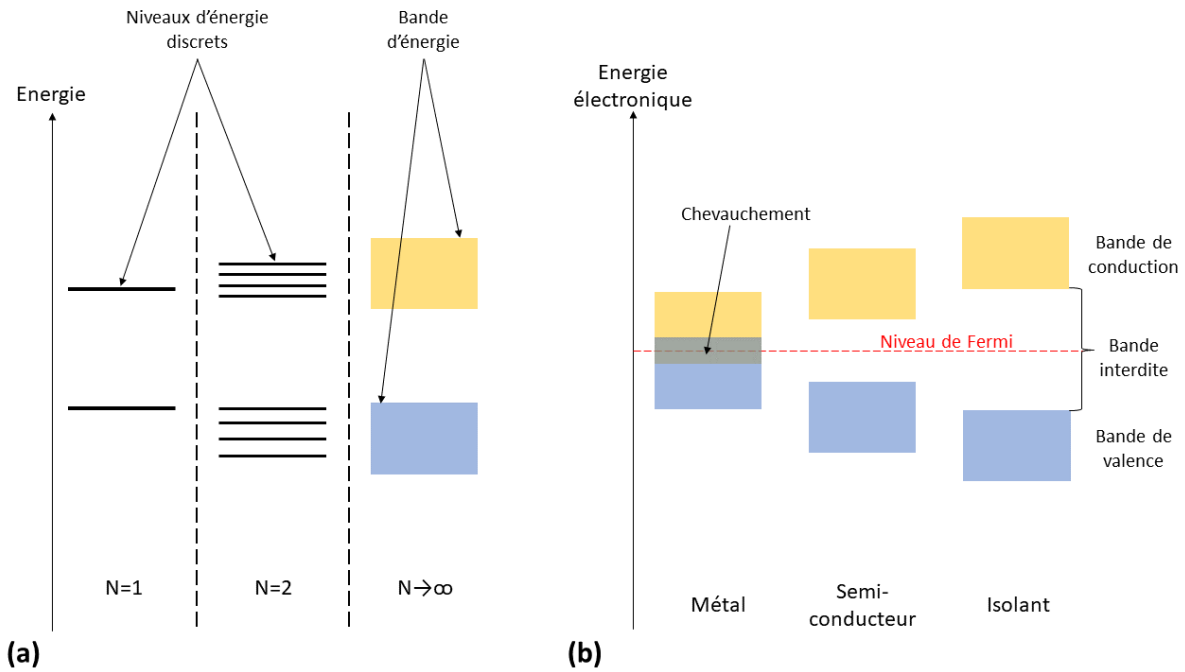


Figure 2.1 (a) Schéma des niveaux d'énergie dégénérescents (b) Les différents types de matériau en fonction de la position des bandes de valence et de conduction en fonction du niveau de Fermi.

Le niveau de Fermi[37] est défini comme l'énergie de plus haut état quantique occupé dans un système par des électrons à température nulle. Les électrons proches de niveau de Fermi sont ceux qui contribuent à la conductivité du matériau dans le cas où celui-ci a des propriétés de conductivité. Les différents types de matériaux, illustrés Figure 2.1 (b), sont distingués par la position du niveau de Fermi au sein des bandes:

- Les isolants, possédant un niveau de Fermi au milieu d'une large bande d'énergie interdite (avec $E_g \geq 3\ eV$), empêchant les transitions de la bande de valence à la bande de conduction, et inversement. L'absence d'électrons libres entraîne une conductivité quasiment nulle.
- Les métaux, pour lesquels le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction. La bande de valence et de conduction se recouvrent, ainsi il n'existe pas de bande interdite. Les électrons sont alors libres et contribuent à la conductivité du matériau.
- Les semi-conducteurs, possédant un faible gap ($0 < E_g \leq 3\ eV$). En fournissant de l'énergie aux électrons de la bande de valence, il est alors possible de générer des électrons libres participant à la conductivité du matériau.

La théorie des bandes permet d'obtenir la dispersion de l'énergie en fonction du vecteur d'onde $\vec{k}$ de la particule donnée. Deux catégories de semi-conducteurs se distinguent alors, ceux dit à gap direct et ceux à gap indirect[37] (Figure 2.2).

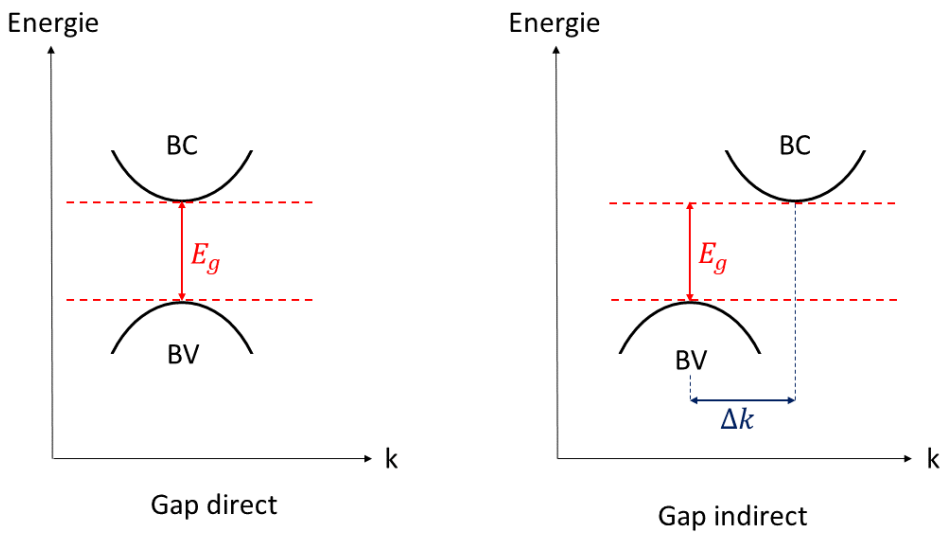


Figure 2.2 Schéma des bandes gap directe et indirect dans les semi-conducteurs.

Si le gap est direct, les extrema des bandes de valence et de conduction sont alors voisines, à l'inverse pour un gap dit indirect, les deux bandes sont éloignées d'une longueur Δk. Pour un semi-conducteur à gap direct, un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction sans changer de quantité de mouvement ($\Delta p = \hbar \Delta k = 0$ avec $\hbar$ la constante de Planck), ce qui n'est pas le cas pour un semi-conducteur à gap indirect. La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. En effet, dans le cas d'un semi-conducteur à gap direct, il est possible de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction par simple photo-excitation. Ainsi, un photon du spectre visible (dont l'énergie est comprise entre 1.5 et 3 eV) peut être utilisé pour exciter ce type de semi-conducteur. En revanche, pour le gap indirect, ce processus est plus difficile, car les photons ne peuvent pas assurer seuls le transfert de quantité de mouvement lors des transitions bande de valence – bande de conduction.

ii. Notion d'exciton.

Suite à un apport d'énergie suffisant, une liaison de valence dans un cristal peut être rompue ; un ou plusieurs électrons engagés dans ces liaisons sont alors promus vers la bande de conduction. Cela revient donc à faire passer ces électrons de la bande de valence à celle de conduction. Ceci implique que l'électron ne participe plus à une liaison cristalline, il est alors dit libre et peut participer à la conduction de la boîte quantique. Subissant alors l'influence du réseau cristallin, l'électron se comporte comme une particule « quasi-libre » affectée d'une masse effective m_e^*, différente de la masse de l'électron libre dans le vide, et d'une charge $-q$. Lorsqu'un électron est promu dans la bande de conduction, la place qu'il occupait dans la bande de valence est alors vacante. La place vacante peut donc être prise par un autre électron de la bande de valence, qui laissera à son tour une place vacante, etc. Cet état vacant est appelé communément « trou ». Il lui est attribué une masse effective m_h^* et une charge $+q$. Ainsi, l'étude du mouvement des particules dans cette bande est simplifiée en ne considérant que le mouvement du trou. Lorsque l'électron et le trou sont proches énergétiquement l'un de l'autre, ils forment alors une paire électron-trou nommée communément « exciton » (lié par l'interaction de Coulomb). Le nom exciton a été énoncé pour la première fois en 1931 par Yakov Frenkel[38].

Un exciton peut être caractérisé par son rayon de Bohr[39] a^*_{Bohr}. Ce rayon correspond en fait à l'extension spatiale de l'exciton au sein du semi-conducteur. Il est défini par :

$$a^*_{Bohr} = \varepsilon \frac{m_e}{m^*_{eff}} a_0 \tag{2-1}$$

Avec ε la constante diélectrique du matériau, m_e la masse d'un électron, a_0 le rayon de Bohr de l'hydrogène et m^*_{eff} la masse effective de l'exciton. Cette masse effective de l'exciton se définie comme étant :

$$m^*_{eff} = \left(\frac{1}{m^*_e} + \frac{1}{m^*_h}\right)^{-1} \tag{2-2}$$

m^*_{eff} : comme celle que l'on définirait en mécanique pour 2 masses reliées entre elle par un ressort. Le rayon de Bohr dépend fortement du matériau considéré et a des implications importantes sur les propriétés des semi-conducteurs[40].

iii. Approximation des masses effectives.

Pour décrire la structure électronique des boîtes quantiques, nous nous plaçons dans l'approximation des masses effectives[41]. Cette approximation est valable si la taille du nanocristal est suffisamment grande devant le paramètre de maille. Cette approximation permet de traiter l'électron et le trou dans les bandes de valence et de conduction comme des particules libres de masses effectives différentes. Les bandes de conduction et de valence sont considérées comme isotropes dans les matériaux massifs. Leurs énergies ont une dépendance parabolique en fonction du vecteur d'onde k, la courbure définissant la masse effective du porteur de charges considéré. Les relations de dispersion dans le matériau massif pour les bandes de valence et de conduction sont respectivement données par[42] :

$$E_v(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*_h} \tag{2-3}$$

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*_e} \tag{2-4}$$

m^*_h et m^*_e représentent les masses effectives respectivement du trou dans la bande de valence et de l'électron dans la bande de conduction, et $\hbar$ est la constante de Planck.

b. Propriétés de fluorescence.

i. Confinement des boîtes quantiques.

Le confinement quantique est la limitation du déplacement des électrons et des trous d'un semi-conducteur dans une ou plusieurs directions. Selon la direction du confinement quantique, il est ainsi possible d'obtenir différentes entités (Figure 2.3) :

- Une boîte quantique avec un confinement selon les trois directions de l'espace, Figure 2.3 (d).
- Un fil quantique avec un confinement selon les deux directions de l'espace, Figure 2.3 (c).
- Un puit quantique avec un confinement selon une direction, Figure 2.3 (b).

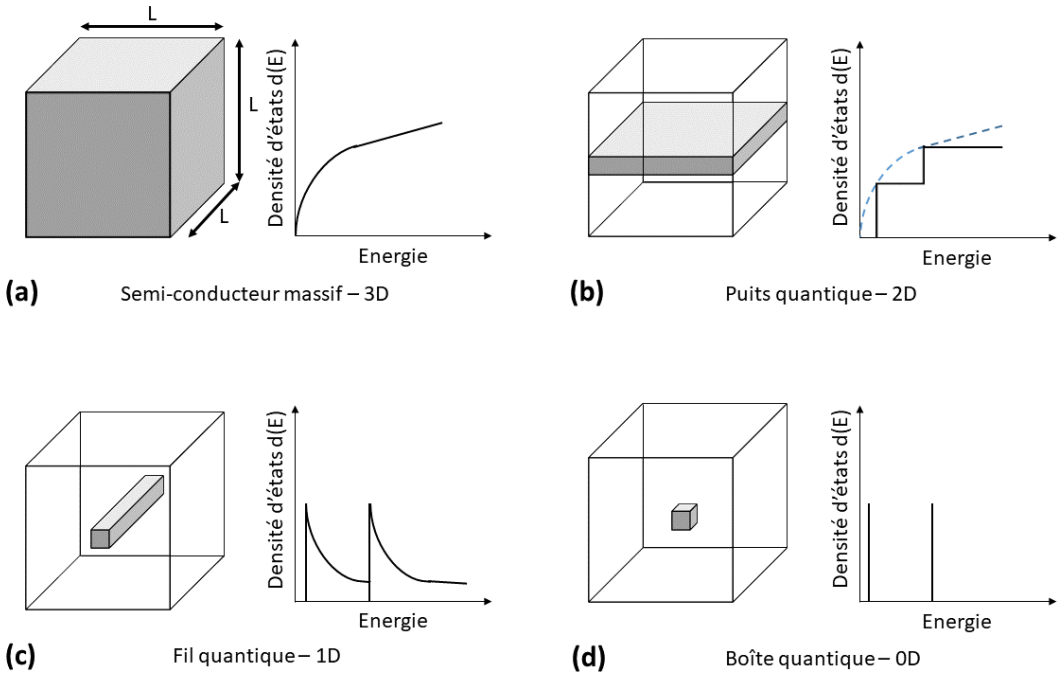


Figure 2.3 Représentation des confinements dans un semi-conducteur et de la densité associée d'états électroniques. (a) Schéma d'un semi-conducteur massif représenté par une boîte cubique, aucun confinement. (b) Puits quantique, confinement suivant une direction. (c) Fil quantique, confinement suivant deux directions et (d) boîte quantique, confinement suivant les trois directions de l'espace.

Le régime de confinement quantique est obtenu lorsque la taille du composant devient très petite, de l'ordre du rayon d'un exciton dans un matériau massif (rayon de l'exciton de Bohr soit moins de 20 nm). Ce confinement spatial modifie les niveaux d'énergie et la densité des états électroniques, ce qui implique ainsi des modifications des propriétés électroniques du matériau considéré, lorsque les dimensions des semi-conducteurs ou des métaux sont voisines de la longueur d'onde de Fermi λ_F (2-5).

$$\lambda_F = \frac{h}{\sqrt{2mE_f}} \tag{2-5}$$

Avec h la constante de Planck, m la masse du matériau considéré dans les boîtes quantique et E_f l'énergie de Fermi.

Dans le cas d'un semi-conducteur, la longueur d'onde de Fermi est de l'ordre de 200 nm, alors que dans le cas d'un métal celle-ci est réduite autour de 1 nm[43].

Notons r le rayon du nanocristal, le potentiel de l'interaction coulombienne varie en $1/r$, et il est en compétition avec le confinement quantique variant en $1/r^2$ voir ci-dessous. La zone du nanocristal où l'exciton est confiné se nomme le cœur. Selon la valeur du rayon de Bohr de l'exciton a^*_{Bohr}, le type de confinement peut être fort ou faible :

- Le confinement est dit faible si $a^*_{Bohr} < r$. Dans ce cas, l'extension spatiale de l'exciton est plus faible que la taille du cœur.
- Le confinement est dit fort si $a^*_{Bohr} > r$. L'interaction coulombienne entre l'électron et le trou diminue légèrement l'énergie des transitions excitoniques (recombinaison radiative de l'électron et du trou).

Ainsi, dans un puits quantique, les porteurs sont confinés dans une direction, et la densité d'états est indépendante de l'énergie pour chaque bande confinée.

ii. Photoluminescence.

Dans un premier temps nous allons introduire la photoluminescence de manière générale pour ensuite introduire les deux grandeurs clé des boîtes quantiques, le rendement quantique et le temps de vie. La photoluminescence est un terme général pour décrire le processus d'émission de photons provoqué par une excitation lumineuse. Pour exciter optiquement ces boîtes quantique ou molécules fluorescente, des photons d'énergie égale ou supérieure au gap sont utilisés. L'électron et le trou respectivement dans la bande de conduction et de valence, résultant d'une excitation non-résonante se relaxent par émission de phonons jusqu'au niveau d'énergie les plus bas (Figure 1.4 (a)). Ils sont capables de passer d'un état fondamental S_0 à un état excité S_1 par l'absorption de photon. Ce mécanisme est également interprété comme la recombinaison radiative d'une paire électron-trou c'est la photoluminescence. La Figure 2.4 (b) représente la transition radiative électronique de plus faible énergie qui se produit entre l'orbitale de plus haute énergie occupée par au moins un électron (HOMO pour « Highest Occupied Molecular Orbital »), et l'orbitale de plus basse énergie occupée par au moins un électron (LUMO pour « Lowest Occupied Molecular Orbital »). Cela représente l'émission de fluorescence, résultant d'une transition radiative d'un LUMO à un HOMO.

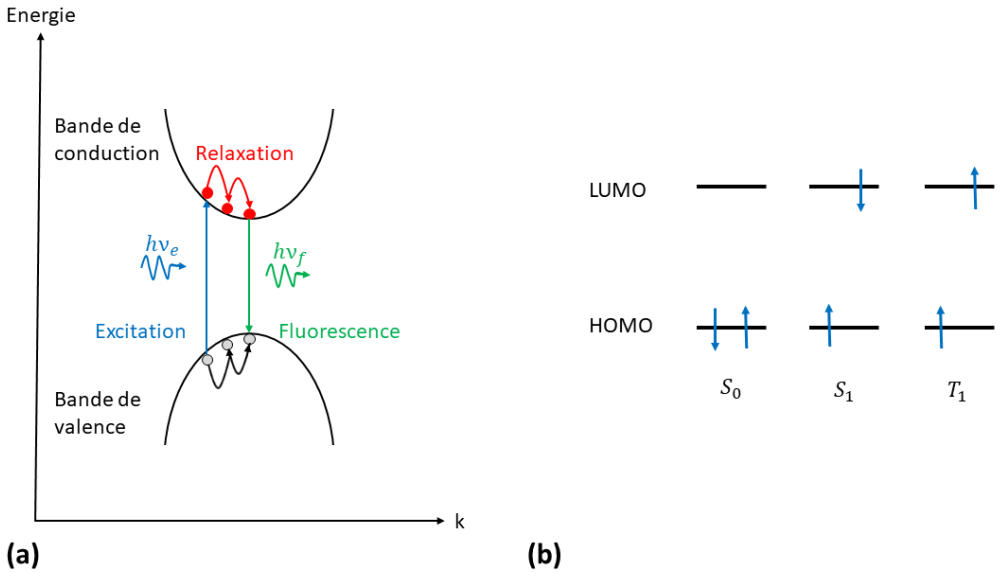


Figure 2.4 (a) Phénomène de photoluminescence dans un semi-conducteur. (b) Illustrations des états singulets et triplets avec les flèches représentent les spins électroniques dans le cas de semi-conducteurs organiques.

Pour avoir une idée plus complète du phénomène de fluorescence, il est judicieux de décrire les orbitales en fonction de la multiplicité de leur spin électronique M :

$$M = 2S + 1 \tag{2-7}$$

Où S représente le spin total correspondant à la somme de chaque spin électronique, il est décrit comme suit :

$$S = s_1 + s_2 \tag{2-8}$$

Où $s_i = \pm\frac{1}{2}$ représente le spin d'un électron isolé.

Les états dont la multiplicité M est égale à 1, sont appelés des états singulets et sont notés S_0, S_1, etc. Lorsque la multiplicité M vaut 3, les états sont appelés des états triplets et sont notés T_0, T_1, etc. La règle de Hund[44] stipule que les états singulets possèdent une plus forte énergie que les états triplets (Figure 2.4 (b)).

Afin de décrire le phénomène de fluorescence dans le cas de molécules, les niveaux d'énergie électronique sont souvent représentés en utilisant le diagramme de Jablonski. Les états électroniques sont classés en fonction de leur multiplicité (Figure 2.5). Ce diagramme illustre les états vibrationnels associés à chaque niveau électronique. L'énergie électronique est liée à l'énergie totale des électrons alors que l'énergie vibrationnelle provient du mouvement (ou encore des vibrations) du noyau autour de sa position d'équilibre. La différence d'énergie entre deux états électroniques successifs est de l'ordre de quelques électrons volts (eV), la situant dans le spectre visible contrairement aux énergies vibrationnelles où elle est plus faible, la situant ainsi dans le spectre infra-rouge. Pour un niveau d'énergie donné, il existe un ensemble de sous-niveaux vibrationnels d'énergies, comme détaillées sur la Figure 2.5. Les différents processus d'absorption et de relaxation sont représentés par des flèches associées à leur temps de vie caractéristique.

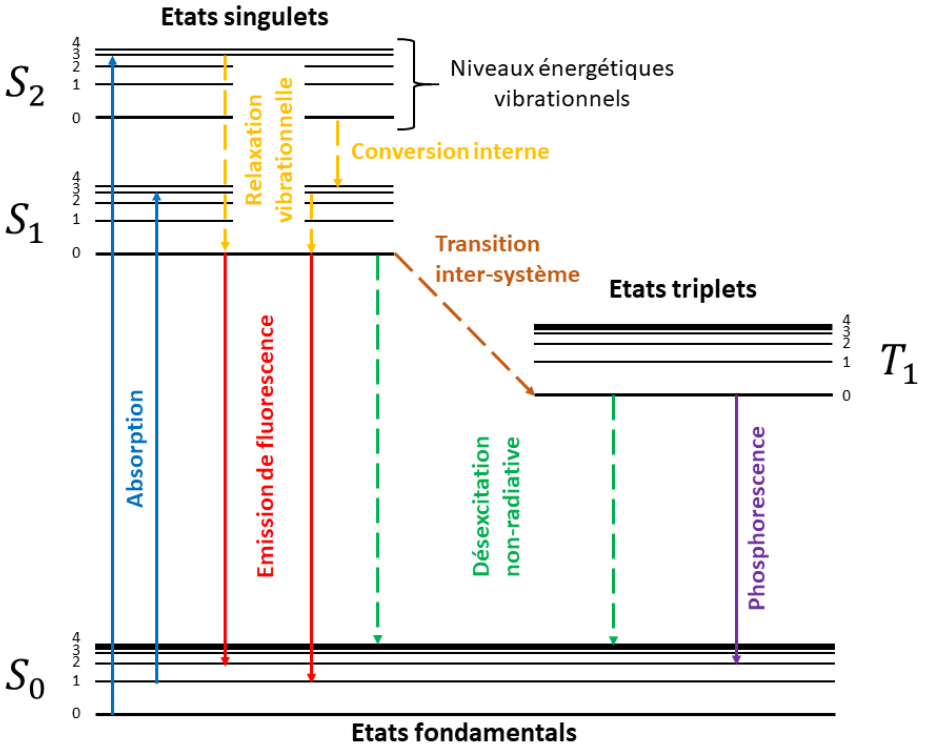


Figure 2.5 Diagramme énergétique de Jablonsky dans le cas de molécules luminescente.

La relaxation d'un électron d'un état donné vers un état d'énergie plus faible peut être radiative ou non-radiative. Par exemple, la fluorescence s'exprime par des phénomènes de désexcitation radiative se produisant lorsqu'un photon est émis. Les processus non-radiatifs, comme la conversion interne ou la relaxation vibrationnelle, entraînent une relaxation via les états vibrationnels ainsi qu'une émission de chaleur. Le rendement quantique Q est directement relié aux différents processus de désexcitation, comme le présente l'équation suivant :

$$Q = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{n-rad}} \tag{2-9}$$

Où Γ_{rad} est le taux radiatif d'émission et Γ_{n-rad} symbolise le taux non-radiatif d'émission. Ces taux représentent des probabilités d'événements. Nous pouvons les relier au temps de vie τ, c'est-à-dire l'intervalle de temps pendant lequel l'émetteur reste dans l'état excité avant de retourner dans son état fondamental, de façon radiative ou non-radiative. Il est défini comme étant :

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{n-rad}} \tag{2-10}$$

Le temps de vie peut être mesuré expérimentalement pour avoir des informations sur l'émetteur. Le taux radiatif d'émission est défini comme la probabilité d'émission d'un photon par unité de temps. Lorsque le rendement quantique d'un émetteur est proche de 1, cela implique que l'émetteur est un bon émetteur fluorescent. La rhodamine 6G dont les spectres d'absorption et d'émission sont présentés Figure 2.6, en est un bon exemple puisque son rendement quantique est proche de 0.95[45,46]. Pour un tel rendement quantique, le taux d'émission total ($\Gamma_{total} = \Gamma_{rad} + \Gamma_{n-rad}$) est proche de la valeur du taux radiatif d'émission. Or, la fluorescence dépend de la désexcitation radiative, cela implique alors que la rhodamine 6G est un bon exemple d'émetteur ($\Gamma_{total} \approx \Gamma_{rad}$).

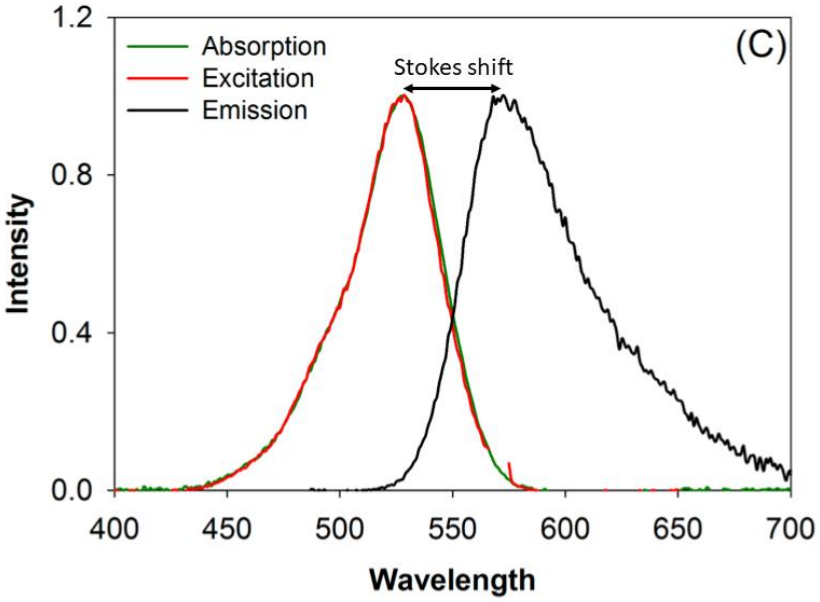


Figure 2.6 Spectre d'émission normalisé (vert), d'excitation (rouge) et d'absorption (noir) de la Rhodamine 6G pour un film d'épaisseur 1.2 nm sur substrat de verre[47].

Une molécule fluorescente est caractérisée expérimentalement par deux spectres : un spectre d'absorption et un spectre d'émission. Le spectre d'absorption est déterminé par la quantité de lumière absorbée par la molécule en fonction de la longueur d'onde. Le spectre d'émission quant à lui correspond aux longueurs d'onde des photons émis pour repasser d'un état excité S_1 à l'état fondamental S_0. L'énergie du photon émis est plus faible que l'énergie de celui absorbé (inverse des longueurs d'onde), car il faut moins d'énergie pour passer d'un état excité à un état fondamental, cela implique que le spectre d'émission est décalé vers le rouge par rapport au spectre d'absorption. Ce déplacement entre les deux spectres est appelé déplacement de Stokes ou encore en anglais « Stokes shift »[48].

Les boîtes quantiques sont de très bons candidats[49] comme nano-émetteurs, du fait de leur large bande d'absorption et de leur émission étroite à une longueur d'onde donnée (Figure 2.7). Sur la Figure 2.7 est donnée plusieurs graphiques d'émission de boîtes quantiques et leurs spectres d'absorption correspondant. Sur ce spectre d'absorption, un pic à 480 nm est visible. Ce pic est un pic excitonique représentant le maximum d'absorption par une raie très fine et intense, prouvant l'accumulation sur le niveau d'énergie fondamental d'un grand nombre de particule[50]. Pour les spectres d'émission, une corrélation est visible entre le diamètre notée L des boîtes quantique et la longueur d'émission. En effet, plus la taille de la boîte quantique est importante plus l'émission de ses dernières sont dans le rouge et inversement, plus cette taille est petite plus l'émission tend dans le bleu. Cela s'explique par

l'équation de l'énergie, $E_n = hc/\lambda \propto 1/L$, illustrant le rapport entre longueur d'onde λ et le diamètre de la boîte quantique L. Nous verrons que les boîtes quantiques sont bien adaptées à notre futur système donneur-accepteur assisté par plasmons de surface dans un nanofil d'argent.

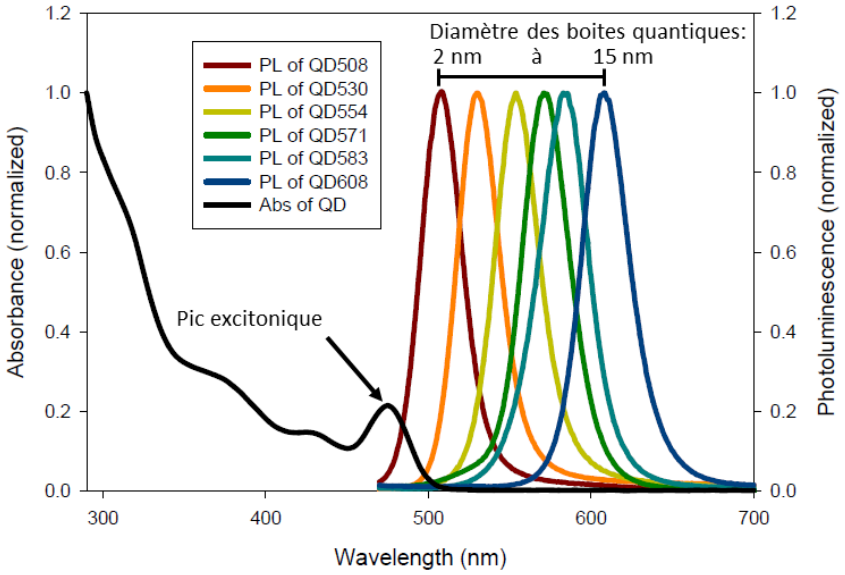


Figure 2.7 Spectre d'absorption en noir et photoluminescence de boîtes quantiques de type CdSe/ZnS de diamètre allant de 2 à 15 nm pour différentes longueurs d'onde d'emission[49].

Un des enjeux d'actualité est le placement précis, à des endroits stratégiques, des boîtes quantiques dans les systèmes nanophotoniques[17,23–25]. Afin de travailler sur cet enjeu, nous avons utilisé la photopolymérisation. Nous allons donc maintenant discuter de la photopolymérisation et plus spécialement celle par absorption à deux photons. L'idée générale repose sur une photopolymérisation locale d'un matériau contenant des boîtes quantiques. Pour cela, les boîtes quantiques doivent être dispersées dans une solution de polymère photosensible. Plusieurs études ont été réalisées pour comprendre le processus de photo polymérisation, nous permettant de fabriquer les plus petites structures possibles de polymère contenant des boîtes quantiques, sur un substrat de verre, puis sur les nanofils d'argent afin de coupler les émetteurs au plasmon des nanofils.

2. Photopolymérisation.

Ces dernières années, le développement des techniques et technologies de fabrication de micro-structures 3D, a permis des avancées dans les domaines de la nanotechnologie, la biotechnologie etc [51,52]. La polymérisation à deux photons (2-PP de l'anglais two-photon polymerization) est considérée comme étant une technique prometteuse pour la fabrication de nano-structures 3D avec une résolution spatiale autour de *100 nm*[53–55]. Un avantage de cette technique est de réaliser des structures 3D complexes[55] comme illustré dans la Figure 1.8. Avant d'aborder le processus de polymérisation, nous allons discuter de l'absorption à deux photons inhérente à la 2-PP.

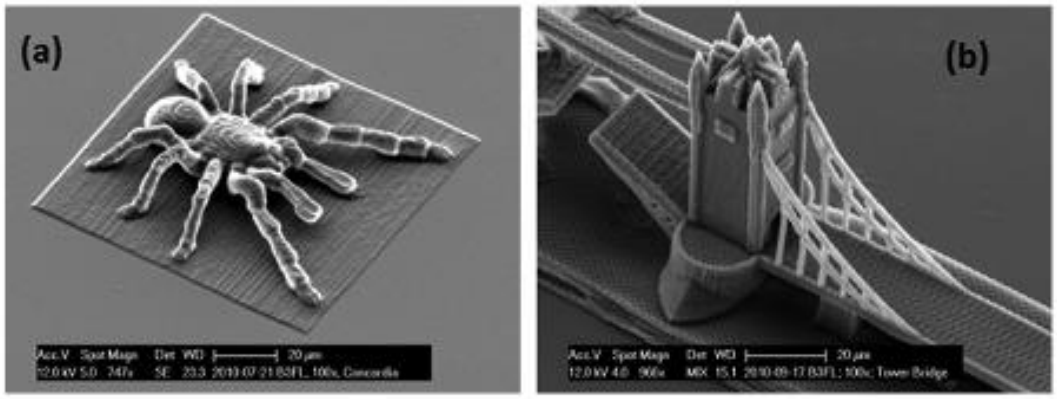


Figure 2.8 - Images MEB de structures 3D réalisé par photopolymérisation[56].

a. Absorption à deux photons.

La théorie de l'absorption à deux photons a été introduite pour la première fois par Gopper-Mayer en 1931[57], mais elle a été observée seulement 30 ans plus tard avec l'invention du laser[58]. L'absorption à deux photons initie les réactions de polymérisation par absorption simultanée de deux photons, comme illustrée dans la Figure 2.9. Pour que le processus soit réalisable, il faut que la somme des deux énergies de ces photons soit similaire à la transition électronique entre l'état fondamental et l'état excité du photoinitiateur. Pour la mise en place de ce processus deux cas sont considérés. Le premier cas, les énergies des deux photons absorbés sont identiques. Pour le deuxième cas, les énergies des photons sont différentes, mais la somme des deux est toujours égale à la transition électronique entre les deux états. Par conséquence, l'atome ou la molécule passe d'un état fondamental à un état excité dît « virtuel » en absorbant déjà un premier photon. Simultanément, un second photon est absorbé, et ainsi passe dans l'état de plus haute énergie. Le temps de vie de l'état virtuel intermédiaire est donné par $h/\Delta E$, avec ΔE la différence d'énergie entre l'état virtuel et l'état excité et h la constante de Planck. Habituellement, le temps de vie entre deux états réels est compris entre 10^{-4} et $10^{-9}s$, mais dans le cas d'un état virtuel, le temps de vie entre cet état et l'état excité est de l'ordre de $10^{-15}s$. Il est donc judicieux d'utiliser un laser impulsionnel femto-seconde pour initier la réaction de polymérisation à deux photons[59], car ce type de laser permet une très haute densité en photons que ce soit d'un point de vue spatial ou temporel. Dans le cas de la 2-PP, seule l'excitation simultanée par absorption de deux photons, est impliquée[60–62].

Dans le cas de l'absorption à deux photons, les règles de sélection diffèrent de l'absorption à un photon. En effet, dans le cas de l'absorption à un photon, la réponse du matériau est proportionnelle à l'intensité. Alors que pour l'absorption à deux photons, cette réponse est proportionnelle au carré de la densité de photon, c'est-à-dire l'intensité (équation 2-12). L'article de Strickker et Webb[63] explique comment le matériau réagit dans le cas d'une absorption à deux photons.

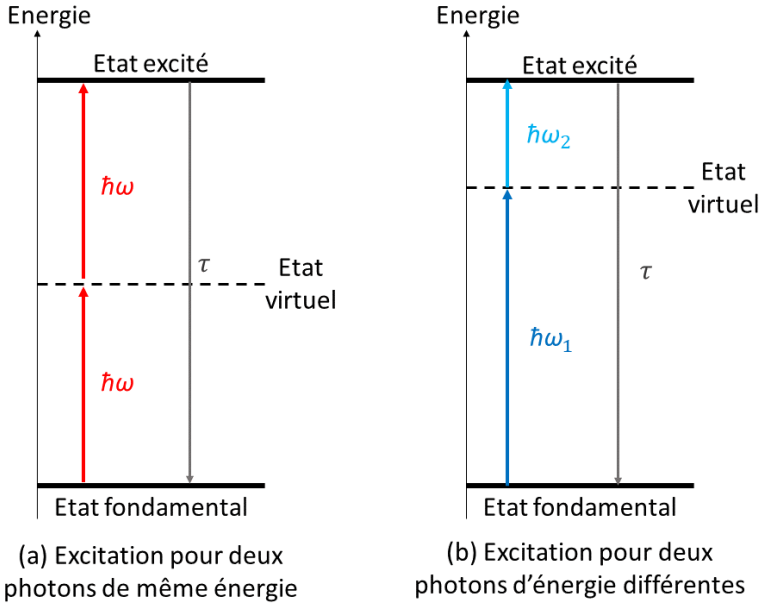


Figure 2.9 Schémas du processus d'absorption à deux photons avec l'état virtuel en pointillé.

Dans le cas de l'absorption à un photon, la probabilité que la molécule absorbe un photon est décrite comme :

$$n_1 = \frac{\sigma_{1ph}(\nu)}{h\nu} N_g I \tag{2-11}$$

n_1 : le nombre de molécule absorbant un photon par unité de temps et de volume dans le matériau.
$\sigma_{1ph}(\nu)$: la section efficace a une fréquence ν donnée.
N_g: la densité de molécule qui sont dans l'état fondamental g.
I : l'intensité de la source excitatrice.
$h\nu$: l'énergie du photon.

Pour l'absorption à deux photons, l'équation devient :

$$n_2 = \frac{1}{2}\frac{\sigma_{2ph}(\nu)}{h\nu} N_g I^2 \tag{2-12}$$

n_2 : le nombre de molécules absorbant deux photons.
$\sigma_{2ph}(\nu)$: la section efficace a une fréquence ν donnée.

Le facteur ½ décrit le fait qu'une seule molécule va absorber deux photons simultanément.

La dépendance quadratique I^2 (équation (2-12)) de l'absorption à deux photons permet un confinement spatial de la solidification (du polymère dans notre cas) au-delà de la limite de diffraction de la lumière. En effet, en raison de cette faible probabilité d'absorption, la polymérisation à deux photons n'a lieu que dans le plan focal ou la lumière est spécialement confinée ; elle peut ainsi être déclenchée n'importe où dans le volume de résine grâce au déplacement dans les trois dimensions du laser dans la résine. Au contraire, dans le procédé d'absorption à un photon, les rayons (généralement bleus ou ultraviolets) sont absorbés à la surface de la résine et seules des structures planes peuvent être fabriquées. En d'autres termes, le volume ne peut être que difficilement atteint par la lumière, car cette dernière est fortement absorbée dès son entrée dans le matériau photosensible.

b. Photopolymérisation.

i. Généralité.

La photopolymérisation désigne la propriété de certaines résines de se durcir, quasi instantanément, en absorbant de la lumière. Ce processus permet de passer d'un monomère en solution à un polymère, c'est-à-dire une chaine de monomère. La photopolymérisation se base sur le principe de production d'espèces dîtes « amorceur » capable d'initier la polymérisation du monomère après exposition à un faisceau lumineux incident. Ces « amorceurs » qui sont des molécules actives dépendent du type de monomère utilisé. En particulier, pendant le processus, lorsque le faisceau laser est étroitement focalisé sur le volume de la résine photopolymérisable, le photo-amorceur (PA) est excité par absorption à deux photons, ce qui entraîne la génération de radicaux et le lancement de la réaction de polymérisation[64]. La polymérisation pas absorption d'un photon sera traité dans un premier temps pour ensuite enchaîné avec la polymérisation par absorption à deux photons. Dans le cas de l'absorption à un photon, ce processus peut être décrit en quatre étapes[60,65] :

Décomposition[66–68] : le photo-amorceur (PA) se décompose après son passage dans l'état excité (PA^*) suite à l'absorption de photons, pour générer des radicaux R (relation 2-13).

$$PA + h\nu \rightarrow PA^* \xrightarrow{\Phi_{diss}} R^* \tag{2-13}$$

Amorçage (ou initiation) : les radicaux créés lors de la décomposition jouent le rôle de centres actifs. L'addition de ces radicaux sur le monomère (M) forme la première maille de la chaîne de polymère et permet le démarrage de la réaction de polymérisation (relations 2-14 à 2-17).

$$R^* + M \xrightarrow{K_i} RM^* \tag{2-14}$$

$$R_i = \Phi_i I_{abs} \tag{2-15}$$

$$\begin{cases} I_{abs} = I_0[1 - e^{(-2.3A)}] \\ \Phi_i = \Phi_{diss} P \end{cases} \tag{2-16}$$

$$R_i = \Phi_i I_0[1 - e^{(-2.3A)}] \tag{2-17}$$

avec

Φ_{diss} : rendement quantique de dissociation de photo-amorceurs qui exprime le nombre de radicaux produits par photon absorbé.
Φ_i : rendement quantique d'initiation qui correspond au nombre de chaînes de polymère de départ par photon absorbé.
R_i : taux d'initiation.
K_i : constante cinétique d'initiation.
P : probabilité de réaction du radical primaire R^* avec le monomère M.
I_{abs} : intensité absorbée.
I_0 : intensité incidente.
A : absorption par les photo-amorceurs.

La constante de vitesse K_i correspond à l'addition des radicaux avec un premier monomère. Elle décrit le passage du photo-initiateur dans l'état excité aux radicaux amorceurs.

Propagation : étape principale de la polymérisation, elle permet de croître la chaîne de monomère.

$$RM_i^* + M \xrightarrow{K_p} RM_{i+1}^* + M \rightarrow RM_{i+2}^* + M \rightarrow \cdots \tag{2-18}$$

RM_i^* : propagation des radicaux aux « i » étapes de polymérisation.

K_p : constante cinétique de propagation, elle est supposée indépendante de la taille du radical de croissance.

Terminaison [69–71]**:** deux types de terminaison sont possibles, les terminaison bimoléculaires et monomoléculaires. Ces deux types de terminaison sont décrits ci-dessous.

- **Terminaison monomoléculaire :** l'arrêt de la croissance du polymère implique un seul radical qui est piégé grâce à la forte rigidité du milieu réactif (relations 2-19 et 2-20)

$$RM_m^* \xrightarrow{K_{tm}} RM_{n+m}R \tag{2-19}$$

$$R_{tm} = K_{tm}[RM_m^*]^2 \tag{2-20}$$

K_{tm} : constante cinétique de terminaison monomoléculaire.
R_{tm} : taux de terminaison monomoléculaire.

- **Terminaison bimoléculaire :** l'arrêt de la croissance de la chaine est possible par recombinaison de deux radicaux par formation d'une liaison covalente (relation 2-21 et 2-19)

$$RM_n^* + RM_m^* \xrightarrow{K_{tb}} RM_{n+m}R \tag{2-21}$$

$$R_{tb} = K_{tb}[RM_m^*]^2 \tag{2-19}$$

K_{tb} : constante cinétique de terminaison dans le cas bimoléculaire.
R_{tb} : taux de terminaison dans le cas bimoléculaire.

Pour ces deux types de terminaison il est possible d'obtenir d'après l'approximation d'état quasi-stationnaire les expressions suivantes[72]:

$$\frac{d[RM_i^*]}{dt} = R_i - R_t = 0 \tag{2-22}$$

$$R_i = \Phi_i I_{abs} = K_t[RM_m^*]^2 \tag{2-23}$$

$$[RM_i^*] = \left(\frac{\Phi_i I_{abs}}{K_t}\right)^{1/\alpha} \tag{2-24}$$

K_t : constante cinétique de terminaison.
R_{tb} : taux de terminaison.

Dans l'équation (2-24), la valeur α représente le type de terminaison, elle vaut 1 dans le cas d'une terminaison monomoléculaire et sa valeur est 2 pour une bimoléculaire. La valeur de α sera toujours comprise entre 1 et 2.

La caractéristique essentielle de la photopolymérisation est l'évolution temporelle de la réaction. La plupart des caractéristiques du polymère sont déterminées par le taux de conversion atteint après exposition, comme par exemple la résistance au solvant, ou encore ses propriétés mécaniques[69]. Le taux de conversion R_p de polymérisation dépend de plusieurs paramètres, tels que le taux d'initiation R_i, la concentration du monomère $[M]$ et les constantes cinétiques telles que K_p, K_t, etc.

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = K_p[RM_i^*][M] \tag{2-25}$$

$$R_p = \frac{K_p}{(K_t)^{1/\alpha}}\,[M]\,(\Phi_i I_{abs})^{1/\alpha} = \frac{K_p}{(K_t)^{1/\alpha}}\,[M]\,[\Phi_i I_0\left(1 - e^{(-2.3A)}\right)]^{1/\alpha} \tag{2-26}$$

Dans le cas de l'absorption à deux photons, cette équation du taux de conversion R_p peut se réécrire comme suit[69,72]:

$$R_p = K_p\,[M]\left(\frac{\Phi_i}{K_t}\right)^{1/\alpha}\left(1 - e^{(-2.3A)}\right)^{2/\alpha} {I_0}^{2/\alpha} \tag{2-27}$$

Il est alors possible d'écrire une formule générale avec N représentant l'ordre de photopolymérisation, pour l'absorption à deux photons ($N = 2$).

$$R_p = K\, {I_0}^{N/\alpha} \tag{2-28}$$

$$K = K_p\, [M] \left(\frac{\Phi_i}{K_t}\right)^{1/\alpha} \left(1 - e^{(-2.3A)}\right)^{N/\alpha} \tag{2-29}$$

Expérimentalement, ce taux peut être observé *in situ* par des méthodes telles que la spectroscopie Infra-Rouge (IR) permettant une résolution temporelle de l'ordre de quelques millisecondes[73] pour déterminer la présence du groupe fonctionnel des molécules organiques. Les liaisons dans les molécules vibrent à une fréquence bien déterminée, qui dépend non seulement des liaisons des atomes, mais également de l'environnement des atomes ou des liaisons. Par conséquent, ces liaisons résonnent à une fréquence donnée en fonction de l'énergie absorbée par les molécules. Selon les spectres d'absorption, il est alors possible de distinguer le type de liaison. Les courbes obtenues ont l'allure représentée sur la Figure 2.10. Après un certain temps d'exposition, la quantité de polymère croît linéairement puis la croissance ralentit jusqu'à atteindre un taux maximal qui dépend de la température et du nombre de fonctions réactives du monomère. La pente de la courbe du taux de conversion en fonction du temps peut être définie comme étant la vitesse de polymérisation. Il est alors possible d'en déduire le taux de conversion du monomère Φ_c :

$$\phi_c\,(t_x) = \frac{[M]_{t_0} - [M]_{t_x}}{[M]_{t_0}} = \frac{A_b(1635cm^{-1})_{t_0} - A_b(1635cm^{-1})_{t_x}}{A_{\,b}(1635cm^{-1})_{t_0}} \tag{2-30}$$

t_x : temps donné d'irradiation de l'échantillon, x représente le dégrée d'avancement de la polymérisation des monomères.
$[M]_{t_x}$: concentration du monomère au temps x.
A_b : absorption du monomère.

La valeur $1635cm^{-1}$ est caractéristique du pic d'absorption correspondant à l'élongation des liaisons carbones C=C.

Le taux de conversion R_p de polymérisation peut être réécrit :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{[M]_{t_1} - [M]_{t_2}}{t_2 - t_1} \tag{2-31}$$

$$\begin{aligned} R_p &= \frac{\left([M]_{t_0} - [M]_{t_2}\right) - \left([M]_{t_0} - [M]_{t_1}\right)}{t_2 - t_1} \times \frac{[M]_{t_0}}{[M]_{t_0}} \\ &= \left(\frac{[M]_{t_0} - [M]_{t_2}}{[M]_{t_0}} - \frac{[M]_{t_0} - [M]_{t_2}}{[M]_{t_0}}\right) \times \frac{[M]_{t_0}}{t_2 - t_1} \end{aligned} \tag{2-32}$$

Le taux de conversion R_p de polymérisation peut être réécrit en fonction du taux de conversion de monomère $\phi_{c\,(t_x)}$:

$$R_p = \frac{\phi_c\,(t_2) - \phi_c\,(t_1)}{t_2 - t_1} \times [M]_{t_0} \tag{2-33}$$

Il est possible, en partant de cette expression, de déterminer la valeur de la vitesse de polymérisation R_p par l'intermédiaire de la courbe du taux de reconversion du monomère $\phi_{c\,(t_x)}$. En effet, la partie $\frac{\phi_c\,(t_2) - \phi_c\,(t_1)}{t_2 - t_1}$ représente le coefficient directeur de la courbe donnant le taux de conversion du monomère en fonction du temps. Ce coefficient est alors égal à $R_p/[M]_{t_0}$, et il est alors aisé de savoir le taux de conversion de polymérisation R_p en connaissant le taux initial de monomère dans la solution photosensible.

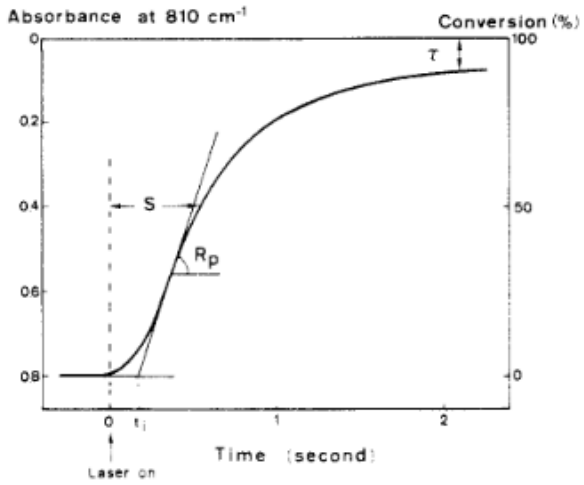


Figure 2.10 Profil de photopolymérisation enregistré par spectroscopie RTIR pour un monoacrylate (CL 960) exposé au laser Ar+ de longueur d'émission 363.8 nm avec la présence d'un photoinitiateur (5% de Irgacure 651), puissance radiante de 100 mW/cm², épaisseur du film 25 µm[73].

Dans cette partie, la photopolymérisation a été expliquée dans sa généralité. Par la suite, les différents paramètres caractérisant seront développés. Pour mettre en œuvre cette polymérisation, il faut un système nous permettant de polymériser la résine photosensible. Dans la partie qui suit, le montage pour réaliser la polymérisation à deux photons à l'aide d'un laser femto-seconde est décrit.

ii. Polymérisation à deux photons : « Photonic Professional GT »

Le système commercial, représenté Figure 2.11 (a), « Photonic Professional GT » de chez *Nanoscribe GmbH* est utilisé pour mettre en œuvre la photopolymérisation 3D à balayage laser. Ce système permet de réaliser des micro/nano-structures polymères 3D. Il comprend une source laser Titane : Saphir émettant à *780 nm* à une fréquence de *100 MHz* et une puissance moyenne allant jusqu'à *20 mW*. Ce laser est un laser impulsionnel femto-second, c'est-à-dire qu'il envoie des impulsions de durée inférieure à *120 fs*. À cette longueur d'onde, les molécules utilisées sont généralement transparentes, mais lorsque l'intensité du laser dépasse un certain seuil (dépendant de la résine utilisée), le processus d'absorption à deux photons se déclenche (donc à 390 nm). En fonction des résines utilisées, ce phénomène enclenche la photopolymérisation par absorption à deux photons. Le système est couplé avec un objectif à huile (d'indice optique $n_{Huile} = 1.518$) de grandissement *x100* (Figure 2.11 (b)), avec une ouverture numérique (O.N) de *1.4*, qui permet de focaliser fortement le laser sur l'échantillon (spot de diffraction de 340 nm de rayon). La photopolymérisation se fait juste au niveau du voxel, qui est la partie focalisée du laser. Le voxel est défini comme un pixel 3D, c'est-à-dire un pixel volumique. Ce système est entièrement contrôlé par ordinateur, notamment par un logiciel de design qui permet, entre autres, de faire des structures en 3D. Dans notre cas, nous n'avons réalisé que des lignes et des points grâce au logiciel de design. Ce logiciel permet la synchronisation entre le mouvement de l'échantillon et l'intensité du laser. Le laser est fixe, seul l'échantillon se déplace grâce à une platine piézoélectrique 3D de battement 300x300x300 µm^3 couplée à une platine motorisée de battement 130x100 mm^2 avec une résolution de déplacement de 0.16 µm. Dans le montage optique de la Figure 2.11 (b), le laser passe par un filtre spatial ainsi que par un système de collimation. Le faisceau est alors étendu et parallèle ; il est ensuite focalisé sur l'interface haute de l'échantillon grâce à l'objectif. Le système Nanoscribe est équipé d'une fonction « autofocus system » permettant d'identifier l'interface haute entre notre substrat et la « goutte » de résine photosensible utilisé pour la photopolymerisation. Si l'écriture ne se réalise pas à l'interface verre/résine, le polymère obtenu sera alors enlevé lors du processus de développement, qui sera traité dans la partie 3 de ce chapitre. Il permet aussi de réaliser

l'écriture de la polymérisation aux endroits voulus, d'un schéma défini préalablement par le logiciel de design. Avec ce dernier, il est possible de contrôler la puissance laser en pourcentage, et ainsi jouer avec cela pour avoir la structure la plus petite possible[74], c'est-à-dire la meilleure résolution possible. Dans la référence 47, des lignes de moins de 50 nm ont été réalisées. Une caméra CCD permet la visualisation de l'écriture en temps réel. Cette visualisation de la structure réalisée est possible, car lorsque le polymère se réticule, il entraîne une variation de l'indice optique par rapport à la résine. De plus, pour permettre de visualiser l'échantillon, une diode électroluminescente (DEL) rouge, intégrée au système, est situé sous l'échantillon.

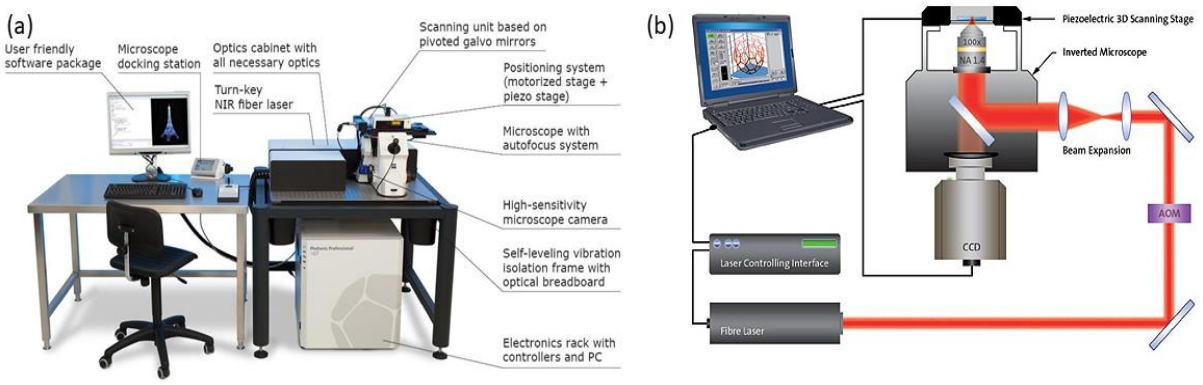


Figure 2.11 (a) Photo du système Photonic Professional GT de chez Nanoscribe GmbH. (b) Schéma optique du système (AOM : modulateur acousto-optique)[75]

iii. Résolution spatiale des structures réalisées par polymérisation à deux photons

Pendant ces dix dernières années, une amélioration rapide de la résolution spatiale[74] a été atteinte dans la fabrication de structures à base de la polymérisation à deux photons. Dans beaucoup de cas, la photopolymérisation peut donc être une alternative intéressante à divers procédés de nano-fabrication plus complexes tels que la lithographie par faisceau d'électrons[76], la lithographie par nano-impression[77] ou la lithographie par faisceau d'ion focalisé[78]. Dans la plupart des travaux, la résolution spatiale[74,79] de cette technique de photopolymerisation correspond à la taille latérale et axiale du voxel (pixels volumétriques) ce qui la différentie des techniques voisines utilisé pour la nanofrabrication[76].

Le laser utilisé est supposé Gaussien (cf. figure 2.12 (a)). La distribution d'intensité *I* au niveau du plan focal peut s'exprimer comme :

$$I(r_0, 0) = I_0 \exp\left(\frac{-2r_0^2}{\omega_0^2}\right) \tag{2-34}$$

I_0 : intensité au centre du faisceau.
r_0 : coordonnée radial du faisceau en $z = 0$.
ω_0 : rayon du plan focal du faisceau laser au centre.

Si maintenant on se place à $z > 0$, l'intensité du laser peut alors s'écrire comme suit, en supposant que la géométrie de sa forme soit donnée comme une fonction hyperbolique :

$$I(r_z, z) = \frac{2P_{laser}}{\pi\omega(z)^2} \exp\left(\frac{-2r_z^2}{\omega(z)^2}\right) \tag{2-35}$$

P_{laser} : puissance du laser.
r_z : coordonnée radiale du faisceau au plan z.
$\omega(z)$: rayon du faisceau laser à la position z.
$\omega(z)$ peut s'exprimer comme :

$$\omega(z) = \frac{\lambda}{\pi \tan\left[sin^{-1}\left(\frac{ON}{n}\right)\right]}\sqrt{1+\left(\frac{\lambda z}{\pi\omega_0}\right)^2} \tag{2-36}$$

λ : longueur d'onde du laser (780 nm).
n : indice de réfraction (dans notre cas l'indice de l'huile soit 1.518).
ON : ouverture numérique de l'objectif (1.4 pour un objectif x100).
ω_0 : plus faible rayon du faisceau laser, au plan focal, généralement appelé « waist ».

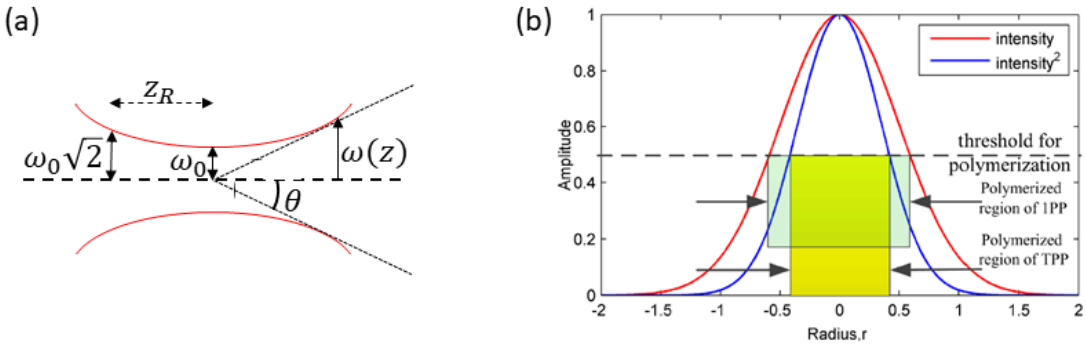


Figure 2.12 - (a) Schéma d'un faisceau Gaussien en coupe transversale. (b) Distribution de l'intensité lumineuse au sein du foyer du laser dans le cas d'une photopolymérisation à un photon (courbe rouge et zone verte transparente) et dans le cas de celle à deux photons (courbe bleu et zone jaune)[65].

L'effet de seuil dans le cas de la polymérisation à deux photons permet une meilleure résolution spatiale. Le seuil de polymérisation est défini comme une puissance minimale en dessous de laquelle aucune polymérisation ne se produit. Il est alors possible de réduire la taille du voxel polymérisé en contrôlant l'énergie des impulsions laser comme illustré sur la Figure 2.12 (b). La résine peut être photopolymérisée, seulement si la densité des radicaux photo-induits $\rho = \rho(r,z,t)$ dépasse le minimum ρ_{th} (concentration seuil). Grâce aux références 60, 80 et 81, $\rho(r,z,t)$ peut-être calculé comme suit[60,80,81] :

$$\frac{\partial\rho(r,z,t)}{\partial t} = (\rho_0 - \rho(r,z,t))\sigma_{2ph}I^2 \tag{2-37}$$

z : distance du plan focal en coordonnée cylindrique.
r : distance à l'axe optique en coordonnée cylindrique.
t : temps total d'irradiation.
σ_{2ph} : section efficace de l'absorption à deux photons.
ρ_0 : densité volumique initiale de l'initiateur.

Le diamètre Φ et la longueur du voxel l s'expriment comme suit :

$$\Phi(P_{laser}, t, ON) = \frac{\lambda}{\pi \tan[sin^{-1}\left(\frac{ON}{n}\right)]}\sqrt{\ln(\frac{4\pi^2 P_{laser}^2 t[\tan(sin^{-1}(\frac{ON}{n})]^4}{E_{th}\lambda^4})} \quad (2\text{-}38)$$

$$l(P_{laser}, t, ON) = \frac{2\lambda}{\pi[\tan(sin^{-1}\left(\frac{ON}{n}\right))]^2}\left(\sqrt{\frac{4\pi^2 P_{laser}^2 t\left[\tan\left(sin^{-1}\left(\frac{ON}{n}\right)\right)\right]^4}{E_{th}\lambda^4}} - 1\right) \quad (2\text{-}39)$$

E_{th} : l'énergie seuil pour la polymérisation.

D'après ces deux expressions (2-38) et (2-39), les variations du diamètre et de l'intensité du voxel dépendent fortement du seuil du laser, plus précisément, de la puissance P_{laser} et du temps d'exposition t de celui-ci. De plus, l'ouverture numérique ON de l'objectif est aussi un facteur important dans les paramètres, le diamètre et l'intensité du voxel.

Xing et al.[82] ont démontré qu'une résolution spatiale latérale de 80 nm pouvait être obtenue en utilisant un initiateur très sensible (9, 10-bispentyloxy-2, 7-bis [2- (4-diméthylaminophényl) vinyl] anthracène) (BPDPA) associé à une puissance laser extrêmement faible et une vitesse de balayage élevée.

Maintenant que la polymérisation par absorption de deux photons est mise en place et que le processus est décrit, il nous faut réaliser des formulations photosensibles à l'absorption à deux photons. Dans notre cas, nous cherchons à positionner par cette méthode des émetteurs sur un nanofil d'argent. Comme expliqué précédemment, l'un des meilleurs candidats en termes d'émetteur, pour permettre le couplage avec les plasmons de surface avec un nanofil d'argent, sont les boîtes quantiques. Deux études vont être mises en avant par la suite. La première est le test de polymérisation de nos formulations sur un substrat de verre. La deuxième consiste à réaliser la même expérience mais cette fois directement à la surface des nanofils.

c. Photopolymérisation au sein de structures métalliques

Au sein du laboratoire L2n des études ont déjà été réalisées sur la photopolymérisation. En effet, le laboratoire dispose d'un système permettant d'induire cette réaction. Des tests ont été réalisés dans un premier temps sur des solutions de photorésine contenant des boîtes quantiques. Dans l'article 79. la résine utilisée est identiques au niveau de la composition, seule les types de boîtes quantiques sont différents. Les images de la Figure 2.13 représentent une grille carrée d'une solution photopolymérisé sur un substrat de verre. Trois différents types de boîtes quantiques ont été utilisés. En effet, les images (a), (b) et (c) illustre la photoluminescence de boîtes quantiques bleues, vertes et rouge présent dans la structure de polymère carré. De plus, un contrôle des dimensions de la structure polymère est présente puisque tous les carrés photopolymérisé sont de la même dimension peu importe les boîtes quantiques utilisées dans la résine.

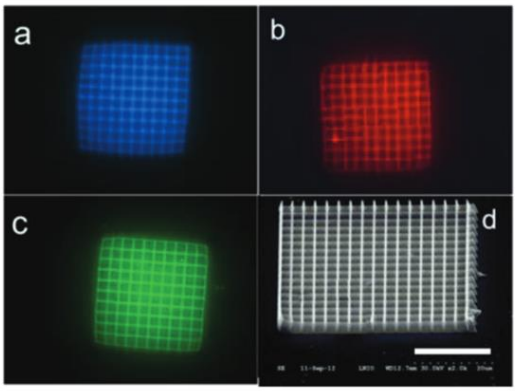


Figure 2.13 (a), (b) et (c)Images de photoluminescence de grilles de polymères contenant des QD montrant l'émission à 460, 510 et 620 nm, respectivement, (d) Image MEB d'une grille de polymère (angle d'inclinaison = 30 °). La barre d'échelle est de 20 µm[79].

Des solutions de photorésine contenant des boîtes quantiques ont été utilisées dans la réalisation de nanoémetteurs plasmoniques hybrides[26]. Dans la référence 26, deux types de boîtes quantiques ont été placés proche de nanoparticules d'or par le biais de la photopolymérisation par absorption de deux photons. La figure 2.14 (a) illustre un schéma de leur nanoémetteurs plasmoniques hybrides dans le cas de nanodisque d'or ayant un diamètre de 90 nm. La procédure de fabrication s'est déroulée en deux étapes. La première étape consistait à polymériser le long de l'axe *X* pour positionner les boîtes quantiques vertes dans la direction *X*. La nanostructure hybride obtenue a été caractérisée à l'aide de MEB sur la Figure 2.14 (b). Le métal et le polymère présentent des contrastes différents sur l'image MEB (Figure 3b). Les nanostructures de polymère peuvent être facilement reconnues le long de l'axe des *X* au voisinage du nanodisque, en tant que réplique polymère de l'intensité du champ proche dipolaire (illustrer par l'image FDTD présente). Après avoir obtenu un nanoémetteur hybride avec des boîtes quantiques vertes, une deuxième exposition en recouvrant le même échantillon avec la solution greffée en boîtes quantiques rouges a été réalisé en exposant la même particule à une lumière polarisé selon l'axe des *Y*. Par conséquent, la Figure 2.14 (c) montre l'image MEB du nanodisque après la seconde polymérisation selon l'axe *Y*. La distribution du polymère contenant des boîtes quantiques vertes peut être clairement distinguée du polymère contenant les rouges en comparant ces deux images MEB de la Figure 2.14. Sur la base des deux images MEB enregistrées aux deux étapes, il s'avère que les deux polymères contenant deux types de boîtes quantiques ont été intégrés de manière sélective dans différentes orientations autour du nanodisque d'or par polymérisation plasmonique à deux photons en champ proche comme viens le souligner les simulations du champ au voisinage de la nanoparticule.

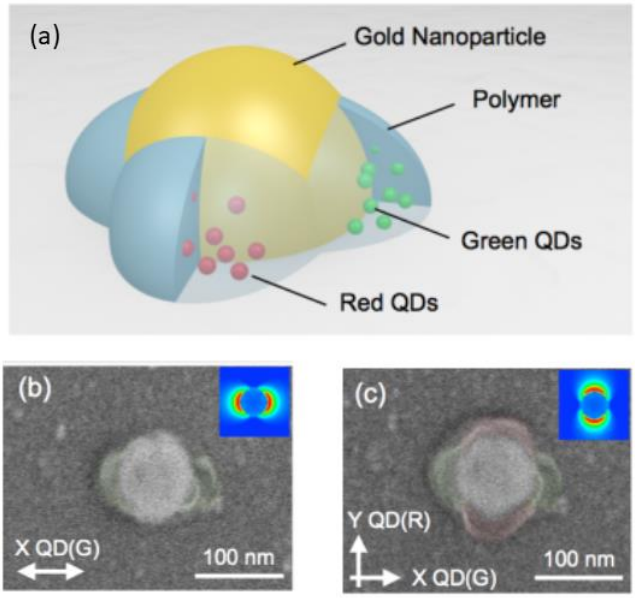


Figure 2.14 (a) Représentation schématique de la nanostructure. (b) Image MEB du nanodisque d'or de diamètre 90 nm après la première exposition positionnant les boîtes quantiques verts le long de l'axe X (l'intensité du champ proche plasmonique de l'émission dipolaire induite par la polymérisation est indiquée dans l'encadré). (c) L'image MEB du même nanodisque après la deuxième exposition qui piège les boîtes quantiques rouges le long de l'axe Y (l'intensité dans le champ proche plasmonique de l'émission dipolaire pour la deuxième exposition est indiquée dans l'encadré). Par souci de clarté, les images MEB ont été colorées artificiellement en fonction des longueurs d'onde d'émission de boîtes quantiques piégées[26].

Notre idée est d'utiliser la polymérisation par absorption de deux photons en champ lointain pour placer des boîtes quantiques contenu dans le polymère à des endroits définies. Nous allons dans la suite discuter de la réalisation de ce processus sur les nanofils d'argent détaillés dans le premier chapitre.

3. Photopolymérisation sur nanofil d'argent.

a. Réalisation des formulations.

La combinaison de la polymérisation à deux photons par écriture directe du laser et l'addition d'un inhibiteur[83,84] est la meilleure méthode pour fabriquer des structures avec une importante résolution spatiale. L'utilisation d'un inhibiteur est importante pour avoir les structures les plus petites possibles et empêcher les éventuelles réactions qui peuvent être induites par les boîtes quantiques[85]. Les structures obtenues, dans la suite du manuscrit, utilisent du pentaerythritol triacrylate (PETA) dans lequel les boîtes quantiques sont greffées.

Le PETA, principalement connu pour ses acrylates multifonctionnels, se présente sous la forme d'un liquide visqueux dans lequel de petites quantités d'amorceur sont solubles. Il permet l'écriture directe du laser, où il n'est pas nécessaire d'utiliser une cuisson post-exposition, et ainsi de réaliser des structures rapidement. Pour le photo-initiateur à deux photons, l'Irgacure 819 est l'un des meilleurs candidats[79,86] comme l'illustre la Figure 2.15 (b), avec les spectres d'absorption contenant différents pics en fonction de la concentration utilisée, permettant ainsi d'ajuster cette dernière en fonction de la longueur d'onde d'excitation utilisée. Il est destiné à la polymérisation radicalaire de résines lors d'une exposition au rayon UV. La formulation réalisée contient du PETA (Sigma-Aldrich) et 1 % de la masse de la solution de PETA en Irgacure 819 (IRG819, Ciba Co.). Un inhibiteur radicalaire, le 4-méthoxyphénol (MEHQ, Sigma-Aldrich), est ajouté dans la solution pour améliorer la résolution spatiale de l'écriture. Cette formulation est alors mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique, pour

permettre l'homogénéisation de celle-ci. La Figure 2.15 (a) représente toutes les espèces chimiques utilisées dans notre solution en vue de la photopolymérisation.

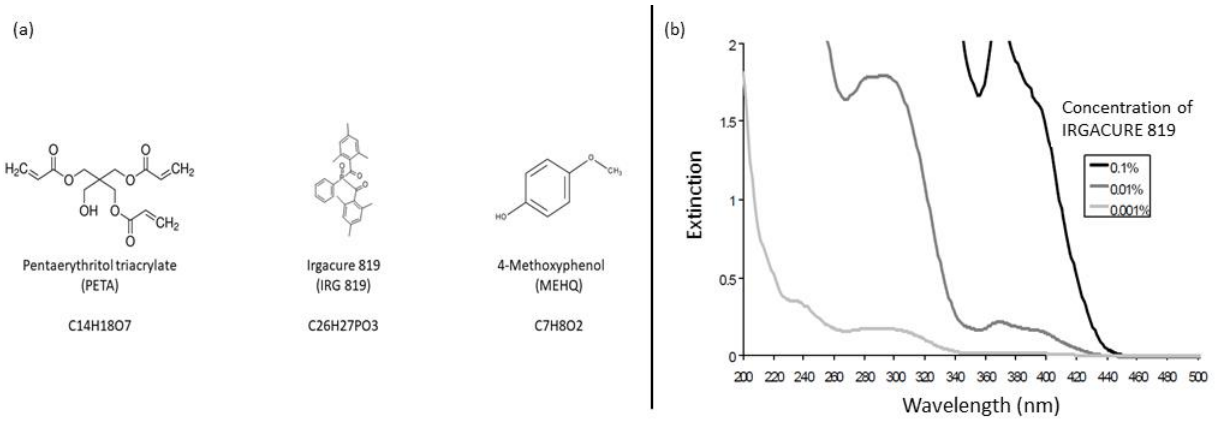


Figure 2.15 (a) Formule chimique des différentes molécule utilisé dans notre solution[87–89], (b) Spectres d'absorption de l'Irgacure 819 pour différente concentration[90].

La formulation de base contenant les boîtes quantiques dans du PETA a été réalisée par l'Université Technologique de Nanyang (NTU) dans le projet ANR Franco-Singapourien « ACTIVE-NANOPHOT ». Dans le but de mettre au point, in fine, un système hybride donneur-accepteur, deux types de boîtes quantiques ont été utilisés. Le tableau 2.1 rassemble toutes les informations des 2 types de boîtes quantiques utilisées dans la suite de l'étude. Leurs caractéristiques ont été fournies par nos collaborateurs de NTU.

Boîte quantique	Couleur d'émission	Longueur d'onde d'émission	Composition	Taille
G1-BQs	Verte	510 nm	CdSe/ZnSeS	7 nm
R1-BQs	Rouge	610 nm	CdSe/CdS/ZnS	8 nm

Tableau 2.1 : Boîtes quantiques utilisées

Les boîtes quantiques vertes nommées G1 ont été préparées suivant la méthode de synthèse en une seule fois[26,91,92]. Les boîtes quantiques rouges de dénomination R1 ont quant à elle été réalisées suivant la méthode de synthèse par injection multiple[91,93,94].

Pour une préparation typique de boîtes quantiques émettant dans le vert[91], 0,1 mmol d'oxyde de cadmium (CdO), 4 mmol d'acétate de zinc ($Zn(Acet)_2$) et 5 ml d'acide oléique (OA) ont été chargés dans une solution de 50 ml dans un ballon 3 cols chauffé à 150 ° C sous vide pour former de l'oléate de cadmium ($Cd\ (OA)_2$) et de l'oléate de zinc ($Zn(OA)_2$). Ensuite, 20 ml de 1-octadécène (1-ODE) ont été ajoutés au ballon de réaction et le réacteur a ensuite été rempli d'azote et chauffé jusqu'à 300 ° C. À température élevée, 1,6 ml de trin-octylphosphine (TOP) dissolvant 0,15 mmol de sélénium (Se) et 4 mmol de soufre (S) ont été injectés rapidement dans le ballon et ce mélange réactionnel a été maintenu à 300 ° C pendant 10 min pour la croissance des boîtes quantique.

Pour la synthèse de boîtes quantique émettant dans le rouge[93,94], 1 mmol de CdO, 2 mmol de $Zn(Acet)_2$ et 5 ml de OA ont été chargés dans le ballon à 3 cols, chauffés à 150 ° C sous vide pour former du $Cd(OA)_2$ et $Zn(OA)_2$. Ensuite, 25 ml de 1-ODE ont été ajoutés dans le ballon et le réacteur a ensuite été rempli d'azote et chauffé jusqu'à 300 ° C. À 300 ° C, 0,2 ml de TOP dissolvant 0,2 mmol de Se ont été injectés dans le ballon rapidement. Après 2min 30s, 0,3 ml de dodécanethiol (DDT) a été ajouté lentement dans le système réactionnel à une température toujours de 300 ° C pendant 20 minutes pour permettre la croissance des boîtes quantiques CdSe / CdZnS. Ensuite, 1 ml de solution de TOP dissolvant 2 mmol de S a ensuite été injecté dans le ballon à réaction pour recouvrir d'une enveloppe

supplémentaire de ZnS les boîtes quantique CdSe / CdS / ZnS et maintenu pendant 10 min pour permettre sa croissance.

Pour purifier les boîtes quantiques synthétisées, le mélange réactionnel a été refroidies à la température ambiante et les boîtes quantiques ont été extrait par addition d'acétone et de méthanol, puis centrifugée. Les boîtes quantiques préparées ont finalement été dispersées dans du PETA à une concentration de 5 mg / mL sous agitation magnétique vigoureuse.

Ces deux formulations ont été testées. La Figure 2.16 représente les spectres d'absorption et d'émission des boîtes quantiques du tableau 2.1. Les deux spectres d'absorption ont été réalisés avec le spectroscope CARY UV-VISIBLE. Les deux spectres d'émission ont été quant à eux mesurés avec l'appareil « Cary Eclipse fluorescence Spectrophotometer ».

Le spectre d'absorption des boîtes quantiques G1 présente un léger décrochement pouvant corresponde à un pic excitonique à 480 nm. Pour les boîtes quantiques R1, deux pics excitoniques sont présent respectivement à 555 nm et 602 nm. Dans la partie 1.b.ii, nous avons vu que les boîtes quantiques présentent des pics excitoniques dans leurs spectres d'absorptions. Les spectres d'émission des deux types de boîtes quantiques ont été réalisés avec une longueur d'onde d'excitation de 405 nm correspondant à la longueur d'onde du laser utilisé dans les chapitres qui vont suivre. Pour les boîtes quantiques G1, leur longueur d'émission est à 510 nm. Pour les R1, l'émission est à 610 nm. Pour les deux types de boîtes quantiques, la largeur spectral est d'environ 50 nm. Un recouvrement significatif entre le spectre d'émission des boîtes quantiques G1 et le spectre d'absorption des boîtes quantiques R1 indique que les deux boîtes quantiques peuvent être utilisées comme un système donneur-accepteur. L'émission des boîtes quantique G1 va permettre d'exciter les boîtes quantiques R1, et ainsi permettre le transfert d'énergie entre les deux nano systèmes quantiques.

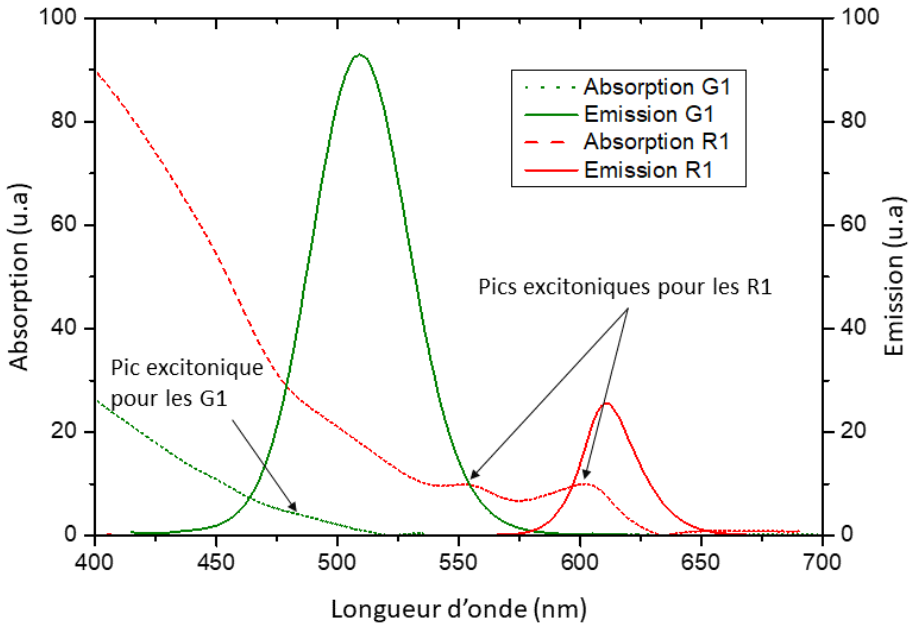


Figure 2.16 Absorption et émission des deux types de boîtes quantiques vertes G1 et rouges R1.

Après avoir discuté des formulations utilisées, nous nous intéressons maintenant à l'évolution temporelle de la réaction de photopolymérisation. L'une des caractéristiques pour l'obtention d'un polymère est déterminée par le taux de conversion atteint après l'exposition. Ce taux de conversion est relié à l'intensité d'absorption photo-initiateur, c'est-à-dire de la puissance fournie par le laser impulsionnel femto-second. Pour observer la polymérisation à la surface d'un substrat, deux appareils

de caractérisation sont utilisés : le MEB et le microscope à force atomique AFM de l'anglais « atomic force microscope ».

Le MEB utilisé est identique à celui utilisé dans le chapitre 1. Il va nous permet de produire des images de nos zones polymérisées avec une résolution d'une dizaine de nm.

Concernant l'AFM, la plateforme Nano'mat de l'UTT (www.nanomat.eu) est équipée du système ICON dimension ScanAsyst[95] de chez Bruker. L'AFM est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Il permet d'analyser une surface point par point grâce à un balayage par une sonde constituée d'un micro levier et d'une fine pointe dont les atomes d'extrémités rentrent en interaction avec les atomes de surface de l'échantillon, à une échelle nanométrique. La force d'interaction impliquée, décrite par le potentiel de Lennard Jones, est détectée avec précision *via* la déflexion du levier, permettant l'observation d'objets à très petite échelle. L'AFM permet d'avoir accès à un niveau de détail nanométrique voir atomique.

Les premières observations de la photopolymérisation de la résine contenant des boîtes quantiques sont réalisées sur un substrat de verre.

b. Réalisation type d'un échantillon.

Nettoyage du substrat de verre :

La première étape dans la réalisation de notre échantillon est de nettoyer correctement notre substrat de verre, afin d'éviter la contamination de celui-ci par des particules de poussière ou d'autres éléments chimiques. Pour tous les échantillons, un bain à ultrasons à une température de 45°C a été utilisé. Les lames (22*22 mm^2 d'épaisseur 170 µm) ont été placées sur un porte échantillon trempé dans de l'eau déionisée avec 5% de Decon 90 pendant 5 minutes. Puis elles ont été rincées trois fois 5 minutes dans de l'eau déionisée. Cette étape est suivie par un rinçage dans de l'acétone pendant 5 minutes et pour finir dans de l'isopropanol pendant 5 minutes. Nous avons ensuite séché les lamelles avec du diazote N_2.

Dépôt des nanofils d'argent :

Après avoir déposé nos nanofils d'argent acheté chez Sigma-Alrich ayant la référence 739448[96] par revêtement par centrifugation sur nos substrats de verre propre, nous réalisons un plasma à air pour enlever toutes les particules organiques. Le procédé plasma augmente l'énergie de surface des matériaux en deux étapes. Dans un premier temps, les contaminants sont enlevés, dans un deuxième temps, le plasma réagit avec la surface préparent cette dernière à devenir plus hydrophile. Ainsi, nous sommes sûrs que nos échantillons contenant des nanofils sont propres et prêt pour l'écriture du polymère par le biais de la photopolymérisation.

Réalisation de l'écriture sur le substrat :

Une goutte de photo-résine contenant des boîtes quantiques est déposée sur le substrat de verre. Cette solution est préalablement mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une heure de tel sort que les boîtes quantiques soient dispersées de manière homogène pour éviter d'éventuelles agrégats dans la solution.

Le « Photonic Professional GT » est basé sur un microscope inversé, ce qui implique que le faisceau d'écriture doit être focalisé à travers le substrat au niveau de l'interface supérieur (verre/résine). La

caméra d'autofocus qui permet de positionner le faisceau automatiquement sur la bonne interface se base sur une différence d'indice optique entre celui du substrat et celui de la résine. Il faut donc un substrat qui soit transparent à 780 nm et une épaisseur ne dépassant pas les 200 µm. Des lamelles de verre sont utilisées pour la suite de l'étude. Pour rappel, l'objectif utilisé lors de la photopolymérisation est un objectif à immersion dans l'huile. La lamelle de verre ($n_{verre} = 1.52$) n'a seulement que 0.002 de différence d'indice optique avec l'indice de l'huile ($n_{huile} = 1.518$). L'utilisation de l'huile permet au système d'identifier seulement la surface verre/résine. La Figure 2.17 représente la configuration standard utilisée pour photopolymériser.

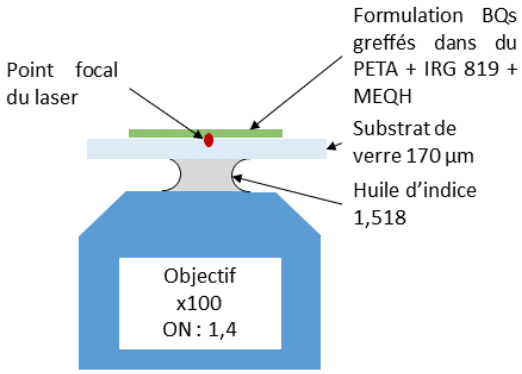


Figure 2.17 Configuration d'écriture standard: écriture par transmission dans un film de résine.

<u>Développement :</u>

Une fois les structures réalisées, un processus de développement de la résine est primordial, pour enlever le surplus de solution non polymérisée. Ce développement, choisi en fonction de la résine utilisée, a fait l'objet de nombreux essais qui ont été nécessaires pour définir une procédure de rinçage efficace. Les résultats de cette étude sont les suivant : l'échantillon est placé 10 min dans l'acétone, puis 10 min dans l'acide HCl^- et pour finir 10 min dans l'isopropanol. L'acétone est utilisée pour rincer une première fois la solution. L'acide permet à rincer les agrégats de boîtes quantiques qui peuvent s'être fixés sur la surface de l'échantillon. L'isopropanol, quant à lui, est utilisé pour rincer le reste d'acide et éviter des éventuelles traces lors du séchage.

c. Etude du seuil sur substrat de verre

La première étape est de déterminer la valeur de la puissance et du temps d'exposition du laser pour avoir le plus petit point possible. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs expositions sur un même échantillon avec différentes puissances et différents temps d'exposition. Le schéma 2.18 représente les différentes scénarios d'écriture qu'il est possible d'avoir lors de l'utilisation du système « Photonic Professional GT ». Si le faisceau se situe à l'interface dite basse, une faible partie du voxel se retrouvera dans la résine, et des petites structures de polymère pourront être créées sur le substrat. Dans le cas où le voxel se situe à l'interface verre/résine, la moitié d'un plot de polymère peut être créé et rester à la surface du verre lors du rinçage du surplus de résine. Sur cette image 2.18 (a), la zone polymérisée est sphérique due à la coupe en son centre du faisceau à l'interface verre/résine. Si le faisceau est placé à l'interface haute, tout le volume du voxel est alors polymérisé. Une faible partie est alors rattachée au verre. Lors du développement, le polymère de forme elliptique s'effondre et se couche sur le substrat. Dans le dernier cas, c'est-à-dire quand le faisceau du laser est haut dans la résine, tout le volume du voxel est polymérisé. Le polymère n'est donc pas accroché sur le substrat de verre, durant le développement de l'échantillon, celui-ci va être enlevé en même temps que la résine non exposée. Nous cherchons donc à nous placer dans la configuration où l'interface est entre le verre et la résine.

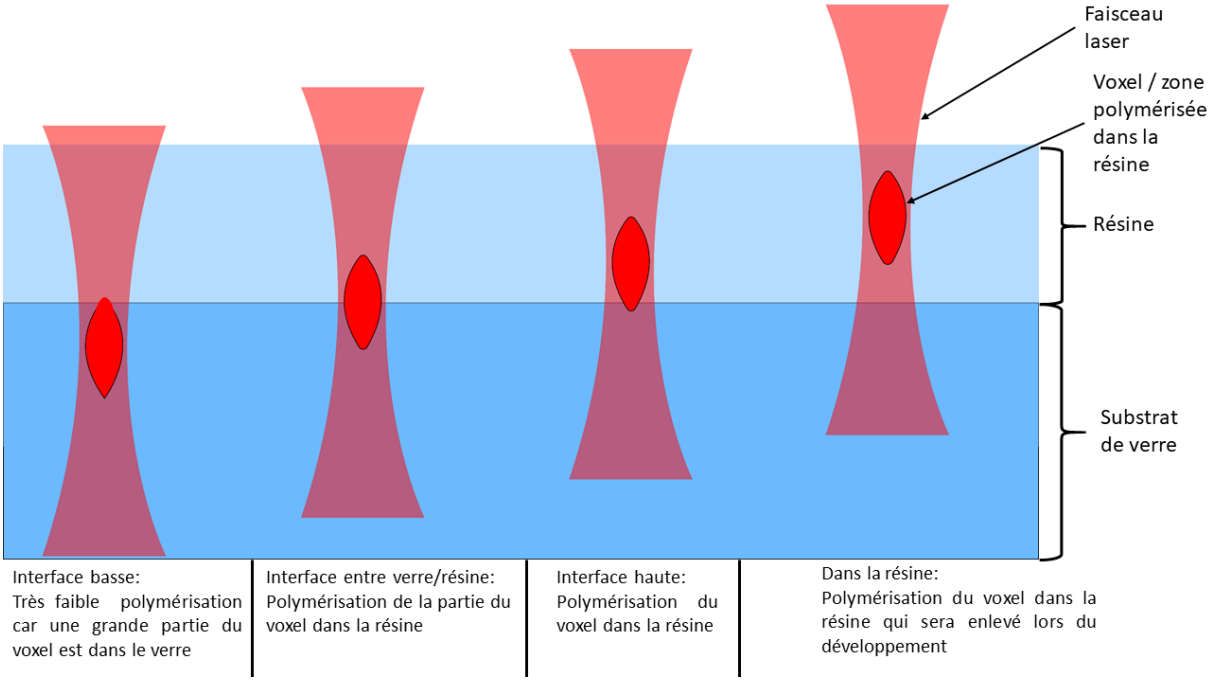


Figure 2.18 Schématisation des différentes configurations d'écriture de photopolymérisation avec le système « Photonic Professional GT ».

La Figure 2.19 montre des images MEB représentant des points polymérisés en se plaçant dans les différentes configurations d'écriture représentées par la Figure 2.18. Les cinq images ont été réalisées sur une même lame de verre, avec un temps d'exposition de 5 ms et une puissance de 10 mW. Une différence de diamètre et de hauteur est alors observée entre les images (a)-(b) et (c)-(d), cela s'explique par la position du faisceau laser impulsionnel femto-second au niveau de l'interface. Pour les images (a)-(b), l'écriture a été réalisée dans le cas d'une interface dite « basse », alors que pour les images (c)-(d) le faisceau était placé à l'interface verre/résine. Cette interface est automatiquement trouvée par le système « Photonic Professional GT ». Il est possible de réduire la taille du polymère juste en jouant sur la position de notre faisceau au sein des deux couches utilisées. Sur les images MEB (a) et (c), la zone polymérisée est bien sphérique alors que sur l'image (e) sa forme est elliptique. Cette dernière correspond à l'effondrement de la structure lors du développement de la résine : le faisceau laser est focalisé dans l'interface dite « haute » avec une grande partie du voxel située dans la résine et une partie très fine accrochée au substrat. Il est possible d'assimiler cette taille et forme à celle du voxel discuté dans la seconde partie de ce chapitre. Le petit diamètre de l'ellipse de l'image (e) a un diamètre de 250 nm, relativement proche du diamètre de celui de l'image (c) de 271 nm. Il est possible d'en déduire que le voxel était centré lors de la photopolymérisation du point (c). La forme que nous cherchons finalement à atteindre est celle représentée Figure 2.19 (c) et (d). Cette configuration est la plus stable et la plus reproductible, car le système utilise son mode « autofocus system » pour écrire directement à l'interface.

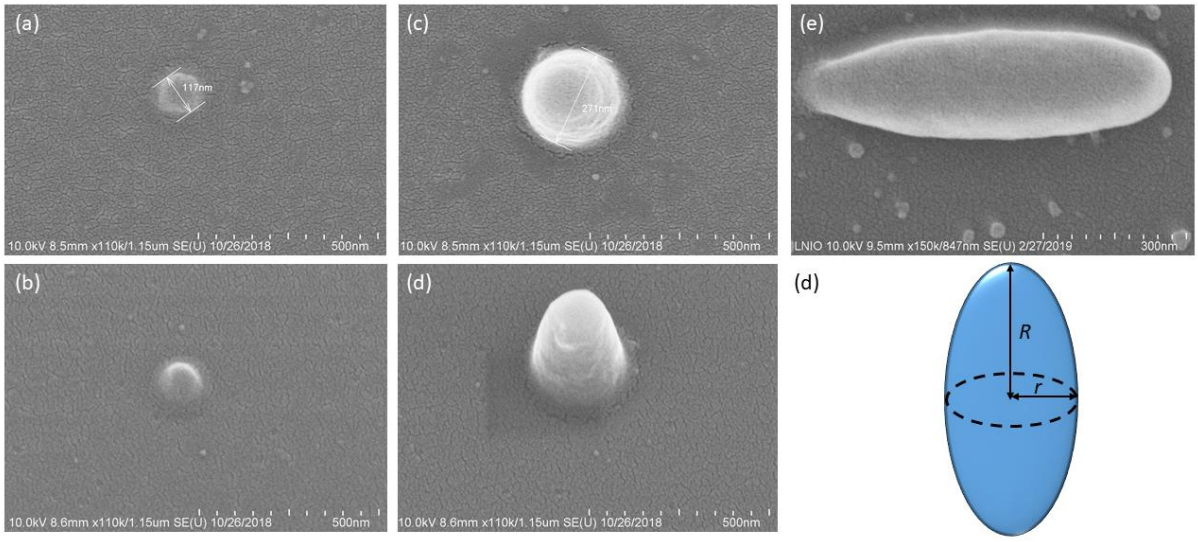


Figure 2.19 Images MEB (a) et (b) points photopolymérisés à l'interface dîtes « base » verre/résine avec un diamètre de 117 nm avec l'échantillon respectivement non incliné et incliné, (d) et (e) points photopolymérisés à l'interface verre/résine avec un diamètre de 271 nm avec l'échantillon respectivement non incliné et incliné, (e) point photopolymérisé au-delà de l'interface verre/résine de diamètre 760x250 nm, (d) Schéma d'un ellipsoïde.

Dans le processus de polymérisation à deux photons, la zone polymérisée peut être assimilée au volume du voxel en vue de sa forme sphérique à sa base. Il est donc possible d'exprimer le volume du voxel, soit deux fois le volume photopolymérisé si le laser est focalisé à l'interface verre/résine comme suit :

$$V = \frac{4}{3}\pi R r^2 \rightarrow V_{photopolymérisé} = \frac{2}{3}\pi R r^2 \qquad (2\text{-}40)$$

R : grand rayon du voxel ellipsoïde.
r : petit rayon du voxel ellipsoide.

Cette équation (2-40) sera utilisée par la suite pour calculer les volumes de polymère en fonction des images obtenues par l'AFM et le MEB. Pour observer le profil de la zone polymérisée, l'AFM Brucker a été utilisé, permettant de connaître la valeur de R. Pour connaître la valeur r, les informations données par l'AFM et le MEB sont récupérées et la valeur moyenne des deux est utilisée. Dans la Figure 2.20 (a)-(b), une image AFM d'un des points est montré, ainsi que différentes coupes de profil.

Les profils AFM montrent une symétrie de la zone polymérisée : pour ce point-là, le diamètre est de 560 nm et une hauteur maximale de 590 nm pour les deux coupes réalisées. De plus, une forme elliptique 3D ressort de ses deux profils et de l'image AFM réalisée. Cela confirme que nous pouvons assimiler le volume du point polymérisé à une ellipsoïde.

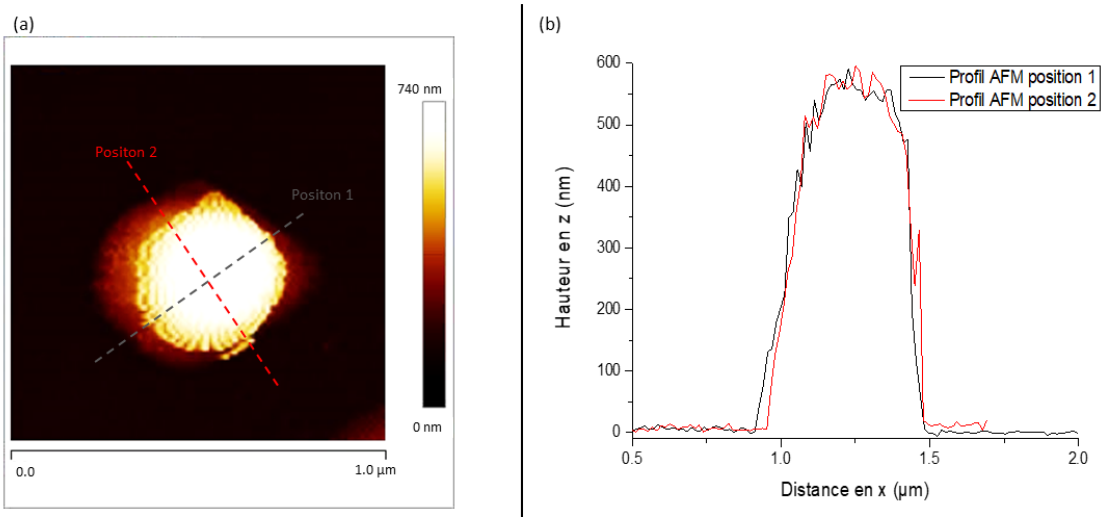


Figure 2.20 Etude AFM d'une zone polymérisée sur un substrat de verre avec les paramètre suivant : temps d'exposition 9 ms et puissance de 10 mW, (a) Image AFM 1x1 µm de la zone, (b) profils AFM pour différentes coupes illustrées dans l'image (a).

Le volume du polymère est égal à la moitié de la taille du voxel d'après l'expression 2-40. Il est alors possible de calculer le volume total du voxel dans le cas où le laser est focalisé à l'interface verre/résine durant la polymérisation. Une étude en fonction du temps d'exposition et de la puissance laser utilisée peut être réalisée, grâce aux caractérisations MEB et AFM réalisées sur une matrice de points de polymère comme représentée Figure 2.21 (a). Dans cette Figure, une matrice de points avec un échelle de temps d'exposition et de puissance a été réalisée. Nous avons choisi de mesurer le volume du voxel en fonction du temps d'exposition pour différentes puissances. La Figure 2.21 (b) illustre le rapport entre le temps d'exposition du laser et le volume du polymère pour différentes puissances d'exposition. Les valeurs du volume ont été calculées à partir de la formule de volume (2-40), d'après les images AFM et MEB obtenues. Pour chaque point, dix mesures ont été réalisées et une moyenne du volume a été calculée.

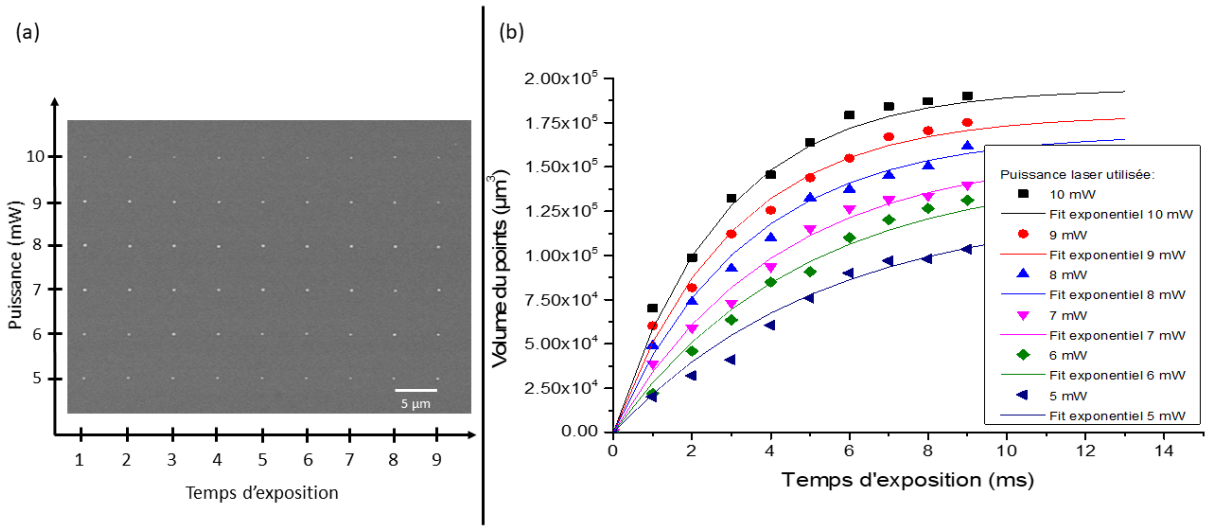


Figure 2.21 (a) Image MEB d'un réseau de points photopolymérisés pour différentes puissances et différents temps d'exposition, (b) volume des zones polymérisées en fonction du temps d'exposition du laser femtoseconde pour différentes puissances.

Le volume du voxel en fonction du temps d'exposition peut être décrit comme suit[97] :

$$V = a(1 - e^{-\frac{t_{exp}}{\tau}}) \tag{2-41}$$

t_{exp} : temps d'exposition du laser dans la résine.
a et τ : paramètres de la modélisation des polymères obtenus.

En augmentant la puissance du laser pour photopolymériser la solution, la valeur de $1/\tau$ (déduit des modélisations exponentielles) augmente aussi ; cela signifie que pour des puissances plus importantes la vitesse de polymérisation est plus rapide. La saturation est alors atteinte plus rapidement dans le cas où le laser impulsionnel femto-seconde est utilisé à puissance élevée. Pour mieux comprendre cette tendance, nous avons étudié la valeur de la vitesse de polymérisation R_p. Le taux de conversion est donné dans ce cas par le produit de a et $1/\tau$, c'est-à-dire $R_p = \frac{a}{\tau}$. D'après les paramètres de la modélisation, une courbe de R_p en fonction de la puissance du laser P_o incidente en échelle logarithmique peut être décrite.

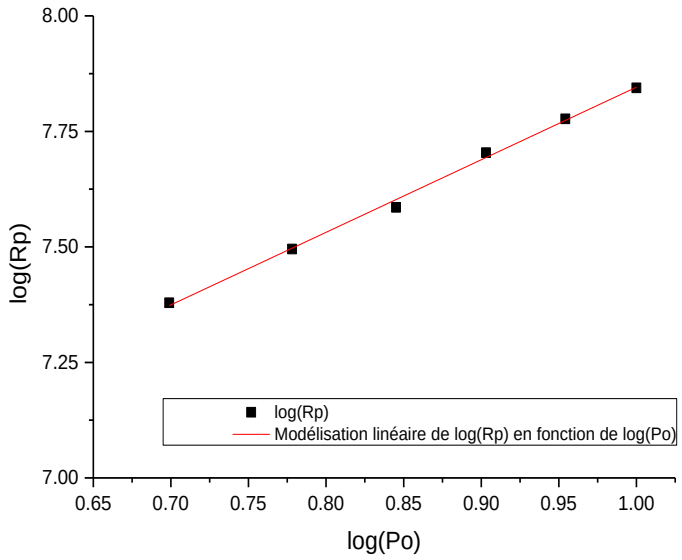


Figure 2.22 $log\ R_p$ en fonction de $logP_o$ dans le cas d'une polymérisation à absorption de deux photons.

Sur la courbe de la Figure 2.22, la vitesse de polymérisation augmente lorsque la valeur de la puissance laser augmente, cela confirme donc les premières observations réalisées sur la Figure 2.21 (b). La courbe modélisée peut s'écrire suivant l'équation ci-dessous :

$$log\ R_p = 1.5 logP_o + 3.2 \tag{2-42}$$

La valeur de la pente est égale à N/α d'après les équations (2-28) et (2-29), dans le cas de la polymérisation à deux photons la valeur de N est 2. La valeur de α est de 1.333, cela indique que des terminaisons mono et bimoléculaire peuvent intéragir simultanément.

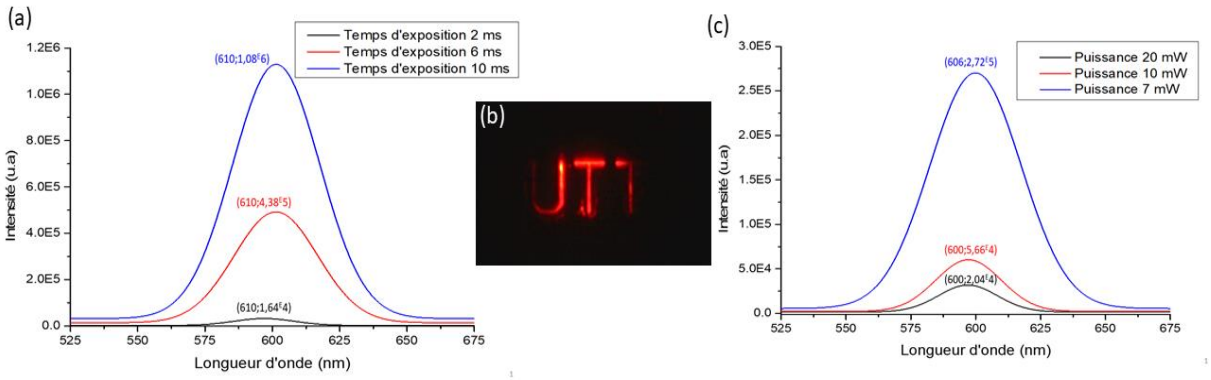


Figure 2.23 Emission des boîtes quantiques R1 (a) pour différent temps d'exposition lors de la polymérisation à deux photons pour une puissance de 10 mW, (b) Image de la photoluminescence des boîtes quantiques rouge, (c) pour différente puissance avec un temps d'exposition de 5 ms.

La Figure 2.23 représente une étude de l'intensité lumineuse des points réalisés par photopolymérisation suivant trois temps d'expositions différents (a) et trois puissances différentes (b). Les spectres obtenus sont une moyenne d'intensité de trois points ayant été exposés pour un temps donné pour la partie (a) et suivant trois points ayant été exposés avec la même puissance (b). Plus le temps d'exposition est important plus l'émission des boîtes quantiques est importante, cela met donc en évidence que nous avons une corrélation entre le temps d'exposition du laser impulsionnel femto-seconde et la taille des points. Il en va de même pour la puissance du laser : plus elle est élevée plus la taille des points est importante et donc l'émission est elle aussi plus forte. On suppose en effet que la densité volumique de boîtes quantiques dans le volume polymérisé est constante, ainsi le nombre d'émetteurs augmente avec la taille du point polymère. Il a été possible d'en déduire une courbe de l'intensité lumineuse des boîtes quantiques en fonction du volume de polymère (Figure 2.24).

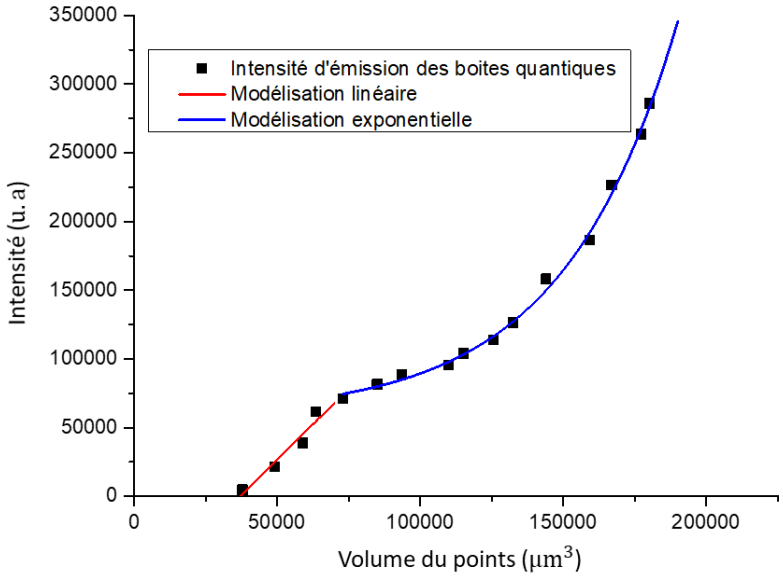


Figure 2.24 Etude de la photoluminescence des boîtes quantiques contenu dans la zone polymérisé en fonction du volume de cette zone.

Ainsi, dans des volumes plus importants, la quantité de boîtes quantiques est plus importante correspondant à une photoluminescence plus élevée. Sur le graphique Figure 2.24, l'intensité lumineuse augmente de manière linéaire dans un premier temps (courbe rouge), puis ensuite de façon exponentielle (courbe bleue) en fonction du volume du point. Nous nous attendions à avoir seulement

une modélisation linéaire. En effet, nous pensions à priori qu'il y aurait à chaque fois le même nombre de boîtes quantiques pour un même volume (densité volumique constante), et nous nous attendions donc à une croissance linéaire de l'intensité (qui peut être reliée au nombre de boîtes quantiques) en fonction du volume du polymère. La tendance exponentielle visible Figure 2.24 indique alors que la répartition des boîtes quantiques dans un volume de polymère donné n'est pas facilement prévisible. Ainsi, la quantité de boîtes quantiques doit fluctuer en fonction du volume et finalement pour de gros volumes, la densité de boîtes quantiques à tendance à augmenter. La concentration des boîtes quantiques dans la solution est identique comme l'échantillon a été réalisé sur le même échantillon.

Plusieurs échantillons ont été réalisés sur des lames de verre dans le but de déterminer la puissance et le temps d'exposition seuil pour pouvoir réaliser les points les plus petits possibles. Avec nos deux solutions, nous avons obtenu des puissances et des temps d'exposition différents. Dans le cas des boîtes quantiques G1, le temps d'exposition de 1 ms pour une puissance de 5 mW permet d'avoir une structure de diamètre 210 nm comme représenté sur la Figure 25 (a). Dans la Figure 25 (b), le cas des boîtes quantiques R1 est représenté : afin d'avoir une structure du même ordre de grandeur que pour les G1, le temps d'exposition et la puissance doivent être respectivement de 1 ms et 7 mW. Le plus faible diamètre obtenu pour ces paramètres du laser est de 215 nm.

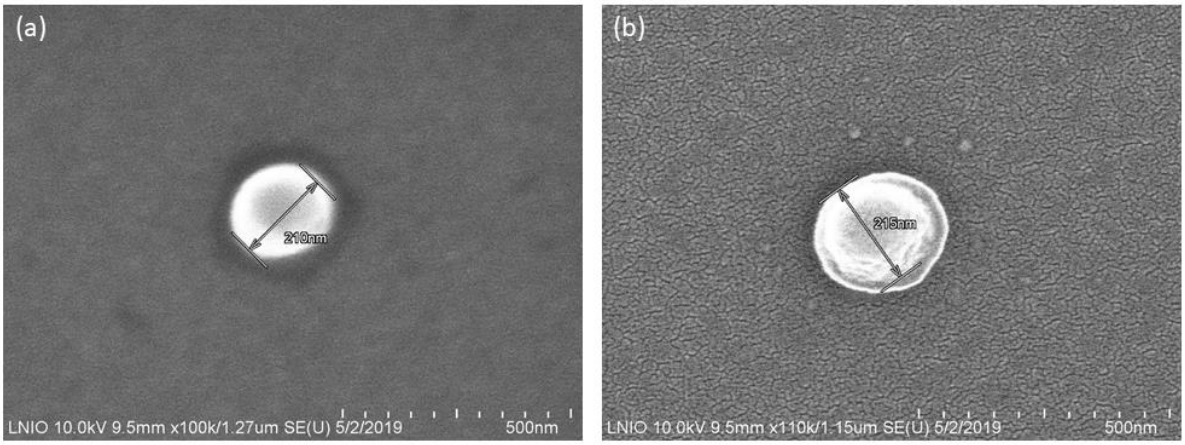


Figure 2.25 Images MEB (a) point polymérisé de la solution contenant les boîtes quantiques G1 pour des paramètres du laser suivants : puissance de 5 mW et temps d'exposition de 1ms, (b) point polymérisé de la solution contenant les boîtes quantiques R1 pour des paramètres du laser suivants, puissance de 7 mW et un temps d'exposition de 1ms.

Dans cette partie, la réalisation des premiers tests des solutions contenant des boîtes quantiques a montré que le temps d'exposition et la puissance laser utilisés influent sur la taille des points réalisés par polymérisation à deux photons. Une étude du temps d'exposition et de la puissance laser a été effectuée dans le but d'avoir la plus petite zone de polymère possible pour ensuite tester ces valeurs sur des nanofils d'argent.

Après avoir trouvé ses valeurs de puissance et de temps d'exposition seuil afin d'obtenir les plus petites structures possibles, il faut maintenant étudier ce cas sur les nanofils d'argent. Le but de la partie suivante est de placer stratégiquement nos boîtes quantiques sur les nanofils.

d. Etude du seuil sur nanofil d'argent.

Dans cette partie, une étude de la photopolymérisation a été réalisée cette fois-ci sur les nanofils d'argent dont les caractéristiques ont été discutées en détails dans le premier chapitre. Les nanofils d'argent ont été déposés avec la même procédure que décrite dans le chapitre un. Pour cette partie, la configuration d'écriture des structures est identique à la configuration décrite dans le paragraphe

3.c. Pour le développement, nous avons utilisé la même procédure que celle utilisée pour le substrat de verre. Une étude MEB a été réalisée au préalable pour vérifier que cette procédure n'endommage pas nos nanofils d'argent : un échantillon avec nanofils sans polymère a été placé pendant 10 min dans l'acétone, ensuite 10 min dans l'acide HCl^- et pour finir 10 min dans l'isopropanol. Les nanofils de cet échantillon sont restés intacts comme le montre l'image MEB et le profil AFM[95] de la Figure 2.26.

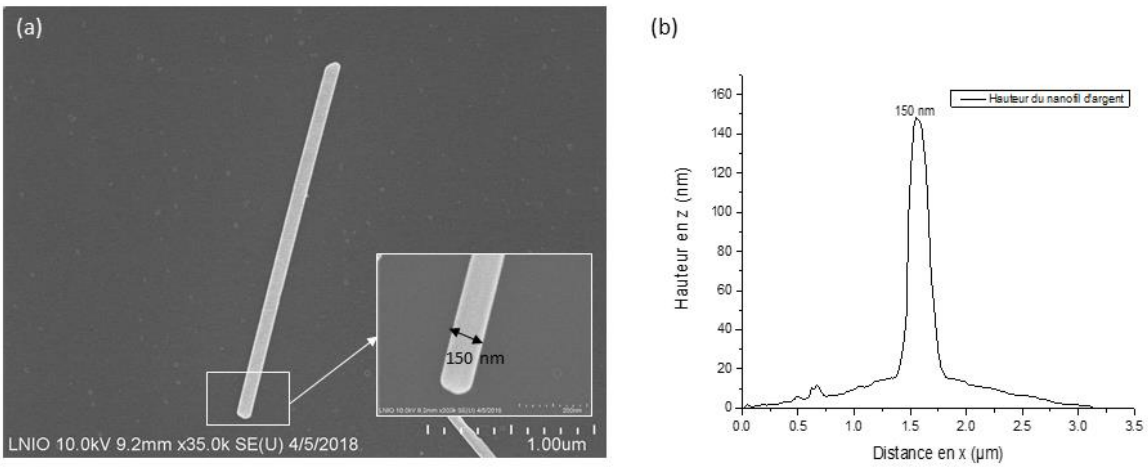


Figure 2.26 (a) Image MEB et (b) Profil AFM en mode « ScanAsyst » (Scan rate : 0.905 Hz, sample-line : 256, data type : height sensor, amplitude setpoint : 251.51 mV, drive amplitude : 1105.96 mV) d'un nanofil d'Argent de diamètre 150 nm sur un substrat de silicium après le processus de développement.

Des nanofils d'argent ont été déposés sur le même substrat utilisé précédemment, en particulier des lamelles de verre d'épaisseur 170 µm et de dimension 22x22 mm^2. Plusieurs paramètres différents ont été testés dans le but d'obtenir le plus petit point possible autour de nos nanofils. Dans un premier temps, la photopolymérisation a été réalisée sur des nanofils de 50 µm de long pour faciliter leur observation avec le microscope optique, le MEB et l'AFM. Des échantillons ont été réalisés avec plusieurs temps d'exposition et puissance, dans l'optique de trouver le meilleur rapport pour photopolymériser des boîtes quantiques autour du nanofils. Deux études ont été menées, une première pour trouver une relation entre le temps d'exposition à la taille de la zone polymérisée, une seconde pour étudier la relation entre la taille des points et la photoluminescence des boîtes quantiques sur nanofils d'argent.

Ici, nous allons nous focaliser sur la solution de photopolymérisation contenant des boîtes quantiques vertes. Des tests similaires ont été réalisés pour la solution contenant les boîtes quantiques rouges. Dans leur cas, nous traiterons seulement le résultat final obtenu. Une étude statistique sur plusieurs nanofils d'argent a été réalisée.

Dans un premier temps, nous avons réalisé des écritures sur les nanofils avec une puissance assez élevée (10 mW), pour voir le comportement de la résine lorsque que le laser est focalisé sur les nanofils. Lors de l'écriture du polymère, des points noirs volumineux sont apparus sur la caméra du « Photonic Professional GT » : les Figures 2.27 (a) et (b) sont des images optiques réalisées directement après l'écriture par la caméra du système. Ces points noirs sont interprétés comme le résultat de réactions de « brûlure » du polymère, lorsque que le laser est focalisé sur les nanofils. D'autres puissances du laser ont été utilisées pour voir l'influence de cette dernière sur les réactions de « brûlure ». En effet, sur la Figure 2.27 (b), certaines lignes de polymère que nous utilisons comme marqueur sur notre échantillon pour repérer nos nanofils contenant du polymère, sont propres, alors que dès que le laser arrive sur un nanofil des « brûlures » apparaissent. Dans l'étude qui suit, nous avons voulu éviter au mieux ce phénomène de « brûlure » avec des structures polymère en forme de lignes plutôt que de points.

Pour la suite, la puissance du laser est fixée à 5mW.

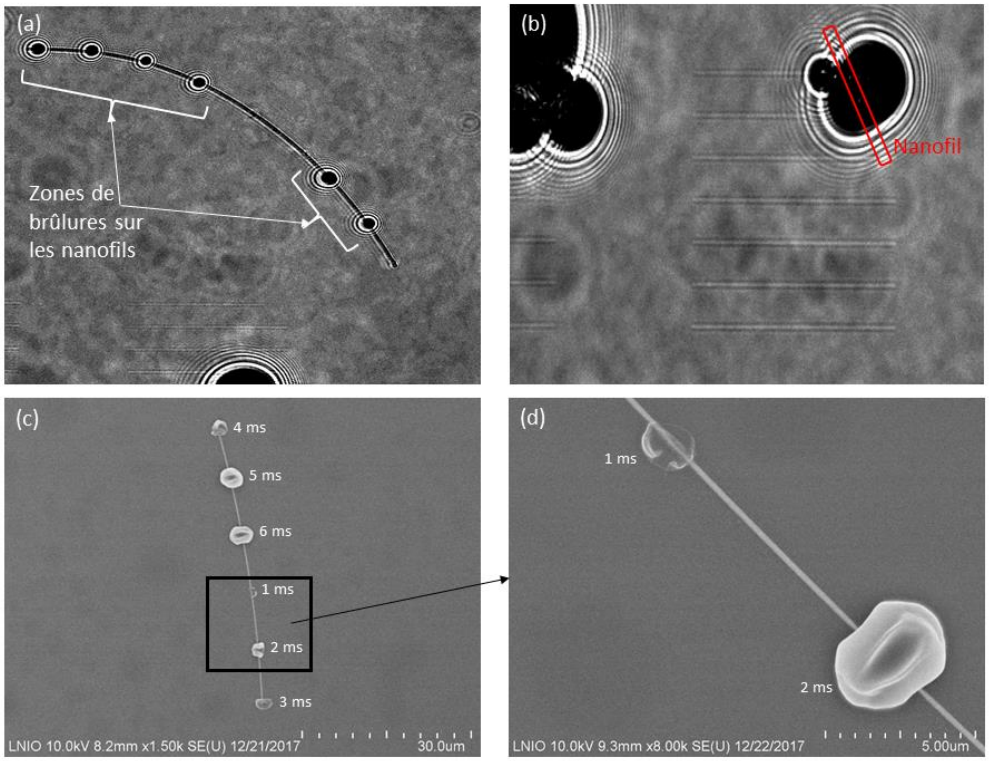


Figure 2.27 (a) et (b) Images optiques fournis par la caméra du système après photopolymérisation à une puissance variant de 10 à 5 mW, (b) les lignes illuster représente des marqueurs réalisé à une puissance de 15mW, (c) Iimage MEB de points polymérisés sur nanofils d'argent par l'absorption à deux photons pour une puissance de 5 mW et différents temps d'exposition, (d) zoom de l'image MEB (c) sur les zones photopolymérisées pour des temps de 1 ms et 2 ms.

Les Figure 2.27 (c) et (d) représentent deux images MEB de zones photopolymérisées autour d'un nanofil pour différents temps d'exposition du laser impulsionnel femto-seconde du système « Photonic Professional GT » de chez Nanoscribe. Sur ces deux images, des creux dans la zone photopolymérisée sont visibles, nous pouvons supposer que durant le processus de photopolymérisation une partie du faisceau laser éclairant le métal est absorbée instantanément par ce dernier. Cette zone concernée aurait alors une très faible couche de polymère autour du nanofil. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons fait une étude AFM illustrée Figure 2.28 (a) sur une zone polymérisée sur notre nanofil d'argent.

Sur l'image AFM de la Figure 2.28 (a), le point polymérisé n'est pas ellipsoïdal, la hauteur est beaucoup plus importante sur les bords qu'en son centre. Pour mieux étudier ce phénomène, des coupes le long du nanofil et perpendiculairement au nanofil ont été réalisées. Sur le profil transversal (le long du nanofil) de la Figure 2.28 (b), trois bosses sont observables ainsi que la hauteur du nanofil (150 nm). La hauteur du nanofil n'a pas changé après la photopolymérisation, elle est toujours de 150 nm comme sur la Figure 2.26 (b), laissant supposer que le nanofil n'est pas endommagé par l'étape de polymérisation. Les deux pics les plus élevés (1.2 µm- 1.36 µm) sont l'extrémité de la zone polymérisée. Le pic central de hauteur 563 nm peut être assimilé au centre de la tâche du laser lors de la photopolymérisation, car il est beaucoup plus énergique que sur les bords en vue du profil gaussien du laser. Au milieu de la zone polymérisée, une moyenne de 210 nm de hauteur est observée, une fine couche de 60 nm de polymère a dû se former autour de notre nanofil. La répartition du polymère n'est donc pas homogène comme attendu. Des profils ont été réalisés perpendiculairement au nanofil d'argent et sont illustrés en Figure 2.28 (c). Ces profils décrivent du polymère essentiellement en contact avec le verre. Les courbes noir et rose représentent un profil quasi elliptique de la zone

polymérisée, comme s'il n'y avait pas eu cet effet de chute du polymère au milieu de la zone polymérisée. Nous aurons obtenu ce type de profil partout autour du nanofil comme dans le cas du verre. Les courbes bleu et rouge sont composées de trois bosses comme dans le profil le long du nanofil. Un point polymérisé au centre de cette zone est observable. Sur la courbe bleue, le minimum de hauteur est de 145 nm. Nous avons vérifié que cette hauteur était bien en dehors du nanofil d'argent. En effet, la distance entre les deux « creux » est de 894 nm ce qui est supérieur au diamètre de notre nanofil 150 nm. Le processus de photopolymérisation n'a donc pas modifié la structure du nanofil. Cette Figure 2.29 illustre donc une mauvaise répartition du polymère autour du nanofil, notamment due aux « brûlures » de ce dernier lors de l'approche du nanofil d'argent.

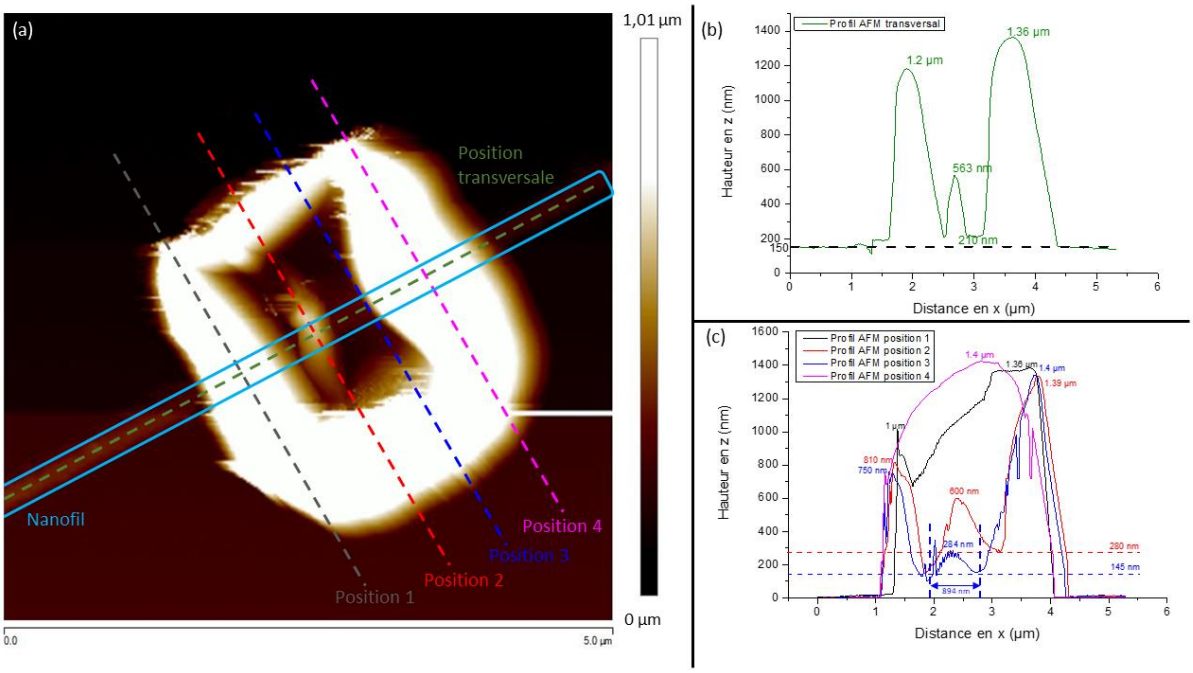


Figure 2.28 Etude AFM en mode ScanAsyst (Scan rate : 0.905 Hz, sample-line : 256, data type : height sensor, amplitude setpoint : 251.51 mV, drive amplitude : 1105.96 mV) pour une zone polymérisée sur un nanofil d'argent avec les paramètres suivants : temps d'exposition de 5 ms et puissance de 5 mW, (a) Image AFM 5x5 µm² de la zone, (b) et (c) profisl AFM pour différentes coupes illustrées dans l'image (a).

Dans le but de voir l'influence de ces brûlures sur le nanofil, deux études ont été réalisées pour un même échantillon. La première fut de mesurer le volume du point polymérisé en fonction de la puissance et du temps d'exposition du laser. La seconde étude est d'étudier le lien entre le volume du point polymérisé et l'intensité lumineuse des boîtes quantiques résultant.

La Figure 2.29 (a) démontre que lorsque le temps d'exposition augmente, le volume du point augmente aussi de manière exponentielle (cf. eq. 2-43) jusqu'à stagner à le volume maximum. En effet, il a été possible de modéliser ces points par une courbe ayant l'expression suivante :

$$V_{nf} = A\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) \tag{2-43}$$

Le volume des zones polymérisées est représenté par V_{nf} avec t le temps d'exposition du laser, les constantes A et τ_1 correspondent aux paramètres de la modélisation. Les valeurs de A sont respectivement 1.872×10^5µm³ et 1.51×10^5 µm³ pour 5 et 4 mW de puissance du laser d'exposition, elle représente le volume maximum obtenue. Plus la puissance du laser est faible plus le volume de polymérisation diminue, cela est cohérent avec ce qui a été obtenu dans la partie précédente. Lors de l'étude sur verre, la valeur de τ dans l'expression du volume de la zone polymérisé

augmente lorsque la puissance du laser diminue, le même phénomène a été observé sur les nanofils ($\tau_1(5\ mW) = 1.08 < 3.71 = \tau_1(4\ mW)$).

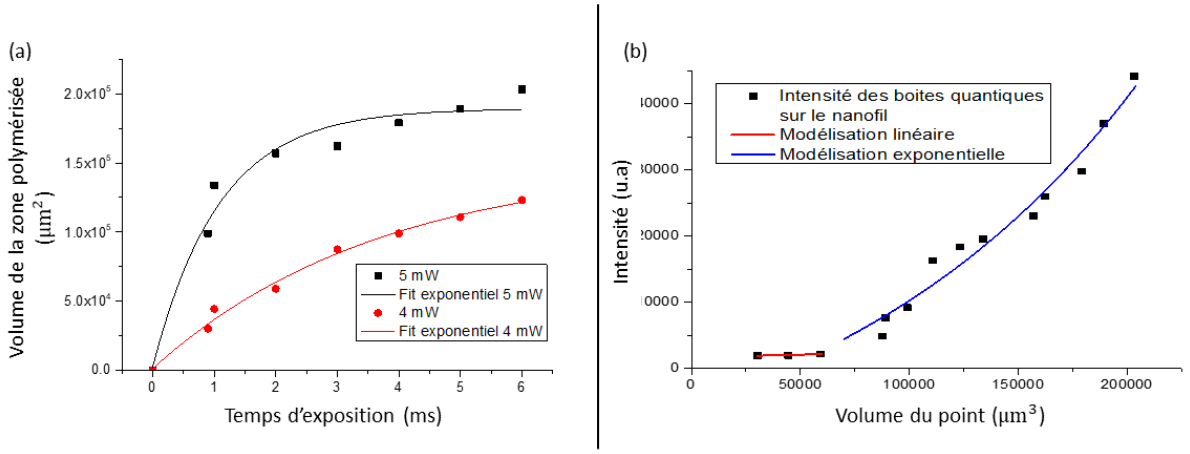


Figure 2.29 (a) Etude du volume de la zone photopolymérisée en fonction du temps d'exposition utilisée pour deux puissances différentes 5 mW (courbe noire) et 4 mW (courbe rouge), (b) Etude de la photoluminescence des points polymérisés en fonction du volume du polymére.

La deuxième partie de l'étude consiste à analyser le rapport entre le volume photopolymérisé et l'intensité lumineuse des boîtes quantiques. Plusieurs intensités pour différents volumes ont été mesurées et sont reportées sur la courbe de la Figure 2.29 (b). Elle a été réalisée en prenant l'intensité lumineuse des boîtes quantiques ayant des volumes photopolymérisés différents. Sur ce graphique, l'intensité lumineuse augmente linéairement (courbe rouge) dans un premier, puis de manière exponentielle (courbe bleue) en fonction du volume du polymère. Comme pour la polymérisation sur verre, nous ne pouvons contrôler la répartition des boîtes quantiques au sein d'un même volume. De plus, l'émission des boîtes quantiques sur les nanofils est moins importante que dans le cas du verre (Figure 2.25), pour un même volume de polymère. Nous pensons qu'une telle différence d'intensité peut s'expliquer par le faite qu'une partie de leurs émissions doit être couplée avec les plasmons de surface du nanofil. Nous pensons que ce phénomène de « brûlure » de notre polymère est dû à un couplage des plasmons de surface avec le laser impulsionnel femto-seconde. En effet, la longueur d'onde du laser étant à 780 nm, il est possible d'avoir un couplage. L'absorption à deux photons étant plus énergétique peu permettre un couplage en champs lointain, ce qui n'est pas possible pour un laser continue lorsque le faisceau est placé au milieu du fil. Un effet thermique peut être engendré aussi par le faite d'avoir une forte concentration d'énergie sur une petite surface du nanofil d'argent.

Suite aux résultats obtenus sur nos nanofils, nous avons décidé de réaliser une ligne de polymère perpendiculaire aux nanofils d'argent avec le système « Photonic Professional GT ». En effet, pendant le balayage, le laser ne reste que pendant un temps très court au-dessus du nanofil, réduisant le risque d'induire le phénomène de « brûlure » qui a été observé lorsque le laser est maintenu sur un même point (Figure 2.27). La vitesse de balayage à laquelle sont réalisées les lignes de polymère est reliée à la notion de temps d'exposition. En effet, cette grandeur peut être définit comme suit :

$$v_{balayage} = \frac{d}{t} \tag{2-44}$$

d : distance totale de la ligne réalisé, dans notre cas fixé à 10 µm.
t : temps d'exposition point par point de la ligne.

L'image MEB de la Figure 2.30 (a) illustre le nanofil d'argent sur lequel a été polymérisée une ligne de 10 µm de longueur. Sur cette image, la ligne de polymère est intacte et homogène, il n'y a pas de

différence de profondeur au niveau du nanofil. Des images AFM ont été réalisées dans le but d'analyser la forme de la ligne pour savoir si un déplacement du polymère a eu lieu au niveau de l'intersection avec le nanofil. L'image AFM de la Figure 2.30 (b) montre un nanofil d'argent et une ligne de polymère de hauteur constante sur toute sa longueur. Deux profils perpendiculaires à la ligne de polymère, Figure 2.30 (c), ont été extraits de l'image AFM. Le premier (en violet) est éloigné de quelques microns du nanofil. Le second (en vert) est sur la nanofil. Nous pouvons constater que la géométrie et la hauteur de la ligne sont identiques sur les deux profils. La Figure 2.30 (d) représente le profil le long de la ligne de polymère, la hauteur moyenne obtenue pour celle-ci est de 1.3 ± 0.2 µm. Au sommet de la ligne, de petites oscillations sont visibles, nous pensons que cela vient du fait que la pointe de l'AFM doit s'enfoncer dans le polymère. Dans les chapitres qui vont suivre, les paramètres du laser sont les suivant pour la solution contenant les boîtes quantiques G1 : une puissance de 4 mW et une vitesse de balayage de 200 µm/s.

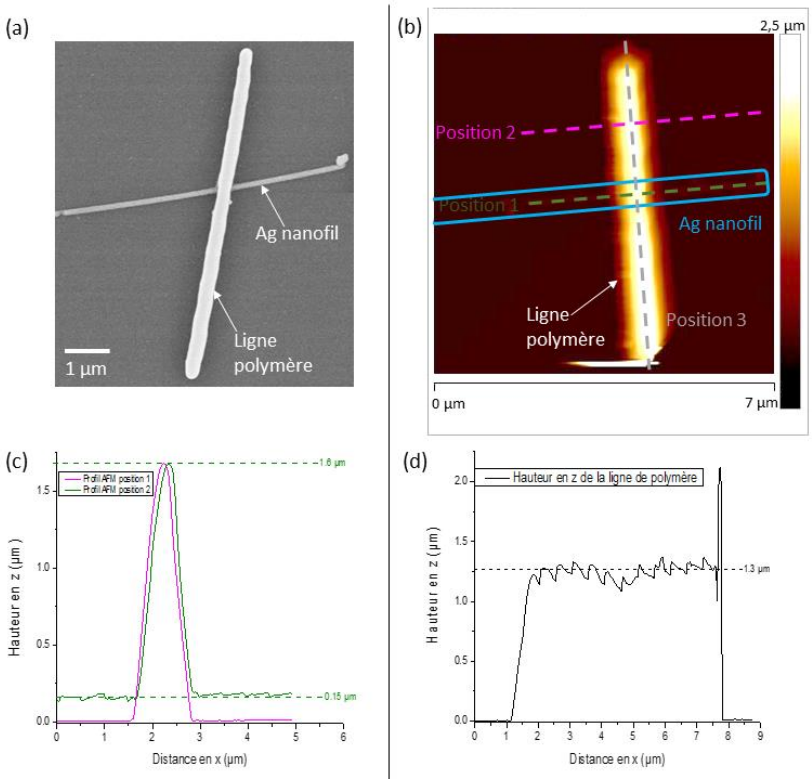


Figure 2.30 Analyse de lignes polymère realisées avec une puissance laser de 4 mW et une vitesse de balayage de 200 µm/s (a) Image MEB d'un nanofil d'argent croisé d'une ligne de polymère de 350 nm de large et (b)-(d) étude AFM en mode ScanAsyst (Scan rate : 0.501 Hz, sample-line : 256, data type : height sensor, amplitude setpoint : 250.55 mV, drive amplitude : 217.90 mV) d'une ligne polymérisée sur un nanofil, (b) Image AFM 7x7 µm^2 avec ligne de polymère de dimension 6.9x1.2x1.6 µm^3 , (c) et (d) profil AFM pour différentes sections illustrées dans l'image (b).

Pour la solution des boîtes quantiques rouges, plusieurs lignes de polymère ont été réalisées sur des nanofils d'argent. La plus petite ligne réalisée avec cette solution est représentée par le biais d'une image MEB sur la Figure 2.31. La ligne de polymère de cette image a été réalisée avec une puissance laser impulsionnel femto-seconde de 6 mW et une vitesse de balayage de 150 µm/s. Sur cette image MEB, la ligne de polymère n'est pas endommagée au niveau de l'intersection avec le nanofil, par contre un rétrécissement de la ligne est visible. Nous pensons que ce rétrécissement peut s'expliquer d'après le couplage entre le laser impulsionnel à 780 nm et les plasmons de surface sur le nanofil par le biais de l'absorption de deux photons. Le diamètre obtenu pour la ligne de polymère contenant les boîtes quantiques rouge R1 est de 250 nm en dehors du nanofil et de 230 nm à l'intersection. Nous avons

dans la suite utilisée les paramètres suivant pour la résine polymérisable contenant les boîtes quantiques R1, 6 mW pour la puissance du laser et une vitesse de balayage de 150 µm/s.

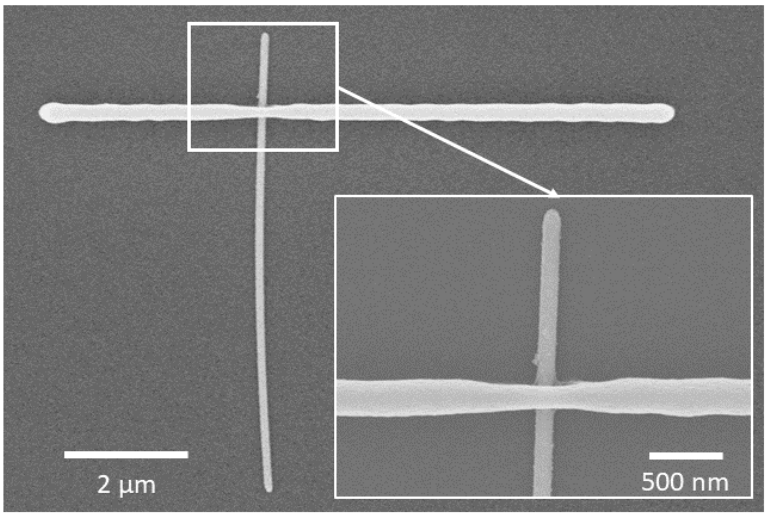


Figure 2.31 Image MEB d'un nanofil d'argent croisé d'une ligne de polymère de 250 nm de large contenant les boîtes quantiques R1. La ligne de polymère a été réalisée avec une puissance laser de 6 mW et une vitesse de balayage de 150 µm/s, zoom au niveau de l'intersection du nanofils et de la ligne de polymère.

Au vu de ces résultats, nous avons préféré privilégier la réalisation de lignes de polymères contenant des boîtes quantiques rouges et vertes. Par ailleurs, l'expérience acquise nous a incité à mettre en œuvre les caractérisations optiques immédiatement après la fabrication des lignes sur nanofils afin de préserver l'échantillon avant les observations MEB et AFM. Enfin, une caractérisation MEB a été préférée à l'AFM pour des questions de temps et de facilité d'utilisation.

Conclusion :

Ce chapitre a permis de présenter en détails notre approche de polymérisation par absorption de 2 photons afin d'intégrer localement des objets polymères contenant des boîtes quantiques, sur substrat de verre et à proximité de nanofils d'argent. Cette partie nous a permis de revenir sur les bases théoriques concernant les propriétés des nanocristaux semi-conducteurs ou boîtes quantiques et concernant le principe de la polymérisation par absorption de deux photons. La réalisation des formulations pour la polymérisation a été réalisée dans le cadre de l'absorption à deux photons. Une première étude sur verre a été effectuée dans le but de comprendre l'influence du temps d'exposition et de la puissance laser sur la zone polymérisée. Cette étude a mis en évidence le lien entre la zone polymérisée et le voxel. L'expression reliant le volume du voxel en fonction du temps d'exposition du laser permet le calcul de la vitesse de polymérisation (ou taux de conversion). Une courbe de cette vitesse de polymérisation en fonction de la puissance d'exposition du laser, nous a permis de comprendre que des terminaisons mono et bimoléculaire peuvent intéragir simultanément. Des premiers points de polymère ont été réalisés sur des nanofils, afin d'avoir des premières informations sur le processus de polymérisation en présence de nanofils. Les premiers résultats ne furent pas concluants, car ils ont révélé que durant la photopolymérisation, la structure de polymère s'effondrait et présentait une répartition inhomogène, rendant impossible la déduction du volume du voxel. La courbe du volume en fonction du temps d'exposition pour différentes puissances d'exposition a mis en évidence la même expression reliant la taille du voxel au temps d'exposition. Il a quand même été possible de réaliser une étude de l'émission des boîtes quantiques en fonction du volume de la zone polymérisée. Le taux d'accroissement de cette courbe est plus petit que celui trouvé pour la polymérisation sur verre, ce qui est en accord avec les géométries observées par AFM et MEB. Ces premières observations nous ont incités à réaliser des lignes de polymère coupant le nanofil d'argent. La première observation a révélé une absence de « brûlure » du polymère au cours du processus : ligne de polymère obtenue sur le nanofil est homogène et régulière.

Dans la suite du manuscrit, fort de l'expérience acquise, nous nous sommes focalisés sur la réalisation de lignes de polymère croisant le nanofil d'argent pour des questions de répétitivité et de facilité d'exécution. De plus, comme nous le verrons la ligne permet de disposer d'une zone de « référence » éloignée des nanofils permettant de démontrer, par comparaison, le couplage entre les boîtes quantiques et les plasmons de surface portés par les nanofils d'argent. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

Références :

1. Kirchain, R. & Kimerling, L. A roadmap for nanophotonics. *Nature Photon* **1**, 303–305 (2007).
2. Barnes, W. L., Dereux, A. & Ebbesen, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature* **424**, 824–830 (2003).
3. Takahara, J., Yamagishi, S., Taki, H., Morimoto, A. & Kobayashi, T. Guiding of a one-dimensional optical beam with nanometer diameter. *Optics Letters, OL* **22**, 475–477 (1997).
4. Novotny, L. & Hafner, C. Light propagation in a cylindrical waveguide with a complex, metallic, dielectric function. *Physical Review E* **50**, 4094–4106 (1994).
5. Takahara, J. & Kobayashi, T. Nano-optical waveguides breaking through diffraction limit of light. in *Optomechatronic Micro/Nano Components, Devices, and Systems* vol. 5604 158–172 (International Society for Optics and Photonics, 2004).
6. Pile, D. F. P. & Gramotnev, D. K. Channel plasmon–polariton in a triangular groove on a metal surface. *Optics Letters* **29**, 1069 (2004).
7. Maier, S. A. *et al.* Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides. *Nature Mater* **2**, 229–232 (2003).
8. Lamprecht, B. *et al.* Surface plasmon propagation in microscale metal stripes. *Applied Physics Letters* **79**, 51–53 (2001).
9. Slistan-Grijalva, A. *et al.* Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **27**, 104–112 (2005).
10. Ditlbacher, H. *et al.* Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators. *Physical Review Letters* **95**, (2005).
11. Pfeiffer, M. *et al.* Enhancing the Optical Excitation Efficiency of a Single Self-Assembled Quantum Dot with a Plasmonic Nanoantenna. *Nano Letters* **10**, 4555–4558 (2010).
12. Bellessa, J., Bonnand, C., Plenet, J. C. & Mugnier, J. Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor. *Physical Review Letters* **93**, (2004).
13. Neal, T. D., Okamoto, K. & Scherer, A. Surface plasmon enhanced emission from dye doped polymer layers. *Optics Express* **13**, 5522 (2005).
14. Benner, R. E., Dornhaus, R. & Chang, R. K. Angular emission profiles of dye molecules excited by surface plasmon waves at a metal surface. *Optics Communications* **30**, 145–149 (1979).
15. Jiang, Y. *et al.* Surface Plasmon Enhanced Fluorescence of Dye Molecules on Metal Grating Films. *J. Phys. Chem. C* **115**, 12636–12642 (2011).
16. Akimov, A. V. *et al.* Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature* **450**, 402–406 (2007).
17. Lamri, G. *et al.* Photochromic control of a plasmon–quantum dots coupled system. *Nanoscale* **11**, 258–265 (2019).
18. Song, J.-H., Atay, T., Shi, S., Urabe, H. & Nurmikko, A. V. Large Enhancement of Fluorescence Efficiency from CdSe/ZnS Quantum Dots Induced by Resonant Coupling to Spatially Controlled Surface Plasmons. *Nano Letters* **5**, 1557–1561 (2005).
19. Kolchin, P. *et al.* High Purcell Factor Due To Coupling of a Single Emitter to a Dielectric Slot Waveguide. *Nano Letters* **15**, 464–468 (2015).
20. Komarala, V. K. *et al.* Surface plasmon enhanced Förster resonance energy transfer between the CdTe quantum dots. *Applied Physics Letters* **93**, 123102 (2008).
21. Lunz, M. *et al.* Surface Plasmon Enhanced Energy Transfer between Donor and Acceptor CdTe Nanocrystal Quantum Dot Monolayers. *Nano Letters* **11**, 3341–3345 (2011).
22. Oh, E. *et al.* Inhibition Assay of Biomolecules based on Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) between Quantum Dots and Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3270–3271 (2005).
23. Schreiber, R. *et al.* Hierarchical assembly of metal nanoparticles, quantum dots and organic dyes using DNA origami scaffolds. *Nature Nanotechnology* **9**, 74–78 (2014).

24. Kochuveedu, S. T. *et al.* Revolutionizing the FRET-Based Light Emission in Core-Shell Nanostructures via Comprehensive Activity of Surface Plasmons. *Scientific Reports* **4**, 4735 (2014).
25. Lee, Y. *et al.* Luminescence enhancement by surface plasmon assisted Förster resonance energy transfer in quantum dots and light emitting polymer hybrids with Au nanoparticles. *Synthetic Metals* **187**, 130–135 (2014).
26. Zhou, X. *et al.* Two-Color Single Hybrid Plasmonic Nanoemitters with Real Time Switchable Dominant Emission Wavelength. *Nano Letters* **15**, 7458–7466 (2015).
27. Peng, X. *et al.* Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **404**, 59–61 (2000).
28. Ithurria, S., Bousquet, G. & Dubertret, B. Continuous Transition from 3D to 1D Confinement Observed during the Formation of CdSe Nanoplatelets. *Journal of the American Chemical Society* **133**, 3070–3077 (2011).
29. Reiss, P., Protière, M. & Li, L. Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small* **5**, 154–168 (2009).
30. Petosa, A. & Ittipiboon, A. Dielectric Resonator Antennas: A Historical Review and the Current State of the Art. *IEEE Antennas and Propagation Magazine* **52**, 91–116 (2010).
31. Beltran Madrigal, J. *et al.* Hybrid integrated optical waveguides in glass for enhanced visible photoluminescence of nanoemitters. *Applied Optics* **55**, 10263 (2016).
32. Vahala, K. J. Optical microcavities. *Nature* https://www.nature.com/articles/nature01939 (2003) doi:10.1038/nature01939.
33. Englund, D. *et al.* Controlling the Spontaneous Emission Rate of Single Quantum Dots in a Two-Dimensional Photonic Crystal. *Physical Review Letters* **95**, (2005).
34. Zayats, A. V. & Smolyaninov, I. I. Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **5**, S16–S50 (2003).
35. Pauli, W. Exclusion Principle and Quantum Mechanics. in *Writings on Physics and Philosophy* (eds. Pauli, W., Enz, C. P. & von Meyenn, K.) 165–181 (Springer Berlin Heidelberg, 1994). doi:10.1007/978-3-662-02994-7_20.
36. Wong, D. P. Theoretical justification of Madelung's rule. *Journal of Chemical Education* **56**, 714 (1979).
37. Ngô, C. & Ngô, H. *Physique des semi-conducteurs - 4e édition*. (Dunod, 2012).
38. Frenkel, V. J. Yakov (James) II'ic~ Frenkel (1894 1952)" Materialsfor ~is ScientificBiography. 26.
39. Bohr, N. On the Constitution of Atoms and Molecules. 24.
40. Zhang, Y., Liu, Y., Li, C., Chen, X. & Wang, Q. Controlled Synthesis of Ag_2S Quantum Dots and Experimental Determination of the Exciton Bohr Radius. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 4918–4923 (2014).
41. Bera, D., Qian, L., Tseng, T.-K. & Holloway, P. H. Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review. *Materials* **3**, 2260–2345 (2010).
42. Quantum Theory of Solids - Charles Kittel | Phonon | Perturbation Theory (Quantum Mechanics). *Scribd* https://www.scribd.com/doc/159754841/Quantum-Theory-of-Solids-Charles-Kittel.
43. Hermann, C. *Physique statistique et illustrations en physique du solide*. (Editions Ecole Polytechnique, 2003).
44. Boyd, R. J. A quantum mechanical explanation for Hund's multiplicity rule. *Nature* **310**, 480–481 (1984).
45. Magde, D., Wong, R. & Seybold, P. G. Fluorescence Quantum Yields and Their Relation to Lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in Nine Solvents: Improved Absolute Standards for Quantum Yields¶. *Photochemistry and Photobiology* **75**, 327–334 (2002).
46. Martínez Martínez, V., López Arbeloa, F., Bañuelos Prieto, J. & López Arbeloa, I. Characterization of Rhodamine 6G Aggregates Intercalated in Solid Thin Films of Laponite Clay. 2 Fluorescence Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 7443–7450 (2005).
47. Chapman, M. *et al.* Structural Evolution of Ultrathin Films of Rhodamine 6G on Glass. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 8289–8297 (2016).

48. Nirmal, M. *et al.* Observation of the 'Dark Exciton' in CdSe Quantum Dots. *Physical Review Letters* **75**, 3728–3731 (1995).
49. Zhang, Y. & Clapp, A. Overview of Stabilizing Ligands for Biocompatible Quantum Dot Nanocrystals. *Sensors* **11**, 11036–11055 (2011).
50. Shi, H., Verechaka, G. & Griffin, A. Theory of the decay luminescence spectrum of a Bose-condensed interacting exciton gas. *Physical Review B* **50**, 1119–1125 (1994).
51. Henzie, J., Barton, J. E., Stender, C. L. & Odom, T. W. Large-Area Nanoscale Patterning: Chemistry Meets Fabrication. *Accounts of Chemical Research* **39**, 249–257 (2006).
52. Semiconductor Nanowires: From Self-Organization to Patterned Growth - Fan - 2006 - Small - Wiley Online Library. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/smll.200500495.
53. Fabrication of Nano-precision PDMS Replica Using Two-photon Photopolymerization and Vacuum Pressure Difference Technique. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **25**, 1119–1120 (2004).
54. Sun, H.-B. *et al.* Experimental investigation of single voxels for laser nanofabrication via two-photon photopolymerization. *Applied Physics Letters* **83**, 819–821 (2003).
55. Kawata, S., Sun, H.-B., Tanaka, T. & Takada, K. Finer features for functional microdevices. *Nature* **412**, 697–698 (2001).
56. Cicha, K. *et al.* Evaluation of 3D structures fabricated with two-photon-photopolymerization by using FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **110**, 064911 (2011).
57. Masters, B. R. & So, P. *Handbook of Biomedical Nonlinear Optical Microscopy*. (Oxford University Press, 2008).
58. Kaiser, W. & Garrett, C. G. B. Two-Photon Excitation in Ca F 2 : Eu 2 +. *Physical Review Letters* **7**, 229–231 (1961).
59. Farsari, M., Vamvakaki, M. & Chichkov, B. N. Multiphoton polymerization of hybrid materials. *J. Optics* **12**, 124001 (2010).
60. Lee, K.-S., Yang, D.-Y., Park, S. H. & Kim, R. H. Recent developments in the use of two-photon polymerization in precise 2D and 3D microfabrications. *Polymers for Advanced Technologies* **17**, 72–82 (2006).
61. *Photoresponsive polymers. 1: ...* (Springer, 2008).
62. Belfield, K. D. *et al.* Multiphoton-absorbing organic materials for microfabrication, emerging optical applications and non-destructive three-dimensional imaging. *Journal of Physical Organic Chemistry* **13**, 837–849 (2000).
63. Strickler, J. H. & Webb, W. W. Three-dimensional optical data storage in refractive media by two-photon point excitation. *Optics Letters* **16**, 1780 (1991).
64. Microstereolithography and other Fabrication Techniques for 3D MEMS. *Wiley.com* https://www.wiley.com/en-fr/Microstereolithography+and+other+Fabrication+Techniques+for+3D+MEMS-p-9780471521853.
65. Zhou, X., Hou, Y. & Lin, J. A review on the processing accuracy of two-photon polymerization. *AIP Advances* **5**, 030701 (2015).
66. Maruo, S., Nakamura, O. & Kawata, S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Optics Letters* **22**, 132–134 (1997).
67. Sun, H.-B., Matsuo, S. & Misawa, H. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin. *Applied Physics Letters* **74**, 786–788 (1999).
68. Cumpston, B. H. *et al.* Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature* **398**, 51–54 (1999).
69. Lalevée, J., Allonas, X., Jradi, S. & Fouassier, J.-P. Role of the Medium on the Reactivity of Cleavable Photoinitiators in Photopolymerization Reactions. *Macromolecules* **39**, 1872–1879 (2006).
70. Cramer, N. B., Reddy, S. K., O'Brien, A. K. & Bowman, C. N. Thiol−Ene Photopolymerization Mechanism and Rate Limiting Step Changes for Various Vinyl Functional Group Chemistries. *Macromolecules* **36**, 7964–7969 (2003).

71. Uygun, M., Tasdelen, M. A. & Yagci, Y. Influence of Type of Initiation on Thiol–Ene "Click" Chemistry. *Macromolecular Chemistry and Physics* **211**, 103–110 (2010).
72. Rufs, A. M. *et al.* Synthesis and photoinitiation activity of macroinitiators comprising benzophenone derivatives. *Polymer* **49**, 3671–3676 (2008).
73. Decker, C. & Moussa, K. Real-time kinetic study of laser-induced polymerization. *Macromolecules* **22**, 4455–4462 (1989).
74. Emons, M. *et al.* Two-photon polymerization technique with sub-50 nm resolution by sub-10 fs laser pulses. *Optical Materials Express* **2**, 942 (2012).
75. 3D printing on the micrometer scale - Nanoscribe GmbH. https://www.nanoscribe.de/en/.
76. Chen, Y. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. *Microelectronic Engineering* **135**, 57–72 (2015).
77. Chou, S. Y., Krauss, P. R. & Renstrom, P. J. Nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* **14**, 4129–4133 (1996).
78. Watt, F., Bettiol, A. A., Van Kan, J. A., Teo, E. J. & Breese, M. B. H. Ion beam lithography and nanofabrication: a review. *Int. J. Nanosci.* **04**, 269–286 (2005).
79. Peng, Y. *et al.* 3D Photoluminescent Nanostructures Containing Quantum Dots Fabricated by Two-Photon Polymerization: Influence of Quantum Dots on the Spatial Resolution of Laser Writing. *Advanced Materials Technologies* **4**, 1800522 (2018).
80. Wu, S., Serbin, J. & Gu, M. Two-photon polymerisation for three-dimensional micro-fabrication. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **181**, 1–11 (2006).
81. Serbin, J. *et al.* Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic–organic hybrid materials for applications in photonics. *Optics Letters* **28**, 301 (2003).
82. Xing, J.-F. *et al.* Improving spatial resolution of two-photon microfabrication by using photoinitiator with high initiating efficiency. *Applied Physics Letters* **90**, 131106 (2007).
83. Cutié, S. S. *et al.* The effects of MEHQ on the polymerization of acrylic acid in the preparation of superabsorbent gels. *Journal of Applied Polymer Science* **64**, 577–589 (1997).
84. Levy, L. B. Inhibition of acrylic acid polymerization by phenothiazine and p-methoxyphenol. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **23**, 1505–1515 (1985).
85. Strandwitz, N. C. *et al.* One- and Two-Photon Induced Polymerization of Methylmethacrylate Using Colloidal CdS Semiconductor Quantum Dots. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 8280–8288 (2008).
86. Neumann, M. G., Schmitt, C. C., Ferreira, G. C. & Corrêa, I. C. The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units. *Dental Materials* **22**, 576–584 (2006).
87. Pentaerythritol triacrylate 246794. *Sigma-Aldrich* https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/246794.
88. 4-Methoxyphenol | Sigma-Aldrich. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/4methoxyphenol1241415076511?lang=fr&region=FR.
89. agico. Photoinitiator 819, Photoinitiator XBPO, CAS NO.: 162881-26-7. *Avada Construction* http://www.sellchems.com/products/uv-photoinitiators/photoinitiator-819-cas-162881-26-7/.
90. Bishop, T. E. & Desotech, D. Multiple Photoinitiators for Improved Performance. 8.
91. Li, L. & Reiss, P. One-pot Synthesis of Highly Luminescent InP/ZnS Nanocrystals without Precursor Injection. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 11588–11589 (2008).
92. Liu, Y. *et al.* "One-pot" synthesis and shape control of ZnSe semiconductor nanocrystals in liquid paraffin. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 4451 (2010).
93. Shim, M. & McDaniel, H. Anisotropic nanocrystal heterostructures: Synthesis and lattice strain. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **14**, 83–94 (2010).

94. Wang, J., Liu, P., Seaton, C. C. & Ryan, K. M. Complete Colloidal Synthesis of Cu_2SnSe_3 Nanocrystals with Crystal Phase and Shape Control. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 7954–7960 (2014).
95. Dimension Icon Overview - Performance AFMs. *Bruker.com* https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/dimension-icon/overview.html.
96. Silver nanowires 739448. *Sigma-Aldrich* https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/739448.
97. Cole, M. A., Jankousky, K. C. & Bowman, C. N. Redox initiation of bulk thiol–ene polymerizations. *Polym. Chem.* **4**, 1167–1175 (2013).

Chapitre 3.

Couplage entre boîtes quantiques et plasmons de surface sur nanofils d'argent.

Introduction :

Les configurations métal-diélectrique nano-structuré peuvent supporter des modes électromagnétiques propagatifs associés à des excitations électromagnétiques (dans le diélectrique) couplées à des oscillations des électrons libres (dans les métaux), c'est-à-dire des modes de plasmon de surface comme nous l'avons vu dans le premier chapitre. Les dispositifs de guidage d'ondes, servant à guider les ondes électromagnétiques pour les maintenir confinées dans un milieu sur une certaine distance. Dans ce but, les plasmons de surface ont suscité un grand intérêt ces dernières années. Une des motivations est de manipuler la lumière à l'échelle nanométrique en dépassant la limite de diffraction de la lumière[1]. Cette capacité remarquable ouvre des perspectives intéressantes pour la conception de systèmes de traitement de signaux photoniques hautement intégrées, composés de diverses éléments plasmoniques[2]. Le guide d'onde permet également d'améliorer et de canaliser l'émission d'un émetteur quantique dans ce dernier[3]. Le couplage entre les émetteurs quantiques et les systèmes photoniques est un problème crucial pour la réalisation de nouveaux systèmes d'information quantique. De nombreux protocoles de traitement de l'information quantique reposent sur un flux de photons élevé et sur l'émission de photons rayonnés dans des modes optiques uniques[4,5].

Des structures diélectriques telles qu'une cavité à cristal photonique[6,7], un guide d'onde à cristal photonique[8] ou des guides d'ondes avec un matériau diélectrique à indice de réfraction élevé[2] ont été utilisées pour augmenter la vitesse de désexcitation et canaliser l'émission d'émetteurs quantiques. De nombreuses expériences ont démontré une transmission via la distance relativement longue de la propagation des plasmons de surface dans plusieurs types de guides d'ondes plasmoniques [9,10] , tels que les nanofils en métaux nobles[11,12] ou encore le guide d'onde plasmonique hybride[13]. Le confinement qui peut être réalisé dans un matériau diélectrique est généralement limité par la diffraction, alors que les structures plasmoniques permettent un confinement au-delà de la limite de diffraction[1]. Le confinement des modes plasmonique disponible dans ces types de guides d'ondes permet d'en déduire le taux de désexcitation, d'un émetteur quantique couplé aux nanostructures plasmoniques. Ces structures sont conçues de manière à pouvoir prendre en charge des plasmons de surfaces localisés. Cela permet de renforcer le taux de désexcitation des émetteurs quantique dans le guide et ainsi permettre de se servir de ce dernier comme antenne plasmonique[14–16]. Les guides d'ondes plasmoniques, d'autre part canalisent également l'émission des émetteurs dans les modes de guide d'onde en propagation[17–19]. La réalisation d'un couplage efficace et contrôlable entre les émetteurs quantiques et les guides d'ondes plasmoniques est donc un prérequis indispensable qui ouvrirait la porte à de nombreuses applications potentielles dans les technologies de l'information et de la communication quantique.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons au couplage d'émetteurs quantiques avec des guides d'ondes plasmoniques, plus précisément des nanofils d'argent. Les boîtes quantiques seront placées sur le nanofil d'argent comme défini dans le chapitre 2 à l'aide de la photopolymérisation. Une justification de l'utilisation d'un tel système couplé va être dans un premier temps développée. Nous allons ensuite décrire la réalisation du système.

1. Théorie du couplage entre des émetteurs et un guide d'onde plasmonique.

Comme précisé dans l'introduction, le couplage entre un émetteur et un guide d'onde plasmonique dépend des propriétés de ceux-ci. Le taux de désexcitation total (appelé communément « total decay rate » en anglais) dépend du moment dipolaire μ_D de l'émetteur, mais aussi de sa position et de son orientation au sein du guide plasmonique, ici le nanofil d'argent.

L'émission spontanée est due à l'interaction entre un émetteur et un champ électromagnétique. Cet effet n'est pas une caractéristique intrinsèque des émetteurs : l'émission spontanée est fortement dépendante de l'environnement électromagnétique dans lequel ceux-ci évoluent. Par conséquent, en contrôlant la densité locale d'états électromagnétiques (connue de l'anglais Local Density Of States : LDOS) de l'environnement, il est possible d'augmenter ou de diminuer le taux d'émission spontanée.

Nous allons dans un premier temps discuter des modes plasmonique dans des guides d'onde. Ensuite, sera abordée la théorie décrivant le couplage entre ses deux entités.

a. Modes dans les guides d'onde plasmonique.

Les guides d'onde plasmoniques supportent des modes guidés au-delà de la limite de diffraction[1]. En microscopie, cette limite représente la distance minimale entre deux objets pour lesquels il est possible de les distinguer. En la prenant en compte de manière générale, le confinement spatial de la lumière avec une taille inférieur à $\lambda/2n$ (où n est l'indice de réfraction du milieu) est impossible en photonique conventionelle[20,21]. Comme vu dans le chapitre 1 partie 1.b, ceci est dû à la présence d'électrons libres dans les métaux qui rend la partie réelle de la permittivité du métal négatifs, c'est-à-dire $\varepsilon' < 0$. Les modes du guide d'onde peuvent alors être obtenus en résolvant l'équation d'onde avec des conditions aux limites appropriées au niveau de l'interface avec le diélectrique[22]. L'équation d'onde pour les ondes électriques est donnée par :

$$\nabla \times \frac{1}{\mu_r}\left(\nabla \times \boldsymbol{E}(x,y,z)\right) - k_0^2 \varepsilon(x,y,z) E(x,y,z) = 0 \qquad (3\text{-}1)$$

$k_0 = \omega\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$: vecteur d'onde dans le vide.
ω : fréquence angulaire (pulsation)
ε_0 : permittivité électrique dans le vide.
μ_0 : perméabilité dans le vide.
$\varepsilon(x,y,z)$: permitivité électrique du milieu.
μ_r : permeabilité relative du milieu.
Pour des guides d'onde infinie avec la propagation des plasmons se faisant suivant x, la solution à l'équation d'onde (3-1) est alors de la forme :

$$\boldsymbol{E}(x,y,z) = \boldsymbol{E}_{d,m}(x,y,z) e^{-i(\omega t - k_{SP} x)} \qquad (3\text{-}2)$$

Tout mode guidé dans un guide d'ondes (métallique ou diélectrique) a une fréquence angulaire ω donnée, $\boldsymbol{E}_{d,m}$ et k_{SP} définissent un ensemble complet de modes orthogonaux[23].

Pour les structures simples telles qu'un fil d'argent à section transversale circulaire, des méthodes analytiques peuvent être utilisées pour résoudre les équations de Maxwell[23]. La Figure 3.1 représente la distribution du champ électrique du mode fondamental pour (a) un nanofil d'argent dans du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de diamètre 100 nm et pour (b) deux nanofils de diamètre 110 nm et d'un espacement de 9 nm[24]. Kumar et Bozhevolnyi ont utilisé une longueur d'onde de 700 nm

pour effectuer leur calcul du champ électrique, ils ont utilisé comme valeur pour la permittivité de l'argent $\varepsilon_{Ag} = -20.437 - 1.284i$ [25]. Pour le PMMA et le substrat de silice, les indices utilisés sont respectivement 1.5 et 1.46. La Figure 3.1 (a) montre le mode supporté par un nanofil d'argent de diamètre 100 nm. Ce mode est symétrique et le module du champ décroît de manière exponentielle en fonction de la distance le séparant de la surface du nanofil. Pour deux fils parallèles, le module du champ électrique est confiné sur une distance $\mathrm{sub} - \lambda$ dans l'espacement séparant les deux nanofils d'argent. Ces guides d'ondes permettre d'aller au-delà de la limite de diffraction, due au confinement $\mathrm{sub} - \lambda$ du champ.

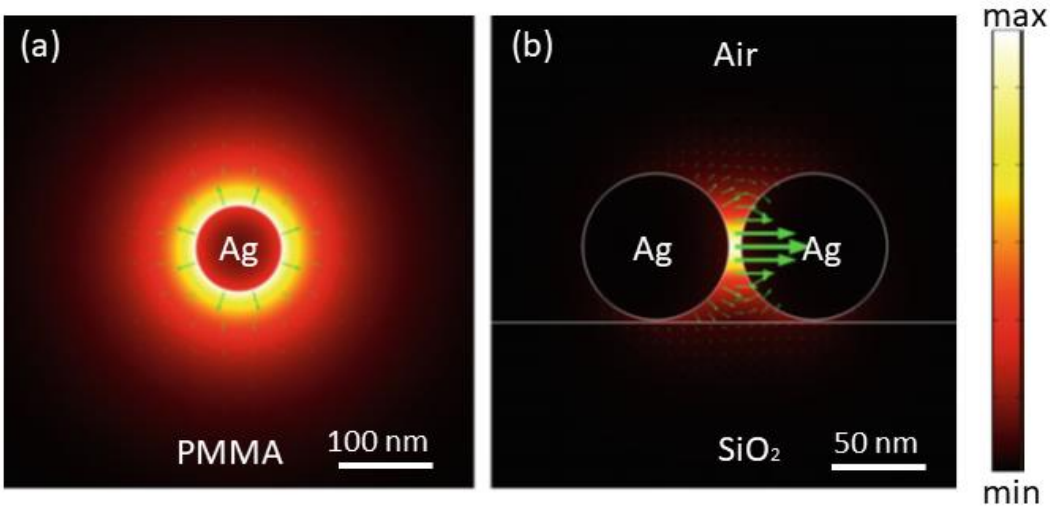


Figure 3.1 Distribution du champ électrique pour le mode fondamental (a) d'un fil d'argent de diamètre 100 nm entouré de PMMA et (b) de deux fils parallèles de 110 nm de diamètre et séparés par un intervalle de 9 nm sur un substrat de silice[24].

Les modes plasmoniques au sein de guides d'ondes métalliques ont été présentés dans cette partie. Nous allons maintenant traiter du couplage de ces modes avec des émetteurs présents sur la structure métallique et voir les canaux de désexcitations possibles pour notre émetteur.

b. Couplage émetteur-structure plasmonique.

Pour un émetteur proche d'un guide d'onde plasmonique, trois différents canaux de désexcitation entrent en jeu. Premièrement, la désexcitation par émission du mode radiatif Γ_{rad}, la seconde par émission dans le mode guidé de la structure plasmonique Γ_{pl} (ce mode est excité par l'émetteur) et la troisième est l'émission de type non-radiatif Γ_{n-rad}. La Figure 3.2 illustre les différents canaux de désexcitation possibles dans un tel système.

Parmi ces trois canaux de désexcitation possibles, le plus important est le couplage d'un émetteur dans un guide d'onde plasmonique, c'est à dire la désexcitation dans la structure plasmonique, caractérisée par Γ_{pl}. En effet, c'est ce couplage qui permettrait le contrôle du transport d'information issue de l'émetteur. Un paramètre de couplage nommé facteur β est défini comme le rapport entre la désexcitation dans le mode plasmonique et la désintégration totale de l'émetteur (c'est-à-dire les trois désexcitations vues précédemment). Dans ce qui suit, nous allons dans un premier temps présenter une manière de calculer le taux de désexcitation dans la structure plasmonique, et dans un deuxième temps aborder le taux de désexcitation total de l'émetteur et définir β, le paramètre de couplage.

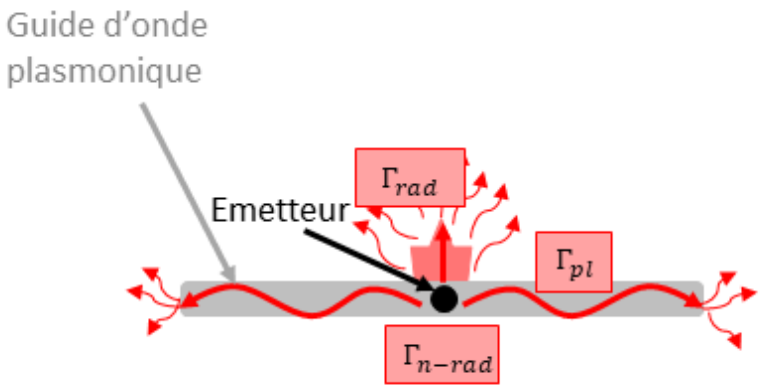


Figure 3.2 Schéma illustrant trois canaux de désexcitation lorsqu'un émetteur est placé à proximité d'un guide d'onde plasmonique. Γ_{rad} : taux de désexcitation radiative, Γ_{n-rad} : taux de désexcitation non-radiative et Γ_{pl} : taux de désexcitation dans le guide d'onde plasmonique[24].

i. Désexcitation de l'émetteur dans un guide d'onde plasmonique

La fonction de Green du champ électrique pour un mode plasmonique guidé spécifique peut être construite à partir de calcul numérique des champs électrique et magnétique d'un mode plasmonique. En 1828, George Green a introduit ces fonctions pour la résolution d'équations différentielle linéaire à coefficients constants présents en électromagnétique[26]. Cette fonction peut ensuite être utilisée pour le calcul de la LDOS[27,28] projetée par le mode plasmonique[29,30]. La fonction de Green du champ électrique $\overline{\overline{\boldsymbol{G}}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$ est définie comme suit d'après l'équation vectorielle d'Helmholtz[31] :

$$[\nabla \times \nabla \times k_0^2 \varepsilon(\boldsymbol{r})]\overline{\overline{\boldsymbol{G}}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \overline{\overline{\boldsymbol{I}}}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{3-3}$$

$\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{r}'$: respectivement (x,y,z) et (x',y',z').
$\overline{\overline{\boldsymbol{I}}}$: tenseur unitaire.
δ : fonction de Dirac delta.

Dans le cas d'un dipôle ayant une orientation fixe $\overline{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{D}}$, la LDOS projetée pour le mode plasmonique est donnée par :

$$\rho_{pl}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{6\omega[\overline{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{D}}.Im\left(\overline{\overline{\boldsymbol{G}}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)\right).\overline{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{D}}]}{\pi c^2} \tag{3-4}$$

$\overline{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{D}}$: vecteur unitaire du dipôle à la position $\boldsymbol{r}$.
c : vitesse de la lumière dans le vide.

La LDOS pour le mode plasmonique en terme de champs électrique et magnétique est donnée par l'expression suivante [24]:

$$\rho_{pl}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{6|\boldsymbol{E}(x,y).\overline{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{D}}|^2}{2\pi Re\{\int_{A_\infty}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H}^*).\overline{\boldsymbol{z}}dA\}} = \frac{6|E(x,y).\overline{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{D}}|^2}{Nv_g} \tag{3-5}$$

* indique le conjugué complexe de l'élément considéré.
$\overline{\boldsymbol{z}}$: vecteur unitaire le long de la direction $+$.

L'intégration est faite sur tout le plan transversal le long de la direction *+ z*.

Pour maximiser la LDOS d'après l'équation (3-5), la vitesse de groupe v_g doit être petite, le mode plasmonique doit alors être confiné pour un champ électrique E plus élevé, et l'orientation du dipôle de l'émetteur doit être parallèle à ce champ électrique.
En régime de couplage faible, la population de l'état excité d'un émetteur quantique décroît de manière exponentielle dans le temps, avec un temps caractéristique (durée de vie de la fluorescence) $\tau = \Gamma_{pl}{}^{-1}$, avec Γ_{pl} le taux de désexcitation spontanée[32,33]. Considérons un système à deux niveaux avec un état excité $|e>$ et un état fondamental $|g>$, la transition dipolaire s'exprime alors comme :

$$\mu_D =< g|\boldsymbol{D}|e > \tag{3-6}$$

$\boldsymbol{D}$: opérateur dipôle électrique.
Ce taux de désexcitation d'un émetteur en termes de LDOS est donné par[24,34] :

$$\Gamma_{pl}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{\pi\omega_0}{3\hbar\varepsilon_0}|\mu_D|^2\rho_{pl}(\boldsymbol{r},\omega) \tag{3-7}$$

μ_D : moment dipolaire de l'émetteur.
$\hbar = h/2\pi$ avec h la constante de Planck.

L'expression (3-7) prend la forme de la règle d'or de Fermi[35]. Dans le cas particulier de l'espace libre, le taux de désexcitation spontanée en terme de LDOS est défini comme[32] :

$$\Gamma_0 = \frac{\omega^3|\mu_D|^2}{3\pi\hbar\varepsilon_0 c^3} \tag{3-8}$$

L'expression (3-8) est l'expression connue du taux de décroissance spontanée d'un système à deux niveaux dans le vide. Il est alors possible d'en déduire le taux de désexcitation normalisé comme étant le rapport des deux taux de désexcitation de l'émetteur sur la structure plasmonique et dans le vide.

$$\frac{\Gamma_{pl}(r,\omega)}{\Gamma_0} = \frac{6\pi^2c^3|\boldsymbol{E}(x,y).\overline{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{D}}|^2}{\omega^2 N v_g} \tag{3-9}$$

En termes de champs électriques et magnétiques, le taux de désexcitation d'un émetteur, normalisé par son émission dans le vide, est donné par :

$$\frac{\Gamma_{pl}}{\Gamma_0} = \frac{3\pi c\varepsilon_0|\boldsymbol{E}(x,y).\overline{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{D}}|^2}{Re\{k_O^2\int_{A_\infty}(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{H}^*).\overline{\boldsymbol{z}}dA\}} \tag{3-10}$$

La Figure 3.4 présente le taux de désexcitation du mode plasmonique normalisé par le taux de désexcitation dans le vide conformément à la formule (3-10) pour les structures de guides d'ondes présentées à la Figure 3.1[24]. Kumar et Bozhevolnyi ont optimisé les taux de désexcitation par rapport à l'orientation de l'émetteur, c'est-à-dire que le dipôle est supposé parallèle au champ électrique en chaque point de la section, autrement dit perpendiculaire à la surface métallique. Cette figure montre clairement que plus le mode est confiné, plus le taux de désexcitation est élevé dans le mode plasmonique. En effet, le taux de désexcitation du mode plasmonique normalisé est soixante fois plus important dans le cas d'un confinement entre deux nanofils (Figure 3.3 (b)) qu'autour d'un fil seul (Figure 3.3 (a)). En outre, les distributions des taux de désexcitation suggèrent clairement que le point du champ le plus élevé entraîne un taux de désexcitation plus élevé dans le mode plasmonique.

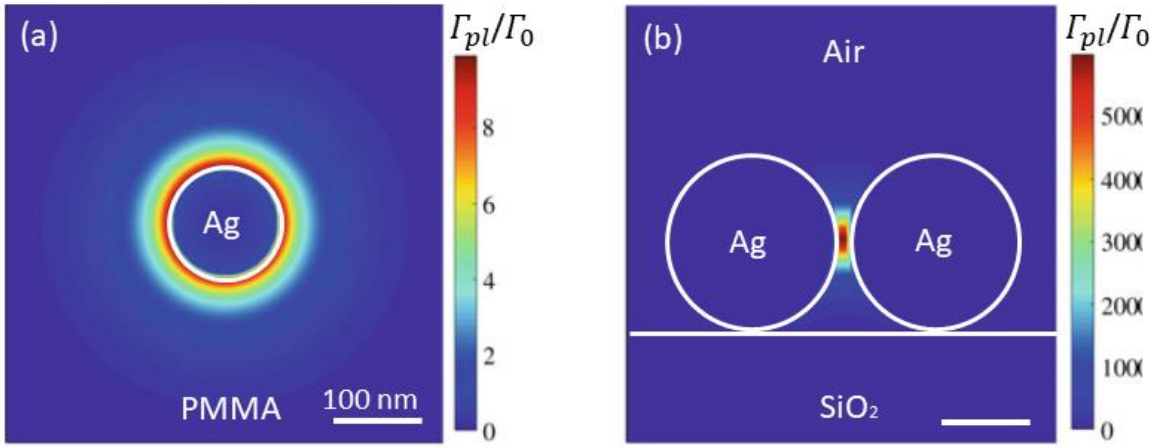


Figure 3.3 Taux de désexcitation spontanée dans le mode plasmonique normalisé par le taux de désexcitation dans le vide (a) pour un nanofil d'argent de 100 nm de diamètre dans du PMMA, (b) pour deux nanofils parallèles de diamètre 110 nm et d'espacement de 9 nm sur un substrat de SiO_2[24]. Le dipôle émetteur est supposé parallèle au champ électrique en chaque point de la section.

La variation du taux de désexcitation spontanée Γ_{pl}/Γ_0 due à un environnement structuré a été calculée dans les années 1940 par Purcell dans le cas d'une cavité monomode[36]. Le facteur de Purcell mesure l'augmentation ou la diminution du taux d'émission spontanée dans une cavité. Cet effet Purcell a été étudié dans les années 90, grâce au développement de la micro-fabrication[37–39]. Le taux de désexcitation spontanée normalisé de l'expression (3-9) peut s'écrire comme suit suivant le formaliste de Purcell (la cavité est ici une cavité plasmonique) :

$$\frac{\Gamma_{pl}}{\Gamma_0} = \frac{3}{4\pi^2}\lambda^3\frac{Q}{V} \tag{3-11}$$

$\lambda = 2\pi c/\omega$: longueur d'onde du mode plasmonique.
Q : facteur de qualité du mode plasmonique.
V : volume du mode de cavité / résonateur considéré (dans notre cas un nanofil d'argent).

Ce résultat, donné par Purcell[36] met en jeu le facteur de Purcell exprimé comme Q/V. Il est utile de noter que l'expression (3-11) de Γ_{pl}/Γ_0 en fonction d'un facteur de qualité Q et d'un volume de mode V est quelque peu arbitraire, car il n'y a aucune raison pour que ces deux paramètres soient indépendants. Notons cependant que le taux Γ_{pl} peut être considérablement plus grand que Γ_0 car V peut être extrêmement réduit, malgré un facteur de qualité souvent modeste dû aux pertes par effet joule, dans le cas de cavités plasmonique.

ii. Taux de désexcitation total d'un émetteur.

Nous avons brièvement décrit la méthode utilisée pour calculer le taux de désexcitation de l'émetteur en présence d'une cavité plasmonique en utilisant la fonction dyadique de Green. Ceci est possible grâce au confinement des modes plasmoniques sur le nanofil d'argent. Une approche similaire pour calculer le taux de désexcitation totale ne peut être suivie en raison des modes de rayonnement non-confinés. Pour calculer le taux total de désexcitation, il faut prendre en compte les canaux de désexcitation non radiatifs et radiatifs, en plus du canal de désexcitation plasmonique. Un modèle 3D est nécessaire pour inclure les modes de rayonnement ainsi que les contributions non-radiatives. L'équation suivante avec un terme source harmonique (source de courant dépendant du temps) est résolue pour calculer le taux total de désexcitation :

$$[\nabla \times \nabla \times -k_0^2 \varepsilon(\boldsymbol{r})]\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) - i\omega\mu_0 \boldsymbol{J}(\omega) = 0 \tag{3-12}$$

$\boldsymbol{J}(\omega)$: densité de courant.

Dans la direction transversale à la direction de propagation du mode plasmonique, le domaine de calcul est tronqué avec des couches parfaitement appariées d'une demi-longueur d'onde dans le vide. Dans le sens de la propagation, le domaine de calcul se termine par une condition aux limites correspond au mode, qui se comporte comme un puits pour les ondes électromagnétiques. La condition aux limites de correspondance de mode est obtenue à partir du calcul du champ du mode pour le mode plasmonique en 2D, décrit précédemment dans la partie 1.a.

Le taux de désexcitation total est extrait de la dissipation totale de puissance de la source de courant couplée au guide d'onde métallique à proximité, comme suit[24]:

$$\frac{\Gamma_{total}}{\Gamma_0} = \frac{P_{total}}{P_0} \tag{3-13}$$

P_{total} : puissance dissipée par la source de courant à proximité du guide d'onde.
P_0 : puissance dissipée par la source de courant dans le vide.

Ces deux puissances dissipées s'expriment comme suit :

$$\begin{aligned} P_{total} &= \frac{1}{2}\iiint Re(J^*.E)\,dV \\ P_0 &= \frac{1}{2}\iiint Re(J^*.E_0)\,dV \end{aligned} \tag{3-14}$$

La méthode ci-dessus peut également être utilisée pour comparer les taux de désexcitation d'un émetteur dans deux environnements différents.

Un facteur β peut-être défini à partir du taux de désexcitation du mode plasmonique et du taux de désexcitation total[24] :

$$\beta = \frac{\Gamma_{pl}}{\Gamma_{total}} \tag{3-15}$$

Il convient également de noter que le facteur β n'est pas maximal lorsque Γ_{pl} est le plus élevé. Γ_{pl} est le plus élevé près de l'interface métal-diélectrique, mais le taux de désexcitation non-radiative Γ_{n-rad} augmente également près de la surface du métal. Par conséquent, l'émetteur doit être placé dans une position optimale afin de maximiser le facteur β.

2. Influence de la distance et de l'orientation des émetteurs par rapport à une structure plasmonique.

Dans la partie précédente traitant de la désexcitation d'un émetteur dans un guide d'onde plasmonique, deux paramètres essentiels ont été introduits. Le premier est la distance de l'émetteur par rapport à la structure plasmonique, le second est l'orientation de l'émetteur. Dans la suite, nous allons traiter de ces deux paramètres dans le cas de notre structure, c'est-à-dire un nanofil d'argent déposé sur du verre recouvert d'une couche de polymère contenant l'émetteur.

a. Orientation de l'émetteur.

Pour mieux comprendre l'efficacité de couplage d'un émetteur dans les plasmons de surface séparé d'une certaine distance h du métal, des simulations FDTD ont été réalisées, à partir d'un programme « fait maison » écrit par Loic Le Cunff. Le design utilisé est illustré dans la Figure 3.4 (a). Le fil d'argent (en gris) est représenté par un cylindre de diamètre 160 nm, l'indice optique utilisé pour nos simulations a été présenté dans le chapitre 1, partie 3.c. Ce nanofil est déposé sur une couche de verre (représenté en bleu) donc l'indice optique constant est de 1.5 et d'épaisseur 100 nm. Pour des questions de rapidité de calcul et de discrétisation au niveau de la structure, nous n'avons pas considéré l'épaisseur réelle du verre. Le polymère contenant l'émetteur (représenté en vert) d'indice optique 1.7[40] est composé de deux sous-éléments. La première est une ligne demi-ellipsoïdale de 128 nm de largeur et hauteur de polymère. Le second est un demi-sphéroïde de 128 nm de largeur, 288 nm de longueur le long de l'axe et 224 nm de hauteur de polymère. La structure est étendue de manière à se propager le long du fil sur au moins un micron dans la direction x. Le dipôle représenté par le point noir sur la Figure 3.4 (a) correspond à l'émetteur. Ce dipôle est situé dans la couche de polymère au-dessus du fil. L'orientation du dipôle n'est pas fixée, en effet, trois cas sont simulés. Les orientations de ceux-ci se font suivant les trois axes du repaire x, y et z comme illustrer sur la Figure 3.4 (a). Deux études ont été réalisées, la première prend en compte l'angle θ qui décrit la position du dipôle dans la ligne de polymère. Cet angle θ varie entre 0° et 90°, la distance h entre l'argent et le dipôle est fixe. La deuxième étude s'intéresse à la distance ℓ caractérise la distance du dipôle dans la ligne de polymère par rapport au nanofil. La projection de l'angle θ est utilisée pour avoir toutes les informations sur un seule graphique illustré Figure 3.4 (b). La relation suivante a été utilisée :

$$\ell = (r_{NW} + h)\sin(\theta) \tag{3-16}$$

La grandeur $(r_{NW} + h)$ représente la distance du dipôle par rapport à l'origine 0 du repère (θ, ℓ). La valeur r_{NW} correspond au rayon du nanofil d'argent.

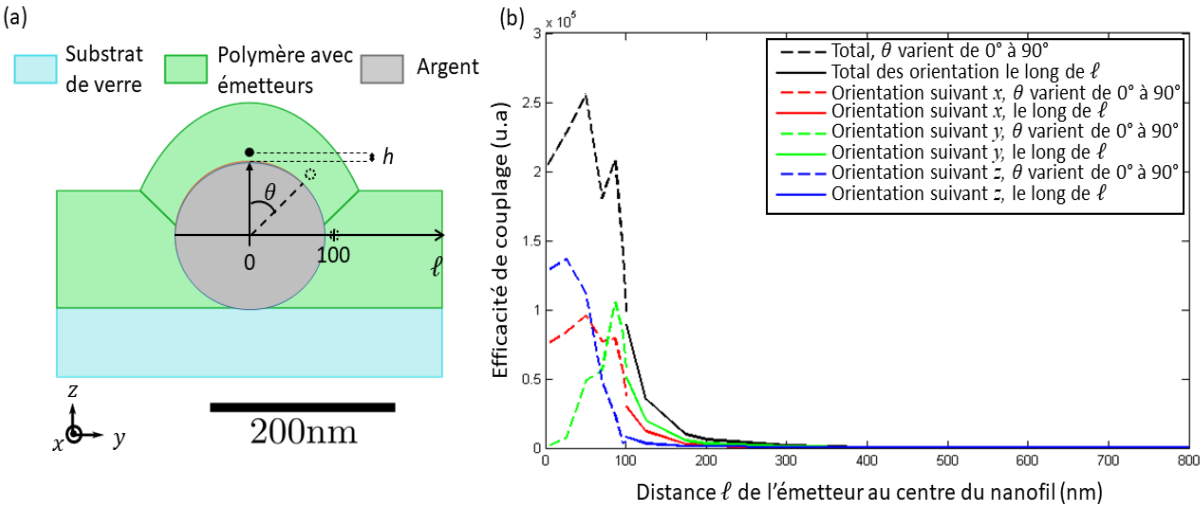


Figure 3.4 (a) Schéma du design utilisé dans les simulations FDTD, le point noir représente le dipôle à la position ℓ=0. Les deux autres cercles en pointillé représente le déplacement du dipôle au cours de nos simulations suivant l'angle θ et la longueur ℓ. La position 0 correspond au centre du nanofil. Le repère (x,y,z) est représenté dans l'angle bas gauche. (b) Efficacité de couplage entre l'émetteur et les plasmons de surface suivant trois orientations du dipôle x, y et z représenté respectivement rouge, vert et bleu. La somme de ses trois valeurs est représentée par la courbe noire.

La Figure 3.4 (b) illustre le facteur β correspondant à l'efficacité de couplage dans les plasmons de surface. Les courbes noires représentent la somme suivant les trois orientations x, y et z du dipôle définies. Plaçons-nous d'abord aux niveaux des simulations représentées en pointillé se basant sur

l'angle θ. L'efficacité de couplage varie en fonction des orientations du dipôle. En effet, pour un angle θ nul, l'orientation suivant z est favorable à celle de x, alors que pour une orientation suivant y celle-ci est nulle. Jusqu'à un angle θ de 45° (soit une longueur ℓ varient de 0 à 63 nm), l'orientation du dipôle suivant x et z est préférable à celle suivant y. Passer cette valeur, l'efficacité de couplage pour un émetteur orienté suivant z décrois jusqu'à être nulle pour un angle de 90° c'est-à-dire une distance ℓ de 90 nm. Pour une orientation du dipôle suivant x courbe rouge, l'efficacité de couplage reste relativement constante jusqu'à atteindre une distance de ℓ = 80 nm (dans cette configuration l'angle θ vaut 63°). La courbe verte représentant l'orientation suivant l'axe y, l'efficacité augmente jusqu'à la valeur $\ell = 80$ nm. Passé cette valeur, l'efficacité de couplage décroît pour les trois orientations. Plus le dipôle avance dans la ligne de polymère, c'est-à-dire plus ℓ est grand, moins il peut se coupler aux plasmons de surface. En effet, à partir de $\ell = 350$ nm, soit à 270 nm de la structure métallique, l'émetteur ne se couple plus dans le mode plasmon peu importe l'orientation de son dipôle.

Dans cette partie, nous avons vu que l'orientation du dipôle jouait un rôle dans notre structure hybride pour le couplage de l'émetteur dans le guide d'onde. Dans ces simulations, seules les orientations suivant les axes x, y et z ont été étudiées, mais nos boîtes quantiques peuvent avoir une orientation quelconque, une composition de ces trois axes. Sur la Figure 3.4(b), notons qu'au-delà d'une certaine distance transverse ℓ, séparant l'émetteur du nanofil, il y a plus de couplage possible dans le mode plasmon. Cette distance limite est d'environ 320 nm.

b. Distance de l'émetteur au-dessus du nanofil.

En considérant la même structure introduite précédemment, l'influence de la hauteur h de l'émetteur par rapport au nanofil (Figure 3.5 (a)) est étudiée. Cette hauteur h varie de 2 à 30 nm au-dessus du fil avec un pas de 2 nm.

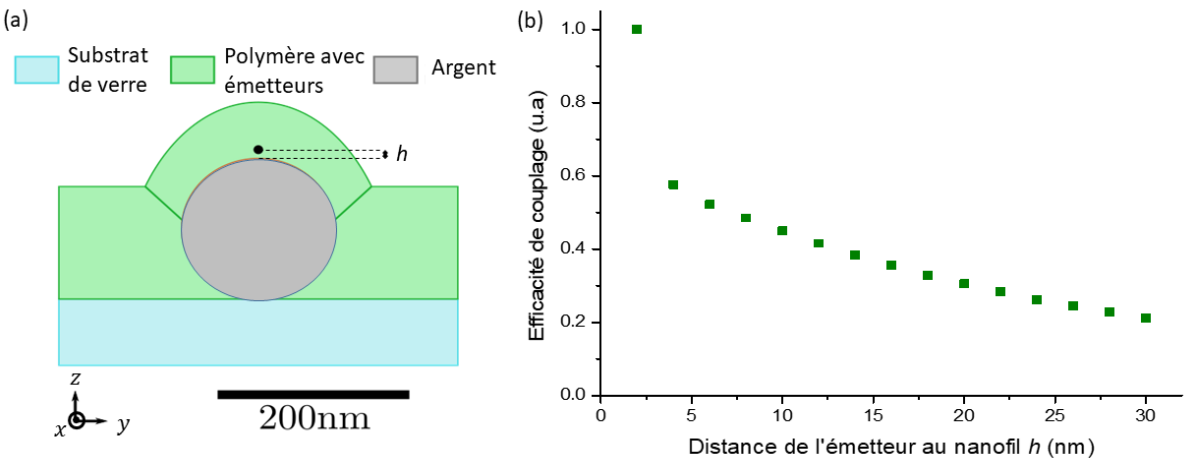


Figure 3.5 (a) Schéma du design utilisé dans les simulations FDTD. (b) Efficacité de couplage entre l'émetteur de le plasmons en fonction de h, normalisée par rapport au maximum de couplage, pour une longueur d'onde de 510 nm.

La Figure 3.5 (b) représente l'efficacité de couplage normalisé entre l'émetteur et les plasmons de surface. Lors de la simulation, nous avons sommé les résultats obtenus pour les trois orientations d'émission du dipôle suivant x, y et z. Les valeurs rapportées Figure 3.5 (b) sont normalisées par rapport à leurs valeurs maximums atteintes pour une hauteur $h = 2\ nm$. D'après le graphique présent Figure 2.5 (b), l'efficacité de couplage décroît en fonction de la distance h entre l'émetteur et la surface métallique du nanofil.

Finalement, plus l'émetteur est éloigné de la structure métallique moins l'émission de celui-ci excitera les plasmons de surface. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.b ii de ce chapitre, le taux de

désexcitation du mode plasmonique Γ_{pl} est le plus élevé lorsque l'émetteur est proche de l'interface métal-diélectrique. Ceci converge donc vers l'observation obtenu dans la Figure 3.5 (b).

D'après ces deux études, l'orientation d'émission et la distance émetteur-structure métallique jouent un rôle dans l'efficacité de couplage de l'émission de nos boîtes quantiques dans les plasmon. Nous allons dans la suite de ce chapitre 3 traiter des études déjà réalisées sur des nanofils d'argent.

3. Etat de l'art sur le couplage boîte quantique et plasmon de surface au sein d'un nanofil d'argent.

Dans cette partie, nous décrivons l'état de l'art[17,41–48] traitants de l'interaction entre boîtes quantiques et plasmons de surface sur un fil d'argent. Deux approches ont été utilisées. La première consiste en l'excitation des boîtes quantiques à l'aide des plasmons de surface. La seconde est l'excitation du plasmon de surface par le biais de l'émission de boîtes quantiques.

a. Excitation des boîtes quantiques à l'aide des plasmons de surface.

La propagation des plasmons de surface dans un nanofil d'argent peut exciter les boîtes quantiques. Ces boîtes situées près de la surface du fil peuvent être excitées à distance par les plasmons de surface qui se propagent, ces plasmons ont été à l'extrémité du nanofil à l'aide d'un laser focalisé[41,47,49]. Par exemple, Li *et al.* [41] ont excité une extrémité d'un nanofil d'argent de diamètre 80 nm recouvert de 10 nm de Al_2O_3, sur lequel des boîtes quantiques CdSe/ZnS étaient disposées par revêtement par centrifugation, avec un laser de longueur d'onde 532 nm, comme illustré sur la Figure 3.6 (a). Leur idée est d'exciter optiquement les plasmons de surface supportés par le nanofil qui vont se propager jusqu'aux boîtes quantiques. Ces dernières émettent alors de la lumière par désexcitation radiative, à une longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde incidente. Sur la Figure 3.6 (b), le cercle vert représente l'endroit d'excitation (avec la flèche qui représente la direction de polarisation du laser). Un spot en A est visible par le biais d'une caméra CCD. Ce point est l'endroit où se situent les boîtes quantiques. Un autre point lumineux est visible en B, ce point est le bout du nanofil. Ceci indique alors que le plasmon à 532 nm a bien été lancé. Ils ont ainsi réussi à exciter des boîtes quantiques par le biais des plasmons de surface au sein d'un nanofil d'argent. Dans cet article, les boîtes quantiques ont été déposées par revêtement par centrifugation, ce qui implique une répartition aléatoire de celles-ci au sein de l'échantillon. Ils ont dû alors réalisé plusieurs échantillons avant d'obtenir ce résultat. L'utilisation de la photopolymèrisation pour la réalisation de nos échantillons va être crucial pour positionnée des boîtes quantiques qui seront sur le nanofil d'argent.

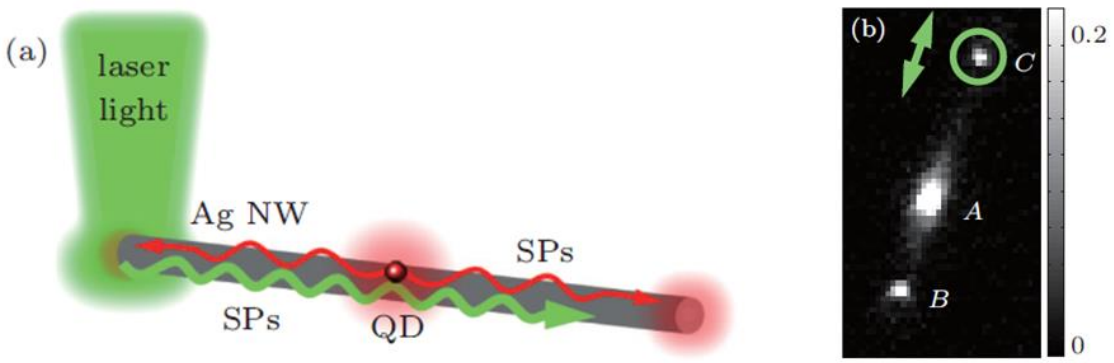


Figure 3.6 (a) Schéma pour l'excitation à distance d'une boîte quantique unique à l'aide de plasmon de surface propagatif (indiquées par la ligne ondulée verte) générée par une lumière laser focalisée à la fin du nanofil. (b) Image de fluorescence montrant l'excitation à distance de boîtes quantiques A avec une polarisation laser parallèle au nanofil[41].

Un autre article de Wei *et al* fait état de l'émission de boîtes quantiques uniformément réparties au-dessus d'un nanofil d'argent par excitation laser d'une extrémité[47]. Ces boîtes quantiques ont une longueur d'onde d'émission de 655 nm et sont séparées du nanofil par une couche d'Al_2O_3 d'épaisseur 30 nm. Une image en champ clair d'un nanofil d'argent typique et son image d'émission des boîtes quantiques sous un éclairage laser grand champ sont présentées dans la Figure 3.7 (i, ii). L'échelle est représentée en verte pour un meilleur contraste de la distribution de l'intensité d'émission des boîtes quantiques. Lorsqu'un laser à 632,8 nm est focalisé, à une extrémité du nanofil, une distribution de champ semblable à celle d'une oscillation périodique le long du fil est clairement observée[11]. La zone étalée verte en haut de l'image (iii) est due à la forte intensité d'émission à 655 nm des boîtes quantiques due à l'illumination laser focalisé directement à cet endroit et à la réduction de l'intensité le long du plasmon à nanofils. La modulation spatiale du champ proche de le long du nanofil est un résultat direct de l'interférence des plasmons du fil excités par la source lumineuse. L'interférence entre les plasmons incident et ceux réfléchi à l'autre extrémité entraîne la distribution modulée du champ électrique le long du nanofil[50] comme l'illustre la Figure 3.7 (iii).

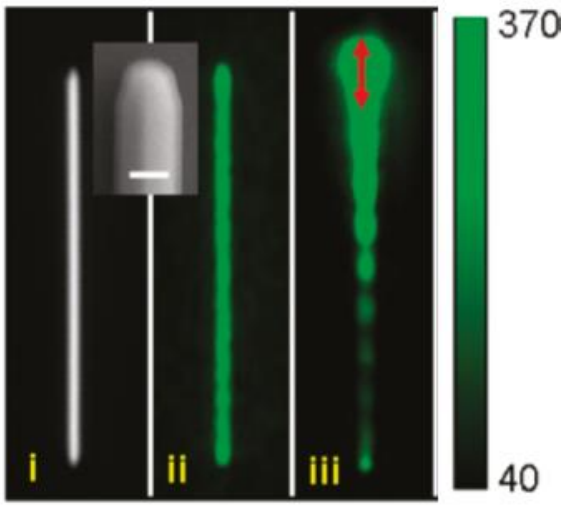


Figure 3.7 Images d'émission boîtes quantiques lancés par plasmons de surface exciter par un laser à 632 nm à une extrémité d'un nanofil d'argent. (i) Image optique d'un nanofil et image MEB d'un nanofil typique d'une couche d'Al_2O_3 de 30 nm d'épaisseur, (ii) Image de l'émission de boîtes quantiques avec une excitation à champ large. (iii) Image de l'émission de boîtes quantiques lorsque l'extrémité du nanofil est excité avec une faisceau laser focalisé avec une polarisation parallèle à l'axe du fil[47]. La taille de l'échelle est représenté par la barre blanche et vaux 200 nm. L'échelle de couleur verte est utilisée pour améliorer le contraste de la distribution d'intensité d'émission des boîtes quantiques.

Ces articles[41,47] ont démontré qu'il était possible d'exciter des émetteurs à l'aide de plasmons de surface propagatifs sur un guide d'onde plasmonique tel que les nanofils d'argent. Nous allons voir maintenant qu'à l'inverse, il est possible d'exciter les plasmons de surface au sein d'un guide plasmonique à l'aide de l'émission d'émetteurs quantiques[17,42,45,49,51].

b. Excitation des plasmons de surface à l'aide d'émission de boîtes quantiques.

Les propriétés d'émission d'un émetteur optique à l'échelle nanométrique peuvent être considérablement modifiées par la proximité d'un nanofil supportant des plasmons de surface. Akimov *et al.* ont montré qu'il existait trois canaux de désexcitation différents lorsqu'un émetteur est placé à proximité d'un nanofil d'argent (Figure 3.8 (a))[17]. Premièrement, l'émission optique directe dans l'espace libre est possible, avec un taux modifié par rapport à celui d'une boîte quantique isolée en raison de la proximité de la surface métallique[52,53]. Deuxièmement, l'émission de l'émetteur peut être amortie de manière non-radicale en raison de pertes ohmiques dans le conducteur[52].

Enfin et surtout, le confinement de champ et la vélocité réduite des plasmons de surface peuvent amener le nanofil à capter la majorité du rayonnement spontané dans les modes de plasmons de surface guidés[3]. La Figure 3.8 (b) illustre le montage optique de microscopie confocale à trois canaux utilisé par Akimov *et al* pour démontrer qu'il y a couplage entre les boîtes quantiques proches du nanofil et les plasmons de surfaces au sein de ce dernier[17]. La Figure 3.8 (c) représente l'échantillon étudié. Les boîtes quantiques ont été déposées sur du verre par revêtement par centrifugation, puis recouvertes de nanofils d'argent pris en sandwich entre deux couches de PMMA. Ces boîtes quantiques sont alors réparties aléatoirement sur la couche de verre.

Le canal I (Figure 3.8 (d)) représente l'image optique du nanofil de diamètre 102$\pm$24 nm. Le canal II illustre l'émission des boîtes quantiques sur l'échantillon, sur cette image des spots lumineux sont disposés partout au sein de la surface de l'échantillon. Dans cet article, aucun contrôle du positionnement des boîtes quantiques n'est réalisé. Ces spots lumineux représentent l'émission des boîtes quantiques et ainsi leur positionnement par rapport au nanofil. Notre idée d'utiliser la polymèrisation par absorption de deux photons va nous permettre de positionné les boîtes quantiques aux endroits spécifiques comme la surface du fil. Le canal III illustre le couplage des boîtes quantiques excitées par un laser à 532 nm avec les plasmons de surface du nanofil. Sur cette dernière image du canal III, deux spots lumineux apparaissent (l'extrémité du nanofil la plus éloignée de l'émetteur est délimitée par un cercle bleu) en plus du spot de fluorescence des boîtes quantiques (cercle rouge). Ces deux spots lumineux correspondent aux extrémités du nanofil d'après l'image optique illustrée canal I. Cela signifie que l'émetteur excite les plasmons de surface du nanofil. Akimov *et al.* ont ainsi démontré qu'il est possible de coupler des boîtes quantiques uniques aux plasmons de surface au sein d'un nanofil d'argent.

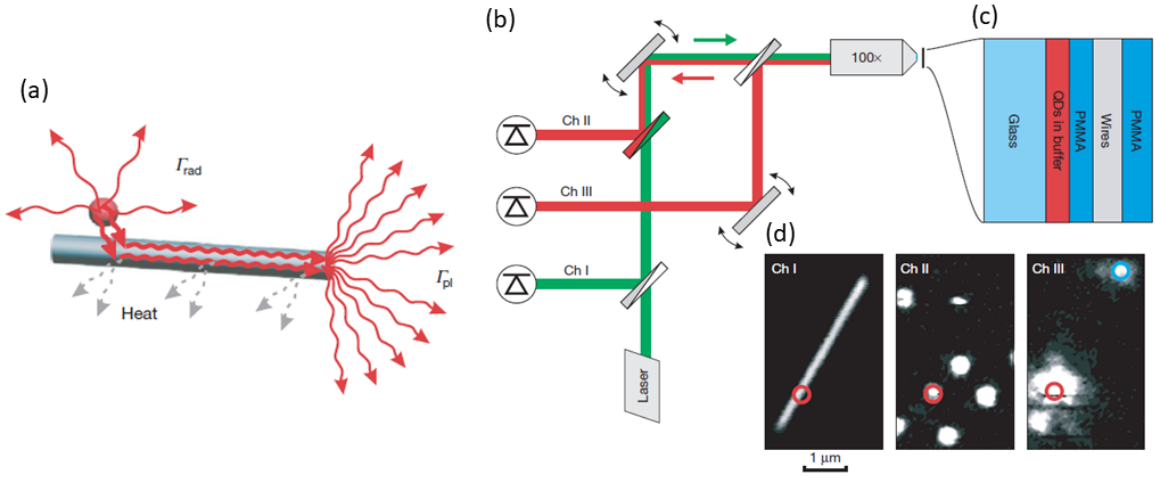


Figure 3.8 (a) Une boîte quantique couplée à un nanofil peut soit émettre spontanément dans l'espace libre Γ_{rad}, soit dans les plasmons de surface guidés du nanofil Γ_{pl}, (b) Montage expérimental. Microscope confocal à trois canaux avec source d'excitation laser à 532 nm. (c) Géométrie de l'échantillon contenant des boîtes quantiques et des nanofils. (d) Canal I : image de nanofil. Canal II : image de boîtes quantiques. Canal III : le laser d'excitation a été focalisé sur la boîte quantique (cercle rouge). Le plus grand point lumineux correspond à la fluorescence des boîtes quantiques, tandis que deux plus petits points correspondent aux plasmons de surface perturbés et diffusés aux extrémités du nanofil. Le cercle rouge indique la position de la boîte quantique couplé au nanofil. Le cercle bleu indique l'extrémité la plus éloignée du nanofil utilisé pour les mesures de corrélation croisée de photons[17].

Un autre article de Wei *et al.* démontre aussi la possibilité de coupler l'émission des boîtes quantiques avec les plasmons de surface présents dans un fil d'argent[49]. Dans cet article, un laser de longueur d'onde 710 nm est focalisé sur une des extrémités du nanofil pour lancer des plasmons de surface en propagation. Les nanofils, déposés sur substrat de verre, sont monocrystalins et leurs diamètres est de 100 nm. Les boîtes quantiques ont été déposées sur l'échantillon par revêtement par centrifugation.

La Figure 3.9 montre que les boîtes quantiques excitées peuvent lancer les plasmons de surface au sein d'un nanofil d'argent[49]. La figure 3.9 (b) représente l'émission des boîtes quantiques par excitation à large champ en utilisant un laser à 532 nm comme source. L'image correspondante du nanofil est représentée par la figure 3.9 (a). Lorsque le laser à 710 nm a été focalisé sur un point situé au milieu de la ligne droite du nanofil (représentée par un cercle rouge sur la figure 3.9), aucune lumière n'est couplée aux deux extrémités de nanofil, comme illustré sur la figure 3.9 (c). Ceci est cohérent avec l'idée qu'il est impossible de lancer les plasmons de surface directement à cet endroit[12,54]. Néanmoins, comme le laser peut exciter les boîtes quantiques à cet endroit, il existe un canal de désintégration pour que l'émission de ceux-ci excite les plasmons de surface propagatifs. En effet, une telle conversion exciton-plasmon de surface est visible à la figure 3.9 (d) lorsque l'équipe de Wei a inséré un filtre passe-bande centré sur l'émission des boîtes quantiques et augmenté l'intensité du laser. L'excitation directe conduit à une émission des boîtes quantiques au point focalisé tandis que la conversion exciton-plasmon de surface est reflétée par l'émission de photons aux deux extrémités du nanofil.

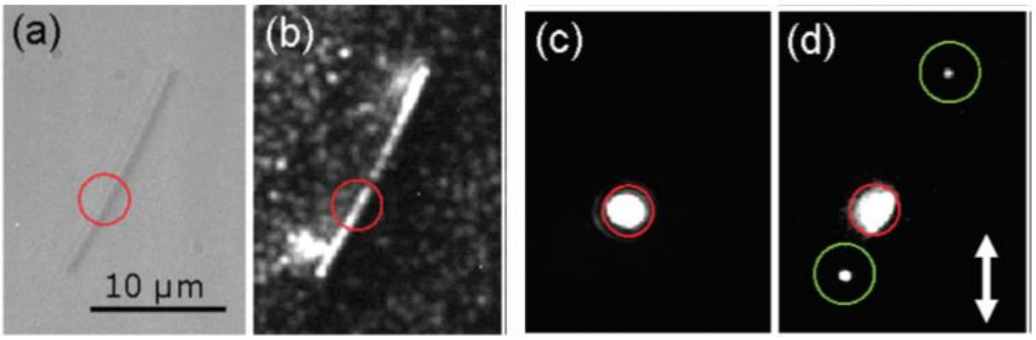


Figure 3.9 (a) Image de transmission en lumière blanche d'un nanofil d'argent. (b) Image d'émission des boîtes quantiques avec excitation en champ large. (c) L'image du laser à 710 nm est focalisée sur la position marquée d'un cercle rouge comme en (a) et (b). (d) image d'émission acquise à l'aide d'un filtre passe-bande de 800/30 nm et avec une longueur d'onde d'excitation de 710 nm. Le laser est focalisé sur la même position qu'en (c) mais avec un niveau de puissance supérieur à 200 µW. Le temps d'exposition est de 5 s. La flèche blanche indique la polarisation du laser.

Les articles[41,45,47] du paragraphe d'avant ont montré que la propagation de plasmons de surface dans des nanofils d'argent peuvent exciter les boîtes quantiques. Les plasmons qui se propagent interagissent avec les boîtes quantiques (absorption de l'énergie) et donnent lieu à une émission de celles-ci, processus dans lequel l'énergie est directement transférée des plasmons de surface aux excitons. Réciproquement, les boîtes quantiques excitées peuvent également induire la génération de plasmons de surfaces se propageant dans le nanofil d'argent[17,49]. En d'autres termes, l'interaction entre les boîtes quantiques et les plasmons de surface dans les nanofils est réciproque.

Dans les articles que nous avons présentés, l'intégration des boîtes quantiques est réalisée par revêtement par centrifugation. [17,37–4] Cette approche ne permet pas de contrôler leurs positions sur les nanofils, obligeant les auteurs de ces articles à rechercher, de façon aléatoire, la meilleure configuration leur permettant de mettre en évidence les phénomènes physiques recherchés.

L'utilisation de la photopolymérisation pour déposer de façon contrôlée des boîtes quantiques à des endroits définis sur un nanofil ouvre de nouvelles perspectives. Par exemple, être capable de positionner les émetteurs sur le nanofil, permet d'étudier l'intensité du plasmon détectée (après sa perturbation par l'extrémité) en fonction de la distance qui sépare l'émetteur de l'extrémité du nanofil pour ensuite remonter à la longueur caractéristique de propagation L_{SPP}. Nous allons dans un premier temps discuter de notre montage expérimental qui va nous permettre de caractériser de tels échantillons.

4. Montage expérimental : caractérisation de la photoluminescence.

Les mesures de photoluminescence des boîtes quantiques et l'émission par diffusion en bout du nanofil sont mesurées avec une configuration expérimentale illustrée sur Figure 3.10. Un laser continu de longueur d'onde $\lambda_{laser} = 405\ nm$ est utilisé pour exciter les boîtes quantiques sur les nanofils. Cette longueur d'onde n'excite pas (ou peu) les modes plasmons alors que les boîtes quantiques absorbent efficacement cette longueur d'onde, comme illustrer dans le chapitre précédent par la Figure 2.16. Plusieurs objectifs de microscope sont accessibles sur notre montage. Deux objectifs de grandissement x10 et x40 sont utilisés pour repérer les nanofils avec du polymère contenant des boîtes quantiques. L'objectif de grandissement x100 avec une ouverture numérique O.N. de 0.99 est utilisé pour exciter les boîtes quantiques et pour collecter la photoluminescence de celles-ci. La photoluminescence des boîtes quantiques (illustrée par le chemin optique vert sur la Figure 3.10) est collectée par l'objectif et est ensuite dirigée vers le séparateur de faisceau (« beamsplitter ») qui laisse passer 92% d'intensité total des boîtes quantiques. Cette émission est ensuite filtrée spectralement par un filtre passe-haut qui coupe toutes les longueurs d'onde en dessous de 432 nm. L'émission filtrée est alors soit imagée par une caméra CCD soit focalisée sur un diaphragme (« pinhole » de diamètre 75 µm), placé avant le spectromètre permet la localisation de la zone de détection. Une translation du pinhole dans son plan (plan image) permet de sélectionner la zone de détection sur le plan de l'échantillon (plan objet). Une DEL (de l'acronyme Français Diode Electroluminescente) à 405 nm peut être incorporée dans le montage pour visualiser la totalité de l'échantillon sur la caméra et aussi pour placer notre pinhole à l'endroit souhaité. Une autre caméra CMOS de chez Thorlabs est utilisée pour pré-visualiser la surface de l'échantillon avant de passer par la caméra CDD refroidie, à l'aide d'un miroir amovible. Cette caméra nous permet dans un premier temps de positionner notre échantillon de manière à observer les nanofils d'argent entrecroisés d'une ligne de polymère grâce à des marqueurs de polymère.

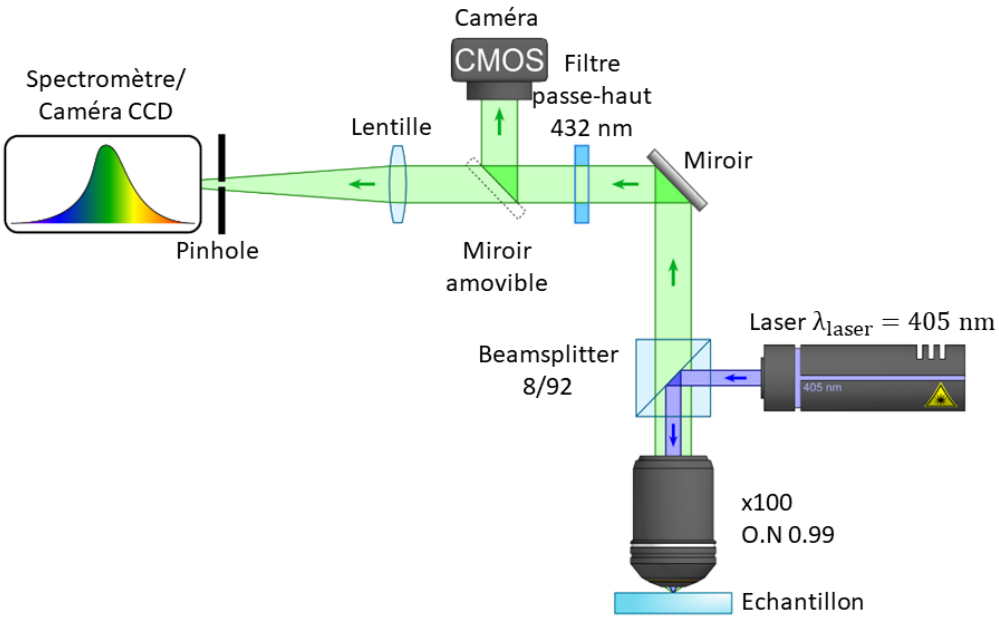


Figure 3.10 Schéma du montage expérimental utilisé pour mesurer la photoluminescence des boîtes quantiques et caractériser le systeme hybride nanofil/boîtes quantiques

Plusieurs vérifications sur notre montage ont été réalisées afin d'évaluer ses caractéristiques et fonctionnalités. Le premier point a été de contrôler l'endroit où se situait le spot laser à 405 nm, ainsi que sa forme et sa taille sur la caméra CCD refroidie. Pour cela, le filtre passe-haut à 432 nm a été

enlevé et la puissance du laser a été atténuée par le biais d'une roue sur laquelle sont fixées plusieurs densités pour obtenir différentes intensités d'excitation laser. La Figure 3.11 (b) illustre le spot laser sur l'échantillon, imagé par la caméra CCD après la réflexion du laser sur un miroir. La mesure du spectre montre un profil spectral gaussien (Figure 3.11 (a)) pouvant se décrire comme suit[55] :

$$I(\lambda) = I_0 e^{\left(-\frac{2(\lambda-\lambda_{laser})^2}{\omega^2}\right)} \tag{3-17}$$

λ_{laser} : longueur d'onde du laser
I_0 : Intensité lumineuse du laser
ω : largeur spectrale du faisceau

De cette équation, il est possible de déduire la longueur d'émission du laser par le biais de la Figure 3.11 (a). La longueur d'onde du laser d'après le spectromètre est $\lambda_{laser} = 403.5\ nm$. Cette mesure permet aussi de connaître la largeur spectrale de notre laser qui est de $\pm 2\ nm$ à partir de la valeur centrale de son émission.

La Figure 3.11 (c), quant à elle, permet d'observer la tâche d'Airy[56,57] de notre laser, c'est-à-dire la tâche centrale la plus lumineuse. Dans notre cas, le diamètre de cette tâche a été obtenu d'après l'image réalisé sur la caméra CDD. À l'aide du logiciel ImageJ, nous avons réalisé le profil du spot laser. Ce profil est représenté pas la Figure 3.11 (b). En effet, nous connaissons la conversion entre un pixel et la longueur réelle sur l'échantillon. Le diamètre de cette tâche obtenu est de 200 nm. Le spot laser est donc plus grand que le diamètre de nos nanofil (pour rappel, $D_{NF} = 160\ nm$).

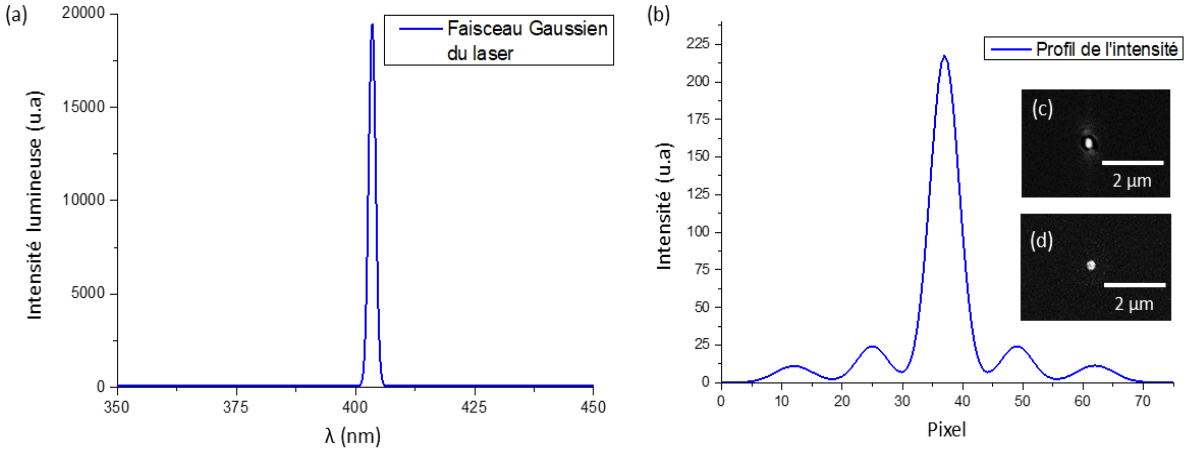


Figure 3.11 (a) Spectre du laser, images optiques prise par la caméra CCD, (b) Profil de l'intensité du spot laser, (c) du spot laser pour une puissance de 1 µW et (d) de la zone de détection après le pinhole de diamètre 75 µm avec éclairage LED à 405 nm sans le filtre passe haut à 432 nm, grandissement focale de 222 mm.

La Figure 3.11 (d) représente l'image sur la caméra du pinhole éclairé par la DEL à 405 nm servant de zone de détection pour nos futures manipulations. Le diamètre de cette aire de détection a été mesuré à l'aide de la conversion taille réel – nombre de pixel et vaut $D_{ZD} = 250\ nm$, ce diamètre est plus important que la tâche d'Airy du laser et que le diamètre du nanofil. Cela implique que toute l'émission venant du bout de notre nanofil peut être collectée avec ce montage.

5. Caractérisation du couplage entre les boîtes quantiques et le nanofil d'argent.

Dans cette partie, l'échantillon réalisé est un nanofil d'argent sur lequel une ligne de polymère contenant des boîtes quantiques croisant celui-ci a été fabriquée par polymérisation à deux photons

(Figure 3.12 (a)). Deux échantillons ont été réalisés. Le premier composé exclusivement de boîtes quantiques vertes G1 et le seconde des boîtes quantiques rouges R1. Nous allons dans la suite traiter du couplage entre les deux types de boîtes quantiques et les plasmons au sein du nanofil d'argent.

a. Cas des boîtes quantiques vertes G1.

Comme défini dans le chapitre 2, nous avons utilisé la puissance de 5 mW et un temps de balayage de 200 µm/s du laser impulsionnel femto-second, pour obtenir l'image MEB présentée Figure 3.12 (a). Les premières caractérisations du couplage entre l'émission des boîtes quantiques et les plasmons de surfaces ont été réalisées sur le nanofil présenté sur cette image MEB. Dans un premier temps, nous avons étudié l'émission des boîtes quantiques dans le polymère seul et à l'intersection entre la ligne et le nanofil.

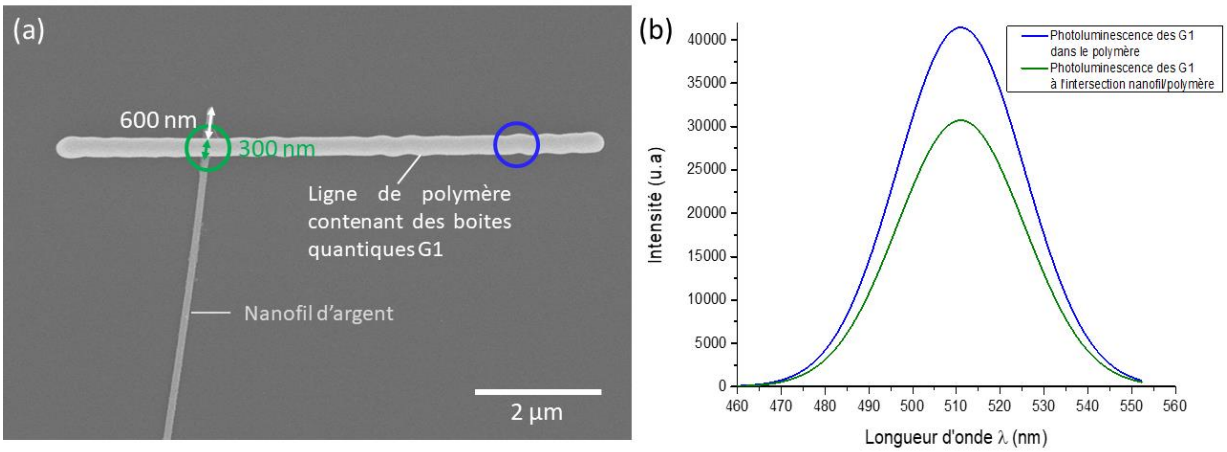


Figure 3.12 (a) Image MEB d'un nanofis d'argent de diamètre 160 nm croisé d'une ligne de polymère de diamètre 300 nm contenant des boîtes quantiques G1 sur un substrat de verre, (b) Emission des boîtes quantiques G1 dans la ligne de polymère (courbe bleue) et à l'intersection de la ligne de polymère et du nanofil (courbe verte). Les cercles vert et bleu présents en (a) représentent respectivement l'endroit où les spectres (b) ont été pris pour une excitation laser à 405 nm ayant une puissance de 50 µW.

La Figure 3.12 (b) représente deux spectres d'émission des boîtes quantiques aux deux positions définies par des cercles en (a). La zone de détection est superposée à la zone d'excitation à 405 nm. Les boîtes quantiques G1 dans la ligne de polymère émettent à une longueur d'onde de 510 nm. La longueur d'onde d'émission des G1 dans le polymère est identique à celle en solution dans du PETA présenté dans le chapitre 2 partie 3.a. Notons que l'intensité des boîtes quantiques dans le polymère est plus importante que dans le cas où les boîtes quantiques sont à proximité de la structure métallique. Dans l'expression du taux de désexcitation d'un émetteur (3-9), l'orientation des dipôles $\overline{\boldsymbol{n}}_{\boldsymbol{D}}$ des boîtes quantiques rentre en jeu. Suivant l'orientation des boîtes quantiques, il est alors possible de coupler plus au moins avec les plasmons de surface[58]. Les boîtes quantiques qui ont une orientation favorable illustrées dans la partie 2.a du chapitre, vont se coupler alors que d'autres vont émettre directement de la lumière vers notre zone de collection. De plus, l'équation (3-15) traitant du facteur β illustre le fait que pour maximiser ce facteur, la boîte quantique doit se situer à une distance donnée de notre nanostructure métallique, le nanofil, pour avoir un Γ_{pl} plus important que Γ_{n-rad}[24]. Avec ces deux paramètres, il était attendu d'avoir une diminution de l'intensité lumineuse des boîtes quantiques en présence du fil d'argent. Dans notre cas, nous avons fait le rapport des deux intensités obtenu au niveau du nanofil et à l'extérieur, la valeur obtenue est de 0,74. Ceci est une première preuve d'une interaction entre l'émission des boîtes et la surface métallique[15,58,59].

Dans un deuxième temps, nous avons vérifié s'il y avait de l'émission en extrémité du nanofil et si cette émission correspond bien à la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques G1. Cette situation est attendue pour une excitation localisée au croisement entre le nanofil et la ligne de polymère. Dans la Figure 3.13, la zone d'excitation à 405 nm a été fixée au croisement et la zone de détection a été déplacée sur trois positions différentes. Le spectre vert ayant la plus forte émission représente celle des boîtes quantiques lorsque la zone de détection est placée à l'intersection de la ligne polymère et du nanofil, c'est-à-dire au même endroit que la zone d'excitation. Le spectre noir sur la Figure 3.13 représente l'émission collectée à l'extrémité du nanofil. Cette émission correspond bien à la longueur d'onde 510 nm d'émission des boîtes quantiques. Il est alors possible de supposer que les boîtes quantiques ont excité un plasmon de surface au sein du nanofil et que celui-ci s'est propagé jusqu'à l'extrémité.

Nous avons également pris deux spectres avec la zone de détection placée sur la ligne de polymère contenant les boîtes quantique (positions A et B indiquée Figure 3.13). Cette expérience a été réalisée pour voir si la lumière issu de la photoluminescence diffusait au loin (sur la ligne de polymère ou ailleurs) et si cette ligne ne jouait pas le rôle d'un guide d'onde. Les deux spectres correspondant à ces deux positions A et B ont une intensité négligeable comme nous pouvons le voir sur les spectres de la Figure 3.13. Nous pouvons en conclure que le spectre noir obtenu ne correspond pas à la photoluminescence qui a diffusé de la zone d'excitation à la zone de détection, mais représente plutôt la signature d'un couplage avec le plasmon qui a transféré l'information jusqu'à l'extrémité de nanofil.

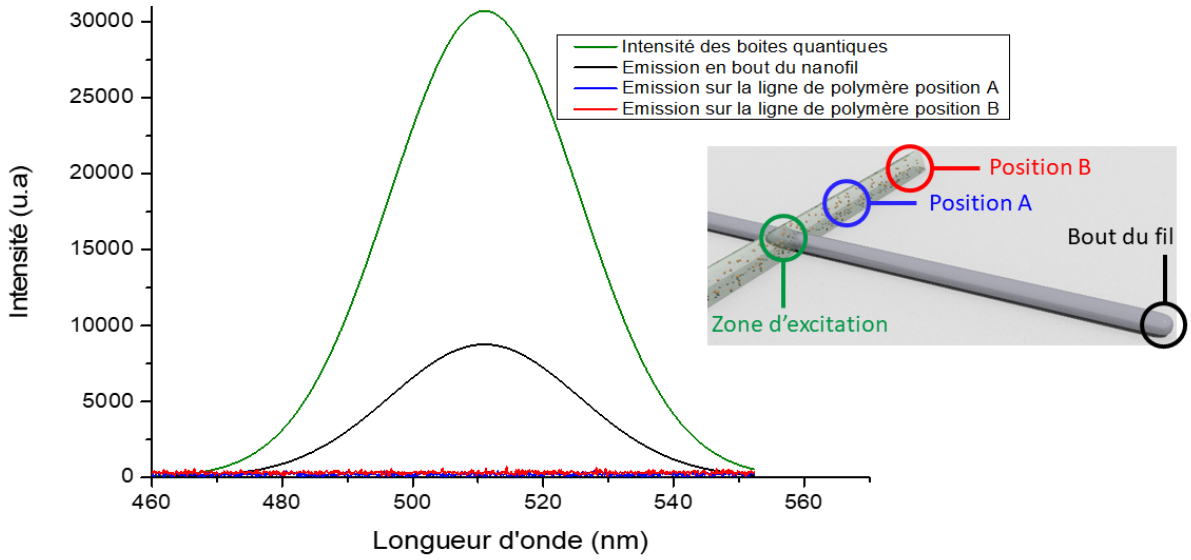


Figure 3.13 Spectre d'émission à l'intersection de la ligne de polymère et du nanofil (spectre vert), au bout du fil (spectre noir), position A (spectre bleu) et position B (spectre rouge) pour une excitation à l'intersection par un laser continue de longueur d'onde 405 nm avec une puissance en sorti de 50 µW. Toutes les zones de détection sont illustrées sur le schéma par des cercles correspondant au couleur des spectres.

Pour obtenir plus d'informations, nous avons réalisé une expérience complémentaire. Cette fois-ci, le spot laser d'excitation est placé à l'extrémité du nanofil comme illustré Figure 3.14 (e) par le cercle noir. La zone de détection est dans un premier temps placée sur cette même extrémité du nanofil. Le spectre Figure 3.14 (a) a été pris à cette position. De ce spectre, nous pouvons dire qu'il n'y a pas de boîtes quantiques à cette extrémité du fil, car il n'y a pas d'émission lorsque le laser est placé à l'extrémité du nanofil (rappel : le filtre passe haut rejette la longueur d'onde incidente de 405 nm). La zone de détection a ensuite été placée à l'intersection entre la ligne de polymère contenant les boîtes quantiques et le nanofil, nommée position C dans la Figure 3.14 (e). Le spectre correspondant à cette zone est présenté Figure 3.14 (d). Il n'y a pas d'émission des boîtes quantiques à cette position. Deux

choses peuvent donc être déduites. Premièrement, le laser à 405 nm n'excite pas efficacement les plasmons de surfaces et la longueur de propagation de ces derniers est très faible, ce qui n'a pas permis d'excitation des boîtes quantiques au niveau de l'intersection, comme discuté dans le chapitre 1 partie 3.c et 3.d. La deuxième observation est que la diffusion directe de la lumière bleue en espace libre est négligeable, en tout cas insuffisante pour exciter les boîtes quantiques à distance. Afin d'avoir une confirmation de cette dernière observation, la zone de détection a été déplacée à deux autres endroits : position A et B sur la Figure 3.14 (e). Les deux spectres correspondants sont illustrés Figure 3.14 (b) et (c). A l'instar du spectre à l'intersection de la ligne de polymère et du nanofil, il n'y a pas d'émission à 510 nm des boîtes quantiques G1, confirmant que la diffusion directe en espace libre ne peut pas permettre d'exciter à distance. Seule la propagation du plasmon de surface d'énergie adéquate peut permettre cette excitation.

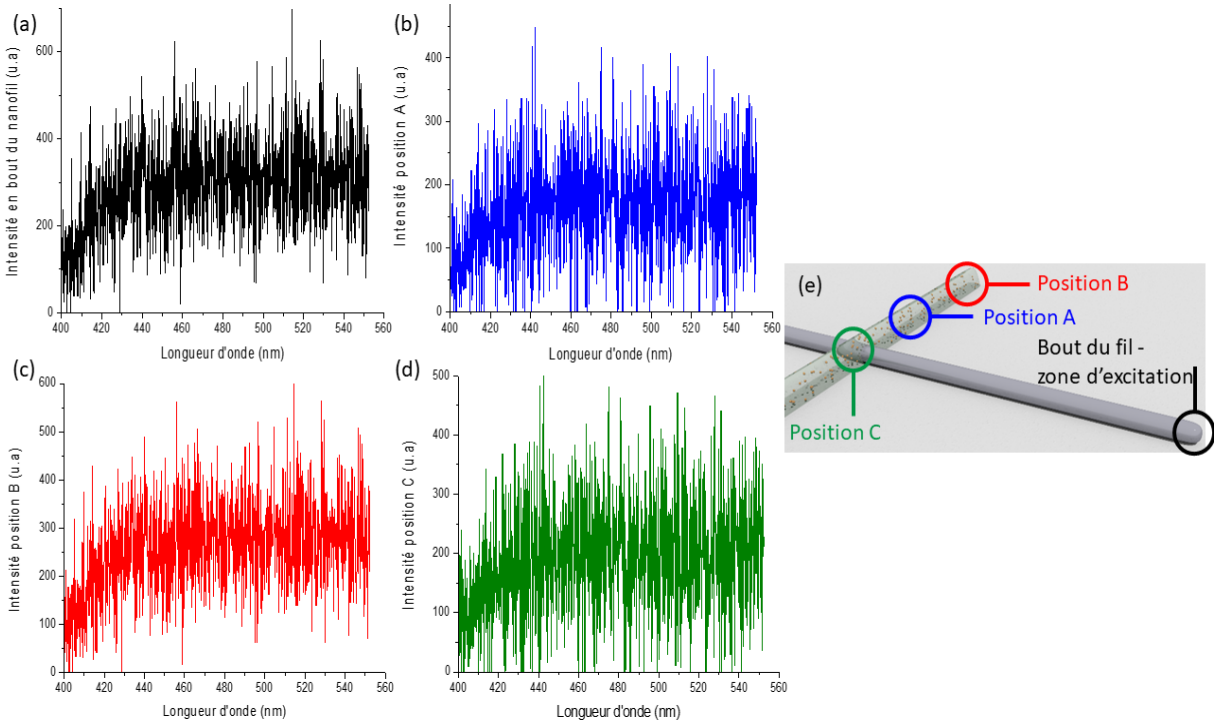


Figure 3.14 Spectres de photoluminescence à différentes positions lorsque l'excitation à 405 nm (50 µW) est localisée à l'extrémité du nanofil : (a) extremité du nanofil, (b) position A, (c) Position B et (d) position C, intersection entre la ligne de polymère contenant des boîtes quantiques et le nanofil. Ces différentes zones de détection sont illustrées sur le schéma (e) et matérialisées par des cercles de couleurs correspondant aux spectres.

La dernière expérience réalisée a consisté à placer le spot laser 405 nm sur la ligne de polymère, mais en dehors du nanofil, comme illustré Figure 3.15 par un cercle rouge (position B). Trois zones de détection ont été sélectionnées. Le spectre en rouge correspond à une zone de détection superposée avec la zone d'excitation (position B) : l'émission des boîtes quantiques G1 émettant à 510 nm dans le polymère est clairement visible. Deux autres zones de détection ont été choisies. À l'intersection entre le nanofil d'argent et la ligne de polymère nommée position C sur le schéma, aucune émission des boîtes quantiques G1 n'est visible. Il en est de même concernant l'extrémité du nanofil (spectre noir sur la Figure 3.15), confirmant une fois de plus que nous pouvons négliger les effets de diffusion de la lumière en espace libre, effets qui pourraient conduire à une interprétation erronée de nos résultats.

De toutes ces observations, nous pouvons conclure que l'émission des boîtes quantiques se couple avec les plasmons de surface au sein du nanofil d'argent. Cette onde plasmon se propage le long du fil jusqu'à l'extrémité, où la lumière est diffusée grâce à la géométrie de pointe de ce dernier.

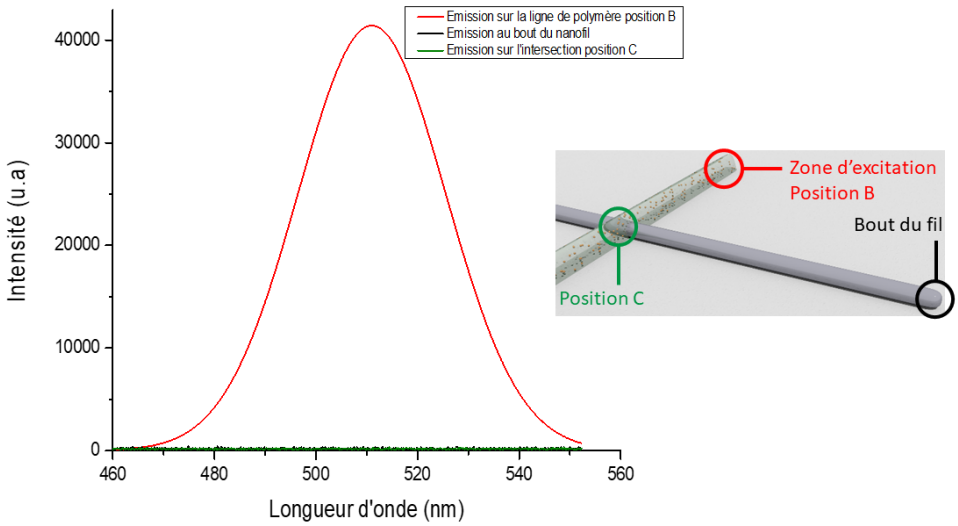


Figure 3.15 Spectre de photoluminescence à l'intersection de la ligne de polymère et du nanofil (spectre vert), en bout du fil (spectre noir), et sur la ligne de polymère (spectre rouge, position B) pour une excitation sur la ligne de polymère, en position B, par un laser continu focalisé de longueur d'onde 405 nm et puissance 50 µW. Toutes les zones de détection sont illustrées sur le schéma par des cercles correspondant à la couleur des spectres.

Maintenant que nous avons la confirmation que l'émission des boîtes quantiques G1 peut se coupler aux plasmons de surface, nous allons pouvoir réaliser une étude paramétrique. Cette étude consiste en une variation contrôlée de la distance d entre la ligne du polymère et l'extrémité du nanofil comme illustré Figure 3.16. Cette étude permettra de définir la longueur d'onde de propagation des plasmons pour une longueur d'onde d'excitation de 510 nm. Un échantillon contenant plusieurs nanofils croisés d'une ligne de polymère contenant des boîtes quantiques G1 a été réalisé. Le laser impulsionnel femto-seconde utilisée pour polymériser la solution a été balayé à différentes distances de l'extrémité du nanofil. En d'autres termes, pour la première fois, nous allons contrôler, par polymérisation à deux photons, la position sur un nanofil métallique du site des émetteurs quantiques qui joue le rôle de site de lancement des plasmons.

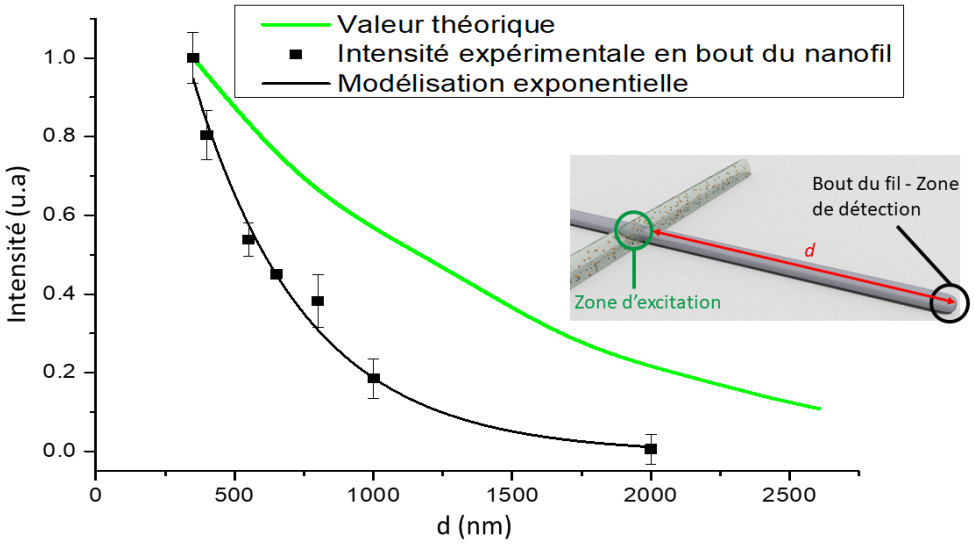


Figure 3.16 Intensité de photoluminescence détectée en extrémité de nanofil (carrés noirs) en fonction de la distance entre le site de lancement (boîtes quantiques verts) et l'extemité du nanofil où la detection est réalisée. La courbe obtenue revèle la décroissance exponentielle du plasmon de surface. En noir les valeurs expérimentales obtenues avec la modélisation exponentielle correspondant, en vert la modélisation de la structure complet (comme définit figure). Schèma illustratif[60].

La Figure 3.16 montre les résultats de l'étude. La zone d'excitation à la longueur d'onde de 405 nm a été fixée à l'intersection du nanofil et de la ligne de polymère. L'intensité de photoluminescence détectée à l'extrémité du nanofil est mesurée et tracée en fonction de d, distance entre l'intersection et l'extrémité du nanofil. Chaque point expérimental est la valeur moyenne de dix mesures successives, nous avons déplacé à chaque mesure le laser pour ensuite le replacer de nouveau au niveau de l'intersection. Les barres d'erreurs sont calculées à partir de l'écart-type sur les dix mesures d'intensité réalisées. Pour chaque point, l'intensité de photoluminescence à la fin du nanofil a été normalisée par l'intensité de photoluminescence détectée directement à l'intersection avec la ligne de polymère. La collection étant en champ lointain, nous collectons donc des photons « diffusé » par le nanofil, nous avons alors supposé que la diffusion est identique et homogène partout sur le nanofil. L'intensité à l'extrémité du nanofil diminue de manière exponentielle avec l'augmentation de la distance, ce qui est la signature d'un plasmon de surface propagatif dont l'intensité peut être calculée de la manière suivante[60].

Dans le cas d'une onde plasmon se propageant le long de x, l'expression générale du champ électrique est définie comme suit :

$$E(x,y,z) = E_0(y,z)e^{ik_{SP}x} \tag{3-17}$$

k_{SP} étant la valeur propre du mode, qui peut être décomposé comme suit:

$$k_{SP} = k'_{SP} + i\, k"_{SP} \tag{3-18}$$

En combinant les deux équations (3-17) et (3-18), nous obtenons alors :

$$E(x,y,z) = E_0(y,z)e^{ik\prime_{SP}x}e^{-\,k"_{SP}x} \tag{3-19}$$

Comme nous mesurons l'intensité et non le champ lui-même, la quantité physique pertinente est alors :

$$I = \alpha EE^* = |E_0(y,z)|^2 e^{-2\,k"_{SP}x} \tag{3-20}$$

Cette expression (3-19) est semblable à la loi de Beer-Lambert[61] définie comme suit :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} = I_0 e^{-\frac{x}{L_{SPP}}} \tag{3-21}$$

α: Coefficient d'absorption.
$L_{SPP} = 1/(2k"_{SP})$: : longueur propagation des plasmons de surface.

En raison de l'affaiblissement des points de mesure, l'intensité de l'émission décroît de manière exponentielle par rapport à la distance de propagation, comme le montre l'équation (3-20). En ajustant les valeurs expérimentales avec une modélisation exponentielle, comme indiqué sur la Figure 3.16 en noire, la longueur de propagation peut être obtenue. Dans notre étude, la longueur de propagation des plasmons de surface pour l'excitation à 510 nm par des boîtes quantiques G1 sur polymère s'est avérée être autour de 407 nm, ce qui est inférieur aux prévisions FDTD. En effet, il a été précédemment démontré dans le chapitre 1 partie 3.c et 3.d, que pour une excitation de 532 nm la longueur de propagation de plasmons de surface est de $L_{SPP} = 1{,}197\ \mu m$. La courbe verte de la Figure 3.16 représente la décroissance exponentielle du plasmon de surface dans le cas théorique. Ce cas a été étudié pour une simulation FDTD de notre fil avec l'émetteur séparé d'une distance $h = 10$ nm par rapport au fil dans du polymère comme illustrer dans le Figure 3.5 (a). Dans le cas théorique la longueur de propagation L_{SPP} est de 1,1 µm. Nous avons donc cherché dans la littérature une explication de cette diminution. Dans la littérature[62–66], la longueur de propagation des plasmons de surface peut diminuer en raison de la rugosité de la surface ou de la formation de sulfure d'argent autour des nanofil

d'argent. Compte tenu de la bonne qualité d'état de surface des nanofils fabriqués par synthèse chimique (cf. par exemple[67,68]), il est rare d'obtenir une surface rugueuse. Par contre, la corrosion de l'argent a été étudiée dans le contexte des applications variées comme la microélectronique[69] ou encore pour l'optique intégrée[70,71]. Le sulfure d'argent résulte de la présence de dioxygène, d'azote et d'humidité dans l'air ambiant[72]. Cette couche peut se former en quelques jours suivant le niveau d'humidité et la température de la pièce dans lequel l'échantillon est stocké[72]. Pour lutter contre cette corrosion, l'argent peut être stocké dans des environnements secs et bien ventilés, et protégé des changements brutaux de température ou de taux d'humidité. Des solutions alternatives consistent à faire un dépôt d'un autre métal pour recouvrir l'argent[73], ou encore d'une couche de polymère tel que le PMMA[17].

Nous avons réalisé des simulations FDTD comme dans le chapitre 1 partie 3.c. La géométrie complète de la simulation est constituée d'un substrat en verre, d'un fil d'argent entouré d'une couche de sulfure d'argent et d'une ligne polymère tracée à la verticale comme illustré Figure 3.17. Pour des raisons de simplicité, il a été décidé de modéliser le fil et son revêtement par deux cylindres concentriques, dont le rayon combiné est fixé à 80 nm. Les différentes épaisseurs de sulfure d'argent ont ensuite été obtenues en modifiant le rayon du noyau d'argent. Toute la longueur de la ligne de polymère n'a pas été simulée, nous avons fait ceci pour réduire notre fenêtre de calcul permettant ainsi de diminuer le temps de calcul. Cette ligne de polymère est composée de deux sous-éléments. La première est une ligne demi-ellipsoïdale de 128 nm de largeur et hauteur de polymère. Le second est un demi-sphéroïde de 128 nm de largeur le long de l'axe, 288 nm de largeur le long de l'axe et 224 nm de hauteur de polymère. La structure a été étendue de manière à pouvoir se propager le long du fil sur au moins un micron dans la direction x. Le dipôle (représenté par un point noir sur la Figure 3.17) servant d'émetteur a été introduit dans la simulation à 10 nm au-dessus du fil, à l'intérieur de la ligne polymère[60].

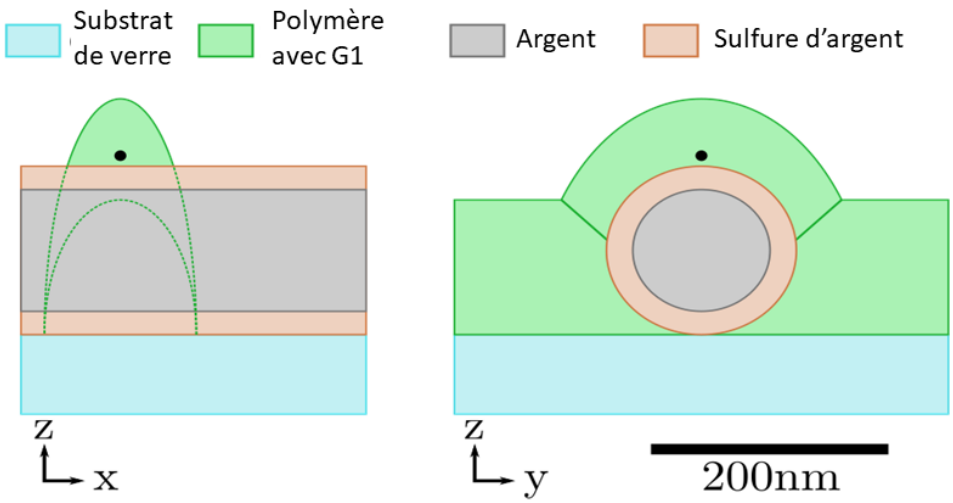


Figure 3.17 Schéma du design utilisé pour les simulations présentées figure 3.18 suivant deux coupes (x,z) et (y,z)[60]. Le point noir représente la position du dipole dans la couche de polymère. Le design tient compte de la présence probable d'une couche de sulfure d'argent sur le nanofil d'argent.

Comme la longueur d'onde d'intérêt dans notre étude était de 510 nm, le modèle de dispersion du sulfure d'argent a été spécialement conçu à cet effet, au lieu d'adapter la permittivité à un large spectre. En tant que telle, la permittivité a été modélisée à travers un seul modèle de Lorentz comme défini dans le chapitre 1 partie 1.b.ii:

$$\varepsilon_{S-Ag}(\omega) = \varepsilon_\infty + A\frac{\Omega^2}{\Omega^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \tag{3-21}$$

Comme indiqué dans l'article de Bennet et al., l'indice de réfraction du sulfure d'argent a été fixé à $3.1 + 0.65i$ à 510 nm[63]. Cela conduit à un ensemble de paramètres appropriés :

$$\varepsilon_{\infty} = 9.1875$$

$$A = 4.03, \Omega = 3.69343 \,.\, 10^{15}, \Gamma = 3.69343 \,.\, 10^{15}$$

Les courbes verte, rouge et bleu présentées dans la Figure 3.18 sont réalisées à partir du design de la simulation définie Figure 3.17. La courbe verte représente la décroissance exponentielle du plasmon en l'absence de couche de sulfure autour de notre nanofil. Dans ce cas-là, la longueur de propagation L_{SPP} est de 1,1 µm, ce qui est plus du double de la valeur obtenue expérimentalement. Deux simulations ont été réalisées avec une couche de sulfure de 4 nm et 3 nm, représentées respectivement en rouge et bleu dans la Figure 3.18. Notre courbe expérimentale, illustrée en noire se rapproche de la courbe rouge correspondant à une épaisseur de 4 nm de couche de sulfure d'argent. Nous pouvons donc supposer qu'une couche d'environ 4 nm d'épaisseur s'est créée autour du nanofil d'argent.

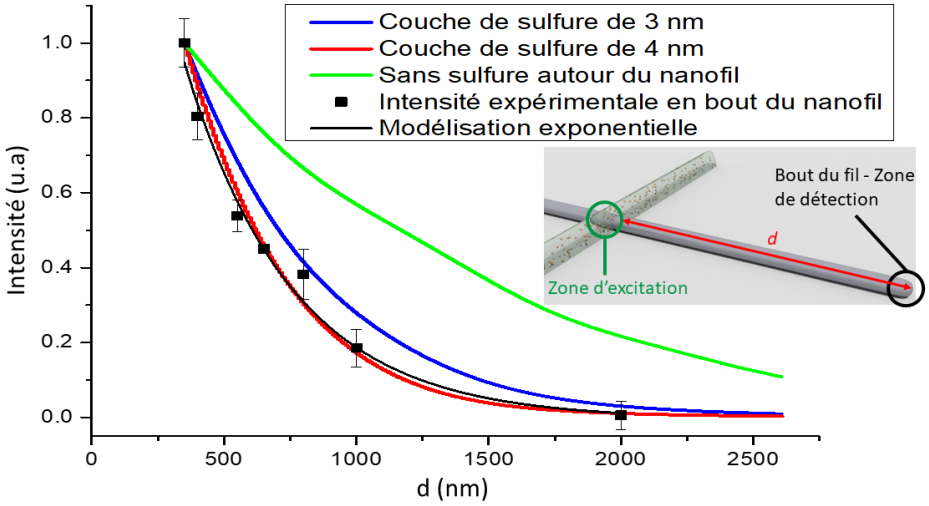


Figure 3.18 Intensité de photoluminescence détectée en extrémité de nanofil (carrés noirs) en fonction de la distance entre le site de lancement (boîtes quantiques G1) et l'extemité du nanofil où la detection est réalisée. Les données révèlent la décroissance exponentielle du plasmon de surface. En noir les valeurs expérimentales obtenues avec la modélisation exponentielle correspondant, en vert la modélisation de la structure complet, en bleu et rouge respectivement la modélisation de la structure comprennent une couche de sulfure d'argent de 3 et 4 nm d'épaisseur (comme définit figure 3.15). Schèma illustratif[60].

Nous avons réalisé un nouvel échantillon contenant des boîtes quantiques G1. Avec cet échantillon, nous avons procédé à une analyse rapide en observant seulement l'émission des boîtes quantiques G1 à l'intersection (cercle vert sur la Figure 3.19) et à l'extrémité du nanofil d'argent. L'échantillon et la caractérisation de celui-ci ont été réalisés dans la même journée, dans le but d'évaluer l'influence du temps sur la formation de la couche de sulfure. De cet échantillon, nous avons obtenu les points représentés sur la Figure 3.19 en noir. Sur ce graphique, le spectre vert représente la courbe théorique de la décroissance exponentielle du plasmon sans couche de sulfure comme précédemment. La courbe noire représente une modélisation exponentielle des points obtenus expérimentalement.

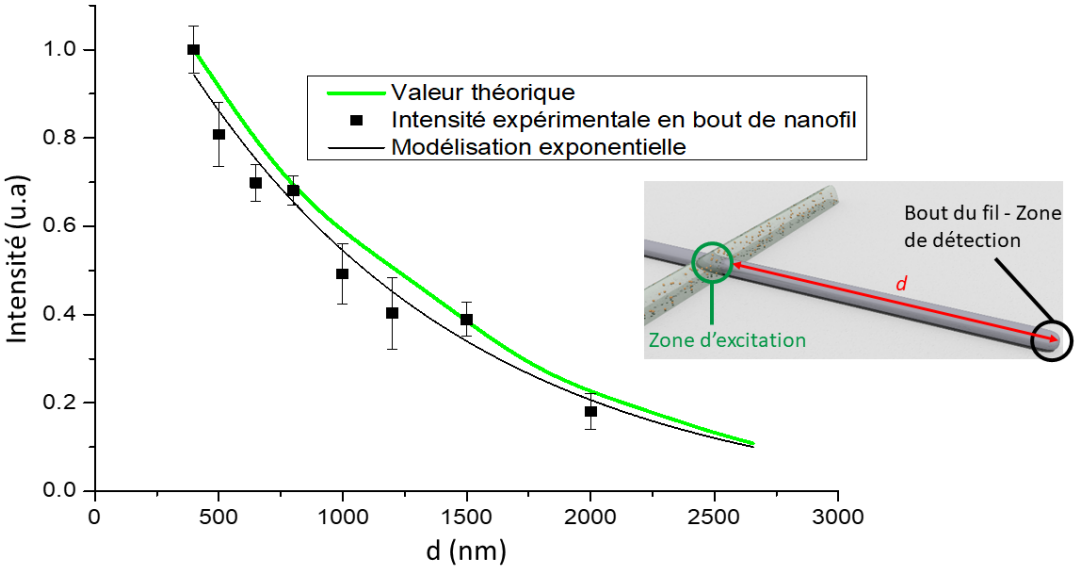


Figure 3.19 Intensité de photoluminescence détectée en extrémité de nanofil (carrés noirs) en fonction de la distance entre le site de lancement (boîtes quantiques verts G1) et l'extemité du nanofil où la detection est réalisée. Les étapes de fabrication de l'échantillon et caracterisation ont été réalisées en une seule journée. Les données révèlent la décroissance exponentielle du plasmon de surface en noir, les valeurs expérimentales obtenues avec la modélisation exponentielle correspondant, en vert la modélisation de la structure complète.

De la courbe modélisant l'intensité expérimentale en bout du nanofil (spectre noir sur la Figure 3.19), il est possible de déduire, via l'expression (3.20), la longueur de propagation du plasmon de surface. Pour une longueur d'onde d'excitation à 510 nm, la longueur de propagation du plasmon atteint est de 1,03 µm. Cette valeur est nettement supérieure à celle obtenue à partir de notre premier échantillon (407 nm). La valeur L_{SPP} obtenue dans le deuxième échantillon est légèrement inférieure à la longueur obtenue grâce à la simulation (1,1 µm). Ainsi, cette nouvelle série d'expériences ayant été réalisée sur un temps assez court, il est probable que la couche de sulfure n'ait pas eu le temps de se créer autour de notre nanofil d'argent.

Nous venons de décrire le cas des boîtes quantiques vertes G1 sur le nanofil et leur couplage au guide d'onde plasmonique. Nous allons maintenant étudier l'interaction entre les boîtes quantiques rouges R1 et les plasmons de surface.

b. Dans le cas des boîtes quantiques rouge R1.

Nous avons procédé de la même manière que pour les boîtes quantiques vertes. Dans un premier temps, nous avons réalisé un échantillon test pour voir si le couplage entre l'émission des boîtes quantiques R1 et les plasmons de surface au sein du nanofil était possible.

Suivant les résultats présentés dans le chapitre 2 partie 3.d, l'échantillon a été réalisé avec une puissance de 6 mW et un temps de balayage de 150 µm/s (paramètres du laser impulsionnel femto-seconde). La Figure 3.20 (a) est une image MEB d'un nanofil croisé d'une ligne de polymère contenant les boîtes quantiques R1. Ce nanofil est celui avec lequel nous avons effectué nos premières caractérisations. Comme pour les boîtes quantiques G1, nous avons tout d'abord regardé l'émission à l'intersection du guide plasmonique/ligne de polymère (courbe rouge) et sur la ligne de polymère en dehors du nanofil (courbe bleue) présentées Figure 3.20 (b).

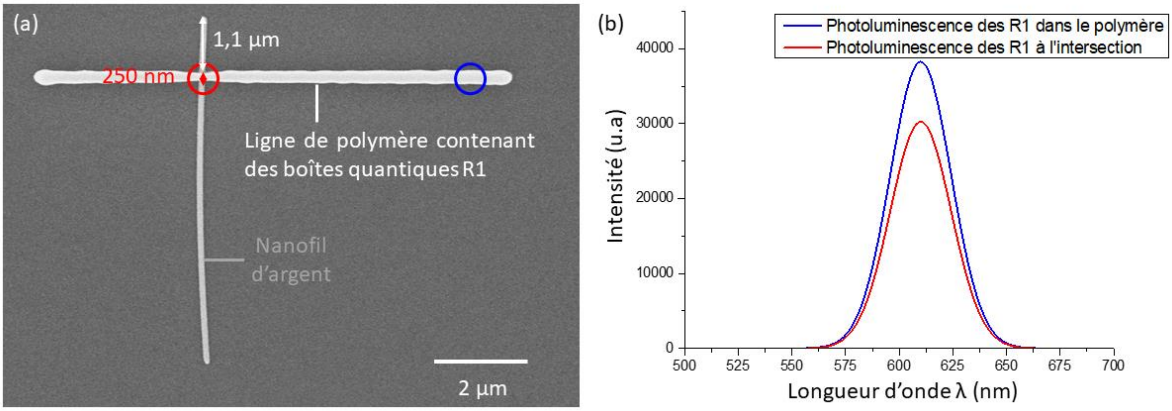


Figure 3.20 (a) Image MEB d'un nanofil d'argent de diamètre 160 nm croisé d'une ligne de polymère de diamètre 250 nm contenant des boîtes quantiques R1 sur un substrat de verre, (b) Emission des boîtes quantiques R1 dans la ligne de polymère (courbe bleue) et à l'intersection de la ligne de polymère et du nanofil. Sur (a), Les cercles rouge et bleue représentent respectivement l'endroit où les spectres (b) ont été pris pour une excitation laser à 405 nm ayant une puissance de 50 µW.

L'intensité des boîtes quantiques R1 présentes sur le nanofil est inférieure à la photoluminescence de celles-ci dans la ligne de polymère à l'extérieur du nanofil. Les deux spectres obtenus ont une longueur d'onde centrée à 610 nm comme dans le chapitre 2 partie 3.a, ce qui correspond bien à l'émission des boîtes quantiques R1. Une diminution de la photoluminescence en présence de structure métallique est alors observée[15,58,59]. De ces deux courbes, nous avons calculé le rapport d'intensité étant de 0,79. En effet, une partie de l'émission des boîtes quantiques R1 a dû se coupler au plasmon sur le nanofil. Le même raisonnement que les boîtes quantiques vertes G1 peuvent alors s'appliquer aux boîtes quantiques R1. D'après les équations (3-9) et (3-15), l'orientation des émetteurs ainsi que leur distance avec la structure métallique jouent un rôle important dans le couplage des boîtes quantiques avec les plasmons de surface. En vue de ces deux spectres, nous nous attendons donc à coupler l'émission des boîtes quantiques R1 avec les plasmons de surface du guide plasmonique.

Le spot laser d'excitation 405 nm a été placé à l'intersection de la ligne de polymère et du nanofil. La zone de détection associée au pinhole (voir montage Figure 3.10) a été placée à différents endroit : en bout du nanofil (cercle noir), sur la ligne de polymère en position A (cercle rose) et en position B (cercle orange) comme illustrée Figure 3.21.

A l'extrémité du nanofil, de l'émission à 610 nm est obtenue d'après le spectre noir de la Figure 3.21. La longueur d'onde obtenue est identique à l'émission des boîtes quantiques R1. Nous pouvons donc en déduire que l'émission des R1 dans le polymère à proximité de la structure métallique excite les plasmons de surface du nanofil. Ces plasmons de surface se propagent suivant l'axe du fil. A l'extrémité du fil, cette onde de surface se découple et émet de la lumière en champ lointain au niveau de la pointe par phénomène de diffusion[11].

Comme pour les boîtes quantiques verts G1, la zone de détection a été placée sur la ligne de polymère en positions A et B. Les deux spectres correspondants représentés en rose et orange dans la Figure 3.21 ne présentent pas d'émission significative à 610 nm. Ainsi, il n'y a donc pas de diffusion de la lumière issue de l'intersection jusqu'aux deux positions A et B. De plus, la ligne de polymère ne joue pas le rôle de guide d'onde, aussi bien pour la longueur d'onde à 405 nm que pour celle à 610 nm. En particulier, si cette ligne jouait le rôle de guide d'onde à 405 nm, les boîtes quantiques R1 auraient été excitées tout le long de la ligne du polymère.

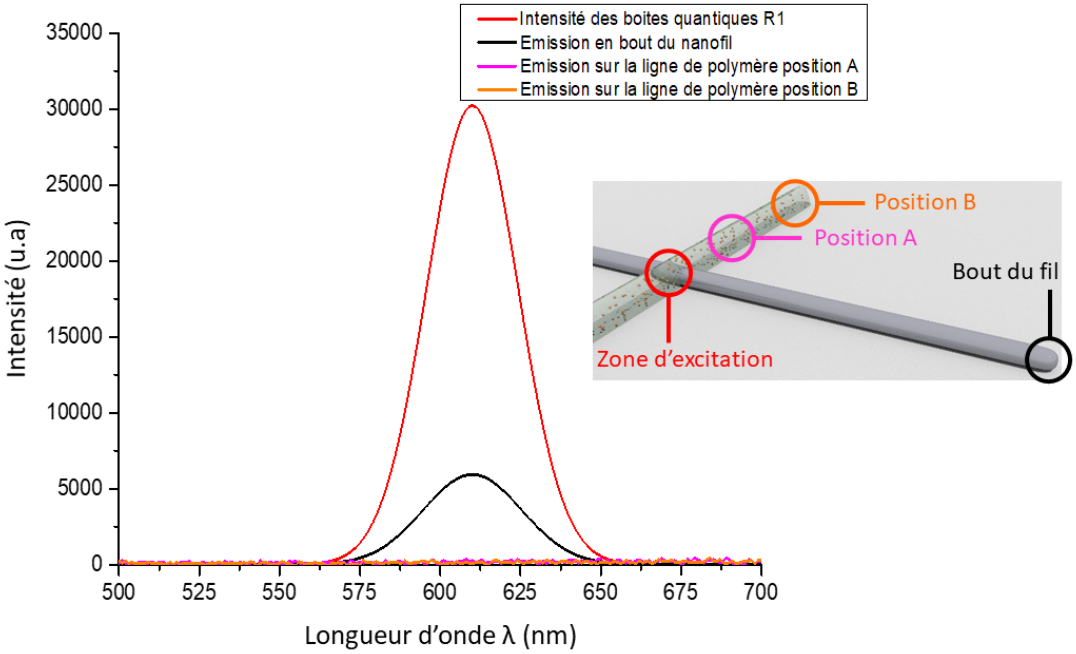


Figure 3.21 Spectre d'émission à l'intersection de la ligne de polymère et du nanofil (spectre rouge), en bout du fil (spectre noir), à la position A (spectre rose) et à la position B (spectre orange) pour une excitation fixe à l'intersection par un laser continu de longueur d'onde 405 nm avec une puissance en sortie de 50 µW. Toutes les zones de détection sont illustrées sur le schéma par des cercles correspondant à la couleur des spectres.

De ces observations, nous pouvons conclure que la longueur d'onde 610 nm permet de lancer des plasmons de surface au sein d'un nanofil d'argent[46]. Ces plasmons se propagent le long du nanofil d'argent. La propagation de cette onde se découpler à l'extrémité de ce dernier par diffusion. De la lumière à 610 nm est alors observée au bout du nanofil.

La caractérisation de l'intensité lumineuse en extrémité du nanofil en fonction de la distance entre cette extrémité et la ligne de polymère a été réalisée. Pour ce faire, de nouveaux échantillons ont été fabriqués avec le laser impulsionnel femto-second réglé à une puissance de 6 mW et une vitesse de balayage 150 µm/s. Nous avons à chaque fois déplacée la position du laser par rapport à l'extrémité du nanofil. Les échantillons ont été caractérisés directement après leur réalisation.

La Figure 3.22 présente les résultats expérimentaux (carrés noirs) normalisés par l'émission des boîtes quantiques R1 à l'intersection. De ces points, une modélisation exponentielle peut en être déduite. Cette modélisation est représentée par la courbe noire sur la Figure 3.22. D'après l'équation (3.21), il est possible d'en déduire la propagation du plasmon de surface pour une longueur d'onde d'excitation de 610 nm. D'après la modélisation, pour une telle longueur d'onde, la longueur de propagation des plasmons de surface L_{SPP} est de 1,132 µm. Dans le cas de la simulation, illustrée par la courbe rouge (modélisé par la courbe rose) sur la Figure 3.22 la longueur de propagation L_{SPP} est de 1,334 µm. Les simulations considérant le système parfait, nous pouvons considérer que la valeur obtenue d'après notre expérience est proche de celle attendue. La différente entre ces deux valeurs peut s'expliquer d'une part par le fait que la simulation n'est pas forcement réaliste par rapport à l'expérience et d'autre part par une possible couche de sulfure d'argent entourant les nanofils d'argent malgré des expériences resserrées dans le temps.

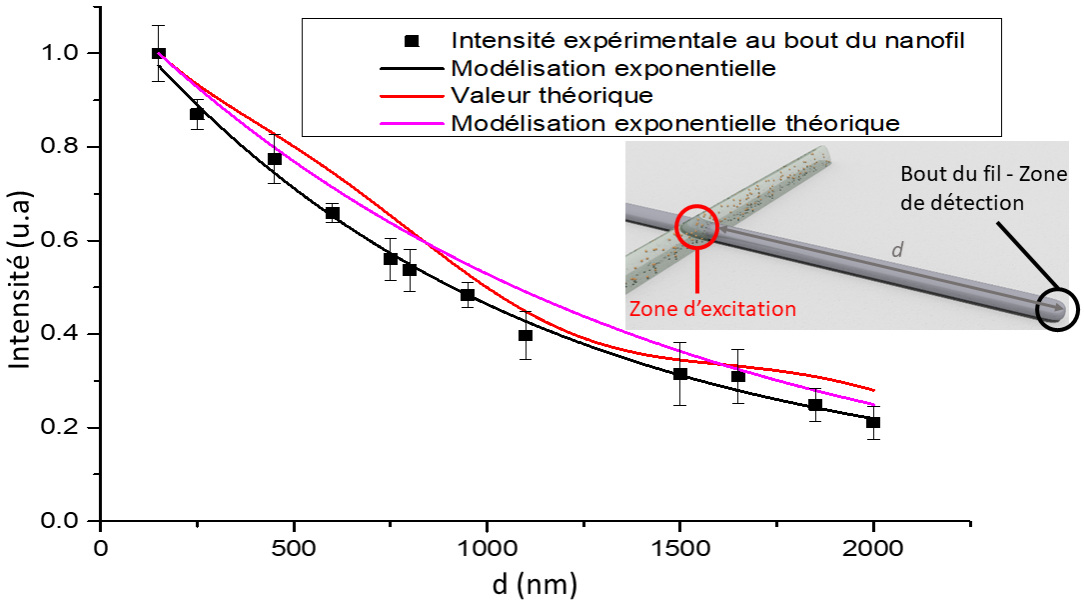


Figure 3.22 Intensité de photoluminescence détectée en extrémité de nanofil (carrés noirs) en fonction de la distance entre le site de lancement (QDs rouge) et l'extemité du nanofil où la detection est réalisée. Les étapes de fabrication de l'échantillon et caracterisation ont été réalisées en une seule journée. Les données révèlent la décroissance exponentielle du plasmon de surface. En noir, les valeurs expérimentales obtenues avec la modélisation exponentielle correspondant, en rouge la modélisation de la structure complète et en rose la modélisation exponentielle de la structure compléte.

Ainsi, les deux types de boîtes quantiques G1 et R1 peuvent exciter les modes de plasmon de surface au sein d'un nanofil d'argent. Pour les deux types de boîtes quantiques G1 et R1, il a été possible de déduire la longueur d'onde de propagation des plasmons de surface. Dans le cas des émetteurs R1, cette longueur est plus importante que celle des G1. Ce résultat est en accord avec la revue de Wei et al. qui ont regroupé les articles traitant de nanofils métalliques : de manière générale, de plus grandes distances de propagation ont été observées dans la partie rouge du spectre visible et le début du proche infrarouge[46].

Conclusion :

Dans ce chapitre, le couplage d'émetteurs à un guide d'onde plasmonique a été expliqué de manière théorique. L'un des paramètres importants pour avoir un couplage optimal avec le guide plasmonique est la distance qui sépare les émetteurs de la structure métallique. L'autre paramètre fondamental est l'orientation du dipôle de l'émetteur. Nous avons montré par le biais des simulations que ces deux paramètres jouaient un rôle important dans l'excitation des plasmons de surface. Cependant, nous ne pouvons pas contrôler au sein du polymère l'orientation et la position des émetteurs par rapport à la surface métallique dans le polymère lors de la fabrication de l'échantillon. Nous ne connaissons par ailleurs pas la répartition spatiale des boîtes quantiques au sein du polymère. La distance entre les émetteurs et la structure métallique du guide plasmonique ne peut donc pas être définie. De plus, l'orientation des dipôles d'émission des boîtes quantiques est aléatoire dans le polymère.

En revanche, ce chapitre a montré qu'il est possible de contrôler la position du matériau contenant des boîtes quantiques sur le fil d'argent. Par polymérisation à deux photons, il est possible de placer les émetteurs à différentes distances de l'extrémité du nanofil.

Nous avons montré que les boîtes quantiques ainsi positionnées peuvent lancer le plasmon de surface porté par le nanofil d'argent. Nous avons pu étudier l'intensité de la lumière découplée à l'extrémité du guide en fonction de la distance entre les émetteurs à la pointe du nanofil. Cette étude permet alors de remonter à la longueur de propagation du plasmon de surface pour deux longueurs d'onde (510 nm et 610 nm) correspondant respectivement à l'émission des boîtes quantiques G1 et R1.

L'étude du premier échantillon réalisé a révélé une longueur de propagation nettement inférieure à la longueur de propagation attendue. Quelques recherches sur la dégradation des nanofils d'argent ont permis de supposer qu'une couche de sulfure d'argent peut se former autour du nanofil d'argent. Des simulations ont été réalisées avec cette couche de sulfure, et il a été démontré que cela concordait avec la valeur expérimentale obtenue. Cette couche de sulfure est problématique, car elle diminue drastiquement la longueur de propagation des plasmons de surface au sein du nanofil. En réduisant le temps d'étude, en particulier en caractérisant les échantillons le même jour que leur fabrication, il a été possible de contrer cet effet et de mettre en évidence des longueurs de propagation très proches de celles attendues.

Nous avons aussi observé dans ce chapitre, que la longueur de propagation des plasmons de surface dépend de la longueur d'onde d'excitation des boîtes quantiques. Le nanofil d'argent propage mieux les plasmons de surface ayant une longueur d'onde proche de la partie rouge du spectre visible. Dans notre cas, l'émission des boîtes R1 (λ=610 nm) apporte une longueur de propagation plus importante que les G1 (λ =510 nm).

Ce chapitre a donné lieu à une publication[60].

Les deux types de boîtes quantiques G1 et R1 peuvent donc se coupler au plasmon de surface au sein de nos nanofils d'argent. Nous espérons dans la suite réaliser un transfert d'énergie, assisté par plasmon de surface, entre les boîtes quantiques G1 et les boîtes quantiques R1, jouant respectivement le rôle de donneur et accepteur. Cette étude fait l'objet du chapitre 4.

Références :

1. Gramotnev, D. K. & Bozhevolnyi, S. I. Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nature Photon* **4**, 83–91 (2010).
2. Beltran Madrigal, J. *et al.* Hybrid integrated optical waveguides in glass for enhanced visible photoluminescence of nanoemitters. *Applied Optics* **55**, 10263 (2016).
3. Chang, D. E., Sørensen, A. S., Hemmer, P. R. & Lukin, M. D. Quantum Optics with Surface Plasmons. *Physical Review Letters* **97**, (2006).
4. Chang, D. E., Sørensen, A. S., Hemmer, P. R. & Lukin, M. D. Strong coupling of single emitters to surface plasmons. *Physical Review B* **76**, (2007).
5. Gonzalez-Tudela, A. *et al.* Entanglement of Two Qubits Mediated by One-Dimensional Plasmonic Waveguides. *Physical Review Letters* **106**, (2011).
6. Riedrich-Möller, J. *et al.* One- and two-dimensional photonic crystal microcavities in single crystal diamond. *Nature Nanotech* **7**, 69–74 (2012).
7. Faraon, A., Santori, C., Huang, Z., Acosta, V. M. & Beausoleil, R. G. Coupling of Nitrogen-Vacancy Centers to Photonic Crystal Cavities in Monocrystalline Diamond. *Physical Review Letters* **109**, 033604 (2012).
8. Arcari, M. *et al.* Near-Unity Coupling Efficiency of a Quantum Emitter to a Photonic Crystal Waveguide. *Physical Review Letters* **113**, (2014).
9. Pile, D. F. P. *et al.* Theoretical and experimental investigation of strongly localized plasmons on triangular metal wedges for subwavelength waveguiding. *Applied Physics Letters* **87**, 061106 (2005).
10. Bozhevolnyi, S. I., Volkov, V. S., Devaux, E., Laluet, J.-Y. & Ebbesen, T. W. Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators. *Nature* **440**, 508–511 (2006).
11. Ditlbacher, H. *et al.* Silver Nanowires as Surface Plasmon Resonators. *Physical Review Letters* **95**, (2005).
12. Sanders, A. W. *et al.* Observation of Plasmon Propagation, Redirection, and Fan-Out in Silver Nanowires. *Nano Letters* **6**, 1822–1826 (2006).
13. Oulton, R. F., Sorger, V. J., Genov, D. A., Pile, D. F. P. & Zhang, X. A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation. *Nature Photonics* **2**, 496–500 (2008).
14. Kühn, S., Håkanson, U., Rogobete, L. & Sandoghdar, V. Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Using a Gold Nanoparticle as an Optical Nanoantenna. *Physical Review Letters* **97**, 017402 (2006).
15. Anger, P., Bharadwaj, P. & Novotny, L. Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence. *Physical Review Letters* **96**, 113002 (2006).
16. Schietinger, S., Barth, M., Aichele, T. & Benson, O. Plasmon-Enhanced Single Photon Emission from a Nanoassembled Metal−Diamond Hybrid Structure at Room Temperature. *Nano Letters* **9**, 1694–1698 (2009).
17. Akimov, A. V. *et al.* Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature* **450**, 402–406 (2007).
18. Kolesov, R. *et al.* Wave–particle duality of single surface plasmon polaritons. *Nature Phys* **5**, 470–474 (2009).
19. Kumar, S., Huck, A. & Andersen, U. L. Efficient Coupling of a Single Diamond Color Center to Propagating Plasmonic Gap Modes. *Nano Letters* **13**, 1221–1225 (2013).
20. Zhao, Z. *et al.* Going far beyond the near-field diffraction limit via plasmonic cavity lens with high spatial frequency spectrum off-axis illumination. *Sci Rep* **5**, 15320 (2015).
21. Takahara, J. & Kobayashi, T. Nano-optical waveguides breaking through diffraction limit of light. in *Optomechatronic Micro/Nano Components, Devices, and Systems* vol. 5604 158–172 (International Society for Optics and Photonics, 2004).

22. Holmgaard, T. & Bozhevolnyi, S. I. Theoretical analysis of dielectric-loaded surface plasmon-polariton waveguides. *Physical Review B* **75**, (2007).
23. Han, Z. & Bozhevolnyi, S. I. Radiation guiding with surface plasmon polaritons. *Reports on Progress in Physics* **76**, 016402 (2013).
24. Kumar, S. & Bozhevolnyi, S. I. Coupling of Quantum Emitters to Plasmonic Nanoguides. in *Quantum Plasmonics* (eds. Bozhevolnyi, S. I., Martin-Moreno, L. & Garcia-Vidal, F.) 47–71 (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-45820-5_3.
25. Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. (Academic Press, 1998).
26. Dyson, F. George Green and physics. *Physics World* **6**, (1993).
27. Metiu, H. Surface enhanced spectroscopy. *Progress in Surface Science* **17**, 153–320 (1984).
28. Barnes, W. L. Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density. *Journal of Modern Optics* **45**, 661–699 (1998).
29. Chen, Y., Nielsen, T. R., Gregersen, N., Lodahl, P. & Mørk, J. Finite-element modeling of spontaneous emission of a quantum emitter at nanoscale proximity to plasmonic waveguides. *Physical Review B* **81**, (2010).
30. Martín-Cano, D., Martín-Moreno, L., García-Vidal, F. J. & Moreno, E. Resonance Energy Transfer and Superradiance Mediated by Plasmonic Nanowaveguides. *Nano Letters* **10**, 3129–3134 (2010).
31. Glauber, L. Quantum optics of dielectric media. *Physical Review A* **43**, 467 (1991).
32. Wylie, J. M. & Sipe, J. E. Quantum electrodynamics near an interface. *Physical Review A* **30**, 1185–1193 (1984).
33. Agarwal, G. S. Quantum electrodynamics in the presence of dielectrics and conductors. I. Electromagnetic-field response functions and black-body fluctuations in finite geometries. *Physical Review A* **11**, 230 (1975).
34. Carminati, R. *et al.* Electromagnetic density of states in complex plasmonic systems. *Surface Science Reports* **70**, 1–41 (2015).
35. Halse, M. R. The Fermi surfaces of the noble metals. *The Royal Society* **265**, 507–532 (1969).
36. Purcell, E. M. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. in *Confined Electrons and Photons: New Physics and Applications* (eds. Burstein, E. & Weisbuch, C.) 839–839 (Springer US, 1995). doi:10.1007/978-1-4615-1963-8_40.
37. Gerard, J.-M. & Gayral, B. Strong Purcell effect for InAs quantum boxes in three-dimensional solid-state microcavities. *Journal of Lightwave Technology* **17**, 2089–2095 (1999).
38. Potylitsyn, A. P. Resonant diffraction radiation and Smith-Purcell effect. *Physics Letters A* **238**, 112–116 (1998).
39. Kolchin, P. *et al.* High Purcell Factor Due To Coupling of a Single Emitter to a Dielectric Slot Waveguide. *Nano Letters* **15**, 464–468 (2015).
40. Zhou, X. *et al.* Two-Color Single Hybrid Plasmonic Nanoemitters with Real Time Switchable Dominant Emission Wavelength. *Nano Letters* **15**, 7458–7466 (2015).
41. Li, Q., Wei, H. & Xu, H.-X. Remote excitation and remote detection of a single quantum dot using propagating surface plasmons on silver nanowire. *Chinese Physics B* **23**, 097302 (2014).
42. Li, Q., Wei, H. & Xu, H. Resolving Single Plasmons Generated by Multiquantum-Emitters on a Silver Nanowire. *Nano Letters* **14**, 3358–3363 (2014).
43. Fang, Y., Wei, H., Hao, F., Nordlander, P. & Xu, H. Remote-Excitation Surface-Enhanced Raman Scattering Using Propagating Ag Nanowire Plasmons. *Nano Letters* **9**, 2049–2053 (2009).
44. Schörner, C., Adhikari, S. & Lippitz, M. A Single-Crystalline Silver Plasmonic Circuit for Visible Quantum Emitters. *Nano Letters* (2019) doi:10.1021/acs.nanoLetters9b00773.
45. Fedutik, Y., Temnov, V. V., Schöps, O., Woggon, U. & Artemyev, M. V. Exciton-Plasmon-Photon Conversion in Plasmonic Nanostructures. *Physical Review Letters* **99**, (2007).
46. Wei, H. *et al.* Plasmon Waveguiding in Nanowires. *Chemical Reviews* **118**, 2882–2926 (2018).
47. Wei, H. *et al.* Quantum Dot-Based Local Field Imaging Reveals Plasmon-Based Interferometric Logic in Silver Nanowire Networks. *Nano Letters* **11**, 471–475 (2011).

48. Chen, G. Y., Lambert, N., Chou, C. H., Chen, J. N. & Nori, F. Surface plasmons in a metal nanowire coupled to colloidal quantum dots: Scattering properties and quantum entanglement. *Physical Review B* **84**, (2011).
49. Wei, H., Ratchford, D., Li, X. (Elaine), Xu, H. & Shih, C.-K. Propagating Surface Plasmon Induced Photon Emission from Quantum Dots. *Nano Letters* **9**, 4168–4171 (2009).
50. Fang, Y. *et al.* Branched Silver Nanowires as Controllable Plasmon Routers. *Nano Letters* **10**, 1950–1954 (2010).
51. Bellessa, J., Bonnand, C., Plenet, J. C. & Mugnier, J. Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor. *Physical Review Letters* **93**, (2004).
52. Chance, R. R., Prock, A. & Silbey, R. Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces. in *Advances in Chemical Physics* 1–65 (John Wiley & Sons, Ltd, 2007). doi:10.1002/9780470142561.ch1.
53. Prigogine, I. & Rice, S. A. *Advances in Chemical Physics*. vol. 74 (John Wiley & Sons, 2009).
54. Knight, M. W. *et al.* Nanoparticle-Mediated Coupling of Light into a Nanowire. *Nano Letters* **7**, 2346–2350 (2007).
55. Liu, J. M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters* **7**, 196 (1982).
56. Vaveliuk, P., Lencina, A., Rodrigo, J. A. & Matos, O. M. Symmetric Airy beams. *Optics Letters* **39**, 2370 (2014).
57. Gu, Y. & Gbur, G. Scintillation of Airy beam arrays in atmospheric turbulence. **35**, 3456–3458 (2010).
58. Pons, T. *et al.* On the Quenching of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence by Proximal Gold Nanoparticles. *Nano Letters* **7**, 3157–3164 (2007).
59. Nabika, H. & Deki, S. Enhancing and Quenching Functions of Silver Nanoparticles on the Luminescent Properties of Europium Complex in the Solution Phase. *J. Phys. Chem. B* **107**, 9161–9164 (2003).
60. Broussier, A. *et al.* Hybrid plasmonic nanosystem with controlled position of nanoemitters. *Applied Physics Letters* **114**, 163106 (2019).
61. Swinehart, D. F. The Beer-Lambert Law. *Journal of Chemical Education* **39**,.
62. de Torres, J., Ferrand, P., Colas des Francs, G. & Wenger, J. Coupling Emitters and Silver Nanowires to Achieve Long-Range Plasmon-Mediated Fluorescence Energy Transfer. *ACS Nano* **10**, 3968–3976 (2016).
63. Bennett, J. M., Stanford, J. L. & Ashley, E. J. Optical Constants of Silver Sulfide Tarnish Films*. *Journal of the Optical Society of America* **60**, 224 (1970).
64. Zeng, J. *et al.* Selective Sulfuration at the Corner Sites of a Silver Nanocrystal and Its Use in Stabilization of the Shape. *Nano Letters* **11**, 3010–3015 (2011).
65. Rycenga, M. *et al.* Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chemical Reviews* **111**, 3669–3712 (2011).
66. Rovida, G. & Pratesi, F. Sulfur overlayers on the low-index faces of silver. *Surface Science* **104**, 609–624 (1981).
67. Zhang, D. *et al.* Wet Chemical Synthesis of Silver Nanowire Thin Films at Ambient Temperature. *Chem. Mater.* **16**, 872–876 (2004).
68. Rui-Long Zong *et al.* Synthesis and Optical Properties of Silver Nanowire Arrays Embedded in Anodic Alumina Membrane. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp0474172 (2004) doi:10.1021/jp0474172.
69. Shacham-Diamand, Y., Inberg, A., Sverdlov, Y. & Croitoru, N. Electroless Silver and Silver with Tungsten Thin Films for Microelectronics and Microelectromechanical System Applications. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3345–3349 (2000).
70. Ivanova, O. S. & Zamborini, F. P. Size-Dependent Electrochemical Oxidation of Silver Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 70–72 (2010).
71. Lok, C.-N. *et al.* Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *J Biol Inorg Chem* **12**, 527–534 (2007).

72. Graedel, T. E. Corrosion Mechanisms for Silver Exposed to the Atmosphere. *J. Electrochem. Soc.* **139**, 1963–1970 (1992).
73. Raether, H. Dispersion relation of surface plasmons on gold- and silver gratings. *Optics Communications* **42**, 217–222 (1982).

Chapitre 4.

Transfert d'énergie entre deux types de boîtes quantiques assisté par plasmon de surface sur un nanofil d'argent.

Introduction :

Le transfert d'énergie entre des molécules fluorescentes, boîtes quantiques ou encore nano-diamants à l'échelle nanométrique est communément appelé « Transfert d'énergie par résonance de Förster » du nom du physicien et chimiste ayant caractérisé le phénomène de manière théorique. Dans le cas de transfert d'énergie entre deux émetteurs différents, la molécule communément appelée « donneur » transfère une partie de son énergie à un autre émetteur nommé « accepteur »[1–6]. Ce transfert d'énergie se réalise sur une échelle nanométrique entre le donneur et l'accepteur. Le transfert d'énergie par résonance de Förster est étudié et utilisé dans diverses domaines tels que la physique[7–9], la biologie[10], la médecine[11], la chimie[4,6] ou encore le photovoltaique[12,13]. Ce transfert, qui correspond à un transfert de moment dipolaire, ne peut se réaliser qu'à des distances de quelques nanomètres. Une alternative proposée pour augmenter la distance entre donneur et accepteur est d'utiliser des structures plasmoniques[14].

Le couplage de l'émission d'émetteur sur un guide plasmonique permet de réaliser du transfert d'information photonique. La possibilité de coupler des émetteurs à des guides d'ondes optiques permet l'amélioration des interactions lumière-matière par le biais de la nanophotonique. Cette amélioration est compatible avec des applications photoniques sur puce, en accordant une attention particulière aux guides d'ondes à cristaux photoniques[15–17] et aux guides d'ondes plasmonique[18–26].

La nature du transfert d'énergie est différente car il ne s'agit plus d'un transfert de dipôle à très courte distance, mais d'un transfert impliquant photons et plasmons. Dans ce contexte, les nanofils d'argent sont particulièrement attractifs en raison de leur confinement du plasmon de surface à l'échelle nanométrique ainsi que leur longueur de propagation des plasmons à l'échelle micrométrique. Le processus inverse d'excitation d'émetteur par des plasmons de surface sur un nanofil a également été démontré[27–29].

Dans ce chapitre, nous allons caractériser le transfert d'énergie entre différents types de boîtes quantiques décrites dans les chapitres précédents. Comme nous l'avons vu, l'utilisation d'un nanofil d'argent permet l'excitation des plasmons de surface en son sein pour les longueurs d'onde correspondant à celles émises par les boîtes quantiques G1 et R1[30]. Nous avons aussi montré que la photopolymérisation à deux photons nous permet de placer les boîtes quantiques sur le nanofil où nous le souhaitons. Cette possibilité de placer les boîtes quantiques sur le nanofil de façon contrôlée va nous permettre de réaliser une étude de l'émission des accepteurs pour différentes distances entre ceux-ci et les donneurs. Nous espérons grâce à cette étude démontrer un transfert d'énergie contrôlé entre donneurs et accepteurs via le nanofil d'argent.

L'utilisation de la polymérisation par absorption de deux photons va nous permettre de contrôler d'une part la distance entre donneurs et accepteurs et d'autre part, la distance entre les accepteurs et l'extrémité de la structure plasmonique, permettant de mettre en évidence un double transfert d'énergie impliquant deux plasmons à deux longueurs d'onde différentes à partir d'une troisième longueur d'onde plus énergétique qui ne peut pas (ou peu) exciter le plasmons.

Cette nouvelle approche permet de produire des nano-systèmes hybrides accepteurs-donneurs efficace, en vue d'un transfert d'information quantique par guide plasmonique.

Dans ce chapitre, un bref historique du transfert d'énergie sera présenté. Ensuite, le transfert d'énergie assisté par des plasmons de surface sera introduit. Finalement, nous présenterons la caractérisation de notre système hybride de transfert d'énergie entre des boîtes quantiques.

1. Transfert d'énergie entre deux émetteurs.

Dans le chapitre 3 partie 1, le couplage entre un émetteur et une structure plasmonique a été introduit. Nous allons ici traiter du transfert d'énergie entre deux émetteurs assisté par les modes plasmons de surface. Dans un premier temps, nous allons présenter un historique des études qui ont été rapportées dans la littérature. Nous allons ensuite discuter des paramètres fondamentaux permettant ce transfert, notamment en définissant le taux de transfert d'énergie. Lors du transfert d'énergie entre les émetteurs, nous appelons « donneurs » les boîtes quantiques G1 qui vont être excitées et « accepteurs » les boîtes quantiques R1 qui seront excitées par les G1.

a. Historique du transfert d'énergie entre deux émetteurs.

Le transfert d'énergie entre deux types d'émetteurs est classiquement un transfert de type non-radiatif. Ce transfert a été observé pour la première fois dans un mélange de vapeurs de thallium et de mercure en 1922 par Carlo et Franks[31]. Durant leur expérience, ils ont excité les atomes de mercure à 253 nm, cependant la luminescence du thallium a été observée à 535 nm. Ils décidèrent de nommer ce phénomène « fluorescence par sensibilisation ». Pour observer si cet effet était aussi présent lors d'un changement de configuration, ils remplacèrent le thallium par de l'argent, du zinc et de l'indium. La « fluorescence par sensibilisation » se produisit peu importe l'élément utilisé. Par la suite, Frank, London et Kallman ont poursuivi la caractérisation de cet effet en regardant l'influence que pouvait avoir la distance séparant les deux éléments[31]. Quelques années plus tard, J. Perrin commence à élaborer une théorie expliquant cet effet. En plus d'un rayonnement et de la réabsorption, il note un transfert d'énergie pouvant avoir lieu directement par interaction électrodynamique entre la molécule excitée et ses plus proches voisins[32]. En se basant sur la physique classique, il élabora une première théorie correspondante à ses observations. Quelques années après, son frère, F. Perrin, proposa une théorie concernant cet effet en s'appuyant sur les travaux réalisés par Kallman et London, mais cette fois-ci en se basant sur la mécanique quantique[32]. L'interaction des molécules fluorescentes à l'intérieur d'un solvant cause un élargissement spectral des molécules, F. Perrin prédit la dépendance du taux d'excitation relatif au transfert d'énergie non-radiatif en fonction de la distance R comme étant proportionnel à $1/R^3$. Or, cette dépendance ne s'est pas avérée en accord avec les résultats expérimentaux[32]. En 1946, T. Förster, physicien et chimiste, réalisa un modèle théorique décrivant entièrement ce phénomène[5,33]. Förster travaillait sur la photochimie et a fait de nombreuses découvertes dans ce domaine. Ses découvertes ont notamment permis la mise au point des techniques de microscopie par fluorescence[7,8]. Il utilise les spectres d'émission et d'absorption des molécules fluorescentes, les rendements quantiques et la durée de vie pour prédire une dépendance en $1/R^6$, du taux d'excitation en fonction de la distance R. Finalement, ce phénomène de transfert d'énergie fut renommée « Förster Resonance Energy Transfer » (FRET) suite aux découvertes de Förster[33]. Le FRET est alors décrit comme un processus de transfert d'énergie non-radiatif par interaction dipôle-dipôle entre deux émetteurs fluorescent appelés donneur et accepteur. Le donneur après être excité optiquement par exemple par un laser, peut ensuite se désexciter par fluorescence vers le champ lointain ou transférer son énergie non-radiativement à l'accepteur. Ce dernier passe alors dans un état excité et se désexcite en émettant à son tour de la lumière. Pour que ce transfert s'effectue, il faut que le donneur et l'accepteur soit à une distance pouvant aller de 1 nm à une vingtaine de nm[34,35].

Dès les années 1950, le FRET trouva ses premières applications dans le domaine de la physique[7–9]. Aujourd'hui, les applications sont multiples. En biologie[10,36,37], le FRET a par exemple été utilisé pour suivre l'adhésion de cellule sur une surface en étudiant le transfert d'énergie entre la cellule et la surface de l'échantillon composée de boîtes quantiques. Ce domaine constitue l'un des plus vaste

champ d'applications de ce phénomène de transfert d'énergie[1–3]. Le FRET est aussi utilisé en médecine[11], en chimie[4,6] ou encore dans le domaine du photovoltaïque[12,13].

b. Condition du transfert d'énergie.

Dans le but d'un transfert d'énergie entre un donneur et un accepteur, nous décrivons les deux émetteurs par leurs moments dipolaires notés pour le donneur $\boldsymbol{\mu_D}$ et pour l'accepteur $\boldsymbol{\mu_A}$, comme représenté sur la Figure 4.1. Les moments dipolaires de ces deux dipôles peuvent s'exprimer comme suit :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu_D} &= |\boldsymbol{\mu_D}|\overline{\boldsymbol{n}}_D \\ \boldsymbol{\mu_A} &= |\boldsymbol{\mu_A}|\overline{\boldsymbol{n}}_A \end{aligned} \tag{4-1}$$

$\overline{\boldsymbol{n}}_i$: vecteur unitaire du donneur *D* ou de l'accepteur *A* avec $i = D$ ou A.

Le donneur est dans l'état excité suite à une interaction avec un laser, la probabilité que celui-ci transfère son énergie à l'accepteur par un processus non-radiatif dépend de la distance R entre les deux.

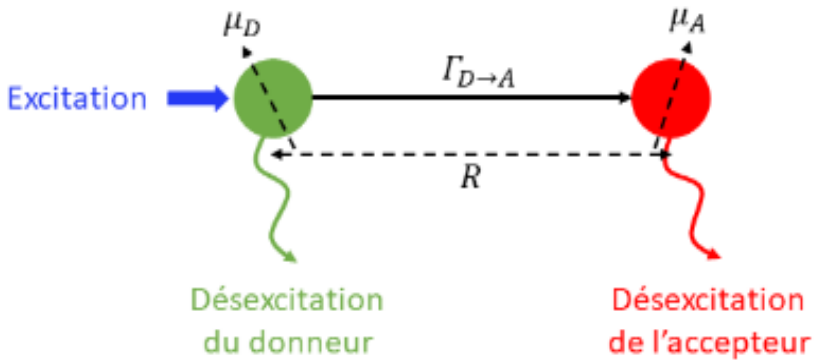


Figure 4.1 Représentation d'un accepteur à proximité d'un donneur dans un environnement arbitraire. Le donneur est représenté en vert et l'accepteur en rouge. La distance entre les deux doit être relativement courte (≤20 nm).

La présence de l'accepteur à proximité du donneur ouvre de nouveaux canaux de désexcitation pour le donneur. En effet, le taux de désexcitation du donneur peut se décomposer comme suit :

$$\Gamma_{DA} = \Gamma_D + \Gamma_{D\to A} \tag{4-2}$$

Γ_D : taux de désexcitation du donneur en l'absence de l'accepteur, étant la somme du taux de désexcitation radiatif Γ_{rad} et non radiatif Γ_{n-rad}.
$\Gamma_{D\to A}$: taux de transfert FRET.

Le transfert FRET entre en compétition avec d'autres processus de désexcitation du donneur que nous engloberons dans Γ_D, présenté dans le chapitre 2 partie 1.b pour les boîtes quantiques. Les travaux de Förster ont permis de démontrer que le taux d'excitation relatif au transfert d'énergie non-radiatif $\Gamma_{D\to A}$ s'exprime comme suit :

$$\Gamma_{D\to A} = \frac{1}{\tau_D}\left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \tag{4-3}$$

R_0 : rayon de Förster.

R : distance entre le donneur et l'accepteur.
τ_D : durée de vie de l'état excité du donneur en l'absence d'accepteur.

La durée de vie du donneur en l'absence de l'accepteur peut s'exprimer en fonction du taux de désexcitation du donneur seul :

$$\tau_D = \frac{1}{\Gamma_D} = \frac{1}{\Gamma_{rad/D} + \Gamma_{n-rad/D}} \tag{4-4}$$

Cette durée de vie a déjà été abordée dans l'équation 2-10 du chapitre 2 partie 1.b, dans le cas de celle de boîte quantique. Le rayon de Förster est défini comme suit[5,38] :

$$R_0{}^6 = \frac{9c^4\kappa^2}{8\pi}\int_0^\infty \frac{f_D(\omega)\sigma_A(\omega)}{n^4(\omega)\omega^4}d\omega = \frac{9(ln10)Q\kappa^2}{128\pi^5 N_A n^4}J_\lambda \tag{4-5}$$

κ : facteur d'orientation relative des deux dipôles.
c : vitesse de la lumière dans le vide.
$f_D(\omega)$: spectre d'émission du donneur normalisé dans un milieu d'indice de réfraction n.
$\sigma_A(\omega)$: section efficace d'absorption de l'accepteur
$Q = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad}+\Gamma_{n-rad}}$: rendement quantique du donneur comme défini dans le chapitre 2 partie 1.b

$N_A = 6{,}022\,140\,76 \times 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$: nombre d'Avogadro.
J_λ : Intégrale de recouvrement (largueur spectral).

Ce rayon de Förster décrit la distance entre le donneur et accepteur pour laquelle l'efficacité de transfert d'énergie de l'un à l'autre est de 50%. Plus précisément, il représente la probabilité 1/2 pour laquelle le donneur se désexcite en transférant son énergie de manière non-radiative à l'accepteur.

L'intégrale de recouvrement spectral mesure le degré de résonance entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur comme illustré Figure 4.2 (a). Cette intégrale J_λ peut se calculer d'après la référence 17 comme suit :

$$J_\lambda = \int f_D(\lambda)\,\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \tag{4-6}$$

$f_D(\lambda)$: représente le spectre d'émission du donneur.
$\varepsilon_A(\lambda)$: coefficient d'absorption molaire de l'accepteur.
λ : longueur d'onde.

Le facteur κ^2 prend en compte l'orientation relative des deux dipôles (donneur et accepteur), ce facteur implique que l'orientation des dipôles joue un rôle important sur l'efficacité du FRET. D'après l'équation (4-1), le facteur d'orientation κ entre deux dipôles, ayant pour moment dipolaire $\boldsymbol{\mu_D}$ et $\boldsymbol{\mu_A}$ **,** s'écrit [39]:

$$\kappa = \overline{\boldsymbol{n}}_D.\overline{\boldsymbol{n}}_A - 3(\overline{\boldsymbol{n}}_D.\overline{\boldsymbol{n}}_0)(\overline{\boldsymbol{n}}_A.\overline{\boldsymbol{n}}_0) \tag{4-7}$$

$\overline{\boldsymbol{n}}_0$: vecteur unitaire pointant du donneur à l'accepteur.

Ce facteur $0 \leq \kappa^2 \leq 4$ rend compte de la dépendance de l'interaction dipôle-dipôle. Comme illustré dans la Figure 4.2 (b), si les dipôles forment un angle θ_{DA} égal à 90°, un transfert d'énergie FRET n'est pas possible entre les deux, le facteur κ^2 est alors nul. Si l'angle θ_{DA} est différent de 90°, alors un transfert de type FRET est possible. Le FRET est optimal lorsque les dipôles du donneur et de l'accepteur sont parallèles, $\theta_{DA} = 0°$, dans la direction donneur/accepteur, Le facteur d'orientation est alors égal à 4. Dans le cas où les dipôles du donneur et de l'accepteur sont parallèles et orthogonaux à la direction donneur/accepteur comme illustré Figure 4.2 (b) alors κ^2 vaut 1. Dans beaucoup d'études

du FRET[40–42], $\kappa^2 = 2/3$ parait être une bonne approximation. Cette valeur est strictement vraie pour des orientations aléatoires et isotropiques des moments dipolaires du donneur et de l'accepteur. Ces moments dipolaires sont alors moyennés suivant les trois directions de l'espace x, y et z. Pour les lecteurs désireux d'en savoir plus, ils sont invités à lire l'ouvrage de Van Der Meer *et al.* [43].

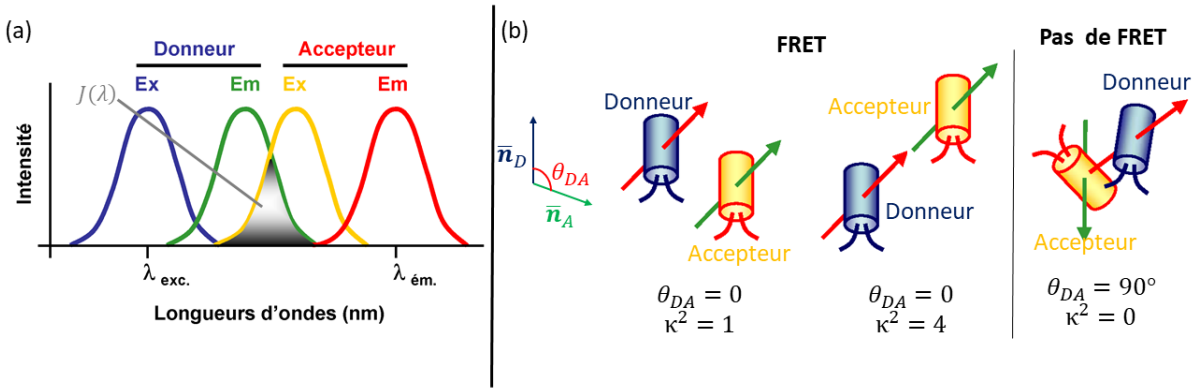


Figure 4.2 (a) Recouvrement spectral entre l'émission du donneur (en vert) et l'absorption de l'accepteur (en jaune) avec $J(\lambda)$ (zone grise) représentant l'intégrale de recouvrement spectral. (b) Représentation du facteur d'orientation κ en fonction de l'angle θ_{DA} entre le vecteur unitaire $\overline{\boldsymbol{n}}_D$ du donneur (en bleu) et celui de l'accepteur $\overline{\boldsymbol{n}}_A$ (en vert).[44]

Il est donc important de tenir compte de l'orientation des moments dipolaires du donneur et de l'accepteur afin de maximiser le taux du transfert FRET.

Nous avons introduit le rayon de Förster, ainsi que les taux de transfert de type FRET entrant en jeu lors du transfert d'énergie entre le donneur et l'accepteur. Nous allons maintenant exprimer le taux de transfert d'énergie en fonction du taux de désexcitation du donneur.

Dans le chapitre 3 partie 1.b, le lien entre le taux de désexcitation avec la puissance émise a été introduite. En se basant sur cela, nous pouvons définir le taux du FRET :

$$\frac{\Gamma_{D\to A}}{\Gamma_D} = \frac{P_{D\to A}}{P_D} \tag{4-7}$$

$P_{D\to A}$: puissance émise par le donneur et absorbée par l'accepteur.
P_D : puissance émise par le donneur en absence de l'accepteur.

Novotny et Hecht ont justement exprimé le taux de transfert FRET normalisé par le taux de désexcitation du donneur sans l'accepteur comme[45] :

$$\frac{\Gamma_{D\to A}}{\Gamma_D} = \frac{9c^4}{8\pi R^6}\int_0^\infty \frac{f_D(\omega)\sigma_A(\omega)}{n^4(\omega)\omega^4} T(\omega)d\omega \tag{4-8}$$

$T(\omega)$: contient la dépendance à l'environnement.
R : distance séparant le donneur de l'accepteur.

Ce facteur peux s'exprimer en fonction de la fonction de Green comme[45] :

$$T(\omega) = 16\pi^2 k^4 R^6 |\overline{\boldsymbol{n}}_D . \overline{\overline{\boldsymbol{G}}}(\boldsymbol{r_D}, \boldsymbol{r_A}, \omega) . \overline{\boldsymbol{n}}_A| \tag{4-9}$$

k : module du vecteur d'onde.

La fonction de Green $\overline{\overline{\boldsymbol{G}}}(\boldsymbol{r_D}, \boldsymbol{r_A}, \omega)$ décrit la réponse du champ électromagnétique de l'environnement dans lequel évolue le système donneur/accepteur. D'après cela il est possible d'exprimer le taux de

transfert FRET normalisé par le taux de désexcitation du donneur sans l'accepteur en fonction du rayon de Förster R_0 :

$$\frac{\Gamma_{D\to A}}{\Gamma_D} = \left[\frac{R_0}{R}\right]^6 \tag{4-10}$$

Le rayon de Förster varie généralement entre 1 et 10 nm, dépendant des émetteurs utilisés. D'après les équations (4-5) et (4-9), le rayon de Förster ne dépend pas que des émetteurs utilisés et de leurs orientations, mais aussi de l'environnement dans lequel évolue leur système donneur-accepteur.

La détermination du rayon de Förster R_0 permet d'avoir accès à l'efficacité du transfert de type FRET. Cette efficacité entre le donneur et l'accepteur notée $\eta_{D\to A}$, est définie comme le rapport entre la probabilité que le donneur se désexcite par FRET et la probabilité totale de désexcitation du donneur en présence de l'accepteur Γ_{DA}. Il s'écrit alors comme suit :

$$\eta_{D\to A} = \frac{\Gamma_{D\to A}}{\Gamma_D + \Gamma_{D\to A}} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} \tag{4-11}$$

Cette expression montre la compétition entre les différents effets. Si $\Gamma_{D\to A} \gg \Gamma_D$, alors l'efficacité du FRET sera quasiment de 1. Il en ressort que si le donneur et l'accepteur sont à une distance R_0 l'un de l'autre, l'efficacité du FRET $\eta_{D\to A}$ vaut 50%, comme illustré dans la Figure 4.3, à condition que les orientations des dipôles soient favorable ($\kappa \neq 0$). Par analogie avec le rendement quantique de fluorescence (le nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés), le rendement quantique du transfert correspond au nombre de molécules qui se désexcite par transfert sur le nombre total de molécules excitées. La Figure 4.3 montre que l'efficacité est importante pour R compris entre 2 à 5 nm, si $R_0 = 5$ nm. Pour une distance supérieure à $2R_0$, soit 10 nm, entre le donneur et l'accepteur, la probabilité que le donneur se désexcite par transfert d'énergie non-radiatif vers l'accepteur est quasiment nulle[38].

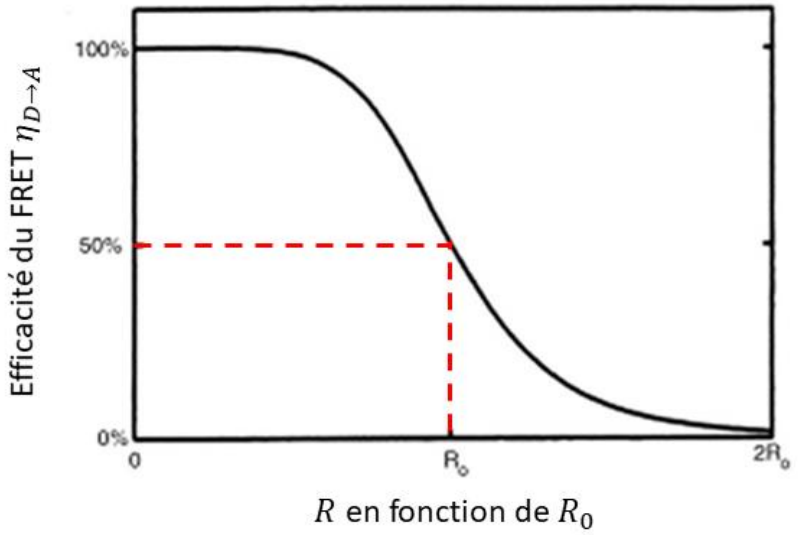


Figure 4.3 Efficacité du FRET $\eta_{D\to A}$ en fonction de la distance R entre le donneur et l'accepteur pour un rayon de Förster R_0= 5 nm. Les lignes pointillées rouges montrent le cas où la distance entre le donneur et l'accepteur est égale au rayon de Förster ($R = R_0$), l'efficacité vaut alors 50%[38].

2. Transfert d'énergie assisté par plasmon de surface : état de l'art.

Nous avons discuté le transfert d'énergie dans une configuration FRET entre un donneur et un accepteur. Le rayon de Förster R_0 a été défini comme étant de quelques nm. Notre idée dans la suite de ce chapitre est de réaliser des transferts d'énergie sur des distances plus importantes que ce rayon. Pour cela, l'ajout d'une structure plasmonique telle qu'un film métallique ou encore des nanoparticules peuvent augmenter la distance entre le donneur et l'accepteur. Dans la suite de ce chapitre, nous ne traiterons plus de transfert d'énergie de type FRET, mais d'un transfert d'énergie à longue portée, car le donneur et l'accepteur seront séparés d'une distance supérieure à 100 nm. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 partie 2.b et dans le chapitre 3 partie 5, la longueur de propagation des plasmons de surface est beaucoup plus grande que le rayon de Förster.

a. Etude du transfert d'énergie engendré par les plasmons de surface.

La portée du transfert d'énergie peut être étendue si le transfert non-radiatif de l'énergie est supporté par le plasmon de surface via une oscillation collective de densités de charges. En 1988, Leitner et Reinisch ont publié un article traitant de l'intensité relative de fluorescence pour un échantillon composé d'îlots d'argent sur lequel ils ont déposé un mélange comprenant des donneurs (Rhodamine 6G) et des accepteurs (Rhodamine F3B)[14] comme l'illustre le schéma de la Figure 4.4 (a). Ces donneurs et accepteurs sont espacés des îlots d'argent par un film séparateur de silice. Sur la Figure 4.4 (b), les spectres f à i illustrent une diminution du transfert d'énergie due à l'augmentation de la probabilité de désexcitation radiative du donneur. En effet, sur ces graphiques, nous pouvons voir que le spectre d'émission est dominé par l'émission du donneur comme illustré, spectre a. Pour les spectres c à e, l'émission des accepteurs est beaucoup plus présente d'après son spectre d'émission b. En effet, les donneurs doivent interagir avec les plasmons de surface des îlots d'argent, et ainsi augmenter la probabilité de désexcitation dans les plasmons de surface.

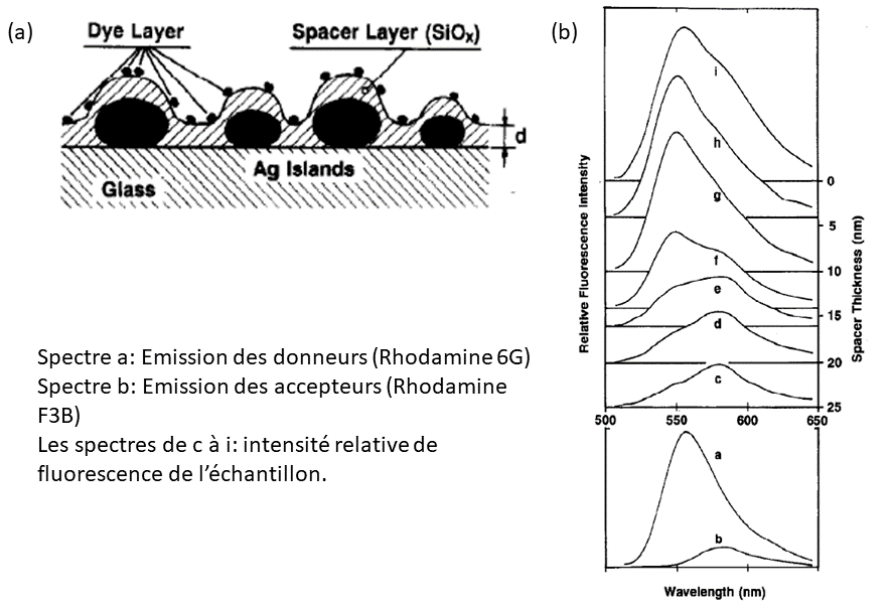


Figure 4.4 (a) Schéma de l'échantillon utilisé. (b) Spectres de l'intensité de fluorescence relative pour différente distance entre les îlots et les émetteurs. Le spectre a et b illustre respectivement l'émission de la Rhodamine 6G (donneurs) et Rhodamine F3B (accepteurs)[14].

Andrew et Barnes ont réalisé une première étude montrant le transfert d'énergie à longue portée en utilisant des plasmons de surface[46]. L'échantillon présent dans cet article est composé d'une couche d'argent d'épaisseur variant entre 30 et 120 nm, sur laquelle sont déposées successivement 60 nm d'une solution contenant de Tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III) Alq_3 (donneurs) et 60 nm de Rhodamine 6G (accepteurs)[46]. En excitant les donneurs, ils ont observé le spectre d'émission des accepteurs et ont mis en évidence le transfert d'énergie engendré par les plasmons de surface. Cette expérience a montré que la portée du transfert d'énergie entre un donneur et un accepteur peut atteindre 120 nm dans le cas d'un film d'argent comme porteur des plasmons de surface. D'autre chercheurs ont utilisé des films minces métalliques supportant des plasmons de surface propagatifs dans le but de réaliser des transferts sur des distances importantes[47,48].

D'autres articles[9,49–51] utilisent des réseaux de nanoparticules. Suivant le diamètre des nanoparticules ou encore la composition de ces dernières, il est possible d'avoir un recouvrement entre la résonance plasmonique de ces réseaux et l'émission du donneur ou de l'accepteur. Ce recouvrement permet ainsi d'augmenter soit l'intensité des donneurs, soit celle des accepteurs suivant les tailles des nanoparticules[51]. Lamri *et al.* ont étudié le recouvrement entre l'émission de boîtes quantiques CdSe/ZnS et la résonance plasmonique du réseau de nanoparticules pour différents diamètres de nano-cylindres d'argent. La Figure 4.5 illustre justement le recouvrement spectral entre la résonance plasmonique et l'émission des boîtes quantiques. Dans leur cas, le recouvrement est meilleur pour un diamètre de 70 nm par rapport à 130 nm. Il permet d'ajuster le diamètre des nanoparticules comprises dans le réseau suivant le recouvrement des deux courbes. Des équations (4-5) et (4-11), il est possible d'augmenter l'efficacité du transfert d'énergie.

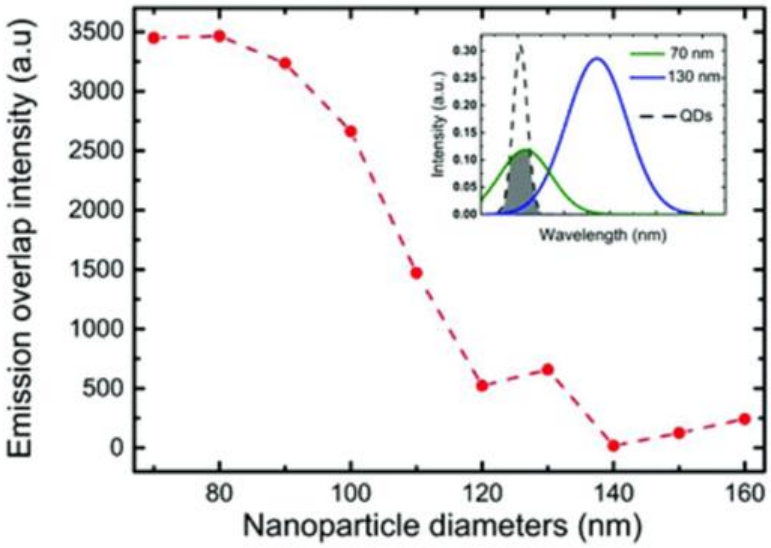


Figure 4.5 Intensité du recouvrement des courbes d'émissions des boîtes quantiques CdSe/ZnS et de la résonance plasmonique des nanoparticules d'argent[9].

Des nanoparticules isolées ont aussi été utilisées pour servir de lien entre le donneur et l'accepteur afin de permettre l'augmentation de l'efficacité du transfert d'énergie[30,31]. L'utilisation de nanoparticules isolées permet d'accélérer le transfert d'énergie entre les deux émetteurs[53].

De manière à exploiter les caractéristiques intéressantes des plasmons de surface, nous allons utiliser des nanofils d'argent pour engendrer le transfert d'énergie entre nos deux types de boîtes quantiques G1 et R1. Avant de présenter nos résultats, nous allons tout d'abord traiter des transferts d'énergie assistés par des nanofils métalliques.

b. Transfert d'énergie sur un nanofil métallique.

Précédemment, nous avons traité des plasmons de surface pour engendrer des transferts d'énergie entre deux émetteurs. Nous avons vu plus précisément qu'il était possible d'effectuer ces transferts sur des films métalliques supportant des plasmons de surface propagatifs[46–48]. Dans le but de réaliser un guide d'onde plasmonique, l'utilisation d'un nanofil est pertinent, car les plasmons de surface lancés dans ce type de structure sont unidirectionnels[54–56].

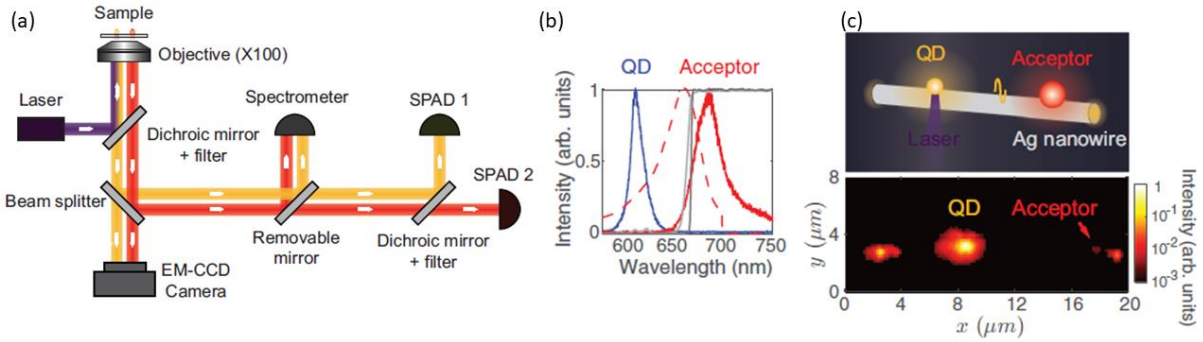


Figure 4.6 (a) Configuration optique utilisée pour l'imagerie, la spectroscopie et les mesures résolues dans le temps d'une boîte quantique (donneur) et d'une sphère fluorescente (accepteur) couplées à un nanofil d'argent. (b) Spectre d'émission normalisé d QD (en bleu) et de la sphère accepteur (en rouge). Le spectre d'absorption de la sphère est la courbe en pointillé rouge. La transmittance du miroir dichroïque et du filtre passe-long est représentée respectivement en gris clair et en gris. (c) En haut : vue d'artiste de l'expérience. En bas: Image EM-CCD pris pendant l'expérience, alors que le laser est focalisé sur la boîte quantique[56].

Bouchet *et al.* ont démontré qu'ils étaient possibles d'avoir un transfert d'énergie d'une boîte quantique CdSe/CdS/ZnS avec une sphère contenant des molécule fluorescentes sur un nanofil d'argent[56], comme illustré sur la Figure 4.6 (c) par ce schéma. Pour caractériser leur échantillon, le montage basé sur un microscope à fluorescence inversé combiné à une détection de photons uniques résolue dans le temps présenté Figure 4.6 (a) a été utilisé. Une diode laser émettant à 405 nm avec un temps de répétition de 40 MHz est utilisée pour exciter les boîtes quantiques. Un objectif de microscope à immersion d'huile (x100 et ON : 1.4) est choisi pour permettre à la fois un éclairage et une collection efficace de photons de fluorescence. Une caméra CCD à multiplication d'électron (EM-CCD) et un spectromètre sont utilisés pour visionner et mesurer les spectres des différents émetteurs. Pour effectuer des mesures résolues dans le temps, deux diodes à avalanche de photons (SPAD) sont utilisées, à l'aide d'un miroir dichroïque et d'un filtre spectral pour séparer la lumière incidente. La SPAD 1 mesure l'émission de photon venant de la boîte quantique. La SPAD 2 est utilisée pour mesurer l'émission venant de l'accepteur. Les spectres Figure 4.6 (b) illustrent le fait qu'il n'y a pas de recouvrement entre les spectres d'émission des boîtes quantiques et de l'accepteur (respectivement les spectres bleu et rouge en trait plein). L'utilisation d'un miroir dichroïque et du filtre passe haut, garantit qu'aucun photon émis par la boîte quantique n'est détecté sur la SPAD 2. De plus, un recouvrement entre l'émission des boîtes et l'absorption de l'accepteur permet un transfert d'énergie possible entre les deux comme vu dans la partie 1.b de ce chapitre. Sur l'image EM-CCD 4.6 (c), quatre spots lumineux sont distinguables. Le plus intense représente l'émission de la boîte quantique excité par la diode laser. Le spectre le moins intense est l'accepteur situé à 8,7 µm du donneur. Les deux derniers sont l'émission par diffusion présente à chaque extrémité du nanofil de 16 µm de long. La boîte quantique excitée par une diode laser, émet de la lumière qui se couple au plasmon de surface et dont la signature est visible au niveau des extrémités du fil sur la Figure 4.6 (c). Cette onde se propage tout le long du fil d'argent jusqu'à l'accepteur. Cet accepteur émet à son tour, comme nous

pouvons le voir sur la Figure 4.6 (c). Un transfert d'énergie a donc été possible par le biais d'un plasmon de surface propagatif entre deux émetteurs séparé de 8,6 µm[56].

Un autre article de De Torres *et al.*[54] illustre le transfert d'énergie entre deux nanoparticules fluorescentes assisté par plasmons de surfaces sur un nanofil d'argent. Pour ces expériences, un mélange contenant des nanoparticules fluorescentes de deux types est déposé sur les nanofils d'argent (diamètre : 115 nm et longueur 7 µm). Les nanoparticules fluorescentes rouges de 36 nm (maxima d'absorption 580 nm et maxima d'émission 605 nm) jouent le rôle de donneurs, tandis que des nanoparticules fluorescentes pourpres de 24 nm (maxima d'absorption 625 nm et maxima d'émission 645 nm) servent d'accepteurs. Sur cet exemple, le donneur et l'accepteur sont séparés d'une distance de 1,3 µm. Les six images de fluorescence de la Figure 4.7 sont enregistrées pour deux canaux de détection différents correspondant au pic d'émission de fluorescence de l'accepteur (Figure 4 .7 c, d) et à l'émission du donneur (Figure 4.7 e, f). Dans le but de démontrer l'apparition d'un transfert d'énergie, la détection est fixée soit sur la nanoparticule accepteur (Figure 4.7 colonnes de gauche à, c, e, g), soit sur la nanoparticule donneur (Figure 4.7 colonnes de droite b, d, f, h). Le point d'excitation laser de longueur d'onde 550 nm est balayé sur le nanofil. Les images contiennent des points de fluorescence représentant des contributions distinctes. Pour mieux quantifier les processus, ils ont calculé le rapport des intensités de fluorescence détectées dans le canal de détection de l'accepteur et le canal de détection du donneur (les Figures 4.7 g, h correspondent à la division de la Figure 4.7 c, d par la Figure 4.7 e, f, respectivement).

Les tâches 1 et 5 représentées sur la Figure 4.7 g et h correspondent à l'excitation directe et à la détection directe de nanoparticules fluorescentes accepteurs et donneurs, respectivement. Dans ces cas, ils ont obtenu que près de 100% de la lumière provient de l'accepteur ou du donneur. La tache 2 enregistre la fluorescence de la nanoparticule accepteur lors de l'excitation laser est situé directement sur la nanoparticule donneuse ; elle contient donc une contribution possible du transfert d'énergie du donneur à l'accepteur. Pour le spot 2, ils ont trouvé une contribution de 71% de la fluorescence de l'accepteur et 29% de la fluorescence du donneur sur la Figure 4.7 i. La tâche 3 mesure la fluorescence de la nanoparticule accepteur lors d'une excitation à distance via des plasmons de surface. Ce spot contient également une contribution possible du transfert d'énergie de la nanoparticule donneuse (excitée par des plasmons de surface) à l'accepteur, ainsi qu'une contribution de l'excitation laser de molécules accepteurs assistées par des plasmons de surface de nanofils à la fréquence du laser. Dans le cas de la tâche 3, ils ont trouvé également une fraction élevée de 83% de fluorescence de l'accepteur. Enfin, la tâche 4 correspond au cas inverse de la détection de fluorescence sur la nanoparticule donneuse lorsque l'accepteur est excité. Aucun transfert d'énergie n'est attendu dans ce cas. Les seules contributions proviennent de la fluorescence de l'accepteur émise dans les plasmons de surface et diffusée par la présence de la nanoparticule donneur, plus un terme pour rendre compte de l'excitation de la fluorescence du donneur par les plasmons de surface à la fréquence du laser qui sont couplés par la présence de la nanoparticule accepteur. Pour le spot 4, ils ont mesuré une signature contenant plus de 93% de fluorescence de l'accepteur. Cela démontre que le processus dominant provient de la fluorescence de l'accepteur émise dans les plasmons de surface et diffusée par la présence de la nanoparticule donneur. Il montre également une contribution négligeable de l'excitation de la fluorescence du donneur par les plasmons de surface à la fréquence du laser. L'observation pour le spot 2 que la fluorescence de l'accepteur domine lorsque le donneur est excité et la contribution négligeable de l'excitation laser assister par les plasmons de surface trouvée dans la configuration inverse (spot 4) démontre un transfert d'énergie de nanoparticules donneur à accepteur assister par des plasmons de surface.

Pour le cas le plus favorable d'excitation à distance via des plasmons de surface sur le nanofil (spot 3), les auteurs ont pris en compte l'excitation de l'accepteur par les plasmons de surface à la fréquence

du laser. Cette contribution est estimée grâce à la mesure à l'autre extrémité du nanofil (le plus éloigné de la nanoparticule donneuse pour négliger dans ce cas l'excitation du donneur et le transfert d'énergie éventuel) et en compensant les pertes de propagation. Enfin, De Torres *et al.* obtiennent une efficacité de transfert d'énergie de 17 ± 5% d'un donneur à un accepteur séparé de 1,3 µm lorsque l'excitation se fait au niveau du donneur, et que ce dernier est couplé à des plasmons de surface à l'extrémité du nanofil. Cette valeur d'efficacité plus grande souligne à nouveau l'intérêt de choisir l'excitation des plasmons de surface propagatif afin de maximiser la force de couplage entre les émetteurs fluorescents et les plasmons sur des nanofils[57]. Elle démontre également qu'un transfert d'énergie efficace peut être véhiculé par des plasmons de surface sur le nanofil jusqu'à des distances de quelques micromètres.

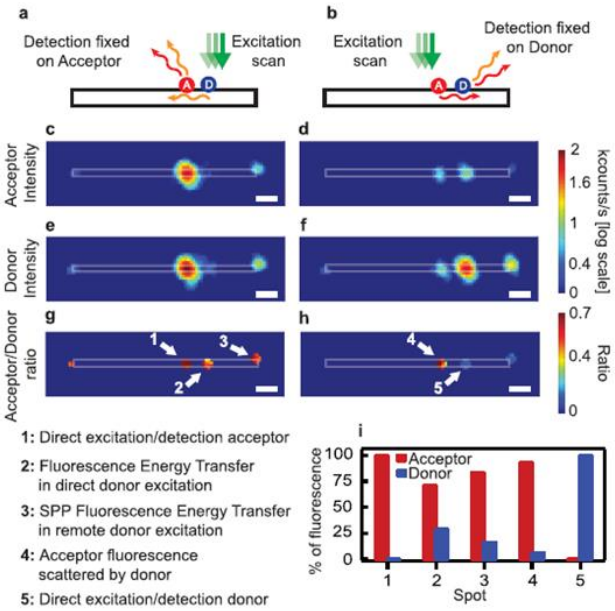


Figure 4.7 Transfert d'énergie entre nanoparticules fluorescentes donneuse et accepteur. (a, b) Schéma expérimental avec la détection fixée sur la nanoparticule accepteur (a) ou la nanoparticule donneuse (b) tandis que le laser d'excitation est balayé sur le nanofil d'argent. En utilisant deux photodiodes avec des miroirs dichroïques et des filtres passe-bande, nous enregistrons les images de fluorescence dans deux canaux spectraux de détection correspondant à l'émission de l'accepteur (c, d) et à l'émission du donneur (e, f). Ces images sont ensuite utilisées pour calculer les ratios (g, h) des intensités accepteur / donneur, à partir desquels nous déduisons (i) le pourcentage de fluorescence détectée avec la signature spectrale de l'accepteur ou du donneur sur chacun des spots de fluorescence. Les barres d'échelle indiquent 1 µm[54].

Ces articles ont donc démontré qu'il était possible d'effectuer du transfert d'énergie entre deux types d'émetteurs différents par le biais de plasmon de surface propagatif sur un nanofil d'argent[54,56]. Il a été démontré que l'émission d'une boîte quantique sur un nanofil pouvait se coupler au plasmon de surface. Ces plasmons vont se propager le long du fil suivant son axe, jusqu'à arriver à l'endroit où se situe l'accepteur. Ces plasmons vont exciter l'accepteur, qui va émettre à son tour[56]. Il est aussi possible d'exciter directement les plasmons de surface sur un nanofil d'argent qui vont exciter le donneur. Ce donneur va émettre des photons qui vont à leur tour se coupler sur le nanofil par le biais des plasmons de surface. Ces plasmons se propagent et finissent par exciter un accepteur. Cet accepteur va à son tour émettre de la lumière[54]. Les articles présentés précédemment présentent le transfert d'énergie entre des donneurs et accepteur assisté par plasmon de surface, mais pour tous ses articles aucun contrôle de la position de ces derniers n'a été illustré. En effet, la plupart des articles trouvés utilisent l'induction centrifuge comme technique de dépôt, ce qui ne permet pas de contrôler la localisation des donneurs et accepteurs. L'utilisation de la photopolymérisation va donc nous

permettre de maîtriser le positionnement de nos émetteurs donneurs et accepteurs sur notre structure plasmonique d'argent.

3. Transfert d'énergie entre les boîtes quantiques G1 et R1 assisté par plasmon de surface sur nanofil d'argent.

Nous allons dans la suite du chapitre traité de notre système donneur – accepteur assisté par des plasmons de surface sur un nanofil d'argent. Dans un premier temps, nous allons démontrer que notre système permet le transfert d'énergie entre nos deux types de boîtes quantiques G1 et R1.

a. Pré-étude du transfert d'énergie.

Pour avoir un transfert d'énergie entre deux types d'émetteurs, nous avons vu dans la partie 1.b, qu'il devait y avoir un recouvrement spectral entre les spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur. Pour ce faire, les boîtes quantiques nommées G1 représentent notre donneur dans le système et les boîtes quantiques R1 sont nos accepteurs. Le nanofil d'argent représente notre structure plasmonique supportant des plasmons de surface propagatifs. Nous avons de nouveau tracé l'émission des boîtes quantiques G1, l'absorption et l'émission des émetteurs R1 sur la Figure 4.8. La zone rayée grise représente le recouvrement spectral J_λ entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur. Cela rend possible le transfert d'énergie. En effet, les boîtes quantiques R1 peuvent être excitées à une longueur d'onde de 510 nm correspondant à la longueur d'émission des G1.

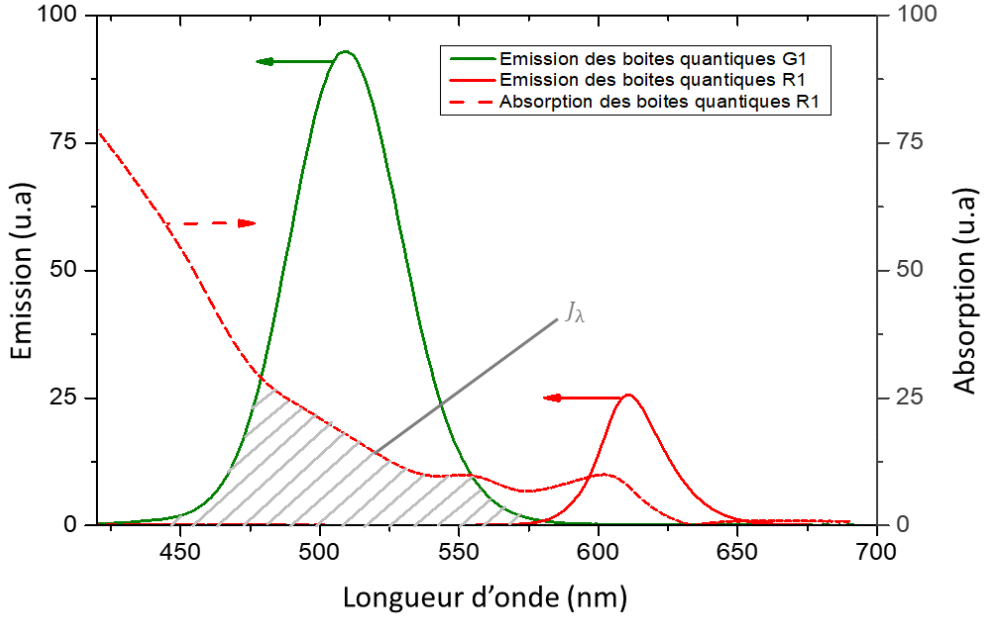


Figure 4.8 Recouvrement spectral entre l'émission des G1 (courbe verte) et l'absorption des R1 (courbe rouge en pointillé), la courbe rouge représente l'émission des R1.

Le transfert d'énergie entre nos deux émetteurs est donc permis d'un point de vue énergétique. Précédemment, dans le chapitre 3 partie 5.a, l'émission des boîtes quantiques G1 émettant à 510 nm a pu exciter les plasmons de surface au sein du nanofil d'argent. Ces plasmons ont pu se propager le long de l'axe du nanofil et se découpler à l'extrémité du fil par diffusion. La longueur d'onde observée à l'extrémité du fil était de 510 nm ce qui correspond à l'émission des G1. Les conditions sont ainsi

réunies pour qu'il soit possible d'effectuer un transfert d'énergie entre nos deux types de boîtes quantiques assisté par plasmon de surface sur le nanofil.

Pour mieux comprendre les interactions qui se font lors du transfert d'énergie véhiculé par des plasmons de surface, la Figure 4.9 représente un schéma regroupant les différentes voix de désexcitation possibles pour le donneur et l'accepteur. Sur cette figure, quatre voies de désexcitation sont possibles pour le donneur. Pour rappel, un émetteur à proximité d'une structure plasmonique (sans accepteur) peut se désexciter selon trois canaux :
Γ_{rad} : taux de désexcitation radiative.
Γ_{n-rad} : taux de désexcitation non-radiative.
Γ_{pl} : taux de désexcitation dans le guide d'onde plasmonique.

Nous ajoutons à ce système un accepteur séparé d'une distance $d_{D\to A}$ de l'émetteur donneur à proximité de la structure plasmonique. Dans le cas où la distance donneur-accepteur est inférieur ou égale à une vingtaine de nm, alors un autre canal de désexcitation s'ajoute[14] :
$\Gamma_{D\to A}$: taux de désexcitation du transfert d'énergie du donneur à l'accepteur.

Dans le cas où la distance $d_{D\to A}$ est supérieure à cette vingtaine de nm, le transfert d'énergie entre les deux émetteurs s'effectue grâce au canal Γ_{pl} dû aux plasmons de surfaces.

Pour ce qui est de l'accepteur, seulement trois canaux sont possibles. Ces canaux sont ceux identifiés dans le chapitre 3 partie 1.b : le taux de désexcitation radiative $\Gamma_{rad/A}$, le taux de désexcitation non-radiative $\Gamma_{n-rad/A}$ et le taux de désexcitation dans le guide d'onde plasmonique $\Gamma_{pl/A}$. Le taux de désexcitation dans le guide d'onde plasmonique Γ_{pl} peut se traduire par une onde plasmon se propageant dans les deux sens le long de l'axe du guide. Dans ce cas-là, le guide plasmonique peut supporter les deux modes plasmons. Ces deux ondes plasmoniques peuvent interférer entre elles.

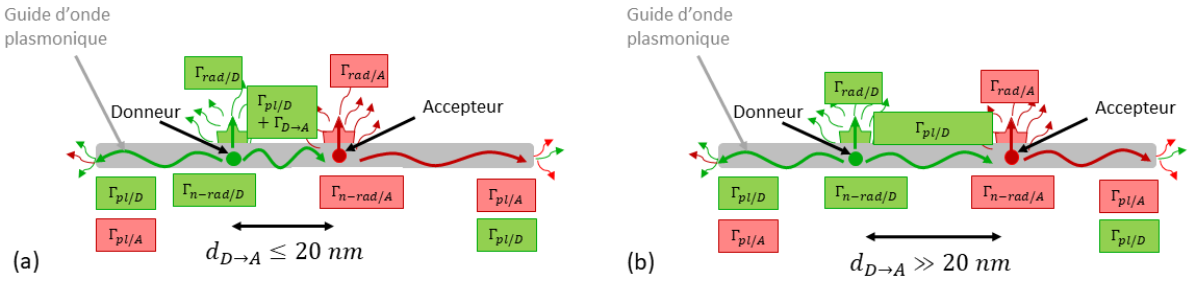


Figure 4.9 Schéma illustrant les canaux de désexcitation lors d'un transfert d'énergie entre un donneur et un accepteur placé à proximité d'un guide d'onde plasmonique (a) dans le cas où $d_{D\to A} \leq 20\ nm$ et (b) dans le cas où $d_{D\to A} \gg 20\ nl$. La couleur verte représente le donneur et la couleur rouge l'accepteur. $\Gamma_{rad/D}$ ou $\Gamma_{rad/A}$: taux de désexcitation radiative respectivement du donneur et de l'accepteur. $\Gamma_{n-rad/D}$ ou $\Gamma_{n-rad/A}$: taux de désexcitation non-radiative respectivement du donneur et de l'accepteur. $\Gamma_{D\to A}$: taux de désexcitation du transfert d'énergie entre le donneur et l'accepteur. $\Gamma_{pl/D}$ ou $\Gamma_{pl/A}$: taux de désexcitation dans le guide d'onde plasmonique respectivement du donneur et de l'accepteur.

Nous savons maintenant que les deux types de boîtes quantiques G1 et R1 sont compatibles pour que les G1 transfèrent leur énergie aux accepteurs R1. Nous allons pouvoir passer à l'échantillon réalisé et notamment les premières caractérisations du système donneur-accepteur.

b. Fabrication et caractérisation du système donneur-accepteur sur un fil d'argent.

Avant de réaliser une étude sur l'émission de l'accepteur en fonction de la distance entre ce dernier et le donneur, nous allons dans un premier temps effectuer des premières caractérisations de l'émission des boîtes quantiques R1 lors d'une excitation laser situé sur les boîtes quantique G1. Au sein de la ligne de polymère, nous ne contrôlons pas l'orientation de l'émission des boîtes quantiques. Nous avons donc décidé d'utiliser la valeur 2/3 comme facteur d'orientation[43] κ.

i. Premières caractérisations : transfert d'énergie entre donneur et accepteur sur un fil d'argent.

La Figure 4.10 (a) est une vue artistique de notre système de transfert d'énergie sur un nanofil d'argent. L'idée est d'exciter les boîtes quantiques G1 avec un laser continu de longueur d'onde 405 nm. Ces boîtes quantiques vont émettre des photons qui vont se coupler avec les plasmons de surface sur le nanofil d'argent comme illustré sur la Figure 4.10 (a). Ces plasmons vont se propager le long de l'axe du nanofil comme l'illustre la flèche verte, jusqu'à atteindre l'endroit où se situe les boîtes quantiques R1 (accepteur). Ils vont alors exciter ces dernières qui vont émettre à leur tour des photons en se désexcitant. Une partie de cette émission va se coupler sur le nanofil sous forme de plasmon (illustrer par la flèche rouge), pour finalement se découpler en bout du fil. Nous espérons donc avec ce système obtenir un système à trois niveaux ou cohabitent deux plasmons à deux couleurs différentes :

- le couplage des boîtes quantiques G1 avec la structure plasmonique.
- le transfert d'énergie entre les G1 et les R1 assisté par plasmon de surface.
- le couplage des boîtes quantiques R1 avec la structure plasmonique.

Ce système nanofil d'argent couplé avec un transfert donneur-accepteur représente finalement un convertisseur de plasmons de surface vert vers rouge.

Dans le but d'obtenir un échantillon comprenant ces trois entités, le donneur représenté par les G1, l'accepteur par les R1 et la structure plasmonique (le nanofil), nous avons utilisé le système « Photonic Professional GT » introduit dans le chapitre 2 partie 2.b.ii. Pour réaliser un échantillon composé des deux types de boîtes quantiques, nous avons réalisé le protocole défini dans le chapitre 2 partie 3.b. Nous avons tout d'abord réalisé des lignes de polymère contenant des boîtes quantiques G1 avec le laser impulsionnel femto-seconde ayant une puissance de 5 mW et une vitesse de balayage de 200 µm/s. Durant le développement, nous avons fait attention à bien mémoriser le coté de l'échantillon où l'écriture a été réalisé. Après le développement, l'échantillon a été remis sur le porte échantillon, en faisant bien attention de le replacer comme pour la première écriture, de sorte de retrouver plus facilement les nanofils croisés d'une ligne de polymère contenant les G1. Une fois l'échantillon mis en place, nous avons retenu les positions des premiers fils d'argent ayant subi une polymérisation grâce au positionnement (x,y) présent sur le logiciel de la caméra. Nous avons ensuite réalisé une deuxième ligne de polymère contenant les boîtes quantiques R1 sur les même nanofil. Les réglages du laser permettant la photopolymérisation sont les suivants : une puissance de 6 mW et une vitesse de balayage de 150 µm/s, comme défini dans le chapitre 2 partie 3.b. Un second développement a été réalisé. Finalement, nous avons obtenu l'image MEB présente sur la Figure 4.10 (b), comportant deux lignes de polymère avec différentes boîtes quantiques. Une réduction des lignes de polymères au niveau du nanofil sont visibles, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2 partie 3.d. Le laser impulsionnel femtoseconde à 780 nm a pu exciter les plasmons de surfaces sur le nanofil et ainsi engendrer une réduction du polymère à l'intersection.

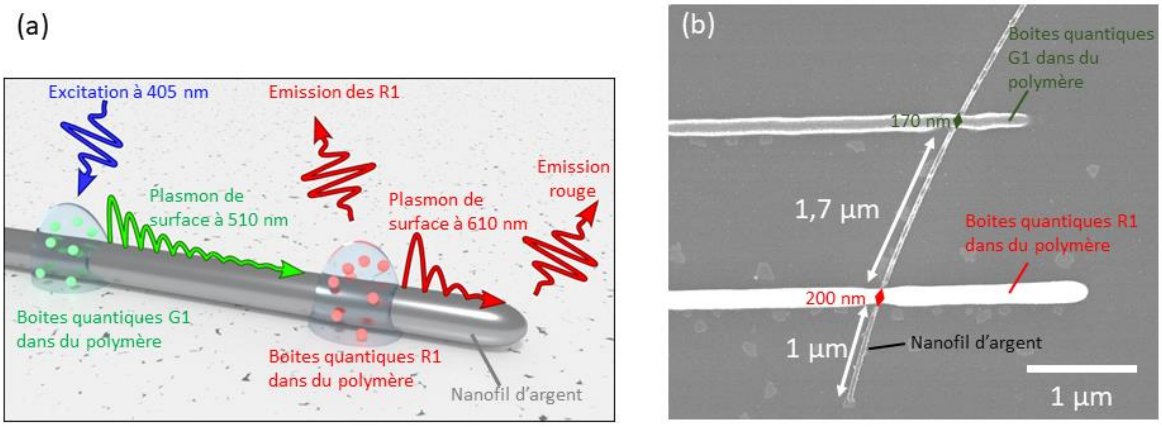


Figure 4.10 (a) Schéma artistique du transfert d'énergie entre les boîtes quantiques G1 (donneur) et R1 (accepteur) assisté par plasmon de surface. (b) Images MEB du système donneur-accepteur sur un nanofil d'argent de diamètre 160 nm, des résidus sont présent sur l'échantillon suite à la métallisation.

Le nanofil présent sur la Figure 4.10 (b) est notre référence avec laquelle nous avons réalisé les premières caractérisations du transfert d'énergie entre les deux types de boîtes quantiques assisté par plasmon de surface. Le diamètre de la ligne de polymère contenant des boîtes quantiques G1 est de 170 nm, celui de la ligne avec les R1 est de 200 nm.

Pour caractériser l'échantillon, le montage présenté dans le chapitre 3 partie 4 est utilisé. Un laser continu de longueur d'onde 405 nm sert d'excitateur pour les boîtes quantiques. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 partie 3.b, ce laser ne peut pas efficacement lancer de plasmon de surface. Cela va nous permettre d'évaluer si un transfert entre les G1 et les R1 est possible, car l'excitation de R1 directement par le laser à 405 n'est pas possible. La localisation du laser est notée comment étant la zone d'excitation pour la suite de cette partie.

Le premier test réalisé sur le nanofil, présenté Figure 4.10 (b), a consisté à observer si les boîtes quantiques rouge R1 servant d'accepteurs émettaient lorsque le laser est situé au niveau de l'intersection entre le fil et le polymère contenant les G1, représentant les donneurs. Pour cela, nous avons placé notre laser à l'intersection du fil avec les G1 contenus dans le polymère.

La Figure 4.11 (a) est une image CCD du nanofil coupé de deux lignes de polymère. La zone d'excitation des G1 (laser bleu) est représentée par le cercle vert. L'intersection des R1 dans du polymère avec le fil et une extrémité de celui-ci sont deux endroits intéressants, ils sont respectivement présentés par des cercles rouge et rose. La Figure 4.11 (b) est une image effectuée par la caméra CCD après positionnement du filtre passe haut coupant l'émission du laser bleu d'excitation. Un spot très lumineux est présenté au niveau du cercle vert, c'est-à-dire au niveau des boîtes quantiques G1. Deux autres points lumineux sont visibles au niveau des cercles rouge et rose. Le plus intense des deux représente l'émission des boîtes quantiques rouges dans le polymère sur le nanofil d'argent. Le dernier spot lumineux dans le cercle rose représente l'émission en bout du fil.

Afin de mieux caractériser le système, des spectres ont été mesurés à différentes positions. Pour ce faire, le pinhole a été placé à quatre positions du plan image correspondant à quatre zones de l'échantillon. La première est à l'intersection des G1 et du nanofil, où se situe le laser à 405 nm (cercle vert sur le schéma 4.11 (c)). Deux autres positions ont été définies sur la ligne de polymère contenant les boîtes quantiques R1 : une au niveau de l'intersection avec le nanofil (cercle rouge sur le schéma 4.11 (c)) et une à certaines distances du nanofil (position A sur la figure 4.11(c). La dernière position

est l'extrémité du fil d'argent (cercle rose sur le schéma). Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure 4.11 (c).

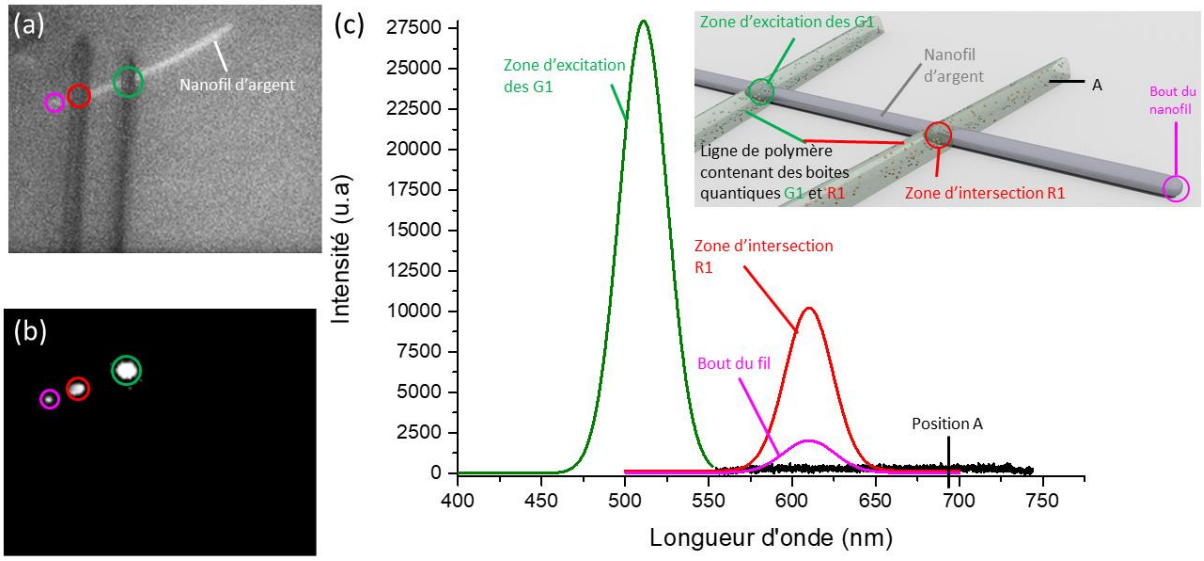


Figure 4.11 (a) Image optique sur la caméra CCD du nanofil d'argent de diamètre 160 nm croisé de deux lignes de polymères contenant des boîtes quantiques G1 et R1 éclairé par une LED de longueur d'onde 405 nm. (b) Image CDD prise durant l'expérience. (c) Spectres d'émission pour différente l'occasion représenté sur le schéma. Le cercle vert représente la zone d'excitation du laser à 405 nm sur la ligne contenant les G1. Le cercle rouge représenté l'émission des R1 à l'intersection du fil et du polymère. Le cercle rose représente l'émission en bout de fil. Le laser à 405 nm est placé au niveau du cercle vert à l'intersection des G1 dans du polymère et du nanofil.

Le spectre vert représente l'émission des boîtes quantiques G1 à une longueur d'onde de 510 nm. Il s'agit de la désexcitation en espace libre des boîtes quantiques, correspond au taux $\Gamma_{rad/A}$ de la Figure 4.9. De l'émission à 610 nm est obtenue au niveau de l'intersection de la ligne de polymère contenant des R1 et le nanofil d'argent. Cette longueur d'onde 610 nm est identique à la longueur d'émission des boîtes quantiques comme présenté Figure 4.8, suggérant un transfert d'énergie entre les donneurs et les accepteurs *via* le plasmon. Le spectre rose sur cette Figure 4.11 représente l'émission à l'extrémité du nanofil. Son pic d'émission est à 610 nm comme l'émission de notre accepteur. Une partie des boîtes quantiques R1 ont excité à leur tour les plasmons de surface sur le nanofil. Ces plasmons se sont propagés, jusqu'à atteindre l'extrémité du nanofil et émettre de la lumière par diffusion. Nous n'avons par contre obtenu aucune émission à 510 nm, les plasmons verts n'ont pas atteint le bout du fil pour cette distance de 2,7 µm séparant les boîtes quantiques verte de l'extrémité du nanofil.

Nous avons donc un système à trois niveaux impliquant deux plasmons à deux couleurs différentes. Notons que ce système peut être aussi vu comme un convertisseur de plasmons : plasmons vert →plasmons rouge

L'absence de spectre en position A sur la figure 4.11 nous permet, comme précédemment, d'exclure les erreurs d'interprétation qui seraient dues à la diffusion directe (en espace libre) de la lumière d'un point à un autre. Afin de confirmer et de vérifier le rôle du plasmon, nous avons considéré des zones des lignes de polymères, composées des deux types de boîtes quantiques G1 et R1, éloignées du nanofil (plusieurs microns). Le spot laser bleu a été placé à l'extrémité de la ligne de polymère le plus éloigné du nanofil (zone B, figure 4.12). Trois endroits ont été vérifiés pour observer un éventuel transfert soit dû à la diffusion du laser, soit par le système donneur – accepteur. La première zone définie est au même endroit que l'excitation du laser. Les deux autres zones de détection sont situées sur la ligne de polymère contenant des boîtes quantiques R1. La distance entre les donneurs et accepteurs (entre les 2 lignes de polymère) est la même que précédemment (Figure 4.10 (b)), c'est-à-

dire espacé de 1,7 µm. Dans la littérature[38,40–43,45], le transfert d'énergie, type FRET entre un donneur et un accepteur n'est pas possible si les deux sont espacé d'une distance supérieure à 20 nm. Un transfert radiatif pourrait être possible, mais est peu probable, car les boîtes quantiques G1 sont susceptibles d'émettre dans toutes les directions de l'espace et seule une toute petite partie de la lumière verte pourrait atteindre les boîtes quantiques rouges à distance. Nous nous attendons donc à ne pas avoir de transfert entre les deux émetteurs.

Ceci est confirmé par la Figure 4.12 qui représente les différents spectres détectés aux positions citées précédemment. Le spot laser bleu incident est situé au niveau du cercle bleu présent sur le schéma de la Figure 4.12. Le spectre bleu représente l'émission des boîtes quantiques G1 dans la ligne de polymère en l'absence du nanofil correspondant à la position du cercle bleu sur le schéma. La présence de cette émission indique qu'il est possible d'exciter les boîtes R1. Le signal est important, car la zone d'excitation est confondue avec la zone de détection. La courbe noire représente l'émission sur la ligne de polymère contenant des R1 située en face des donneurs, à une distance de 1,7 µm. Aucune émission des boîtes quantiques R1 n'est observée. Ceci est en accord avec ce que nous avons trouvé dans la littérature sur le FRET[38,40–43,45]. Cette situation est directement comparable à celle de la figure 4.11 (spectres verts et rouge), démontrant le rôle du plasmon dans le transfert d'énergie entre G1 et R1.

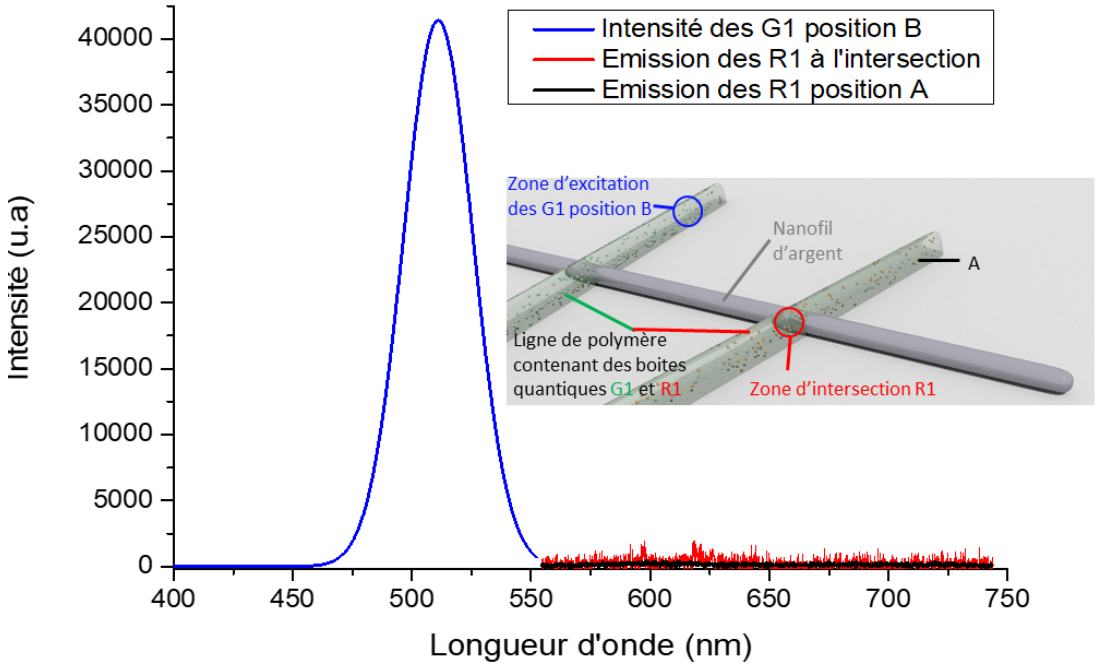


Figure 4.12 Etude du système donneur accepteur sans structure plasmonique avec un schéma illustrant la location où sont pris les spectres.

De plus, nous avons vérifié qu'au niveau de l'intersection avec les boîtes quantiques rouges, il n'y ait pas d'émission des R1 (zone et spectre rouges figure 4.12)

Ces observations montrent que la diffusion du laser où l'émission en espace libre des boîtes quantiques G1 ne permet pas de transfert d'energie entre G1 et R1, et que ce transfert est assuré par le plasmon du nanofil d'argent.

Une dernière étude de caractérisation a été réalisée dans le but de savoir si ce phénomène est réversible. Pour cela, le laser excite les boîtes quantiques R1 présentes sur le nanofil d'argent. Cette

zone est représentée en rouge sur le schéma de la Figure 4.13. Quatre zones ont été choisies pour voir s'il était possible d'effectuer un transfert inversé entre donneur – accepteur. La première est la zone d'excitation des boîtes quantiques R1 représentée en rouge. Cette zone est là pour être sûr d'avoir de l'émission des boîtes quantiques. Le pinhole a ensuite été déplacé au niveau de l'extrémité du nanofil, représenté en rose. Finalement le pinhole a été déplacé sur la ligne de polymère contenant les boîtes quantiques G1, donc une sur l'intersection avec le fil représenté en vert sur le schéma, l'autre en dehors est représenté en bleu.

La Figure 4.13 présente les spectres obtenus pour différentes zones de détection représentées par des couleurs correspondantes à celles présentes dans le schéma. Comme nous l'avons vu dans la partie 1.b de ce chapitre, pour avoir un transfert d'énergie entre deux émetteurs, il faut une intégrale de recouvrement non nulle entre le spectre d'absorption de la molécule excitée par laser et le spectre d'émission de l'accepteur. Or, si nous prenons les boîtes quantique G1 comme accepteur et les R1 comme donneur, l'intégrale de recouvrement entre l'émission des R1 et l'absorption des G1 est nulle (ces deux spectres sont présentés sur la Figure 2.16 dans le chapitre 2 partie 3.a). Il n'y a donc à priori pas de possibilité d'avoir un transfert d'énergie dans ce cas-là. Sur la Figure 4.13, le spectre rouge illustre l'émission des boîtes quantiques R1 sur le nanofil provenant de la zone rouge qui est aussi la zone de détection. Le spectre rose ont provient de l'émission à 610 nm correspondant à la longueur d'onde d'émission des boîtes quantiques R1. Comme dans le chapitre 3 partie 5.b, nous avons vu que les boîtes quantiques R1 sont, en effet, capables de se coupler avec les plasmons de surface du nanofil d'argent. Les spectres vert et bleu sont tous les deux nulles, il n'y a pas d'émission des boîtes quantiques G1. La courbe verte représente l'émission des boîtes quantiques G1 sur le nanofil. Comme cette courbe est nulle, cela confirme que l'émission des boîtes quantiques rouges n'excite pas les boîtes quantiques vertes. Les boîtes quantiques R1 ne peuvent pas transférer leur énergie aux boîtes quantiques G1, malgré le lancement avéré du plasmons rouge. Concernant le spectre bleu, l'absence d'émission démontre une fois de plus que la diffusion du laser bleu n'atteint pas les boîtes quantiques G1. De ces observations, nous pouvons en déduire que le transfert d'énergie de notre système n'est possible que dans le sens des G1 au R1.

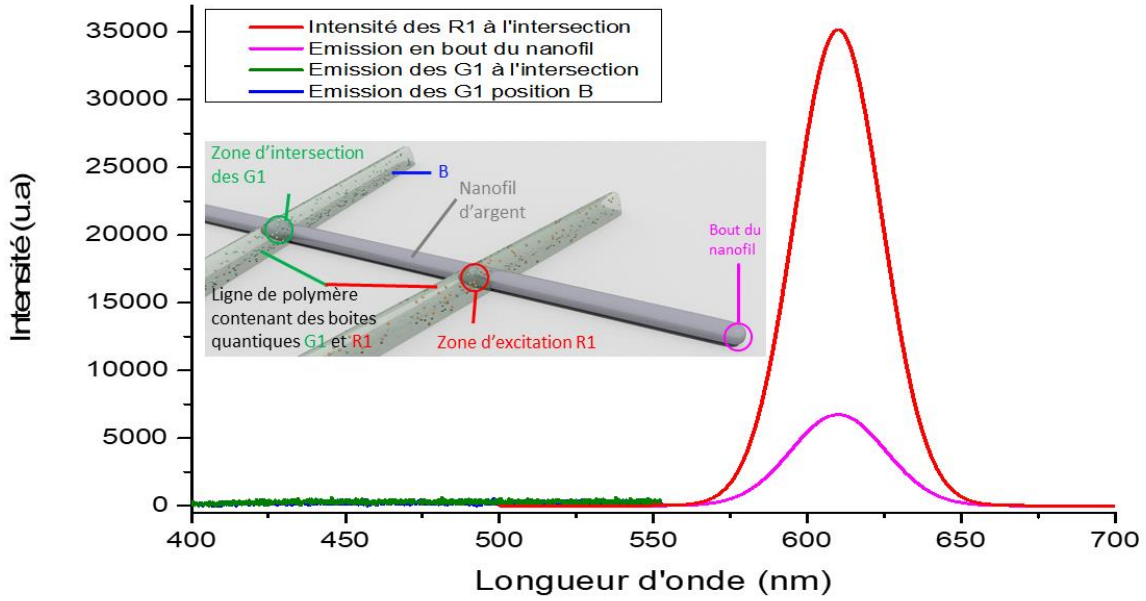


Figure 4.13 Etude du système inversé, ou les boîtes quantiques R1 sont excité par un laser à 405 nm. Un schéma illustrant la location où sont pris les spectres est présenté.

Dans cette partie, nous avons vu qu'un transfert d'énergie peut s'effectuer entre les boîtes quantiques G1 servant de donneur et les boîtes quantiques R1 (accepteur) *via* les plasmons de surface sur un nanofil d'argent. La réciproque de ce système, c'est-à-dire un transfert d'énergie des R1 au G1, est impossible, malgré le couplage des boîtes quantiques R1 avec les plasmons de surface sur un nanofil. La Figure 4.14 représente la configuration de ce système comme une diode photonique.

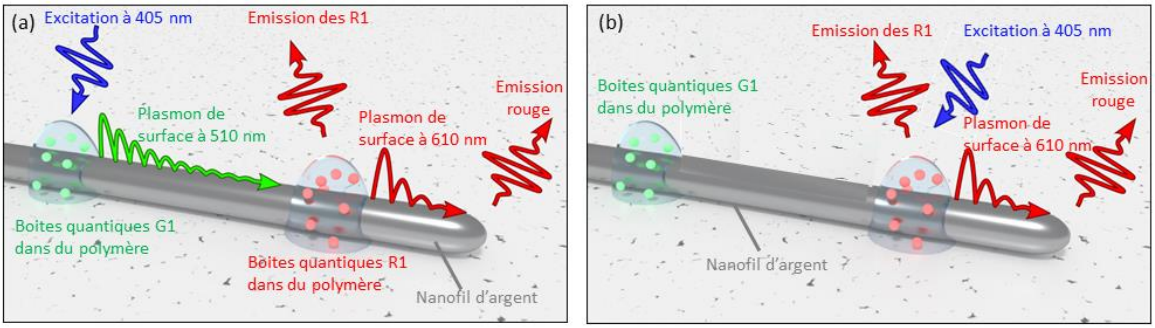


Figure 4.14 Diode photonique (a) transfert d'énergie possible des boîtes quantiques G1 aux boîtes quantiques R1, (b) transfert impossible des boîtes quantiques R1 aux boîtes quantiques G1.

Dans la suite, nous allons caractériser l'influence de la distance entre les donneurs et les accepteurs sur un nanofil d'argent. Une étude de la distance entre les accepteurs et l'extrémité du nanofil sera ensuite traitée.

ii. Etude de la distance donneur – accepteur.

Dans cette partie plusieurs nanofils ont subi deux photopolymérisations successives d'une solution photopolymérisable contenant respectivement des boîtes quantiques verte G1 et rouge R1. L'utilisation de la polymérisation à deux photons va nous permettre de choisir la localisation des boîtes quantiques G1 et R1, et ainsi contrôler la distance entre donneurs et accepteurs. Ceci va nous permettre d'étudier le transfert d'énergie entre les émetteurs G1 et R1 assisté par plasmons de surface sur un nanofil d'argent. Pour chaque nanofil, la ligne de polymère contenant les G1 est réalisée en premier à l'aide du laser impulsionnel femto-seconde. La ligne contenant les R1 a été un premier temps placé sur les boîtes quantique G1, puis à une distance variable $d_{D/A}$ de ces dernières.

La distance $d_{D/A}$ entre notre donneur et notre accepteur est illustrée sur le schéma Figure 4.15.

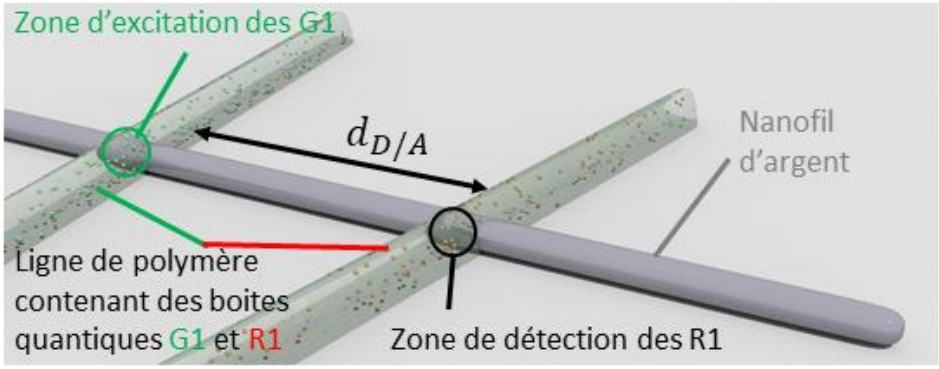


Figure 4.15 Schéma illustratif de la distance $d_{D/A}$ entre les donneurs (boîtes quantiques G1) et les accepteurs (boîtes quantiques R1).

Pour chaque nanofil, nous avons mesuré l'intensité des boîtes quantiques G1 servant de référence et l'émission des boîtes quantiques R1. Pour se faire nous avons placé successivement la zone de détection à l'intersection du nanofil avec le polymère contenant les G1 puis avec la ligne contenant des R1. Chaque nanofil considéré est associé à un label qui nous aide par la suite à connaître la distance entre donneurs et accepteurs, car chaque nanofil étudié correspond à une valeur de $d_{D/A}$, cette dernière étant systématiquement vérifiée par MEB après les caractérisations optiques. Cette expérience va nous permettre de remonter à la longueur caractéristique de propagation des plasmons de surface L_{SPP} et ainsi illustrer le contrôle du transfert d'énergie.

Des informations données par les différents spectres mesurés et de la distance obtenue à partir du MEB, nous avons pu définir une courbe de l'intensité des boîtes quantiques R1 au niveau du fil, normalisée par l'émission des boîtes quantiques G1. L'émission normalisée mesurée issue des boîtes quantiques R1 en fonction de la distance donneur/accepteur est représentée sur la Figure 4.16 (carrés noirs). Sur cette Figure, les courbes bleue et verte correspondent à des simulations décrites au chapitre 3 partie 5.a, respectivement avec et sans couche de sulfure.

Dans le chapitre 3 partie 5.b, le lien entre l'intensité d'émission et la longueur de propagation du plasmon de surface a été présenté dans l'équation (3-20). Nous la rappelons ici :

$$I = I_0 e^{-\frac{x}{L_{SPP}}} \tag{4-12}$$

x: distance entre le donneur et l'accepteur.
L_{SPP} : longueur de propagation des plasmons de surface.
I_0: intensité maximale.

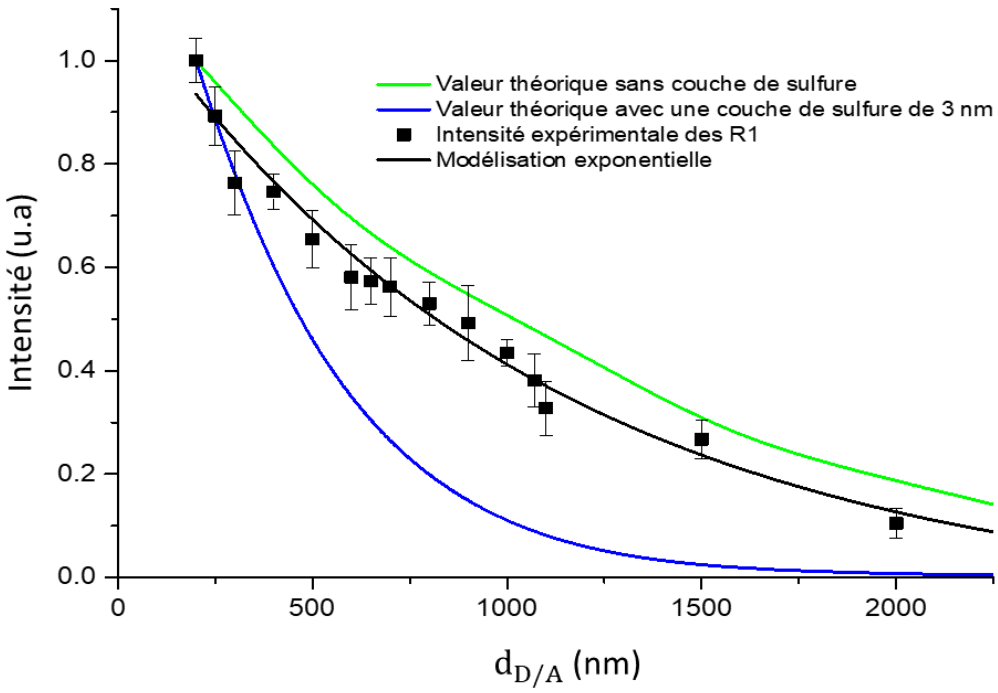


Figure 4.16 Décroissance exponentielle du plasmon de surface sur un nanofil d'argent. Les points noirs représentent les valeurs expérimentales de l'intensité d'émission des boîtes quantiques R1 en fonction de la distance $d_{D/A}$, la courbe noire correspond à la modélisation exponentielle. La courbe verte représente la décroissance dans le cas d'un nanofil n'ayant subi aucune dégradation. La courbe bleue représente la décroissance dans le cas où le nanofil est entouré d'une couche de 3 nm de sulfure d'argent.

De l'intensité d'émission normalisée des boîtes quantiques R1 obtenus expérimentalement, une modélisation exponentielle a pu être définie (courbe noire). De cette modélisation, nous avons pu déduire que la longueur de propagation des plasmons de surface pour une longueur d'onde d'excitation à 510 nm est de 1,062$\pm$0,032 µm à partir de l'équation (4-12). La longueur de propagation du plasmon L_{SPP} obtenue par simulation (courbe verte), est de 1,1 µm. Une différence de 38 nm est présente entre la valeur obtenue expérimentalement et la valeur déduite des simulations. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les simulations considèrent le cas d'un système parfait ce qui ne reflète pas forcement la réalité de notre échantillon. En effet, le nanofil d'argent réel peut présenter quelques défauts de surface qui peuvent perturber les plasmons de surface.

Dans le chapitre 3 partie 5.a, nous avons obtenu une L_{SPP} de 1,031 µm (avec une erreur relative de $\pm$0,63 µm) pour cette même longueur d'onde d'excitation et de plasmons, sans avoir d'accepteur sur le nanofil. En effet, dans cette partie, les boîtes quantiques G1 ont été couplées avec les plasmons de surface sur le nanofil. Nous avons pu déduire cette valeur de L_{SPP} à partir de l'intensité de l'émission au bout du nanofil d'argent. La longueur de propagation du plasmon trouvée expérimentalement dans cette partie est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le couplage des boîtes quantiques G1 seule sur le nanofil. De ses deux valeurs, la longueur moyenne de la propagation des plasmons L_{SPP} est d'environ 1,046 µm.

L'influence de distance $d_{D/A}$ entre les donneurs G1 et les accepteurs R1 a donc été étudiée afin de démontrer le contrôle du système hydride, contrôle qui est illustré une fois encore par la déduction de la longueur de propagation des plasmons sur le nanofil. L'étude de la distance $d_{D/A}$ permet de contrôler l'émission des accepteurs en fonction de la longueur de propagation du plasmon de surface sur le nanofil.

La prochaine étape est d'étudier l'influence de la distance entre l'accepteur R1 et l'extrémité la plus proche du nanofil sur l'émission en bout du fil.

iii. Etude de la distance accepteur – extrémité du nanofil d'argent.

Le même échantillon que pour la partie ii est utilisé. Cette fois-ci, nous avons placé la zone de détection à l'extrémité du fil, en plus des deux positions définies précédemment. Pour rappel, l'émission à l'intersection de la ligne de polymère contenant les G1 et l'intersection avec celle contenant les R1 a été mesurée de manière à normaliser l'intensité obtenue à l'extrémité du nanofil d'argent. Nous avons réalisé une nouvelle étude de l'émission en bout du nanofil par couplage des R1 dans les plasmons de surface après que ces boîtes quantiques rouges aient été excitées par les donneurs G1 *via* les plasmons verts. Cette nouvelle étude est illustrée Figure 4.17. Nous notons $d_{A/end}$ la distance entre l'accepteur R1 et l'extrémité du nanofil.

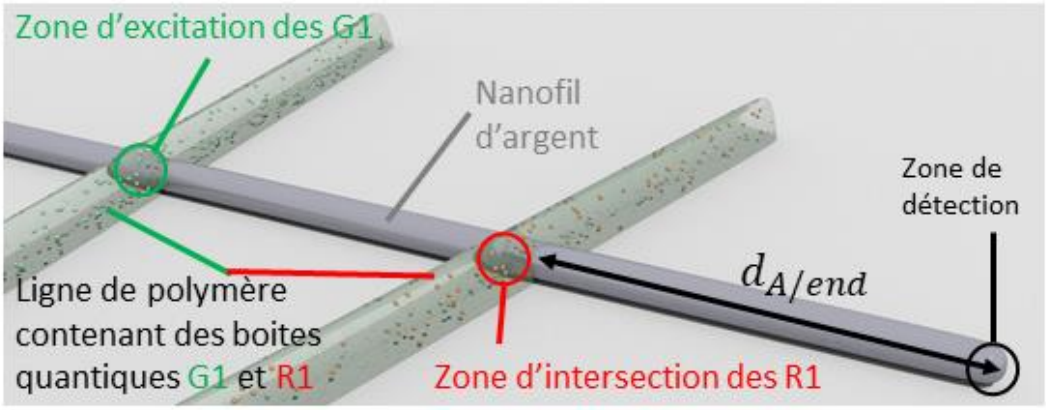


Figure 4.17 Schéma artistique représentant l'étude réalisée sur ce système. L'excitation à 405 nm se situé au niveau de l'intersection du polymère contenant les G1. La distance $d_{A/end}$ entre l'accepteur (boîtes quantiques R1) et l'extrémité du nanofil est représenté par une double flèche.

Sur cet échantillon, le signal de photoluminescence a été mesuré à trois positions :

- L'émission des G1 au niveau du nanofil après excitation par un laser continu émettant à 405 nm.
- L'émission des R1 au niveau de l'intersection du polymère et du fil d'argent excité par le biais des plasmons de surface de longueur d'onde 510 nm sur le fil.
- L'émission à l'extrémité du nanofil résultant de la diffusion des plasmons rouges par la géométrie du bout du nanofil.

La zone de détection est placée sur ces trois positions successivement, *via* le déplacement du pinhole dans le plan image. L'émission des boîtes quantiques R1, suite au transfert d'énergie des boîtes quantiques G1 assisté par plasmons de surface, est normalisée comme précédemment. Pour finir, l'émission en bout du nanofil est à son tour normalisée par rapport à l'émission des boîtes quantiques R1. Comme pour la partie précédente, nous avons pu identifier précisément chaque nanofil étudié par deux photopolymérisations successives grâce aux marqueurs. Après avoir effectué toutes les caractérisations optiques, l'échantillon a été analysé par MEB pour déterminer ces caractéristiques géométriques. De cette expérience, la longueur caractéristique de propagation des plasmons de surface L_{SPP} peut être retrouvée. Pour une étude de la distance $d_{A/end}$, cette longueur de propagation correspondrait à celle d'un plasmon de longueur d'onde de 610 nm correspondant à l'émission des boîtes quantiques R1. Précédemment, nous avons montré que les boîtes quantiques R1 peuvent exciter les plasmons de surface du nanofil à cette longueur d'onde.

D'après les spectres d'intensité mesurés aux différentes positions et de la distance $d_{A/end}$ mesurée à partir des images MEB, nous avons pu définir une courbe de d'intensité à l'extrémité du nanofil, normalisée par l'émission des boîtes quantiques R1, en fonction de la distance de l'accepteur à celle-ci, $d_{A/end}$ (Figure 4.18). La courbe rouge correspond à la décroissance du plasmon de surface pour une longueur d'excitation à 610 nm. La courbe rose représente la modélisation de la forme ae^{-bx} de la courbe rouge d'après la simulation réalisée dans le chapitre 3 partie 5.b. La modélisation a été réalisée pour un nanofil d'argent de diamètre 160 nm entrecroisées d'une ligne de polymère dans lequel l'émetteur est situé. Les oscillations présentent sur la courbe rouge représentant la longueur de propagation d'après la simulation. Elles sont dues à des interférences entre deux modes plasmonique présent pour une longueur d'onde d'excitation à 610 nm.

L'équation (4-12) rappelle la relation entre la distance de l'émetteur et l'extrémité du nanofil.

Une modélisation exponentielle a pu été tracée à partir des mesures d'intensité à l'extrémité du nanofil, ces valeurs sont représentées sur la Figure 4.18 par les carrés noirs. Cette modélisation est représentée par la courbe noire, elle est de la forme ae^{-bx}. D'après cette dernière, la longueur de propagation des plasmons de surface rouges sur le nanofil d'argent a pu être déduite. La valeur obtenue : elle est des 1,171 µm avec une erreur relative de 0,122 µm. D'après la simulation de la décroissance du plasmon présentée par la courbe rose sur la Figure 1.18, la longueur de propagation du plasmon de surface attendue est de 1,334 µm. L'écart de la longueur de propagation du plasmon entre la valeur théorique et la valeur obtenue expérimentale est de 163 nm. Les simulations étant le cas parfait, un tel écart entre les deux peut s'expliquer par le fait que le nano fil peut avoir quelques défauts à sa surface tels qu'une légère rugosité qui peut perturber les plasmons et faire chuter la longueur de propagation.

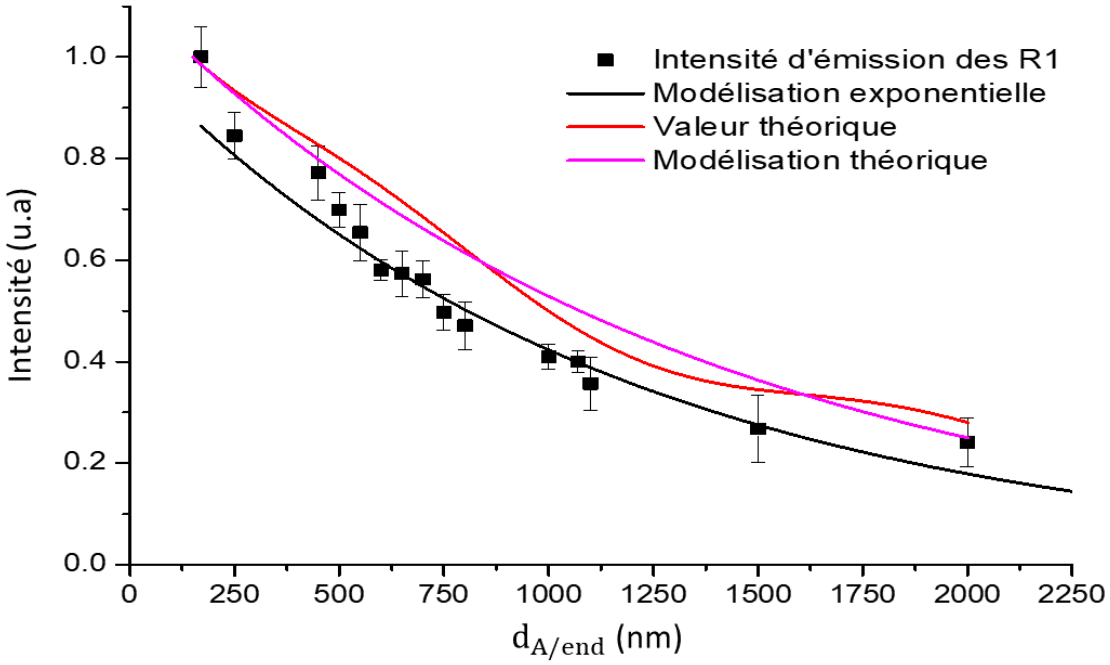


Figure 4.18 Décroissance exponentielle du plasmon de surface sur un nanofil d'argent. Les points noirs représentent les valeurs expérimentales de l'intensité d'émission à l'extrémité du nanofil en fonction de la distance $d_{D/A}$, la courbe noire correspond à sa modélisation exponentielle. La courbe rouge représente la décroissance dans le cas d'un nanofil n'ayant subi aucune dégradation. La courbe rose représente la modélisation exponentielle des valeurs obtenues par la simulation.

Dans le chapitre 3 partie 5.b, la longueur de propagation du plasmon de surface L_{SPP} obtenue pour un couplage des boîtes quantiques R1 avec les plasmons de surface sur un nanofil sans donneur (boîtes quantique G1) est de 1,132 µm. Cette valeur de L_{SPP} a été déduite à partir de l'intensité de l'émission au bout du nanofil d'argent. La longueur de propagation du plasmon trouvée expérimentalement dans notre système donneur – accepteur est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour le couplage des boîtes quantiques R1 seules sur le nanofil (en effet, la différence entre les deux est de 39 nm). De ces deux valeurs, la longueur moyenne de la propagation des plasmons L_{SPP} est d'environ 1,152 µm.

Nous avons étudié la distance $d_{A/end}$ entre les accepteurs R1 et l'extrémité du nanofil d'argent de manière à en déduire la longueur de propagation des plasmons L_{SPP} sur le nanofil.

Dans ces deux parties, nous avons vu qu'il était possible de retrouver la longueur de propagation des plasmons de surface présente sur un nanofil d'argent dans le cas d'un système donneur – accepteur assisté par plasmon de surface. Dans notre cas, les plasmons de surface sur le nanofil ont été excités successivement par des boîtes quantiques G1 et R1 émettant respectivement à 510 nm et 610 nm. Pour permettre cela, l'utilisation de la photopolymérisation est essentielle pour choisir la distance entre notre donneur et notre accepteur, ainsi que celle entre l'accepteur est l'extrémité du fil. A partir de ces distances, nous avons pu à l'aide d'une modélisation remonter à la longueur de propagation des plasmons pour ses deux longueurs d'ondes à partir de l'émission des boîtes quantiques R1 et de l'émission en extrémité du nanofil, et ainsi cette nouvelle approche par photopolymèrisation promet des nano-systèmes hybrides accepteurs-donneurs efficaces, en vue de transfert d'information par guide plasmonique.

Conclusion:

Dans ce chapitre, notre système a été incrémenté par la mise en place de deux lignes de polymère contenant respectivement des boîtes quantiques vertes et rouges entrecroisant le nanofil d'argent. Ce système permet le transfert d'énergie entre des boîtes quantiques donneuses et des boîtes quantiques accepteurs assistées par des plasmons de surface sur un nanofil d'argent.

Pour permettre un transfert d'énergie entre un donneur et un accepteur, le spectre d'absorption de l'émetteur accepteur doit recouvrir une partie du spectre d'émission du donneur. Dans le cas des boîtes quantiques G1 et R1, le spectre d'absorption des R1 recouvre le spectre d'émission des G1. Un transfert d'énergie est possible en choisissant les boîtes quantiques G1 comme émetteur donneur et les boîtes quantiques R1 comme accepteur. L'analyse de la littérature sur le sujet a montré qu'il était très difficile de contrôler l'orientation du dipôle pour avoir un transfert entre donneur et accepteur optimal (c'est-à-dire les deux dipôles parallèles entre eux). En prenant en compte la probabilité d'orientation possible des dipôles du donneur et de l'accepteur, nous avons que le facteur d'orientation plausible est 2/3. Ne contrôlant pas l'orientation de nos boîtes quantiques dans notre polymère, nous sommes partis de cette valeur comme référence.

Un système donneur – accepteur a été réalisé sur un nanofil d'argent. Le donneur a été excité par un laser d'émission 405 nm. Un transfert d'énergie des boîtes quantiques G1 vers les boîtes quantiques R1 sur un nanofil d'argent a été observé. Nous avons vérifié si un transfert d'énergie était possible pour cette même distance sans nanofil d'argent, et n'avons observé aucune émission, ni des donneurs, ni des accepteurs, démontrant que le nanofil d'argent agit comme guide d'une onde plasmonique de surface qui permet un transfert d'énergie de portée micrométrique, très grande au regard du transfert d'énergie de types FRET de distance caractéristique nanométrique. Nous avons montré que l'émission des boîtes quantiques G1 se couple aux plasmons de surface du nanofil. Ces plasmons se propagent le long de l'axe du fil, jusqu'à atteindre les boîtes quantiques R1. Ces dernières absorbent la lumière verte, émettent à leur tour de la lumière rouge qui se couple aux plasmons de surfaces. Ce plasmon rouge se propage jusqu'à l'extrémité du fil et se découple par diffusion.

Nous avons réalisé une étude de l'émission des boîtes quantiques R1 en fonction de la distance de ces dernières aux boîtes quantiques G1. Cette étude a permis de remonter à la longueur de propagation du plasmon sur le fil d'argent pour une longueur d'onde correspondant à l'émission des boîtes quantiques vertes. Une autre étude, de la distance entre l'accepteur R1 et l'extrémité du fil a permis cette fois-ci de caractériser cette longueur de propagation sur le nanofil pour une longueur d'onde correspondant à l'émission des boîtes quantiques rouges.

Ainsi, nous avons réalisé un système hybride intégré permettant de contrôler un transfert d'énergie entre donneurs et accepteurs quantiques et mettant en jeu deux plasmons à deux couleurs différentes. Notons que ce système peut être considéré d'une part comme une diode photonique et d'autre part comme un convertisseur plasmonique G1→R1.

Références :

1. Geurink, P. P. *et al.* Development of Diubiquitin-Based FRET Probes To Quantify Ubiquitin Linkage Specificity of Deubiquitinating Enzymes. *ChemBioChem* **17**, 816–820 (2016).
2. Andrews, N. *et al.* Fluorescence lifetime optical projection tomography and FRET applied to visualizing apoptosis in live zebrafish larvae. in *Biomedical Optics 2016 (2016), paper OTu2C.4* OTu2C.4 (Optical Society of America, 2016). doi:10.1364/OTS.2016.OTu2C.4.
3. Guerrero, J. L., O'Malley, M. A. & Daugherty, P. S. Intracellular FRET-based Screen for Redesigning the Specificity of Secreted Proteases. *ACS Chem. Biol.* **11**, 961–970 (2016).
4. Wang, X., Gao, Z., Zhu, J., Gao, Z. & Wang, F. Aggregation induced emission of a cyanostilbene amphiphile as a novel platform for FRET-based ratiometric sensing of mercury ions in water. *Polym. Chem.* **7**, 5217–5220 (2016).
5. Masters, B. R. Paths to Förster's resonance energy transfer (FRET) theory. *The European Physical Journal H* **39**, 87–139 (2014).
6. Sanchez-Gaytan, B. L. *et al.* Real-Time Monitoring of Nanoparticle Formation by FRET Imaging. *Angewandte Chemie International Edition* **56**, 2923–2926 (2017).
7. Denk, W., Strickler, J. H. & Webb, W. W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. *Science* **248**, 73–76 (1990).
8. Lichtman, J. W. & Conchello, J.-A. Fluorescence microscopy. *Nat Methods* **2**, 910–919 (2005).
9. Lamri, G. *et al.* Photochromic control of a plasmon–quantum dots coupled system. *Nanoscale* **11**, 258–265 (2018).
10. Riachy, L., El Arawi, D., Jaffiol, R. & Vézy, C. Nanometer-Scale Resolution Achieved with Nonradiative Excitation. *ACS Photonics* **5**, 2217–2224 (2018).
11. Brooks, W. L. A. & Sumerlin, B. S. Synthesis and Applications of Boronic Acid-Containing Polymers: From Materials to Medicine. *Chem. Rev.* **116**, 1375–1397 (2016).
12. Sardar, S., Kar, P., Sarkar, S., Lemmens, P. & Pal, S. K. Interfacial carrier dynamics in PbS-ZnO light harvesting assemblies and their potential implication in photovoltaic/ photocatalysis application. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **134**, 400–406 (2015).
13. Li, J. *et al.* Plasmon-induced resonance energy transfer for solar energy conversion. *Nature Photon* **9**, 601–607 (2015).
14. Leitner, A. & Reinisch, H. Reduced intermolecular energy transfer on silver island films. *Chemical Physics Letters* **146**, 320–324 (1988).
15. Lodahl, P., Mahmoodian, S. & Stobbe, S. Interfacing single photons and single quantum dots with photonic nanostructures. *Rev. Mod. Phys.* **87**, 347–400 (2015).
16. Arcari, M. *et al.* Near-Unity Coupling Efficiency of a Quantum Emitter to a Photonic Crystal Waveguide. *Physical Review Letters* **113**, 093603 (2014).
17. Rao, V. S. C. M. & Hughes, S. Single Quantum Dot Spontaneous Emission in a Finite-Size Photonic Crystal Waveguide: Proposal for an Efficient ``On Chip'' Single Photon Gun. *Physical Review Letters* **99**, 193901 (2007).
18. Tame, M. S. *et al.* Quantum plasmonics. *Nature Phys* **9**, 329–340 (2013).
19. Chang, D. E., Sørensen, A. S., Hemmer, P. R. & Lukin, M. D. Quantum Optics with Surface Plasmons. *Physical Review Letters* **97**, 053002 (2006).
20. Gonzalez-Tudela, A. *et al.* Entanglement of Two Qubits Mediated by One-Dimensional Plasmonic Waveguides. *Physical Review Letters* **106**, (2011).
21. Oulton, R. F., Sorger, V. J., Genov, D. A., Pile, D. F. P. & Zhang, X. A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation. *Nature Photonics* **2**, 496–500 (2008).
22. Wei, H., Wang, Z., Tian, X., Käll, M. & Xu, H. Cascaded logic gates in nanophotonic plasmon networks. *Nat Commun* **2**, 1–5 (2011).

23. Heeres, R. W., Kouwenhoven, L. P. & Zwiller, V. Quantum interference in plasmonic circuits. *Nature Nanotech* **8**, 719–722 (2013).
24. Törmä, P. & Barnes, W. L. Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review. *Rep. Prog. Phys.* **78**, 013901 (2014).
25. Bermúdez-Ureña, E. *et al.* Coupling of individual quantum emitters to channel plasmons. *Nat Commun* **6**, 1–9 (2015).
26. Kress, S. J. P. *et al.* Wedge Waveguides and Resonators for Quantum Plasmonics. *Nano Letters* **15**, 6267–6275 (2015).
27. Gruber, C., Kusar, P., Hohenau, A. & Krenn, J. R. Controlled addressing of quantum dots by nanowire plasmons. *Applied Physics Letters* **100**, (2012).
28. Fang, Y., Wei, H., Hao, F., Nordlander, P. & Xu, H. Remote-Excitation Surface-Enhanced Raman Scattering Using Propagating Ag Nanowire Plasmons. *Nano Letters* **9**, 2049–2053 (2009).
29. Hutchison, J. A. *et al.* Subdiffraction Limited, Remote Excitation of Surface Enhanced Raman Scattering. *Nano Letters* **9**, 995–1001 (2009).
30. Broussier, A. *et al.* Hybrid plasmonic nanosystem with controlled position of nanoemitters. *Applied Physics Letters* **114**, 163106 (2019).
31. Clegg, R. M. The History of Fret. in *Reviews in Fluorescence 2006* (eds. Geddes, C. D. & Lakowicz, J. R.) 1–45 (Springer US, 2006). doi:10.1007/0-387-33016-X_1.
32. Berberan-Santos, M. N. Pioneering Contributions of Jean and Francis Perrin to Molecular Luminescence | SpringerLink. *New Trends in Fluorescence Spectroscopy* **1**, 7–33 (2001).
33. Förster, T. Energy migration and fluorescence. *JBO* **17**, 011002 (2012).
34. Ha, T. *et al.* Probing the interaction between two single molecules: fluorescence resonance energy transfer between a single donor and a single acceptor. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **93**, 6264–6268 (1996).
35. Mohan, N. *et al.* Sub-20-nm Fluorescent Nanodiamonds as Photostable Biolabels and Fluorescence Resonance Energy Transfer Donors. *Advanced Materials* **22**, 843–847 (2010).
36. Tsien, R. Y., Bacskai, B. J. & Adams, S. R. FRET for studying intracellular signalling. *Miscellanea Techniques* **3**, 4 (1993).
37. Chen, H., Puhl, H. L., Koushik, S. V., Vogel, S. S. & Ikeda, S. R. Measurement of FRET Efficiency and Ratio of Donor to Acceptor Concentration in Living Cells. *Biophysical Journal* **91**, L39–L41 (2006).
38. Medintz, I. L. & Hildebrandt, N. *FRET - Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications*. (John Wiley & Sons, 2013).
39. Carminati, R. *et al.* Electromagnetic density of states in complex plasmonic systems. *Surface Science Reports* **70**, 1–41 (2015).
40. Khrenova, M., Topol, I., Collins, J. & Nemukhin, A. Estimating Orientation Factors in the FRET Theory of Fluorescent Proteins: The TagRFP-KFP Pair and Beyond. *Biophysical Journal* **108**, 126–132 (2015).
41. Gryczynski, Z., Gryczynski, I. & Lakowicz, J. R. Basics of Fluorescence and FRET. *Molecular Imaging* 21–56 (2005) doi:10.1016/B978-019517720-6.50011-0.
42. Loura, L. M. S. Simple Estimation of Förster Resonance Energy Transfer (FRET) Orientation Factor Distribution in Membranes. *International Journal of Molecular Sciences* **13**, 15252–15270 (2012).
43. Meer, B. W. van der, Coker, G. & Chen, S.-Y. S. *Resonance energy transfer : theory and data*. (New York : VCH, 1994).
44. *Conditions_du_FRET.png*.
45. Novotny, L. & Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*. (Cambridge University Press, 2012).
46. Andrew, P. & Barnes, W. L. Energy Transfer Across a Metal Film Mediated by Surface Plasmon Polaritons. *Science* **306**, 1002–1005 (2004).
47. Bouchet, D., Cao, D., Carminati, R., De Wilde, Y. & Krachmalnicoff, V. Long-Range Plasmon-Assisted Energy Transfer between Fluorescent Emitters. *Physical Review Letters* **116**, 037401 (2016).

48. Jankowski, D., Bojarski, P., Kwiek, P. & Rangełowa-Jankowska, S. Donor–acceptor nonradiative energy transfer mediated by surface plasmons on ultrathin metallic films. *Chemical Physics* **373**, 238–242 (2010).
49. Komarala, V. K. *et al.* Surface plasmon enhanced Förster resonance energy transfer between the CdTe quantum dots. *Applied Physics Letters* **93**, 123102 (2008).
50. Lunz, M. *et al.* Surface Plasmon Enhanced Energy Transfer between Donor and Acceptor CdTe Nanocrystal Quantum Dot Monolayers. *Nano Letters* **11**, 3341–3345 (2011).
51. Reil, F., Hohenester, U., Krenn, J. R. & Leitner, A. Förster-Type Resonant Energy Transfer Influenced by Metal Nanoparticles. *Nano Letters* **8**, 4128–4133 (2008).
52. Zhang, J., Fu, Y. & Lakowicz, J. R. Enhanced Förster Resonance Energy Transfer (FRET) on a Single Metal Particle. *J. Phys. Chem. C* **111**, 50–56 (2007).
53. Faessler, V. *et al.* Accelerating fluorescence resonance energy transfer with plasmonic nanoresonators. *Chemical Physics Letters* **508**, 67–70 (2011).
54. de Torres, J., Ferrand, P., Colas des Francs, G. & Wenger, J. Coupling Emitters and Silver Nanowires to Achieve Long-Range Plasmon-Mediated Fluorescence Energy Transfer. *ACS Nano* **10**, 3968–3976 (2016).
55. Chen, G. Y., Lambert, N., Chou, C. H., Chen, J. N. & Nori, F. Surface plasmons in a metal nanowire coupled to colloidal quantum dots: Scattering properties and quantum entanglement. *Physical Review B* **84**, (2011).
56. Bouchet, D. *et al.* Correlated blinking of fluorescent emitters mediated by single plasmons. *Physical Review A* **95**, (2017).
57. Barthes, J., Bouhelier, A., Dereux, A. & Francs, G. C. des. Coupling of a dipolar emitter into one-dimensional surface plasmon. *Sci Rep* **3**, 1–8 (2013).

Conclusion et perspectives.

Ces travaux de thèse se sont intéressés aux transferts d'énergie dans des systèmes nanophotoniques hybrides constitués de boîtes quantiques et de nanofils d'argent supportant des plasmons de surface.

Ces systèmes hybrides ont été réalisés par photopolymérisation à deux photons à résolution submicronique.

L'idée directrice de départ était d'obtenir un système permettant le transfert d'information entre deux types de boîtes quantiques sur un nanofil d'argent. Cet objectif principal a été atteint, en particulier grâce au contrôle, par photopolymérisation, de la distance entre les deux types de boîtes quantiques.

Nous avons montré dans le premier chapitre qu'il était possible d'exciter les plasmons sur le nanofil avec un faisceau laser focalisé à leur extrémité. Afin de démontrer le couplage de l'excitation laser avec les plasmons de surface, nous avons observé l'émission à l'autre extrémité du nanofil pour plusieurs longueurs de nanofils. Trois lasers ont été utilisés, un bleu à 405 nm, un vert à 532 nm et un rouge à 632 nm. Lors d'une excitation à 405 nm, aucune émission n'est observée à l'autre extrémité du nanofil. Effectivement, les simulations numériques montrent que la longueur de propagation n'excède pas 315 nm à cette longueur d'onde. En revanche, pour les lasers à 532 nm et 632 nm, un couplage plasmon est clairement révélé. Pour ces deux longueurs d'ondes, la longueur de propagation obtenue lors des simulations est supérieure au micromètre. Le nanofil d'argent peut donc supporter différents modes plasmons. La superposition de multiples modes plasmons au sein des nanofils détermine leur comportement particulier de propagation et d'émission, notamment dû à la diffusion de lumière en son extrémité. Les distributions du champ électrique peuvent être ajustées en contrôlant la polarisation incidente, l'environnement diélectrique ou la symétrie structurelle. Ainsi, lorsque le laser excitateur a une polarisation perpendiculaire à l'axe principal du nanofil, aucune émission n'est obtenue à l'extrémité du fil. En se basant sur les plasmons de surface dans des structures de nanofils, des dispositifs nanophotoniques plasmoniques peuvent donc être réalisés.

Dans le deuxième chapitre, le choix des émetteurs et le processus de fabrication des systèmes hybrides ont été introduits. Une nouvelle méthode de contrôle du positionnement des boîtes quantiques a été présentée : la polymérisation par absorption par deux photons à résolution spatiale submicronique. Un laser impulsionnel femto-seconde est utilisé pour initier ce processus de polymérisation. L'utilisation d'un tel laser permet de contrôler la taille des structures polymérisées *via* le contrôle du temps d'exposition et la puissance incidente. L'utilisation d'une résine composée de boîtes quantiques permet de piéger ces dernières au sein du polymère aux endroits où le processus photochimique a été enclenché. Grâce à un développement adapté, le surplus de solution a été supprimé, permettant d'éviter la présence de boîtes quantiques en dehors des structures polymérisées sur les échantillons. De plus, nous avons montré que la photopolymérisation et le développement n'endommagent pas les nanofils, par l'utilisation des paramètres du laser adéquat. Par le biais de cette méthode de positionnement des boîtes quantiques sur le nanofil d'argent, des études du couplage de l'émission des boîtes quantiques dans les modes plasmons présents sur le nanofil d'argent ont été effectuées.

Deux types de boîtes quantiques ont été placés à proximité d'un nanofil d'argent par photopolymérisation. Nous avons montré que les photons émis spontanément par les boîtes quantiques peuvent efficacement lancer les plasmons suivant l'axe du nanofil, pour finalement être découplés au niveau de la pointe de ce dernier. En contrôlant la position des boîtes quantiques, une étude de la distance de propagations des plasmons a été réalisée pour deux longueurs d'onde correspondant à l'émission des deux types de boîtes quantiques utilisées. Des simulations numériques du guide plasmonique avec émetteurs ont été réalisées. Les résultats ont été comparés aux mesures expérimentales. Le premier échantillon avec les boîtes quantiques vertes avait une longueur de propagation nettement inférieure à la valeur obtenue par simulation. La littérature a été parcourue pour comprendre cette diminution. Nous en avons conclu qu'une couche de sulfure d'argent peut, avec les temps, apparaître à la surface du fil et ainsi diminuer l'efficacité du plasmon en termes de propagation. Cette observation nous a conduits à ajuster le planning de nos expériences afin d'éviter

ou minimiser cet effet. Par la suite, la caractérisation de nouveaux échantillons comportant les boîtes quantiques vertes et rouges ont démontré que la longueur de propagation était approximativement d'un micron. Ces études nous ont permis de réaliser des guides plasmoniques hybrides composés de deux boîtes quantiques différentes.

Nous avons montré que deux types de boîtes quantiques différentes à proximité d'un nanofil métallique peuvent se transférer de l'énergie par l'intermédiaire des plasmons de surface. Pour cela, l'absorption de l'accepteur doit recouvrir partiellement une partie de l'émission du spectre d'émission du donneur. Grâce à leur large spectre d'absorption, les boîtes quantiques R1 (accepteur) recouvrent une partie du spectre d'émission des boîtes quantiques G1 (donneur) comme présenté dans notre dernier chapitre. Cette particularité implique alors un circuit plasmonique à sens unique, dans lequel le transfert d'énergie est possible dans un cas bien défini. Cet effet a été mis en évidence dans le chapitre 4, ouvrant la porte au concept de nanodiode photonique. L'utilisation de la photopolymérisation pour réaliser notre guide d'onde plasmonique hydride s'est avérée cruciale pour contrôler non seulement la distance entre les donneurs et les accepteurs, mais aussi la distance entre les émetteurs/accepteurs et les extrémités du nanofil. Des études de différentes distances entre donneur-accepteur et accepteur-extrémité du nanofils ont permis de remonter à deux longueurs de propagation différentes pour deux longueurs d'onde correspondant respectivement à l'émission des donneurs et accepteurs et de démontrer un nano-système contrôlé à deux plasmons.

Le couplage de l'émission des boîtes quantiques avec les plasmons dans le but de véhiculer des transferts d'énergie peut conduire à la réalisation de commutateurs optiques, de transistors et à l'enchevêtrement de deux qubits. L'interconversion exciton-plasmon-photon dans la structure hybride nanofil-émetteur fournit également un nouveau type de technique d'excitation à distance et de détection à distance, utile pour l'imagerie optique et la détection dans les systèmes chimiques et biologiques.

La forte dépendance des plasmons sur un nanofil à l'environnement diélectrique indique que les propriétés des plasmons des nanofils peuvent être adaptées suivant les constantes diélectriques des milieux environnants. Des schémas combinant des matériaux de gain et des nanofils métalliques peuvent être explorés pour compenser la perte de propagation du plasmon. Le développement de techniques avancées pour la fabrication de nanofils métalliques de haute qualité cristalline et de géométries bien définies favorisera les progrès du guidage d'ondes au plasmon dans les réseaux de nanofils et les dispositifs nanophotoniques associés. L'intégration de nanofils plasmoniques à des dispositifs nanophotoniques et nanoélectroniques est prometteuse pour la réalisation de dispositifs et de circuits nanophotoniques à hautes performances.

Motivés par les acquis de cette thèse, nous souhaitons travailler sur ces enjeux dans les années à venir.

Aurélie BROUSSIER

Doctorat : Matériaux, Mécanique, Optique, Nanotechnologies

Année 2020

Transfert d'énergie entre boites quantiques assisté par plasmons de surface propagatifs sur nanofils d'argent

La plasmonique hybride est la branche la plus récente et la plus prometteuse, qui tente de contrôler le transfert d'énergie entre les nanoémetteurs assisté par plasmons de surface. Le défi lié à ce système hybride consiste à contrôler la position des boites quantiques donneurs et accepteurs servant d'émetteurs sur le nanofil métallique. Notre approche du positionnement des émetteurs est basée sur la photopolymérisation à deux photons de solution photosensible contenant des boites quantiques. Cette technique permet d'utiliser la lumière pour positionner de manière contrôlée les boites quantiques à proximité d'un système plasmonique. Un nouvel émetteur plasmonique hybride contrôlé est basé sur le couplage entre les boites quantiques et les plasmons de surface de propagation qui sont supportés par des nanofils d'argent. Ces nanofils sont considérés comme des résonateurs de plasmons de surface. Une étude paramétrique de la distance entre un type de boites quantiques et l'extrémité du nanofil montre qu'un contrôle précis de la position du site de lancement permet de contrôler l'intensité de la lumière à l'extrémité du fil, à travers la longueur de propagation du plasmon de surface. L'étude de la distance entre les boites quantiques accepteur et donneur permet un contrôle de l'émission des accepteurs par le biais de la longueur de propagation sur le nanofil. Cette nouvelle approche promet de produire des nano-systèmes hybrides accepteurs-donneurs efficaces, en vue de transfert d'information par guide plasmonique.

Mots clés : nanophotonique – résonance plasmonique de surface – transfert d'énergie – photopolymérisation – photoluminescence – spectroscopie.

Energy Transfer Between Quantum Dots Assisted by Propagating Surface Plasmons on Silver Nanowires

Hybrid nanoplasmonics is one of the most promising branches of nanophotonics that attempts to control the energy transfer between donor and acceptor nano-emitter *via* surface plasmons. Our approach of nano-emitters positioning is based on the two-photon polymerization of a photosensitive material that contains quantum dots as nano-emitters. This technique allows one to use light for positioning, in a controlled manner, the quantum dots near the plasmonic nanosystems. New controlled hybrid plasmonic nanoemitters are reported. They are based on the coupling between quantum dots and propagating surface plasmons that are supported by silver nanowires, considered as surface plasmons resonators and observed through their scattering at the nanowire ends. A parametric study of the distance between the quantum dots and the nanowire extremity shows that precise control of the position of the launching sites enables control of light intensity at the wire end, through surface plasmon propagation length. Control of the distance between the acceptors and the quantum donors on the silver nanowires allows for control of the emission of the acceptors by the plasmon length of propagation on the nanowire. This new approach is promising to produce efficient acceptor-donor hybrid nanosystems, for information transfer *via* plasmonic guides.

Keywords: nanophotonics – surface plasmon resonance – energy transfer – photopolymerization – photoluminescence – spectrum analysis.

Thèse réalisée en partenariat entre :

Agence Nationale de la Recherche ANR

cnrs

utt UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE TROYES

Ecole Doctorale "Sciences pour l'Ingénieur"