

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE  
Spécialité  
La physique, de la particule à la matière condensée

Présentée par

Guillaume BINARD

Pour obtenir le grade de  
DOCTEUR de l' UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

---

**Etude de cristaux plasmoniques opaliques et  
couplage de nanoémetteurs :  
Caractérisation de nano-piliers diélectriques**

---

Thèse dirigée par Agnès MAITRE  
à l'Institut des NanoSciences de Paris

soutenue le 18 Juillet 2017

devant le jury composé de :

Céline FIORINI (Rapporteur)  
Guillaume BACHELIER (Rapporteur)  
Valentina KRACHMALNICOFF  
Bruno PALPANT  
Julien LAURAT  
Agnès MAÎTRE (Directrice de thèse)



# Remerciements

Je voudrais bien sûr écrire un grand merci à ma tutrice de thèse : Agnès Maitre. Merci de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce travail. J'ai beaucoup appris en travaillant avec toi pendant ces trois années et j'espère un jour être aussi rigoureux, curieux et volontaire que tu as pu l'être. Les nombreux échanges avec le reste de l'équipe (permanents, doctorants et stagiaires), pendant des séminaires ou des repas, m'ont beaucoup apporté, merci à eux pour ces moments. Je remercie également les différents collaborateurs pour leur regard et leur aide dans mes travaux, en particulier Ludovic Douillard et l'équipe Iramis du CEA. Ton ouverture d'esprit Agnès m'a également permis de m'investir dans des activités associatives et je ne pourrai assez t'en remercier.

J'ai en effet pris beaucoup de plaisir à faire partie du bureau de Doc'Up, l'association des doctorants de Sorbonne Universités pendant ma première année. Je suis heureux d'avoir travaillé avec chacun des autres membres du bureau et notamment Anthony pour ses négociations sans failles, Romain pour ses transferts sans erreurs et Clément, mon prez, pour ses mails sans fins. Le plaisir de cet investissement a continué en deuxième année en tant que membre du CA au côté de Pauline, Olivier, Lamine et bien d'autre. J'ai eu la chance de participer à plusieurs projets inter-associatifs durant ces deux premières années dont surtout les inoubliables Petits Dejs Pro et One Doc Show et je voudrais remercier mes collègues dans ces projets pour leur présence. Et bien sûr je voudrais saluer maintenant les membres de l'organisation du Forum BIOTechno Paris 2017 qui m'ont accompagné pendant ma troisième et dernière année. Ca a été un honneur de travailler avec eux et en particulier : Diana, Alexandra, Malika, Montserrat, Bruno, Mathilde, Erica, Guillaume et ma très chère coordinatrice Sarah.

J'ai pu compter sur des amis fidèles pour penser à autre chose que mon doctorat. Merci à mes amis du lycée Sainte Marie et aux colocs de Cachan. Merci Marion d'avoir été présente tant de fois à 12h au RU et vers les 16h pour les KK dans les caves !

Je remercie aussi mes parents pour leur soutien pendant ces trois ans. Je ne serais rien sans vous. Vous êtes des modèles et vous nous le montrez tous les jours, même en faisant les crêpes sur les plages de La Réunion.

Enfin j'aimerais terminer ces remerciements avec le plus important d'entre eux : merci Lucile. Merci pour tout, tu as été présente à chaque étape, dans chacun de mes projets et tu as été derrière toutes les bonnes décisions que j'ai prises. Merci pour tous tes encouragements pour que je continue et pour tous tes conseils. Je partage tout ce que j'aime avec toi. Je t'aime. Merci.



# Introduction générale

## Contexte scientifique

Depuis quelques décennies, les interactions entre lumière et matière sont un sujet de recherche au centre de l'attention de nombreux projets [72] [37]. La maîtrise de la synthèse de structures tri-dimensionnelles de dimensions sub-longueur d'onde et les nanotechnologies ouvrent de nombreuses possibilités. Ces structures peuvent être périodiques avec des périodes plus petites que la longueur d'onde de la lumière, leur donnant des propriétés très particulières [101] [116] [104] [103].

D'un côté nous avons des structures périodiques tri-dimensionnelles en matériaux diélectriques, les cristaux photoniques, qui permettent de piéger la lumière ou de la rediriger comme l'avait montré Eli Yablonovitch en 1987 [10]. Il existe des cristaux photoniques naturels tels que les opales ou encore certaines ailes de papillon, certaines carapaces de scarabée ou encore certaines plumes de colibri [111] [60]. Ces cristaux ont des propriétés optiques radicalement différentes des matériaux homogènes : leur structure en bandes discontinues indique que pour certaines gammes de fréquence, aucune onde ne peut se propager en leur sein. Cette propriété explique la couleur bleue ou verte observable sur les cristaux photoniques naturels. Les cristaux peuvent également être synthétisés artificiellement en utilisant des propriétés d'auto-assemblage [75] [78]. John D. Joannopoulos est l'un des premiers à s'être intéressé à leur organisation dans les années 2000 [14].

D'un autre côté, les métaux peuvent également être rendus périodiques grâce à des techniques de lithographie électronique par exemple ou peuvent être synthétisés sous forme de nanoparticules de quelques nanomètres de dimension caractéristique. A ces échelles, leurs propriétés sont très différentes et notamment leur propriétés optiques : l'or en devient rouge ! Ce changement de propriété a été expliqué par la présence de plasmons dans les métaux qui sont des oscillations d'électrons dans le métal [109] [19] [77] [56] [79] [92]. Ce sont D.Bohm et D.Pines [8] [55] qui introduisent ce terme de plasmons dans les années 50 même si l'utilisation de ces plasmons est bien plus vieille comme l'atteste la coupe de Lycurgue (*IV<sup>e</sup>* siècle après J.-C.) ou certains vitraux. Les plasmons sont beaucoup étudiés depuis et nous connaissons aujourd'hui plusieurs types de plasmons : plasmons de volume (les premiers évoqués), plasmons de surface et plasmons localisés (introduits un peu plus tard par A. Sommerfeld, J. Zenneck et R. Ritchie). Ces plasmons permettent de confiner la lumière sur des dimensions très largement sub-longueur d'onde.

Les applications des cristaux photoniques et des cristaux plasmoniques sont très nombreuses [64] : antennes [38] [33] [107] [102], capteurs [81] [24], imagerie médicale [16] [51] [23], traitement ultra localisé de tissus cancéreux [25], optimisation de l'effet photovoltaïque [50], optimisation de la spectroscopie Raman [95] [63] [49] ou encore miniaturisation de composants optoélectroniques [65].

L'un des objectifs majeurs de ces structures est de nous permettre de contrôler les phénomènes d'émission spontanée ou stimulée d'émetteurs [114] [115] [36] [66] [105]. Les émetteurs sont grandement influencés par leur environnement électromagnétique et il a déjà été montré

que le taux de désexcitation spontanée pouvait être accélérée par l'effet Purcell [9]. L'enjeu est d'obtenir des sources de photons efficaces, rapides et directionnelles pour les utiliser dans des applications de communication [80] [91] [20] ou d'imagerie.

Pour contrôler l'interaction champ/émetteur et donc l'émission, nous pouvons placer des émetteurs dans des lieux de champ très intense. En effet la règle d'or de Fermi, qui quantifie le taux de déclin d'un émetteur, et donc son interaction avec son environnement montre que celui-ci est d'autant plus important que le champ dans lequel est confiné l'émetteur est intense. A proximité d'interfaces métalliques, les plasmons de surface permettent d'obtenir des champs intenses où nous pouvons déposer les émetteurs. L'objectif de ma thèse a été d'étudier des structures photoniques, et en particulier plasmoniques, pour déterminer les effets du confinement des champs sur leur surface. L'objectif était ensuite d'y déposer des émetteurs afin d'en contrôler l'émission.

## Positionnement du problème

L'équipe "Nanostructure et Optique" de l'Institut des Nanosciences de Paris dans laquelle j'ai effectué ma thèse étudie de très près les interactions entre des émetteurs et des cristaux photoniques et plasmoniques [76] [114] [33] [90]. Notre approche est très multi-disciplinaire. Nous traitons : la synthèse et l'organisation de cristaux photoniques artificiels (interface chimie-physique), la reproduction de structures photoniques naturelles (interface biologie-physique), l'utilisation de ces cristaux photoniques couplées à des nanoémetteurs et aussi le couplage d'émetteurs à des structures plasmoniques variées (antenne patch et opales métallisées).

Mon travail a porté sur l'étude de structures basées sur des opales artificielles obtenues par les synthèses de Céline Bourdillon [7] et de Phan Ngoc Hong [18] : les opales métallisées (cristaux plasmoniques) et les piliers diélectriques (cristaux photoniques). Les opales métallisées ont déjà fait l'oeuvre d'études de la part de Hugo Frederich et Clotilde Lethiec pendant leur thèse dans l'équipe. Elles présentent l'avantage une fois éclairées par une onde plane de pouvoir donner lieu aussi bien à des plasmons de surface propagatifs que localisés. Le champ y est alors intense et est favorable à une forte interaction émetteur-champ. J'ai pu approfondir leur approche en y ajoutant un volet de simulation numérique. Le positionnement déterministe de nanoémetteurs sur la surface opalique plasmonique a été étudié pour caractériser le couplage entre les nanoémetteurs et la surface. Les piliers diélectriques n'avaient pas été étudié dans l'équipe avant et j'ai pu caractériser les échantillons obtenus et commencer à développer un modèle pour expliquer leurs propriétés optiques.

## Plan de travail

Cette thèse commence tout d'abord par présenter dans le chapitre 1 les notions théoriques nécessaires en plasmonique et en photonique pour la suite.

Les méthodes de synthèse des échantillons sont ensuite décrites dans le chapitre 2. L'attention sera portée sur la caractérisation de l'organisation des opales qui servent ensuite pour les échantillons d'opales métallisées et de piliers diélectriques. Cette caractérisation se fera à l'aide d'images de microscopie.

L'attention est portée alors sur les modes plasmoniques des opales métallisées dans les chapitres 3 et 4. Le chapitre 3 se concentre sur l'étude en champ lointain des échantillons par des mesures de réflectivité spéculaire. Nous verrons alors l'importance de l'angle d'incidence, de la direction et de la polarisation d'une onde plane incidente pour le couplage aux plasmons. Ces

modes plasmoniques de l'opale métallisée seront confrontés au modèle développé dans le chapitre 1 et en particulier nous traiterons le rôle de la taille des billes et du relief de l'échantillon. Le chapitre 4 lui est centré autour d'une analyse en champ proche grâce à la contribution avec l'équipe IRAMIS du CEA de Saclay qui nous autorise à utiliser leur dispositif de PEEM/LEEM. Cette analyse se fera en deux temps : dans un premier temps l'étude sera portée sur les modes propagatifs et dans un deuxième temps sur l'interaction entre les modes propagatifs et les modes localisés.

Puis le chapitre 5 abordera le couplage entre un nanoémetteur et les modes plasmoniques d'une opale métallisée. La méthode de positionnement déterministe des nanoémetteurs entre les billes recouvertes de métal de l'opale métallisée sera présentée puis nous passerons aux mesures de temps de vie et à la caractérisation des émetteurs comme source de photons uniques.

Enfin nous finirons avec la présentation des mesures de réflectivité faites sur les piliers diélectriques. Nous confronterons ces mesures à un modèle de guide d'onde et à des simulations numériques.





# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>5</b>
<b>1 Eléments de théorie</b>	<b>11</b>
1.1 Notions de plasmonique . . . . .	11
1.1.1 Modes de plasmons . . . . .	12
1.1.2 Conditions de couplage . . . . .	15
1.1.3 Relation d'accord de phase pour un réseau 2D . . . . .	18
1.2 Caractéristiques de l'émission de nano-émetteurs . . . . .	21
1.2.1 Emission d'un système à deux niveaux . . . . .	21
1.2.2 Emission de nanocristaux semi-conducteurs . . . . .	22
1.2.3 Nombre de photons émis en fonction du pompage (Mode continu) . . . . .	23
1.2.4 Modification de l'émission d'un nanoémetteurs à proximité d'une interface . . . . .	24
<b>2 Synthèse des échantillons et caractérisation</b>	<b>37</b>
2.1 Synthèse de billes de Silice . . . . .	37
2.2 Méthodes de synthèse de couches auto-assemblées . . . . .	39
2.2.1 Sédimentation . . . . .	39
2.2.2 Convection . . . . .	40
2.2.3 Dépôt d'une couche d'Or . . . . .	41
2.3 Méthodes de synthèse de monocouches de billes . . . . .	43
2.3.1 Méthodes de Langmuir . . . . .	43
2.3.2 Dépôt à la goutte . . . . .	44
2.4 Caractérisation des échantillons d'opales métallisées . . . . .	46
2.4.1 Caractéristique du réseau 2D de surface . . . . .	46
2.4.2 Microscope à Force Atomique - AFM . . . . .	49
2.5 Synthèse et caractérisation d'échantillons de piliers diélectriques . . . . .	50
2.5.1 Gravure par plasma . . . . .	50
2.5.2 Observation en microscopie optique . . . . .	50
<b>3 Observation en champ lointain de modes plasmoniques - Mesures de réflectivité spéculaire</b>	<b>53</b>
3.1 Principe de mesure de la réflectivité spéculaire . . . . .	54
3.2 Etude des échantillons monocristallins . . . . .	55
3.2.1 Orientation $\Gamma M$ ( $\varphi = 0^\circ$ ) . . . . .	55
3.2.2 Orientation $\Gamma K$ ( $\varphi = 30^\circ$ ) . . . . .	59
3.2.3 Influence de la taille des billes de silice . . . . .	64
3.3 Etude des échantillons isotropes . . . . .	66
3.4 Simulation de l'excitation de plasmons . . . . .	67
3.4.1 Simulation en coupe . . . . .	68
3.4.2 Simulation 3D . . . . .	73

<b>4</b>	<b>Observation en champ proche de plasmons</b>	<b>77</b>
4.1	Principe d'observation des plasmons en champ proche . . . . .	77
4.2	Mise en avant des modes propagatifs - Interférence avec la lumière incidente . . .	79
4.2.1	Polarisation s . . . . .	79
4.2.2	Polarisation p . . . . .	81
4.2.3	Ouverture du gap . . . . .	84
4.3	Couplage des modes propagatifs et des modes localisés . . . . .	86
4.3.1	Méthode d'identification des points chauds sur une image PEEM . . . . .	88
4.3.2	Traitement de données PEEM . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Couplage de nanoémetteurs aux opales métallisées</b>	<b>103</b>
5.1	Méthode de dépôt déterministe de nano-émetteurs sur une opale métallisée . . .	103
5.1.1	Dispositif expérimental . . . . .	103
5.1.2	Echantillons de cristaux plasmoniques opaliques utilisés . . . . .	104
5.1.3	Dépôt à la goutte sur un substrat de verre . . . . .	106
5.1.4	Dépôt sur une opale métallisée - Interactions avec la surface . . . . .	108
5.2	Modification de l'émission d'un nano-émetteur couplé à une opale métallisée . . .	112
5.2.1	Dispositifs expérimentaux . . . . .	112
5.2.2	Variation du temps de vie pour des émetteurs à proximité d'une interface plane d'or . . . . .	116
5.2.3	Variation du temps de vie pour des émetteurs déposés sur une opale mé- tallisée . . . . .	117
5.2.4	Variation de l'intensité émise . . . . .	118
<b>6</b>	<b>Réseaux de piliers diélectriques</b>	<b>121</b>
6.1	Mesures de réflectivité spéculaire . . . . .	122
6.1.1	Mesures brutes . . . . .	122
6.1.2	Mesures normalisées par du silicium plan . . . . .	124
6.1.3	Mesures de réflectivité dans l'infrarouge . . . . .	126
6.2	Modèle de guide d'onde . . . . .	129
6.2.1	Facteur V . . . . .	129
6.2.2	Indice effectif du guide . . . . .	130
6.2.3	Application au cas des structures de piliers diélectriques . . . . .	131
6.3	Simulations numériques . . . . .	132
6.3.1	Onde plane incidente . . . . .	133
6.3.2	Excitation des modes par un dipôle dans la base au centre du pilier . . .	142
6.3.3	Excitation des modes par un dipôle sur le côté du pilier . . . . .	146
6.3.4	Excitation des modes par un dipôle dans la base au centre du pilier sur- monté d'une bille de silice . . . . .	147
	<b>Bibliographie</b>	<b>159</b>

# Chapitre 1

## Eléments de théorie

### Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter toutes les notions théoriques qui seront utilisées dans cette thèse. Deux parties se démarquent : une partie de plasmonique de nanostructures métalliques et une partie de photonique liée à l'émission de nanocristaux.

Dans la première partie, consacrée à la plasmonique, nous présenterons les différents types de plasmons : plasmons de volume, plasmons de surface localisés et plasmons de surface propagatifs. Nous nous concentrerons ensuite sur les méthodes existantes pour coupler une onde incidente sur un objet métallique aux modes de plasmons du même objet. Nous introduirons l'utilisation d'un prisme pour la configuration d'Otto-Kretschmann et nous parlerons des propriétés du champ proche optique de particules à proximité d'une interface entre un diélectrique et un métal. Nous développerons ensuite le cas du couplage à l'aide d'un réseau. Nous prendrons un réseau 2D hexagonal qui sera présenté dans la chapitre 2.

Dans la deuxième partie, qui traite de photonique, nous aborderons le phénomène de désexcitation d'un système à deux niveaux d'énergie. Nous comparerons cette désexcitation dans le cas où l'onde excitatrice est sous forme d'une impulsion avec le cas où l'excitation est continue. Nous parlerons des différents processus de désexcitation en nous concentrant précisément sur les processus radiatifs. Nous nous intéresserons particulièrement aux photons émis par un nanoémetteur et qu'il est possible de collecter. Nous verrons pour terminer que l'émission d'un nanoémetteur change en fonction de l'environnement dans lequel il est. Nous caractériserons cette modification à l'aide de calculs analytiques, avec une autre approche que celle utilisée par Céline Vion [6] pendant sa thèse, et à l'aide de simulations numériques dans deux cas : lorsqu'un nanoémetteur est à proximité d'une interface entre deux diélectriques et lorsqu'il est à proximité d'une interface entre un diélectrique et un métal.

### 1.1 Notions de plasmonique

Les plasmons sont des quasi-particules permettant de quantifier l'énergie d'oscillation d'électrons dans un milieu conducteur. Si on appelle  $\omega$  la pulsation de cette oscillation d'électrons et  $\hbar$  la constante de Planck, alors chaque plasmon transporte une énergie égale à  $\hbar\omega$ . Les plasmons sont analogues aux photons permettent de quantifier l'énergie d'oscillation du champ électromagnétique.

Il existe plusieurs types de plasmons différents :

- les plasmons de volume qui correspondent à l'oscillation d'électrons libres dans un matériau conducteur massif.

- les plasmons de surface propagatifs, appelés aussi SPP pour Surface Plasmons Polaritons en anglais, sont des oscillations d'électrons à l'interface entre un métal et un diélectrique. Les électrons du métal se mettent à osciller sous certaines conditions à cause d'une excitation extérieure par une onde électromagnétique incidente sur cette interface. Ces oscillations d'électrons se manifestent sous la forme d'une onde se propageant le long de l'interface et évanescence dans la direction perpendiculaire à l'interface.
- les plasmons de surface localisés, ou encore LSP pour Localized Surface Plasmons, traduisent l'oscillation du nuage électronique d'une nanoparticule conductrice et se traduisent par une densité de charge surfacique oscillante.

### 1.1.1 Modes de plasmons

Nous nous intéresserons donc uniquement aux deux derniers modes de plasmons évoqués plus haut : les LSP et les SPP [117].

#### Plasmons de Surface Localisés

Les LSP correspondent aux oscillations du nuage électronique d'une particule. La longueur d'onde de résonance de ce mode plasmonique est fortement dépendante de la forme de la particule, de sa dimension et de la nature du métal la composant (cf figure 1.1). Cette propriété est connue depuis longtemps : certains vitraux étaient effectivement rempli de nanoparticules d'or ou d'argent leur donnant ainsi une teinte caractéristique (typiquement bleu pour l'argent et rouge pour l'or). L'un des exemples les plus connus reste les vitraux de la Sainte Chapelle à Paris, qui présentent une couleur différente en réflexion et en transmission à cause des nanoparticules métalliques qu'ils contiennent. En réflexion, nous pouvons observer la lumière diffusée alors qu'en transmission, nous observons la lumière qui n'est pas absorbée.

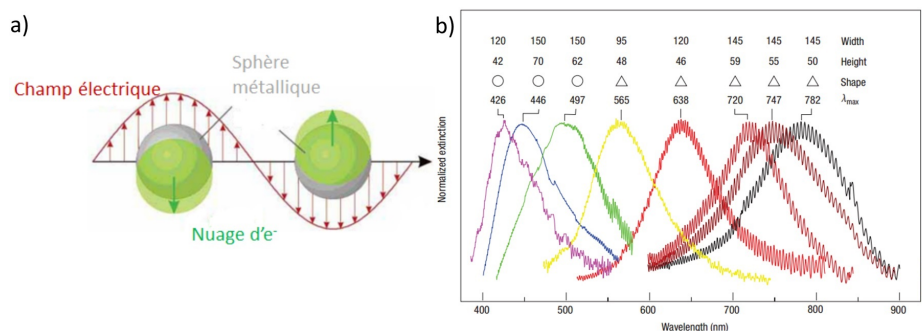


FIGURE 1.1 – a) Schéma de principe d'un mode de plasmons localisés. b) Résonances de plasmons localisés de nano-particules d'argent en fonction de leurs formes et de leurs tailles mesurées par Anker et al [24].

#### Plasmons de Surface Propagatifs

Les plasmons de surface propagatifs sont des oscillations d'électrons se propageant le long d'une interface entre deux milieux (cf figure 1.2). L'amplitude de cette oscillation décroît en s'éloignant de l'interface car les SPP prennent la forme d'ondes évanescences. Sur la figure 1.2, on peut voir les lignes de champ correspondant aux SPP. Ces lignes de champ sont contenues dans le plan d'incidence ce qui correspond à la polarisation p de l'onde incidente, c'est-à-dire que le champ électrique des SPP est compris dans le plan incident de l'onde excitatrice alors

## 1.1 Notions de plasmonique

que le champ magnétique est orthogonal à ce plan. De plus le champ électrique à l'interface est perpendiculaire à l'interface.

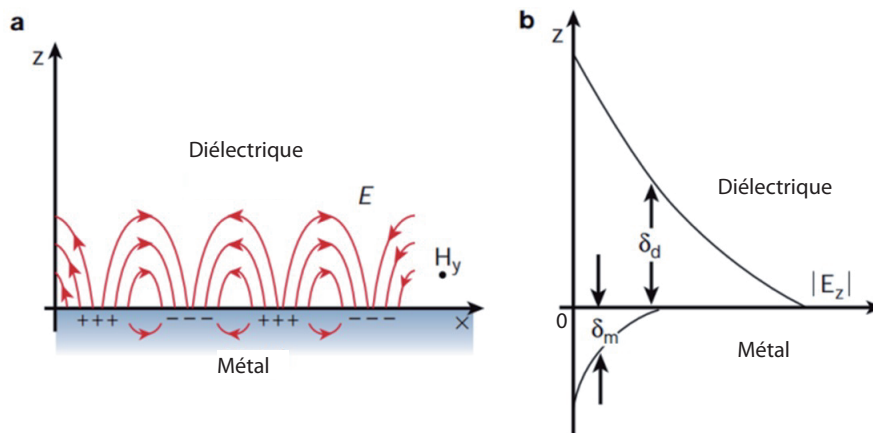


FIGURE 1.2 – a) Lignes de champ d'un mode de plasmons propagatifs. Le champ électrique est polarisé  $p$  et il est orthogonal à l'interface. b) Schéma de principe d'une propagation d'un SPP le long de l'interface sous forme d'une onde évanescente amortie selon la direction orthogonale à l'interface, avec une certaine épaisseur de peau dans le métal  $\delta_m$  et dans le diélectrique  $\delta_d$  [30].

Il est possible de calculer la relation de dispersion des SPP. La propagation d'un champ électrique  $\mathbf{E}$  est décrit par l'équation de D'Alembert découlant des équations de Maxwell :

$$\Delta E - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (1.1)$$

avec  $c$  la célérité de la lumière dans le vide.  $\epsilon$  est la constante diélectrique du milieu dans lequel se propage le champ. L'interface se situe par définition entre un milieu diélectrique, de constante diélectrique réelle  $\epsilon_d$ , et un milieu métallique, de constante diélectrique complexe  $\epsilon_m$ .

Sachant que le champ électrique  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \mathbf{t})$  peut se mettre sous la forme  $\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$ , alors si on appelle  $x$  la direction de l'interface dans le plan et  $z$  la direction perpendiculaire à l'interface, comme sur la figure 1.2, l'équation de D'Alembert devient le couple d'équations (1.2) (une équation dans le métal avec l'indice  $m_x$ , une autre dans le diélectrique avec l'indice  $d_x$ ) :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon_{m,d} - k_{m_x, d_x}^2) \vec{E}(z) = \vec{0} \quad (1.2)$$

où les vecteurs d'onde sont définis comme suit :  $k_{m,d} = n_{m,d} \frac{\omega}{c}$  avec  $n_{m,d}$  l'indice du milieu en question, avec  $\epsilon_{m,d} = n_{m,d}^2$ , et  $\omega$  la pulsation de l'onde.  $k_0$  est donc le vecteur d'onde d'un photon de pulsation  $\omega$  dans le vide.

Les SPP se propagent le long de l'interface et sont évanescents dans la direction perpendiculaire à l'interface. Dans notre cas, les champs dans le diélectrique et dans le métal peuvent donc s'écrire en ajoutant un terme d'amortissement à chaque champ (cf équation 1.3 et 1.4) :

$$E_d(r, t) = E_d e^{-i(\omega t + k_{d_x} x)} e^{-\kappa_d z} \quad \text{dans le diélectrique } (z > 0), \quad (1.3)$$

et

$$E_m(r, t) = E_m e^{-i(\omega t + k_{mx} x)} e^{\kappa_m z} \quad \text{dans le métal } (z < 0). \quad (1.4)$$

Dans les expressions (1.3) et (1.4), les termes  $\kappa_{m,d}$  sont calculés comme suit :

$$\kappa_{m,d} = \sqrt{k_{m,x,d}^2 - \epsilon_{m,d} \frac{\omega^2}{c^2}} \quad (1.5)$$

Cet amortissement assure que les champs seront confinés dans une bande de dimension finie de part et d'autre de l'interface. La distance sur laquelle le champ est amorti est appelé épaisseur de peau  $\delta$  et peut se calculer grâce au terme  $\kappa$  :  $\delta_{m,d} = \frac{1}{|\kappa_{m,d}|}$  (cf figure 1.2). Si on considère par exemple une interface entre de l'air et de l'or alors, pour une longueur d'onde incidente de 600nm, l'épaisseur de peau dans le diélectrique sera de  $\delta_{air} = 250\text{nm}$  alors qu'elle ne sera que de  $\delta_{or} = 30\text{nm}$  dans l'or.

*Nous nous intéresserons donc à deux modes de plasmons particuliers : les modes de plasmons localisés et les modes de plasmons propagatifs. Les modes de plasmons localisés correspondent à une oscillation de la densité surfacique de charges d'une particule ou d'une géométrie donnée. Les modes de plasmons propagatifs traduisent la propagation, le long d'une interface entre un diélectrique et un métal, d'oscillations d'électrons sous forme d'une onde évanescente.*

## Relation de dispersion des SPP

De plus les champs dans le diélectrique et dans le métal sont soumis à des conditions de continuité à l'interface entre les deux milieux. Ces conditions de continuité imposent que les composantes tangentielles de ces deux champs soient égales à l'interface car les milieux sont vides de charge. En tenant compte de cette condition, l'équation (1.2) nous amène à la relation :

$$\frac{\epsilon_m}{\kappa_m} = -\frac{\epsilon_d}{\kappa_d} \quad (1.6)$$

En utilisant la définition des termes  $\kappa_m$  et  $\kappa_d$  donnés par l'équation (1.5) dans cette relation (1.6), nous pouvons exprimer la relation de dispersion des plasmons propagatifs. Cette relation relie le vecteur d'onde des SPP,  $k_{SPP}$ , et la pulsation  $\omega$ . Ce vecteur d'onde  $k_{SPP}$  correspond au vecteur d'onde dans le métal et dans le diélectrique à l'interface même :  $k_{SPP} = k_m(x=0) = k_d(x=0)$ . Nous appellerons  $\underline{z}(\omega)$  le terme :  $\underline{z}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}$  qui comporte une partie réelle :

$$k_{SPP} = \text{Re}(\underline{z}(\omega)) = \text{Re}\left(\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}\right)$$

et une partie imaginaire liée à la longueur de propagation  $L$  des plasmons le long de l'interface définie par :  $L = \frac{1}{2\text{Im}(\underline{z}(\omega))}$ . Cette longueur de propagation dépend grandement de la constante diélectrique du métal. Sur de l'or, métal très absorbant dans le visible, une onde de longueur d'onde 600nm va se propager sur  $3\mu\text{m}$ . Sur un métal moins absorbant, comme l'argent ou l'aluminium, la même onde se propagerait sur une distance plus grande ( $20\mu\text{m}$  environ pour de l'argent à 600nm).

Plaçons-nous dans le cas d'une interface plane entre de l'or et de l'air. La constante diélectrique  $\epsilon_d$  est prise égale à 1. Le terme  $\underline{\epsilon}_m$  est variable en fonction de la longueur d'onde et ces valeurs nous sont données par Johnson et Christy [70]. Nous traçons sur la figure 1.3 le relation

## 1.1 Notions de plasmonique

de dispersion des plasmons propagatifs, c'est-à-dire la courbe donnant la valeur de la pulsation d'une onde en fonction de la valeur de son vecteur d'onde  $k$ .

Nous traçons sur la même figure la ligne de lumière d'une onde plane incidente  $k_{//}$ , c'est-à-dire la relation de dispersion de cette onde plane incidente sur l'interface avec un angle d'incidence de  $\theta$ , avec  $k_{//} = k_0 \sin \theta$  avec  $k_0 = \frac{\omega}{c}$ . Lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  varie entre  $90^\circ$  et  $0^\circ$ , la ligne de lumière décrit le cône rosé appelé cône de lumière. Le cône de lumière nous donne donc l'ensemble des relations de dispersion d'ondes planes propagatives incidentes sur l'interface pour un angle d'incidence entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ .

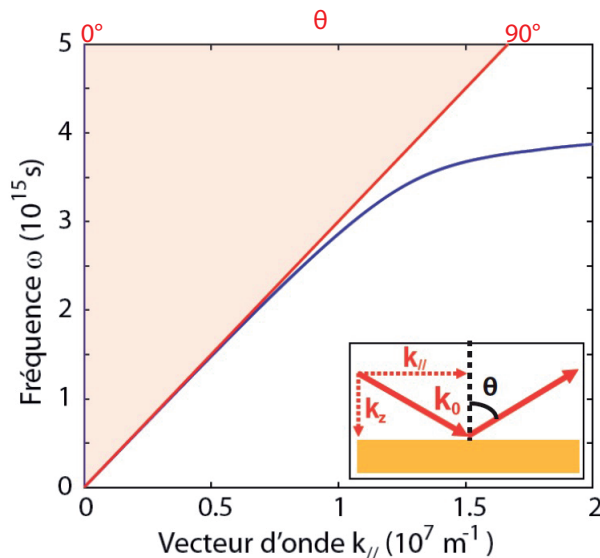


FIGURE 1.3 – Tracé de la relation de dispersion sur une surface plane d'un SPP donnant les valeurs de la pulsation en fonction de la valeur du vecteur d'onde (courbe en bleu). Sur le même graphique est tracée la ligne de lumière (courbe rouge) et le cône de lumière (en rose) représentant les valeurs de la ligne de lumière pour un angle d'incidence compris entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . [11]

Nous nous intéressons à une onde plane propagative dans le diélectrique incidente sous un angle  $\theta$  sur une interface avec un métal et au mode de plasmon propagatif dans ce métal. L'onde plane incidente dans le diélectrique peut se coupler aux plasmons du métal si son vecteur d'onde est égal au vecteur d'onde des plasmons. Cette égalité est appelée relation d'accord de phase et elle s'écrit :

$$\overrightarrow{k_{//,photon}} = \overrightarrow{k_{SPP}} \quad (1.7)$$

Il apparaît donc clairement que la relation d'accord de phase (1.7) entre l'onde plane incidente et le plasmon propagatif n'est jamais remplie dans le cas d'une surface plane car il n'y a aucun point d'intersection (en dehors du point de fréquence nulle) entre la relation de dispersion des SPP et la ligne de lumière, quelque soit l'angle d'incidence. Le vecteur d'onde des SPP,  $k_{SPP}$ , est toujours plus grand que celui de la lumière incidente  $k_0$  quelque soit la pulsation  $\omega$  considérée.

*Il est donc impossible d'exciter les SPP d'une surface métallique plate avec une onde plane propagative incidente. Plusieurs solutions existent pour pallier à ce problème.*

### 1.1.2 Conditions de couplage

La maîtrise de l'excitation de modes de plasmons propagatifs est indispensable pour certaines applications. Même si l'excitation de SPP par une onde plane incidente sur une surface métallique

plate n'est pas possible, il existe plusieurs façons de permettre ce couplage.

### Configuration d'Otto-Kretschmann

La première façon est l'utilisation d'un milieu d'indice plus fort que le diélectrique sur la première interface rencontrée par l'onde incidente, comme par exemple un prisme de verre dans les configurations de Kretschmann et Otto (cf figure 1.4) [89] [1] [58]. Lorsque l'onde incidente, de vecteur d'onde  $k_0$ , arrive sur l'interface entre le verre et l'or, elle est en partie réfléchie et une partie pénétrera dans le métal sous forme d'onde évanescente. Cette onde évanescente pénètre dans le métal sur une couche de dimension appelée épaisseur de peau (typiquement 30nm pour une longueur d'onde de 600nm).

Nous traçons sur la figure 1.4 la relation de dispersion pour l'onde plane propagative dans le milieu diélectrique (le prisme) et pour les plasmons propagatifs à l'interface entre ce diélectrique et de l'or massif, c'est-à-dire dont l'épaisseur est supérieure à l'épaisseur des plasmons propagatifs.

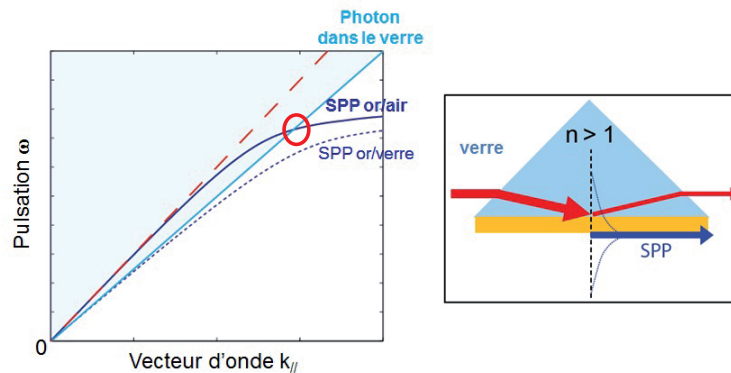


FIGURE 1.4 – Représentation des relations de dispersion donnant les valeurs de la pulsation  $\omega$  d'une onde en fonction de la valeur de son vecteur d'onde  $k$  pour un mode de plasmon propagatif dans l'air, pour un mode propagatif dans le verre et pour l'onde incidente dans les deux cas (à gauche). Schéma de principe du couplage au mode de plasmon propagatif avec un prisme (à droite). Le rond indique le point de fonctionnement permettant l'excitation du plasmon propagatif à l'interface or/air. [11]

Les courbes ne se coupent jamais, excepté pour une fréquence nulle. L'accord de phase entre l'onde plane incidente et les plasmons n'est pas respecté. Il n'y aura pas d'excitation des plasmons à l'interface verre/or par l'onde plane incidente possible. Et comme l'onde plane est totalement atténuée dans l'or, il n'y aura pas non plus d'excitation des plasmons à l'interface air/or possible.

Par contre si nous prenons une couche d'or d'épaisseur inférieure à l'épaisseur de peau de l'onde incidente dans l'or, 30nm pour une longueur d'onde de 600nm, l'onde évanescente aura une amplitude non nulle de l'autre côté de la couche d'or. Nous nous retrouvons donc dans le cas d'une onde incidente de vecteur d'onde  $\frac{k_0}{n_{verre}}$  sur une interface entre de l'or et de l'air. Cette fois il y a un point pour lequel la ligne de lumière de l'onde incidente croise la relation de dispersion du plasmon propagatif sur l'interface entre l'or et l'air. Ce point d'intersection traduit la relation d'accord de phase entre l'onde incidente et le plasmon propagatif à l'interface air/or.

### Utilisation du champ proche

Il existe une deuxième méthode pour palier à cette inégalité entre le vecteur d'onde de l'onde incidente et le vecteur d'onde du mode de plasmon propagatif sur une surface métallique qui



## 1.1 Notions de plasmonique

consiste à utiliser le champ proche optique d'un nano-émetteur [45].

Un nano-émetteur émet une onde de vecteur d'onde  $k_0 = \frac{n\omega}{c}$  en champ lointain, où  $n$  est l'indice du milieu dans lequel baigne l'émetteur, c'est-à-dire sur des distances supérieures au quart de la longueur d'onde associée à  $k_0$ . Le processus d'émission sera discuté dans la deuxième partie de ce chapitre. En champ proche, pour des distances inférieures au quart de la longueur d'onde d'émission typiquement, le nano-émetteur émet un continuum de vecteurs d'onde dont les valeurs  $k_{//}$  peuvent être plus grandes et plus petites que  $k_0$ . Ces vecteurs d'onde de module supérieur à  $k_0$  ne correspondent pas à des ondes se propageant en champ lointain.

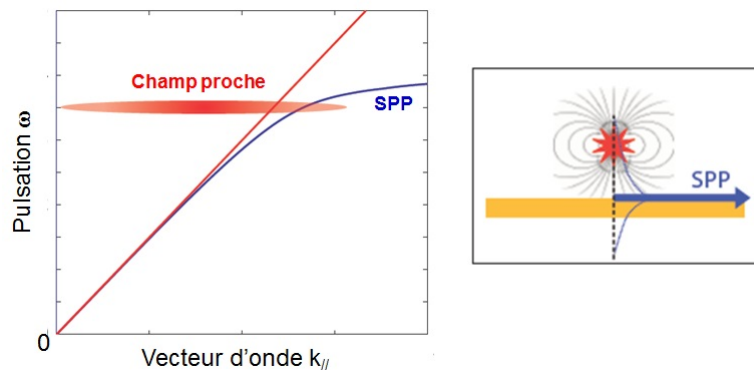


FIGURE 1.5 – Représentation des relations de dispersion donnant les valeurs de la pulsation  $\omega$  d'une onde en fonction de la valeur de son vecteur d'onde  $k$  pour un mode de plasmon propagatif dans l'air, pour l'onde incidente et pour le champ proche optique d'un émetteur (à gauche). Schéma de principe du couplage au mode de plasmon propagatif avec le champ proche d'un émetteur (à droite). [11]

Si nous approchons un nano-émetteur de la surface métallique à une distance inférieure au quart de la longueur d'onde d'émission, il existera dans le continuum de vecteurs d'onde du champ proche optique du nano-émetteur un vecteur d'onde dont le module sera égal à celui du vecteur d'onde du plasmon propagatif (cf figure 1.5). Dans ce cas la relation d'accord de phase entre l'onde incidente et le plasmon propagatif est vérifiée et nous obtenons l'excitation d'un mode de plasmon propagatif sur la surface.

*Les interactions entre champ proche et plasmons sont nombreuses. Les plasmons propagatifs sont parfois utilisés comme source de pompage pour l'émission de nano-émetteurs, permettant ainsi l'émission en champ lointain de plasmons propagatifs. Ces interactions seront au coeur du chapitre 5 de cette thèse.*

### Utilisation d'un réseau

Enfin la troisième méthode fait intervenir un motif périodique imposé sur la surface métallique. Une surface présentant un motif périodique de surface est appelée réseau. Chaque réseau est associé dans l'espace réciproque à un vecteur propre appelé  $\vec{G}$ , vecteur de réseau, dont la norme pour un réseau 1D de périodicité  $a$  est égale à  $\frac{2\pi}{a}$ . La relation d'accord de phase entre l'onde plane incidente et le plasmon propagatif prend maintenant en compte ce vecteur réseau :

$$\vec{k}_{\parallel, \text{photon}} = \vec{k}_{SPP} + \vec{G} \quad (1.8)$$

Du fait de la présence de ce réseau, une onde se propageant en surface voit sa relation de dispersion modifiée. La relation de dispersion est repliée par rapport aux axes verticaux  $k_{//} = \frac{G}{2}$  et  $k_{//} = 0$  qui constituent des axes de symétrie.

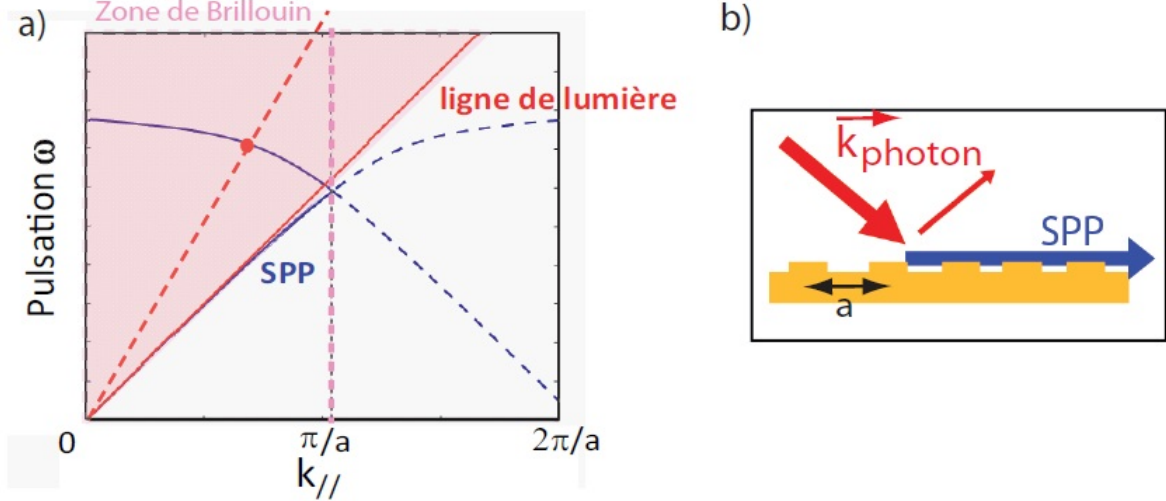


FIGURE 1.6 – a) Relation de dispersion d'un mode de plasmons propagatifs (tracé en continu et en pointillé bleu), ligne de lumière à  $90^\circ$  (tracé en continu rouge) et cône de lumière (partie rose), dans le cas d'un réseau 1D de périodicité  $a$ . Un repliement des bandes se produit sur la première zone de Brillouin, limité en  $k_{//} = \frac{G}{2} = \frac{\pi}{a}$ . b) Schéma de principe du couplage de lumière incidente sur un réseau 2D de périodicité  $a$  à un mode de plasmons propagatifs. [11]

Nous pouvons voir qu'il existe un point d'intersection entre la ligne de lumière pour un angle d'incidence  $\theta$  donné et la courbe de dispersion du plasmon propagatif repliée par rapport à la droite verticale en  $k_{//} = \frac{G}{2}$ . Ce point d'intersection traduit la relation d'accord de phase entre ces deux ondes et donc la possibilité d'exciter un plasmon propagatif avec l'onde incidente, à des valeurs de longueur d'onde et de vecteur d'onde précises.

Au point de repliement de la relation de dispersion en  $\frac{G}{2}$ , il y a ouverture d'un gap et les courbes de dispersion s'écartent. Le repliement des relations de dispersion par symétrie amène à une structure en bandes avec gap comme dans le cas d'un cristal photonique. Pour des fréquences dans ce gap, les ondes ne pourront jamais se propager dans le cristal photonique ayant cette structure en bandes. Un calcul complet, non représenté ici, donne une analyse du gap aux points de repliement en  $\frac{G}{2}$ . Ce point sera repris dans le chapitre 4.

*Ce couplage particulier à l'aide d'un réseau est développé dans la section suivante dans le cas d'un réseau 2D hexagonal de surface.*

### 1.1.3 Relation d'accord de phase pour un réseau 2D

Les échantillons étudiés dans la section suivante font apparaître un réseau hexagonal 2D. La maille primitive de ce réseau est donc un hexagone de vecteur unitaire  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  définis comme suit :

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\vec{x} - \frac{a}{2}\vec{y} \quad \text{et} \quad \vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\vec{x} + \frac{a}{2}\vec{y} \quad (1.9)$$

Les vecteurs de base du réseau réciproque se déduisent des vecteurs de base du réseau réel par la propriété suivante :  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}$ . On en déduit :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\vec{x} - \frac{2\pi}{a}\vec{y} \quad \text{et} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\vec{x} + \frac{2\pi}{a}\vec{y} \quad (1.10)$$

Dans l'espace réciproque on appelle  $\Gamma$  le centre de la maille délimitée par les sommets  $G_i$  correspondant aux différentes combinaisons des vecteurs de base  $\vec{b}$ . La norme du vecteur propre

## 1.1 Notions de plasmonique

du réseau  $\vec{G}$  est donc  $\frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$ . Les bissectrices des segments entre  $\Gamma$  et les sommets  $G_i$  délimitent la zone de Brillouin, qui est une autre maille du réseau réciproque. Sur cette zone de Brillouin, nous pouvons isoler les sommets M et K qui délimitent avec  $\Gamma$  la maille élémentaire du réseau réciproque, appelée première zone de Brillouin. Ces directions  $\Gamma M$  et  $\Gamma K$  seront très importantes dans les chapitres 3 et 4. Toutes ces géométries sont représentées sur la figure 1.7.

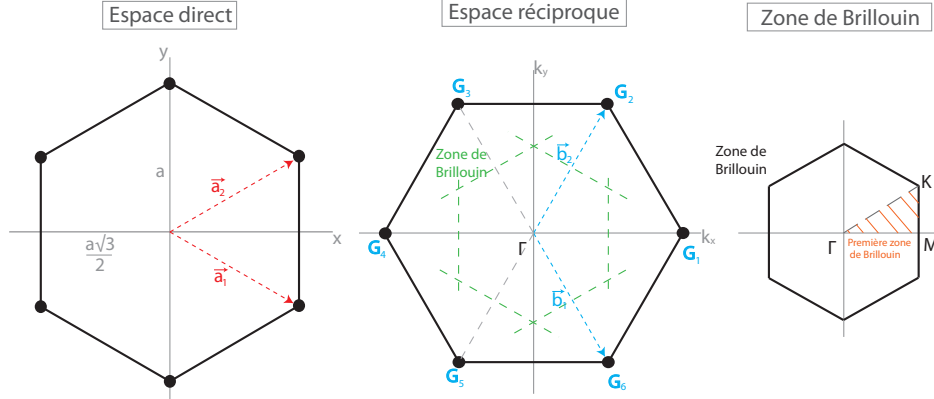


FIGURE 1.7 – Maille primitive pour un réseau hexagonal dans l'espace réel (à gauche) et dans l'espace réciproque (au centre). Dans l'espace réciproque, nous pouvons tracer une maille élémentaire, appelée zone de Brillouin (à droite).

Dans la partie précédente, nous avons introduit la notion d'accord de phase entre l'onde plasmonique et la composante surfacique de l'onde incidente. La relation d'accord de phase avec le vecteur du réseau devient ainsi :

$$\vec{k}_{//,photon} = \vec{k}_{SPP} + \vec{G}_i \quad (1.11)$$

Cette approche est complémentaire de celles avec le repliement de la relation de dispersion. En effet, considérons une onde plane incidente de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  se couplant à un mode de plasmon propagatif de vecteur d'onde  $\vec{k}_{SPP}$  via le mode  $G_1$  du réseau. La relation de dispersion de ce mode est tracée dans la figure 1.8.

Les symétries de cette relation par rapport aux droites  $k = \frac{G}{2}$  et  $k = 0$  sont également tracées. Nous pouvons voir que la translation du symétrique de la relation de dispersion par rapport à  $k = 0$  d'une valeur égale à la norme de  $\vec{G}_1$  amène au même point que le symétrique de la même relation de dispersion par rapport à  $k = \frac{G}{2}$ . Les deux approches sont donc équivalentes.

Lorsque l'angle  $\theta$  d'incidence de l'onde plate excitatrice varie, la ligne de lumière croise le symétrique de la relation de dispersion du plasmon par rapport à la droite  $k = \frac{G}{2}$  en différents points. Ces points d'intersection correspondent à des valeurs de vecteur d'onde  $k$  compris dans la première zone de Brillouin (1ZB sur la figure 1.8) et qui permettent d'avoir la valeur du vecteur d'onde du plasmon propagatif excité.

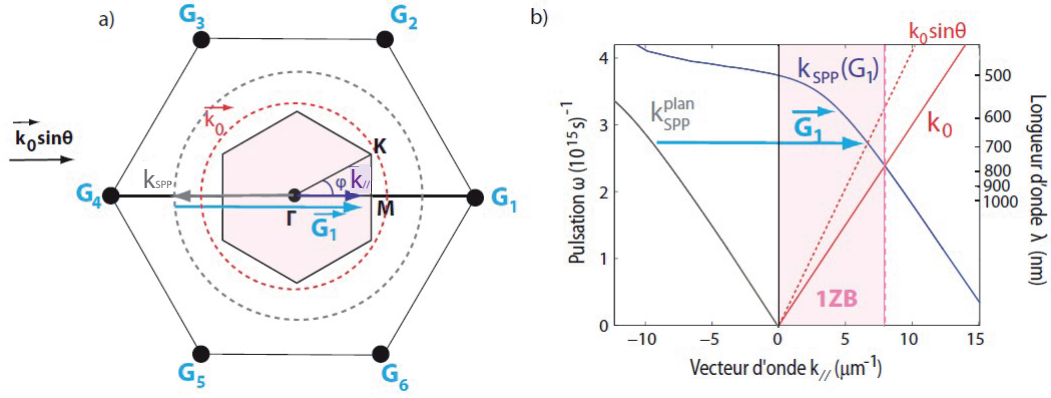


FIGURE 1.8 – a) Définition de la première zone de Brillouin dans le cas d'un réseau 2D de motif hexagonal, de l'angle azimutal  $\phi$  et des modes  $G$  correspondant aux sommets de la première zone de Brillouin. Le vecteur  $\vec{G}_1$  est tracé ainsi que les normes des vecteurs  $\vec{k}_0$ , vecteur de l'onde incidente (cercle pointillé rouge), et  $k_{SPP}$ , vecteur du plasmon (cercle pointillé gris). b) Relation de dispersion d'un SPP pour le mode  $G1$ , repliement des bandes en  $\frac{G}{2}$  et ligne de lumière dans le cas d'un couplage à un réseau 2D.

Il est possible de retrouver la valeur de la longueur d'onde grâce à l'autre approche équivalente. Chaque droite  $\Gamma G_i$  définit une direction qui correspondra à un mode différent de plasmon propagatif. Dans la suite nous nous référerons aux différents modes par un angle, appelé angle azimutal  $\varphi$ , défini entre les droites  $\Gamma M$  et  $\Gamma K$  (cf figures 1.7 et 1.8). Pour tracer les relations de dispersion de ces différents modes de plasmons propagatifs, il faut revenir à la relation de dispersion (1.11). Cette relation d'accord de phase nous donne, en passant à une égalité entre les normes des vecteurs, la relation suivante :

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} = \sqrt{(|k_{//,photon}| \cos \varphi - G_{ix})^2 + (|k_{//,photon}| \sin \varphi - G_{iy})^2} \quad (1.12)$$

Nous utiliserons les deux approches dans les chapitres 3 et 4.

*Dans le chapitre suivant, nous verrons comment obtenir des surfaces d'or corruguées par un motif hexagonal 2D avant d'en voir les propriétés optiques dans les chapitres 3 et 4.*

## 1.2 Caractéristiques de l'émission de nano-émetteurs

Les nanoémetteurs utilisés sont de deux natures différentes : ce sont des nanocristaux semi-conducteurs ou des fluosphères (billes diélectriques en polymère remplies de molécules colorant). Ces émetteurs peuvent être considérés comme des systèmes à deux niveaux. Leur émission sera modifiée en fonction de l'environnement électromagnétique dans lequel ils sont placés. Dans la suite nous allons mettre en avant les propriétés fondamentales que nous utiliserons dans nos travaux et montrer comment elles évoluent en fonction de l'environnement. Nous nous concentrerons tout d'abord sur le processus d'émission mais aucunement sur l'excitation.

### 1.2.1 Emission d'un système à deux niveaux

L'émission des nanoémetteurs peut être modélisée par un système à deux niveaux d'énergie. Si nous considérons un système électronique à deux niveaux d'énergie, un niveau fondamental et un niveau excité, dans un milieu homogène, chaque niveau contient une certaine population d'électrons notées  $n_0$  pour le niveau fondamental et  $n_1$  pour le niveau excité. Nous considérons ici qu'à  $t = 0$ , nous avons apporté une certaine quantité d'énergie (sous forme d'un dirac d'énergie) permettant d'avoir des électrons dans le niveau excité. Lorsqu'un électron est présent sur le niveau excité ( $n_1 \neq 0$ ), il y a une certaine probabilité qu'il se désexcite aléatoirement en émettant un photon jusqu'au niveau fondamental. Ce processus est appelé émission spontanée (cf figure 1.9) [57].

Cette émission spontanée a une certaine probabilité de survenir appelée taux de désexcitation  $\Gamma$ . Ce taux de désexcitation peut être séparé en une partie  $\Gamma_{rad}$ , prenant en compte les phénomènes de désexcitation radiatifs, et une partie  $\Gamma_{nrad}$ , prenant en compte les phénomènes non radiatifs, telles que :  $\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}$ . Le facteur  $\frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma}$  représente la proportion de désexcitation sous forme radiative.

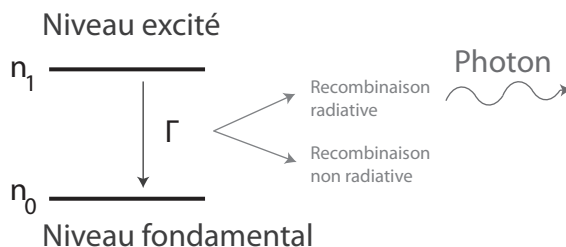


FIGURE 1.9 – Schéma descriptif du processus d'émission spontanée de photons pour un système électronique à deux niveaux dans un milieu homogène.

Le niveau d'occupation de l'état excité vérifie donc l'équation différentielle homogène du premier ordre (1.13) :

$$\frac{dn_1(t)}{dt} + \Gamma \cdot n_1(t) = 0 \quad (1.13)$$

Nous pouvons donc affirmer que le niveau d'occupation de l'état excité s'écrit (1.14) :

$$n_1(t) = n_1(t=0)e^{-\Gamma \cdot t} \quad (1.14)$$

La population du niveau excité  $n_1(t)$  est donc une fonction décroissante en fonction du temps. Au bout d'un temps  $t = \frac{1}{\Gamma}$ , le niveau a été vidée de 65% de sa population. Le nombre de photons émis  $\Phi$  sera égal à au nombre de désexcitation par des processus radiatifs. C'est-à-dire que :

$$\Phi = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma} \cdot \frac{dn_1(t)}{dt} = \Gamma_{rad} \cdot n_1(t=0) \cdot e^{-\Gamma t}$$

La courbe de déclin donnant le nombre de photons en fonction du temps sera donc une exponentielle décroissante dont la constante de temps sera  $\frac{1}{\Gamma}$ .  $\Gamma_{rad}$  donnera le niveau maximum du flux de photons à  $t = 0$ .

*Le processus d'émission spontanée est très bien connu. Nous allons voir comment il s'applique pour nos émetteurs à chaque instant.*

### 1.2.2 Emission de nanocristaux semi-conducteurs

Les nanocristaux semiconducteurs utilisés dans cette thèse ont une structure de type coeur/coquille de matériaux II-VI. Le coeur, d'un diamètre de quelques nanomètres, est constitué de CdSe alors que la coquille, d'un diamètre d'environ 10nm, est constitué de CdS [41] [36] [22] [106]. Ils ont été synthétisés chimiquement par l'équipe de Benoît Dubertret à l'ESPCI et sont présentés en solution dans un solvant d'hexane [17].

Considérons maintenant le processus qui conduit à l'absorption d'un quanta d'énergie pour amener l'électron d'un niveau fondamental vers un niveau excité, puis sa relaxation vers le niveau fondamental.

La structure électronique d'un nanocristal est également modélisable par un système à deux niveaux d'énergie dont le niveau excité est dégénéré. Un électron du niveau fondamental sera excité par un rayonnement incident et passera à un niveau excité avec un taux d'excitation appelé  $\Gamma_p$ . Ce taux d'excitation prend en compte la puissance de l'onde excitatrice par unité de surface  $P_{exc}$  et la section efficace d'absorption  $\sigma$  du nano-émetteur. Nous pouvons l'écrire :

$$\Gamma_p = \frac{P_{exc} \cdot \sigma}{h\nu} \quad (1.15)$$

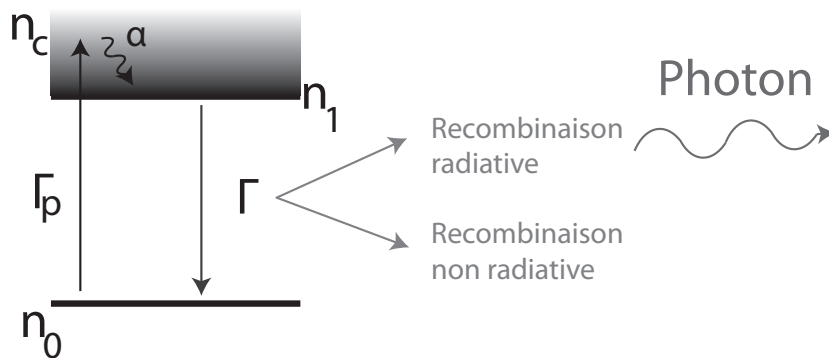


FIGURE 1.10 – Schéma descriptif du processus d'émission de photons pour un nanocristal semi-conducteur.

Il se peut que le niveau d'énergie  $n_c$  atteint par l'électron soit plus haut que le niveau excité  $n_1$ . Mais l'électron reviendra au niveau  $n_1$  par des processus non radiatifs quasi instantanés, que nous appellerons thermalisation, et ayant un taux  $\alpha$  (supposé infini). Nous pouvons donc limiter notre étude au cas d'un système à deux niveaux :  $|0\rangle$  et  $|1\rangle$ .

La recombinaison peut se produire sous deux formes (cf figure 1.10). Nous pouvons assister à une recombinaison radiative menant à l'émission d'un photon comme dans le cas d'un système à deux niveaux dans un milieu homogène présenté dans la partie précédente avec un taux de recombinaison radiative  $\Gamma_{rad}$ . Il existe également un canal de recombinaison non radiatif, ayant

## 1.2 Caractéristiques de l'émission de nano-émetteurs

---

pour taux de recombinaison  $\Gamma_{nrad}$  menant à l'excitation d'autres particules que des photons comme des phonons, des plasmons etc ...

L'émission d'un photon dans ce cas a les caractéristiques suivantes :

— un temps de vie  $\tau$  défini comme suit :

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}} \quad (1.16)$$

— une efficacité quantique  $Q$  équivalent au nombre de photons émis par le nanocrystal comparé au nombre de paires électrons/trous créés. Cette efficacité s'écrit :

$$Q = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad}} = \frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma} \quad (1.17)$$

L'efficacité quantique représente l'importance des effets radiatifs par rapport aux effets non radiatifs. Si les canaux de recombinaison non radiatifs sont nombreux, l'efficacité sera très faible. Pour les nanocristaux utilisés, l'efficacité quantique est très proche de l'unité, lorsqu'ils sont dans un milieu diélectrique non absorbant.

*L'émission d'un photon par un nanocrystal semi-conducteur est modélisée par l'émission d'un système à deux niveaux. Les caractéristiques importantes sont le temps de vie  $\tau$  et l'efficacité quantique  $Q$ . Il est indispensable de comprendre désormais le nombre de photons émis de manière collective et non plus pour un photon unique.*

### 1.2.3 Nombre de photons émis en fonction du pompage (Mode continu)

Pour un nanocrystal isolé, la durée d'un cycle, c'est-à-dire le passage d'un état fondamental à un état excité puis le retour à l'état fondamental après recombinaison est :  $\tau_{cycle} = \frac{1}{\Gamma_p} + \frac{1}{\Gamma}$ . Lorsque nous caractériserons des nanoémetteurs dans le chapitre 5, deux cas de figure seront importants :

- le cas où  $\Gamma_p \ll \Gamma$  correspondant à un pompage faible. La dynamique du cycle est alors dictée par l'excitation :  $\tau_{cycle} = \frac{1}{\Gamma_p}$ .
- le cas où  $\Gamma_p \gg \Gamma$  correspondant à un pompage fort. La recombinaison est l'évènement qui dirige la dynamique du cycle :  $\tau_{cycle} = \frac{1}{\Gamma}$ .

Comme nous travaillons en mode continu ici, une fois le cycle terminé, un nouveau cycle peut démarrer.

Nous pouvons de nouveau exprimer les populations de chacun des niveaux, fondamental et excité, comme des fonctions du temps. Pour cela nous devons repartir des équation différentielles décrivant leur évolution :

$$\frac{dn_1(t)}{dt} = -\Gamma \cdot n_1(t) + \Gamma_p \cdot n_0(t) \quad (1.18)$$

$$\frac{dn_0(t)}{dt} = \Gamma \cdot n_1(t) - \Gamma_p \cdot n_0(t) \quad (1.19)$$

Sachant qu'il n'y a que ces deux niveaux qui sont peuplés, nous pouvons dire que  $n_0(t) + n_1(t) = 1$ . En régime stationnaire, nous aurons en simplifiant l'équation (1.18) :

$$n_1 = \frac{\Gamma_p}{\Gamma + \Gamma_p} \quad (1.20)$$

La quantité importante est le nombre de photons qui peut être collecté par une expérience (présentée dans le chapitre 5) et qui dépend des paramètres expérimentaux et du nombre de photons émis par le nanoémetteur  $\gamma_{emis}$ . Ici le nombre de photons émis en champ lointain sera directement le produit du taux de recombinaison radiatif  $\Gamma_{rad}$  par la population de l'état excité  $n_1$ .

$$\gamma_{emis} = \Gamma_{rad} \cdot n_1 = \frac{\Gamma_{rad} \cdot \Gamma_p}{\Gamma + \Gamma_p} \quad (1.21)$$

Nous pouvons représenter l'évolution théorique du nombre de photons émis en fonction du pompage  $\Gamma_p$  dans les deux cas extrêmes évoqués plus haut de pompage fort et de pompage faible (cf figure 1.11). Dans le cas du pompage fort ( $\Gamma_p \gg \Gamma$ ), le nombre de photons est limité par le nombre de cycles répétés par le nanoémetteur. De même pour le pompage faible ( $\Gamma_p \ll \Gamma$ ), le nombre de photons émis sera proportionnel au nombre de paires électrons/trous créés par la source excitatrice. La dynamique est dictée par le taux de désexcitation  $\Gamma$ .

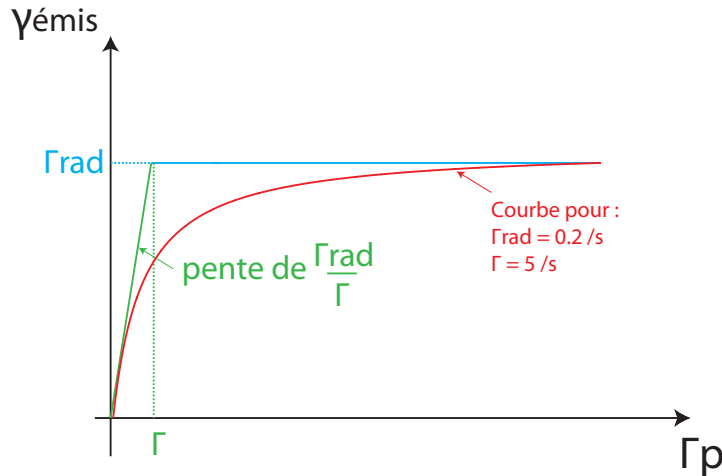


FIGURE 1.11 – Tracé du tracé de nombre de photons émis  $\gamma_{emis}$  en fonction du pompage  $\Gamma_p$  pour deux cas limites : pompage fort (en bleu) et pompage faible (en vert). En rouge est tracée une courbe avec  $\Gamma_{rad} = 0.2s^{-1}$  et  $\Gamma = 5s^{-1}$

*Le nombre de photons émis par des nanocristaux semi-conducteurs dans un milieu diélectrique homogène va évoluer différemment du fait que nous soyons en pompage fort ou pompage faible. Mais comme annoncé, l'environnement autour des nanoémetteurs est très important.*

#### 1.2.4 Modification de l'émission d'un nanoémetteurs à proximité d'une interface

L'environnement électromagnétique est très important pour l'émission d'un nanoémetteur. Dans les années 1940, l'amélioration du taux de recombinaison d'une molécule fluorescente par son environnement, démontrée par Edward Mills Purcell, a amené à définir un facteur de Purcell pour traduire cet effet, appelé effet Purcell [9].



C'est en 1974 que Chance et al. [105] expriment en premier la modification du taux de déclin d'un dipôle à proximité d'une interface analytiquement en utilisant une approche classique en champ proche. Le formalisme utilisé est celui des vecteurs de Hertz, c'est-à-dire la résolution des équations de Maxwell avec des potentiels tenant compte de la polarisation des champs et des indices. C'est l'approche qu'a repris Céline Vion dans sa thèse [6]. L'analyse est principalement faite sur l'interaction entre le champ émis dans l'espace libre et le champ réfléchi à l'interface. Ces calculs seront complétés par Lukosz et al. [21] [67] [68] et Ford&Weber [72] pour tenir compte de l'excitation de particules à l'interface même dans le cas d'une interface avec un métal.

En 2006, Novotny applique le formalisme des fonctions de Green pour exprimer le même phénomène physique [52]. Le formalisme des fonctions de Green permet d'exprimer une solution  $\mathbf{G}$  d'une équation ayant un dirac comme second terme et de trouver la solution de la même équation avec un autre second terme en appliquant un produit de convolution entre  $\mathbf{G}$  et le second terme. Considérons une fonction  $A$  dépendante d'une variable  $r$ , solution de l'équation :

$$L.A(r) = B(r) \quad (1.22)$$

avec  $L$  un opérateur donné et  $B$  une autre fonction de la même variable. Alors la solution  $A$  peut s'écrire avec l'expression :

$$A(r) = \int G(r, r')B(r')dr' \quad (1.23)$$

dans laquelle  $G$  est solution de l'équation :  $L.G(r, r') = \delta(r, r')$ .

En prenant un second terme des équations de Maxwell décrivant l'émission d'un dipôle à une distance  $d$  d'une interface entre deux milieux d'indice  $n_1$  et  $n_2$ , nous pouvons calculer le champ en tout point de l'espace et donc la puissance émise par le dipôle grâce à ce formalisme.

Ici c'est pour étudier le comportement d'un nanoémetteur à proximité d'une interface que nous mènerons ce calcul. Les nanocristaux peuvent être modélisés par deux dipôles circulaires  $d_{+/-} = d_x + / - i.d_y$  incohérents que nous appelons 2D. Le calcul sera fait pour un seul dipôle (1D) puis étendu au cas du dipôle 2D. En effet suivant les émetteurs utilisés, leur émission peut être considérée comme 1D ou 2D. Nous considérerons deux cas différents (cf figure 1.12) :

- un dipôle linéaire unique espacé d'une distance  $d$  de l'interface et formant un angle  $\theta$  avec la normale à cette interface. Nous parlerons de dipôle parallèle à l'interface lorsque l'angle  $\theta$  est égal à  $90^\circ$  et de dipôle perpendiculaire à l'interface lorsqu'il est nul.
- un dipôle dégénéré formé par les dipôles circulaires  $d_+$  et  $d_-$  orthogonaux dont le produit vectoriel, appelé dark axis, forme un angle  $\theta$  avec la normale à l'interface. Si  $\theta$  est égal à  $90^\circ$ , le dipôle est dit couché (un dipôle est perpendiculaire à l'interface et l'autre parallèle à l'interface). Au contraire le dipôle 2D est dit debout si  $\theta$  est nul (les deux dipôles sont parallèles à l'interface.).

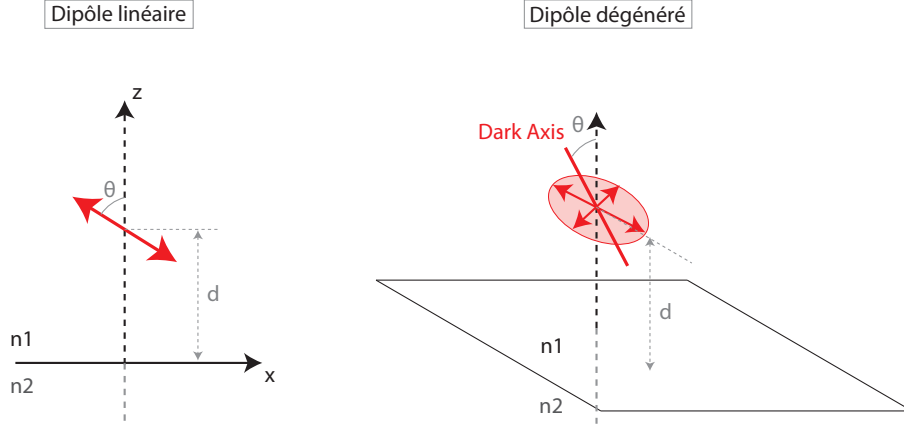


FIGURE 1.12 – Orientation d'un dipôle à une distance  $d$  d'une interface entre deux milieux d'indice  $n_1$  et  $n_2$  dans le cas d'un dipôle linéaire (à gauche) orienté d'un angle  $\theta$  avec la normale à l'interface et dans le cas d'un dipôle dégénéré (à droite) dont le dark axis forme un angle  $\theta$  avec l'interface.

Dans la suite de cette partie nous allons donc présenter le calcul du champ créé par un dipôle en tout point de l'espace. Ce calcul nous permettra d'en déduire la puissance émise par le dipôle et la puissance réfléchiée par l'interface. Bien sûr en fonction de la nature de l'interface, la partie réfléchiée ne sera pas la même donc nous décomposerons en deux cas : cas d'une interface diélectrique et cas d'une interface métallique.

### Calcul du champ par le formalisme de Green

L'objectif est ici de calculer le champ en tout point de l'espace pour en déduire la modification d'émission d'un nanocristal à proximité d'une interface [52]. Considérons tout d'abord un volume  $V$  dans lequel se situe un dipôle de moment dipolaire  $\vec{p}$  créant en tous points de ce volume une densité de courant  $\vec{j}(\vec{r})$ . Les champs électriques et magnétiques sont soumis comme partout aux équations de Maxwell et particulièrement à l'équation de Maxwell-Ampère :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{B}(\vec{r}) = -i\omega \vec{D}(\vec{r}) + \vec{j}(\vec{r}) \quad (1.24)$$

où  $\vec{D}(\vec{r})$  est le champ électrique de déplacement et  $\vec{B}(\vec{r})$  le champ magnétique d'induction.

Les champs électrique  $\vec{E}(\vec{r})$  et magnétique  $\vec{B}(\vec{r})$  sont également liés par les potentiels vecteur  $\vec{A}(\vec{r})$  et scalaire  $\Phi(\vec{r})$  via les relations :

$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}(\vec{r}) \quad (1.25)$$

$$\vec{E}(\vec{r}) = i\omega \cdot \vec{A}(\vec{r}) - \nabla \Phi(\vec{r}) \quad (1.26)$$

L'équation de Maxwell-Ampère devient donc :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla} \wedge \vec{A}(\vec{r}) = \mu_r \mu_0 \cdot \vec{j}(\vec{r}) - i\omega \mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 \cdot (i\omega \cdot \vec{A}(\vec{r}) - \nabla \Phi(\vec{r})) \quad (1.27)$$

Dans laquelle  $\mu_r$  et  $\epsilon_r$  sont respectivement la permittivité et la constante diélectrique relative du matériau. En utilisant la jauge de Lorentz liant les deux potentiels comme suit :  $\nabla \cdot \vec{A} = i\omega \mu_r \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0 \cdot \Phi(\vec{r})$  et l'identité mathématique disant que  $\vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla} \wedge = -\nabla^2 + \nabla \nabla$ , l'équation (1.27) devient :

$$[\nabla^2 + k^2] \vec{A}(\vec{r}) = -\mu_r \mu_0 \vec{j}(\vec{r}) \quad (1.28)$$

## 1.2 Caractéristiques de l'émission de nano-émetteurs

Cette équation (1.28) nous permettra de calculer le potentiel vecteur  $\vec{A}$  en tout point de l'espace et nous pourrons en déduire le champ électrique  $\vec{E}$ . Pour résoudre l'équation (1.28), nous allons utiliser le formalisme des fonctions de Green. En effet il existe une fonction  $G_0$  solution de l'équation :

$$[\nabla^2 + k^2]G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r}, \vec{r}') \quad (1.29)$$

et pour laquelle nous avons :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \mu\mu_0 \int_V \vec{j}(\vec{r}')G_0(\vec{r}, \vec{r}')dV' \quad (1.30)$$

La seule solution possible pour  $G_0$  est :  $G_0 = \frac{e^{ik(\vec{r}-\vec{r}')}}{4\pi(\vec{r}-\vec{r}')}$ . Donc nous connaissons le potentiel vecteur  $\vec{A}$ . En suivant la même méthode nous pouvons déterminer l'expression du champ électrique qui vérifie l'équation suivante :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla} \wedge \vec{E}(\vec{r}) - k^2 \vec{E}(\vec{r}) = i\omega\mu_r\mu_0 \cdot \vec{j}(\vec{r}) \quad (1.31)$$

dont la solution est :

$$\vec{E}(\vec{r}) = i\omega\mu_r\mu_0 \int_V G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{j}(\vec{r}')dV' = i\omega[1 + \frac{1}{k^2}\nabla\nabla.] \vec{A}(\vec{r}) \quad (1.32)$$

qui nous amène à donner l'expression de G :  $G(\vec{r}, \vec{r}') = [I + \frac{1}{k^2}\nabla\nabla.]G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ .

Nous pouvons donc exprimer le champ émis par un dipôle en tout point. Ce champ sera réfléchi sur l'interface considérée et il faudra prendre en compte ses réflexions avec les coefficients de Fresnel de l'interface pour calculer la puissance totale. Sachant maintenant que le rapport du taux de déclin d'un dipôle à proximité d'une interface  $\Gamma$  sur le même taux dans le vide  $\Gamma_0$  est égal au rapport des puissances électromagnétiques émises par ce dipôle dans les deux cas, nous pouvons en donner l'expression :  $\alpha = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{P_{em}}{P_0}$ . Le rapport  $\alpha$  est appelé le taux de recombinaison normalisé.

Notons que dans le cas d'une interface métal/diélectrique, nous entendons par puissance électromagnétiques la somme de trois termes :  $P_{em} = P_{rad} + P_{plasmons} + P_{LSW}$ . Le terme  $P_{rad}$  tient compte de l'interaction entre les champs émis et réfléchi et sera également valable dans le cas d'une interface diélectrique/diélectrique. Les termes  $P_{plasmons}$  et  $P_{LSW}$  tiennent compte respectivement de l'excitation de plasmons de surface et de *Lossy Surface Waves* dans le métal. Les *Lossy Surface Waves* correspondent à des pertes volumiques ohmiques dans le métal qui se traduisent par une élévation de température du matériau.

*La modification de l'émission d'un nanoémetteur à proximité d'une interface est donc dépendante de la manière dont le champ qu'il émet sera réfléchi par cette interface et du couplage à d'autres modes de pertes (plasmons, Lossy surface waves). La nature de l'interface va donc jouer un rôle important.*

### Calcul du taux de recombinaison pour un émetteur à proximité d'une interface

Dans un premier temps nous considérons uniquement un dipôle linéaire (1D) à proximité d'une interface entre un milieu diélectrique d'indice  $n_1$  et un autre milieu diélectriques d'indice  $n_2$ . Deux cas extrêmes sont identifiés en considérant l'orientation du dipôle (cf figure 1.12). Le dipôle peut être soit perpendiculaire à l'interface, soit parallèle. La modification du taux de recombinaison sera noté alors  $\alpha_{\perp}$  et  $\alpha_{\parallel}$ . Ces coefficients sont définis par les expressions suivantes :

$$\alpha_{\perp} = 1 + \frac{3}{2} \operatorname{Re} \left\{ \int_0^{\infty} \frac{u^3}{\sqrt{1-u^2}} r^p e^{2ikd\sqrt{1-u^2}} du \right\} \quad (1.33)$$

$$\alpha_{\parallel} = 1 + \frac{3}{4} \operatorname{Re} \left\{ \int_0^{\infty} \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} (r^s + r^p(u^2 - 1)) e^{2ikd\sqrt{1-u^2}} du \right\} \quad (1.34)$$

dans lesquelles la variable  $u$  représente la projection du vecteur d'onde :  $u = \sqrt{1 - \frac{k_z^2}{k_0^2}}$ . C'est donc bien une intégrale sur les vecteurs d'onde.  $r^p$  et  $r^s$  sont les coefficients de Fresnel pour une onde polarisée respectivement p et s définis par :  $r^p = \frac{n^2\sqrt{1-u^2} - \sqrt{n^2-u^2}}{n^2\sqrt{1-u^2} + \sqrt{n^2-u^2}}$  et  $r^s = \frac{\sqrt{1-u^2} - \sqrt{n^2-u^2}}{\sqrt{1-u^2} + \sqrt{n^2-u^2}}$  avec  $n = \frac{n_2}{n_1}$ .

La partie de l'intégrale pour  $u$  compris entre 0 et 1 correspond aux valeurs de vecteur d'onde qui se propageront en champ lointain. La partie de l'intégrale pour  $u$  entre 1 et l'infini est liée aux composantes en champ proche. Par exemple, dans le cas d'un émetteur à l'interface entre deux diélectriques et à proximité d'un milieu plus réfringent, les ondes évanescentes de champ proche peuvent devenir propagatives. Un autre exemple concerne une interface diélectrique/métal avec un émetteur dans le diélectrique à proximité du métal. Dans ce cas, l'onde évanescente du champ proche peut exciter les plasmons de surface ou les *Lossy surface waves*.

**Cas d'une interface diélectrique/diélectrique** Nous pouvons donc tracer l'évolution de ces deux coefficients  $\alpha_{\perp}$  et  $\alpha_{\parallel}$  en fonction de la distance  $d$  entre le dipôle et l'interface dans le cas d'une interface entre de l'air ( $n_1 = 1$ ) et de la silice ( $n_2 = 1.4$ ) pour une longueur d'onde incidente égale à 565nm (cf figure 1.13). Dans le cas du dipôle 2D couché, nous prenons la moyenne de la contribution d'un dipôle 1D perpendiculaire à l'interface et d'un dipôle parallèle. Si le dipôle 2D est debout, nous prenons deux dipôles 1D parallèles à l'interface.

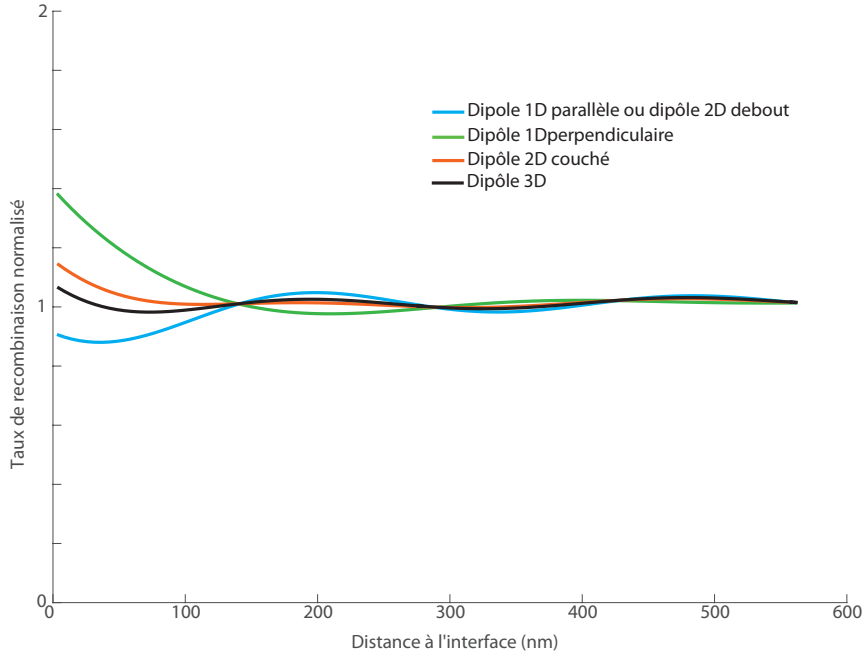


FIGURE 1.13 – Tracé des taux de recombinaison normalisés pour : un dipôle 1D parallèle (courbe bleu - identique pour un dipôle 2D debout), pour un dipôle 1D perpendiculaire (courbe verte) et pour un dipôle 2D couché (courbe orange) dans de l'air ( $n_1 = 1$ ) à une distance  $d$  de silice ( $n_2 = 1.4$ ) et pour une longueur d'onde incidente égale à 565nm

## 1.2 Caractéristiques de l'émission de nano-émetteurs

---

Nous pouvons remarquer quelques résultats :

- tout d'abord, lorsque la distance devient très grande (supérieure à la longueur d'onde), le taux de recombinaison normalisé  $\alpha$  tend vers 1 quelque soit l'orientation du dipôle. A cette distance, tout se passe comme si le dipôle était dans le vide.
- les taux de recombinaison normalisés présentent des oscillations d'une période égale à  $\frac{\lambda}{2}$ . Nous pouvons en déduire qu'il s'agit d'oscillations venant de l'interférence entre le champ émis directement et le champ réfléchi à l'interface. Comme la réflexion est faible sur une interface diélectrique/diélectrique avec des indices aussi peu différents, les amplitudes des oscillations sont faibles.

*Dans le cas d'une interface entre deux diélectriques, la modification du taux de recombinaison d'un dipôle à proximité de cette interface vient uniquement des interférences entre le champ émis directement et le champ réfléchi.*

**Cas d'une interface métal/diélectrique** Dans le cas d'une interface métallique, les coefficients  $\alpha_{\perp}$  et  $\alpha_{\parallel}$  sont calculés de la même manière. Nous allons avoir trois contributions différentes à la modification du taux de recombinaison du dipôle à proximité de l'interface :

- la contribution venant comme précédemment de l'interférence du champ émis avec le champ réfléchi à l'interface. Cette contribution se traduit par l'intégrale entre 0 et 1 de la variable  $u$  fonction du vecteur d'onde.
- la contribution traduisant l'excitation de modes plasmoniques par le champ proche. Le plasmon est excité pour une valeur de  $k$  égal à  $k_{SPP}$  ce qui nous amène pour de l'or à 600nm à une valeur de  $u$  de 1.1. L'intégrale prenant en compte son excitation est donc centrée autour de la valeur de  $u$  calculée pour  $k = k_{SPP}$ . La borne inférieure est égale à 1 mais la borne supérieure n'est pas définie clairement et sa valeur diffère dans la littérature. Nous appellerons cette valeur  $x$  et la déterminerons dans la suite.
- et enfin la contribution de l'excitation de *Lossy Surface Waves* (ou LSW) qui sont des pertes ohmiques dans le métal. Ces ondes sont excités par le champ proche pour les valeurs de  $k$  comprises entre la valeur  $x$  et l'infini. Cette contribution est inversement proportionnelle au cube de la distance entre l'émetteur et l'interface.

Pour déterminer la valeur de  $x$  qui délimite l'excitation entre les plasmons et les *lossy surface waves*, nous avons fixé la distance entre le dipôle et l'interface à 50nm dans le cas d'une interface air/or pour une longueur d'onde de 565nm toujours. Rappelons que la valeur  $x$  correspond à la borne supérieure de l'intégrale sur la variable  $u$ , fonction du vecteur d'onde  $k$ . Le but ici est de pouvoir identifier la part de l'intégrale correspondant au couplage aux plasmons et la partie correspondant au couplage aux *Lossy Surface Waves*. Nous considérons uniquement les valeurs de  $x$  entre 1 et 2 car pour  $x \gg 2$ , le couplage aux plasmons ne sera plus possible car l'accord de phase ne sera pas respecté. Nous pouvons tracer sur la figure 1.14 l'évolution des valeurs des intégrales de  $\alpha_{\perp}$  et  $\alpha_{\parallel}$  entre 1 et  $x$  et entre  $x$  et l'infini en fonction de  $x$ .

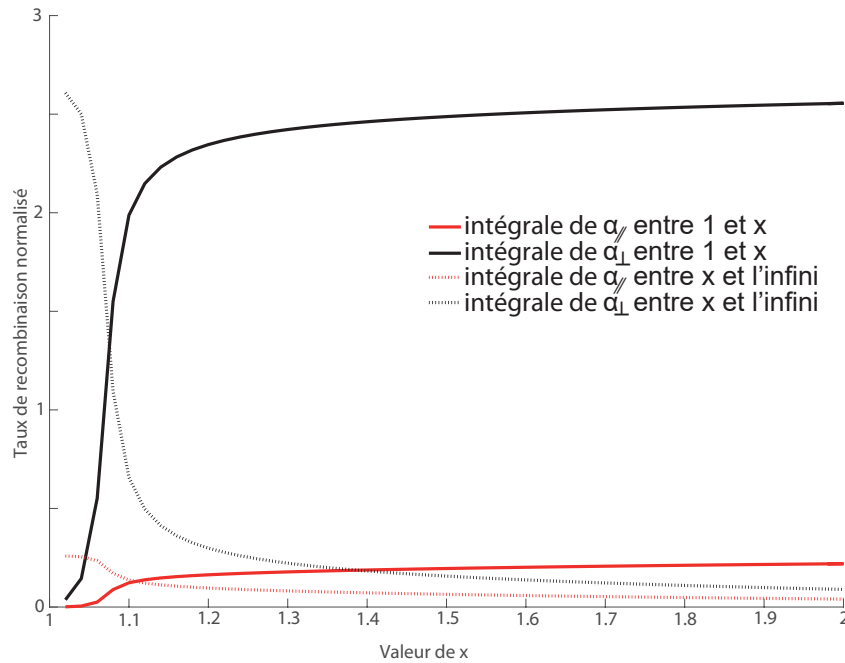


FIGURE 1.14 – Tracé des valeurs des intégrales du taux de recombinaison normalisé pour une longueur d’onde 565nm et une distance à l’interface de 50nm d’un dipôle 1D perpendiculaire à l’interface (traits noirs) ou parallèle à l’interface (traits rouges). Les intégrales se calculent entre 1 et  $x$  (traits pleins) ou entre  $x$  et l’infini (traits pointillés),  $x$  étant l’abscisse de la courbe.

Les courbes font apparaître des valeurs asymptotiques lorsque la borne  $x$  de l’intégrale augmente. Les courbes pour lesquelles  $x$  est la borne supérieure de l’intégrale croissent alors que celles pour lesquelles  $x$  est la borne inférieure décroissent. Nous pouvons voir que pour une valeur de  $x$  égale à 1.14, 85% de la variation entre l’origine et les valeurs asymptotiques de chacune des courbes est atteinte. Cette valeur s’approche de la valeur approchée prise par Frédérique de Fornel [57] :  $u = \frac{2.k_{SPP}-k_0}{k_0}$  où  $k_{SPP}$  est la valeur du vecteur d’onde des modes de plasmons propagatifs définis dans la première partie de ce chapitre. Nous dirons donc que l’excitation des modes plasmoniques est représentée par une intégrale sur la variable  $u$  prise entre 1 et 1.14 alors que la contribution des *Lossy Surface Waves* se traduit par une intégrale entre 1.14 et l’infini, quelle que soit l’orientation du dipôle.

Nous pouvons aussi remarquer sur ces courbes que le dipôle 1D perpendiculaire à la surface est bien mieux couplé aux plasmons de surface que le dipôle 1D parallèle, comme prévu par la théorie (cf 1.1.2.).

Avec cette définition, nous pouvons tracer la modification du taux de recombinaison à proximité d’une interface air/or causée par chaque contribution (interférences entre champ émis et champ réfléchi, excitation de plasmons et excitation de LSW) en les séparant en fonction de la distance entre le dipôle 1D et l’interface (cf figure 1.15).

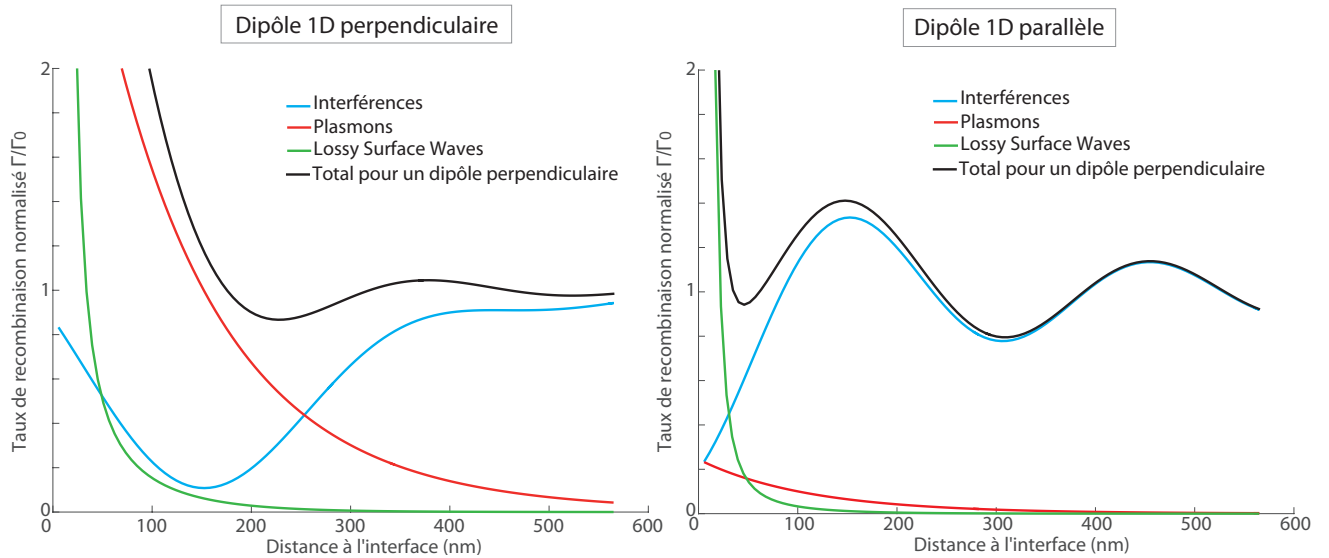


FIGURE 1.15 – Tracé des taux de recombinaison normalisés pour un dipôle parallèle et pour un dipôle perpendiculaire pour une interface entre de l'air ( $n_1 = 1$ ) et de l'or ( $n_2 = 0.26 + 2.79i$ ) et pour une longueur d'onde incidente égale à  $565\text{nm}$ . Il y a trois contributions à différencier : les ondes propagatives dues aux interférences entre champ émis et champ réfléchi (traits pleins bleu et vert), l'excitation des plasmons (traits pleins noir et rouge) et l'excitation des Lossy Surface Waves (traits pointillés).

Comme dans le cas d'une interface diélectrique, plusieurs choses sont à noter :

- Lorsque la distance entre le dipôle et l'interface entre l'air et l'or augmente, les interférences s'amortissent et tendent vers une valeur de 1 et l'excitation des plasmons et des *Lossy Surface Waves* devient nulle. Nous nous retrouvons avec un dipôle se comportant comme un dipôle dans le vide.
- Les oscillations dues aux interférences entre le champ émis et le champ réfléchi ont encore une période de  $\frac{\lambda}{2}$ . Leurs amplitudes sont plus importantes cette fois puisque l'or est une surface plus réfléchissante que la silice.
- Les plasmons sont plus présents pour un dipôle perpendiculaire à l'interface que pour un dipôle parallèle. Cette observation est cohérente avec le fait que l'interaction entre un dipôle et un champ est proportionnel à  $\vec{d} \cdot \vec{E}$ , où  $\vec{d}$  est le moment dipolaire et  $\vec{E}$  est le champ électrique. Pour un mode de plasmons propagatifs, le champ est orthogonal à l'interface, ce qui optimise le produit scalaire mentionné dans le cas d'un dipôle perpendiculaire.
- Les *Lossy Surface Waves* sont vraiment présents pour un dipôle très proche de l'interface et ils ont légèrement plus d'effets pour un dipôle perpendiculaire.

Les nanoémetteurs peuvent aussi être modélisés par un dipôle 2D dégénéré (cf figure 1.12). Dans ce cas (mais aussi dans le cas d'un simple dipôle circulaire), le dipôle voit deux canaux de désexcitation :  $\Gamma_{//}$  et  $\Gamma_{\perp}$ . En définissant  $\theta$  comme l'angle entre le vecteur perpendiculaire au plan du dipôle circulaire, nous montrons que :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{//} \cdot (1 + \cos^2\theta) + \Gamma_{\perp} \cdot \sin^2\theta}{2} \quad (1.35)$$

Nous montrons alors qu'une décomposition similaire peut être faite pour  $\Gamma_{rad}$ ,  $\Gamma_{SPP}$  et

$\Gamma_{LSW}$  à partir de  $\Gamma_{rad}^{//}$ ,  $\Gamma_{SPP}^{//}$  et  $\Gamma_{LSW}^{//}$  ainsi que  $\Gamma_{rad}^{\perp}$ ,  $\Gamma_{SPP}^{\perp}$  et  $\Gamma_{LSW}^{\perp}$ . Nous additionnons alors les contributions des différents  $\Gamma$  obtenus dans le cas du calcul 1D :  $\Gamma = \frac{\Gamma_{//} + \Gamma_{\perp}}{2}$  dans le cas où  $\theta = 0^{\circ}$  et  $\Gamma = \Gamma_{//}$  dans le cas où  $\theta = 90^{\circ}$ .

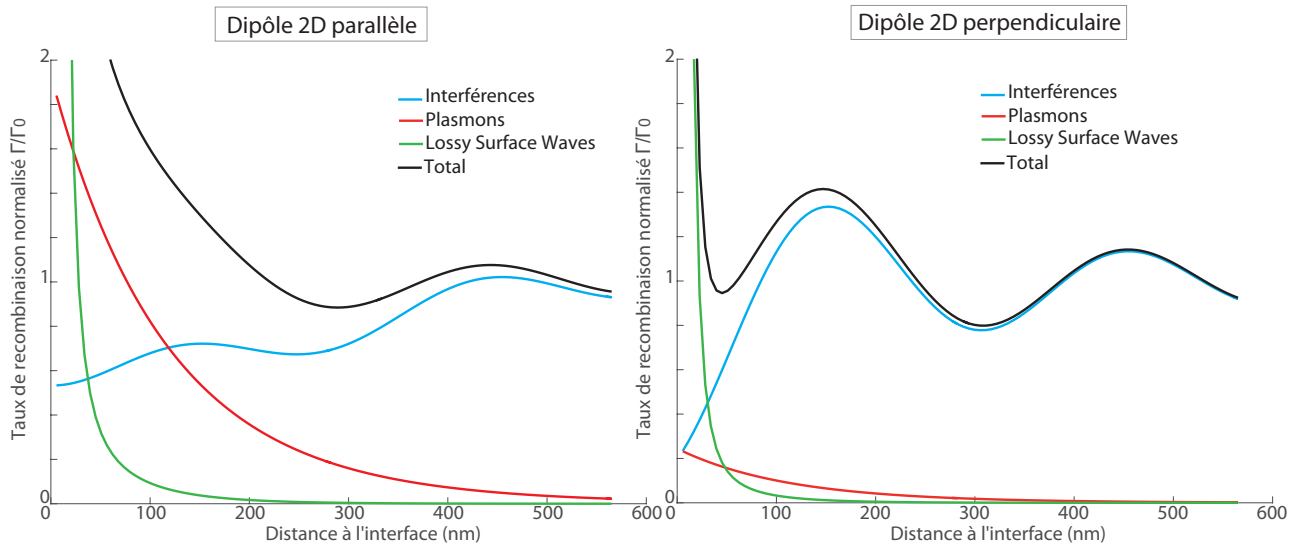


FIGURE 1.16 – Tracé des taux de recombinaison normalisés pour un nanoémetteur debout et pour un nanoémetteur couché pour une interface entre de l'air ( $n_1 = 1$ ) et de l'or ( $n_2 = 0.26 + 2.79i$ ) et pour une longueur d'onde incidente égale à 565nm. Il y a trois contributions à différencier : les ondes propagatives dues aux interférences entre champ émis et champ réfléchi (traits pleins bleu et vert), l'excitation des plasmons (traits pleins noir et rouge) et l'excitation des Lossy Surface Waves (traits pointillés).

Enfin nous pouvons faire le même calcul pour un nanoémetteur en 3D (dipôle ayant une orientation aléatoire à l'échelle du temps de mesure) en prenant une moyenne des contributions de deux dipôles parallèles à l'interface et d'un dipôle perpendiculaire à l'interface. Les courbes correspondant à la contribution des interférences, de l'excitation de plasmons et de *Lossy surface waves* et du total sont tracées sur la figure 1.17.



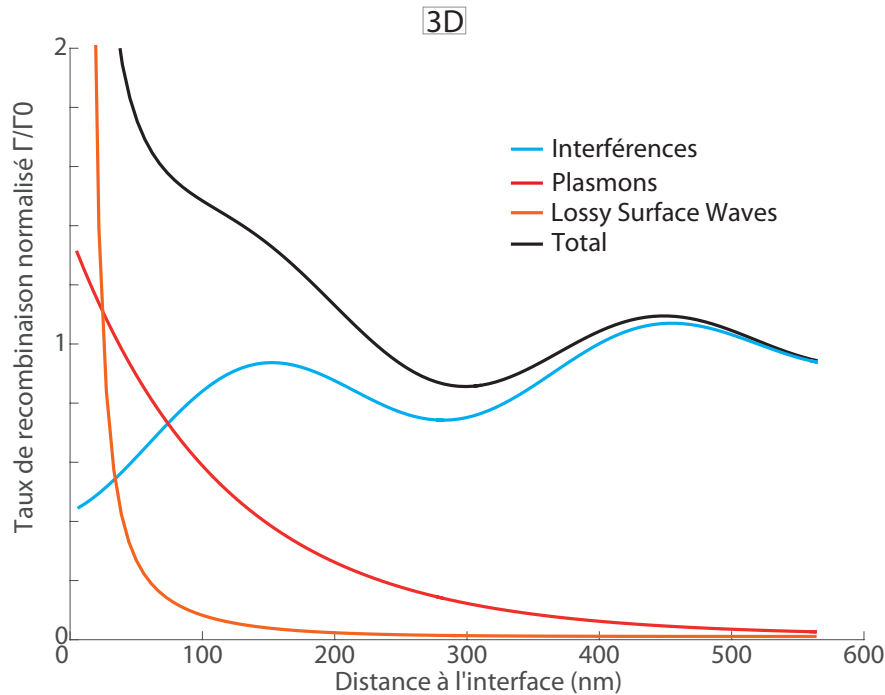


FIGURE 1.17 – Tracé des taux de recombinaison normalisés pour un nanoémetteur 3D pour une interface entre de l'air ( $n_1 = 1$ ) et de l'or ( $n_2 = 0.26 + 2.79i$ ) et pour une longueur d'onde incidente égale à 565nm. Il y a trois contributions à différencier : les ondes propagatives dûes aux interférences entre champ émis et champ réfléchi (trait bleu), l'excitation des plasmons (trait rouge) et l'excitation des Lossy Surface Waves (trait orange).

*La proximité d'une interface va grandement modifier le taux de recombinaison d'un dipôle à cause des interférences entre le champ émis et le champ réfléchi mais aussi dans le cas d'une interface métallique à cause de l'excitation de plasmons et de Lossy Surface Waves dans le métal.*

### Modification du diagramme de rayonnement d'un dipôle à proximité d'une interface

En plus du taux de recombinaison, la proximité d'un dipôle à une interface va remodeler son diagramme de rayonnement, c'est-à-dire les directions dans lesquelles il émet. [21] [67] [68]

**Calcul analytique** Cet effet avait été étudié analytiquement dans les travaux de thèse de Céline Vion. En prenant en compte le champ émis par un dipôle dans de l'air puis la transmission et la réflexion d'une interface diélectrique sur le même champ émis et incident sur l'interface, il est possible de calculer analytiquement la puissance émise par le dipôle. En traçant la répartition de cette puissance émise par le dipôle dans l'espace nous obtenons le diagramme de rayonnement. La figure 1.18 présente un diagramme de rayonnement pour un dipôle 3D émettant à 620nm dans de l'air à 5nm d'une interface de silice et perpendiculaire à cette interface. Nous représentons pour chaque direction  $(\theta, \varphi)$  dans un repère sphérique  $\frac{dP}{d\Omega}$  où  $P(\theta, \varphi)$  est la puissance émise en  $\theta$ ,  $\varphi$  et  $d\Omega$  l'angle solide dans la direction  $(\theta, \varphi)$ .

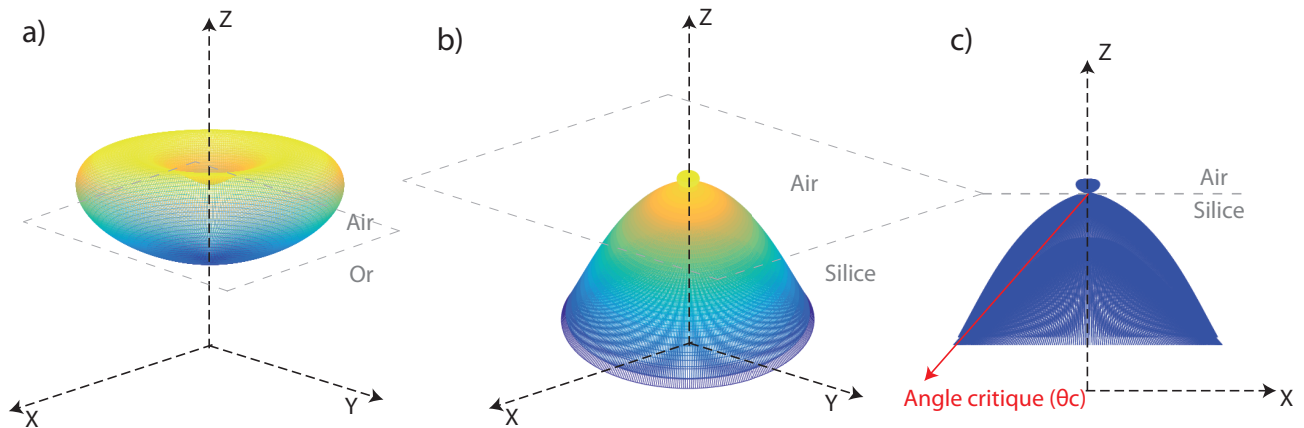


FIGURE 1.18 – Diagramme de rayonnement analytique pour un dipôle 3D émettant à 600nm, contenu dans de l’air, à 5nm d’une interface a) d’or, b) de silice et perpendiculaire à cette interface. c) Coupe selon le plan (XZ) du diagramme pour le dipôle à 5nm d’une interface entre de l’air et de la silice.

Nous pouvons voir que la majeure partie du diagramme de rayonnement se situe dans le milieu d’indice le plus fort, la silice dans notre cas. Nous prendrons ce fait en compte expérimentalement dans le chapitre 5. Nous pouvons aussi remarquer dans cette configuration l’existence de lobes très intenses, l’angle critique ( $\theta_c = \text{Arcsin}(\frac{1}{n})$ ) correspond à des ondes évanescentes émises qui deviennent propagatives dans le milieu diélectrique.

*Une interface entre deux diélectriques va grandement modifier le diagramme de rayonnement d’un dipôle à proximité. Le rayonnement se concentre vers le milieu d’indice le plus fort. La modification du taux de déclin de ce dipôle sera au contraire assez faible dans le cas de l’interface diélectrique/diélectrique et forte dans le cas diélectrique/métal.*

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu introduire tout d’abord la notion de plasmons comme des oscillations d’électrons autour d’une particule (plasmon localisé) ou le long d’une interface entre un diélectrique et un métal (plasmon propagatif). Après quelques calculs, nous avons pu tracer la relation de dispersion des plasmons propagatifs qui donne la valeur de la pulsation du plasmon en fonction de la valeur de son vecteur d’onde. Nous avons montré qu’une onde plane ne peut pas exciter de plasmons propagatifs sur une interface plane entre un diélectrique et un métal. Il y aura toujours une différence entre le vecteur d’onde de l’onde incidente, quelque soit son angle d’incidence, et le vecteur d’onde du plasmon.

Trois solutions existent pour assurer ce couplage. La configuration d’Otto-Kretschmann utilise l’onde évanescente due à une réflexion totale pour coupler une onde à ce mode de plasmons. La dispersion des vecteurs d’onde du champ proche d’un nanoémetteur permet d’avoir un couplage aux plasmons propagatifs. Enfin l’utilisation d’un réseau sur la surface métallique amène le vecteur propre du réseau à combler l’écart entre le vecteur d’onde de la lumière incidente et le vecteur d’onde du plasmon.

Ensuite nous avons caractérisé les processus radiatifs et non radiatifs d’une désexcitation d’un nanoémetteur. Deux modèles ont été présentés : un système à deux niveaux et un système à deux niveaux avec continuum. Le nombre de photons émis par les nanoémetteurs dépend des processus radiatifs. L’excitation, que nous avons appelé pompage, a aussi une forte influence sur le nombre de photons émis. Nous avons identifié deux régimes : pompage fort et pompage faible

## 1.2 Caractéristiques de l'émission de nano-émetteurs

---

et nous avons fait le lien entre le nombre de photons émis et le pompage.

L'émission d'un nanoémetteur dépend de l'environnement électromagnétique. Nous avons pu caractériser cette dépendance avec le formalisme des fonctions de Green. Ces calculs nous ont amené à tracer l'évolution du taux de déclin d'un nanoémetteur en fonction de la distance à une interface. Nous avons considéré deux cas différents : le cas d'une interface entre deux diélectriques et le cas d'une interface entre un diélectrique et un métal. Dans ce dernier cas, trois effets modifient le taux de déclin : les interférences entre le champ émis et le champ réfléchi à l'interface (seule contribution pour l'interface entre deux diélectriques), l'excitation de plasmons et l'excitation de *Lossy Surface Waves*.



## Chapitre 2

# Synthèse des échantillons et caractérisation

### Introduction

Les opales sont des cristaux photoniques naturels constitués d'arrangements périodiques 3D de billes diélectriques. Dans la nature, les opales sont fabriquées lors de la fusion de roches à de très hautes températures ou lors de la rencontre de roches due aux mouvements des plaques tectoniques. Au laboratoire, les thèses de Phan Ngoc Hong et Céline Bourdillon ont eu en partie pour objectif de mettre en place un protocole pour synthétiser des opales artificielles. Ces opales peuvent alors servir à imposer à une surface d'or le motif d'un réseau 2D.

Nous allons présenter dans ce chapitre la technique de synthèse de billes de silice, constituant de base des opales. Puis nous présenterons les méthodes d'auto assemblage de ces billes entre elles pour former des opales. Certaines techniques permettent d'obtenir des échantillons avec plusieurs couches de billes (sédimentation, convection) alors que d'autres permettent le dépôt de monocouches de billes (méthodes de Langmuir, dépôt à la goutte). Les opales ou les monocouches obtenues sont ensuite recouvertes d'or, dans le cas des opales métallisées (partie 2), ou irradiées par un plasma pour la synthèse de piliers diélectriques (partie 4).

Nous caractériserons l'organisation des billes dans les opales métallisée ou les monocouches à l'aide d'image de microscopie. Ces images nous permettront également de calculer une transformée de Fourier spatiale de manière à comparer l'organisation des billes sur toute une zone de l'échantillon (partie 3).

### 2.1 Synthèse de billes de Silice

Les opales sont des arrangements périodiques 3D de billes de matériau diélectrique. Pour les opales artificielles de cette thèse, des billes de silice seront utilisées. Ces billes sont issues de l'agrégation de Tetraethylorthosilicate (TEOS) dans une solution d'éthanol [110]. Cette méthode a été développée pendant les travaux de thèse de Phan Ngoc Hong [18] [83] puis ensuite Céline Bourdillon [7].

Pour contrôler la dimension des billes, de l'ammoniac est utilisé comme catalyseur [35]. Plus la réaction est longue, plus les billes de silice auront un diamètre important. La croissance des billes étant donc fonction du temps, il est facile d'estimer le diamètre des billes à tout moment de la réaction. Une fois la taille souhaitée atteinte (entre 300nm et 600nm typiquement), il faut arrêter la réaction en diminuant la concentration relative d'ammoniaque. Pour se faire, on dilue l'ensemble du système dans un important volume d'éthanol.

Malgré la maîtrise du diamètre des billes en fonction de la durée de réaction, il persiste après dilution de l'ensemble un certain nombre de défauts (cf figure 2.2) :

- des agrégats trop volumineux
- des agrégats non sphériques
- des billes trop petites

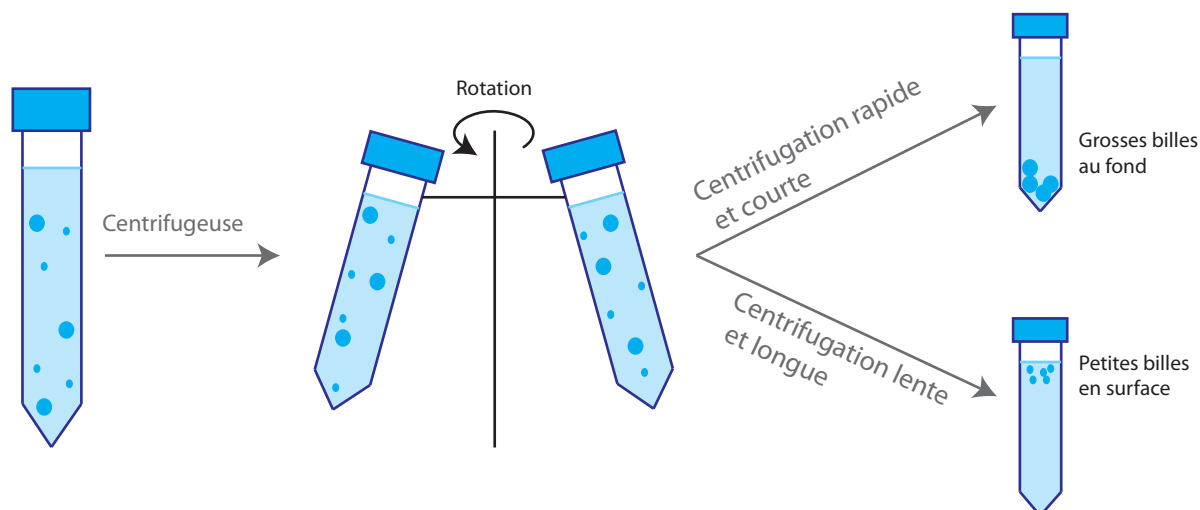


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de la méthode de tri par centrifugation.

Pour diminuer la dispersion en taille des billes, il faut les trier par centrifugation (cf figure 2.1). Une centrifugation rapide et courte permettra d'enlever les défauts plus gros que la taille typique souhaitée pour les billes. En effet, les plus gros éléments présents dans le tube sont plus soumis à la force centrifuge que les autres et vont rapidement se retrouver au fond du tube. Il suffit alors d'enlever la phase présente au fond du tube. En faisant une centrifugation lente et longue on va s'assurer que les plus gros éléments aient le temps d'être soumis à la force centrifuge et de se diffuser vers le bas du tube. Au contraire une centrifugation moins rapide et plus longue facilitera le retrait en surface des éléments plus petits. Il ne reste donc que les petits éléments en haut du tube et il est facile d'enlever cette phase avec une pipette.

La dispersion résiduelle en taille des billes entraîne un certain désordre dans l'organisation des opales. Cette inhomogénéité aura un impact sur le comportement optique de nos échantillons comme nous le verrons dans les chapitres 3 et 4.

Nous pouvons contrôler la taille des billes et la dispersion en taille grâce à des images de microscopie électronique à balayage (MEB) en salle blanche. Les échantillons sont contenus dans une chambre sous ultra vide et irradiés par une source d'électrons (filament en tungstène) associée à un champ électrique constant. Les électrons interagissent différemment avec les atomes de la surface : certains rentrent en collision avec les noyaux des atomes, d'autres avec leur nuage électronique. Nous observons ici les électrons secondaires, c'est-à-dire ceux qui proviennent d'une collision avec les électrons du nuage électronique des atomes de la surface (cf figure 2.2).

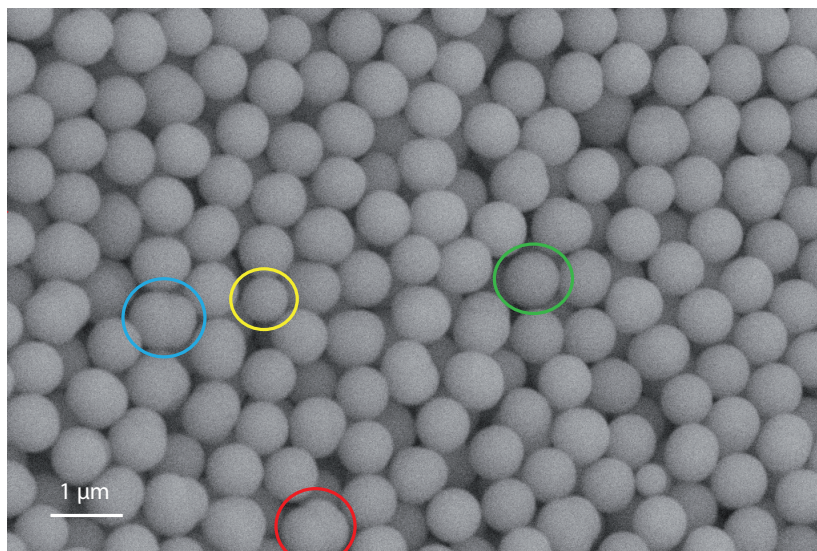


FIGURE 2.2 – Image de microscopie électronique d'un dépôt de billes de Silice avant l'étape de tri. En plus des billes de taille souhaitée (500nm de diamètre ici), cerclée en vert, il reste : des billes trop petites (en jaune), des billes trop grosses (en rouge) et des éléments non sphériques (en bleu).

*Après ces étapes, nous disposons donc d'une solution de billes de silice dans un solvant d'éthanol, de concentration connue et dont la dispersion en taille des billes est inférieure à 5%. Il faut ensuite passer à l'agencement de ces billes entre elles.*

## 2.2 Méthodes de synthèse de couches auto-assemblées

Les opales sont des cristaux constitués d'empilement de couches de billes selon une structure cubique face centrée (CFC) [2] [96]. La couche en surface des opales correspond au plan (111) de la structure CFC, c'est-à-dire un réseau 2D hexagonal. Il existe plusieurs méthodes pour obtenir un tel agencement de billes en surface que nous allons détailler succinctement. Toutes ces méthodes reposent sur le fait qu'à cette échelle, les forces de Van Der Waals sont prédominantes en comparaison de la gravité.

### 2.2.1 Sédimentation

La sédimentation est une technique très longue qui consiste à laisser les billes de silice, contenues dans une solution de concentration connue, se déposer au fond du contenant dans lequel elles sont (cf figure 2.3). Le processus peut prendre jusqu'à plusieurs mois parce que la gravité est faible sur des billes de cette dimension. Il est alors indispensable que le contenant soit assez hermétique pour ne pas laisser le solvant trop s'évaporer avant que les billes ne se déposent et s'organisent.

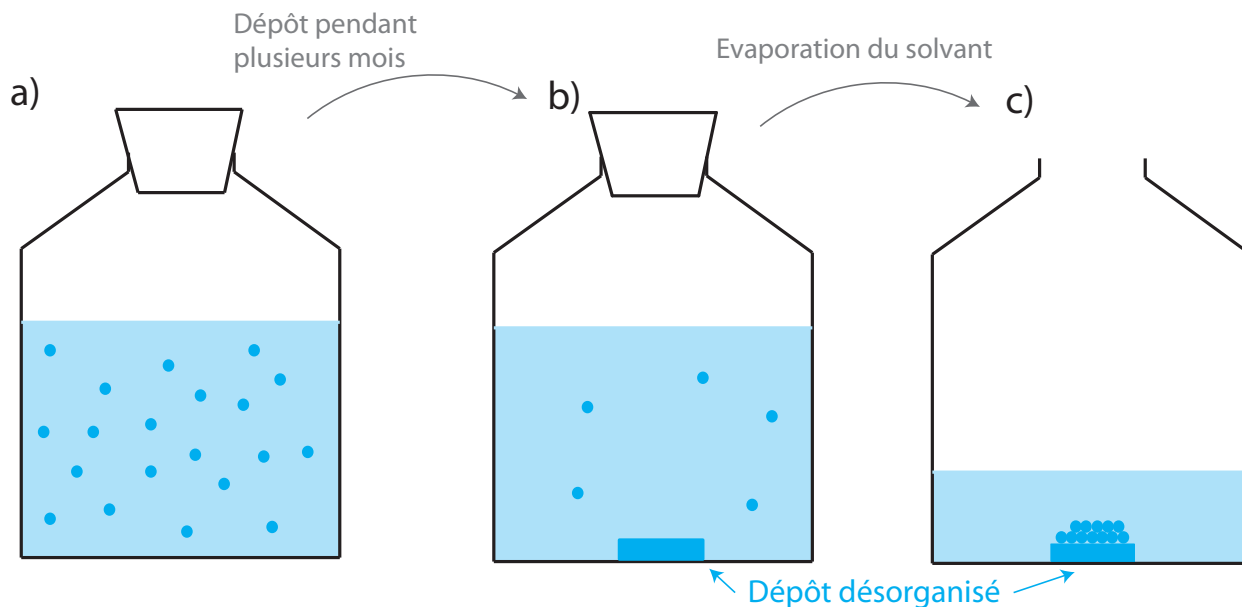


FIGURE 2.3 – Schéma de principe de la méthode de synthèse de couches de silice par sédimentation des billes pendant plusieurs mois. a) Les billes sont en suspension dans le solvant dans un contenant hermétique pour éviter l'évaporation du solvant. b) Les billes se déposent sans organisation particulière. c) Les couches en surface présentent une organisation CFC, le solvant peut s'évaporer.

Les billes les plus grosses se déposent les premières au fond du contenant. De nombreuses couches se forment de manière totalement aléatoire sans réelle organisation. Puis les billes de bonnes tailles se déposent ensuite selon l'organisation cubique face centrée. La partie cristallisée se situe donc en surface du dépôt. Puis après cette période de dépôt, on laisse le solvant s'évaporer de manière à récupérer l'échantillon cristallisé.

*Cette méthode présente deux inconvénients majeurs : la durée nécessaire (plusieurs mois) et la dimension de l'échantillon obtenu (très épais et peu pratique pour des manipulations sous ultra-vide). Nous n'utiliserons aucun échantillon obtenu par cette méthode.*

### 2.2.2 Convection

La méthode de convection est beaucoup plus rapide et c'est l'une des deux méthodes privilégiées au sein de l'équipe pour synthétiser des opales.

L'idée est de venir remplir un bécher d'une solution de billes de silice de concentration connue dans lequel se situe un substrat avec un certain angle, généralement  $10^\circ$  (cf figure 2.4). Lorsque le solvant s'évapore, les billes vont venir se déposer au niveau du ménisque en contact avec le substrat selon une organisation cubique face centrée (CFC). Pour s'assurer que les billes viennent bien jusqu'au ménisque, la solution est légèrement chauffée de manière à créer un mouvement de convection des billes au sein de la solution et accélérer l'évaporation du solvant pour ne pas laisser le temps aux billes de se déposer au fond. Les opales obtenues par cette méthode sont constituées de plusieurs dizaines de couches de billes donnant une épaisseur entre  $10\mu\text{m}$  et  $100\mu\text{m}$  typiquement.



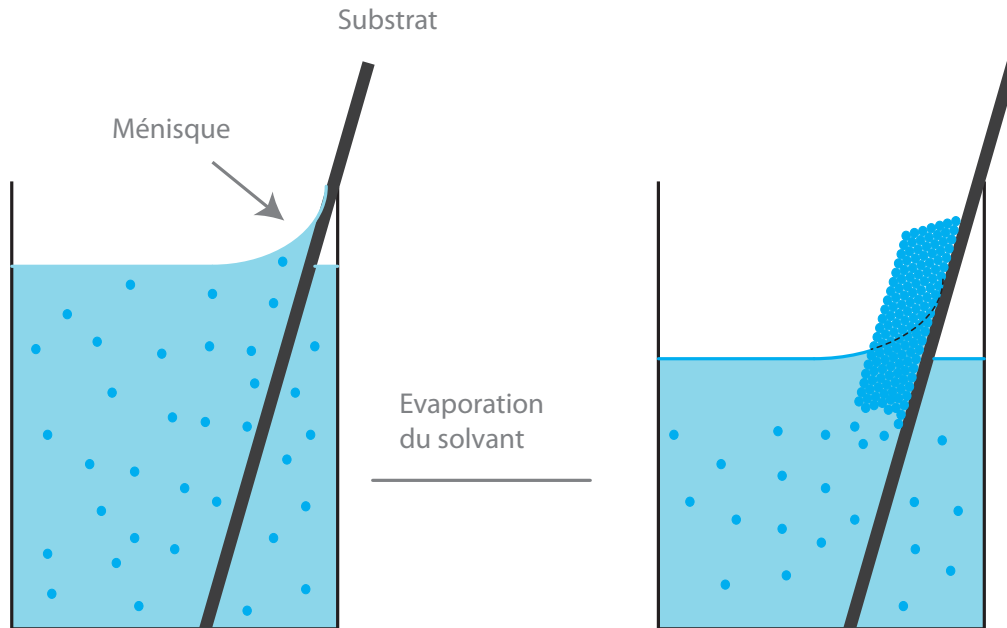


FIGURE 2.4 – Schémas de principe de la méthode de synthèse d'une opale par la méthode d'auto-assemblage de convection. Lorsque le solvant s'évapore, les billes de Silice en solution viennent se déposer sur le substrat selon une organisation CFC.

Cette méthode ne fonctionne pas pour toutes les tailles de billes. Dès que les interactions de type gravitation deviennent plus importantes que les forces de Van Der Waals, les billes se déposent très rapidement au fond et ne viennent pas alimenter le ménisque. L'organisation souhaitée n'est pas atteinte. Les conditions de séchage sont également très importantes (humidité et température) pour garder l'organisation des billes. Un séchage trop rapide (température élevée ou environnement très sec) va partitionner l'échantillon en domaines séparés par des craquelures.

*Seule la méthode de synthèse de couches de billes de silice par convection est utilisée au sein de l'équipe pour avoir des opales multicouches. Cette technique ne s'applique pas pour des billes dont le diamètre dépasse les 600nm. Ces billes seront utilisées pour faire des monocouches dans la suite par d'autres méthodes de dépôt.*

### 2.2.3 Dépôt d'une couche d'Or

Une fois les opales multicouches obtenues, une couche d'or est déposée par l'une ou l'autre des deux méthodes en salle blanche sous vide : la pulvérisation plasma ou l'évaporation thermique.

La différence entre ses deux techniques tient dans la manière d'obtenir l'or sous forme gazeuse et non solide comme au départ.

Dans l'évaporation thermique, on apporte de l'énergie sous forme de chaleur à une cible d'or solide contenue dans un creuset en tungstène. La température d'ébullition de l'or étant de 2 700°C et celle du tungstène de plus de 5 000°C, l'or va s'évaporer et les atomes d'or se retrouveront sur l'échantillon fixé au-dessus du creuset (cf figure 2.5).

La pulvérisation plasma consiste à irradier une cible d'or solide par un plasma d'oxygène. Les ions de ce plasma vont arracher les atomes d'or de la cible qui vont là aussi se déposer sur l'échantillon fixé au-dessus de la cible.

Dans les deux techniques, l'épaisseur d'or déposé dépend de la durée du processus utilisé (pulvérisation plasma ou évaporation thermique). En général, la méthode de dépôt par évaporation donne une couche d'or moins rugueuse que la pulvérisation plasma.

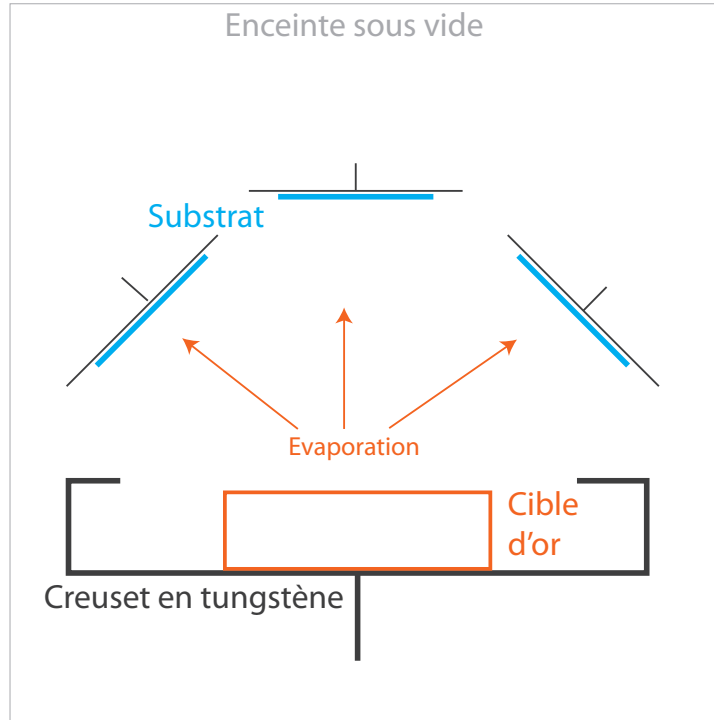


FIGURE 2.5 – Schéma de principe d'une méthode de dépôt d'une couche d'or sur un substrat par la méthode d'évaporation thermique. Le creuset en tungstène est chauffé jusqu'à évaporation de la cible d'or qu'il contient. L'or s'évapore et se dépose sur les substrats.

Pour que les modes de plasmons propagatifs ne se retrouvent pas entre l'or et la couche supérieure de l'opale mais uniquement sur l'interface entre l'air ambiant et la couche d'or, nous déposons environ  $250\text{nm}$  d'or. La chambre contenant l'opale dans laquelle sera déposé l'or peut contenir plusieurs échantillons en même temps. Nous y mettons toujours un substrat de verre qui servira de tampon de manière à mesurer l'épaisseur d'or mesurée. Nous déposons une épaisseur d'or suffisamment grande (supérieure à l'épaisseur de peau des plasmons propagatifs sur l'or  $\delta_m$  environ égal à  $30\text{nm}$  pour  $600\text{nm}$ ). La couche est dite optiquement épaisse.

Nous observons au microscope électronique les échantillons après le dépôt d'or. Ici nous allons nous concentrer sur deux échantillons obtenus par la méthode de convection avec des billes de  $450\text{nm}$  de diamètre mais dans des conditions de séchage différentes sur lesquelles ont été déposés  $250\text{nm}$  d'or. Le premier échantillon d'opale a séché sous atmosphère sèche et chaude alors que pour le deuxième les conditions atmosphériques étaient moins sèches et moins chaudes (cf figure 2.6).

Sur les deux échantillons, le motif hexagonal correspondant au plan (111) de l'organisation cubique face centrée des billes est conservé. L'échantillon ayant eu le séchage le plus rapide présente des domaines partimentés de  $5 - 6\mu\text{m}$  de côté environ. Le deuxième, qui a eu un séchage plus long, ne présente pas ce motif de craquelures. Dans les deux cas, le dépôt d'or n'a pas altéré l'organisation des billes et leur arrangement selon le motif hexagonal en surface. Une caractérisation plus précise des échantillons sera réalisée dans la suite de ce chapitre.

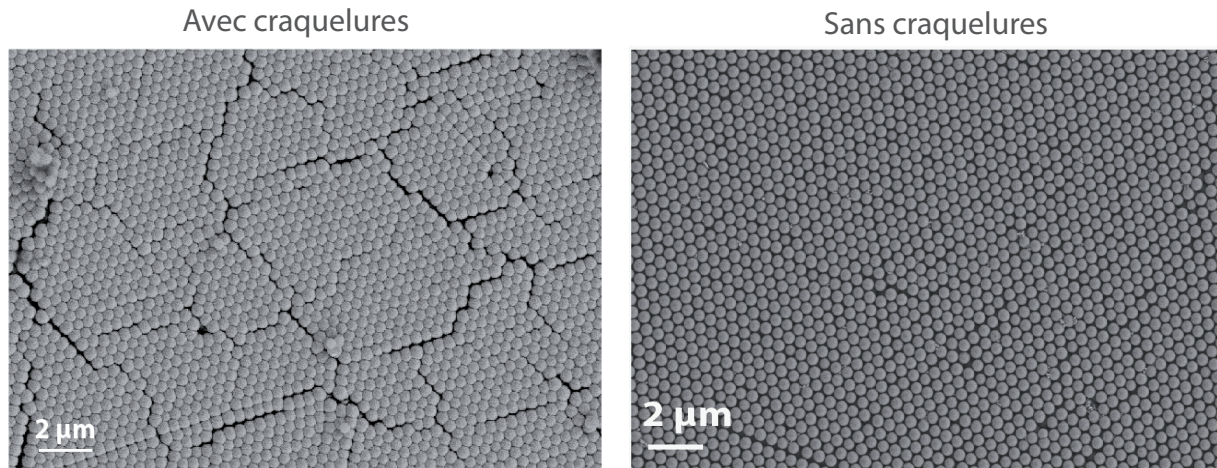


FIGURE 2.6 – Images de microscopie électronique d’opales métallisées avec de l’or dans le cas d’un séchage rapide (à gauche) et d’un séchage plus lent (à droite). Les billes utilisées ont un diamètre de 450nm et 250nm d’or ont été déposés.

*Ces deux échantillons là seront notre base d’étude pour les chapitres 3 et 4. Nous verrons que la présence de craquelures a d’importants effets sur les modes plasmoniques qui seront mis en évidence.*

## 2.3 Méthodes de synthèse de monocouches de billes

Pour les plus grosses billes, nous ne pouvons pas utiliser la méthode par convection puisque les forces de gravité sont trop importantes dans ce cas. Au lieu de chercher à synthétiser un échantillon avec de nombreuses couches de billes de silice, dont uniquement celle en surface servira à imposer un réseau à une surface métallique, nous pouvons nous concentrer uniquement sur l’obtention d’une monocouche bien organisée. Deux techniques sont utilisées : les méthodes de Langmuir et le dépôt à la goutte.

### 2.3.1 Méthodes de Langmuir

Ces méthodes permettent l’obtention d’une monocouche de billes. Pour obtenir une opale il est alors possible de déposer chaque couche les unes après les autres. C’est le principe de la méthode de Langmuir-Blodgett. Cette technique est particulièrement intéressante pour introduire un mode de défaut au sein d’une opale, c’est-à-dire une couche de billes plus grosses que les autres.

Dans cette thèse, nous étudierons non pas la méthode de Langmuir-Blodgett [12] [15] [113] [28] mais la méthode de Langmuir-Schaeffer qui consiste à déposer une monocouche sur l’échantillon. Pour cette méthode les billes doivent être fonctionnalisées pour devenir hydrophobes, ces billes flotteront à la surface d’un volume d’eau. Il est alors possible de les comprimer en surface de ce volume d’eau grâce à deux pistons. En contrôlant la pression sur la surface par ces pistons (directement liée à la tension de surface), on peut obtenir une couche compacte de billes ayant la même organisation correspondant au plan (111) d’une structure cubique face centrée. Si la pression est trop faible, la couche ne sera pas compacte et si elle est trop grande, les billes se recouvriront les unes aux autres. Il suffit ensuite d’abaisser le niveau de l’eau de manière à déposer les billes sur un substrat au fond du volume d’eau, méthode appelée Langmuir-Schaefer inversée(cf figure 2.7 droite), ou alors de venir coller un substrat par le haut des billes, méthode

appelée Langmuir-Schaefer (cf figure 2.7 gauche).

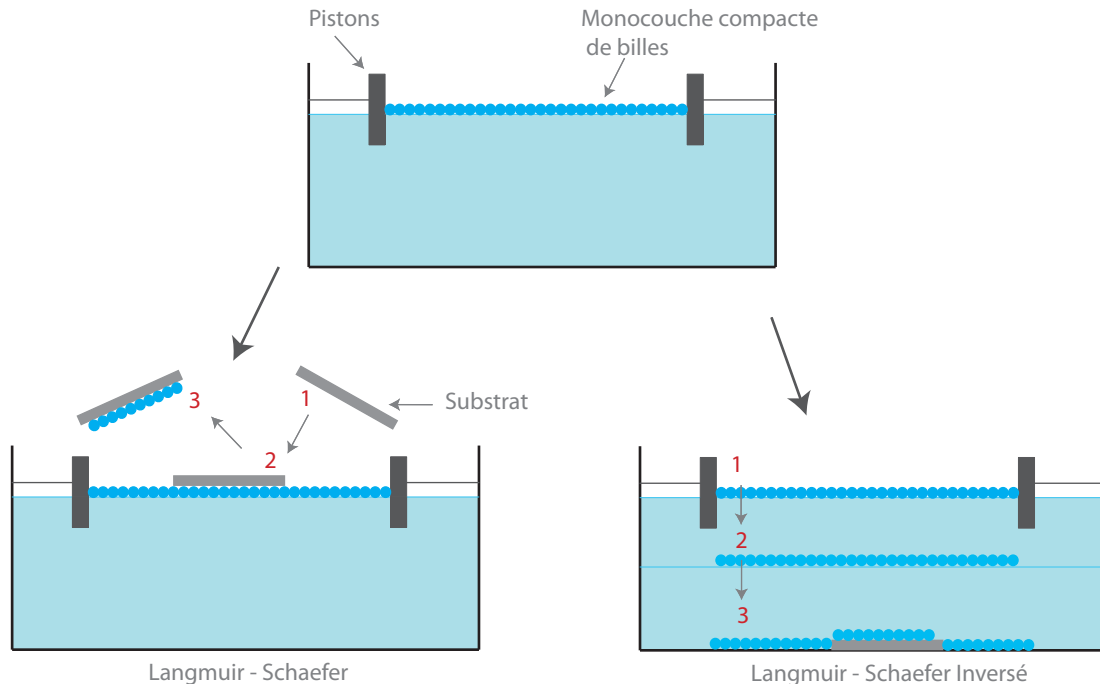


FIGURE 2.7 – Schéma de principe des méthodes de Langmuir Schaeffer visant à amener un substrat sur une couche compacte de billes flottantes soit par la haut pour la méthode de Langmuir-Schaefer (à gauche) soit en le plongeant totalement pour la méthode de Langmuir-Schaeffer inversé (à droite).

*Les méthodes de Langmuir sont très efficaces mais nécessitent une fonctionnalisation des billes en amont et sont complexes à mettre en place.*

### 2.3.2 Dépôt à la goutte

Le principe ici est très simple : venir déposer une goutte de solution de billes sur un substrat de verre. Cette méthode, sans autre contrôle, est utilisée pour observer la dispersion en taille des billes de silice après synthèse comme nous l'avons présenté un peu plus haut.

A défaut d'utiliser la méthode de convection pour des grosses billes (diamètre plus grand que 600nm) pour lesquelles les forces de gravité les amènent à se déposer au fond du becher avant de pouvoir se déposer sur le substrat, nous utiliserons le dépôt par goutte. Nous utiliserons des billes de polystyrène d'un diamètre de  $5\mu\text{m}$  et  $1.1\mu\text{m}$ . Ces billes sont en solution dans de l'éthanol. Pour avoir une bonne organisation en surface, il faut reproduire la monocouche compacte de billes utilisées pour les méthodes de Langmuir. Pour cela il faut jouer sur l'étalement de la goutte déposée sur le substrat et sur la quantité de billes contenues dans cette goutte en modifiant la concentration de la solution et le volume de la goutte. En effet si la goutte ne s'étale pas et que les billes sont trop nombreuses en solution dans le volume de cette goutte, la probabilité d'avoir des billes se superposant les unes sur les autres est forte. Au contraire, une goutte très étalée contenant en solution très peu de billes donnera une couche très éparses de billes jusqu'à perdre totalement le réseau 2D recherché. L'organisation, bien que moins bonne que pour les méthodes de Langmuir, donne des résultats suffisant pour notre étude.

Deux techniques sont utilisées pour rendre le substrat hydrophile et donc augmenter le

## 2.3 Méthodes de synthèse de monocouches de billes

mouillage de la goutte, c'est à dire sa dispersion sur le substrat :

- le plasma cleaner : le substrat est irradié par un plasma d'ozone éliminant toutes les poussières sur le substrat.
- la solution piranha : réaction acido-basique exothermique détruisant tout ce qui est organique sur le substrat.

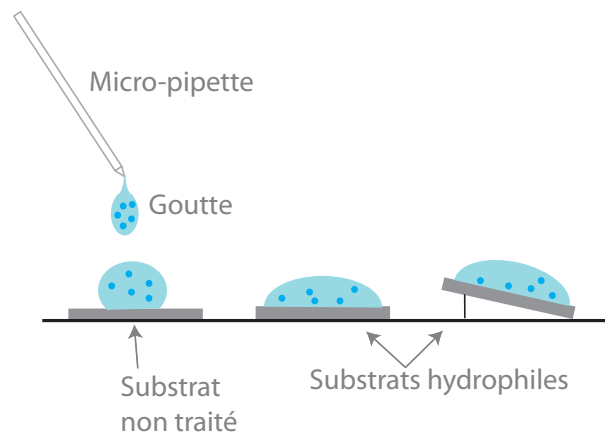


FIGURE 2.8 – Schéma de principe de la méthode de dépôt à la goutte de billes en monocouche dans le cas d'un substrat quelconque, d'un substrat rendu hydrophile et dans le cas d'un substrat rendu hydrophile avec un certain angle.

Il est possible de jouer sur d'autres paramètres pour optimiser l'organisation de tels échantillons (cf figure 2.8) comme : les conditions d'évaporation du solvant (il faut laisser le temps aux billes de se déposer correctement) ou encore l'orientation du substrat (un petit angle par rapport à l'horizontal permettra de coupler les effets de convection aux effets de dépôt à la goutte).

Une fois une monocouche obtenue, une couche d'or est déposée par les mêmes méthodes que précédemment dans le cas d'opales obtenues par la méthode de convection. Les images de microscopie électronique ensuite nous permettent d'observer l'organisation des billes (cf figure 2.9).

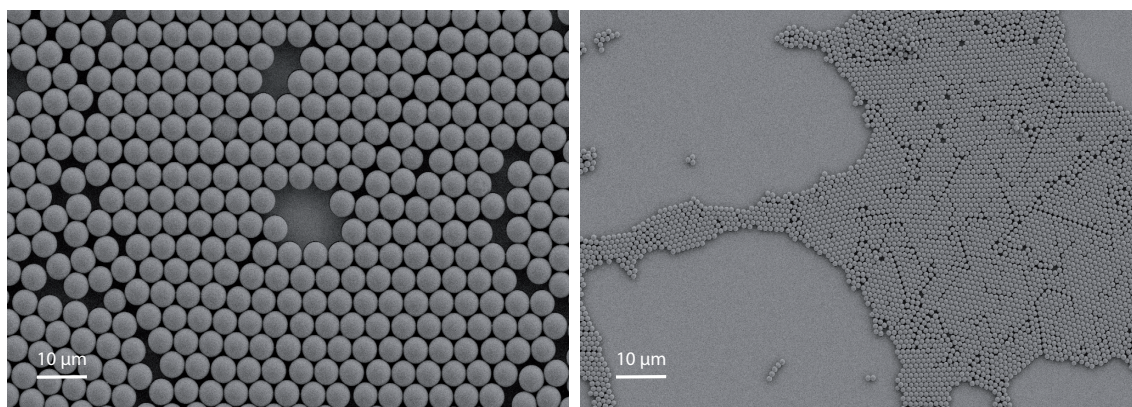


FIGURE 2.9 – Images de microscopie électronique de monocouches métallisées avec de l'or dans le cas de billes de polystyrène d'un diamètre de 5 µm (à gauche) et d'un diamètre de 1.1 µm (à droite).

Nous pouvons observer sur les images de microscopie électronique que l'organisation des billes est similaire à celle obtenue par d'autres méthodes plus complexes (Langmuir, convection ...). La monocouche de billes de  $5\mu\text{m}$  de diamètre présente des défauts organisationnels (bille manquante, mauvais alignement). Celle de billes de  $1.1\mu\text{m}$  n'est pas très dense, les billes ne sont pas équitablement réparties sur toute la surface. La quantité de billes déposée était peut-être trop faible. Cependant nous pouvons voir des domaines de plusieurs microns ce qui est suffisant pour notre étude.

*Ces monocouches de billes métallisées peuvent être observées au microscope optique puisque les billes la constituant sont suffisamment grosses pour être observées optiquement. Dans le chapitre 5, l'objectif sera de coupler des nanoémetteurs à ces structures plasmoniques opaliques.*

## 2.4 Caractérisation des échantillons d'opales métallisées

Les échantillons, après synthèse, sont caractérisés grâce à des images de microscopie. Ces images vont nous permettre de connaître l'organisation des billes mais aussi la rugosité de la couche d'or déposée au-dessus d'elles.

### 2.4.1 Caractéristique du réseau 2D de surface

Les images de microscopie électronique nous permettent d'observer le réseau 2D de la surface d'or qui est l'image directe de l'arrangement des billes sur le substrat en dessous. Nous pouvons tout d'abord identifier des défauts de structure isolés (cf figure 2.10) dus à :

- des billes qui se sont arrachées du substrat
- des billes mal assemblées les unes par rapport aux autres
- des poussières

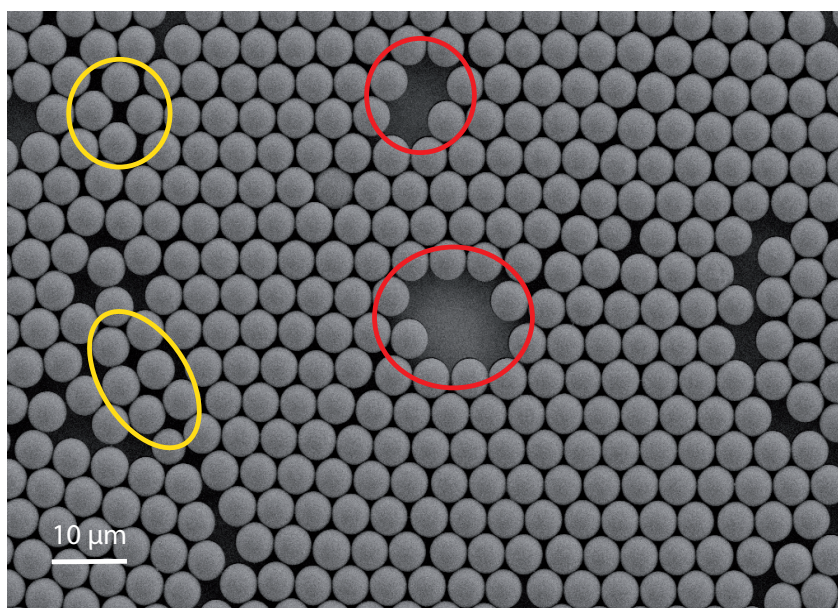


FIGURE 2.10 – Image de microscopie électronique d'une monocouche de billes de polystyrène d'un diamètre de  $5\mu\text{m}$  recouverte de  $170\text{nm}$  d'or. Des défauts de structure sont présents détériorant la qualité du réseau 2D : certaines billes se sont enlevées du substrat (cercles rouges) et d'autres se sont mal agencées les unes par rapport aux autres (cercles jaunes).

## 2.4 Caractérisation des échantillons d'opales métallisées

---

Ensuite nous pouvons nous demander si le réseau est le même sur de larges domaines où s'il est restreint sur de petits domaines. La question est particulièrement importante dans le cas d'opales obtenues par la méthode de convection avec un séchage rapide. Ces opales présentent en effet des domaines de billes séparés par des craquelures (cf figure 2.6). L'orientation relative de chacun des domaines est-elle la même ?

La transformée de Fourier (TF) 2D permet de passer du réseau dans l'espace réel au réseau réciproque dans l'espace des vecteurs d'onde  $k$ . En appliquant ce calcul aux images de microscopie électronique, nous pouvons donc retrouver le réseau réciproque de nos structures. Pour un réseau hexagonal 2D, nous avons vu dans le chapitre précédent que le réseau réciproque était également hexagonal. Nous avons identifié les vecteurs  $G$  et la première zone de Brillouin comme maille élémentaire du réseau réciproque. Si le réseau est orienté de la même façon pour chaque domaine, la TF donnera un réseau hexagonal. Sinon nous aurons un motif en cercle correspondant à une multitude de réseaux hexagonaux avec des orientations différentes. Sur la figure 2.11, nous représentons des images de microscope électronique des nos échantillons et le résultat du calcul de la TF sur toute l'image.

Trois situations se distinguent. Premièrement dans le cas d'une opale obtenue par la méthode de convection avec un séchage long, c'est-à-dire sans craquelures, toute la surface est monocristalline. Les billes sont organisées selon un réseau unique sur l'ensemble de la surface car la TF 2D nous donne le réseau réciproque avec les noeuds définis dans le chapitre précédent. Deuxièmement dans le cas d'une opale obtenue par convection avec séchage rapide, donc avec craquelures, la TF est un peu moins claire. Les noeuds du réseau réciproque sont facilement identifiables mais il y a d'autres composantes qui brouillent un peu le signal. Nous dirons tout de même que l'échantillon est "quasi-monocristallin". Dernièrement dans le cas d'une monocouche de billes obtenue par dépôt à la goutte, les valeurs de  $k$  sont continues et nous avons une infinité de réseaux réciproques sur l'ensemble de la surface. L'organisation des billes à la surface se présente sous forme d'une multitude de réseaux hexagonaux ayant chacun une orientation différente. Nous retrouvons là le fait que les monocouches obtenues à la goutte ont une organisation en domaines assez petits. Hugo Frederich avait montré pendant son doctorat que les opales obtenues par sédimentation présentaient aussi une organisation isotrope.

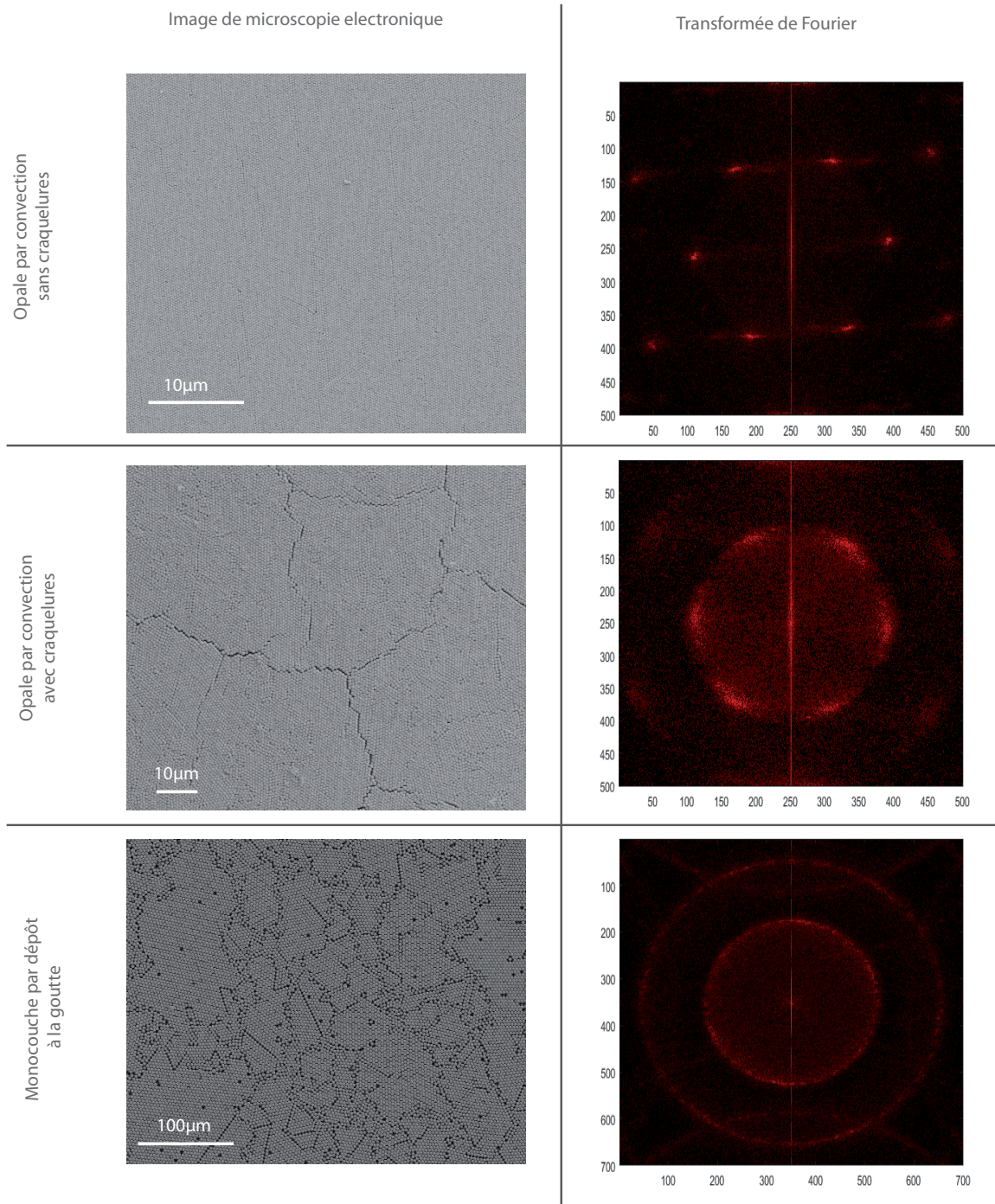


FIGURE 2.11 – Images de microscopie électronique (à gauche) pour 3 échantillons (opale par convection sans craquelures, opale par convection avec craquelures, monocouche de billes par dépôt à la goutte) et représentation de la transformée de Fourier 2D correspondante calculée à partir de toute l'image (à droite).



## 2.4 Caractérisation des échantillons d'opales métallisées

*Les images de microscopie électronique permettent donc facilement d'avoir une image de l'organisation des billes et des défauts structurels résiduels sur la surface. Il reste à caractériser le dépôt d'or en lui-même.*

### 2.4.2 Microscope à Force Atomique - AFM

Cette technique de microscopie repose sur l'oscillation d'une pointe métallique à proximité d'un échantillon. En fonction de la distance entre la pointe et la surface et du matériau de la surface, l'amplitude des oscillations de cette pointe sera plus ou moins grande et c'est ce changement d'amplitude qui amène à la topographie de l'échantillon. L'amplitude d'oscillation de la pointe de l'AFM est limitée. Si la corrugation de l'échantillon, qui correspond à la distance entre le plus haut point de la couche d'or et le plus bas, dépasse cette valeur, l'AFM ne peut pas donner sa topographie. De plus, il est nécessaire que la forme de la pointe puisse aller jusqu'au fond de l'interstice entre les billes. La figure 2.12 donne une image AFM d'un échantillon d'opale métallisée obtenue par la méthode de convection avec des billes de 450nm de diamètre.

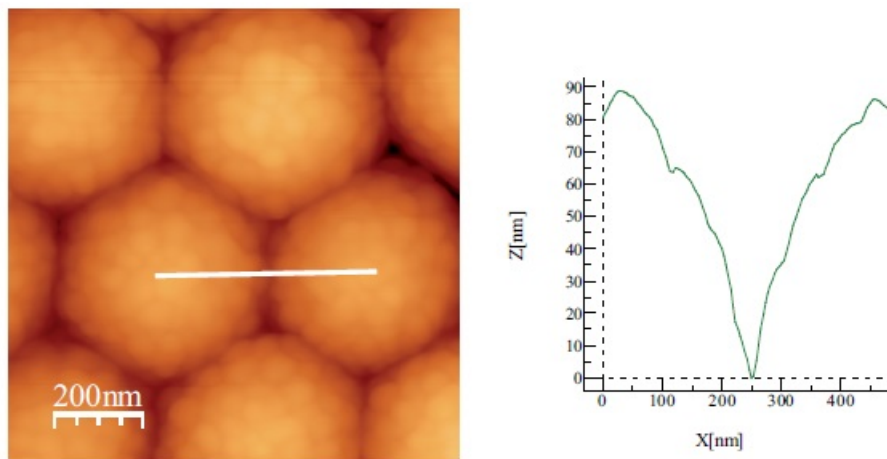


FIGURE 2.12 – a) Images AFM d'une opale métallisée pour un champ de vue de  $10\mu\text{m}.10\mu\text{m}$ . b) Tracé du profil d'une opale métallisée et méthode de mesure de la corrugation  $h$ , définie comme la distance entre le sommet des billes recouvertes d'or et le point le plus profond dans l'interstice entre les billes Ici nous avons :  $h = 83\text{nm}$ . [5]

La valeur de la corrugation mesurée ici est égale à  $83\text{nm}$ . Cette valeur sera importante pour comprendre le comportement des plasmons propagatifs dans le chapitre 4. Si la même épaisseur d'or est déposée sur un échantillon obtenu avec des billes de  $1.1\mu\text{m}$  de diamètre, deux fois plus grande qu'auparavant, la corrugation sera bien plus grande. L'AFM ne permettant pas de mesurer des variations trop importantes de focus, nous ne pourrions pas mesurer la valeur exacte de corrugation pour des échantillons synthétisés avec des billes d'un diamètre supérieur à  $1\mu\text{m}$ .

*Dans cette partie, nous avons montré comment nous pouvons utiliser une surface d'opale ou de monocouche pour réaliser des réseaux surfaciques plasmoniques. Dans la partie suivante, nous discuterons l'utilisation de monocouches pour la réalisation de piliers diélectriques.*

## 2.5 Synthèse et caractérisation d'échantillons de piliers diélectriques

### 2.5.1 Gravure par plasma

L'échantillon est au départ un monocouche de billes de silice d'un diamètre de  $450\text{nm}$  sur un substrat de silicium. Cette monocouche est obtenue par la méthode de Langmuir-Schaeffer présentée plus haut. Ces échantillons ont été synthétisés par Tarik Bourouina et Frederik Marty de l'équipe de l'ESIEE [48]. Le principe est d'exploiter les propriétés de résistance différence à un plasma, de la silice et du silicium. Il s'avère que la silice est plus résistante que le silicium à une gravure par plasma. Si on irradie la monocouche sur le silicium, le silicium entre les billes sera gravé préférentiellement. On obtient ainsi une structure de piliers situés en dessous des billes (cf figure 2.13). Le diamètre de ces piliers devrait être légèrement plus fin que celui des billes et leur hauteur dépendra de la durée d'exposition au plasma.

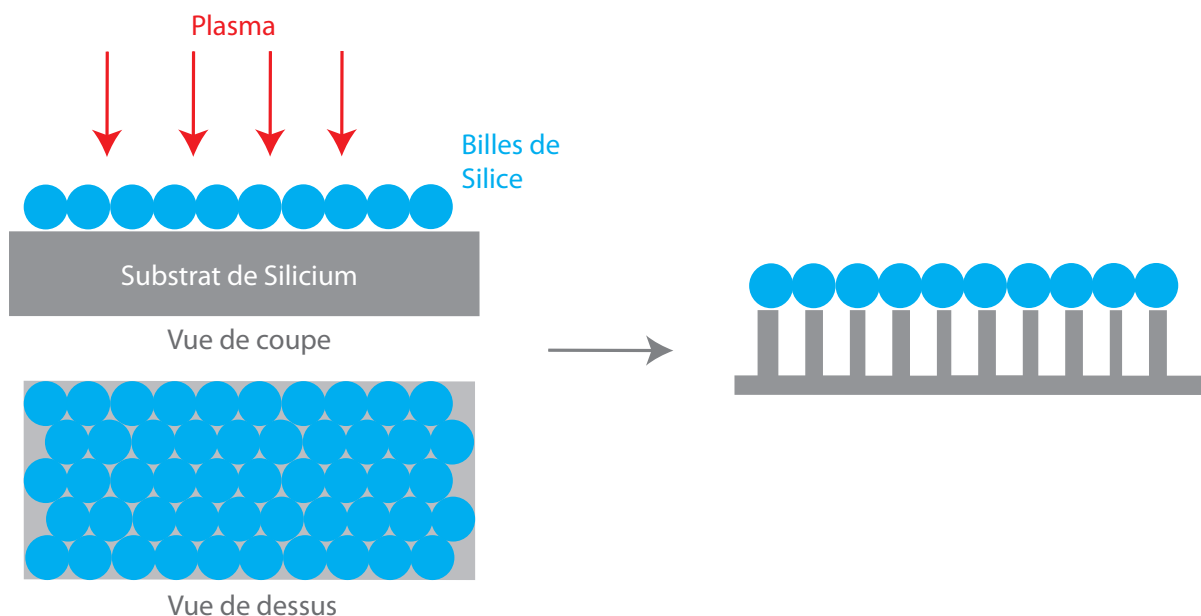


FIGURE 2.13 – Principe de synthèse d'un réseau hexagonal de micro piliers diélectriques par irradiation plasma d'une monocouche de billes de silice déposées sur un substrat de silicium.

Nous pouvons ainsi obtenir un réseau hexagonal de piliers de silicium. Les billes de silice peuvent ensuite être enlevées si besoin par un bain d'acétone et un bain d'ultrasons. Ces piliers peuvent être observés en microscopie électronique pour être caractérisés.

### 2.5.2 Observation en microscopie optique

La technique utilisée est la même que précédemment. Trois échantillons différents vont être observés et la variable entre ces trois échantillons est la présence ou non d'une couche d'un autre matériau sur le substrat de silicium, avant le dépôt de la monocouche. Les trois échantillons ont les caractéristiques suivantes :

- Echantillon 1 : aucune couche déposée entre le substrat de silicium et la monocouche de billes.
- Echantillon 2 : une couche de  $100\text{nm}$  de silice a été déposée entre le substrat de silicium et la monocouche de billes.

## 2.5 Synthèse et caractérisation d'échantillons de piliers diélectriques

- Echantillon 3 : une couche de 100nm d'aluminium a été déposée entre le substrat de silicium et la monocouche de billes.

Les échantillons peuvent être observés sur le dessus, pour retrouver le réseau hexagonal motif de la monocouche de billes, ou sur le côté, pour voir les piliers (cf figure 2.14) en inclinant le porte échantillons de la chambre sous vide du dispositif de microscopie électronique.

En fonction de la couche mince déposée sur le substrat de silicium, les piliers ont différentes caractéristiques (diamètre et hauteur). Sur les images de la figure 2.15, nous pouvons voir que les piliers synthétisés sur le substrat de silicium recouvert d'aluminium sont plus fins et plus grands que ceux obtenus sur le substrat de silicium recouvert de silice. Cette observation est cohérente avec le principe même de la synthèse : la silice résiste mieux à la gravure par plasma que le silicium. Et l'aluminium étant un métal conducteur favorise la gravure par plasma.

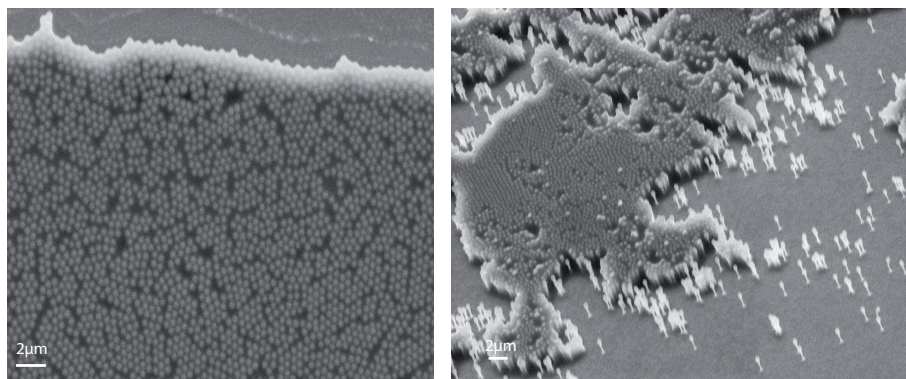


FIGURE 2.14 – Images de microscopie électronique du dessus (à gauche) et de biais (à droite) d'un échantillon de micro-piliers diélectriques obtenu par gravure d'un substrat de silicium (sans couche mince dessus) à travers une monocouche de billes de silice d'un diamètre de 450nm.

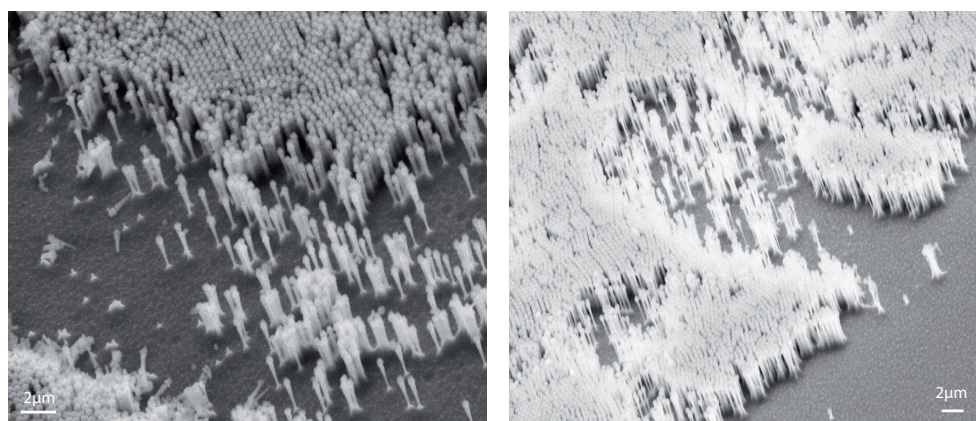


FIGURE 2.15 – Images de microscopie électronique d'échantillons de micro-piliers diélectriques obtenu par gravure d'un substrat de silicium recouvert avec 100nm de silice (à gauche) et avec 100nm d'aluminium (à droite) à travers une monocouche de billes de silice d'un diamètre de 450nm.

Les mesures des dimensions des piliers en fonction de la couche mince déposée sont résumés dans le tableau suivant :

Caractéristique des piliers	Couche mince		
	Aucune	100nm de silice	100nm d'aluminium
Hauteur (nm)	1340	1410	1980
Diamètre (nm)	250	200	100

*Ces piliers constituent donc une autre nanostructure qui peut améliorer l'émission de nanoémetteurs. Nous présenterons des premières études les concernant dans le dernier chapitre.*

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu comment les échantillons étudiés dans ce manuscrit sont synthétisés. Tous les échantillons sont basés sur un assemblage de billes sur une ou plusieurs couches. L'attention a été mise sur le contrôle de la taille des billes utilisées et sur l'organisation des billes entre elles quelque soit l'échantillon.

Dans le cas d'opales métallisées, c'est la méthode de dépôt par convection qui sera utilisé pour l'opale puis un dépôt d'or par évaporation thermique. Ces échantillons seront étudiés en détail dans les chapitres 3 et 4.

Pour le contrôle de la position des nanoémetteurs sur des systèmes plasmoniques opaliques, de grosses billes de polystyrène ont été utilisées. Avec ces billes, la méthode de convection ne fonctionne pas et nous avons utilisé un dépôt à la goutte. Ce positionnement déterministe des nanoémetteurs sera présenté dans le chapitre 5.

Enfin les monocouches n'ont pas servi uniquement à imposer un motif à une couche d'or déposée sur le dessus. Elles ont également joué le rôle d'un masque pour le substrat. C'est de cette manière qu'ont été synthétisés les échantillons de micropiliers présentés et qui seront étudiés dans le chapitre 6.

## Chapitre 3

# Observation en champ lointain de modes plasmoniques - Mesures de réflectivité spéculaire

### Introduction

Les modes plasmoniques, qui traduisent des oscillations d'électrons dans un matériau conducteur, sont observables de deux manières différentes : en champ proche et en champ lointain [90] [59]. En champ lointain, nous allons nous concentrer au couplage d'une onde optique propagative aux plasmons. Sa signature produira l'excitation d'un plasmon. En champ proche nous allons étudier la densité électronique de surface avec un microscope électronique. Dans ce chapitre c'est la composante champ lointain qui sera mise en avant alors que le chapitre 4 se concentrera sur la composante en champ proche.

Nous commencerons, dans les parties 2 et 3, par nous concentrer sur l'étude des échantillons monocristallins obtenus par la méthode de convection présentée au chapitre 2 [74] [44]. Cette étude se fera à l'aide d'un dispositif goniométrique présenté dans la première partie. L'attention sera portée sur l'importance de la corrugation de l'échantillon, de l'angle d'incidence de l'onde plane excitatrice et de sa direction de propagation. L'analyse des spectres de réflectivité obtenus par le dispositif goniométrique s'appuiera sur la relation d'accord de phase présentée dans le chapitre 1. Puis la même étude sera reproduite sur les échantillons isotropes. Ces études de réflectivité s'appuie également sur les travaux de thèse de Hugo Frederich.

Dans la 4ème et dernière partie, nous présenterons des simulations numériques des opales métallisées qui ont pour objectif d'anticiper la longueur d'onde des plasmons d'un système donné. Le cadre de cette simulation, les conditions de calcul et les conditions limites du domaine simulé seront présentés avant d'en étudier les résultats.

### 3.1 Principe de mesure de la réflectivité spéculaire

Les mesures de réflectivité spéculaire se font grâce à un dispositif goniométrique (cf figure 3.1). Deux bras motorisés permettent la rotation de deux fibres optiques permettant pour l'une d'elles l'illumination de l'échantillon et pour l'autre la collection du faisceau réfléchi.

Le faisceau incident à un angle  $\theta$  par rapport à la normale est issu d'un laser blanc fournissant un supercontinuum de longueurs d'onde comprises entre  $400nm$  et  $1200nm$  [82]. Celui-ci est filtré spatialement par une fibre monomode (diamètre de coeur de  $3.5\mu m$  et une ouverture numérique de 0.13) dans laquelle il est injecté. A la sortie de cette fibre se trouve une lentille de  $2mm$  de distance focale placée pour collimater le faisceau de telle sorte que le spot lumineux sur l'échantillon fasse un diamètre de  $1mm$  environ. Un spectrophotomètre permet ensuite de mesurer le spectre du faisceau spéculaire réfléchi par l'échantillon éclairé sous une incidence  $\theta$  par rapport à la normale à l'échantillon. Nous parlons de réflectivité spéculaire lorsque l'angle de mesure du faisceau réfléchi est le même que l'angle incident du laser. L'angle d'incidence  $\theta$  est compris entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ . La collection du signal réfléchi, par une fibre d'un diamètre de coeur de  $600\mu m$  et une ouverture numérique de 0.22, est optimisée en réglant la planéité et la hauteur de l'échantillon.

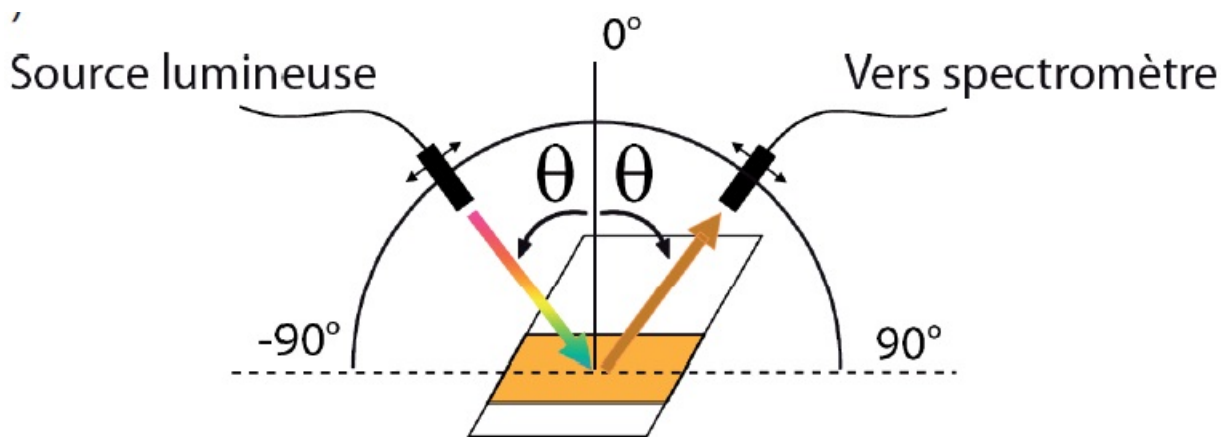


FIGURE 3.1 – Schéma de principe des mesures de réflectivité spéculaire par un système goniométrique.

De plus l'intensité du faisceau incident ou du faisceau réfléchi peut être diminuée en plaçant des densités optiques directement en sortie de la fibre optique du laser ou alors en entrée de la fibre optique du spectromètre. Pour contrôler la sensibilité du spectromètre, il est également possible de jouer sur le temps d'intégration du signal. Enfin un polariseur peut être ajouté en sortie de la fibre du laser de manière à polariser le faisceau incident.

Les spectres tracés mesurés sont finalement normalisés par le spectre du laser mesuré en incidence directe, c'est à dire qu'on envoie le faisceau du laser directement dans la fibre optique du spectrophotomètre sans réflexion sur l'échantillon. Le spectre du laser est bien sûr mesuré avec les mêmes densités optiques et le même temps d'intégration pour pouvoir comparer les niveaux d'intensité mesurés.

Grâce à cette méthode nous pouvons mesurer le spectre d'une lumière blanche réfléchie par un échantillon donné. Cette mesure se fait bien sur le champ lointain puisque les fibres sont à une dizaine de centimètres environ de l'échantillon.

## 3.2 Etude des échantillons monocristallins

Les premières mesures de réflectivité spéculaire ont été réalisées sur des opales obtenues par la méthode de convection, ce sont donc des opales avec des billes d'un diamètre d'environ  $450\text{nm}$  avec une organisation monocristalline et recouvertes de  $250\text{nm}$  d'or (cf figure 3.2).

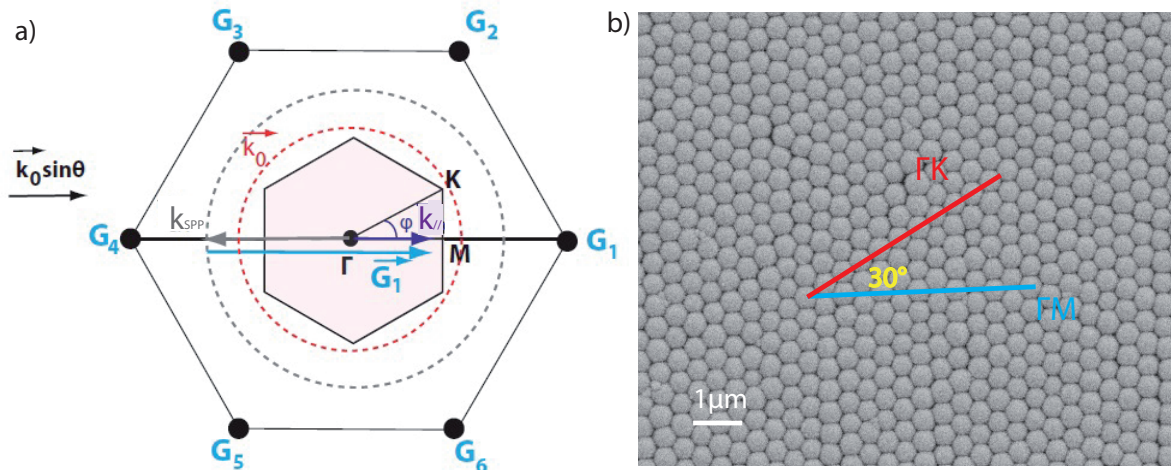


FIGURE 3.2 – a) Définition de la première zone de Brillouin dans le cas d'un réseau 2D de motif hexagonal, de l'angle azimutal  $\varphi$  et des noeuds  $G$ . Le vecteur  $\vec{G}_1$  est tracé ainsi que les normes des vecteurs  $\vec{k}_0$ , vecteur de l'onde incidente (cercle pointillé rouge), et  $k_{SPP}$ , vecteur du plasmon (cercle pointillé gris). b) Image de microscopie électronique d'un échantillon d'opale obtenue par la méthode d'auto-assemblage de convection sur laquelle une couche d'or a été déposée par évaporation thermique. Les directions de l'espace réciproque  $\Gamma M$  et  $\Gamma K$ , formant un angle de  $30^\circ$ , ont été représentées sur l'image dans l'espace direct.

Le réseau réciproque d'un réseau hexagonal comme celui formé par le plan (111) d'une structure cubique face centrée présente différents noeuds appelés  $G$  (cf figure 3.2 a). La maille élémentaire du réseau réciproque, appelée première zone de Brillouin et délimitée par la zone  $\Gamma MK$ , nous permet de définir un angle azimutal  $\varphi$ . Les mesures ont été effectuées pour des angles d'incidence  $\theta$  compris entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$  selon deux orientations de l'échantillon différentes (cf figure 3.2) : la direction compacte  $\Gamma K$  correspondant à un angle azimutal  $\varphi$  égal à  $30^\circ$  et la direction communément appelée  $\Gamma M$  correspondant à un angle azimutal égal à  $0^\circ$  (cf chapitre 1). Nous parlerons dans la suite simplement des directions  $\Gamma K$  et  $\Gamma M$ .

Comme les modes plasmoniques sont excités pour des polarisations incidentes particulières (polarisation p pour les plasmons propagatifs et polarisation p ou s pour les plasmons localisés), nous étudierons deux cas distincts pour chaque orientation de l'échantillon. Le cas d'une polarisation incidente p et le cas d'une polarisation incidente s. Les comportements sont très différents d'un cas à l'autre.

### 3.2.1 Orientation $\Gamma M$ ( $\varphi = 0^\circ$ )

#### Polarisation p

Les spectres en polarisation p pour une orientation de l'échantillon selon  $\Gamma M$  sont tracés dans la figure 3.3. L'angle d'incidence  $\theta$  varie entre  $0^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ . Chaque courbe correspond à un angle d'incidence.

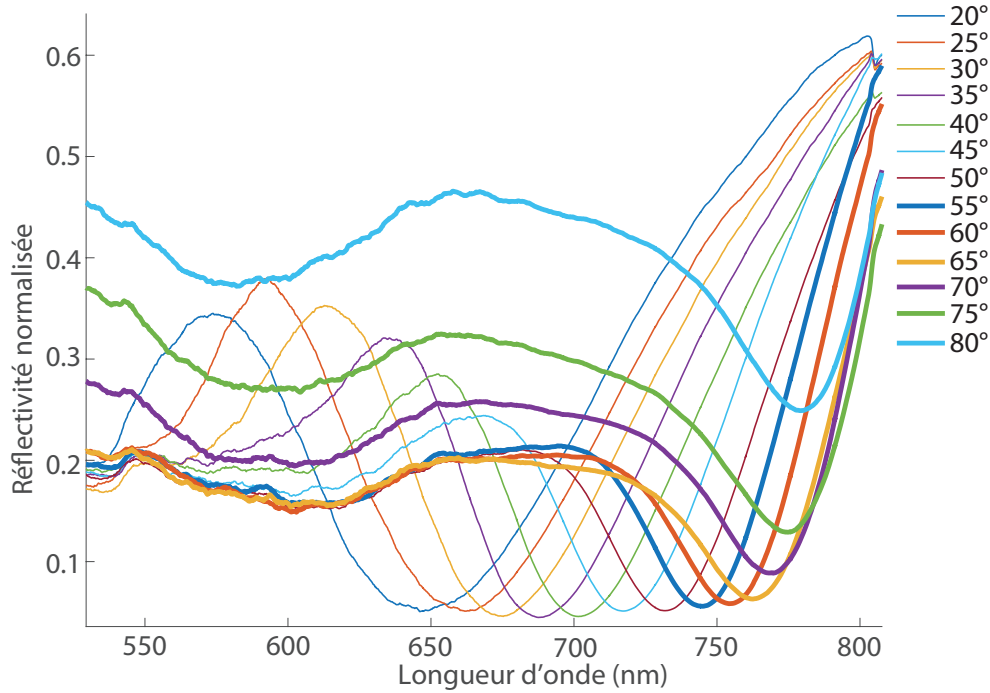


FIGURE 3.3 – Spectres en réflectivité spéculaire pour un faisceau incident de lumière polarisé  $p$  et pour une orientation de l'échantillon selon  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ). L'angle incident  $\theta$  de la lumière varie entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .

Chaque courbe, correspondant à un angle d'incidence  $\theta$ , fait apparaître un spectre de réflectivité présentant un creux sur une certaine gamme de longueur d'onde. Ce creux, que nous appellerons creux en réflectivité, varie lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  change. Pour le plus petit angle d'incidence, égal à  $20^\circ$ , le spectre en réflectivité atteint son minimum pour une longueur d'onde de  $650\text{nm}$  environ. Le creux en réflectivité pour une incidence de  $20^\circ$  sera associé à cette longueur d'onde. Alors que pour le plus grand angle d'incidence,  $80^\circ$ , le creux en réflectivité a une longueur d'onde de  $780\text{nm}$  environ. Le creux en longueur d'onde se déplace donc vers les hautes longueurs d'onde lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  augmente.

L'apparition de creux en réflectivité traduit le fait qu'une partie de l'énergie incidente sur la surface de l'opale métallisée n'est pas réfléchi. Cette énergie n'est pas réfléchi car elle vient exciter des modes plasmoniques de la surface. Nous discuterons plus loin si les plasmons excités sont des plasmons localisés ou des plasmons propagatifs.

Rappelons que dans le chapitre 1, nous avons vu que la longueur d'onde d'un mode de plasmon localisé d'une particule métallique dépendait grandement de sa taille et de sa forme. Les billes utilisées pour synthétiser l'opale ont une certaine dispersion en taille mais nous avons vu au chapitre 2 que cette dispersion était relativement faible. La taille et la forme des particules pouvant donner naissance à des modes de plasmons localisés sont donc de dispersion faible. La longueur d'onde correspondant au mode localisé, dépendant de la taille et de la forme, ne devrait pas changer avec l'angle d'éclairage au moins au premier ordre. Cette observation est en contradiction avec la variation des creux des spectres de réflectivité de la figure 3.3 en fonction de l'angle d'incidence. Nous ne sommes donc pas dans le cas de l'excitation de plasmons localisés. Dans la suite, nous allons discuter la validité d'une hypothèse de l'excitation de plasmons propagatifs.

Dans le chapitre 1, nous avons également caractérisé le couplage entre une onde plane inci-



### 3.2 Etude des échantillons monocristallins

dente et un mode de plasmon propagatif d'un réseau hexagonal 2D. Ce couplage suit la relation d'accord de phase qui lie le vecteur d'onde de l'onde incidente, celui du plasmon propagatif et le vecteur de réseau  $\vec{G}$  :

$$\vec{k}_{\parallel, photon} = \vec{k}_{SPP} + \vec{G} \quad (3.1)$$

Considérons maintenant la relation d'accord de phase sur les normes des vecteurs. La norme du vecteur de l'onde incidente va dépendre de l'angle d'incidence  $\theta$  :  $\|\vec{k}_{\parallel, photons}\| = \frac{\omega}{c} \cdot \sin(\theta)$ . Nous voyons donc apparaître la dépendance en angle d'incidence de la longueur d'onde du plasmon propagatif. Les longueurs d'onde correspondant aux creux de chaque spectre seraient donc les longueurs d'onde de couplage des plasmons propagatifs. Nous pouvons alors comparer les mesures avec le calcul en utilisant la relation d'accord de phase. Nous traçons les valeurs des longueurs d'onde obtenues par la mesure et par le calcul en fonction du sinus de l'angle d'incidence  $\theta$  sur la figure 3.4.

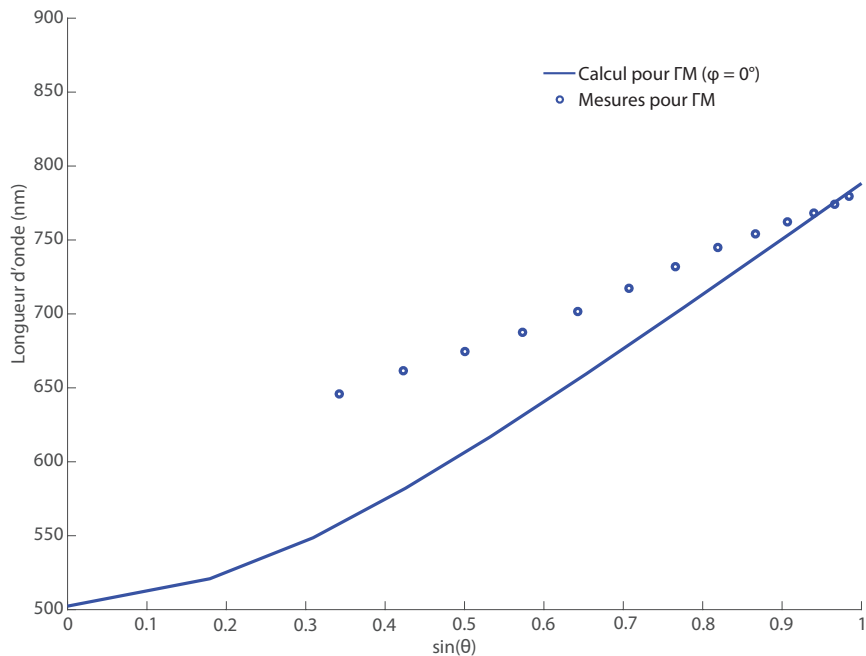


FIGURE 3.4 – Tracé des longueurs d'onde de couplage du mode  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ) en fonction du sinus de l'angle d'incidence  $\theta$ . Les points expérimentaux mesurés avec l'expérience de réflectivité spéculaire pour un faisceau incident polarisé  $p$  ont été rajoutés en bleu pour une orientation de l'échantillon selon  $\Gamma M$ .

Pour les grands angles d'incidence, il y a un très bon accord quantitatif entre les points expérimentaux et la relation théorique. Mais pour les petits angles d'incidence, les points expérimentaux sont décalés par rapport à la relation théorique. Il existe une différence entre les deux valeurs de longueurs d'onde du plasmon propagatif pour un angle d'incidence faible obtenues par la mesure et par le calcul.

L'existence de cette différence est expliquée par la différence d'approche entre le calcul et la mesure expérimentale. Le calcul se base sur une relation d'accord de phase qui ne prend pas en compte le relief d'un réseau 2D. La surface considérée est supposée quasi plate dans le modèle. Pour un modèle plus réaliste, il faudrait tenir compte du relief de l'échantillon par la valeur de la corrugation définie au chapitre 2 comme la distance séparant le point le plus haut

de l'échantillon et le point le plus bas. Lorsque l'onde incidente plane a une incidence rasante, le relief est "gommé" par un effet d'ombrage. La différence entre le calcul et la mesure est petite. Quand l'incidence se rapproche d'une incidence normale, le relief n'est plus gommé et la mesure s'écarte du calcul. Par ailleurs, la différence entre le modèle "accord de phase" et l'expérience augmente avec la corrugation. Cette augmentation de la différence avec l'augmentation de la corrugation a été étudiée en détail dans la thèse de Hugo Frederich (cf figure 3.5).

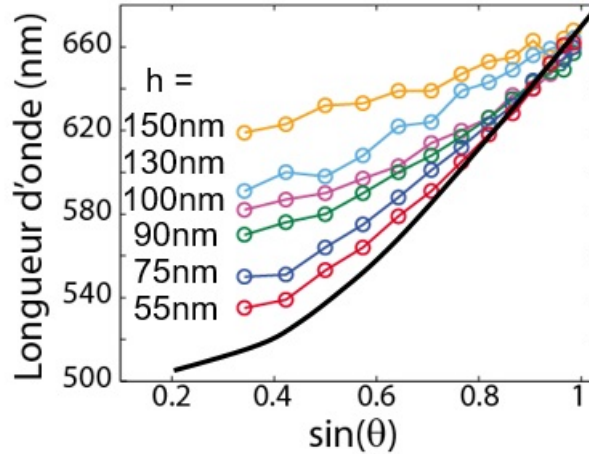


FIGURE 3.5 – Tracé de la longueur d'onde d'un mode de plasmon propagatif en fonction du sinus de l'angle d'incidence par le calcul et par la mesure en réflectivité spéculaire par Hugo Frederich [11] [76].

Une autre approche basée sur des diagrammes de bandes consiste à considérer l'ouverture d'un gap au point correspondant au croisement d'une bande et de la bande repliée (en  $\frac{G}{2}$ ). Dans les courbes données au chapitre 1, ce point est obtenu pour  $\theta = \frac{\pi}{2}$ . Barnes [32] a calculé le gap pour un réseau sinusoïdal métallique et a montré que ce gap augmentait avec le relief. Ce point sera étudié plus en détail dans le chapitre 4.

*Les mesures de réflectivité spéculaire sur nos échantillons avec une onde incidente polarisée p ont montré que les signaux réfléchis présentaient des creux sur une certaine gamme de longueurs d'onde. Ces creux sont associés à l'excitation de modes de plasmons propagatifs. Les longueurs d'onde de ces creux varient en fonction de l'angle d'incidence et la variation est en très bon accord quantitatif avec le calcul des longueurs d'onde pour les petits angles. Une différence entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées apparaît pour les petits angles d'incidence. Cette différence s'explique par l'approximation dans le modèle d'une surface quasi plate.*

### Polarisation s

Nous traçons sur la figure 3.6 les spectres de réflectivité spéculaire obtenus lorsque le faisceau incident est polarisé s. Comme précédemment, l'angle d'incidence  $\theta$  varie entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$  et chaque courbe correspond à un angle d'incidence.

Comme précédemment chaque courbe correspond au spectre de réflectivité spéculaire à un angle d'incidence  $\theta$  donné et présente un creux sur une certaine gamme de longueur d'onde. Tous les creux sont à peu près centrés autour de la même valeur de longueur d'onde : 625nm environ. Ce creux de réflectivité nous indique qu'une partie de l'énergie incidente est couplée à des modes de plasmons sur la surface et n'est pas réfléchi.

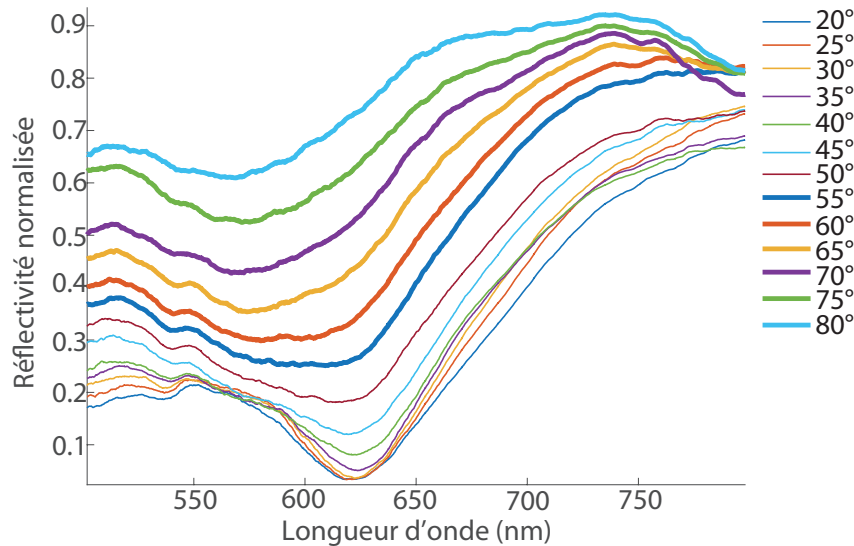


FIGURE 3.6 – Spectres en réflectivité spéculaire pour un faisceau incident de lumière polarisé  $s$  et pour une orientation de l'échantillon selon  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ). L'angle incident  $\theta$  de la lumière varie entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .

Cette fois les creux en réflectivité restent à la même longueur d'onde lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  varie. Nous ne sommes donc pas en présence de modes de plasmons propagatifs qui ne peuvent être excités en polarisation  $s$ . Ici ce sont des modes de plasmons localisés qui sont excités. Leur longueur d'onde dépend de la forme et de la taille de la particule répondant et pas de l'angle d'incidence  $\theta$  de l'onde excitatrice. Donc les plasmons localisés associés sont à la même longueur d'onde quelque soit l'angle d'incidence.

Nous observons néanmoins, en changeant l'angle d'incidence  $\theta$ , un léger décalage spectral vers le bleu quand  $\theta$  augmente. Les courbes sont également moins "piquées". Nous pouvons penser que sous incidence faible, ce sont essentiellement le fond des interstices entre les billes qui sont excités. Sous une incidence plus forte, nous faisons intervenir des modes plus complexes correspondant à des interstices "vus" moins profonds. Cette affirmation sera vérifiée grâce à des simulations numériques dans la suite et par des observations en champ proche dans le chapitre suivant.

*Les mesures de réflectivité spéculaire avec une onde plane incidente polarisée  $s$  amène à l'observation de creux en réflectivité. Ces creux sont à la même longueur d'onde lorsque l'angle d'incidence varie ce qui nous amène à dire que ce sont des plasmons localisés qui sont excités.*

#### 3.2.2 Orientation $\Gamma K$ ( $\varphi = 30^\circ$ )

La même méthode expérimentale est utilisée pour cette fois étudier la réflectivité spéculaire de nos échantillons lorsque l'onde plane incidente arrive selon la direction  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ) du réseau réciproque des opales métallisées.

#### Polarisation $p$

Nous commençons avec une polarisation de l'onde incidente  $p$ . Cette polarisation avait précédemment mené à identifier des modes de plasmons propagatifs. Nous traçons les spectres de réflectivité spéculaire pour un angle incident  $\theta$  variant entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$  sur la figure 3.7.

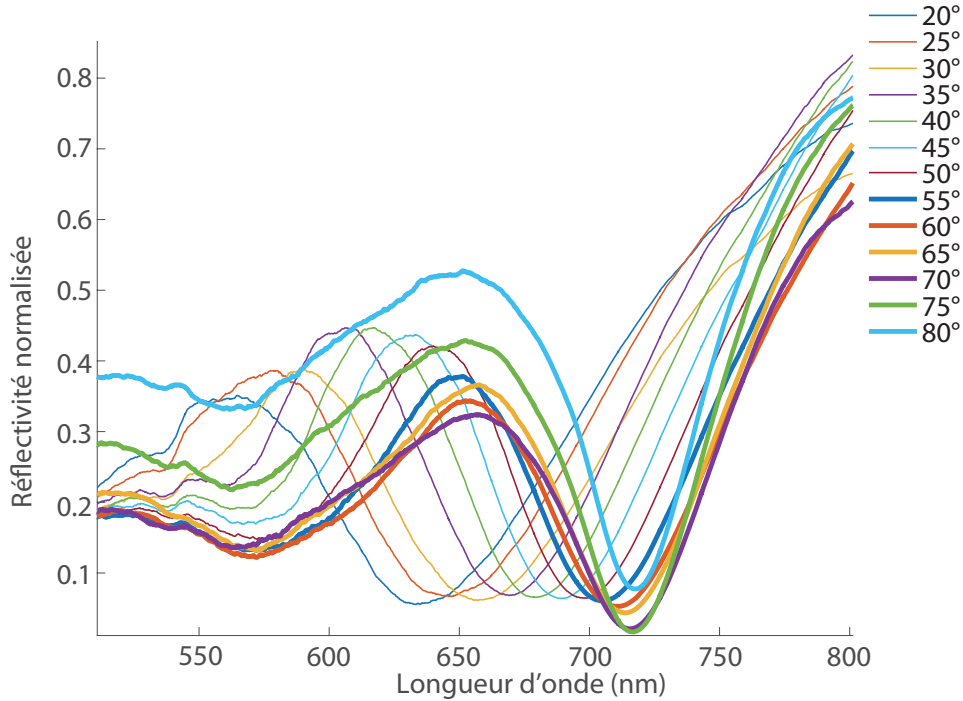


FIGURE 3.7 – Spectres en réflectivité spéculaire pour un faisceau incident de lumière polarisé  $p$  et pour une orientation de l'échantillon selon  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ). L'angle incident  $\theta$  de la lumière varie entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .

Chaque courbe correspond encore une fois à un angle incident donné. Toutes les courbes présentent des creux en réflectivité autour d'une longueur d'onde et la longueur d'onde de ces creux augmente avec une augmentation de l'angle d'incidence. Pour un angle incident  $\theta$  de  $20^\circ$ , le creux de réflectivité est centré autour de 640nm environ et pour un angle incident de  $80^\circ$  le creux est centré autour de 720nm.

La variation de la longueur d'onde correspondant au minimum des creux de réflectivité des spectres avec l'angle d'incidence nous permet d'affirmer que cet effet est lié à l'excitation de plasmons propagatifs sur la surface par l'onde plane incidente. Les valeurs des longueurs d'onde sont différentes de la partie précédente. C'est un autre mode de plasmons propagatifs liés à une autre direction du réseau réciproque ( $\varphi = 30^\circ$  au lieu de  $\varphi = 0^\circ$ ). Nous pouvons encore une fois comparer les valeurs des longueurs d'onde des plasmons propagatifs mesurées avec celles obtenues par résolution de l'équation d'accord de phase (équation 1) (cf figure 3.8).

Il existe un bon accord qualitatif entre le calcul et les mesures : nous retrouvons la même évolution pour le calcul et les mesures. Par contre il n'y a pas un très bon accord quantitatif, même pour les grands angles d'incidence contrairement au cas de l'orientation selon  $\Gamma M$ . L'écart se creuse lorsque l'angle d'incidence diminue correspondant à l'augmentation de la différence à cause du relief dont nous avons discuté dans le cas d'une orientation de l'échantillon selon  $\Gamma M$ .

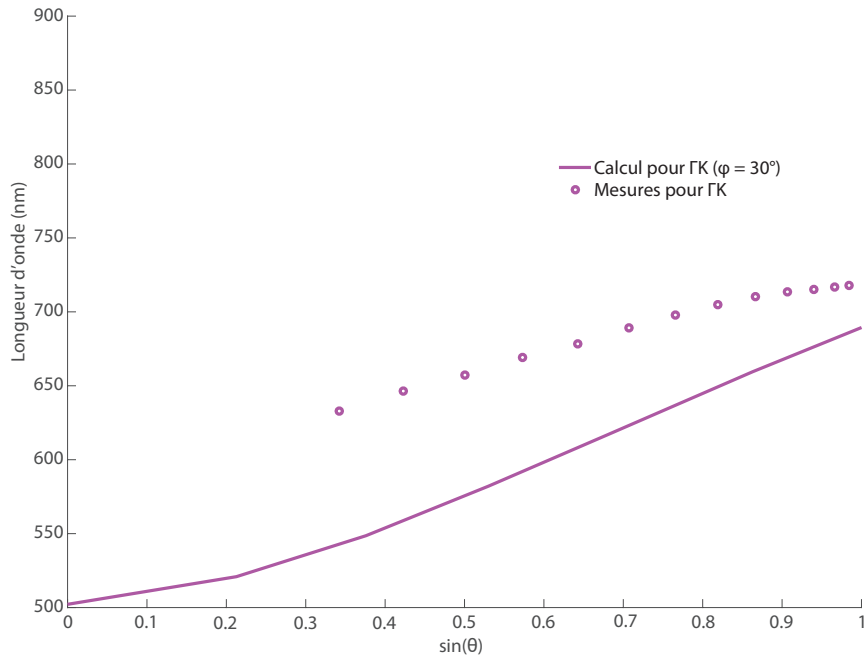


FIGURE 3.8 – Tracé des longueurs d’onde de couplage du mode propagatif en fonction du sinus de l’angle d’incidence. Les points expérimentaux mesurés avec l’expérience de réflectivité spéculaire pour un faisceau incident polarisé  $p$  ont été rajoutés en bleu pour une orientation de l’échantillon selon  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ).

Dans le modèle considéré lorsque nous évoquons l’accord de phase, la surface est considérée comme quasi-plate. Nous pouvons définir sans aucun problème un plan horizontal, contenant la surface et un plan vertical perpendiculaire à la surface. Le plan d’incidence est défini comme le plan contenant le vecteur d’onde  $k$  de l’onde plane incidente et le vecteur normal à la surface. Le plan d’incidence est donc le plan vertical perpendiculaire à la surface. Une onde incidente polarisée  $p$  verra donc les composantes de son champ contenues dans le plan d’incidence par définition. Une onde polarisée  $s$  voit les composantes de son champ électrique perpendiculaires au plan d’incidence.

Dans le cadre expérimental, l’échantillon n’a pas de surface plane mais au contraire corruguée ce qui a une importance pour définir le plan d’incidence. Le vecteur normal à la surface des billes recouvertes d’or ne sera pas en permanence vertical mais au contraire incliné par rapport à la verticale et ce sur chaque bille illuminée. Nous allons maintenant considérer le cas où l’onde incidente est suivant la direction  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ) et la direction  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ).

Pour une surface corruguée, le plan vertical est le plan rejoignant le sommet des billes dans une direction donnée ( $\Gamma K$  ou  $\Gamma M$ ). Dans le cas où l’onde plane incidente arrive selon la direction  $\Gamma M$ , les vecteurs normaux des billes dans cette direction sont alternativement inclinés de chaque côté du plan vertical. Si bien que la somme de tous ces vecteurs normaux est verticale. Le plan d’incidence dans ce cas est donc vertical, exactement comme pour la surface plane (cf figure 3.9).

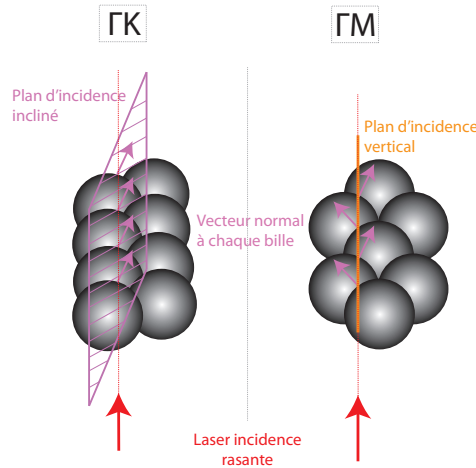


FIGURE 3.9 – Définition de l'orientation du plan d'incidence dans le cas d'une onde avec incidence rasante pour une orientation de l'échantillon selon  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ) (à gauche) et  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ) (à droite).

Dans le cas d'une onde plane incidente selon la direction  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ), les vecteurs normaux des billes sont tous inclinés du même côté du plan vertical (ou tous inclinés de l'autre côté du plan pour l'autre côté du sommet). Le plan d'incidence les contenant est donc lui-même incliné de la direction verticale. Le champ électrique d'une onde plane dite polarisée p par rapport à une surface plane horizontale, a des composantes dans le plan vertical et n'est pas inclus dans le plan d'incidence incliné. Nous pouvons donc considérer qu'une onde dite polarisée p par rapport à une surface plane (et un plan d'incidence global vertical) a des composantes p et s par rapport à un plan d'incidence local incliné. Le modèle d'accord de phase qui considère une onde p de polarisation tournée, pour tout l'échantillon, s'applique donc plus difficilement. C'est cette différence qui explique l'écart entre les longueurs d'onde des plasmons propagatifs mesurées et les valeurs calculées et les différences expérimentales entre les courbes de réflectivité pour les ondes se propageant dans la direction  $\Gamma M$  et  $\Gamma K$ .

Dans la suite, nous parlerons de polarisation "dite" p ou s pour nous référer au cas d'une onde plane incidente sur une surface plane. Cette définition de la polarisation a donc une validité plus faible pour une onde plane incidente sur une surface corruguée.

*Lorsque l'échantillon a cette orientation, une onde plane incidente polarisée p peut exciter des plasmons propagatifs du mode  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ). Le plan incident à la surface n'est pas réellement vertical à cause du relief de la surface donc le champ électrique incident n'est pas contenu dans ce plan. Cette différence se répercute sur les valeurs des longueurs d'onde des plasmons.*

### Polarisation "dite" s

Les spectres de réflectivité d'une onde plane incidente "dite" polarisée s, pour une surface plane, selon la direction  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ) de notre échantillon sont tracés sur la figure 3.10.

Chaque courbe correspond à un angle incident  $\theta$  donné. Le comportement des spectres est très différent par rapport aux spectres de réflectivité d'une onde incidente plane "dite" polarisée s selon la direction  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ). En effet les creux en réflectivité ne sont pas centrés autour de la même longueur d'onde contrairement à ce que nous avons vu avant. Pour un angle incident  $\theta$  de  $20^\circ$ , le creux est centré autour de 625nm, comme le creux à  $20^\circ$  de la figure 3.6, alors qu'à  $80^\circ$  le creux est centré autour de 690nm. Les creux se déplacent vers les hautes longueurs d'onde

### 3.2 Etude des échantillons monocristallins

lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  augmente.

La forme et la taille des particules pouvant donner naissance à des plasmons localisés ne changent pas avec l'angle d'incidence. La variation de la longueur d'onde des creux en réflectivité en fonction de l'angle d'incidence nous amène donc à dire que ce sont des modes de plasmons propagatifs qui sont excités.

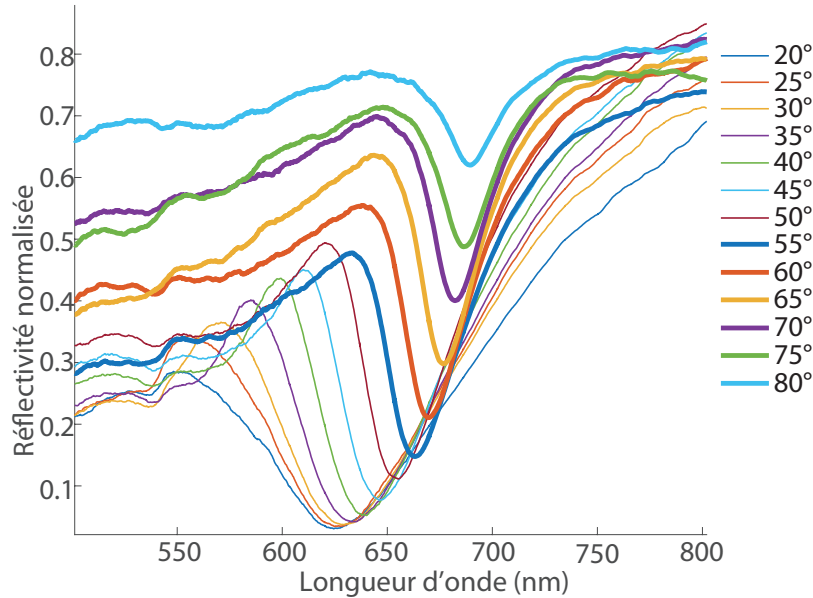


FIGURE 3.10 – Spectres en réflectivité spéculaire pour un faisceau incident de lumière "dit" polarisé  $s$  pour une surface plane et pour une orientation de l'échantillon selon  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ). L'angle incident  $\theta$  de la lumière varie entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .

Nous pouvons tracer l'évolution de la longueur d'onde de ces creux de réflectivité en fonction du sinus de l'angle incident sur la figure 3.11. Nous superposons sur le même graphique le calcul de la longueur d'onde des plasmons propagatifs par résolution de l'équation d'accord de phase pour les deux modes  $\Gamma M$  et  $\Gamma K$ .

Nous pouvons voir que pour les grands angles d'incidence, il y a un très bon accord quantitatif entre les mesures et le calcul des longueurs d'onde des plasmons propagatifs du mode  $\Gamma K$ . Pour les petits angles d'incidence, nous retrouvons une troisième fois un écart dû à la corrugation de l'échantillon. Les creux de réflectivité traduisent donc l'excitation de plasmons propagatifs.

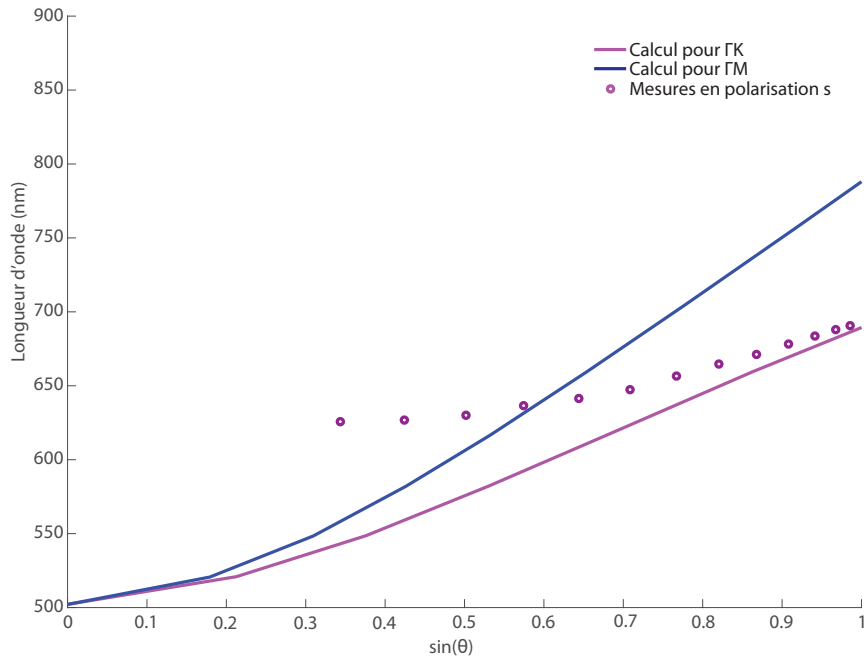


FIGURE 3.11 – Tracé du calcul des longueurs d'onde de couplage des modes  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ) et  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ) en fonction du sinus de l'angle d'incidence  $\theta$ . Les points expérimentaux mesurés avec l'expérience de réflectivité spéculaire pour un faisceau incident "dit" polarisé s pour une surface plane selon la direction  $\Gamma K$  ont été rajoutés en magenta.

Les plasmons propagatifs ne sont excités que pour une onde "dite" polarisée p alors que dans le cas précédent nous sommes avec une onde "dite" polarisée s. Ces définitions de polarisation ne sont valables que dans le cas d'une surface plane permettant facilement de définir un plan d'incidence. Comme nous avons vu précédemment avec une polarisation p globale par rapport à une surface plane (cf figure 3.9), les "plans d'incidence" sur la surface de l'échantillon selon la direction  $\Gamma K$  sont "inclinés" par rapport au plan vertical si bien que la polarisation s "globale" comporte une composante p par rapport aux plans inclinés locaux. Cette composante p entraîne l'excitation de plasmons propagatifs.

*Une onde plane "dite" polarisée s, pour une surface plane, incidente selon la direction  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ) des opales métallisée peut, à cause de la corrugation de l'échantillon, exciter des plasmons propagatifs.*

### 3.2.3 Influence de la taille des billes de silice

Durant ces travaux, nous avons été amenés à travailler avec des échantillons constitués de billes de différentes tailles et composées de différents matériaux. La taille des billes doit avoir une grande influence sur la longueur d'onde de résonance d'un plasmon localisé mais aussi sur la longueur d'onde de couplage des plasmons propagatifs. La nature chimique de la bille (silice ou polystyrène) n'importe pas puisque les billes servent uniquement à imposer un réseau sur l'épaisseur d'or les recouvrant. Nous travaillons ensuite avec le réseau surfacique de l'échantillon. Nous pouvons dire que :

- Les longueurs d'onde des plasmons localisés dépendent de la taille et de la forme des particules conductrices qui résonent. Que ce soit le sommet des billes recouvertes d'or ou l'interstice entre les billes, lorsque la taille des billes de l'opale varie, les dimensions de ces objets varient également.



### 3.2 Etude des échantillons monocristallins

- Les plasmons propagatifs sont excités par de la lumière incidente dans le cas d'une surface présentant un certain réseau. Le vecteur propre du réseau permet d'assurer l'accord de phase entre la lumière incidente et le plasmon propagatif (cf chapitre 1). Lorsque la taille des billes varie, le pas du réseau varie de même et donc également le vecteur propre du réseau.

Pour analyser plus précisément l'influence de la taille des billes, nous avons fait des mesures de réflectivité spéculaire sur un échantillon d'opale métallisée synthétisée avec des billes de 500nm de diamètre par la méthode de convection. Dans l'objectif de bien séparer les modes localisés et propagatifs, l'échantillon est orienté selon la direction  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ). Dans cette direction, les plasmons localisés sont excités pour une polarisation "dite" s par rapport à une surface plane et les plasmons propagatifs pour une polarisation "dite" p. Les spectres obtenus pour une onde plane incidente "dite" polarisée p puis s sont tracés sur la figure 3.12.

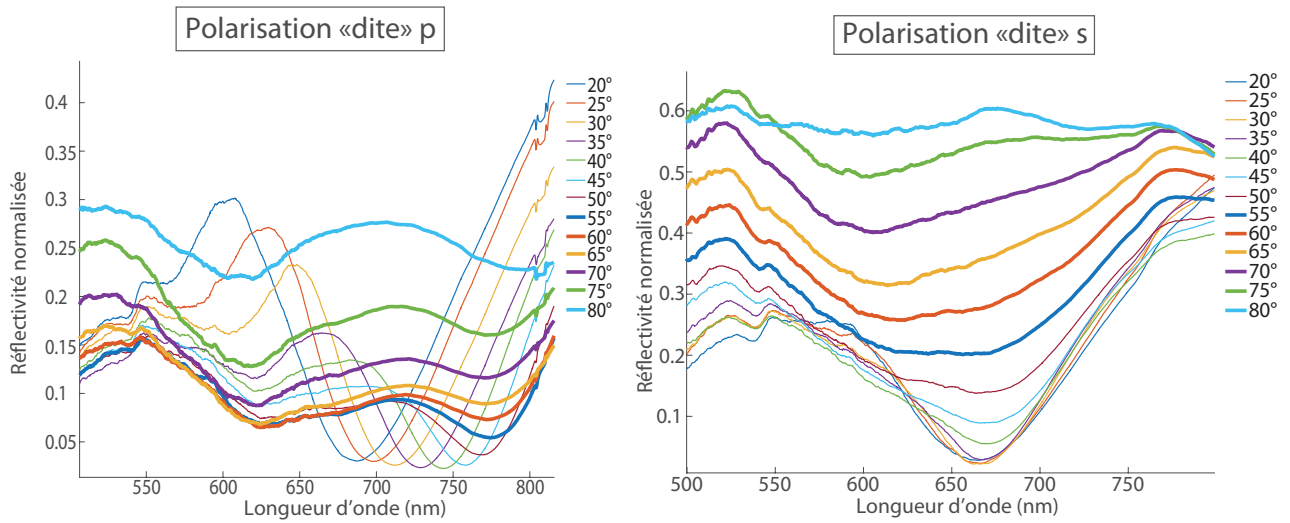


FIGURE 3.12 – Mesures des spectres de réflectivité spéculaire d'un échantillon d'opale métallisée synthétisée à partir de billes de silice d'un diamètre de 500nm, orienté selon  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ), dans le cas de deux polarisations incidentes différentes pour une surface plane : polarisation "dite" p (à gauche) et polarisation "dite" s (à droite). L'angle d'incidence  $\theta$  varie entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .

Nous retrouvons les mêmes comportements obtenus pour l'échantillon ayant des billes de 450nm. Les spectres, mesurés chacun pour un angle incident unique, présentent des creux en réflectivité qui traduisent l'excitation de plasmons à la surface.

En polarisation "dite" p globale pour une surface plane, les creux en réflectivité se déplacent vers les hautes longueurs d'onde lorsque l'angle d'incidence  $\theta$  augmente. Les creux sont représentatifs de l'excitation de plasmons propagatifs. Pour un angle de  $20^\circ$ , le creux est centré autour de 685nm et pour un angle de  $80^\circ$ , le spectre présente un creux centré autour de 780nm. Pour l'échantillon avec les billes de 450nm de diamètre, les creux étaient centrés autour de longueurs d'onde allant de 645nm à 780nm. Pour un angle donné, le plasmon propagatif a une longueur d'onde plus grande pour l'échantillon synthétisé avec les plus grosses billes.

En polarisation "dite" s globale par rapport à une surface plane, les creux sont tous centrés autour de la même longueur d'onde : 660nm. Cette longueur d'onde correspond à la longueur d'onde du plasmon localisé de cet échantillon. Pour l'échantillon de petites billes, la longueur d'onde du plasmon localisé était de 625nm. La longueur d'onde du plasmon localisé augmente bien avec la taille des billes utilisées. Quantitativement, le rapport entre les plasmons localisés

et les plasmons propagatifs dans les deux situations est de 1.06. Le rapport entre les tailles estimées des billes est de 1.1, en bon accord. La différence "faible" entre ces deux rapports pourrait s'expliquer par des corrugations différentes pour les deux échantillons.

La couche d'or déposée a la même épaisseur que précédemment. La corrugation, représentant la distance séparant le point au sommet des billes et le point dans le creux entre les billes, est une fonction croissante du diamètre des billes. La corrugation est donc plus importante ici qu'auparavant. L'effet d'ombrage des billes donc nous avons parlé et qui a tendance à "gommer" le relief de la surface sera donc plus marqué ici. C'est cet effet d'ombrage qui explique que les creux de réflectivité pour de fortes incidences ( $\theta$  au dessus de  $65^\circ$ ) sont moins marqués que ceux pour de faibles incidences.

*L'augmentation du diamètre des billes utilisées pour la synthèse des échantillons d'opales métallisées entraîne un décalage vers les hautes longueurs d'onde des modes de plasmons, localisés et propagatifs. Cependant la corrugation augmente également et limite l'excitation des plasmons pour les grands angles d'incidence. Il faut donc trouver un équilibre entre ces deux paramètres.*

### 3.3 Etude des échantillons isotropes

Les échantillons pour lesquels les billes ont été déposées à la goutte présentent une organisation isotrope (cf chapitre 2). Pour les échantillons isotropes, les directions  $\Gamma M$  et  $\Gamma K$  sont présentes sur chaque domaine, les domaines ayant chacun leur propre orientation. Il y a donc un très grand nombre de directions  $\Gamma M$ , toutes orientées différemment, et de directions  $\Gamma K$ . Lorsque nous mesurons les spectres de réflectivité spéculaire, les modes de plasmons apparents ne dépendent pas de l'orientation de l'échantillon puisqu'à chaque fois il y a une multitude de directions  $\Gamma M$  et  $\Gamma K$ . Hugo Frederich avait étudié cette propriété précisément dans sa thèse. La figure 3.13 présente les spectres de réflectivité d'une opale métallisée obtenue par dépôt à la goutte de billes de 450nm de diamètre.

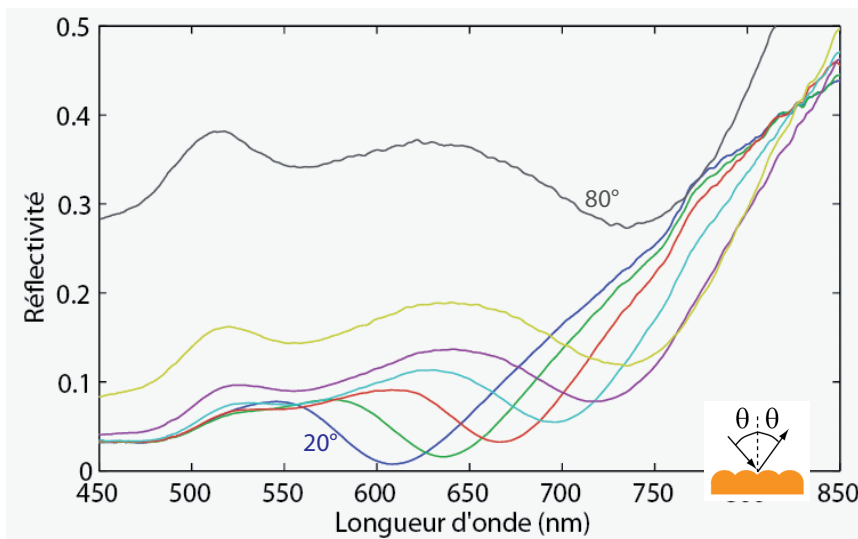


FIGURE 3.13 – Mesures des spectres de réflectivité spéculaire d'un échantillon d'opale métallisée synthétisée à partir de billes de silice d'un diamètre de 450nm dans le cas d'une polarisation incidente "dite"  $p$  pour une surface plane et pour une organisation isotrope. L'angle d'incidence  $\theta$  varie entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $10^\circ$ . Mesures effectuées par Hugo Frederich. [11]

Les échantillons isotropes utilisés dans cette thèse ont été synthétisés avec des billes de dia-

### 3.4 Simulation de l'excitation de plasmons

mètre  $1.1\mu\text{m}$  ou  $5\mu\text{m}$ . Nous avons vu dans la partie précédente que lorsque la taille des billes augmente, pour une épaisseur d'or constante, les plasmons localisés et propagatifs se décalent vers les hautes longueurs d'onde. L'effet d'ombrage tendant à gommer le relief et ainsi à limiter l'excitation de plasmons devient plus également important lorsque le diamètre des billes augmente.

Sur la figure 3.14, nous traçons les spectres de réflectivité obtenus pour un échantillon isotrope avec des billes de  $1.1\mu\text{m}$  de diamètre en polarisation "dite" p pour une surface plane et en polarisation "dite" s.

Sur ces spectres, nous n'avons pas le même motif de creux en réflectivité. En effet le grand diamètre des billes entraîne une excitation des plasmons dans une autre gamme de longueur d'onde bien plus haute que la gamme de mesure du spectromètre utilisé.

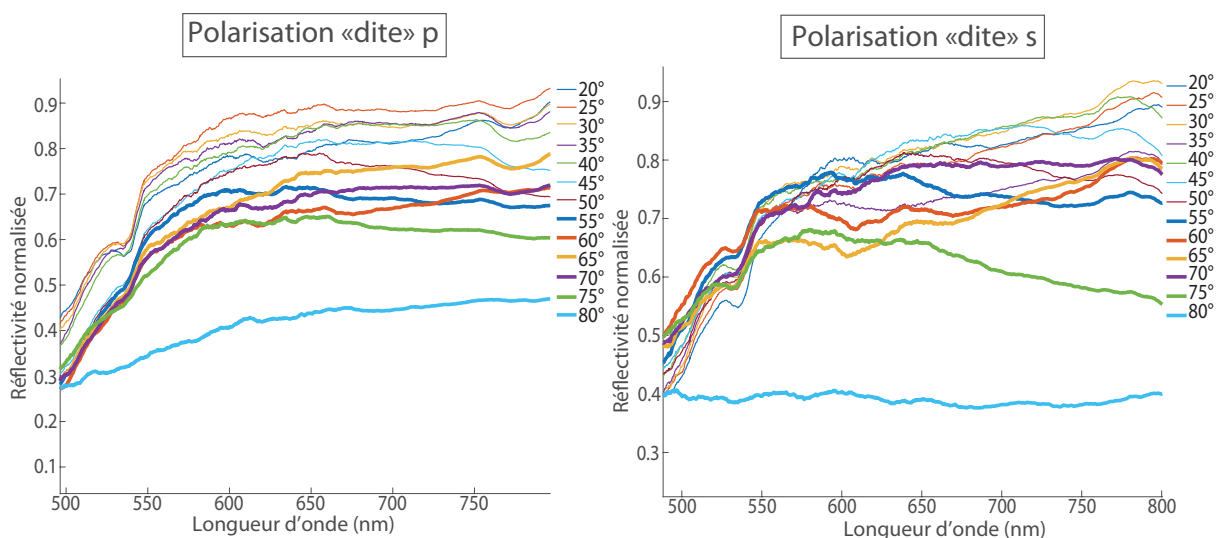


FIGURE 3.14 – Mesures des spectres de réflectivité spéculaire d'un échantillon d'opale métallisée synthétisée à partir de billes de polystyrène d'un diamètre de  $1.1\mu\text{m}$  dans le cas de deux polarisations incidentes différentes pour une surface plane : polarisation "dite" p (à gauche) et polarisation "dite" s (à droite). L'angle d'incidence  $\theta$  varie entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .

*Dans le cas d'échantillons avec une organisation des billes isotrope, les modes de plasmons sont les mêmes quelque soit l'orientation de l'échantillon. Pour les échantillons avec de grosses billes, les spectres de réflectivité spéculaire ne permettent pas de mesurer les longueurs d'onde d'excitation des plasmons. Il sera nécessaire de s'appuyer sur la résolution de l'équation d'accord de phase ou sur les simulations numériques que nous allons présenter dans la suite.*

### 3.4 Simulation de l'excitation de plasmons

Dans le chapitre 1, nous avons vu que les longueurs d'onde de couplage des modes de plasmons propagatifs des opales métallisées peuvent être calculées par résolution de l'équation d'accord de phase. Les longueurs d'onde des plasmons localisés et propagatifs peuvent également être mesurées par réflectivité spéculaire comme nous avons vu dans les parties précédentes. Il paraît indispensable de pouvoir prédire également la longueur d'onde de résonance des modes de plasmons localisés. Pour cela, nous utilisons des méthodes de simulation par éléments finis qui permettent, en spécifiant la géométrie et les conditions initiales du champ électromagnétique incident, de calculer le champ en tout point de l'espace et ainsi d'identifier des modes de

plasmons.

### 3.4.1 Simulation en coupe

Les simulations en coupe consistent à prendre une coupe plan de nos échantillons selon des directions particulières et de lancer une simulation par éléments finis sur ce plan là. La géométrie simulée apparaît en 2D mais le logiciel de simulation reproduit cette géométrie suivant l'axe orthogonal au plan de coupe, de manière à obtenir une géométrie en 3D. Les billes d'un échantillon sont alors plutôt considérées comme des tubes par le logiciel.

La direction  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ), direction compacte de l'opale, correspond en coupe à des cercles tangents les uns aux autres (cf figure 3.15). Le logiciel lui considèrera cette géométrie comme des tubes tangents dont les axes sont orthogonaux au plan de la figure 3.15 et ayant la même périodicité que celle de l'opale dans la direction compacte des billes.

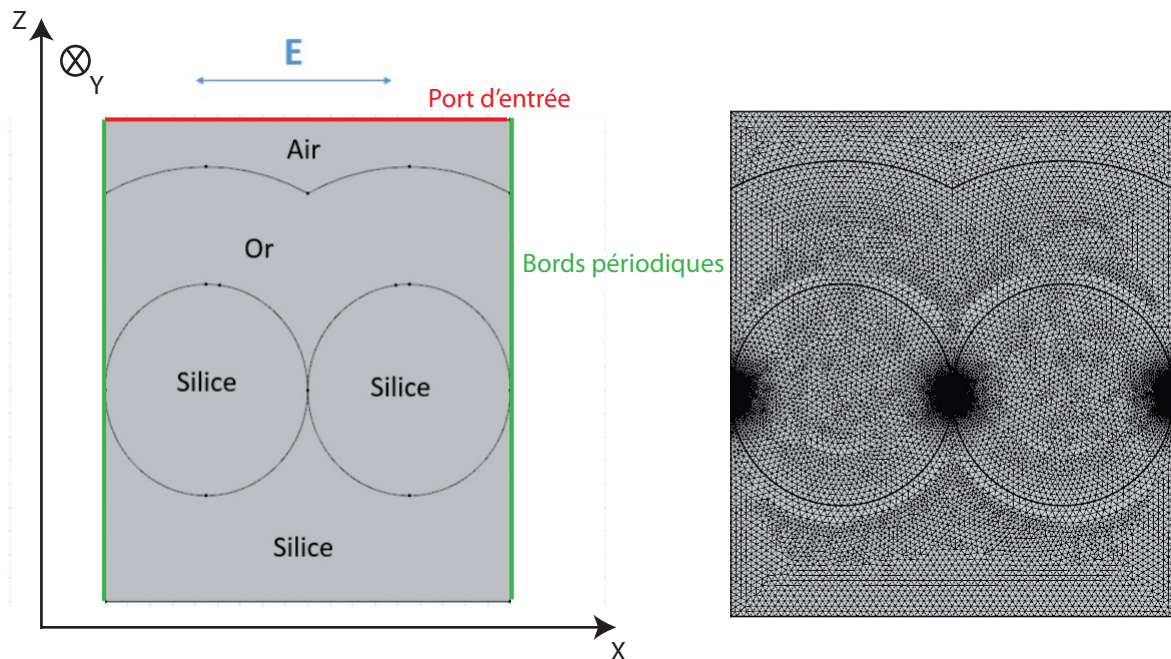


FIGURE 3.15 – Géométrie simulée par éléments finis dans le cas d'une simulation en 2D pour la direction compacte de billes  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ) (à gauche) et maillage de cette géométrie (à droite).

La deuxième direction très importante des opales,  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ), est définie par la droite reliant le sommet des billes au point tangent entre deux billes adjacentes. Une coupe d'une opale métallisée selon cette direction donnerait des cercles non pas tangents mais espacés les uns des autres (cf figure 3.16). Le logiciel considèrerait donc des tubes en 3D dont les axes sont perpendiculaires au plan de la figure et espacés les uns des autres. Cette situation s'éloigne sensiblement du cadre expérimental contrairement à la coupe selon la direction  $\Gamma K$ . Nous nous contenterons donc de la direction  $\Gamma K$ .

### 3.4 Simulation de l'excitation de plasmons

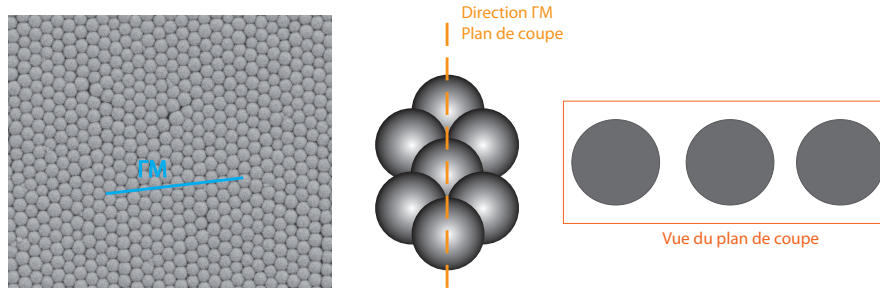


FIGURE 3.16 – Image de microscopie électronique d'une opale métallisée obtenue par la méthode de convection avec des billes de 450nm de diamètre (à gauche). Schéma de l'agencement des billes dans et définition de la direction  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ) et d'un plan de coupe (au centre). Vue selon le plan de coupe défini de l'opale métallisée (à droite).

Il faut tout d'abord définir la géométrie simulée avec un diamètre de billes donné et une épaisseur d'or connue. La géométrie se limite à un ensemble de deux billes de silice recouvertes d'or. Deux options sont possibles pour les bords de la géométrie :

- si l'objectif est uniquement de simuler ce qui se passe entre les deux particules tangentes, l'ensemble est entouré de couches appelées *Perfectly Matched Layers*. Ces couches sont parfaitement absorbantes et assurent qu'une onde incidente sur ces couches soient absorbée et ne se réfléchisse pas (cf figure 3.15)).
- si l'idée est de simuler l'effet d'un réseau, les bords sont entourés de conditions périodiques. Ces conditions périodiques permettent de répéter la géométrie définie au-delà des limites données. C'est ce que nous utiliserons ici, contrairement à la figure 3.15 où nous avons représenté les *Perfectly Matched Layers*.

Ensuite, nous spécifions les composantes du champ incident en fonction de sa direction de propagation et de la polarisation souhaitée. Les éléments finis de notre système, définis comme des mailles triangulaires, ont typiquement des dimensions de l'ordre d'un dixième de la longueur d'onde. La longueur d'onde du champ incident varie entre 400nm et 950nm en général. Le haut de la ligne de calcul sera prise comme port d'entrée, c'est-à-dire que le champ incident arrivera par ce port. Avec les conditions périodiques, le logiciel répète périodiquement le domaine de calcul. Si l'angle d'incidence est non nul, le port d'entrée sera incliné. Il y aura donc un décalage de phase entre deux domaines successifs, comme représenté sur la figure 3.17, ce qui n'a pas de sens physique. Pour nous affranchir de cet artifice numérique, l'angle d'incidence  $\theta$  lui restera égal à  $0^\circ$ .

La hauteur du port d'entrée et les conditions sur les bords de la géométrie sont des paramètres de simulation numérique mais ne traduisent aucune réalité physique. Dans toute la suite (Chapitre 3 et Chapitre 6), nous ne discuterons que les résultats robustes des simulations lorsque ces paramètres changent. Ces résultats traduisent donc eux une réalité physique.

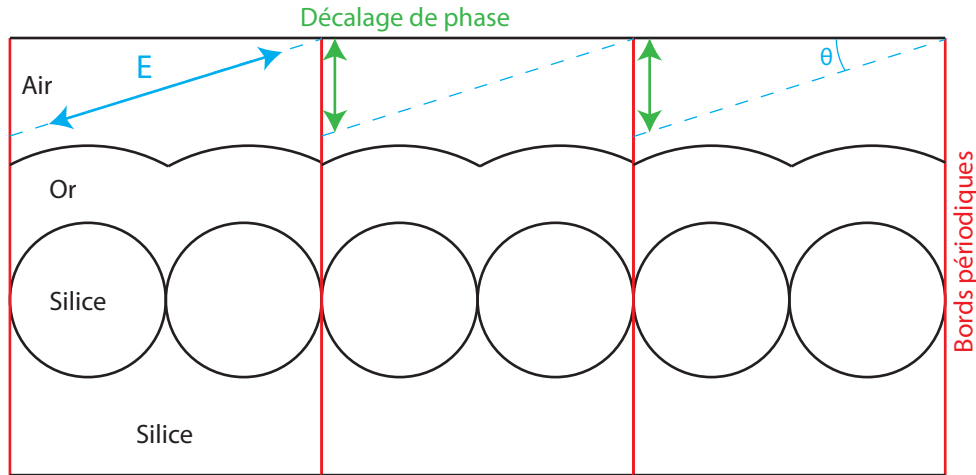


FIGURE 3.17 – Schéma de principe d'une simulation numérique en coupe d'une opale métallisée avec l'utilisation de port périodique et démonstration du décalage de phase entre les ondes incidentes de chaque domaine.

L'objectif étant de mettre en avant les modes plasmoniques pouvant exister sur cette surface, nous tracons la réflectivité de notre système. Un creux de réflectivité traduira donc l'excitation de plasmons à la surface et nous pourrons comparer cela avec les mesures de réflectivité spéculaire effectuées précédemment. Pour cela, le logiciel mesure l'intensité du champ réfléchi arrivant sur le port d'entrée dont nous avons parlé plus haut et le normalise par le champ incident par ce même port.

Dans cette géométrie, nous définissons la direction  $y$  comme la direction perpendiculaire au plan de la coupe simulée. Comme l'incidence est nulle, il n'y a pas de sens de parler de polarisation globale  $s$  et  $p$  par rapport à une surface plane. Nous parlerons plutôt de l'orientation du champ suivant  $y$  (correspondant à la polarisation "dite"  $s$ ), perpendiculaire au plan de coupe, et suivant  $x$  (correspondant à la polarisation "dite"  $p$ ), dans le plan de coupe.

### Polarisation "dite" $s$ (champ électrique suivant $y$ )

Sur la figure 3.18, nous représentons la réflectivité obtenue lorsque le champ incident de la simulation est polarisé "dite"  $s$  pour une surface plane. Le champ électrique est donc perpendiculaire au plan de la figure. Nous représentons également la réflectivité simulée d'une surface d'or plate pour une onde plane incidente polarisée  $s$ .

La réflectivité de la surface plate d'or fait apparaître l'absorption du métal pour les basses longueurs d'onde du spectre visible de la lumière. La surface d'or absorbe 70% de l'énergie d'une onde incidente à ces longueurs d'onde.

### 3.4 Simulation de l'excitation de plasmons

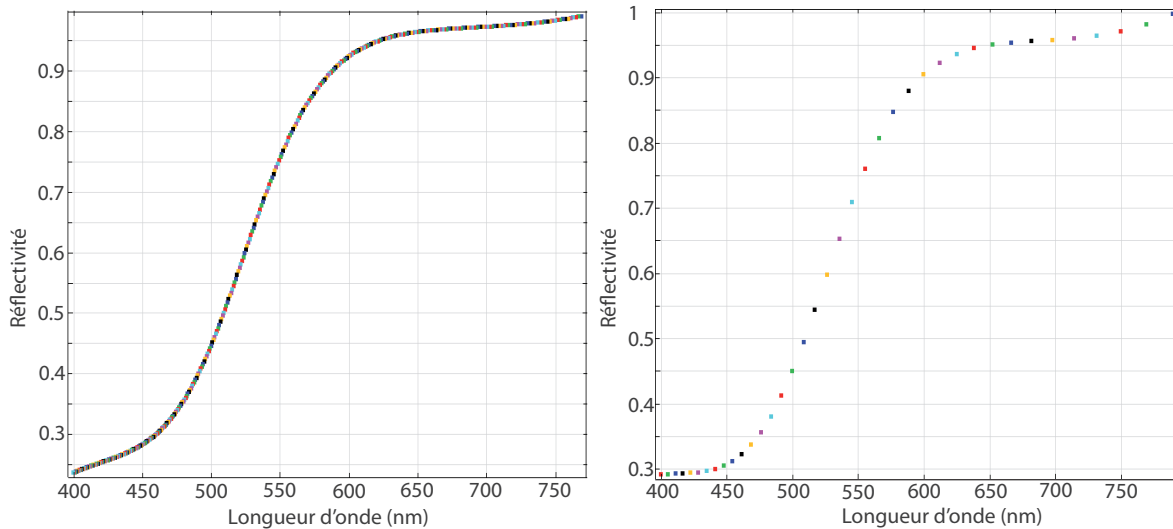


FIGURE 3.18 – Tracé de la réflectivité d'une tranche d'opale métallisée selon la direction compacte des billes  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ) et pour une polarisation de l'onde lumineuse incidente "dite" s pour une surface plane (à gauche) et pour une surface plane d'or (à droite) sous incidence nulle ( $\theta = 0^\circ$ ).

En polarisation "dite" s pour une surface plane, la réflectivité est sensiblement la même que celle d'une surface plane d'or (cf figure 3.18). Nous ne retrouvons donc pas l'excitation de modes plasmoniques. Il manque en effet à la géométrie une singularité dans la direction y perpendiculaire au plan de la simulation de manière à réellement pouvoir avoir l'équivalent d'une nanoparticule en trois dimensions qui peut amener à l'excitation d'un plasmon localisé. L'échantillon présente naturellement cette singularité puisque nous avons des billes et non des tubes. Les plasmons localisés peuvent donc être sur les billes recouvertes d'or ou entre les billes recouvertes d'or. Et comme l'onde plane incidente est "dite" polarisée s, l'excitation des plasmons propagatifs, possibles pour une onde "dite" polarisée p, n'est pas possible non plus. Un champ électromagnétique arrivant sur notre géométrie avec une composante perpendiculaire à la figure ne voit pas de réseau et n'excitera donc ni des modes de plasmons localisés ni des modes propagatifs. Suivant la direction y, la réflectivité s'apparente donc à la réflectivité sur une surface d'or plane.

#### Polarisation "dite" p (champ électrique suivant x)

Ici nous parlons de polarisation "dite" p lorsque le champ électrique de l'onde plane incidente est contenu dans le plan de coupe. C'est-à-dire que le champ a une seule composante suivant la direction x. Nous traçons sur la figure 3.19 la réflectivité obtenue dans ce cas.

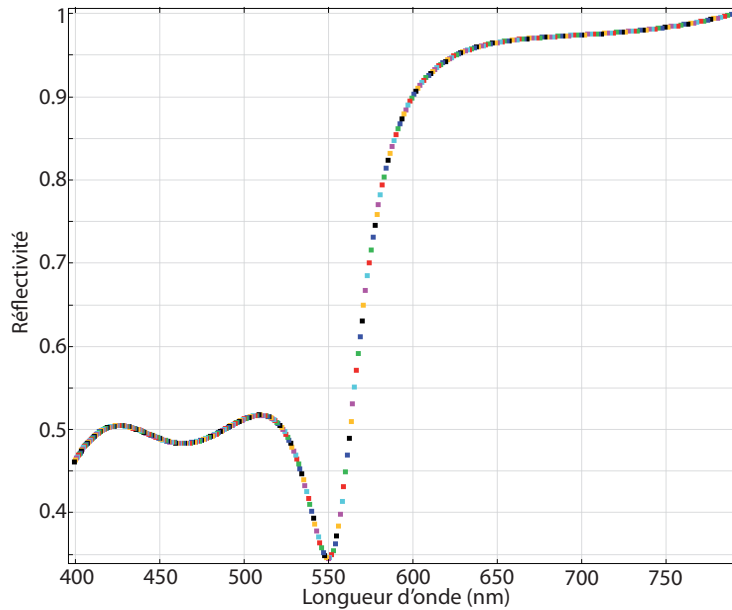


FIGURE 3.19 – Tracé de la réflectivité d'une coupe d'opale métallisée selon la direction compacte des billes  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ) lorsque le champ électrique arrive sous incidence nulle ( $\theta = 0^\circ$ ) et est contenu dans le plan de coupe.

En polarisation "dite" p pour une surface plane la situation est bien différente. Cette fois nous retrouvons le creux de réflectivité qui traduit qu'une partie de l'énergie de l'onde incidente excite des modes plasmoniques et n'est donc pas réfléchi (cf figure 3.19).

Il y a un accord qualitatif entre ce spectre de réflectivité simulé et les mesures de réflectivité spéculaire effectuées sur un échantillon de même taille de billes et de même épaisseur d'or avec la même polarisation représentées sur la figure 3.3. Le creux de réflectivité a son minimum pour une longueur d'onde de  $550\text{nm}$  environ. Pour un angle incident  $\theta$  de  $20^\circ$ , le creux de réflectivité sur la figure 3.3 a un minimum pour une longueur d'onde de  $640\text{nm}$ . Le plasmon localisé était lui attendu à  $625\text{nm}$  d'après les mesures de réflectivité spéculaire réalisée pour une onde incidente "dite" polarisée s (cf figure 3.6). Le mode observé s'apparente donc plus à un mode de plasmon propagatif.

La différence de longueur d'onde entre ce mode simulé et la mesure effectuée en réflectivité spéculaire un peu plus haut peut être expliquée par la différence du profil d'or entre la simulation et le dépôt réel. L'or est également rugueux dans le cadre expérimental. La corrugation n'est donc pas la même entre la géométrie simulée et l'échantillon. Elle peut aussi s'expliquer par le fait que nous faisons des calculs en 2D au lieu de les faire en 3D et que l'angle d'incidence n'est pas le même ( $0^\circ$  en simulation mais  $20^\circ$  expérimentalement). Par ailleurs, la forme du dépôt d'or est modélisé par une coquille d'or ce qui peut être assez différent de la réalité (cf figure 3.20).



### 3.4 Simulation de l'excitation de plasmons

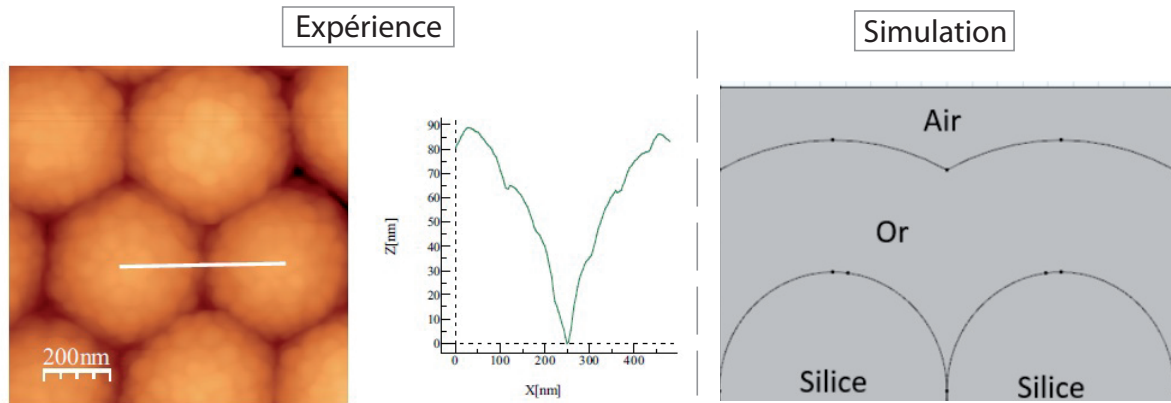


FIGURE 3.20 – *A gauche : image AFM d'un échantillon d'opale métallisée avec des billes de 450nm de diamètre et recouverte de 250nm d'or. Au centre : profil de la couche d'or. A droite : géométrie simulée par éléments finis.*

*La simulation 2D de ce profil de billes correspond à des tubes en trois dimensions dont l'axe est orthogonal au plan représenté figure 3.15. La périodicité permet tout de même de retrouver une excitation de modes de plasmons comparables avec les observations en réflectivité spéculaire.*

#### 3.4.2 Simulation 3D

Le plasmon localisé n'a pas pu être identifié avec les simulations en coupe à cause de la différence entre la géométrie considérée par le logiciel et la géométrie réelle de nos échantillons. Nous passons donc à des simulations en 3D pour pallier à cette limitation des simulations en coupe. Sur la figure 3.21 nous représentons la géométrie simulée et une vue de dessus de cette géométrie. Nous y retrouvons les billes formant un réseau surfacique hexagonal et une couche d'or sur le dessus reproduisant le même réseau. Sur la vue de dessus nous pouvons retrouver également les couches parfaitement absorbantes *Perfectly Matched Layers*. Pour plus de visibilité, ces *Perfectly Matched Layers* ont été cachées sur la vue d'ensemble de la géométrie.

En 3 dimensions, la géométrie simulée est limitée par la puissance de calcul disponible. Pour limiter celle-ci, nous avons simulé un ensemble de 7 billes uniquement. L'ensemble est entouré de *Perfectly Matched Layers* qui nous évite d'avoir des réflexions sur les bords de la géométrie. Nous ne sommes donc pas en présence d'un réseau de billes. Cette géométrie nous permet tout de même d'avoir les singularités géométriques entre les billes. Nous pouvons également reconnaître les deux orientations principales des échantillons étudiés si nous étions dans le cas d'un réseau : la direction compacte  $\Gamma K$  ( $\varphi = 30^\circ$ ) et la direction non compacte  $\Gamma M$  ( $\varphi = 0^\circ$ ) (cf figure 3.21). Comme pour la simulation en 2D, l'onde excitatrice arrive sous incidence nulle ( $\theta = 0^\circ$ ). Avec cet angle d'incidence, nous ne pouvons pas parler de polarisation globale s ou p par rapport à une surface plane, comme précédemment. Dans notre cas, nous parlerons d'un champ suivant la direction x et un champ suivant la direction y comme précisé sur la figure 3.21. La direction x, si nous avons un réseau, correspondrait à la direction  $\Gamma K$  alors que la direction x' correspondrait à la direction  $\Gamma M$ . La direction x' est équivalente à la direction y représentée sur la figure 3.21.

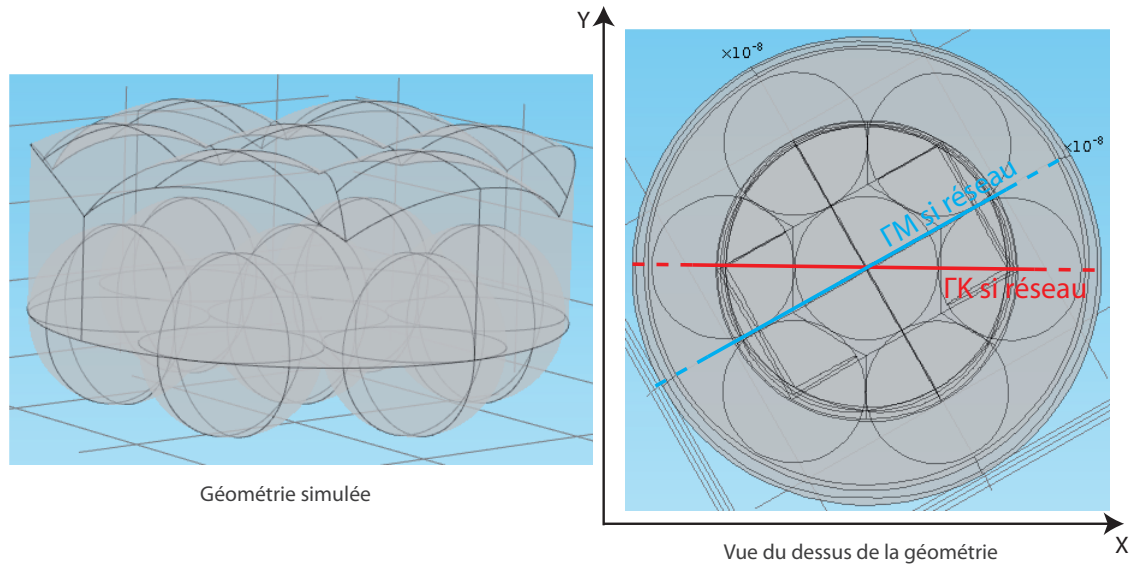


FIGURE 3.21 – Géométrie simulée dans le cas de la simulation par éléments finis en 3D : assemblage de 7 billes selon un motif hexagonal et une couche d'or (à gauche). Vue du dessus de la géométrie simulée (à droite) avec les Perfectly Matched Layers qui sont cachées sur la vue d'ensemble.

Comme pour une simulation en coupe, nous pouvons obtenir la réflectivité de notre géométrie en normalisant la norme du champ réfléchi revenant vers la face supérieure de la géométrie par le champ incident de cette même face supérieure. Le spectre de réflectivité obtenu dans le cas où le champ électrique est orienté suivant  $x$  est représenté dans la figure 3.22. Nous y représentons également la norme du champ électrique pour une longueur d'onde de l'onde plane incidente de 660nm.

La norme du champ ne fait apparaître cette fois qu'une seule géométrie amenant à une concentration du champ électrique et il s'agit de l'interstice entre les billes recouvertes d'or. Ce sont les interstices perpendiculaires au plan suivant la direction  $x$  qui hébergent les plasmons localisés. L'excitation de ce mode de plasmon localisé se retrouve dans le spectre de réflectivité tracé qui présente un creux en réflectivité. Ce creux est centré autour de 660nm. Comme nous ne sommes pas en présence d'un réseau, puisque la géométrie simulée se limite à 7 billes, ce creux en réflectivité ne peut être dû qu'à l'excitation d'un mode de plasmons localisé mais pas d'un mode propagatif. En réflectivité spéculaire, le creux correspondant à l'excitation du plasmon localisé pour une onde incidente "dite" polarisée  $s$  selon  $\Gamma M$  était centré en 625nm. Le décalage peut de nouveau découler de la différence entre la couche d'or simulée et le dépôt expérimental (différence d'épaisseur, de rugosité et de forme).

### 3.4 Simulation de l'excitation de plasmons

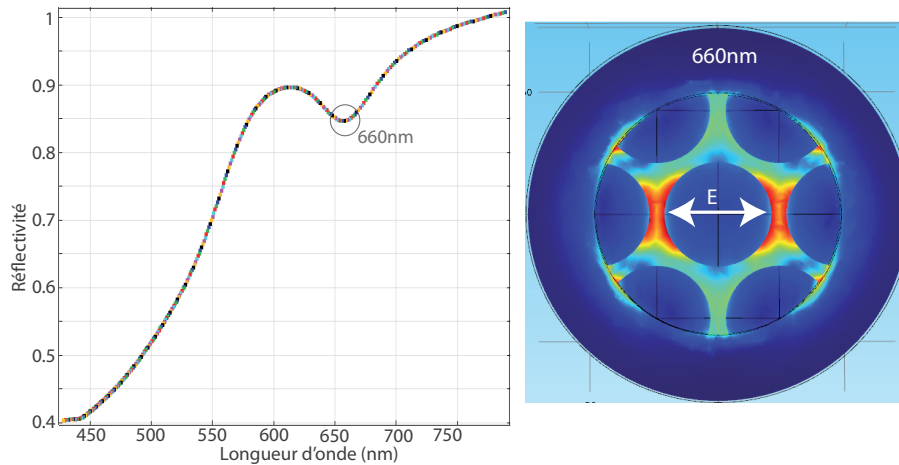


FIGURE 3.22 – Tracée de la réflectivité pour un ensemble de 7 billes recouvertes d'or simulé par éléments finis (à gauche) et représentation du champ électrique de cette surface (à droite) dans le cas d'un champ électrique incident orienté suivant  $x$  et pour une longueur d'onde de 660nm.

Nous prenons maintenant un champ incident polarisé selon la direction  $y$ . Le spectre de réflectivité et la norme du champ à la surface obtenus dans ce cas sont tracés sur la figure 3.23.

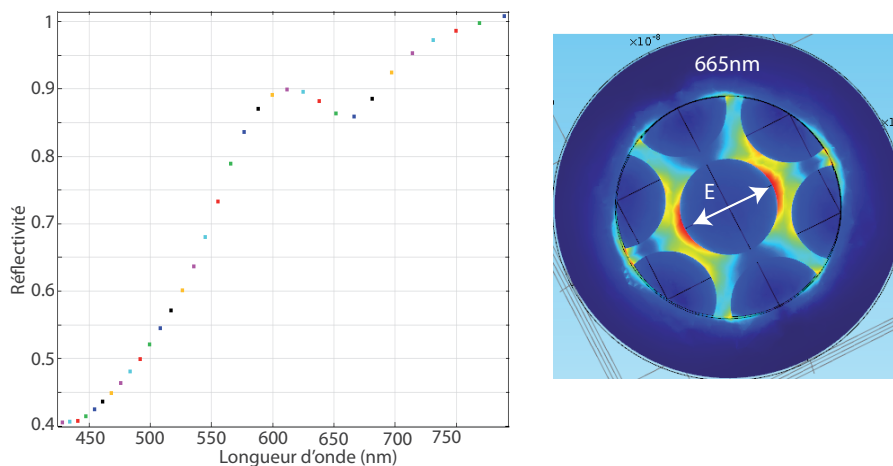


FIGURE 3.23 – Tracée de la réflectivité pour un ensemble de 7 billes recouvertes d'or simulé par éléments finis (à gauche) et représentation du champ électrique de cette surface (à droite) dans le cas d'un champ électrique incident orienté suivant  $y$  et pour une longueur d'onde de 665nm.

Le creux en réflectivité est centré autour de 665nm. Les surintensités de champ ne se situent pas au même endroit que précédemment. Il n'y a pas ici d'interstices entre deux billes directement perpendiculaires au champ incident. Par contre les interstices entre les billes ne sont pas non plus orientés dans la même direction que la polarisation du champ donc il y a une concentration du champ moins efficace qu'auparavant. L'intensité maximale, dû à l'excitation du plasmon localisé, est donc au niveau des interstices entre trois billes cette fois. Ce n'est pas la même géométrie qui accueille le plasmon localisé. Or la longueur d'onde d'un plasmon localisé dépend directement de la taille et de la forme de la particule l'accueillant. Nous avons donc un très léger décalage du creux en réflectivité de 5nm.

*Nous avons donc trouvé une méthode pour prédire la longueur d'onde de résonance des modes de plasmons localisés d'une opale métallisée. Grâce à cette simulation par éléments finis, nous avons pu observer que ces mêmes modes étaient confinés entre deux ou trois billes recouvertes*

*d'or.*

## Conclusion

Dans ce chapitre, l'attention était portée sur la démonstration en champ lointain de l'excitation de mode de plasmons sur une opale métallisée par une onde plane incidente. Nous avons montré que les creux des spectres de réflectivité obtenus correspondent à l'excitation de plasmons soit par mesure en utilisant un système goniométrique soit par simulation numérique.

Les mesures de réflectivité spéculaire avec un dispositif goniométrique nous ont permis de caractériser les modes de plasmons excités par une onde plane incidente en fonction de la polarisation de cette onde plane, de son angle d'incidence et de l'orientation de l'échantillon.

Les creux de réflectivité, lorsque l'onde plane est polarisée p par rapport à une surface plane, traduisent l'excitation de plasmons propagatifs. La longueur d'onde de ces creux changent en fonction de l'angle d'incidence de l'onde plane. Cette variation présente un bon accord qualitatif et quantitatif avec le calcul analytique par la relation d'accord de phase pour une surface quasi-plate. Une différence assez faible entre les valeurs mesurées et calculées apparaît pour les plus faibles incidences à cause du relief de l'échantillon expérimental, non considéré par la relation d'accord de phase.

Une onde plane incidente polarisée s par rapport à une surface plane peut exciter plusieurs modes de plasmons en fonction de l'orientation de l'échantillon. Lorsque l'onde plane arrive selon la direction  $\Gamma M$ , les creux de réflectivité traduisent l'excitation de mode de plasmon localisé. Quand la direction de propagation est selon  $\Gamma K$  par contre ce sont des modes propagatifs qui sont excités. Cette excitation est possible à cause de la polarisation locale de l'onde incidente qui n'est pas là même que la polarisation globale à cause du relief de l'échantillon.

Les simulation numériques nous ont permis de retrouver les longueurs d'onde des modes de plasmons propagatifs avec une simulation en 2D, déjà calculables avec la relation d'accord de phase. La simulation en 3D nous a permis de retrouver la longueur d'onde du mode de plasmon localisé, non calculable jusque là. Nous avons également pu visualiser le champ électrique sur l'échantillon et observer que ce sont les interstices entre les billes qui accueillent ces modes localisés.

## Chapitre 4

# Observation en champ proche de plasmons

### Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré par des mesures de réflectivité spéculaire qu'il était possible d'exciter des plasmons localisés et des plasmons propagatifs sur nos échantillons d'opales métallisées. Les plasmons localisés en particulier dépendent de la forme et de la taille de la particule qui résonne. Ces mesures en champ lointain ne nous permettent pas de savoir quelles parties de l'échantillon répondent plus particulièrement.

Dans ce chapitre, nous essaierons d'avoir des informations sur le champ proche de l'échantillon. L'observation en champ proche des modes plasmoniques est possible grâce aux techniques de PEEM [108] [84] [26], pour *Photo Excited Electron Microscopy* en anglais, couplées aux techniques LEEM pour *Low Energy Electron Microscopy*. Ces observations se sont faites en partenariat avec l'équipe IRAMIS du CEA de Saclay [56] [46] [47] [27]. Ces techniques de microscopie ont l'avantage de ne pas être intrusive : pas besoin de pointe à proximité de l'échantillon comme l'AFM (*Atomic Force Microscopy*) ou le SNOM (*Scanning Near Optical Field*) par exemple. Le champ proche ne sera donc aucunement altéré par la présence d'éléments intrusifs.

Nous commencerons par présenter le principe des mesures PEEM avant d'étudier le comportement de deux types d'échantillons différents. Le premier type d'échantillon étudié, dans la deuxième partie, présente un motif de craquelures. Il nous permettra d'étudier la signature en champ proche des plasmons propagatifs et en particulier l'interaction entre les plasmons propagatifs et l'onde plane incidente. Ces observations nous permettront d'introduire un modèle de nos cristaux plasmoniques opaliques prenant en compte le relief de l'échantillon contrairement au modèle pour une surface quasi-plate donné au chapitre 1.

Dans la troisième et dernière partie, nous utiliserons un échantillon sans motif de craquelures pour nous concentrer sur les modes de plasmon localisés. Nous développerons une méthode de traitement d'image pour reconnaître automatiquement ces plasmons localisés et faire le lien entre les plasmons localisés et propagatifs.

### 4.1 Principe d'observation des plasmons en champ proche

Le PEEM associe un laser exciteur et un microscope électronique qui permet de mesurer la densité électronique. Le faisceau laser (Ti :Saphir) est pulsé, monochromatique, accordable en longueur d'onde (700nm - 1000nm) et polarisable (cf figure 4.1). A cause de l'encombrement mécanique de la machine, l'angle d'incidence est fixé à 73°. Ensuite, le microscope électronique arrache des électrons de la surface grâce à un champ électrique constant. Les électrons sont

guidés à travers des lentilles magnétiques jusqu'à une caméra CCD pour visualisation. Il est donc possible d'observer la densité électronique et donc la cartographie du champ électrique à la surface de l'échantillon.

En fonction de sa polarisation et de sa longueur d'onde, le laser incident se couplera à des modes plasmoniques. La présence de plasmons le long de l'interface avec l'or va modifier la densité électronique de la surface de notre échantillon. Le microscope électronique permet d'imager la densité électronique et donc d'observer une cartographie des plasmons à la surface.

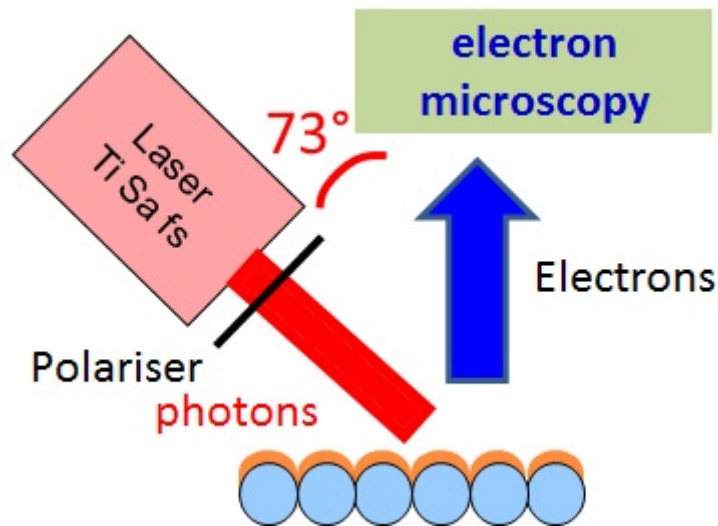


FIGURE 4.1 – Schéma de principe du dispositif permettant d'obtenir des images PEEM et LEEM de l'équipe Iramis du CEA de Saclay.

Ce phénomène est hautement non linéaire puisqu'il faut trois photons (environ 1.5 eV sur cette gamme de longueurs d'onde) pour extraire un électron à une surface d'or dont le travail de sortie est à peu près égal à 4.5 eV. L'intensité sur la caméra CCD sera donc proportionnelle à la puissance 6 de la norme du champ incident.

Les techniques de LEEM sont différentes. Le faisceau incident est un faisceau d'électrons, comme pour une technique de microscopie électronique classique. Les images LEEM nous donnent une vision de la topographie de la surface étudiée. Le dispositif du CEA de Saclay permet de superposer les images obtenues en PEEM et en LEEM en même temps. Nous obtenons donc à la fois la cartographie de la densité électronique à la surface et la topographie de la surface au même endroit. L'ensemble de ces deux informations pourront être comparées avec les simulations numériques qui nous donnent la répartition du champ électrique en tout point d'une géométrie donnée.

Les opales métallisées ont donc été observées en PEEM/LEEM. Dans la partie suivante, nous analyserons tout d'abord les observations d'un échantillon d'opale métallisée présentant des craquelures séparant la surface en plusieurs domaines plus petits et permettant l'observation de modes propagatifs de plasmons. Dans une deuxième partie ensuite, l'analyse se portera sur un échantillon sans ces craquelures et nous pourrions étudier le couplage entre les modes de plasmons propagatifs et les modes de plasmons localisés.

Quelle que soit l'étude, il est important de noter que tous les échantillons ont été introduits de telle sorte que le faisceau laser incident arrive selon la direction  $\Gamma M$ .

*Les images PEEM permettent donc d'observer une cartographie de la densité électronique*

modulée par des plasmons. En associant les images LEEM nous pourrions également positionner les plasmons sur le relief d'une opale métallisée.

### 4.2 Mise en avant des modes propagatifs - Interférence avec la lumière incidente

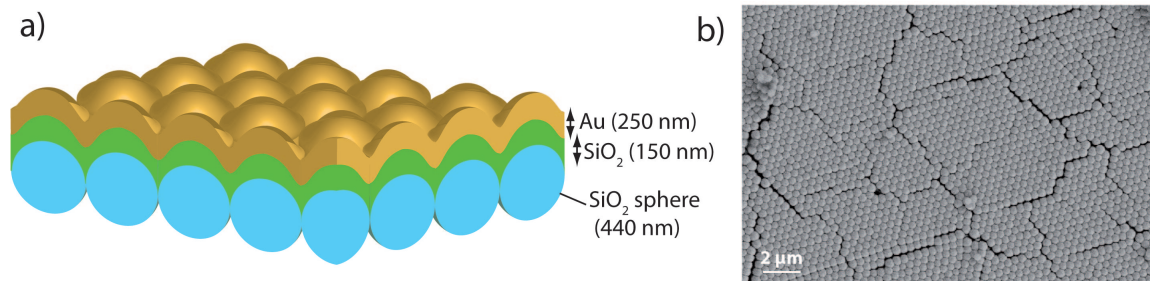


FIGURE 4.2 – a) Schéma de constitution de l'échantillon avec craquelures. b) Image MEB du même échantillon.

Cette partie porte sur l'analyse d'un échantillon d'opale métallisée de petites billes, présentant des domaines restreints (environ  $5\mu\text{m}$ ) délimités par des craquelures (cf figure 4.2). Les billes de silice ont un diamètre de 440 nm sur lesquelles une couche de 150 nm de Silice a été déposée de manière à lisser le profil (diminuer la corrugation). Ensuite une couche de 250 nm d'or a été déposée. Sur les images MEB, nous pouvons observer des domaines de quelques microns,  $5 - 6\mu\text{m}$ , qui présentent une corrugation de 83 nm mesurée grâce à des images AFM.

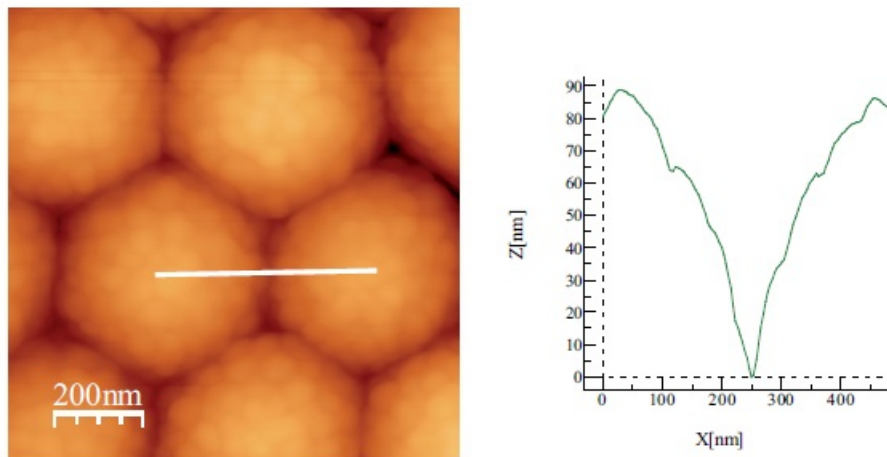


FIGURE 4.3 – a) Images AFM d'une opale métallisée pour un champ de vue de  $10\mu\text{m}.10\mu\text{m}$ . b) Tracé du profil d'une opale métallisée et méthode de mesure de la corrugation  $h$ , définie comme la distance entre le sommet des billes recouvertes d'or et le point le plus profond dans l'interstice entre les billes Ici nous avons :  $h = 83\text{nm}$ .

#### 4.2.1 Polarisation s

Lorsque le faisceau LASER incident est polarisé s, il apparaît sur les images PEEM des points très lumineux. Ces points très lumineux sont représentatifs de densités électroniques très fortes. De telles densités électroniques mènent à des surintensités de champ à la surface, appelés dans la suite des points chauds ou hot spots en anglais (cf figure 4.4 a). La densité électronique

est modulée directement par la présence de plasmons à la surface. Les très fortes densités électroniques sont obtenues par la présence de plasmons. Comme la polarisation du faisceau incident est une polarisation  $s$ , et que la direction de propagation est selon la direction  $\Gamma M$ , nous pouvons affirmer que ce mode de plasmon est un mode de surface localisé.

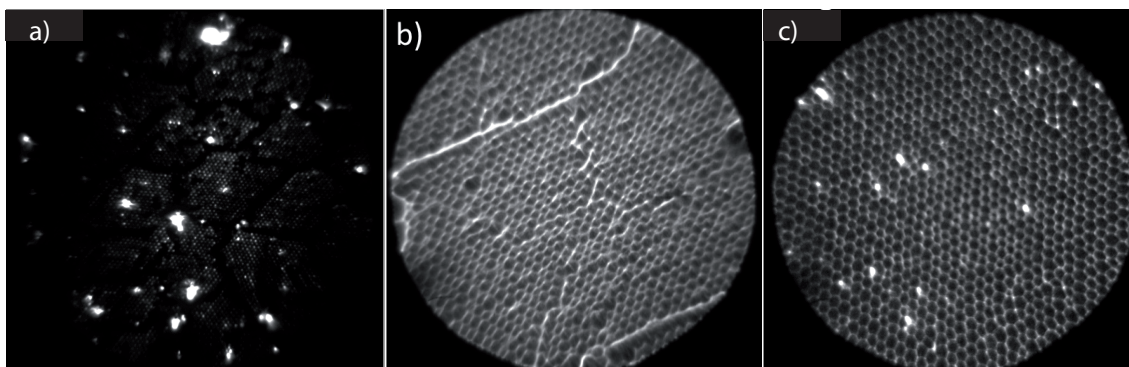


FIGURE 4.4 – a) Image PEEM de l'échantillon d'opale métallisée présentant des craquelures pour un champ de vue de  $10\mu\text{m}$ , une longueur d'onde incidente de  $800\text{nm}$  et une polarisation incidente  $s$ . b) Image LEEM du même échantillon et d'une autre zone. c) Image PEEM/LEEM du même échantillon sur une troisième zone.

De plus en analysant les images de PEEM et de LEEM de la même zone de la surface, il est possible d'identifier les régions de la surface dans lesquelles sont confinés ces modes de plasmons localisés (cf figure 4.4). Les plasmons localisés se situent entre les billes recouvertes d'or et non au sommet des billes. Nous avons montré le même résultat avec les simulations numériques à la fin du chapitre 3. En prenant une opale métallisée comme géométrie, nous avons vu que le champ électrique à la surface de l'or présentait des surintensités entre les billes. L'interstice entre deux ou trois billes recouvertes d'or est similaire à une pointe métallique. En électromagnétique, les pointes métalliques amènent à des surintensités de champ électrique. Cette propriété peut expliquer le confinement des modes plasmoniques localisés entre les billes recouvertes d'or.

Lorsqu'on change la longueur d'onde du faisceau laser incident, certains points chauds s'éteignent alors que d'autres s'allument dans d'autres régions de la surface. Or les billes ne sont pas exactement similaires les unes aux autres. Les interstices entre les billes ont donc des géométries variables, caractéristique d'un certain désordre à la surface. Les longueurs d'onde de résonance des plasmons localisés sont fortement dépendantes de la géométrie de la particule résonante. Ce désordre explique donc l'observation décrite précédemment. Quelle que soit la longueur d'onde de l'onde plane incidente, celle-ci excitera les plasmons localisés de certains interstices entre plusieurs billes mais pas tous. Ce phénomène est exalté par la non linéarité du dispositif expérimental puisque nous observons la puissance 6 du champ. Les fortes réponses sont exaltées.

Il réside tout de même une différence majeure entre l'observation PEEM et les simulations numériques présentés à la fin du chapitre 3 : sur les images PEEM, il y a une grande disparité dans la réponse des interstices entre deux billes recouvertes d'or, il y a des points chauds à certains endroits mais pas partout. Par contre dans la simulation correspondant aux mêmes paramètres expérimentaux (polarisation  $s$  et incidence selon la direction  $\Gamma M$ ), tous les interstices entre les billes recouvertes d'or ont exactement la même forme, la géométrie est idéale. Les longueurs d'onde de résonance des plasmons localisés associés à ces interstices sont les mêmes. Lorsque la longueur d'onde de l'onde plane incidente est égale à cette longueur d'onde de résonance, tous les interstices sans exception répondent et présentent une surintensité de champ électrique.



## 4.2 Mise en avant des modes propagatifs - Interférence avec la lumière incidente

*Nous observons avec une polarisation incidente s des plasmons localisés, à l'interstice entre deux billes. Dans la partie suivante, nous mènerons une étude plus complète de la dépendance en longueur d'onde de l'excitation des modes de plasmons localisés.*

### 4.2.2 Polarisation p

Pour une polarisation p du faisceau laser incident, la situation est bien différente. Pour certaines longueurs d'onde, c'est le même motif de points chauds qui apparaît (cf figure 4.5b). Les plasmons localisés sont excités par une onde plane incidente quelle que soit sa polarisation, polarisation s ou polarisation p. Les longueurs d'onde pour lesquelles nous voyons apparaître ce motif de points chauds correspondent aux longueurs d'onde de résonance des plasmons localisés de certains interstices. Les points chauds traduisent donc encore une fois l'excitation de plasmons localisés.

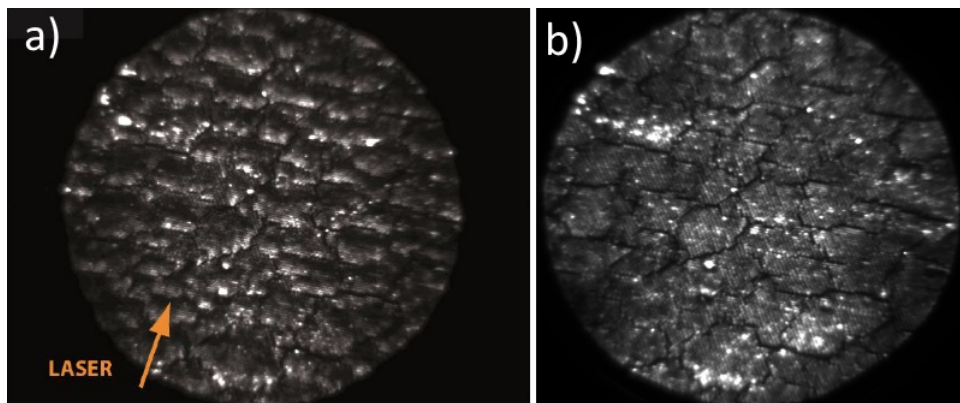


FIGURE 4.5 – a) Image PEEM d'un échantillon d'opale métallisée présentant des craquelures pour un champ de vue de  $50\mu\text{m}$ , une polarisation de l'onde incidente p et une longueur d'onde de a)  $830\text{nm}$  et b)  $750\text{nm}$ .

Ensuite, pour d'autres longueurs d'onde du laser incident, les images de PEEM ont montré un motif de franges plus ou moins lumineuses à la surface (cf figure 4.5a) [87]. Ces franges sont une démonstration classique d'un phénomène d'interférence entre deux ondes planes propagatives. Sur le schéma 4.6, nous faisons le bilan des ondes en présence dans le cas d'une excitation d'une opale métallisée présentant des craquelures par une onde plane incidente polarisée p :

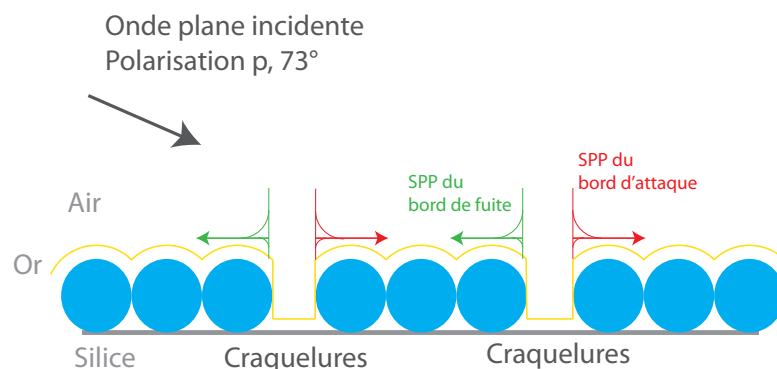


FIGURE 4.6 – Bilan des ondes présentes sur une opale métallisée présentant des craquelures et dans le cas d'une onde plane incidente polarisée p.

Lorsque l'onde incidente est polarisée p, des plasmons polarisés pourront être excités grâce à la présence du réseau (cf chapitre 1). De plus les craquelures jouent le rôle de lanceurs de

plasmons [43] [53]. L'onde incidente excitera donc des plasmons propagatifs de chaque côté des craquelures. Pour une craquelure perpendiculaire à la direction de propagation du laser, il y aura donc un plasmon propagatif se propageant dans le même sens que le laser et un plasmon propagatif se propageant dans le sens contraire. Le plasmon se propageant dans le même sens est lancé par un bord de la craquelure appelé bord d'attaque et le plasmon se propageant dans le sens contraire est lancé depuis le bord de la craquelure appelé bord de fuite. Deux de ces trois ondes (onde incidente, plasmon du bord d'attaque et plasmon du bord de fuite) interfèrent.

Les domaines de l'opale métallisée délimités par les craquelures ont des dimensions entre  $5\mu\text{m}$  et  $10\mu\text{m}$ . La longueur de propagation des plasmons propagatifs sur de l'or est environ de  $3\mu\text{m}$  pour une longueur d'onde de  $600\text{nm}$  [88]. Les plasmons du bord de fuite et du bord d'attaque sont donc amortis avant de se croiser. Le motif de franges traduisant les interférences entre deux ondes ne peuvent donc pas être dûs à l'interférence entre ces deux plasmons propagatifs.

Sur la figure 4.5a, nous pouvons voir que les franges d'interférence se situent toujours après les craquelures et jamais avant. Les franges d'interférence, si elles existent, entre le plasmon du bord de fuite et l'onde plane incidente correspondrait à un battement égal au vecteur propre  $G$  du réseau. Ce battement amènerait à un interstice entre franges égal à la taille des billes ce qui ne nous permettrait pas de les observer. De plus compte tenu de l'incidence du laser excitateur, le plasmon du bord d'attaque devrait être excité beaucoup plus efficacement que celui sur le bord de fuite. Nous négligeons par la suite ce dernier. Les franges ne viennent donc pas d'interférences entre l'onde incidente et le plasmon propagatif du bord de fuite.

Il ne reste qu'une possibilité : les franges viennent d'interférences entre l'onde incidente et le plasmon propagatif du bord d'attaque. Cette hypothèse peut être vérifiée en comparant les valeurs de l'interfrange mesurées sur les images PEEM et les valeurs du même interfrange calculées. Pour mesurer les valeurs de l'interfrange, nous utilisons un logiciel de traitement d'images codé par Ludovic Douillard de l'équipe Iramis du CEA de Saclay avec qui nous collaborons autour du PEEM. Le logiciel nous permet de mesurer l'intensité du champ sur toute la surface de l'image. Nous pouvons donc tracer l'évolution de l'intensité des franges selon la direction d'incidence du laser après une craquelure. Sur la figure 4.7 est tracé le profil d'intensité du champ selon la direction d'incidence du laser après la même craquelure de l'échantillon pour plusieurs longueurs d'onde du laser incident (entre  $810\text{nm}$  et  $910\text{nm}$ ).

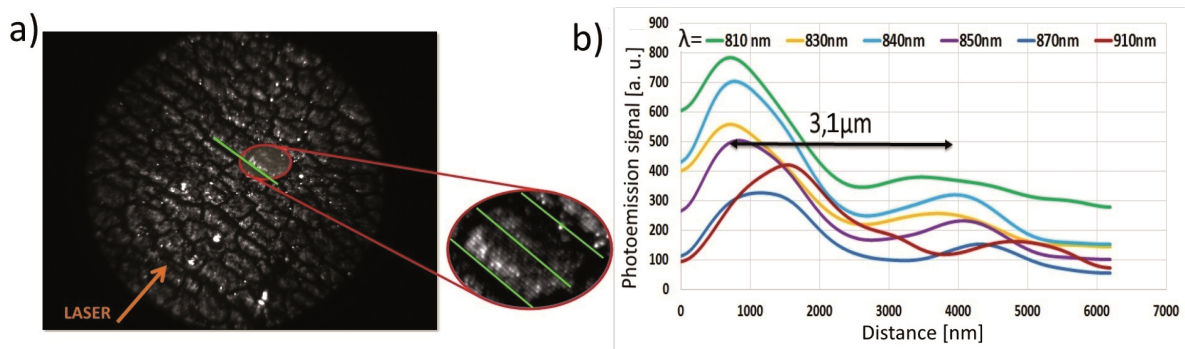


FIGURE 4.7 – a) Image PEEM d'un échantillon d'opale métallisée présentant des craquelures et isolation de ces craquelures. b) Tracé du profil d'intensité après le bord d'attaque des craquelures du même échantillon permettant la mesure de l'interfrange. [5]

L'interfrange est la distance entre deux maxima d'intensité. Nous pouvons voir que quelque soit le profil considéré, correspondant à différentes valeurs de longueurs d'onde du laser incident, la valeur de l'interfrange est constante. L'interfrange est égal à  $3.1\mu\text{m}$ . Les plasmons propagatifs sur l'or ont une longueur de propagation de l'ordre de quelques microns pour ces longueurs

## 4.2 Mise en avant des modes propagatifs - Interférence avec la lumière incidente

d'onde. Ils sont rapidement amortis ce qui explique que nous ne puissions voir seulement deux maxima et que le second maximum soit bien plus petit que le premier, juste après la craquelure.

L'interfrange de franges d'interférence entre deux ondes peut se calculer grâce à la différence entre les normes de leur deux vecteurs d'onde. Appelons  $\Delta k$  la différence entre les normes des vecteurs d'onde de l'onde plane incidente et de du plasmon propagatif :  $\Delta k = \vec{k}_{//,photon} - \vec{k}_{SPP}$ . La valeur de l'interfrange  $\lambda_{franges}$  est définie par l'expression suivante :

$$\lambda_{franges} = \frac{2\pi}{\Delta k} \quad (4.1)$$

En prenant la ligne de lumière pour le laser incident avec un angle d'incidence de  $73^\circ$  et la relation de dispersion d'un mode de plasmon propagatif calculé dans le chapitre 1 pour une surface quasi-flat avec un réseau 2D, nous obtenons les valeurs d'interfrange en fonction de la longueur d'onde tracées sur la figure 4.8. Ces valeurs sont tracées pour des fréquences inférieures à la fréquence correspondant au point de repliement.

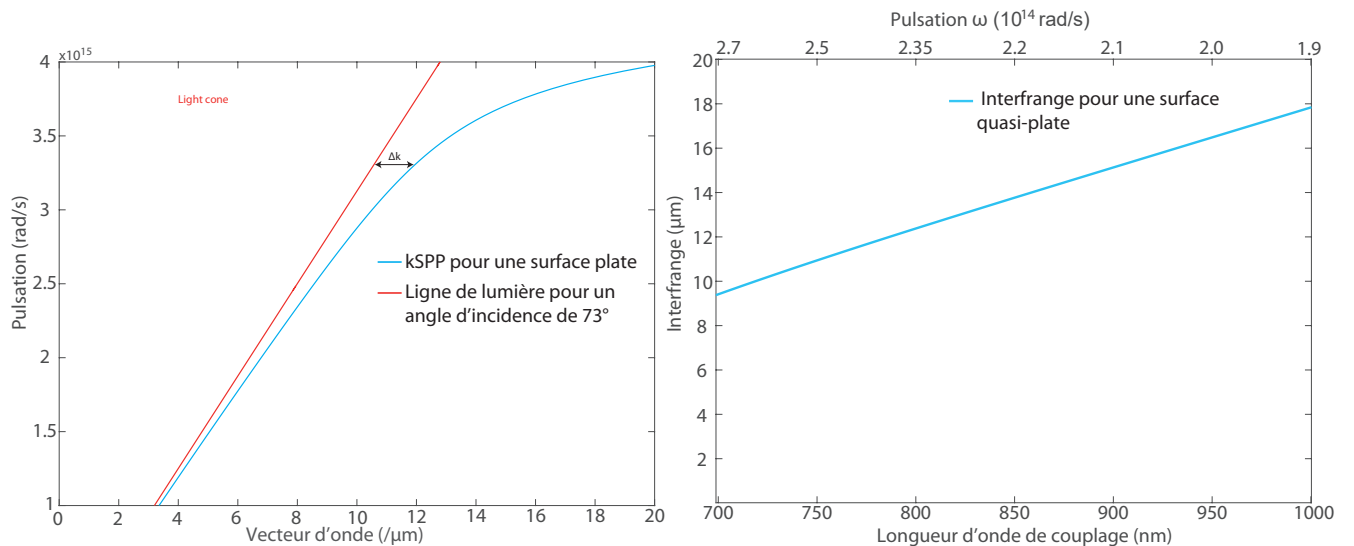


FIGURE 4.8 – A gauche : Tracé de la relation de dispersion d'un plasmon propagatif sur une surface plane et définition de  $\Delta k$ . A droite : Tracé des valeurs d'interfrange des franges d'interférence entre la lumière incidente et les SPP en fonction de la longueur d'onde dans le cas la relation de dispersion des SPP est prise sur une surface plane.

Les valeurs calculées dans ces conditions sont comprises entre  $9.5\mu\text{m}$  à  $700\text{nm}$  et près de  $18\mu\text{m}$  à  $1000\text{nm}$ . Ces valeurs ne correspondent pas avec celles mesurées précédemment. Il y a un décalage notable entre le calcul et l'expérience. Dans le chapitre 3, nous avons également vu un décalage entre les valeurs de longueurs d'onde des plasmons propagatifs mesurées en réflectivité spéculaire et les valeurs calculées avec la relation de dispersion des plasmons propagatifs. Dans le modèle développé, la surface est considéré quasi-plate et ne tient pas compte de la corrugation de l'échantillon.

*Les images PEEM en polarisation p font donc apparaître des plasmons localisés pour certaines longueurs d'onde et des franges d'interférence pour d'autres venant du battement entre des plasmons propagatifs et le laser incident. En basant notre analyse sur la comparaison des valeurs d'interfrange mesurées et calculées, notre modèle développé jusque là n'explique pas quantitativement ces franges. La partie suivante va ainsi compléter notre modèle.*

### 4.2.3 Ouverture du gap

C'est Barnes qui, en premier, a pris en compte la différence entre le modèle détaillé au chapitre 1 et la réalité d'une surface corruguée [29] [32] [31]. Son modèle est basé sur l'ouverture d'un gap pour une valeur de  $k_{//,photon}$  égale à  $\frac{G}{2}$ . Son modèle prend en compte une surface 1D, à profil sinusoïdal dont la corrugation, c'est-à-dire l'amplitude du sinus ici, ne dépasse pas 90 nm ( $2 * h \ll 90\text{nm}$ ). Une fois ces critères respectés, la largeur de ce gap, définie comme la différence entre les valeurs extrêmes de pulsation  $\omega_+$  et  $\omega_-$ , et la valeur de pulsation centrale  $\bar{\omega}$  du gap sont définies comme suit :

$$\left(\frac{\omega_+}{c}\right)^2 - \left(\frac{\omega_-}{c}\right)^2 = \frac{4G^2}{\sqrt{-\epsilon_m \epsilon_d}} (Gh) \left(1 - \frac{7}{2}(Gh)^2\right) \quad (4.2)$$

$$\frac{1}{2} \left[ \left(\frac{\omega_+}{c}\right)^2 + \left(\frac{\omega_-}{c}\right)^2 \right] = \left(\frac{\omega_0}{c}\right)^2 (1 - (Gh)^2) \quad (4.3)$$

où  $G = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$  pour un réseau 2D hexagonal,  $a$  est le diamètre des billes,  $h$  est l'amplitude du sinus ici donc  $2h = 83\text{nm}$  et  $\omega_0$  est la pulsation correspondant à la valeur de  $k$  égale à  $\frac{G}{2}$  calculée grâce à la relation de dispersion des plasmons propagatifs sur une surface plane. Nous appellerons  $\lambda_0$ ,  $\lambda_+$ ,  $\lambda_-$  et  $\bar{\lambda}$  les valeurs en longueur d'onde correspondantes aux valeurs de pulsation. Dans notre cas, nous obtenons les valeurs suivantes :

- $\omega_0 = 2.42 \cdot 10^{15} \text{Hz}$  et  $\lambda_0 = 779\text{nm}$ .
- $\bar{\omega} = 2.27 \cdot 10^{15} \text{Hz}$  et  $\bar{\lambda} = 830\text{nm}$ .
- $\omega_+ = 2.38 \cdot 10^{15} \text{Hz}$  et  $\lambda_+ = 790\text{nm}$ .
- $\omega_- = 2.15 \cdot 10^{15} \text{Hz}$  et  $\lambda_- = 874\text{nm}$ .
- la largeur du gap en longueur d'onde est donc de  $\Delta\lambda = 83\text{nm}$ .

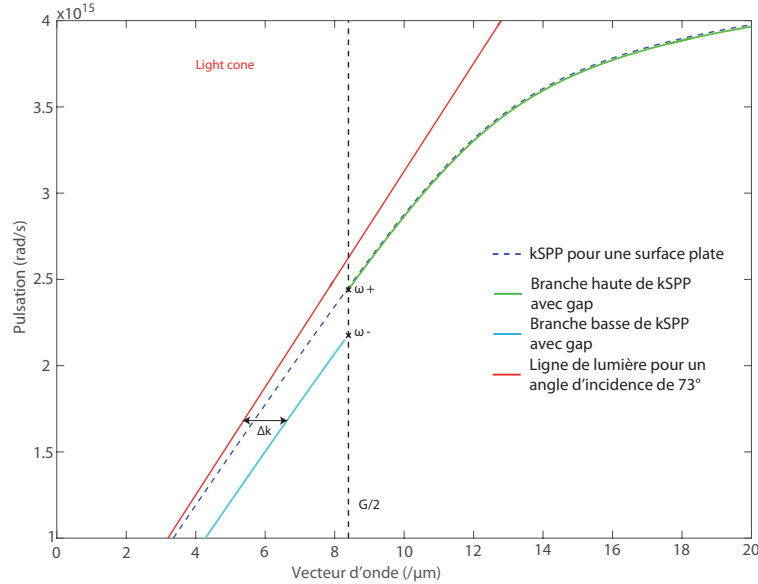


FIGURE 4.9 – Tracé de la relation de dispersion d'un plasmon propagatif sur une surface plane en prenant en compte l'ouverture d'un gap décrit par les calculs de Barnes.

Les calculs de Barnes donnent directement les valeurs en pulsation des bornes du gap mais ne précisent pas comment la relation de dispersion évolue avant ou après ces valeurs extrêmes. Nous

## 4.2 Mise en avant des modes propagatifs - Interférence avec la lumière incidente

avons également inséré l'ouverture de ce gap dans notre modèle (cf figure 4.9). Nous faisons l'hypothèse que l'évolution de la relation de dispersion des SPP avant et après le gap sera la même que pour une surface quasi-plate dans notre modèle. Ceci n'est bien sûr pas tout à fait exact, surtout à proximité du gap, mais permet de donner une valeur approchée de l'interfrange [85] [86].

Nous avons fait des translations verticales de cette relation de dispersion avant et après le gap pour obtenir les deux branches de la nouvelle relation de dispersion en prenant en compte le gap. Les translations verticales sont :

- avant  $k = \frac{G}{2}$ , la relation de dispersion pour une surface plane tracée dans le chapitre 1 est décalée vers le bas d'une valeur en pulsation de  $\omega_+ - \omega_0$
- après  $k = \frac{G}{2}$  la relation de dispersion pour une surface plane tracée dans le chapitre 1 est décalée vers le bas d'une valeur en pulsation de  $\omega_- - \omega_0$

En appliquant de nouveau la relation (4.1), nous pouvons calculer pour ce modèle les valeurs de l'interfrange des franges d'interférence entre le plasmon propagatif et le laser incident. Les valeurs de l'interfrange  $\lambda_{franges} = \frac{2\pi}{\Delta k}$  sont tracées en fonction de la longueur d'onde sur la figure 4.10.

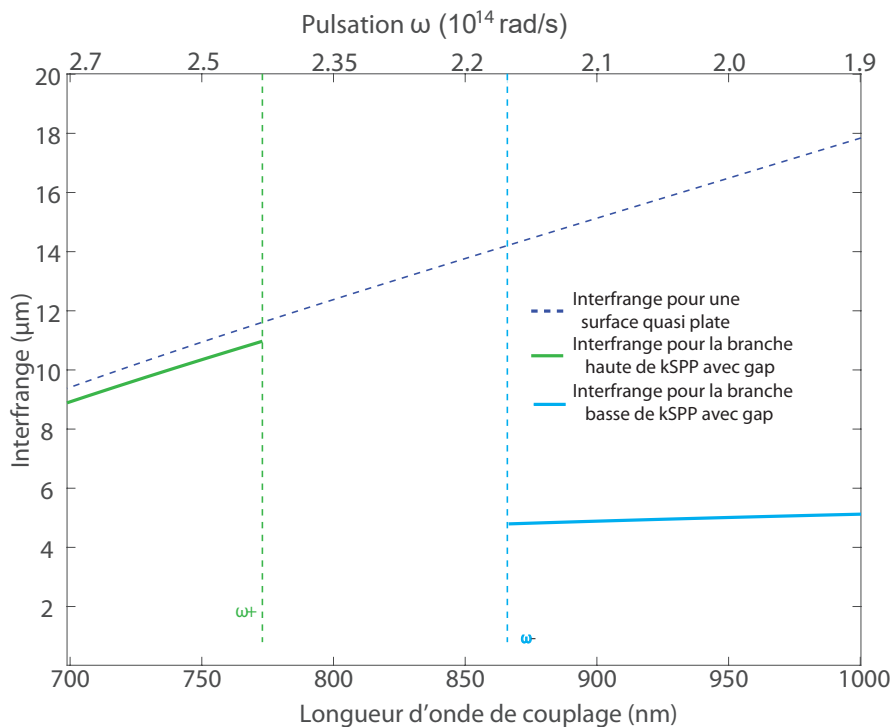


FIGURE 4.10 – Tracé des valeurs d'interfrange des franges d'interférence entre la lumière incidente et les SPP en fonction de la longueur d'onde dans le cas où : la relation de dispersion des SPP est prise sur une surface plane (trait en pointillé) ou alors la relation de dispersion des SPP tient compte de l'ouverture du gap (traits plein vert et bleu).

L'interfrange n'est pas calculé entre 790nm et 874nm. Entre ces valeurs, les plasmons propagatifs ne sont pas excités à cause du gap donc il ne peut pas y avoir d'interférence entre eux et le laser incident et donc pas d'interfrange. Pour la partie de plus haute énergie (plus basse longueur d'onde) de la relation de dispersion, l'interfrange de l'interférence entre l'onde plane incidente et le plasmon propagatif varie entre  $9\mu m$  à 700nm et  $10.5\mu m$  à 790nm. Pour la partie de plus basse énergie (plus haute longueur d'onde) cette fois, la valeur de l'interfrange est presque constante

et égale à  $4\mu\text{m}$ . Cela correspond à la zone non repliée de la courbe de dispersion des plasmons. Si nous considérons maintenant la branche repliée du diagramme de dispersion ( $\omega > \omega_0$ ), il s'agit d'un couplage résonant contrairement à ce qui se passe en basse fréquence. Pour un couplage à résonance,  $\Delta k = 0$  et il n'y a pas d'interfrange.

Expérimentalement, les franges d'interférence sont observées entre 800nm et 900nm. Le calcul de Barnes amène à une observation des franges en dessous de 790nm et au dessus de 874nm. Il y a un décalage entre ces valeurs. De plus la valeur mesurée de l'interfrange de ces franges d'interférence entre le laser incident et le plasmon propagatif est de  $3.1\mu\text{m}$  alors que la valeur calculée est de  $4\mu\text{m}$ . Là encore il y a un décalage entre la mesure et le calcul. En fait les hypothèses du modèle de Barnes s'éloignent qualitativement de notre situation :

- le modèle de Barnes s'applique pour un réseau 1D. Nos échantillons présentent un réseau hexagonal en 2D.
- le réseau 1D considéré par Barnes a un profil sinusoïdal. La valeur de corrugation prise dans le calcul correspond à l'amplitude de ce sinus. Le profil de nos opales métallisées selon la direction  $\Gamma M$  correspond plutôt à une espèce de cycloïde, sans tenir compte de la rugosité de la couche d'or.

Le modèle de Barnes nous permet donc d'améliorer quantitativement le premier modèle pris dans le chapitre 1 nous permettant de calculer la relation de dispersion de plasmons propagatifs sur une couche de métal quasi-plate. L'ouverture du gap lorsque la norme du vecteur d'onde incident est égale à la moitié de la norme du vecteur propre du réseau est prise en compte maintenant dans le cas d'une surface corruguée. Les résultats obtenus sont en assez bon accord quantitatif. La différence peut s'expliquer par le fait que nos échantillons ne correspondent pas complètement aux critères de forme pris par Barnes (sinusoïde). La corrugation, très importante, est également en limite de validité du modèle.

*Ces observations nous ont donc permis de confirmer et d'observer l'existence à la fois des plasmons localisés et des plasmons propagatifs. L'attention était portée sur les modes propagatifs et leur comportement de manière qualitative. Dans la suite nous nous concentrerons sur les modes localisés de manière quantitative.*

### 4.3 Couplage des modes propagatifs et des modes localisés

Dans cette partie, les observations PEEM/LEEM se portent sur un échantillon d'opale métallisée sans craquelures, c'est-à-dire avec de très grands domaines (plusieurs dizaines de microns). Les billes de silice de cet échantillon ont un diamètre de 500nm sur lesquelles 270nm d'or ont été déposés. La figure 4.11 présente un schéma de la constitution de cet échantillon et une image de microscopie électronique de la surface de l'échantillon. Nous pouvons voir que l'organisation des billes selon un motif hexagonal est respectée.

### 4.3 Couplage des modes propagatifs et des modes localisés

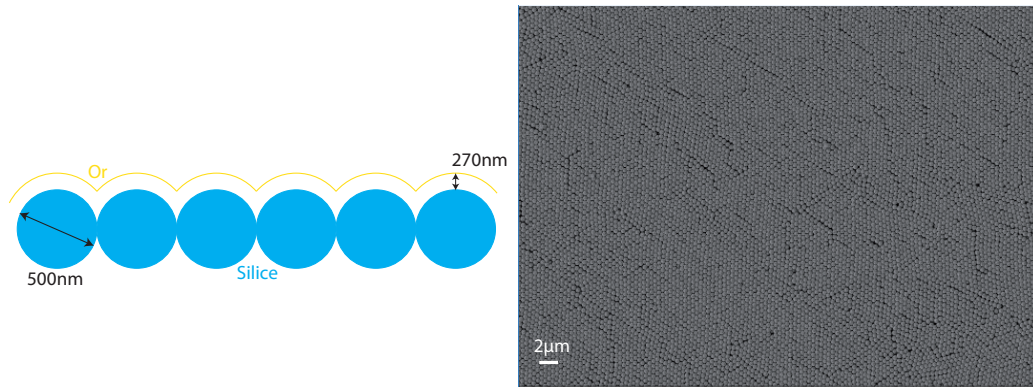


FIGURE 4.11 – a) Schéma de constitution de l'échantillon sans craquelures. b) Image MEB du même échantillon.

Quelque soit la polarisation de l'onde incidente, en p ou en s, les images PEEM de cet échantillon font apparaître des points chauds. Les points chauds traduisent la présence de très fortes densités électroniques dues à l'excitation de plasmons localisés. Les franges d'interférence entre le laser incident et les modes de plasmons propagatifs n'apparaissent pas. La figure 4.12 présente deux images PEEM de l'échantillon considéré pour une longueur d'onde du laser incident de 701nm mais pour deux polarisations différentes : s et p.

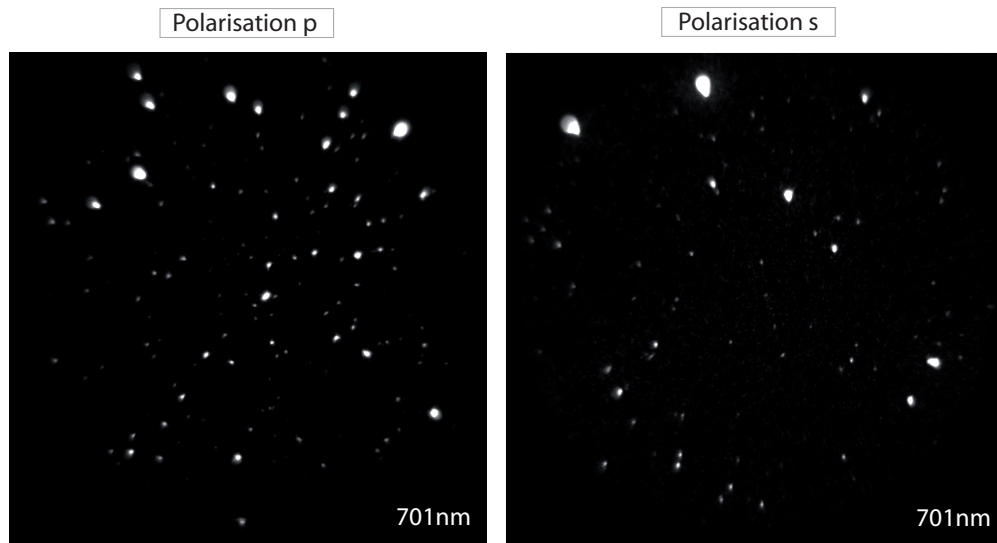


FIGURE 4.12 – Image PEEM de l'échantillon d'opales métallisée sans craquelures pour un champ de vue de 25µm, une longueur d'onde incidente de 701nm et deux polarisations différentes : p (à gauche) et s (à droite).

Le mode de plasmon localisé dépend fortement de la taille et de la forme de particule résonante [99] [94]. Les billes ne sont pas exactement de la même taille et il reste des défauts d'organisation si bien qu'en fonction de la longueur d'onde, différents plasmons localisés sont excités. En fonction de sa polarisation, le laser incident n'excite pas les mêmes plasmons localisés sur l'image 4.12, comme nous l'avions montré précédemment au chapitre 3.

Sur l'image 4.13 sont représentés deux images différentes : l'une est une image PEEM du même échantillon avec un champ de vue de 25µm pour une longueur d'onde incidente de 720nm et une polarisation p du laser. L'autre représente une superposition d'images PEEM et LEEM d'une autre zone du même échantillon avec un champ de vue de 10µm mais là même polarisation

(p) et la même longueur d'onde (720nm). Avec la superposition des images PEEM et LEEM, nous observons le fait que les plasmons localisés sont confinés entre deux ou trois billes de silice recouvertes d'or. Ce sont les interstices entre les billes recouvertes d'or qui hébergent les modes localisés.

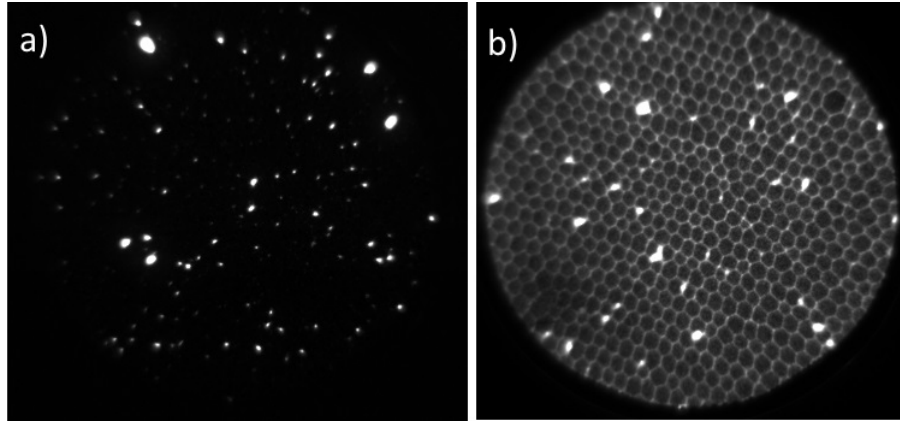


FIGURE 4.13 – a) Image PEEM de l'échantillon sans craquelures pour un champ de vue de  $25\mu\text{m}$ , une polarisation de l'onde incidente  $p$  et une longueur d'onde de  $720\text{nm}$ . b) Image PEEM/LEEM du même échantillon sur une autre zone avec un champ de vue de  $10\mu\text{m}$ .

*L'objectif maintenant est de caractériser plus précisément ces modes localisés : comment évolue leur intensité en fonction de la longueur d'onde incidente et en fonction de la polarisation incidente ? Les modes de plasmons propagatifs peuvent normalement être excités pour une polarisation  $p$  de l'onde plane incidente et nous essaierons de les mettre en avant.*

#### 4.3.1 Méthode d'identification des points chauds sur une image PEEM

Avant de pouvoir précisément étudier l'évolution de l'intensité ou du nombre de points chauds en fonction des caractéristiques de l'onde incidente, il est important d'identifier précisément et avec une méthode reproductible, image après image pour chaque longueur d'onde, les points chauds.

Ce traitement de données a été réalisé entièrement grâce à un logiciel codé par Ludovic Douillard de l'équipe Iramis du CEA de Saclay. Deux critères ont été appliqués pour reconnaître de manière automatique un point chaud : un critère de forme (répartition de l'intensité dans l'espace) et un critère d'intensité (niveau relatif de cette intensité).

##### Critère de forme

Le premier critère est un critère de forme. L'intensité d'un point chaud doit avoir une certaine répartition dans l'espace. Pour cela, la répartition spatiale de l'intensité d'un point chaud sera pris arbitrairement comme référence sur un carré de  $m.n$  pixels (15 pixels par 15 pixels typiquement). Cette référence  $t$  s'approche typiquement d'une courbe en cloche, c'est-à-dire qu'une coupe d'intensité de cette référence dans n'importe quelle direction en passant par le centre donnera une courbe proche d'une gaussienne. Pour comparer la répartition spatiale de l'intensité de l'image  $h(x,y)$  avec celle de la référence  $t$ , nous calculons la corrélation de ces deux signaux. Cette corrélation est normalisée par l'auto-corrélation de la référence. Cette fonction de corrélation croisée normalisée  $\delta$  est définie par :



$$\delta(x, y) = \frac{\sum_{i=-m/2}^{m/2} \sum_{j=-n/2}^{n/2} h(x+i, y+j) \cdot t(i, j) - m \cdot n \cdot \mu_h \cdot \mu_t}{\sqrt{\left( \sum_{i=-m/2}^{m/2} \sum_{j=-n/2}^{n/2} h^2(x+i, y+j) - m \cdot n \cdot \mu_h^2 \right)} \sqrt{\left( \sum_{i=-m/2}^{m/2} \sum_{j=-n/2}^{n/2} t^2(x+i, y+j) - m \cdot n \cdot \mu_t^2 \right)}}$$

où  $\mu_h$  et  $\mu_t$  sont définis comme suit :  $\mu_h = \frac{1}{m \cdot n} \sum_{i=-m/2}^{m/2} \sum_{j=-n/2}^{n/2} h(x+i, y+j)$  et  $\mu_t = \frac{1}{m \cdot n} \sum_{i=-m/2}^{m/2} \sum_{j=-n/2}^{n/2} t(i, j)$ .

Cette corrélation croisée normalisée  $\delta$  peut prendre différentes valeurs :

- valeur positive entre 0 (non inclus) et 1 : état corrélé, l'intensité en ce point de la surface est semblable à la référence. Uniquement le point de la référence donnera un résultat de corrélation normalisée égal à 1.
- valeur nulle : état décorréolé, l'intensité en ce point n'a pas du tout la forme d'une courbe en cloche.
- valeur négative : état anti-corrélé, l'intensité en ce point est exactement l'inverse de la référence.

Seules les valeurs positives sont gardées. De cette manière, nous savons qu'il reste sur l'image uniquement les zones de la surface dont la répartition de l'intensité est semblable à celle de la référence.

#### Critère d'intensité sur les pixels

Le deuxième critère appliqué est un critère concernant le niveau relatif de l'intensité répartie sur l'image. En effet, il est possible que le bruit ait par hasard la même répartition que celle de l'intensité du point chaud pris comme référence dans le critère de forme. Pour s'affranchir de cette éventualité, l'histogramme d'une image PEEM est tracé (cf figure 4.14). Sur cet histogramme, nous pouvons voir que les pixels peu intenses, correspondant au bruit, sont très nombreux comparés aux pixels très intenses qui sont eux peu nombreux. En ne gardant que les points les plus intenses (intensité deux fois supérieure à la largeur à mi-hauteur du pic de bruit), nous nous assurons d'éliminer le bruit.

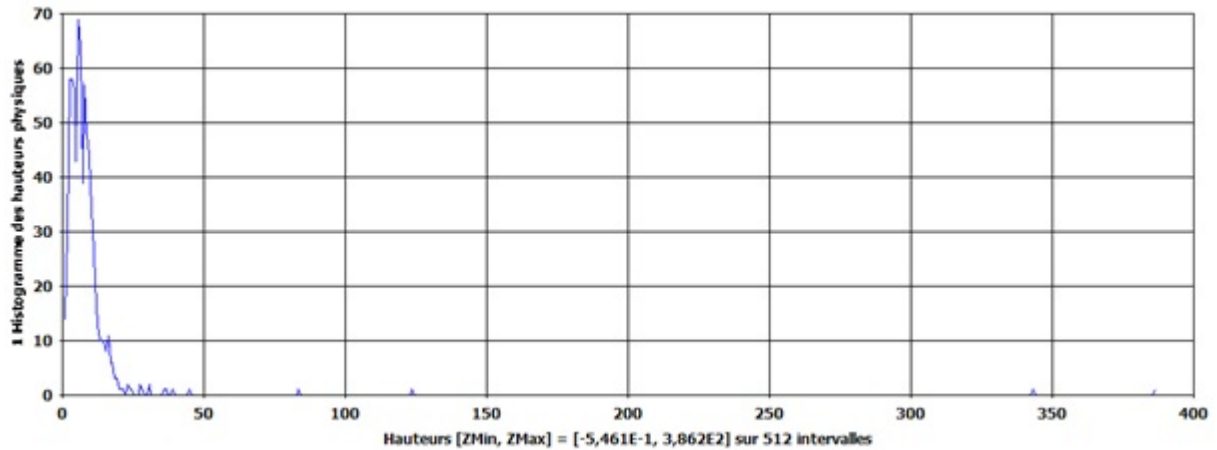


FIGURE 4.14 – Histogramme des points d'une image PEEM de l'échantillon d'opale métallisée sans craquelures donnant le nombre de points en fonction de leur intensité.

### Masque et intensité des points chauds

Après ces deux opérations, nous obtenons un masque  $M$ , nous donnant pour chaque point chaud d'une image PEEM ( $A$ ), un pixel brillant unique. Tous les points chauds sont représentés par un pixel brillant chacun nous donnant leur position  $(x_i, y_i)$ . Sur la figure 4.15, la création de ce masque correspond à l'étape 1.

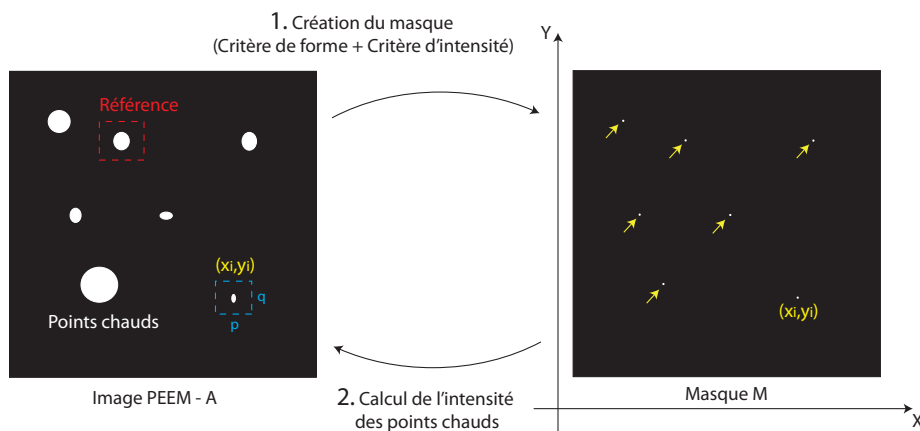


FIGURE 4.15 – Schéma de principe de traitement d'images PEEM par le logiciel Imago de l'équipe IRAMIS du CEA.

Les valeurs intéressantes à obtenir sont le nombre de points chauds et l'intensité de chacun des points chauds pour une image PEEM donnée. Le nombre de points chauds est facilement obtenu avec le nombre de pixels brillants présents sur le masque  $M$ . Chaque pixel brillant de  $M$ , correspondant au centre de la courbe en cloche d'intensité d'un point chaud de l'image  $A$ , est repéré par un couple  $(x_i, y_i)$ . En intégrant l'intensité sur l'image  $A$  du cadre centré en  $(x_i, y_i)$  et de côté  $p$  pixels par  $q$  pixels ( $p$  et  $q$  définis par l'utilisateur), nous pouvons obtenir l'intensité du point chaud situé aux coordonnées  $(x_i, y_i)$ . La même intégrale sur un cadre de même dimension  $p \cdot q$  pixels est appliquée sur tous les points chauds pour obtenir l'intensité de tous les points chauds d'une image. La totalité du signal du point chaud doit être compris dans ce cadre de  $p \cdot q$  pixels mais un cadre ne doit contenir le signal que d'un seul point chaud et pas de plusieurs points chauds avoisinants. Ce sont ces deux critères qui nous permettent de choisir les entiers  $p$

et  $q$  (typiquement autour de 15 chacun).

Une série de mesure consiste à faire varier un paramètre (polarisation, longueur d'onde, puissance incidente, temps d'intégration, champ de vue) et à prendre une image pour chaque valeur de ce paramètre. Nous ferons varier deux paramètres : la polarisation du laser incident et sa longueur d'onde. Les autres paramètres seront fixes pour une série de mesure donnée. Notre attention se portera sur l'intensité totale de tous les points chauds identifiés sur les images  $I_{tot}$ , sur le nombre de points chauds identifiés sur une image  $N$  et sur l'intensité moyenne des points chauds  $I_{moyen}$  qui sera définie par :  $I_{moyen} = \frac{I_{tot}}{N}$ .

*Nous avons donc élaboré une méthode pour identifier les points chauds d'une image PEEM. En plus de cela, le traitement de ces données nous transmet la position des points chauds, leur nombre et leur intensité. Nous allons interpréter les résultats obtenus dans la suite pour différentes séries de mesures.*

#### 4.3.2 Traitement de données PEEM

##### Série en longueur d'onde dans l'infrarouge

La première série de mesure que nous allons analyser consiste à faire varier la longueur d'onde du laser incident et de prendre une image pour chaque valeur de longueur d'onde. La longueur d'onde varie entre 700nm et 1000nm. Le champ de vue est de  $25\mu\text{m}$  et la puissance optique de 150mW. Cette mesure a été faite deux fois : la première fois en polarisation p et la deuxième en polarisation s. Toutes les images pour différentes longueurs d'onde mais une seule polarisation sont prises puis nous changeons la polarisation et prenons les images pour les mêmes longueurs d'onde que la polarisation précédente. Le temps d'intégration pour les images de polarisation p était de 2500ms et pour les images en polarisation s de 5000ms. Sur la figure 4.16 sont tracées les évolutions de l'intensité totale de tous les points chauds, du nombre de points chauds et de l'intensité moyenne des points chauds en fonction de la longueur d'onde pour les deux polarisations. L'intensité sur les figures suivantes correspond au nombre de coups mesurés par la caméra pour des pixels de tailles  $p.q$  autour des points chauds. Pour pouvoir comparer les mesures en p et en s, nous avons diminué l'intensité des mesures en s d'un facteur 2. La figure 4.16 correspond à des mesures effectuées pour 2500ms d'intégration pour p et pour s (pour cette dernière polarisation en ayant diminué l'intensité obtenue pour 5000ms de temps d'intégration par 2).

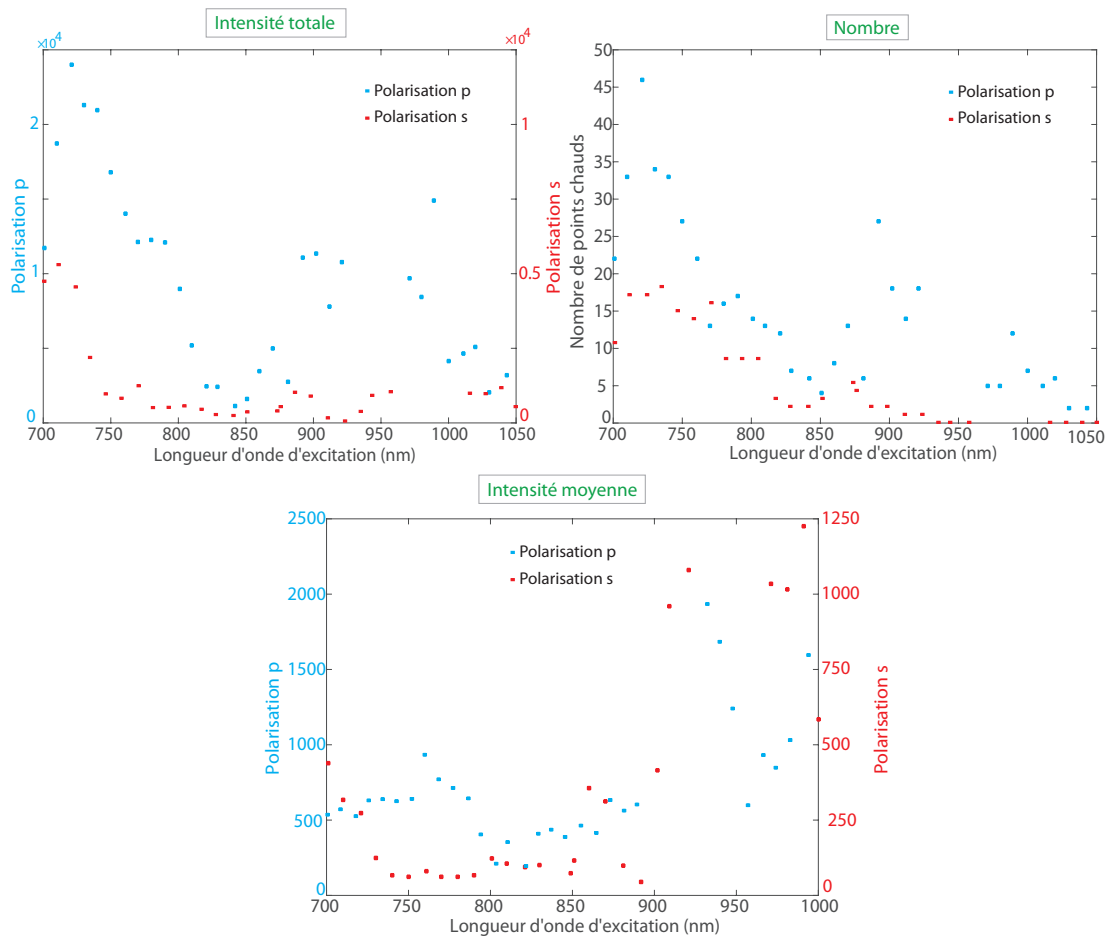


FIGURE 4.16 – Evolution de l'intensité totale de tous les points chauds, du nombre de points chauds et de l'intensité moyenne des points chauds en fonction de la longueur d'onde du laser incident pour deux polarisations incidentes différentes : p (en bleu) et s (en rouge).

Nous pouvons dans un premier temps remarquer que les valeurs d'intensité totale des points chauds lorsque la polarisation incidente est s sont plus petites que lorsque la polarisation incidente est p. Les points chauds excités par une onde plane polarisée p sont au moins deux fois plus intenses que les points chauds excités par une onde incidente polarisée s et plutôt 4 à 10 fois plus intenses dans la plupart des domaines. Cette propriété n'était pas apparue sur les mesures de réflectivité spéculaire du chapitre 3. Les mesures de réflectivité spéculaire sont normalisées par le signal incident du laser. Ce signal de normalisation prend alors en considération toutes les optiques utilisées (lentilles, polariseur etc ...). Par ailleurs, en p, la réponse de la réflectivité spéculaire intègre l'excitation de plasmons localisés et propagatifs. Il est donc difficile de distinguer les deux contributions dans le niveau d'intensité. De plus, il ne faut pas oublier que la réponse en intensité en PEEM est proportionnelle au cube de l'intensité du champ électrique alors que la réponse est linéaire avec le champ pour les expériences de réflectivité spéculaire.

Regardons maintenant les courbes donnant l'évolution de l'intensité totale des points chauds et du nombre de points chauds en fonction de la longueur d'onde. Les courbes en polarisation p et polarisation s se comportent de la même façon pour les petites longueurs d'onde. Nous pouvons observer un maximum en intensité et en nombre pour les deux polarisations autour de 725nm. Cette résonance n'est pas bien marquée à cause de l'absence de points pour de plus petites longueurs d'onde non accessibles dans cette séquence. Nous parlerons néanmoins de maximum. Pour inclure une plus large gamme de fréquence, nous ferons dans une autre partie des séries de mesure similaires en longueur d'onde mais dans le spectre visible. Comme ce maximum, qui

### 4.3 Couplage des modes propagatifs et des modes localisés

traduit l'apparition de plus de points chauds, apparaît pour une onde incidente polarisée p et polarisée s, nous pouvons l'associer à l'excitation de plasmons localisés liés à l'interstice entre les billes. Pour un échantillon d'opale métallisée synthétisé à partir de billes de 500nm de diamètre, comme c'est le cas ici, les plasmons localisés résonnent en réflectivité spéculaire autour de 660nm (voir chapitre 3). L'écart quantitatif entre cette longueur d'onde et la longueur du maximum sur nos courbes peut venir du fait que nous n'avons pas de points avant 700nm si bien que notre maximum mesuré n'est pas nécessairement à la résonance. Nous verrons un peu plus loin des mesures sur d'autres gammes de longueurs d'onde.

Lorsque la polarisation du faisceau incident est s, l'intensité des points chauds et leur nombre diminuent lorsque la longueur d'onde augmente. Pour une polarisation p du laser incident par contre, l'évolution n'est pas la même. En effet nous pouvons voir une résonance de l'intensité totale et du nombre de points chauds autour de 900nm. Cette résonance sera étudiée plus en détails dans une autre partie dans la suite. Comme cette résonance n'apparaît que pour une onde incidente polarisée p, nous l'associons à l'excitation de plasmons propagatifs sur la surface [73] [39]. Les plasmons propagatifs sont excités par l'onde incidente grâce au réseau hexagonal des billes puis en se propageant ils vont à leur tour exciter des modes localisés. Cette situation est schématisée sur la figure 4.17.

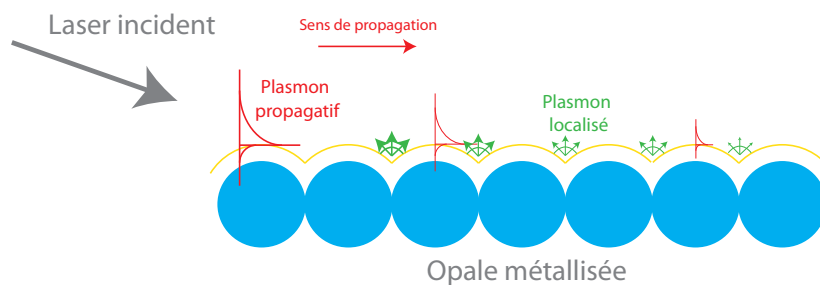


FIGURE 4.17 – Schéma de principe de l'excitation de plasmons localisés par des plasmons propagatifs d'une opale métallisée.

En réflectivité spéculaire, la longueur d'onde de couplage au mode de plasmon propagatif pour un échantillon d'opale métallisée avec des billes de 500nm de diamètre et pour un angle d'incidence du laser de  $73^\circ$  a été mesurée autour de 800nm. Il y a donc un écart vers le rouge entre ces deux valeurs. Cependant nous n'observons pas directement les modes propagatifs mais les modes localisés excités par des modes propagatifs. La désexcitation des plasmons propagatifs pour exciter des plasmons localisés peut expliquer un écart en longueur d'onde.

Il est possible de mesurer l'intensité dans les interstices entre les billes et au-dessus des billes. Si nous considérons que le dessus des billes se comporte comme une interface plane air/or, nous pouvons déterminer la surintensité de champ dans les interstices par rapport au champ sur une surface plane. L'observation de la densité électronique est très non linéaire, il faut 3 photons pour arracher un électron donc l'intensité mesurée est en réalité proportionnelle à la puissance 6 du champ. En prenant en compte cette puissance, nous obtenons un facteur environ égal à 3. Le champ électrique dans les interstices entre les billes est 3 fois plus intense que le champ au-dessus des billes qui s'apparente au champ sur une interface plane air/or [97].

Ce transfert d'énergie entre les modes propagatifs, excités uniquement pour une onde incidente polarisée p, et les modes localisés peut expliquer qu'il y ait plus de points chauds à 900nm pour la courbe correspondant à une polarisation p que pour celle correspondant à une polarisation s. Comme les plasmons localisés sont excités quelle que soit la polarisation du faisceau incident, rien n'explique pour l'instant qu'il y ait une différence de nombre de points chauds

(jusqu'à deux fois plus de points chauds pour une polarisation p) en dehors de la plage de résonance à 900nm qui correspond à l'excitation des plasmons propagatifs. Pour étudier cet effet, nous avons fait une série de mesures en polarisation cette fois et non plus en longueur d'onde.

### Série en polarisation

La longueur d'onde est fixée à 840nm pour se placer en dehors de la résonance des plasmons propagatifs, le champ de vue est de  $10\mu\text{m}$ , la puissance optique de 400mW et le temps d'intégration de 9s pour chaque image. Nous traçons sur la figure 4.18, l'évolution de l'intensité totale des points chauds, du nombre de points chauds et de l'intensité moyenne des points chauds en fonction de la polarisation. Celle-ci est modifiée par rotation d'une lame demie-onde en sortie du laser.

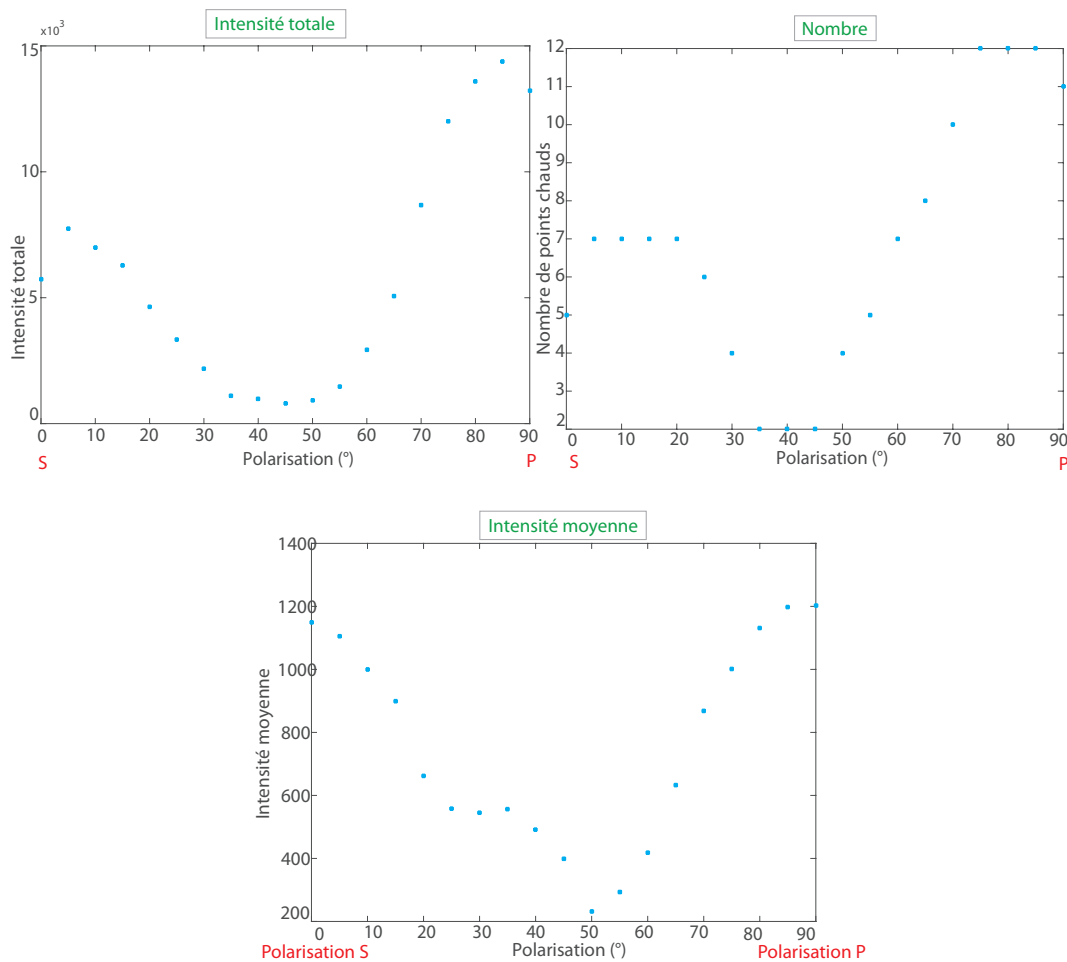


FIGURE 4.18 – Evolution de l'intensité totale de tous les points chauds, du nombre de points chauds et de l'intensité moyenne des points chauds en fonction de la polarisation du laser incident ( $10\mu\text{m}$  de champ de vue, 400mW de puissance, 9s de temps d'intégration et longueur d'onde de 840nm).

Le nombre de points chauds et l'intensité totale des points chauds sont plus importants pour une polarisation p ( $90^\circ$ ) du laser incident que pour une polarisation s ( $0^\circ$ ). L'intensité moyenne pour les deux polarisations est à peu près la même et elle est quasi nulle pour une polarisation intermédiaire. L'augmentation de l'intensité totale des points chauds pour une polarisation incidente p est donc une conséquence du plus grand nombre de points chauds pour cette même polarisation que pour un faisceau laser incident polarisé s. Nous retrouvons en nombre le facteur 2 entre le nombre de points chauds pour une polarisation incidente p et le nombre de points

### 4.3 Couplage des modes propagatifs et des modes localisés

chauds en polarisation incidente s.

Les images de PEEM/LEEM nous permettent d'étudier plus en détails le positionnement des points chauds. Cette position nous donnera également les endroits dans lesquels sont confinés les plasmons localisés. Sur la figure 4.19, nous représentons une image LEEM donnant la topographie de la zone considérée avec un champ de vue de  $5\mu\text{m}$  et deux images présentant la superposition d'images PEEM et LEEM pour la même zone et pour les deux polarisations p et s. Ces images PEEM/LEEM nous permettent de voir la répartition de la densité électronique à la surface de l'échantillon et la topographie de la même zone.

Sur les images PEEM/LEEM, nous pouvons voir qu'il y a le même nombre de points chauds. Le champ de vue de  $5\mu\text{m}$  ne nous permet pas de retrouver les résultats précédents sur la variation du nombre de points chauds avec la polarisation car il y a trop peu d'interstices excités. L'importance du champ de vue sera étudié dans la suite. Sur l'image LEEM de la figure 4.19, nous avons représenté la direction du faisceau laser incident et la direction du champ électrique pour chaque polarisation. Les positions des points chauds des images PEEM/LEEM sont reportées également sur l'image LEEM : en rouge les points chauds visibles pour une polarisation incidente p et en vert pour une polarisation incidente s.

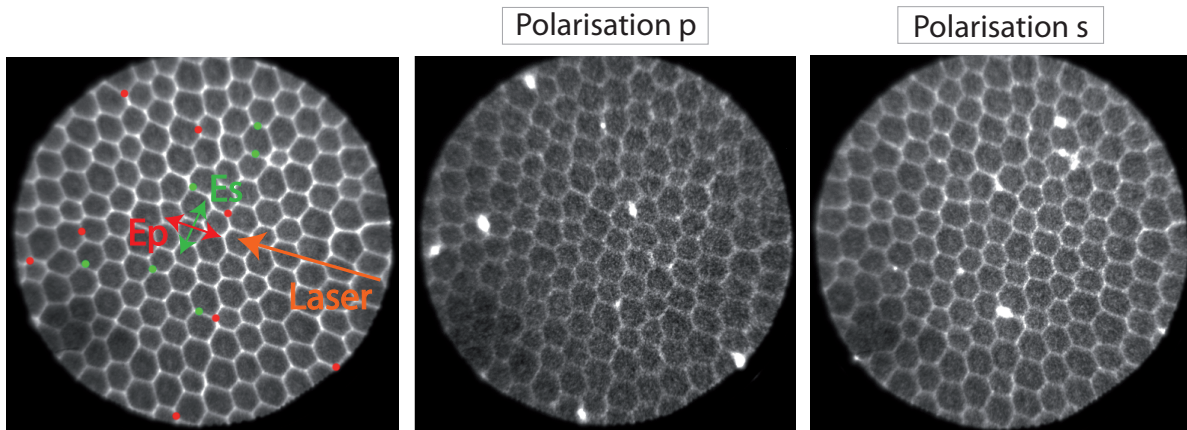


FIGURE 4.19 – Image LEEM d'une opale métallisée (à gauche) avec un champ de vue de  $5\mu\text{m}$ , superposition d'images PEEM et LEEM (2.5s de temps d'intégration, 300mW de puissance et une longueur d'onde de 730nm pour une polarisation p (au centre) et s (à droite)).

Les interstices entre deux billes répondant sont ceux ayant une orientation perpendiculaire à la direction d'incidence du faisceau laser, selon  $\Gamma M$  ici. Le champ électrique de l'onde incidente en polarisation s est directement perpendiculaire à certains interstices et ce sont ceux là que nous voyons le plus. Le champ électrique pour une onde incidente polarisée p n'est pas directement perpendiculaire à des interstices. Il y aura donc plus de plasmons localisés que si le champ était strictement perpendiculaire. Le schéma de la figure 4.20 résume la situation en donnant les interstices dont les plasmons localisés seront les plus nombreux en fonction de la polarisation de l'onde incidente. La polarisation pour laquelle l'intensité moyenne est quasi nulle peut correspondre à une orientation du champ pour laquelle les plasmons aux interstices sont très peu efficacement excités.

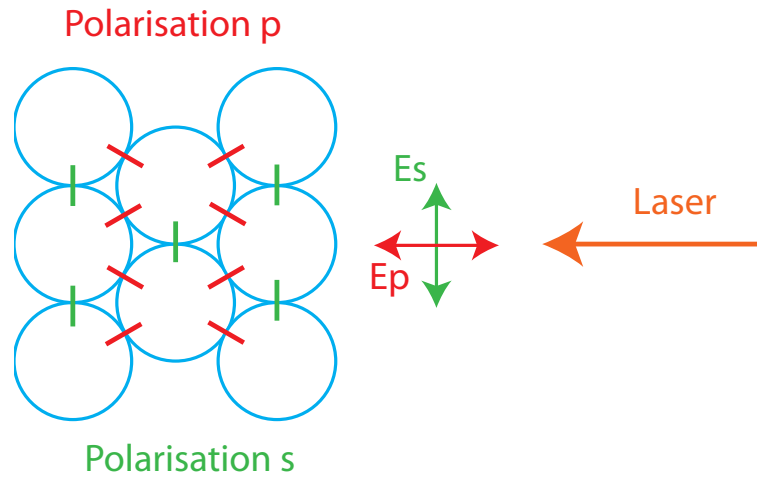


FIGURE 4.20 – Schéma de principe de l'excitation de plasmons localisés dans les interstices entre les billes d'une opale recouvertes par une couche de métal en fonction de la polarisation de l'onde incidente.

L'importance de l'orientation des interstices par rapport à la polarisation d'une onde incidente avait déjà été observée lors de l'exploitation des résultats des simulations numériques en 3D. Les interstices entre trois billes maintenant n'ont pas d'orientation préférentielle et peuvent donc héberger des plasmons localisés quelle que soit la polarisation du faisceau incident. Bien sûr, les interstices entre les billes de l'échantillon n'ont pas rigoureusement les mêmes dimensions et donc les plasmons localisés qu'ils pourraient héberger ne sont pas excités aux mêmes longueurs d'onde. C'est pour cela qu'il n'y a que certains interstices qui répondent sur les images PEEM de la figure 4.19 contrairement au cas idéal du schéma de la figure 4.20.

### Résonance des plasmons propagatifs

Nous avons vu précédemment que pour une polarisation de l'onde incidente p, l'intensité et le nombre de points chauds présentaient une résonance autour de 900nm. Contrairement à la résonance autour de 725nm, associée à l'excitation de plasmons localisés dans les interstices entre les billes, cette résonance est liée à une excitation de plasmons propagatifs. L'excitation de plasmons propagatifs est permise grâce au réseau hexagonal de la surface. En effet le vecteur propre du réseau permet de vérifier la relation d'accord de phase entre l'onde incidente et le mode propagatif. Notons également que pour certaines expériences, nous avons dû découper des échantillons. Pour éviter de les endommager, nous les avons recouverts de PMMA avant de les découper et d'ensuite dissoudre le PMMA. Il est donc possible que du PMMA soit resté dans les interstices.

Pour reproduire ces conditions, deux nouvelles séries de mesures ont donc été effectuées sur un échantillon d'opale métallisée avec du PMMA entre les billes. Ce sont des séries en longueur d'onde dans l'infrarouge. Nous chercherons à savoir si la résonance des plasmons propagatifs est toujours visible. Deux zones ont été imagées : l'une sans défaut étendu et l'autre avec défaut étendu (mauvais alignement des billes) perpendiculaire à la direction d'incidence du laser jouant le rôle de lanceurs de plasmons. La figure 4.21 présente deux images LEEM de ces deux zones avec un champ de vue de  $10\mu\text{m}$ .



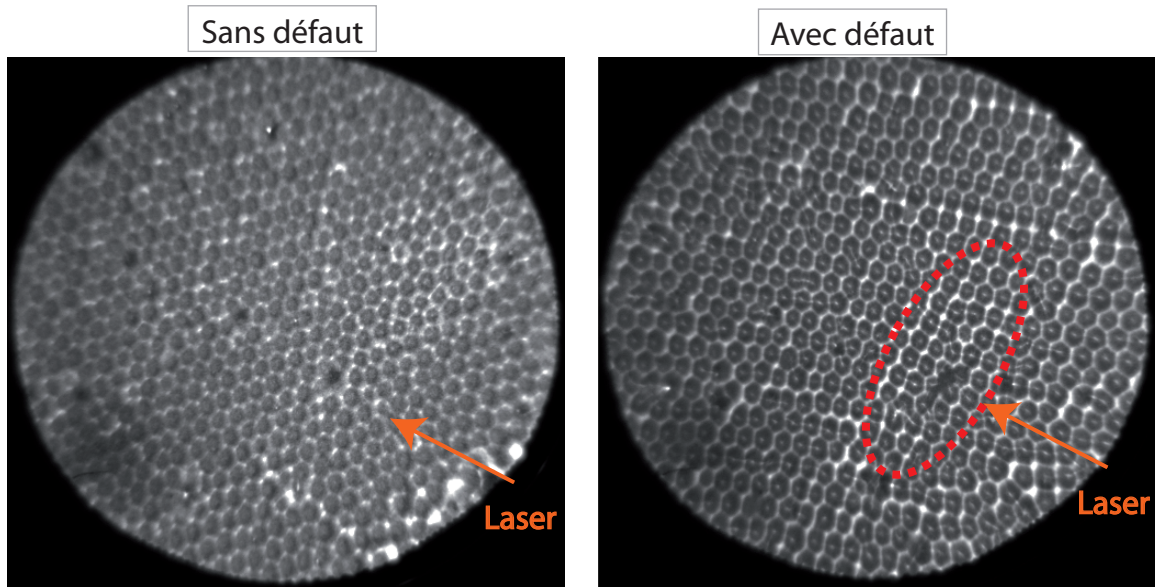


FIGURE 4.21 – Images LEEM de deux zones d’une opale métallisée avec un champ de vue de  $10\mu\text{m}$  sans défaut étendu pour l’une (à gauche) et avec défaut étendu pour l’autre (à droite) : mauvais alignement des billes qui joue le rôle de lanceurs de plasmons.

Les deux séries ont été réalisées avec une puissance optique de 150mW et un temps d’intégration de 750ms. La figure 4.22 présente alors l’évolution de l’intensité totale des points chauds, du nombre de points chauds et de l’intensité moyenne des points chauds en fonction de la longueur d’onde pour ces deux zones avec une polarisation p.

L’intensité totale et le nombre de points chauds pour la zone sans défaut étendu sont plus importants que pour la zone avec le défaut étendu. De manière générale, l’organisation est bien meilleure pour la zone sans défaut étendu. Comme les interstices entre les billes ont environ tous les mêmes dimensions, les plasmons localisés dans les interstices sont excités à la même longueur d’onde. C’est pour cela que nous retrouvons le maximum pour les longueurs d’onde autour de 725nm. Puis lorsque la longueur d’onde augmente, le nombre de points chauds et donc l’intensité totale diminuent.

Pour la zone avec défaut étendu aussi nous pouvons voir un maximum autour de 725nm puisqu’il y a aussi un grand nombre d’interstices pour lesquels les plasmons localisés sont excités à cette longueur d’onde. Mais l’évolution n’est pas la même que celle de la zone sans défaut étendu. En effet l’intensité totale des points chauds et leur nombre présente une très faible résonance un peu avant 900nm alors que pour l’échantillon sans défaut le nombre de points chauds diminue continuellement quand la longueur d’onde augmente. Nous interprétons cette résonance comme l’excitation de plasmons propagatifs grâce au défaut étendu perpendiculaire à la direction d’incidence du laser jouant le rôle de lanceur de plasmons. Les plasmons propagatifs sont excités, se propagent et excitent à leur tour les plasmons localisés. Le défaut étendu ici n’est néanmoins qu’un mauvais alignement des billes et ne représente pas un lanceur de plasmons avec un fort relief. L’excitation des plasmons propagatifs est donc moins efficace qu’avec une craquelure et la résonance n’est pas très marquée. Cette résonance est absente sur la zone sans défaut étendu. Dans ce cas elle est beaucoup moins marquée que pour les échantillons précédents. Nous pouvons en conclure que l’ajout de PMMA entre les billes recouvertes d’or gomme ce réseau et ainsi limite l’excitation de plasmons propagatifs.

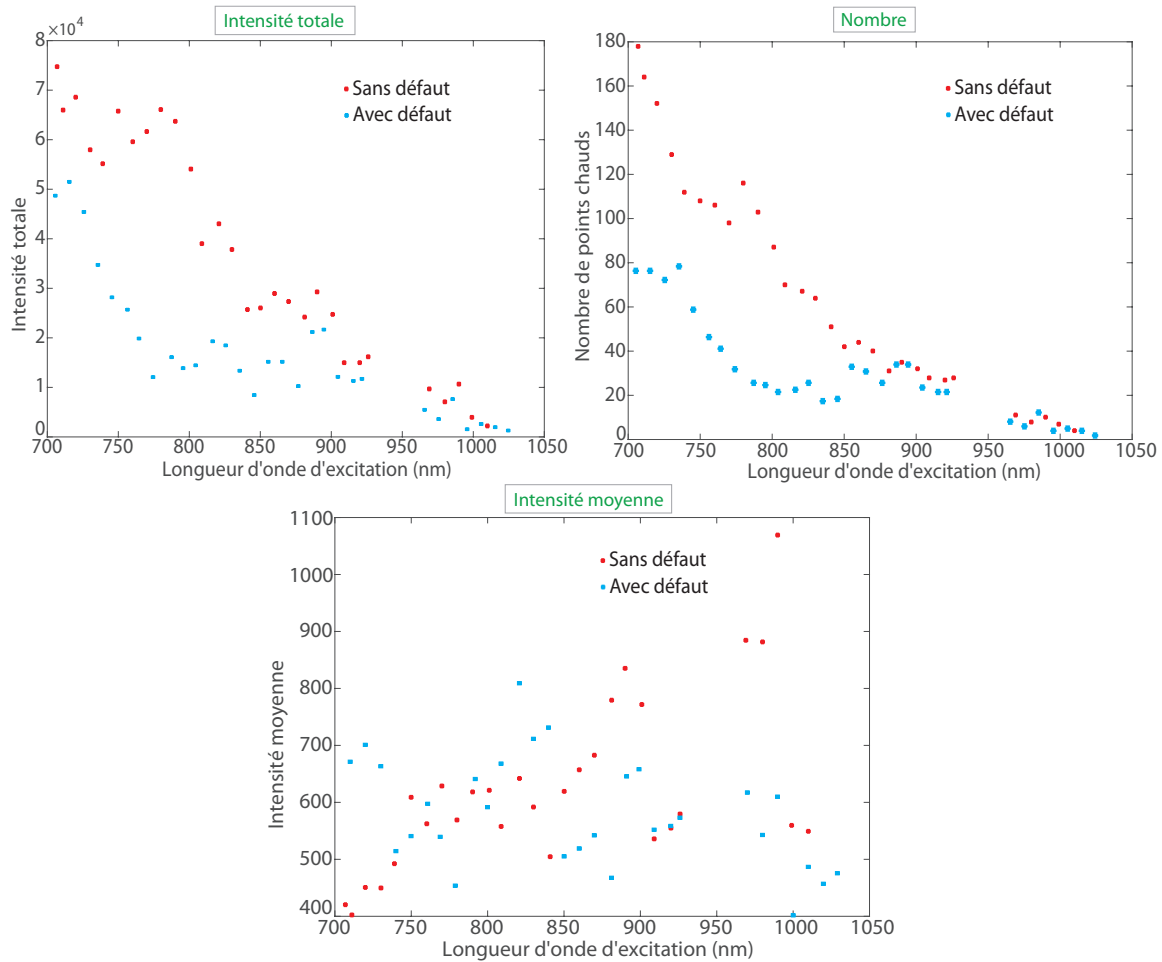


FIGURE 4.22 – Evolution de l'intensité totale de tous les points chauds, du nombre de points chauds et de l'intensité moyenne des points chauds en fonction de la longueur d'onde du laser incident pour deux zones différentes : avec et sans défaut étendu. Puissance optique : 150mW, polarisation  $p$  et temps d'intégration : 750ms.

Nous n'avons que des hypothèses pour les raisons expliquant que le nombre de points chauds est plus important pour la zone sans défaut étendu par rapport à la zone avec défaut étendu. En effet, nous pouvons imaginer que le dépôt de PMMA n'est pas homogène sur l'échantillon. S'il est plus épais sur la zone avec défaut étendu, l'excitation des plasmons localisés peut être plus efficace.

*Les plasmons localisés peuvent donc être excités de deux manières : par l'onde incidente si celle-ci a la longueur d'onde de couplage appropriée compte tenue de la géométrie et de la taille des interstices (725nm environ) ; par la desexcitation de plasmons propagatifs excités par l'onde incidente à plus haute longueur d'onde (900nm environ).*

### Influence du champ de vue

Nous avons vu plusieurs fois dans ces travaux que les plasmons localisés excités par une onde plane incidente sur une opale métallisée sont confinés dans les interstices entre les billes recouvertes d'or. La longueur d'onde de ces plasmons localisés dépendent fortement de la taille et de la forme de l'interstice répondant. Comme il reste une certaine dispersion en taille des billes et des défauts structurels, chaque interstice entre les billes recouvertes d'or de dimensions données héberge un plasmon localisé à une longueur d'onde différente des autres interstices de dimensions différentes. Si bien que si un défaut structurel est présent dans le champ de vue de

### 4.3 Couplage des modes propagatifs et des modes localisés

l'image PEEM, la résonance de son plasmon localisé, qui peut être très large spectralement, peut cacher la résonance des plasmons localisés des interstices de la taille souhaitée. Pour étudier cet effet nous avons réalisé deux séries de mesure sur un échantillon donné avec deux champs de vue différents : l'un à  $100\mu\text{m}$  sur lequel il y aura statistiquement plus de défauts structuraux et l'autre à  $5\mu\text{m}$  sur lequel il n'y en aura aucun. La série avec un champ de vue de  $100\mu\text{m}$  a été réalisée avec une puissance optique de  $200\text{mW}$  et un temps d'intégration de  $750\text{ms}$ . Celle avec un champ de vue de  $5\mu\text{m}$ , parce qu'elle présentera par définition moins de points chauds, a été réalisée avec une puissance optique incidente de  $350\text{mW}$  et un temps d'intégration beaucoup plus long de  $10\text{s}$ . Pour ces données, il n'y a pas de renormalisation des résultats ni par le temps d'intégration ni par la puissance d'excitation. La figure 4.23 présente les évolutions de l'intensité des points chauds, du nombre de points chauds et de leur intensité moyenne en fonction de la longueur d'onde pour les deux séries de mesure en polarisation s.

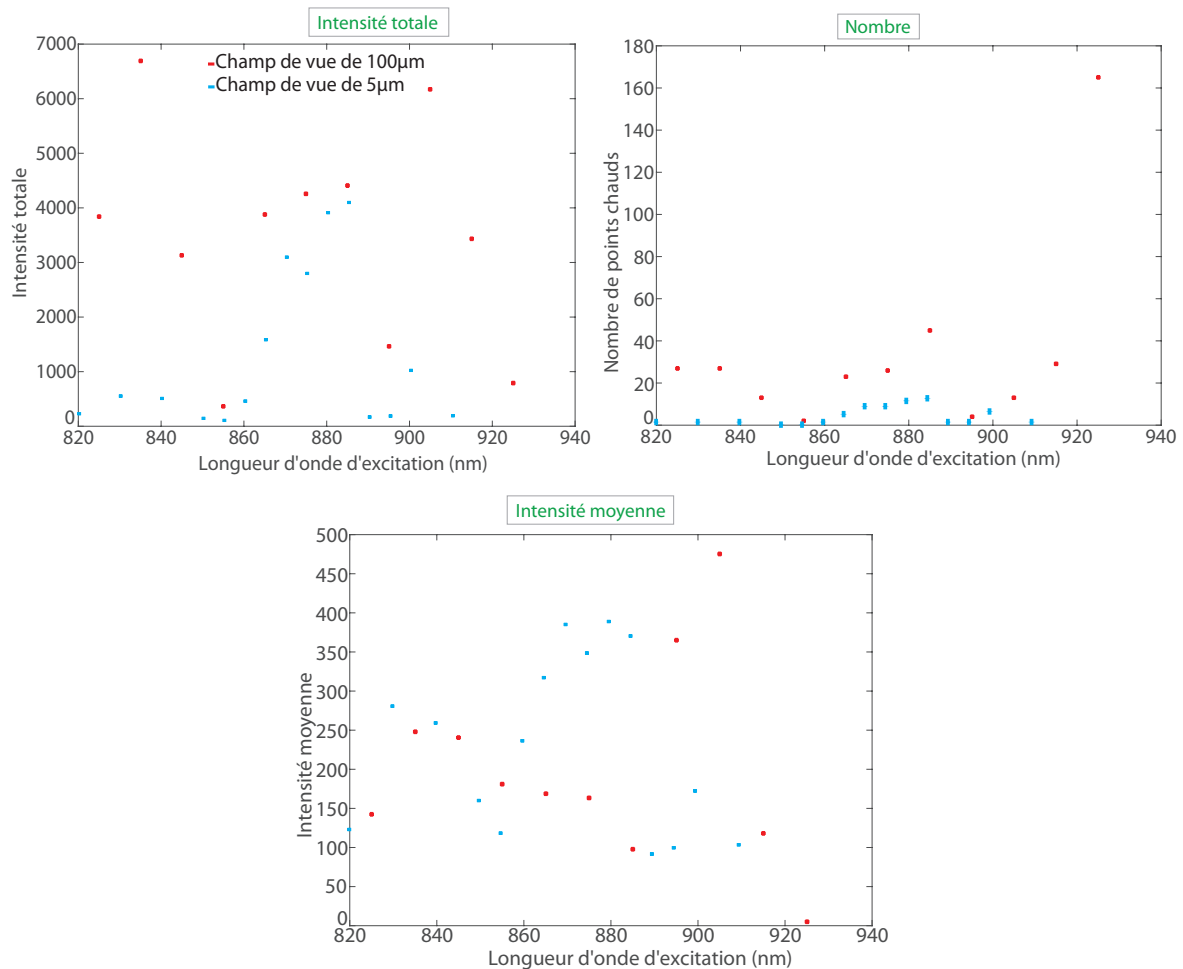


FIGURE 4.23 – Evolution de l'intensité totale de tous les points chauds, du nombre de points chauds et de l'intensité moyenne des points chauds en fonction de la longueur d'onde du laser incident pour deux champs de vue différents :  $100\mu\text{m}$  (puissance  $200\text{mW}$  et temps d'intégration  $750\text{ms}$ ) et  $5\mu\text{m}$  (puissance  $350\text{mW}$ , polarisation s et temps d'intégration  $10\text{s}$ ).

Nous pouvons voir que les niveaux d'intensité moyenne des points chauds sont similaires. En sachant que le temps d'intégration et la puissance optique sont plus grands pour le champ de vue le plus petit, nous pouvons en conclure que l'intensité moyenne réelle est bien plus grande pour les images PEEM de plus grand champ de vue. Les points chauds sont beaucoup plus intenses en moyenne.

Ensuite l'intensité totale de tous les points chauds fluctue avec la longueur d'onde pour le

champ de vue de  $100\mu\text{m}$  et ne présente pas de résonance. Dans cette gamme de longueur d'onde nous devrions retrouver la résonance des plasmons localisés excités par les plasmons propagatifs comme vu précédemment. Ce n'est pas plus le cas pour le nombre de points chauds que pour l'intensité totale. Alors que l'intensité totale des points chauds présents dans le champ de vue de  $5\mu\text{m}$  résonne pour une longueur d'onde du faisceau incident autour de  $880\text{nm}$ , longueur d'onde de résonance des plasmons propagatifs qui excitent les plasmons localisés. De même le nombre de points chauds présente un maximum à la même longueur d'onde. Les valeurs du nombre de points chauds sont néanmoins trop faibles pour parler de résonance. Nous pouvons penser déjà que la résonance présente pour un champ de vue de  $5\mu\text{m}$  est cachée pour les courbes du champ de vue de  $100\mu\text{m}$  parce que sur un grand champ de vue il y a beaucoup de défauts structurels qui répondent intensément à différentes longueurs d'onde. Sur la figure 4.24, nous traçons l'évolution spectrale de l'intensité de chaque point chaud identifié par notre algorithme.

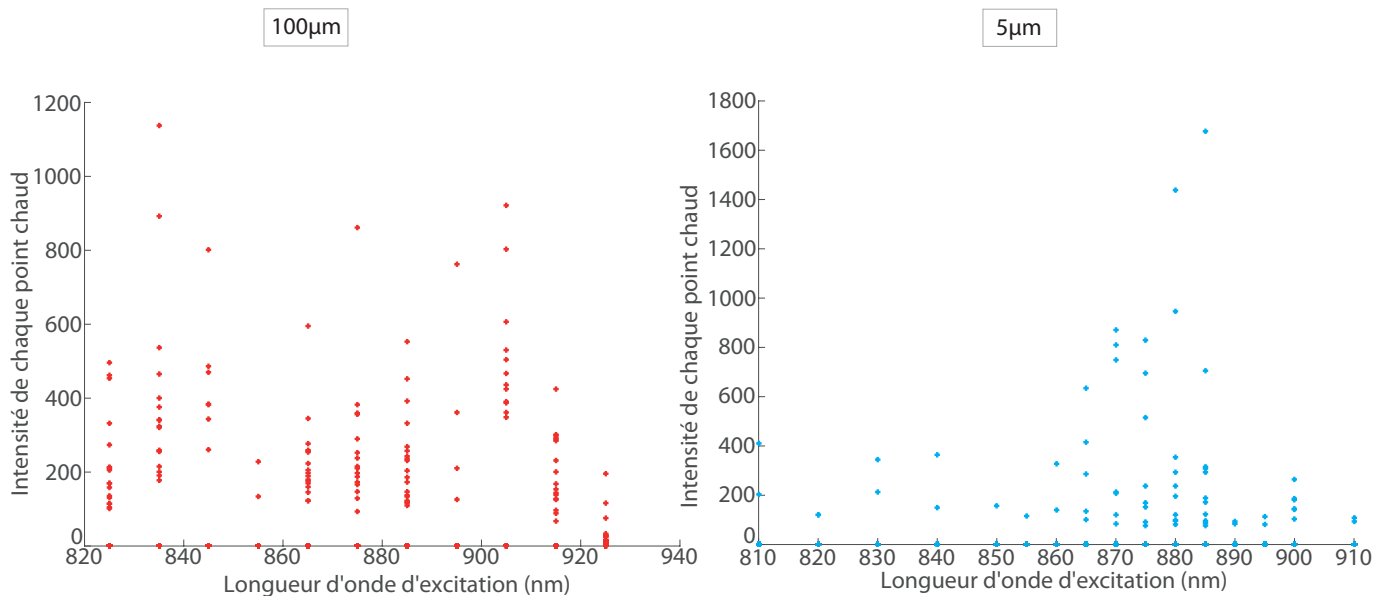


FIGURE 4.24 – Evolution de l'intensité totale de tous les points chauds, du nombre de points chauds et de l'intensité moyenne des points chauds en fonction de la longueur d'onde du laser incident pour deux champs de vue différents :  $100\mu\text{m}$  (puissance  $200\text{mW}$  et temps d'intégration  $750\text{ms}$ ) et  $5\mu\text{m}$  (puissance  $350\text{mW}$  et temps d'intégration  $10\text{s}$ ).

Sur cette figure, chaque point représente un point chaud. Pour le champ de vue de  $5\mu\text{m}$ , les points chauds résultant de l'excitation de plasmons localisés ne sont présents que sur une gamme de longueur d'onde autour de  $880\text{nm}$ . Cela confirme l'hypothèse d'excitation des plasmons localisés aux interstices entre les billes par un plasmon propagatif. Pour le champ de vue de  $100\mu\text{m}$ , quelle que soit la longueur d'onde, le laser incident excite des plasmons localisés, des points chauds intenses, liés à de nombreux défauts structurels présents et qui masquent la réponse des plasmons localisés observée sur le faible champ de vue.

### Série en longueur d'onde dans le visible

Nous avons vu dans les parties précédentes que l'intensité totale et le nombre des points chauds pouvaient présenter deux résonances. L'une de ces résonances vient de l'excitation des plasmons propagatifs qui se désexcitent en se propageant en excitant des plasmons localisés. L'objectif de cette partie est d'essayer d'étudier la résonance structurelle due à l'excitation des plasmons localisés dans les interstices entre les billes directement.

Pour cela il faut donc se rapprocher de la longueur d'onde de couplage à ces modes plasm-

### 4.3 Couplage des modes propagatifs et des modes localisés

niques. Les mesures de réflectivité spéculaire au chapitre 3 nous ont permis de dire que cette longueur d'onde était égale à 660nm. Pour se rapprocher dans le visible, nous couplons le laser Ti :Sa à un OPO pour *Optical Parametric Oscillator* en anglais. Cet OPO nous permet d'obtenir en sortie des longueurs d'onde dans le visible. Sur la figure 4.25 nous traçons alors l'évolution de l'intensité totale des points chauds, de leur nombre et de leur intensité moyenne en fonction de la longueur d'onde dans le spectre visible.

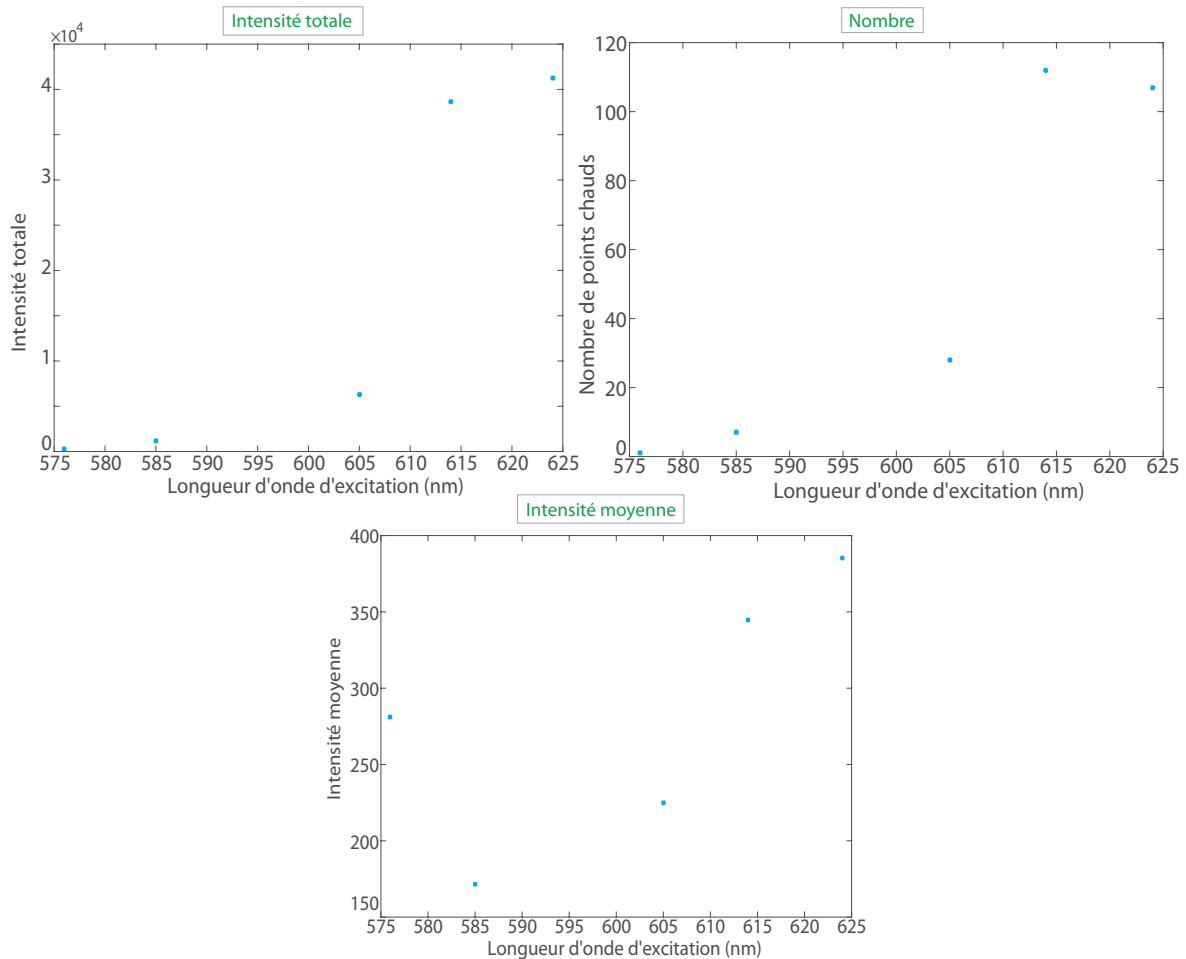


FIGURE 4.25 – Evolution de l'intensité totale de tous les points chauds, du nombre de points chauds et de l'intensité moyenne des points chauds en fonction de la longueur d'onde du laser incident. Puissance optique de 100mW et temps d'intégration de 500ms.

Malheureusement, malgré l'utilisation de l'OPO, nous n'avons pas pu atteindre la bonne longueur d'onde de 600nm. La gamme dans le visible est comprise entre 575nm et 625nm. Nous pouvons tout de même remarquer que l'intensité totale, le nombre et l'intensité moyenne des points chauds augmentent avec la longueur d'onde. Les valeurs ne sont pas comparables entre les courbes des figures 4.16 et 4.25 puisque les champs de vue, les puissances optiques et les temps d'intégration ne sont pas les mêmes. Nous pouvons tout de même dire que nous avons une augmentation de ces grandeurs avant 625nm puis une diminution après 700nm. Nos observations expérimentales sont donc compatibles avec un maximum atteint entre 625nm et 700nm, intervalle dans lequel se trouve la valeur de la longueur d'onde d'excitation des plasmons localisés mesurée en réflectivité spéculaire au chapitre précédent : 660nm. Nous avons donc illustré la résonance structurelle des plasmons localisés et donc des points chauds.

## Conclusion

Les images PEEM nous ont donc permis dans ce chapitre d'observer la densité électronique à la surface de nos échantillons et ainsi d'avoir une idée de la forme du champ proche. Deux comportements très différents ont été observés.

Les échantillons avec un motif de craquelures présentent des franges d'interférence pour certaines valeurs de longueur d'onde du faisceau incident. Ces franges d'interférence ont rapidement été rattachées aux interférences entre l'onde plane incidente et les plasmons propagatifs. La densité des plasmons propagatifs est plus importante sur ces échantillons que sur ceux sans craquelures. Les craquelures jouent en effet le rôle de lanceurs de plasmons. Nous avons dû complexifier le modèle d'accord de phase sur une surface quasi-plane en prenant en compte l'ouverture d'un gap à cause du relief.

Les échantillons n'ayant pas ce motif de craquelures ne font jamais apparaître ces franges d'interférence mais des points chauds quelle que soit la longueur d'onde du faisceau incident. Les points chauds sont une démonstration de l'excitation de plasmons localisés. Nous avons alors montré, en considérant l'intensité globale de ces points chauds, que les plasmons propagatifs étaient excités également. Ces plasmons propagatifs se propagent le long de l'interface et excitent à leur tour des plasmons localisés, provoquant une résonance de l'intensité des points chauds.

## Chapitre 5

# Couplage de nanoémetteurs aux opales métallisées

### Introduction

Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'environnement électro-magnétique autour d'un nano-émetteur modifiait son émission [40] [9]. Le cas d'un émetteur à proximité d'une interface entre deux milieux diélectriques a été traité dans la thèse de Céline Vion [6] [115]. Dans le cas d'une interface entre un diélectrique et un métal, l'excitation de plasmons par le champ proche optique de l'émetteur augmente le taux de recombinaison de cet émetteur. D'un autre côté, les plasmons d'échantillons de cristaux opaliques ont été étudiés dans les chapitres 3 et 4. L'objectif de ce chapitre est alors de commencer à coupler ces deux éléments [71] [77] [34] [112] [4] [107] [54].

Nous présenterons dans un premier temps une méthode de positionnement déterministe des nanoémetteurs entre les billes recouvertes d'or sur des échantillons de monocouche de billes de polystyrène. Cette méthode s'appuie sur les affinités hydrophobe ou hydrophile de la surface et des émetteurs. Nous pourrions alors passer à la caractérisation de l'émission de nanoémetteurs dans les interstices de nos échantillons et expliquer l'origine de la modification de leur temps de vie.

### 5.1 Méthode de dépôt déterministe de nano-émetteurs sur une opale métallisée

Les plasmons des opales métallisées sont confinés dans les interstices entre deux ou trois billes. Même lorsque nous sommes en présence de plasmons propagatifs, ces derniers excitent à leur tour des plasmons localisés. Pour assurer un couplage optimum entre les nanoémetteurs et les plasmons des opales métallisées, il est nécessaire de positionner de manière précise et déterministe les nano-émetteurs à l'endroit où les plasmons sont confinés, c'est-à-dire entre les billes. Ce positionnement est présenté dans cette partie.

#### 5.1.1 Dispositif expérimental

Les émetteurs colloïdaux utilisés (cf chapitre 1) sont fournis en solution dans un solvant d'hexane. La concentration de cette solution mère est très élevée. Plusieurs dilutions sont réalisées de manière à diminuer la concentration des nano-émetteurs. La concentration de la solution fille est environ 500000 fois plus petite que celle de la solution mère. Un volume de  $40\mu\text{L}$  de solution fille est déposé à la goutte sur un substrat de verre puis l'ensemble est centrifugé de manière à uniformiser la répartition d'émetteurs sur la surface.

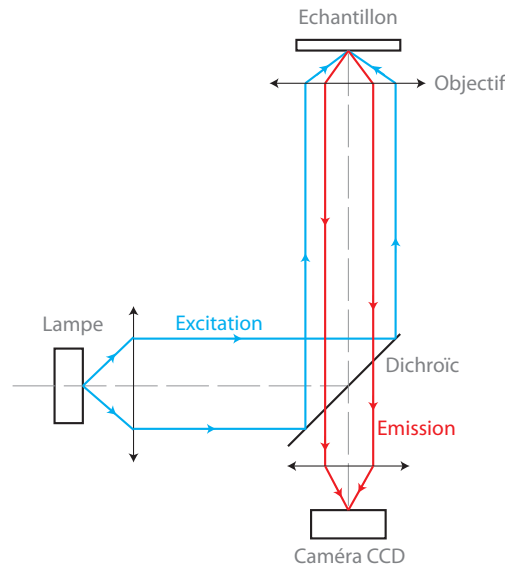


FIGURE 5.1 – Schéma de principe du dispositif de microscopie de fluorescence pour l'observation de nano-émetteurs.

L'observation de nano-émetteurs, déposés sur un substrat, est réalisée par un microscope à fluorescence (cf figure 5.1). Les émetteurs sont excités à haute énergie par une lampe à mercure filtrée à 438nm. Le rayon incident est dirigé jusqu'aux émetteurs grâce à un filtre dichroïque réfléchissant les basses longueurs d'onde (en dessous de 510nm environ) et transmettant les hautes longueurs d'onde (au-dessus de 510nm environ). Ce filtre dichroïque permet de séparer l'excitation et l'émission du dispositif. Le faisceau laser est focalisé par une lentille objective. Les émetteurs émettent à leur tour une longueur d'onde généralement à 630nm environ. Une certaine partie de cette émission est collectée par l'objectif, d'ouverture numérique 0,95, et se propage jusqu'au même filtre dichroïque qui transmet ces longueurs d'onde. Le rayon émis est alors détecté par une caméra CCD qui permet l'observation des émetteurs.

Nous avons vu dans le chapitre 1, qu'une interface diélectrique modifiait largement le diagramme de rayonnement d'un émetteur.

*L'objectif de la suite est alors de positionner les nano-émetteurs uniquement dans les interstices entre les billes et nous pourrons le vérifier grâce à ce dispositif.*

### 5.1.2 Echantillons de cristaux plasmoniques opaliques utilisés

Pour contrôler le positionnement de nano-émetteurs sur la surface d'une opale métallisée, il est indispensable d'être capable d'observer le réseau optiquement. La résolution optique, limitée par le critère de Rayleigh, est environ égale à la moitié de la longueur d'onde pour une ouverture numérique ON de 0,95 ( $\frac{\lambda}{2ON}$ ). C'est-à-dire typiquement 300nm. Nous avons donc besoin d'échantillons avec des billes de diamètre bien supérieur à 300nm pour pouvoir distinguer l'interstice entre les billes.

Le premier échantillon utilisé est composé de billes de polystyrène d'un diamètre de  $5\mu\text{m}$ . Cet échantillon est synthétisé par la méthode de dépôt à la goutte présenté au chapitre 2. Il est possible de supprimer le filtre à 438nm devant la lampe de mercure pour le remplacer par un filtre passe haut ( $\lambda > 605\text{nm}$ ). Nous obtenons ainsi une lampe "blanche". Nous changeons aussi le filtre dichroïque par une lame semi-réfléchissante pour utiliser le dispositif présenté comme un microscope optique classique (cf figure 5.2).



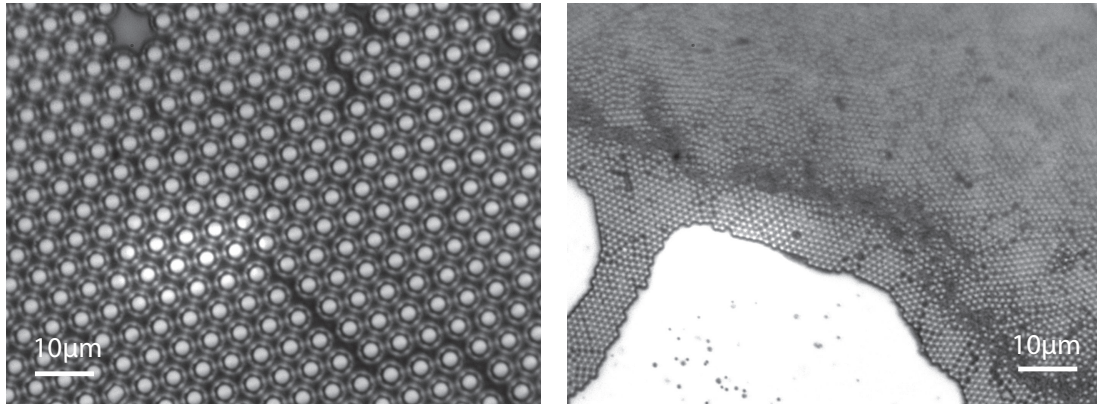


FIGURE 5.2 – Images de microscopie optique d'échantillons de monocouches de billes de polystyrène recouvertes par 170nm d'or et de diamètre  $5\mu\text{m}$  à gauche et  $1.1\mu\text{m}$  à droite.

Sur la figure 5.2, l'image de gauche correspond à une image de microscopie optique de la monocouche de billes de  $5\mu\text{m}$  recouverte d'or. Nous retrouvons l'organisation hexagonale des billes. Les sommets des billes réfléchissent directement l'onde incidente vers l'objectif et ils sont ainsi bien visibles par un cercle uniforme sur l'image. Il apparaît en plus un motif particulier : les centres des billes sont entourés d'hexagones. Ce motif est dû à des interférences entre les rayons réfléchis sur les côtés des billes (cf figure 5.3).

De manière à étudier l'influence de la taille des billes constituant la monocouche, les dépôts de nano-émetteurs seront également réalisés sur une monocouche de billes de polystyrène d'un diamètre de  $1.1\mu\text{m}$  recouverte de la même épaisseur d'or que pour celui avec les billes de  $5\mu\text{m}$  : 170nm. L'image de droite de la figure 5.2 est une image de microscopie d'un tel échantillon avec des plus petites billes. Nous pouvons retrouver l'organisation hexagonale sur une certaine partie de la zone imagée. Sur cette partie les billes sont bien organisées et forment réellement une monocouche. Le reste de la zone imagée est floue. En effet, compte-tenu de la taille des billes, supérieure à la profondeur de champ de l'objectif, il est nécessaire de changer la mise au point pour résoudre soit la surface plane, soit la couche de billes. Lorsque plusieurs couches de billes sont superposées, la mise au point du microscope n'est donc plus la bonne. La zone floue traduit donc la présence de plusieurs couches de billes. La partie bien organisée s'étale sur des domaines de quelques microns mètres, ce qui est suffisant pour notre étude.

Les hexagones entourant le centre des billes sont visibles uniquement pour l'échantillon avec les billes de  $5\mu\text{m}$  et non pour celui avec les billes de  $1.1\mu\text{m}$ . Effectivement pour une longueur d'onde dans le visible ( $\lambda = 500\text{nm}$  environ), la taille des interstices entre les billes ne permet pas l'établissement d'interférences et l'observation d'interfranges. Même s'il n'est pas possible de mesurer la corrugation de ces échantillons, car l'amplitude d'oscillation de la pointe de notre microscope AFM ne le permet pas, nous pouvons dire que la corrugation sera bien plus importante pour l'échantillon avec les billes de  $5\mu\text{m}$  que pour celui avec les billes de  $1.1\mu\text{m}$ .

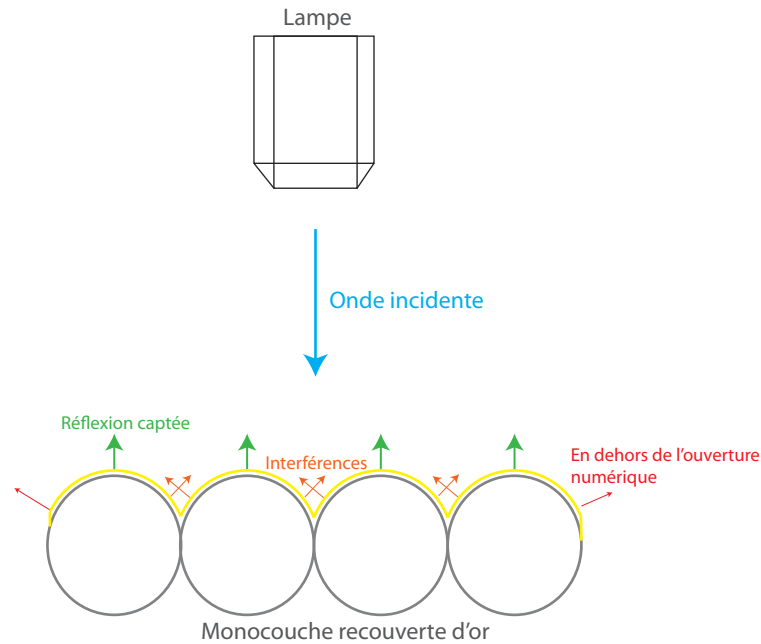


FIGURE 5.3 – Schéma explicatif pour l'observation par un microscope optique d'une monocouche de billes de  $5\mu\text{m}$  de diamètre recouverte d'une couche d'or.

Nous disposons donc de deux types d'échantillons présentant une organisation hexagonale des billes sur des domaines assez grands pour notre étude. Ces domaines sont observables optiquement par notre dispositif. Nous pouvons donc passer au dépôt des nano-émetteurs.

### 5.1.3 Dépôt à la goutte sur un substrat de verre

Pour positionner les nanoémetteurs dans les interstices entre les billes recouvertes d'or de manière déterministe, il est indispensable de contrôler la quantité de nanoémetteurs déposés.

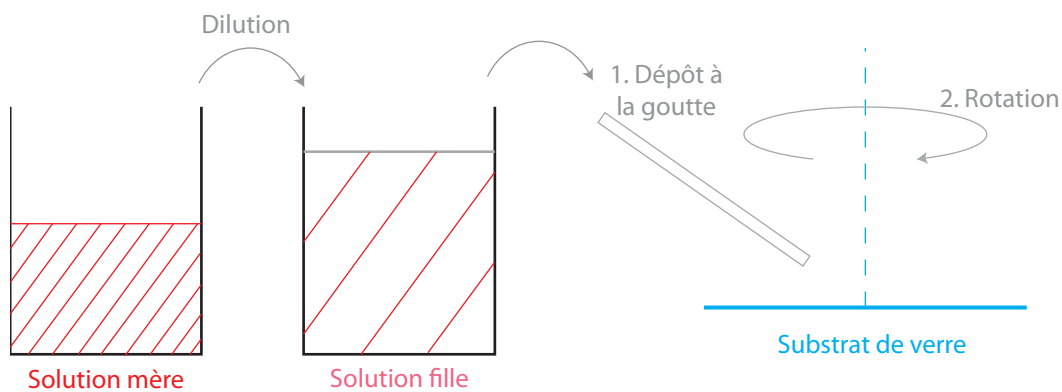


FIGURE 5.4 – Schéma explicatif de la méthode de dilution d'une solution de nanoémetteur et de dépôt à la goutte sur un substrat de verre de ces nanoémetteurs.

La quantité de nanoémetteurs déposés est contrôlée par dilution successive. La solution mère est très concentrée. Nous diluons cette solution dans le même solvant plusieurs fois. Le facteur de dilution, défini comme le rapport entre le volume de solution mère prélevé et le volume de la solution finale, appelée fille, est habituellement compris entre 100000 et 500000. Une fois une solution fille obtenue avec un facteur de dilution donné, une goutte de  $40\mu\text{L}$  est déposée sur un substrat de verre préalablement traité avec de l'acétone. Pour garantir une meilleure répartition des nanoémetteurs sur le substrat de verre, nous utilisons un *spin coater* en anglais qui permet

## 5.1 Méthode de dépôt déterministe de nano-émetteurs sur une opale métallisée

de faire tourner le substrat pendant 40s à 4000 tours par minute. Le schéma de la figure 5.4 synthétise la méthode de dépôt.

De cette manière nous pouvons observer les nanoémetteurs à l'oeil et via une caméra CCD. La figure 5.5 présente une image de l'observation de nanocristaux de CdSe/CdS déposés sur un substrat de verre avec deux facteurs de dilution différents (1 : 100000 et 1 : 500000) sur la caméra CCD. Le grossissement de l'objectif utilisé est de 100 et son ouverture numérique est de 0.95.

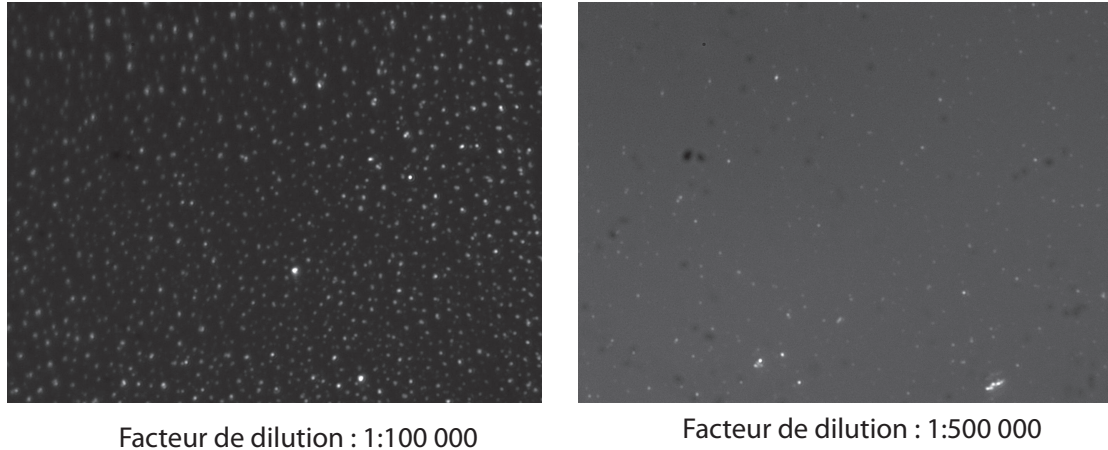


FIGURE 5.5 – Image de microscopie par fluorescence de nanocristaux de CdSe/CdS avec deux facteur de dilution différents : 1 : 100000 (à gauche) et 1 : 500000 (à droite).

Nous voyons apparaître des points blancs sur les images. Ces points blancs sont dûs à l'émission des nanoémetteurs (longueur d'onde de 595nm) qui se propage à travers le filtre dichroïque (qui transmet ces longueurs d'onde) jusqu'à la caméra CCD. Sur l'image de l'échantillon le moins dilué, les nanoémetteurs sont très concentrés. Certains sont plus brillants que d'autres, ce qui peut être dû à des agrégats de plusieurs nanoémetteurs collés les uns aux autres. Sur l'image de gauche, les nanoémetteurs sont bien plus espacés les uns des autres. La solution est cinq fois plus diluée. Le fond est bien plus gris pour l'image de droite. Il y a moins de nanoémetteurs sur cette image donc l'émission est moins importante, la caméra reçoit moins de photons que pour l'image de gauche. Le nombre de photons influe directement sur le rapport signal sur bruit. Lorsqu'il y a moins de photons, le rapport signal sur bruit est plus faible. Nous obtenons une image grisée. En effet la caméra ajuste automatiquement son gain en fonction du signal et le fond est plus amplifié pour l'échantillon dilué que pour l'échantillon concentré.

Sur les images de la caméra CCD, 1 pixel représente 64nm. Nous pouvons donc connaître la distance entre les nanoémetteurs en fonction du facteur de dilution et donc de la quantité de nanoémetteurs déposés.

L'objectif est de placer les nanoémetteurs entre les billes recouvertes d'or. C'est effectivement dans les interstices entre les billes que sont confinés les plasmons localisés, comme nous avons pu le voir dans les chapitres précédents. La situation idéale est schématisée sur la figure 5.6 [42] [102].

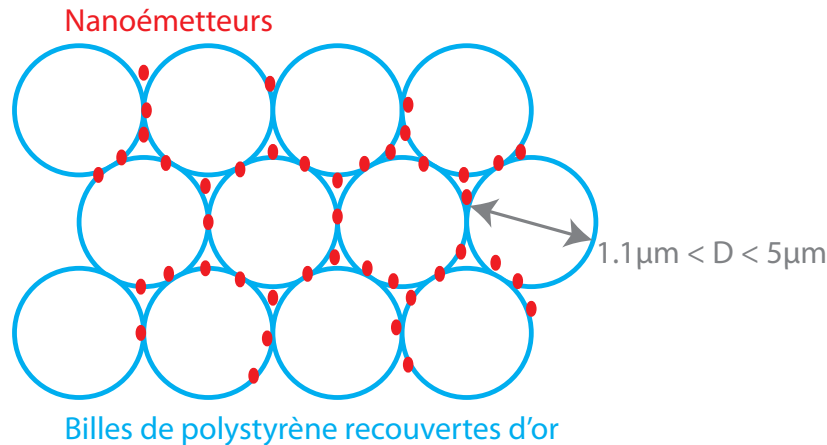


FIGURE 5.6 – Schéma d'un positionnement déterministe de nanoémetteurs entre des billes recouvertes de métal d'une opale métallisée.

Le diamètre des billes de polystyrène utilisé est de  $1.1\mu\text{m}$  ou  $5\mu\text{m}$ . En ajustant suffisamment la dilution, les nanoémetteurs entre les billes seront suffisamment espacés pour qu'on puisse les résoudre. Les nanoémetteurs entre les billes seront donc espacés d'environ  $500\text{nm}$ . Les images de la caméra CCD nous permettent donc, connaissant la distance voulue entre les nanoémetteurs, d'évaluer le facteur de dilution nécessaire. Dans notre cas, les facteurs de dilution des solutions déposées sur nos échantillons de monocouches de billes métallisées seront entre  $1 : 170000$  et  $1 : 200000$ .

Nous avons donc essayé un premier test consistant à déposer les nanoémetteurs à la goutte sur une monocouche de billes métallisée comme c'est le cas sur un substrat de verre. La figure 5.7 présente une image de microscopie par fluorescence de nanoémetteurs (facteur de dilution  $1 : 170000$ ) déposés à la goutte, sans *spin coater* sur une monocouche de billes de polystyrène de  $1.1\mu\text{m}$  de diamètre et recouvertes de  $170\text{nm}$  d'or. Sur cette image, en alternant les images en microscopie optique en lumière "blanche" et en microscopie de fluorescence, nous pouvons voir que certains nanoémetteurs sont positionnés entre les billes. Mais d'autres sont situés sur les billes et il y a même des zones sans nanoémetteurs complètement sombres. La position de ces nanoémetteurs n'est pas déterministe dans ces conditions.

*Les nanoémetteurs sont observables et nous pouvons contrôler la quantité de nanoémetteurs déposés. Le dépôt à la goutte de ces nanoémetteurs sur une monocouche métallisée ne permet pas de garantir que les nanoémetteurs soient entre les billes. Nous allons dans la suite mettre au point un protocole pour y remédier.*

#### 5.1.4 Dépôt sur une opale métallisée - Interactions avec la surface

Nous avons vu dans le chapitre 2 de cette thèse que les interactions entre particules hydrophobes et particules hydrophiles pouvaient avoir d'importantes conséquences à ces échelles [93]. Dans la suite nous allons donc étudier les effets de ces interactions sur le positionnement déterministe de nanoémetteurs (hydrophiles ou hydrophobes) sur une surface (hydrophobe ou hydrophile). L'idée est d'utiliser l'attraction existante entre deux particules hydrophobes ou deux particules hydrophiles et la répulsion entre deux particules d'affinité contraire.

##### Surface hydrophobe - Nanoémetteurs hydrophobes

Le premier test est réalisé sur une surface hydrophobe. Un substrat de verre conservé à l'air est une surface plutôt hydrophobe par définition car il contient des poussières physisorbées. Il

## 5.1 Méthode de dépôt déterministe de nano-émetteurs sur une opale métallisée

est possible de traiter la surface pour qu'elle soit hydrophobe avec du thiol. Les thiols sont des composés organiques contenant des groupements sulfhydryles qui les rendent hydrophobes [98]. Les groupements sulfhydryles sont souvent utilisés pour stabiliser la synthèse de nanoparticules d'or pour leur interaction très forte avec l'or. L'échantillon de monocouche de billes de polystyrène de  $5\mu\text{m}$  de diamètre est plongé pendant 12h dans un bain d'une solution de thiol. Après séchage à l'air de l'échantillon, nous pouvons considérer que la surface est hydrophobe.

De même, les nanocristaux de CdSe/CdS, conservés en solution dans de l'hexane, ont une affinité hydrophobe. Une goutte de  $40\mu\text{L}$  de nanocristaux de CdSe/CdS est déposée sur la surface hydrophobe et nous observons le dépôt au microscope par fluorescence sur la figure 5.7.

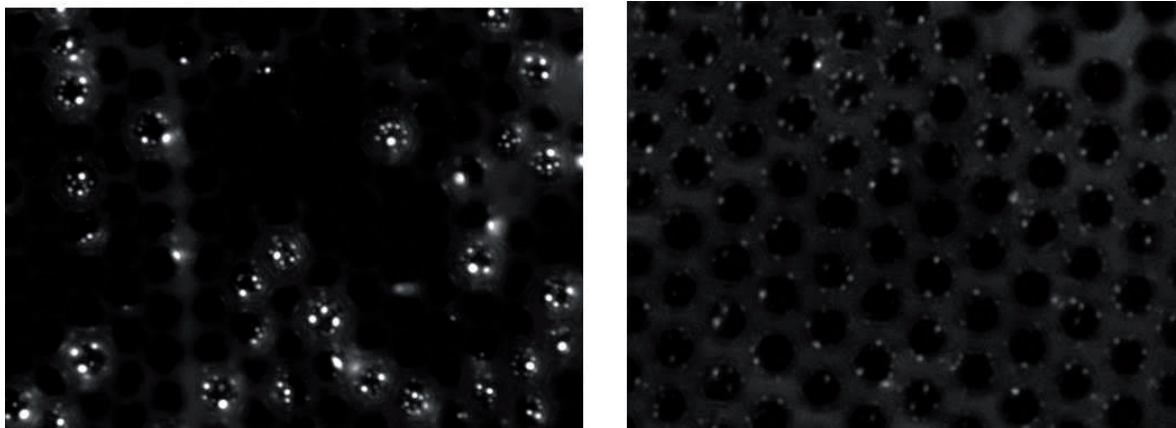


FIGURE 5.7 – Images de microscopie par fluorescence de nanoémetteurs de CdSe/CdS déposés sur une monocouche de billes de polystyrène de  $5\mu\text{m}$  de diamètre recouverte de  $170\text{nm}$  d'or après un bain dans une solution de thiols.

Sur les images de microscopie par fluorescence nous pouvons donc observer que sur certaines parties de l'échantillon, les nanoémetteurs se retrouvent sur le sommet des billes alors que pour d'autres parties de l'échantillon, ils sont entre les billes. Les nanoémetteurs auront tendance à se positionner aux endroits les plus hydrophobes de la surface. Comme les thiols sont déposés sur la surface à l'aide d'un bain (dont nous ne connaissons pas la concentration), la répartition des thiols n'est pas homogène. Dans certains cas, la partie la plus hydrophobe est le sommet des billes et les nanoémetteurs s'y placent, dans d'autres cas c'est l'interstice entre les billes qui est le plus hydrophobe.

Nous pouvons donc conclure ici que lorsque la surface est rendue hydrophobe par dépôt de thiol, toute la surface n'est pas rigoureusement hydrophobe de manière homogène. Les nanocristaux également hydrophobes cherchent alors les parties les plus hydrophobes et se retrouvent soit entre les billes, soit sur le sommet (cf figure 5.7). Cette méthode nous permet donc d'avoir un positionnement déterministe des nanoémetteurs entre les billes mais uniquement sur certaines zones. Nous essaierons dans la suite d'avoir un résultat valable sur de plus grandes zones.

### Surface hydrophile - Nanoémetteurs hydrophobes

Essayons maintenant de changer l'affinité de l'un de ces deux éléments : la surface. Nous avons déjà vu dans le chapitre 2 que nous pouvions rendre une surface hydrophile pour optimiser l'étalement d'une goutte de solution de billes de silice dans de l'éthanol [61]. Pour cela, la surface est placée dans un *plasma cleaner* en anglais utilisant un plasma d'oxygène. La surface est irradiée par un plasma d'oxygène qui va permettre la désorption d'un grand nombre d'impuretés

attachées à la surface. Il faut s'assurer que l'irradiation est suffisamment longue. Pour cela nous laissons l'échantillon 30 minutes dans le *Plasma Cleaner*.



FIGURE 5.8 – Images de microscopie par fluorescence (100x) de nanocristaux de CdSe/CdS hydrophobes déposés sur une monocouche de billes de polystyrène de  $5\mu\text{m}$  de diamètre recouverte d'or rendue hydrophile. Le focus n'est pas le même sur les deux images : à gauche le focus est fait sur le sommet des billes et à droite il est fait sur l'or plan plus bas.

Nous déposons ensuite une goutte de  $20\mu\text{L}$  de solution de nanocristaux de CdSe/CdS dans de l'hexane ayant un facteur de dilution par rapport à la solution mère de 1 : 170000. Le dépôt est observé au microscope à fluorescence sur une zone sur laquelle nous pouvons voir la monocouche de billes recouvertes d'or et de l'or plan à la fois, ce qui donne les images de la figure 5.8.

Sur ces images, lorsque le focus est fait sur les billes, nous pouvons deviner que les nanoémetteurs se sont placés entre les billes. Cela mène à l'observation d'un motif hexagonal. Lorsque le focus est fait sur l'or plan par contre, nous avons une répartition aléatoire des nanoémetteurs sur la surface. A l'oeil nous ne pouvons pas dire si les émetteurs sont plus intenses sur l'or plan ou sur entre les interstices.

Lorsque les affinités de la surface et des nanoémetteurs sont contraires, les nanoémetteurs se placent uniquement entre les billes. Il y a une répulsion entre les émetteurs et la surface. Les nanoémetteurs se mettent alors aux endroits leur permettant d'être dans la position d'équilibre la plus stable : les interstices entre les billes où compte tenu de l'effet d'ombrage l'hydrophilicité doit être la plus faible. Ce phénomène est décrit sur le schéma de la figure 5.9 :

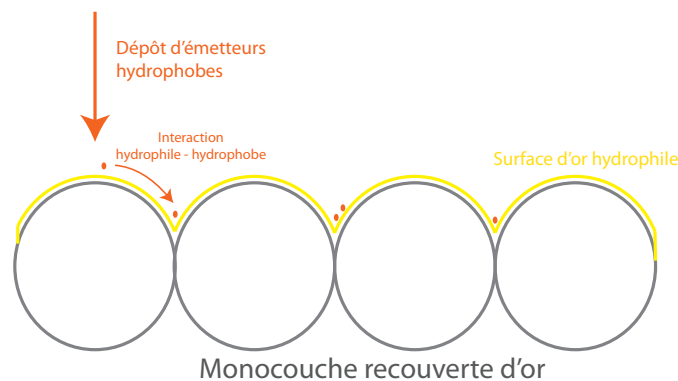


FIGURE 5.9 – Schéma de principe du positionnement déterministe de nanoémetteurs sur une surface d'or corruguée en utilisant les interactions hydrophile - hydrophobe.

Si notre raisonnement est bon et que le positionnement déterministe des nanoémetteurs vient bien des interactions dues aux affinités contraire des émetteurs et de la surface, la situation doit être totalement symétrique. C'est ce que nous allons vérifier dans la suite.

### Surface hydrophile - Nanoémetteurs hydrophiles

La surface est traitée au *Plasma Cleaner* d'oxygène pendant 30 minutes une nouvelle fois pour être rendue hydrophile. Les émetteurs utilisés sont cette fois des fluosphères qui sont conservées en solution aqueuse. Ces fluosphères sont donc hydrophiles par nature. Nous en déposons une goutte de  $20\mu\text{L}$  avec un facteur de dilution de 1 : 170000. Les images de la figure 5.10 montrent le résultat de ce positionnement.

Les interactions entre la surface et les émetteurs sont si fortes que les émetteurs se retrouvent agglomérés tous ensemble sur le bord de la monocouche recouverte d'or. La surface d'or plate sur les côtés est plus soumise au plasma cleaner que les interstices entre les billes et c'est donc la partie la plus hydrophile. Les nanoémetteurs ont alors tendance à se placer préférentiellement sur cette surface d'or.

Revenons dans le cas plus favorable, pour nos objectifs, d'affinités contraires.

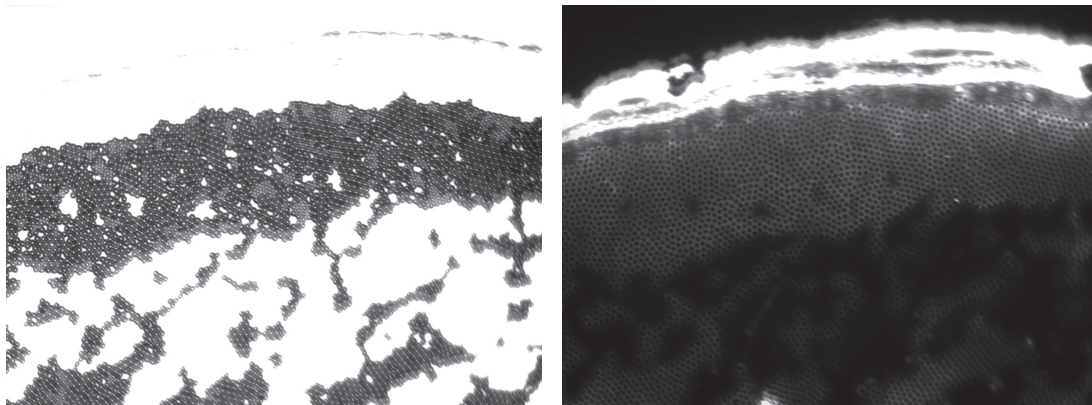


FIGURE 5.10 – Image de microscopie optique (100x) d'une monocouche de billes de polystyrène de  $1.1\mu\text{m}$  de diamètre recouverte d'or (à gauche). Image de microscopie par fluorescence (100x) de fluosphères hydrophiles déposées sur cette monocouche recouverte d'or rendue hydrophile.

### Surface hydrophobe - Nanoémetteurs hydrophiles

Cette fois les fluosphères hydrophiles sont déposées sur un échantillon non traité au *Plasma Cleaner* et dont la surface est donc hydrophobe. Nous déposons exactement la même quantité d'émetteurs que précédemment :  $20\mu\text{L}$  avec un facteur de dilution de 1 : 170000. Les images de microscopie sont présentées sur la figure 5.11.

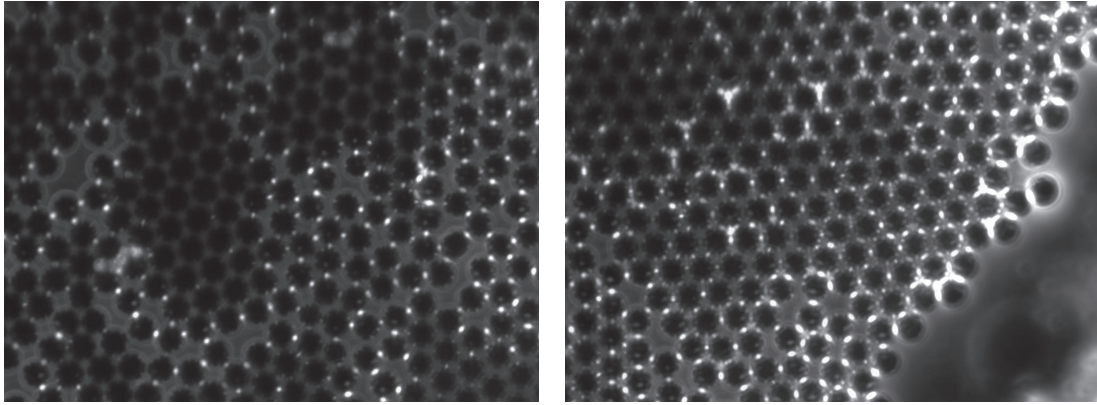


FIGURE 5.11 – Images de microscopie par fluorescence (100x) de fluosphères hydrophiles déposées sur une monocouche de billes de polystyrène de  $5\mu\text{m}$  de diamètre recouverte d'or hydrophobe sur deux zones différentes.

Nous pouvons observer ici que les émetteurs, hydrophiles, sont placés exactement entre les billes de la surface, hydrophobe, et nulle part ailleurs. Les interactions entre les émetteurs et la surface sont les mêmes que dans le cas symétrique, traité plus haut, où ce sont les émetteurs qui sont hydrophobes et la surface hydrophile.

*Il y a donc bien une répulsion entre la surface et les émetteurs qui amènent les émetteurs à se mettre à l'endroit leur permettant un équilibre stable : les interstices entre les billes. Nous allons essayer maintenant d'étudier l'influence de cet environnement sur les caractéristiques d'émission des émetteurs.*

## 5.2 Modification de l'émission d'un nano-émetteur couplé à une opale métallisée

### 5.2.1 Dispositifs expérimentaux

L'émission d'un nanocristal est caractérisée, entre autre, par son temps de vie. De plus, il est possible de distinguer un émetteur unique d'un agrégat en regardant s'il y a émission de photons uniques. Le temps de vie est la durée caractéristique au bout de laquelle nous avons une émission due à une recombinaison spontanée. Pour cela nous utilisons le même dispositif de microscopie par fluorescence que précédemment. Toutes ces études se font à l'échelle individuelle sur un seul émetteur, contrairement à l'observation à l'oeil ou à la caméra CCD qui est une étude collective. Il faut donc être capable d'isoler l'observation sur un nanoémetteur individuel.

#### Passage à l'échelle individuelle

Nous utilisons comme excitation une diode laser (Picoquant) dont la longueur d'onde est de  $405\text{nm}$ . Ce laser peut être excité en mode continu ou en mode impulsif avec un taux de répétition variable. Pour l'expérience, le taux de répétition est de  $2.5\text{MHz}$ . Pour isoler un nanoémetteur, la diode laser est utilisée en mode continu.

Le porte échantillon est équipé de deux piezoélectriques qui permettent de changer la position de l'échantillon suivant deux axes. Ces deux systèmes (piezoélectriques et laser) permettent de faire un scan d'une zone de l'échantillon de  $15\mu\text{m}$  par  $15\mu\text{m}$ . Le signal émis par l'échantillon est ensuite reçu par une photodiode à avalanche. Il est possible de visualiser une zone scannée de l'échantillon sur la figure 5.12.



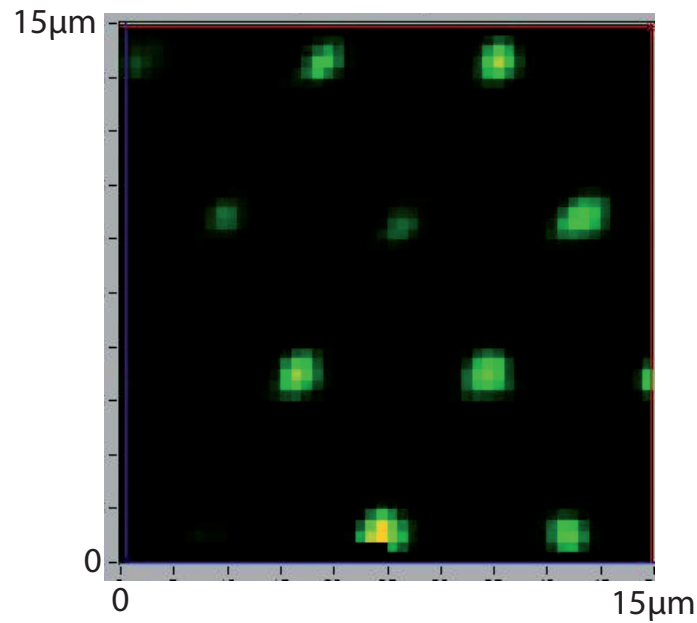


FIGURE 5.12 – Image d'un scan d'un échantillon de nanoémetteurs. La zone scannée fait  $15\mu\text{m}$  sur  $15\mu\text{m}$ .

Sur l'image 5.12, chaque point lumineux vert représente un nanoémetteur. Grâce à la carte d'acquisition, il est possible ensuite de réduire cette zone scannée autour de l'un de ces nanoémetteurs pour isoler sa réponse uniquement.

### Mesure du temps de vie

Le laser d'excitation est utilisé en mode pulsé pour la mesure du temps de vie. Il envoie un pulse de quelques nanosecondes toutes les 400ns. Au lieu d'envoyer le faisceau d'émission sur une caméra CCD, nous l'envoyons sur une photodiode à avalanche. Cette photodiode à avalanche est couplée à un carte électronique de comptage. Cette association nous permet de mesurer la durée entre un pulse du laser et l'arrivée d'un photon sur la photodiode à avalanche. L'ensemble est schématisé sur la figure 5.13.

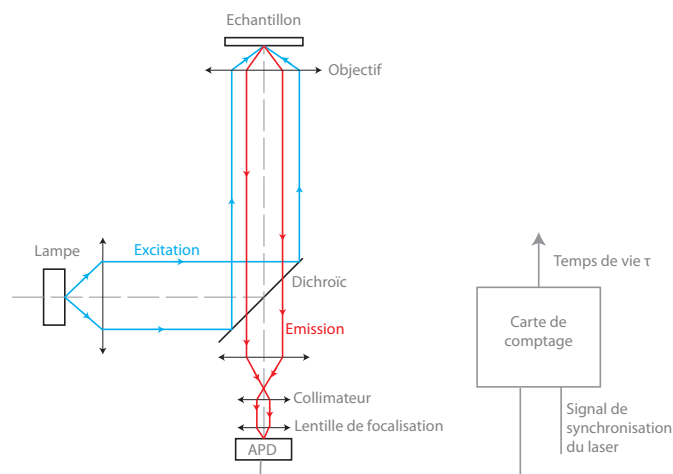


FIGURE 5.13 – Schéma de principe du dispositif de microscopie de fluorescence pour la mesure du temps de recombinaison spontanée d'un nanoémetteur.

Sur un très grand nombre d'évènements, nous pouvons tracer l'histogramme donnant le nombre de photons reçus pour une certaine durée après le pulse laser. Un tel histogramme est tracé sur la figure 5.14 pour une fluosphère sur un substrat de verre.

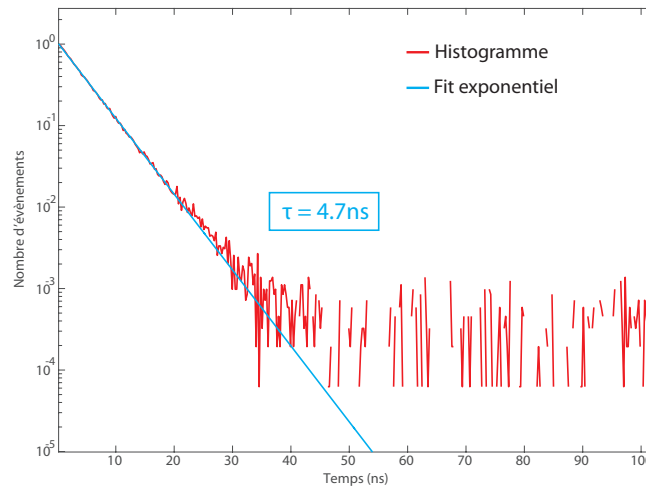


FIGURE 5.14 – Histogramme donnant le nombre d'évènements en fonction de la durée entre un pulse du laser et un photon reçu pour une fluosphère sur un substrat de verre.

La partie au-delà de 40ns sur la figure 5.14 est dû au bruit de la mesure. La partie avant peut être approchée par une fonction exponentielle décroissante. La constante de temps caractéristique de cette exponentielle décroissante est appelé temps de vie du nanoémetteur. Ici le temps de vie est égal à 4.7ns, ce qui est une valeur attendue pour ces fluosphères.

### Caractérisation d'une émission de photons uniques

La mesure du temps de vie ne nous dit pas si l'émission du nanoémetteur considéré est une émission de photons uniques ou non. Pour cela nous utilisons un système d'autocorrélation de type Hanbury-Brown et Twiss en régime de comptage de photons [69]. Pour cela nous envoyons le signal émis par un nanoémetteur vers deux photodiodes à avalanche. De cette manière si le nanoémetteur envoie plusieurs photons, ils peuvent arriver en même temps sur les deux diodes. Le dispositif est schématisé sur la figure 5.15.

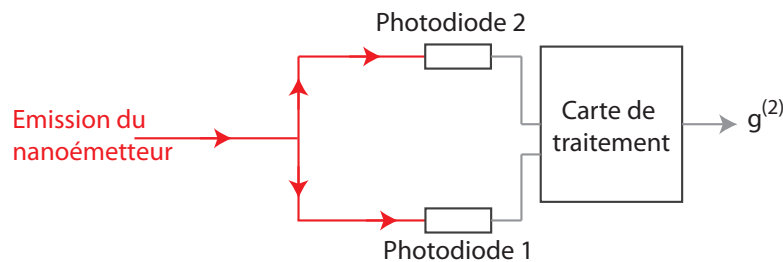


FIGURE 5.15 – Schéma du montage permettant d'étudier le caractère de photons uniques de l'émission d'un nanoémetteur.

Nous appelons  $g^{(2)}$  la fonction de corrélation normalisée définie comme suit :

$$g^{(2)} = \frac{\langle I_1(t) \cdot I_2(t + \tau_{laser}) \rangle}{\langle I_1(t) \rangle \cdot \langle I_2(t + \tau_{laser}) \rangle} \quad (5.1)$$

Nous réalisons un histogramme de la fonction normalisée  $g^{(2)}$  en fonction du temps sur la figure 5.16 dans le cas d'une fluosphère sur substrat de verre.

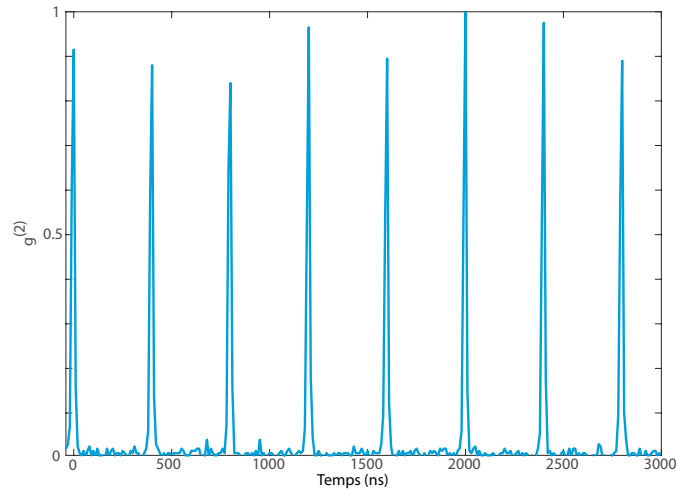


FIGURE 5.16 – Tracé de la fonction  $g^{(2)}$  en fonction du temps pour une fluosphère sur un substrat de verre.

Le tracé de la fonction  $g^{(2)}$  présente plusieurs pics espacés de  $\tau_{laser} = 400\text{ns}$  qui correspond au temps de répétition du laser. En effet nous ne pouvons collecter des photons que pour des temps multiples de  $T = n.\tau_{laser}$ . A  $t = 0\text{s}$ , les évènements constituant le pic correspondent à l'arrivée simultanée de deux photons sur les deux photodiodes. Pour cela, il faut qu'au même moment l'émetteur ait émis au moins deux photons. A  $t = \tau_{laser}$ , les évènements constituant un pic correspondent à l'arrivée d'un photon sur la première photodiode et l'arrivée d'un autre photon sur la deuxième photodiode avec un délai entre les deux arrivées de  $n.\tau_{laser}$ . Ici à  $t = 0\text{s}$ , nous observons un pic aussi important que les autres. Il n'y a donc pas d'émission de photons uniques. En effet les fluosphères sont composées de nombreux émetteurs au sein d'une bille de polymère. Dans la figure 5.17, la fonction  $g^{(2)}$  est tracée pour un nanocrystal de CdSe/CdS sur un substrat de verre.

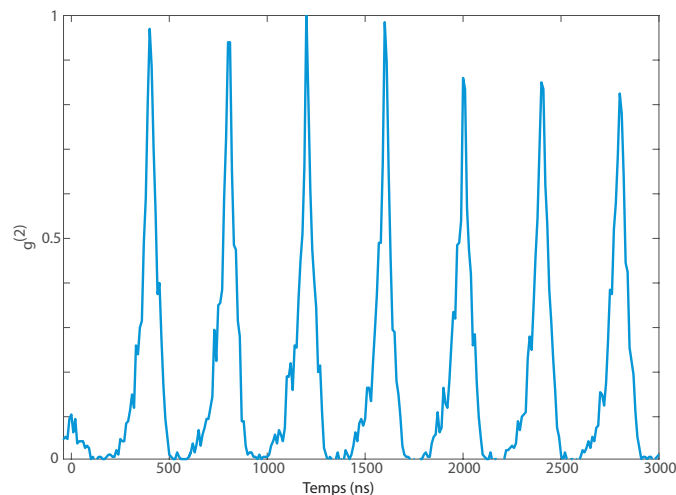


FIGURE 5.17 – Tracé de la fonction  $g^{(2)}$  en fonction du temps pour un nanocrystal de CdSe/CdS sur un substrat de verre.

Cette fois, la hauteur du pic à  $t = 0\text{s}$  est très inférieure à la hauteur des autres pics. Cet émetteur n'émet qu'un photon à la fois.

*Grâce à ce dispositif de microscopie par fluorescence, nous pouvons observer les nanoémet-*

teurs, mesurer leur temps de vie et savoir si ce sont des nanoémetteurs de photons uniques. C'est avec ces données que nous allons étudier la modification de l'émission de photons par des nanoémetteurs couplés à des opales métallisées.

### 5.2.2 Variation du temps de vie pour des émetteurs à proximité d'une interface plane d'or

Dans le chapitre 1, nous avons vu que l'environnement électromagnétique avait une grande influence sur le taux de recombinaison d'un nanoémetteur. Trois effets apparaissent lorsqu'un nanoémetteur est à proximité d'une interface entre de l'air et de l'or : l'excitation des modes de plasmons à l'interface, l'excitation des *Lossy Surface Waves* et les interférences entre le champ émis et le champ réfléchi par l'interface. Pour une distance entre le nanoémetteur et l'interface inférieure à 10nm, les *Lossy Surface Waves* sont prédominants et la recombinaison d'un nanoémetteur est accélérée, quelque soit son orientation. La taille des fluosphères est de 200nm environ, par conséquent certains émetteurs se retrouveront à des distances plus faibles de la surface que d'autres.

Sur la figure 5.18, nous avons tracé l'histogramme donnant le nombre d'évènements en fonction du temps entre l'émission d'un pulse du laser et la réception sur la photodiode d'un photon émis par la fluosphère. La fluosphère est sur deux substrats différents : un substrat de verre et une surface d'or plate. Ces histogrammes vont nous permettre de mesurer donc l'évolution du temps de vie des fluosphères en fonction de leur environnement.

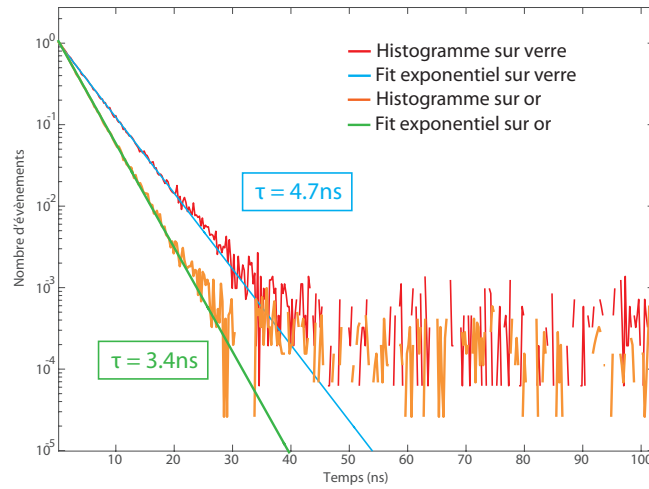


FIGURE 5.18 – Histogramme donnant le nombre d'évènements en fonction de la durée entre un pulse du laser et un photon reçu pour une fluosphère sur un substrat de verre et sur un substrat d'or.

Nous pouvons voir que le temps de vie est plus court et passe de 4.7ns à 3.4ns. Cette évolution du temps de recombinaison spontanée correspond bien à une accélération de la recombinaison des fluosphères. La recombinaison est plus rapide sur un substrat d'or plat que sur un substrat de verre à cause de l'excitation des plasmons et des *Lossy Surface Waves*.

Nous pouvons calculer le facteur de Purcell  $F_{p1}$  lié à cette accélération défini comme suit :

$$F_{p1} = \frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{verre}} \cdot \frac{\Gamma_{verre}}{\Gamma_0}$$

où  $\Gamma$  est le taux de déclin de l'émetteur à l'interface air/or,  $\Gamma_0$  est le taux de déclin dans le vide et  $\Gamma_{verre}$  le taux de déclin lorsque l'émetteur est sur un substrat de verre. Le facteur  $\frac{\Gamma_{verre}}{\Gamma_0}$

## 5.2 Modification de l'émission d'un nano-émetteur couplé à une opale métallisée

a été calculé dans le chapitre 1. Nous avons vu alors que ce rapport est à peu près constant pour une distance de l'émetteur à l'interface inférieure à 100nm et égal à 1.1. Le facteur de Purcell est alors égal dans le cas du substrat d'or à :  $F_{p1} = \frac{4.7}{3.4} \cdot 1.1 = 1.52$ .

Cette valeur d'accélération est atteinte selon la figure 17 du chapitre 1 pour une distance entre l'émetteur et l'interface plane air/or de 100nm. Ce sont donc les nanoémetteurs dans la bille de silice situé à une distance de 100nm qui contribuent le plus efficacement. A une distance de 200nm entre un émetteur et une interface plate air/or,  $\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = 1.1$  environ et diverge quand la distance tend vers 0. Pour de faibles distances  $d$ , l'accélération est plus grande mais le *quenching* en anglais dûe aux modes non radiatifs (*Lossy Surface Waves* par exemple) diverge aussi. Les molécules situées à des distances plus faibles contribuent donc peu. Nous pouvons donc considérer au vu de la courbe 1.17 du chapitre 1 que les molécules peu "quenchées" se situent à une distance supérieures à 80nm pour lesquelles  $1.1 < \frac{\Gamma}{\Gamma_0} < 1.6$ . Dans cette gamme, la variation de  $\frac{\Gamma}{\Gamma_0}$  est relativement faible et le nombre minimum de molécules se trouve au niveau de l'équateur de la bille soit à 100nm de la surface d'or. C'est donc pour cela que le facteur de Purcell  $F_{p1}$  de 1.5 à l'interface air/or montre une contribution significative des molécules à des distances  $d$  environ de 100nm.

### 5.2.3 Variation du temps de vie pour des émetteurs déposés sur une opale métallisée

Nous pouvons faire la même étude sur des fluosphères déposés sur une monocouche métallisée avec des billes de  $5\mu\text{m}$  de diamètre. Il s'agit des échantillons obtenus après traitement au thiol où les émetteurs se mettaient entre les billes pour certaines zones et sur les billes pour d'autres zones. Les histogrammes correspondant sont tracés sur la figure 5.19.

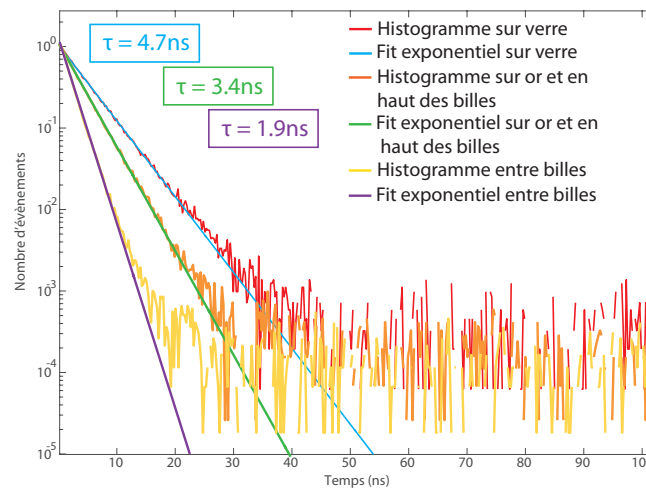


FIGURE 5.19 – Histogramme donnant le nombre d'évènements en fonction de la durée entre une pulse du laser et un photon reçu pour une fluosphère sur un substrat de verre, sur un substrat d'or et entre deux billes ( $5\mu\text{m}$ ) d'une monocouche recouverte d'or.

Le temps de vie mesuré pour un nanoémetteur placé sur le sommet des billes et le même que le temps de vie des fluosphères sur un substrat d'or plat. En haut des billes de polystyrène, les fluosphères voient le même environnement que sur l'or plan. Par conséquent la courbure des billes métallisées est suffisamment grande pour qu'elles soient prises par les fluosphères comme des plans métalliques à leur échelle. Par ailleurs les courbes sont des monoexponentielles. Nous pouvons montrer comme précédemment que le temps de vie mesuré correspond à celui d'émetteurs à 80nm de l'interface.

Pour des fluosphères entre les billes, l'accélération est de  $F_{p2} = \frac{4.7}{1.9} \cdot 1.1 = 2.72$ . Compte tenu de la règle d'or de Fermi, affirmant que l'interaction entre les émetteurs et le champ est en  $\vec{d} \cdot \vec{E}$ , nous pouvons dire que cette accélération de l'émission spontanée vient d'une surintensité de champ entre les billes. Le champ est plus intense en amplitude d'un facteur de  $\frac{3.4}{1.9} = 1.8$  à l'interstice entre les billes par rapport à une surface plane d'or. Ce facteur de surintensité du champ électrique est environ la moitié de celui calculé au chapitre 4. La différence s'explique par le fait qu'au chapitre 4, nous étions placés à la résonance des plasmons ce qui n'est pas le cas ici. Dans le chapitre 3, nous avons vu que les longueurs d'onde de résonance des plasmons localisés d'une opale métallisée obtenue avec des billes de  $5\mu\text{m}$  de diamètre étaient supérieures à  $800\text{nm}$ . Aux longueurs d'onde où nous travaillons, nous sommes loin de la résonance des plasmons localisés qui ne sont pas efficacement excités. L'augmentation du champ est due à la double interface dans les interstices entre les billes qui joue le rôle de condensateur. Nous nous attendons donc à un effet significativement plus important à la résonance de plasmons.

*Nous avons donc montré que le taux de recombinaison spontané était le plus grand, correspondant au temps de recombinaison le plus court, lorsque le nanoémetteur était situé entre deux billes d'une monocouche de billes métallisées.*

#### 5.2.4 Variation de l'intensité émise

La diminution du temps de déclin ne signifie pas qu'un photon arrive plus vite jusqu'aux photodiodes. En effet le taux de recombinaison  $\Gamma$  est défini par :

$$\Gamma = \Gamma_{rad} + \Gamma_{nrad} \quad (5.2)$$

dans laquelle  $\Gamma_{rad}$  représente la partie de la recombinaison due à des canaux radiatifs et  $\Gamma_{nrad}$  la partie due à des canaux non radiatifs. La collection de photons est liée à la partie radiative.

Le nombre de photons collectés par une photodiode, c'est-à-dire l'intensité, nous indique s'il y a plus ou moins de photons émis. Donc l'intensité d'une photodiode est une mesure indirecte de la partie radiative de la recombinaison. Sur la figure 5.20, nous traçons donc l'intensité en fonction du temps pour une fluosphère dans trois cas : la cas où la fluosphère est placée sur un substrat de verre, le cas où elle est sur une surface plate d'or et le cas où elle est entre deux billes de diamètre  $5\mu\text{m}$  d'une opale métallisée. Dans chacun des cas, plusieurs mesures, non représentées ici, ont été réalisées pour vérifier que la puissance émise ne dépend pas des fluosphères étudiées lorsqu'elles sont dans des environnements comparables (sphère sur lame de verre par exemple).

Nous pouvons voir que le niveau d'intensité entre l'or plan et le verre est à peu près le même. Par contre l'intensité émise par la fluosphère placée entre deux billes est environ 15% plus importante. Il y a donc une augmentation du nombre de photons collectés par les photodiodes. Cela peut être dû soit à une augmentation de la partie radiative de la recombinaison, même loin de la résonance, soit à une augmentation de l'onde excitatrice entre les billes.

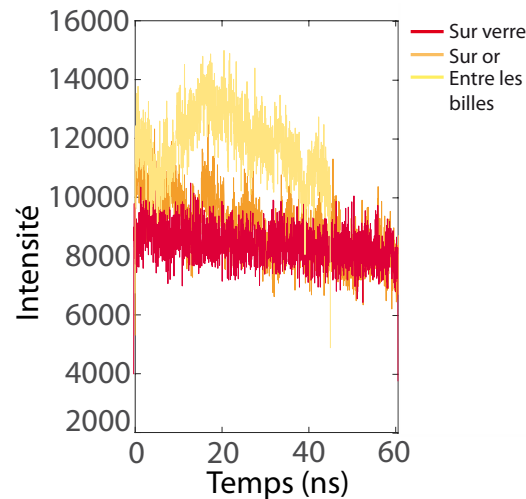


FIGURE 5.20 – Tracé du nombre de photons par seconde en fonction du temps dans trois cas différentes : fluosphère sur verre, fluosphère sur or plan et fluosphère entre deux billes d'une opale métallisée.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réussi à mettre en place un protocole de manière à positionner les émetteurs dans les interstices des billes uniquement. Pour cela nous avons du utiliser des affinités contraires entre la surface et les émetteurs. Cela a particulièrement bien marché pour une surface hydrophobe et des fluosphères hydrophiles.

Puis nous avons mesuré une accélération de la recombinaison de ces émetteurs sur un substrat d'or par rapport à un substrat de verre ainsi que entre les billes par rapport à un substrat d'or. Cette accélération provient d'une surintensité du champ entre les billes à cause d'un effet condensateur des bords de l'interstice mais n'est pas liée à la résonance des plasmons localisés.

Pour poursuivre ce travail, il serait intéressant d'appliquer la même méthode de positionnement déterministe d'émetteur sur un échantillon d'opale métallisée avec des billes plus petite (450nm environ). Avec cette taille de billes, nous savons que l'émission des nanoémetteurs utilisés pourraient exciter les plasmons localisés efficacement ce qui aurait à son tour un rôle sur l'émission.





## Chapitre 6

# Réseaux de piliers diélectriques

### Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'étudier les réponses optiques de structures de piliers diélectriques obtenus par gravure d'un substrat de silicium en dessous d'un masque constitué par une monocouche de billes de silice d'un diamètre de 450nm. Ces structures ont été présentées dans le chapitre 2. Pour rappel la figure 6.1 donne deux images de microscopie électronique du dessus et sur le côté de ces piliers. Il est possible de déposer une couche fine (100nm) d'un autre matériau sur le substrat de silicium et sous les billes avant gravure. Nous disposons ainsi de trois échantillons différents : un sans couche fine, un autre avec une couche fine de silice et un dernier avec une couche fine d'aluminium. La présence de la couche fine entraîne des dimensions différentes pour les échantillons. Ces dimensions sont rappelées dans le tableau plus bas.

Ces structures sont connues pour piéger la lumière sur une gamme de longueur d'onde très étendue contrairement aux cristaux photoniques, telles les opales, qui piègent absorbent une gamme bien plus petites de longueur d'onde. Le *black silicon* est une structure semblable pour laquelle les piliers ont des hauteurs et des diamètres très variables amenant un certain désordre dans la structure.

Nous commencerons tout d'abord dans la première partie par faire une étude de réflectivité spéculaire de ces structures. Nous proposerons ensuite dans la deuxième partie un modèle pour comprendre la réponse optiques des échantillons. Dans ce modèle, nous considérerons les piliers comme des guides d'onde et nous essaierons de prédire quel type de mode peut se propager dans de tels guides. Enfin la troisième partie traitera des résultats obtenues par simulation numérique par éléments finis de nos piliers.

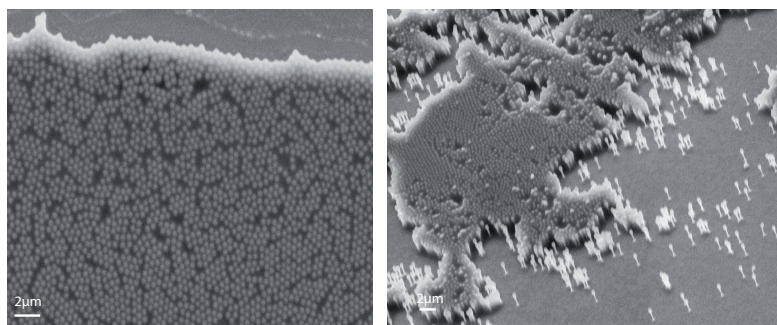


FIGURE 6.1 – Images de microscopie électronique du dessus (à gauche) et de biais (à droite) d'un échantillon de micro-piliers diélectriques obtenu par gravure d'un substrat de silicium (sans couche mince dessus) à travers une monocouche de billes de silice d'un diamètre de 450nm.

Caractéristique des piliers	Couche mince		
	Aucune	100nm de silice	100nm d'aluminium
Hauteur (nm)	1340	1410	1980
Diamètre (nm)	250	200	100

## 6.1 Mesures de réflectivité spéculaire

Dans le chapitre 3, nous avons déjà présenté ces mesures de réflectivité spéculaire. L'idée est d'envoyer un faisceau collimaté d'un laser blanc sur une surface et de mesurer le spectre du rayon réfléchi au même angle que l'angle d'incidence du laser. Le dispositif est schématisé pour rappel sur la figure 6.2. Les mesures sont normalisées par le spectre du laser envoyé directement dans la fibre de collection.

### 6.1.1 Mesures brutes

Les premières mesures sont faites sur les échantillons de piliers. Pour contrôler l'intensité sur le spectromètre en collection, il est possible d'ajouter des densités optiques aux bouts des fibres optiques et d'augmenter ou diminuer le temps d'intégration. Le temps d'intégration est typiquement de 30ms pour une surface réfléchissante d'or avec une densité optique x4 en sortie du laser incident.

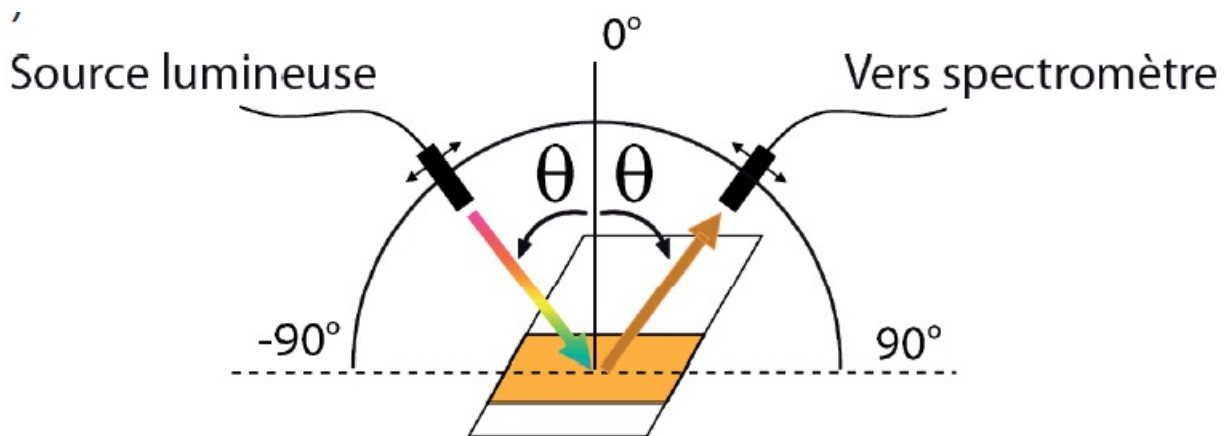


FIGURE 6.2 – Schéma de principe des mesures de réflectivité spéculaire par un système goniométrique.

Les spectres tracés sur la figure 6.3, correspondant à la réflectivité spéculaire de l'échantillon sans couche mince, ont été obtenus avec un temps d'intégration de 160ms, soit plus de cinq fois ce que nous utilisons d'habitude. Ce n'est pas étonnant d'avoir à augmenter le temps d'intégration de cette manière puisque c'est la propriété première des structures de piliers diélectriques de piéger la lumière. Les spectres sont ensuite normalisés par le signal du laser mesuré par le spectromètre en trace directe, c'est-à-dire sans réflexion sur l'échantillon. Les spectres ont été tracés pour un angle incident compris entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .

Avant 450nm nous pouvons voir la limite de sensibilité du spectromètre utilisé. Les spectres sont tous au même niveau et sont très brouillés. Ensuite nous pouvons voir que les niveaux d'intensité ne sont pas les mêmes en fonction de l'angle d'incidence. Le spectre correspondant à un angle d'incidence  $\theta$  de  $80^\circ$  est bien plus haut que le spectre correspondant à un angle incident de  $20^\circ$ . Ce niveau est relativement faible puisque nous avons au maximum une réflectivité de 50% alors que pour l'or nous avons jusqu'à 95%.

## 6.1 Mesures de réflectivité spéculaire

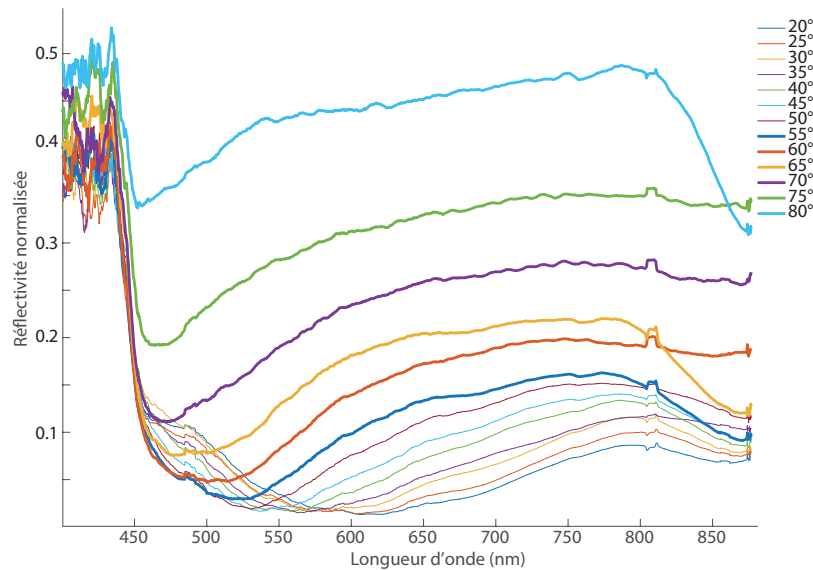


FIGURE 6.3 – Spectres de réflectivité spéculaire d'un échantillon de piliers diélectriques obtenu par gravure d'un substrat de silicium, sans couche mince intermédiaire sur laquelle a été déposée une monocouche de billes de silice de 450nm de diamètre. Les spectres sont obtenus pour un angle incident entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .

La réflectivité d'une surface diélectrique est modélisée grâce aux coefficients de Fresnel. Ces coefficients prennent en compte les indices des milieux à l'interface : l'air d'indice  $n_1$  et le diélectrique d'indice  $n_2$ . L'indice de l'air est pris constant égal à 1 et l'indice du silicium dépend de la longueur d'onde. Les coefficients dépendent aussi naturellement de l'angle d'incidence  $\theta$  de l'onde incidente et de sa polarisation. Nous pouvons définir deux coefficients  $r_s$  et  $r_p$  comme suit :

$$r_p = \frac{n_1 \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta\right)^2} - n_2 \cos \theta}{n_1 \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta\right)^2} + n_2 \cos \theta} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta\right)^2}}{n_1 \cos \theta + n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \sin \theta\right)^2}}$$

La réflectivité  $R$  est alors :  $R = \frac{1}{2} \cdot (r_s^2 + r_p^2)$ . Sur la figure 6.4, nous avons tracé la réflectivité  $R$  calculée grâce aux coefficients de Fresnel en fonction de la longueur d'onde pour un angle d'incidence allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .

La réflectivité calculée pour un angle incident  $\theta$  de  $80^\circ$  est plus importante que la réflectivité pour un angle incident de  $20^\circ$ . La réflectivité calculée par les coefficients de Fresnel évolue donc de la même manière avec l'angle d'incidence que la réflectivité mesurée et tracée sur la figure 6.3. Les niveaux de valeur de la réflectivité sont à peu près les mêmes entre le calcul et la mesure pour un angle incident de  $80^\circ$ . Nous sommes aux alentours de 50%. Par contre il y a une plus grande différence pour un angle incident de  $20^\circ$ .

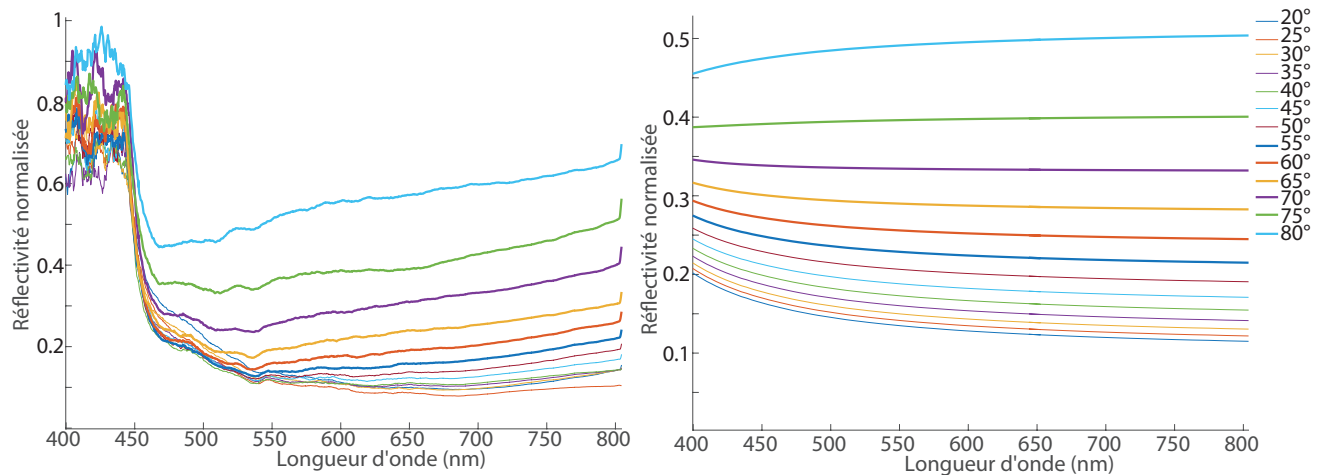


FIGURE 6.4 – *A gauche : mesure de la réflectivité d'un substrat de silicium plat. A droite : Calcul de la réflectivité d'une surface de silicium plate par les coefficients de Fresnel pour un angle incident allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .*

Les piliers sont espacés d'environ 450nm, diamètre des billes de silice qui ont servie de masque. Leur plus grande dimension est leur longueur suivant la verticale. L'onde incidente sera donc la plus affectée par la structure pour une direction incidente selon la verticale. Pour un angle incident de  $20^\circ$ , plus petit angle expérimental à cause de l'encombrement des fibres optiques, il y a une différence entre la réflectivité calculée pour du silicium plan et la réflectivité mesurée de l'échantillon de piliers. Par contre pour un angle de  $80^\circ$ , l'onde plane est réfléchié par les piliers de silicium presque comme si c'était une couche de silicium plan.

L'évolution des spectres en fonction de la longueur d'onde pour un angle incident donné n'est pas du tout la même entre le calcul et la mesure. Le calcul de la réflexion sur le silicium plan donne des spectres très plats en fonction de la longueur d'onde. Les spectres de réflectivité spéculaire ne sont pas plats et présentent des creux assez larges. A  $20^\circ$ , le spectre est minimum autour de 600nm alors qu'à  $50^\circ$  le minimum du spectre est atteint pour une longueur d'onde de 530nm environ. Cette variation n'est cependant pas très visible, notamment pour les plus grands angles d'incidence.

*Nous avons donc vérifié que ces structures de piliers diélectriques permettaient de piéger la lumière. Le signal réfléchi est si faible que la réponse des piliers en eux-même n'est pas très visible par rapport à une surface de silicium plane. Dans la partie suivante, nous essaierons d'isoler la réponse des piliers.*

### 6.1.2 Mesures normalisées par du silicium plan

L'objectif de cette partie est d'isoler la réponse en réflexion des piliers par rapport à celle du silicium plan. Pour cela nous mesurons la réflectivité spéculaire d'un échantillon de silicium plan pour un angle incident allant de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ . Nous normalisons alors les spectres de réflectivité spéculaire de nos échantillons avec les spectres de réflectivité spéculaire de l'échantillon de silicium plan pour les mêmes angles en prenant soin d'avoir les mêmes conditions expérimentales pour les mesures (temps d'intégration et densité optiques). Sur la figure 6.5 sont représentés les spectres de réflectivité spéculaire d'un échantillon de piliers de silicium sans couche fine normalisés par la réflectivité spéculaire d'un échantillon de silicium plat aux mêmes angles (de  $20^\circ$  à  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ ).

## 6.1 Mesures de réflectivité spéculaire

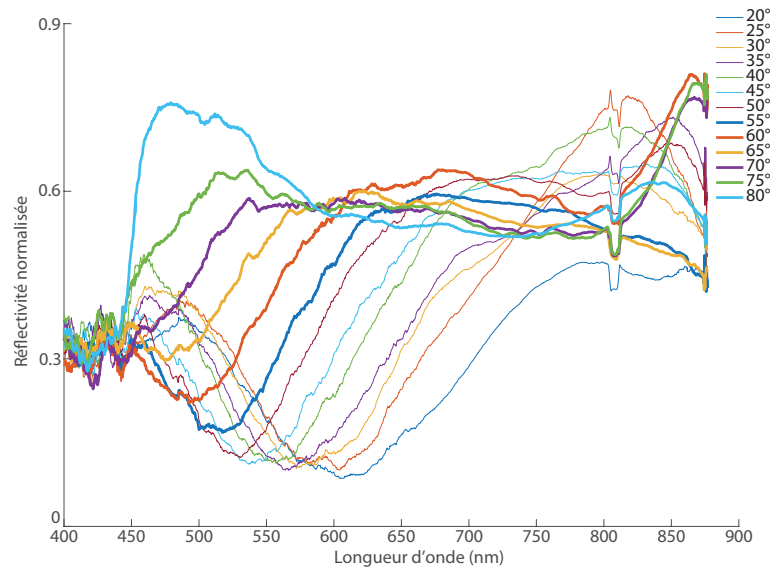


FIGURE 6.5 – Spectres de réflectivité spéculaire d'un échantillon de piliers diélectriques de silicium normalisés par la réflectivité spéculaire de silicium plan. Les spectres sont obtenus pour un angle incident entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .

Cette fois nous pouvons observer une réponse assez marquée. Les spectres de réflectivité des piliers normalisés par la réflectivité du silicium plan présentent des creux et des maxima. Ces creux et maxima changent en longueur d'onde en fonction de l'angle d'incidence. Le spectre correspondant à un angle incident de  $20^\circ$  par exemple a un minimum à  $605\text{nm}$  et un maximum à  $790\text{nm}$ . Nous ne nous concentrerons pas vraiment sur les comportements des spectres aux extrémités (en dessous de  $450\text{nm}$  et au dessus de  $800\text{nm}$ ) puisqu'elles correspondent aux limites de sensibilité du spectromètre.

La figure 6.6 présente les spectres pour les deux autres échantillons obtenus avec une couche mince de  $100\text{nm}$  de silice pour l'un et d'aluminium pour l'autre. Les spectres sont normalisés également avec la réflectivité spéculaire expérimentale (cf figure 6.4) de silicium plan. La couche mince représente une épaisseur de  $100\text{nm}$  sur une hauteur de piliers d'au moins  $1.5\mu\text{m}$ . L'indice du pilier peut donc être approximé à l'indice du silicium. La couche mince influence surtout la sensibilité du substrat à la gravure par plasma comme nous l'avons évoqué au chapitre 2. Les dimensions des piliers sont différentes d'un échantillon à l'autre mais pas l'indice optique.

Les spectres présentent de la même manière des creux et des maxima. Cette fois les creux et les maxima n'ont pas l'air de changer en longueur d'onde en fonction de l'angle d'incidence. Pour l'échantillon sur lequel le substrat est recouvert de  $100\text{nm}$  de silice, les spectres correspondant aux angles d'incidence compris entre  $20^\circ$  et  $40^\circ$  ont un maxima autour de  $640\text{nm}$ . Les courbes correspondantes aux angles plus grands ont un maximum qui s'approche de  $450\text{nm}$ , limite de sensibilité du spectromètre. A ces longueurs d'onde, il est difficile de parler de maximum ou de minimum car nous ne connaissons pas l'évolution des spectres en-deça de  $450\text{nm}$ . Pour l'échantillon avec une couche mince d'aluminium et pour lequel les piliers sont les plus grands et les plus fins, les spectres sont maximum autour de  $570\text{nm}$  pour les plus petits angles d'incidence (entre  $20^\circ$  et  $40^\circ$ ). Ce sont sous ces angles d'incidence, proche de la verticale, que l'onde plane incidente voit le plus la structure de piliers comme nous avons déjà vu dans la partie précédente. Pour les plus grands angles d'incidence, au-delà de  $40^\circ$ , l'onde plane incidente voit moins les piliers.

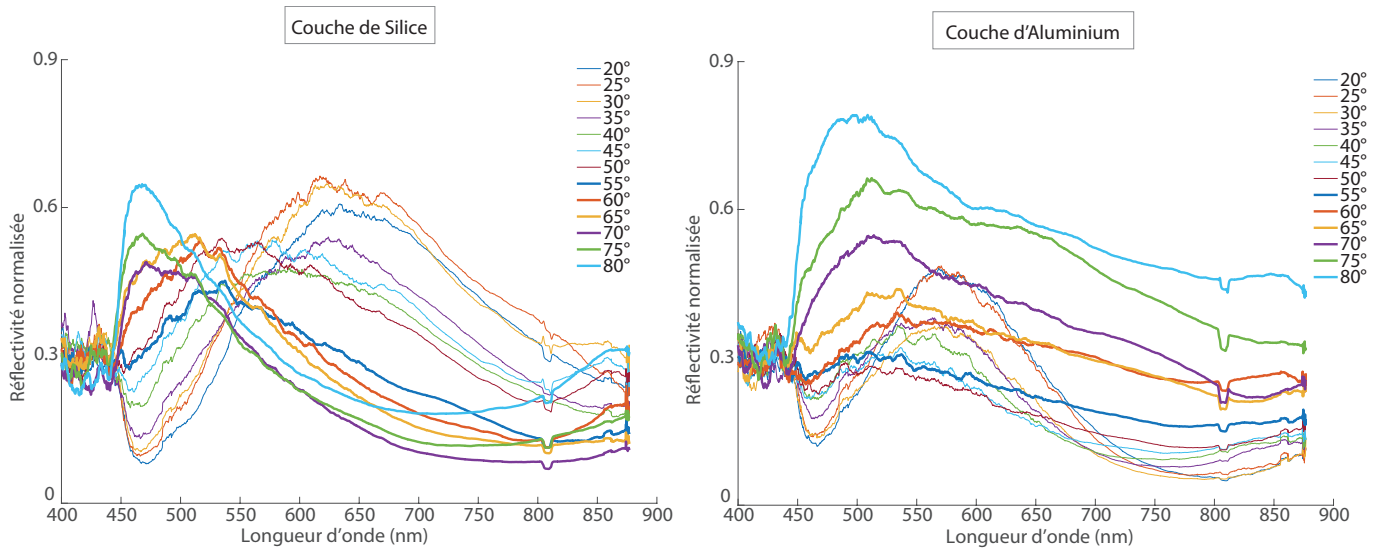


FIGURE 6.6 – Spectres de réflectivité spéculaire d'un échantillon de piliers diélectriques de silicium normalisés par la réflectivité spéculaire de silicium plan dans le cas où une couche mince de silice est déposée sur le silicium (à gauche) et dans le cas où c'est une couche mince d'aluminium (à droite). Les spectres sont obtenus pour un angle incident entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$  par pas de  $5^\circ$ .

La normalisation par la réponse d'un substrat de silicium plat nous permet d'isoler la réponse en réflectivité spéculaire des échantillons de piliers. Ces spectres de réflectivité présentent des maxima et minima en réflectivité principalement pour des angles d'incidence inférieurs à  $40^\circ$ . Au dessus, l'onde plane incidente est moins sensible à la structure de piliers. Dans la partie suivante, nous présenterons des spectres dans l'infrarouge des mêmes échantillons.

### 6.1.3 Mesures de réflectivité dans l'infrarouge

Nous avons pu dans un premier temps utiliser un autre spectromètre au laboratoire pour atteindre des longueurs d'onde du proche infrarouge. Ce spectromètre nous permet d'avoir des spectres entre  $500\text{nm}$  et  $3.5\mu\text{m}$  et pour un angle d'incidence donné d'environ  $15^\circ$ . La figure 6.7 présente le spectre obtenu pour les piliers de silicium sans couche mince.

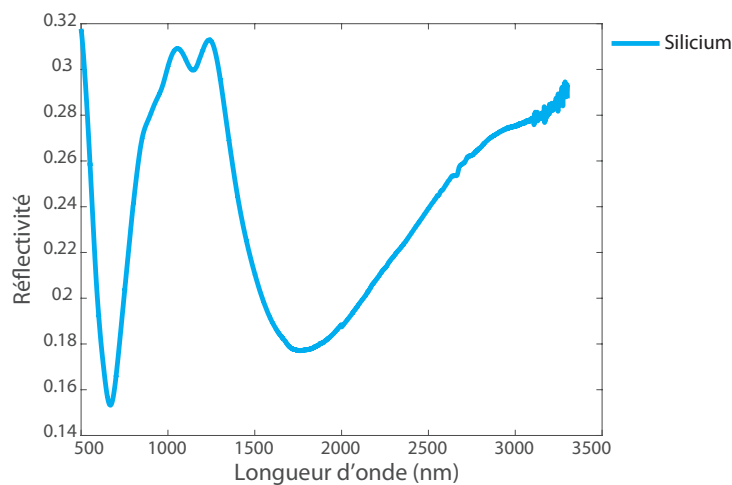


FIGURE 6.7 – Spectres de réflectivité d'un échantillon de piliers diélectriques de silicium dans l'infrarouge.

Sur la figure 6.7, nous pouvons observer différents creux de réflectivité : le premier autour de

## 6.1 Mesures de réflectivité spéculaire

625nm et le deuxième autour de  $1.8\mu\text{m}$ . Ces creux sont assez larges et la largeur peut s'expliquer par la dispersion en taille et en forme des piliers obtenus par gravure par plasma. Le creux à 625nm correspond à celui mesuré par le dispositif goniométrique pour l'angle d'incidence donné de  $15^\circ$ . Nous retrouvons le même type de comportement pour les deux autres échantillons dont les spectres sont représentés sur la figure 6.8.

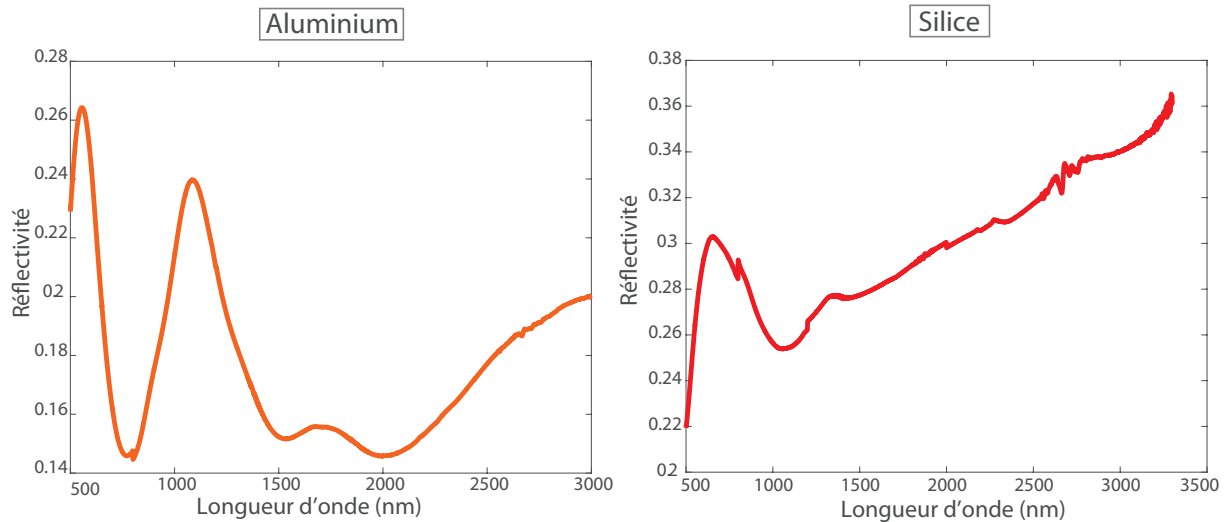


FIGURE 6.8 – Spectres de réflectivité d'échantillons de piliers diélectriques de silicium dans l'infrarouge avec une monocouche d'aluminium (à gauche) et une monocouche de silice (à droite).

L'échantillon avec monocouche d'aluminium présente un creux de réflectivité autour de 750nm, qui était mesuré au goniomètre, et un creux très large entre  $1.5\mu\text{m}$  et  $2\mu\text{m}$ . Le spectre de l'échantillon avec monocouche de silice est assez particulier puisqu'il ne présente qu'un seul creux de réflectivité autour de  $1\mu\text{m}$ .

Grâce à une collaboration avec l'équipe de Jean-Jacques Greffet de l'Institut d'Optique et notamment François Marquier et Léo Wojszwyk, nous avons pu obtenir des spectres de réflectivité jusqu'à  $18\mu\text{m}$ . Ces spectres ont été obtenus par un dispositif de Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (ou spectroscopie IRTF). La figure 6.9 présente le spectre obtenu pour l'échantillon des piliers de silicium sans couche mince avec un angle de  $20^\circ$ . Nous retrouvons le creux de réflectivité autour de  $1.8\mu\text{m}$  mesuré également avec le spectromètre du laboratoire assurant la continuité des deux spectres. De nombreuses oscillations sont visibles vers  $9\mu\text{m}$ . Ces oscillations sont la trace du spectre de la silice, nous montrant bien que les billes de silice, positionnées au dessus des piliers ont une influence sur la réflectivité mesurée. A part ces oscillations, nous ne retrouvons pas d'autres creux de réflectivité.

Les piliers de silicium sont donc caractérisés par une absorption autour de  $\lambda = 2\mu\text{m}$  et pas de creux de réflexion significatifs pour des longueurs d'onde supérieures (jusqu'à  $18\mu\text{m}$ ).

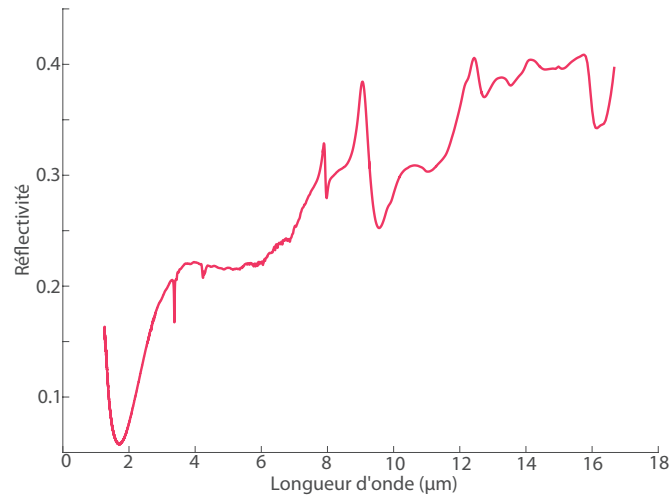


FIGURE 6.9 – Spectres de réflectivité d'échantillons de piliers diélectriques de silicium dans l'infrarouge par un dispositif de spectroscopie IRTF.

Et nous pouvons tracer le même spectre pour les deux autres échantillons sur la figure 6.10.

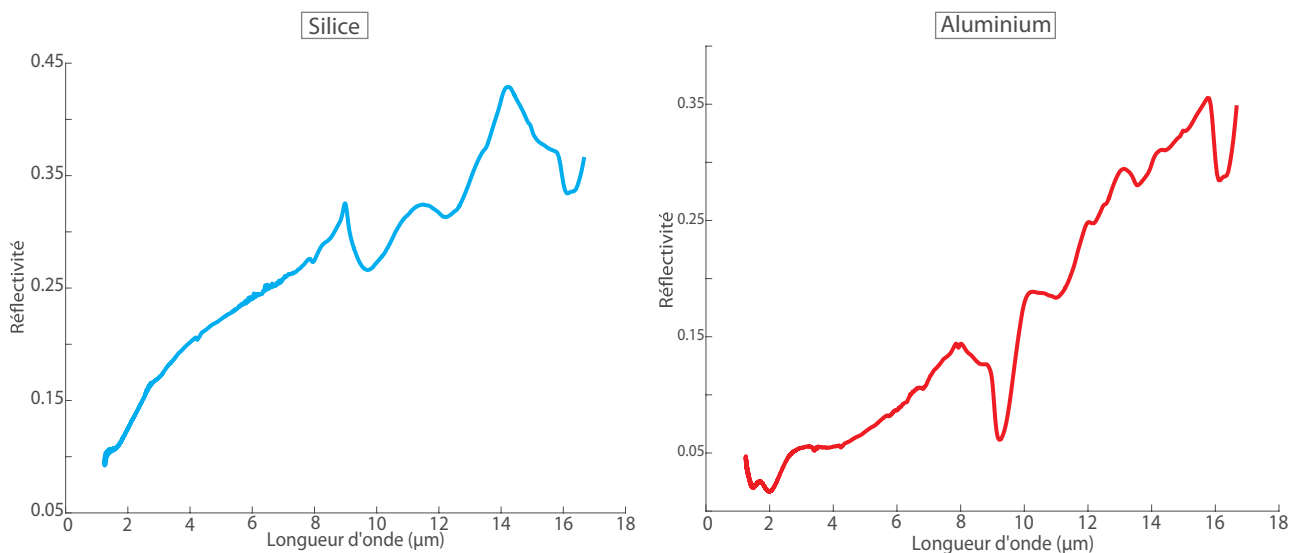


FIGURE 6.10 – Spectres de réflectivité d'échantillons de piliers diélectriques de silicium dans l'infrarouge par un dispositif de spectroscopie IRTF avec une monocouche de silice (à gauche) et une monocouche d'aluminium (à droite).

Sur chaque spectre nous retrouvons la trace autour de  $9\mu\text{m}$  due à la présence des billes de silice au-dessus des piliers. Le spectre de l'échantillon avec une monocouche de silice ne présente pas d'autres creux de réflectivité sur la gamme ( $2\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$ ), ce qui était cohérent avec le spectre de la figure 6.8. Et le spectre de l'échantillon avec une monocouche d'aluminium ne présente pas d'autres creux de réflectivité que celui déjà mesuré entre  $1.5\mu\text{m}$  et  $2\mu\text{m}$  (cf figure 6.8).

*Nous avons donc pu obtenir la réponse optique de nos échantillons de piliers diélectriques dans l'infrarouge. Nous avons observé qu'au delà d'une certaine valeur de longueur d'onde, différente pour chaque échantillon, aucun creux de réflectivité ne pouvait être observé. Dans la partie suivante, nous essaierons d'expliquer ce comportement en développant un modèle de guide d'onde de nos échantillons.*



## 6.2 Modèle de guide d'onde

Pour modéliser le spectre de réflectivité, nous pouvons penser à un modèle de couche d'indice effectif qui consisterait à considérer le volume de l'échantillon avec les piliers comme un milieu dont la constante diélectrique est une moyenne pondérée des constantes diélectriques des piliers et de l'air. Avec cette couche d'indice effectif, le milieu pourrait être considéré comme un Fabry Perot, ou une lame épaisse à faces parallèles. Dans un tel modèle, l'échantillon avec les piliers de silicium sans couche mince aurait un indice effectif de 2.25 à 600nm. Pour les piliers de silicium avec une monocouche d'aluminium il serait de 1.28 à 600nm et pour les piliers de silicium avec monocouche de silice il serait de 1.89 à la même longueur d'onde. Les oscillations du spectre de réflectivité pourraient alors s'expliquer par les interférences constructives ou destructives de faisceaux partiellement réfléchis par la couche mince en fonction de l'épaisseur de la couche, de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde du faisceau incident. Pour un angle d'incidence de  $20^\circ$  et une longueur d'onde proche de nos longueurs d'onde expérimentales (600nm), des oscillations de la réflectivité avec une période caractéristique de  $\Delta\lambda = 20\text{nm}$ . Cela ne correspond pas du tout à ce que nous observons expérimentalement sur les courbes de réflectivité où les oscillations, s'il y en a, sont plutôt de l'ordre de  $\Delta\lambda = 300\text{nm}$  (cf figure 6.5 et 6.6). Dans les trois cas considérés, le mode résonant est très large (de l'ordre de 200 - 300nm). Cela ne peut s'expliquer par un modèle de type Fabry Perot. Nous cherchons donc un modèle différent qui puisse refléter la physique des piliers.

Nous avons vu dans la partie précédente que la structure de pilier avait une influence sur une onde plane incidente lorsque celle-ci se propageait selon la direction de la longueur des piliers. C'est cette propriété qui nous a amené à développer le modèle guide d'onde.

### 6.2.1 Facteur V

Nous pouvons voir chaque pilier comme un guide d'onde. L'onde sera propagée sur une distance égale à la longueur des piliers qui varie d'un échantillon à l'autre. Les guides d'onde sont souvent constitués d'une gaine et d'un coeur. Ici le coeur est le pilier en lui-même et nous prenons l'air enveloppant les piliers comme étant la gaine. La situation est schématisée sur la figure 6.11.

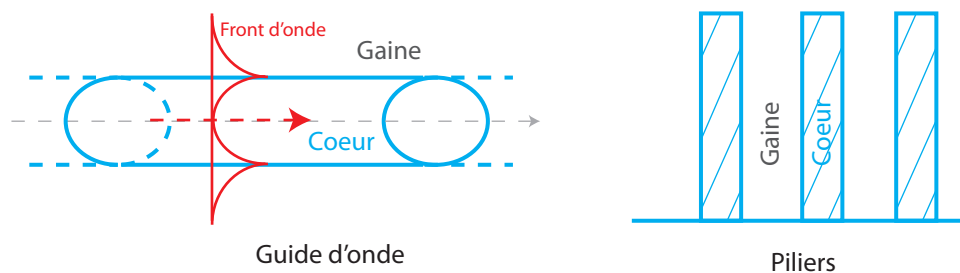


FIGURE 6.11 – Schéma de principe d'un guide d'onde et analogie avec les échantillons de piliers diélectriques.

Une onde se propageant le long de l'axe de la fibre ne sera pas confinée entièrement dans le coeur de la fibre. Une partie de l'énergie se retrouvera dans la gaine. L'indice diélectrique vu par l'onde en question sera donc une moyenne pondérée de l'indice du coeur et de celui de la gaine.

Bien sûr, pour une longueur d'onde donnée, plus le guide est fin, plus l'énergie se trouvera dans la gaine. À l'inverse, plus le guide est épais, plus l'énergie sera dans le coeur. L'influence du diamètre du guide en fonction de la longueur d'onde de l'onde se propageant est représentée par un facteur, appelé facteur V [13] [62] [3] [100]. Ce facteur est défini comme suit :

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot r \cdot \sqrt{n_{\text{coeur}}^2 - n_{\text{gaine}}^2}$$

$r$  représente dans cette relation le rayon du guide. Le facteur  $V$  est donc proportionnel au rayon mais inversement proportionnel à la longueur d'onde. Ce facteur  $V$  est commun pour tous les guides d'onde cylindriques quel que soit la nature chimique de leur coeur et de leur gaine.

### 6.2.2 Indice effectif du guide

La répartition de l'énergie dans la gaine et dans le coeur dépend également du mode de l'onde plane se propageant. Les modes de l'onde propagative correspondent à différentes répartition des champs électromagnétiques dans l'espace. Il est possible de tracer l'évolution de l'indice effectif pour différents modes en fonction du facteur  $V$ . Sur la figure 6.12 sont tracées les courbes donnant l'indice effectif pour l'onde en fonction du rapport du rayon sur la longueur d'onde, rapport proportionnel au facteur  $V$ .

Sur la figure, chaque trait correspond à un mode de l'onde plane propagative dans le guide ( $HE_{11}$ ,  $TE_{01}$ ,  $HE_{21}$ , etc ...). Lorsque la valeur du rapport du rayon sur la longueur d'onde augmente, c'est-à-dire que la valeur du facteur  $V$  augmente, le nombre de modes pouvant se propager augmente également. Il existe une valeur de  $V$  critique, notée  $V_c$  en dessous de laquelle il n'y a qu'un seul mode pouvant se propager : le mode  $HE_{11}$ . Cette valeur dans la littérature est bien connue :  $V_c = 2.4048$ . Une autre valeur est importante. En dessous d'une valeur notée  $V_{lim}$ , égale à 0.8, le mode se propage exclusivement dans la gaine du guide.

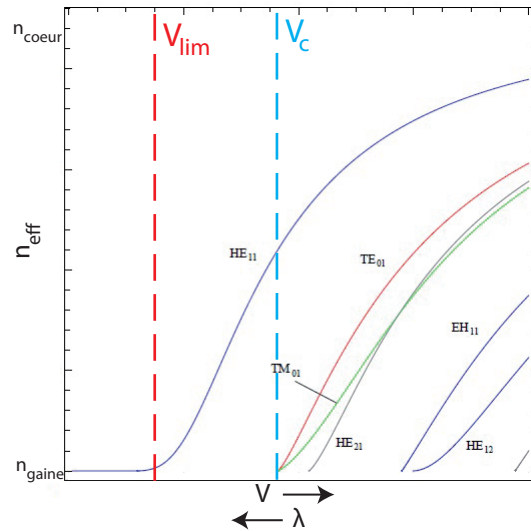


FIGURE 6.12 – Tracé de l'indice effectif en fonction du facteur  $V$  pour différents modes d'onde propagative [3].

Ces modes correspondent à des répartitions différentes des champs électromagnétiques dans l'espace. Sur la figure 6.13, la répartition des champs électromagnétiques est tracée pour différents modes notés  $LP_{\nu,m}$ . Les modes  $LP_{\nu,m}$  correspondent aux modes  $HE_{\nu+1,m}$  et  $EH_{\nu-1,m}$ . Si  $\nu = 0$  alors les modes  $LP_{\nu,m}$  correspondent aux modes  $TE_{0,m}$  et  $TM_{0,m}$ . Le mode  $LP_{01}$  correspond donc au mode  $HE_{11}$  qui sera très important pour la suite.

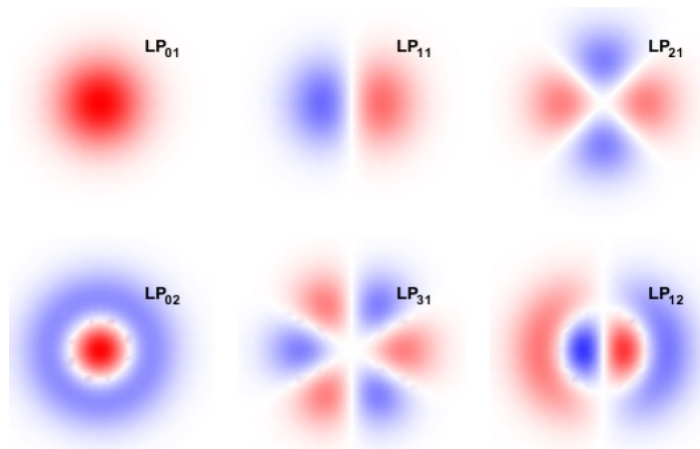


FIGURE 6.13 – Tracé de la répartition des champs électromagnétiques pour différents modes se propageant dans un guide d'onde.

Nous pouvons remarquer que le mode  $LP_{01}$  est un mode symétrique, tout comme le mode  $LP_{02}$ . Une certaine partie des champs électromagnétiques se trouvent au centre. Alors que les autres modes ne sont pas symétriques : il n'y a rien au centre. Le mode  $HE_{11}$ , dernier mode à se propager pour un facteur  $V$  inférieur à  $V_c$  sera donc symétrique mais pas le mode suivant  $TE_{01}$ . Cette caractéristique aura une importance pour la suite.

### 6.2.3 Application au cas des structures de piliers diélectriques

Pour nous, le coeur du guide est composé de silicium dans tous les cas et la gaine est faite d'air. Sachant que nos échantillons correspondent chacun à une valeur de rayon unique pour le guide d'onde, une valeur de  $V$  correspond à une valeur de longueur d'onde. La valeur  $V_{lim}$  nous

permet alors de calculer une valeur de longueur d'onde  $\lambda_{lim}$  au dessus de laquelle, l'onde ne se propagera que dans la gaine des piliers, c'est-à-dire dans l'air entre les piliers. Cette valeur est égale à  $1.37\mu\text{m}$  pour l'échantillon avec la monocouche d'aluminium,  $2.75\mu\text{m}$  pour l'échantillon avec la monocouche de silice et  $3.5\mu\text{m}$  pour celui sans monocouche.

De même la valeur  $V_c$  nous amène à une valeur de longueur d'onde  $\lambda_c$ . Cette longueur d'onde nous indique que pour des valeurs de longueur d'onde supérieure à  $\lambda_c$ , seul un mode peut se propager. La valeur de  $\lambda_c$  est de :  $1.14\mu\text{m}$  pour l'échantillon sans monocouche,  $915\text{nm}$  avec la monocouche de silice et  $457\text{nm}$  avec la monocouche d'aluminium. Ces valeurs sont résumées dans le tableau suivant.

Longueurs d'onde	Couche mince		
	Aucune	100nm de silice	100nm d'aluminium
Limite $\lambda_{lim}$ (nm)	3500	2750	1370
Critique $\lambda_c$ (nm)	1140	915	457

Tableau 2.3 : Valeurs de  $\lambda_c$  et  $\lambda_{lim}$  en fonction de l'échantillon.

Les valeurs de longueurs d'onde du laser blanc utilisé pour les mesures de réflectivité spéculaire correspondent à des valeurs de  $V$  pour lesquelles de nombreux modes peuvent se propager. Il nous faudrait une onde incidente dont la longueur d'onde peut aller jusqu'à  $3.5\mu\text{m}$ , ce qui n'est pas dans la gamme de ce que nous utilisons habituellement. Il nous sera donc très difficile de faire le lien entre ce modèle et le comportement des spectres de réflectivité spéculaire expérimentaux. L'objectif de la suite est d'utiliser des simulations numériques pour facilement étudier ce qui se passe pour une longueur d'onde donnée ou pour une gamme de longueur d'onde bien plus grande que celle permise expérimentalement.

### 6.3 Simulations numériques

Cette partie est basée sur l'utilisation d'un logiciel de simulation par éléments finis. Nous allons concentrer la simulation sur l'étude du comportement d'un seul pilier. Nous n'utiliserons pas de conditions périodiques sur les bords pour essayer de retrouver le réseau de piliers diélectriques mais des *Perfectly Matched Layers* qui nous assure qu'il n'y aura aucune réflexion sur les bords de la géométrie simulée. Les *Perfectly Matched Layers* absorbent parfaitement une onde arrivant en incidence normale sur leur surface. Plus l'angle d'incidence de cette onde sur les *Perfectly Matched Layers* est grand, moins l'absorption sera efficace. Nous avons donc choisi d'éloigner artificiellement les *Perfectly Matched Layers*. La figure 6.14 représente la géométrie simulée ici.

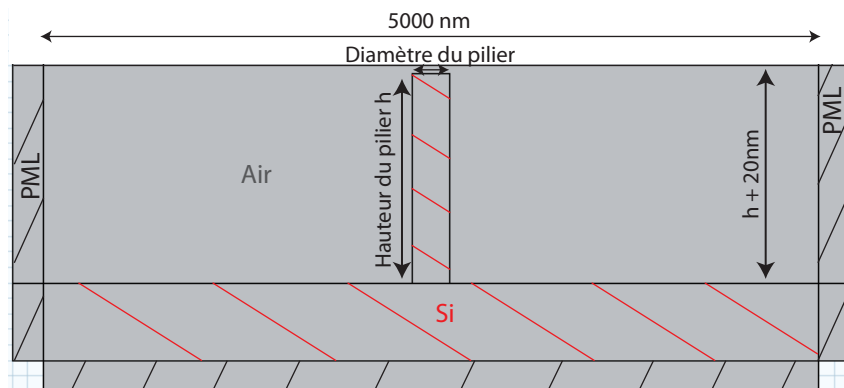


FIGURE 6.14 – Représentation de la géométrie d'un pilier en silicium simulée par éléments finis dans le cas de l'échantillon sans couche mince.

### 6.3.1 Onde plane incidente

#### Mise en place de la simulation

Dans un premier temps, l'excitation est réalisée par une onde plane incidente sur le haut de la simulation. La limite haute de la géométrie est appelée port d'entrée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, le logiciel peut mesurer le signal réfléchi sur le haut de la géométrie par rapport à ce qui a été envoyé. Cette information correspond à la réflectivité d'un pilier diélectrique. L'onde plane incidente se propage selon la verticale vers le bas et a un champ électrique compris dans le plan de la géométrie sur la figure 6.14. Cette direction de propagation nous évite les effets de réflexion sur les bords malgré la présence des *Perfectly Matched Layers*.

Cette situation ne correspond pas exactement à ce qui se passe pendant l'expérience pour plusieurs raisons :

- La géométrie simulée ne contient qu'un seul pilier alors que l'échantillon contient tout un réseau de piliers. De plus les piliers sont recouverts par la bille de silice sur certaines zones de l'échantillon et sur d'autres non. La géométrie simulée ne tient pas compte de la bille de silice.
- La géométrie simulée est représentée en 2D mais le logiciel prend implicitement une troisième dimension selon la direction orthogonale au plan de la figure 6.14. Cela avait déjà été le cas dans le chapitre 3 avec les échantillons d'opales métallisées. Le logiciel reproduit la coupe de la figure 6.14 une infinité de fois pour avoir la troisième dimension. Dans notre cas, cela correspond à un parallépipède rectangle de hauteur 1350nm, d'épaisseur 250nm et de longueur infinie.
- Toujours à cause du fait que nous représentons une tranche de la géométrie réellement simulée, la polarisation de l'onde incidente diffère du cas de l'expérience. Ici le champ  $E$  est contenu dans le plan de la coupe ce qui correspond à une polarisation p. Dans l'expérience, nous n'avons pas polarisé le faisceau incident donc le laser blanc incident n'a pas de polarisation préférentielle.

*Malgré ces trois points, les premières simulations ont pour objectif de simuler le plus fidèlement possible les mesures de réflectivité spéculaire obtenues précédemment et de nous permettre d'en extraire des informations sur la physique sous-jacente.*

## Résultats en réflectivité

La gamme de longueur d'onde de l'onde incidente sera la même que pour les mesures expérimentales : entre 500nm et 800nm. La figure 6.15 présente la réflectivité en fonction de la longueur d'onde obtenue pour un pilier de silicium dont les dimensions correspondent à l'échantillon sans couche mince.

Sur la figure nous pouvons voir de nombreuses oscillations des niveaux de réflectivité entre 0.5 et 0.1. Les variations de réflectivité sont les mêmes que celles mesurées avec notre dispositif goniométrique. Ensuite la plupart de ces oscillations sont de très faibles amplitudes. Ces oscillations sont typiques des résultats obtenus par simulations numériques. Elles proviennent de réflexions résiduelles sur les bords de la structure (*Perfectly Matched Layers*). Nous n'avions pas eu ce problème avec les opales métallisées car nous avons très peu d'air entre le port d'entrée et la couche d'or. Ici nous avons choisi, compte tenu de la hauteur des piliers, d'avoir une distance entre le port d'entrée et le substrat de silicium de plus de 1350nm. Ici nous avons pris une hauteur de 1370nm. Il y a donc beaucoup de retours parasites des côtés de la zone de calcul, malgré les *Perfectly matched layers*. C'est pour limiter cet effet que nous avons mis les bords verticaux des *Perfectly Matched Layers* très loin du pilier.

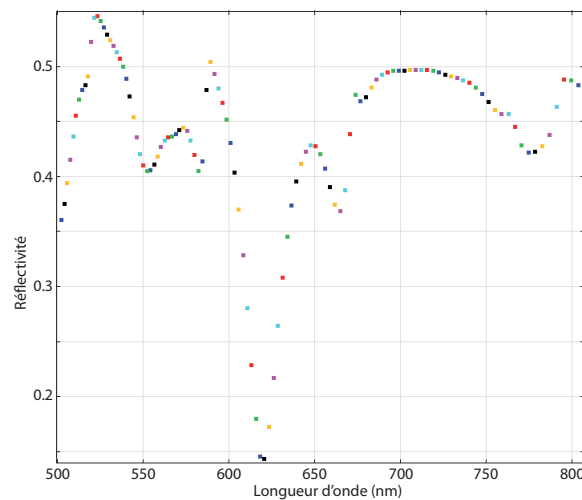


FIGURE 6.15 – Tracé de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde obtenue par simulation par éléments finis pour un pilier de silicium ayant les dimensions de l'échantillon sans couche mince (hauteur de 1350nm et diamètre de 250nm).

La réflectivité présente un creux très net à 620nm environ. Sur le modèle de guide d'onde, si la lumière incidente se couple à un mode du pilier, la lumière sera concentrée au niveau du pilier et ne se retrouvera pas réfléchi. Nous pouvons comparer cette courbe à la mesure de réflectivité spéculaire de plus petite incidence :  $20^\circ$ . Les deux courbes sont superposées sur la figure 6.16. Le couplage à un mode du pilier se traduira aussi par un creux de la réflectivité.

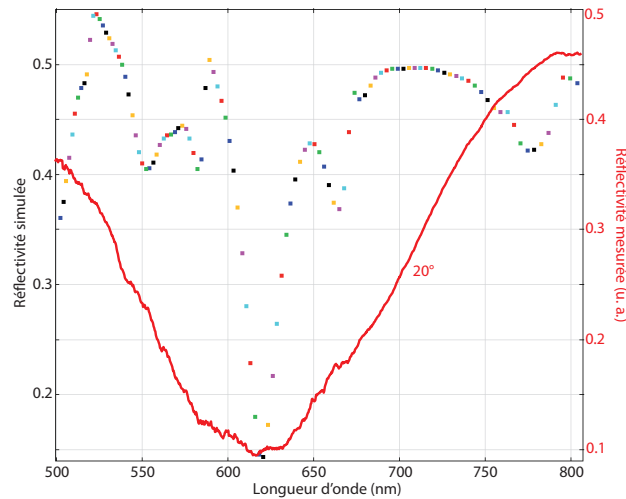


FIGURE 6.16 – Tracé de la réflectivité en fonction de la longueur d’onde obtenue par simulation par éléments finis et de la réflectivité spéculaire mesurée pour un angle incident de  $20^\circ$ .

La longueur d’onde centrale du creux est donc très proche dans la simulation et la mesure. Le creux de la courbe mesurée en réflectivité spéculaire est néanmoins plus large que celle simulée. En effet les différences entre la simulation et la mesure évoquées plus haut (absence de billes de silice au sommet, simulation en 2D, polarisation de l’onde incidente, présence d’un pilier au lieu d’une multitude de piliers) peuvent expliquer que la largeur ne soit pas la même.

Nous pouvons donc maintenant nous permettre avec la simulation de monter beaucoup plus haut en longueur d’onde et comparer les simulations au modèle. En considérant le modèle de guide d’onde développé plus haut, nous devons aller au moins jusqu’à des valeurs de longueur d’onde de  $4\mu\text{m}$ . La figure 6.17 présente la réflectivité simulée pour un pilier de silicium dont les dimensions correspondent à l’échantillon sans couche mince (hauteur de  $1350\text{nm}$  et diamètre de  $250\text{nm}$ ). Rappelons que pour cet échantillon, il n’y a plus qu’un mode possible pour une longueur d’onde entre  $\lambda_c = 1.14\mu\text{m}$  et  $\lambda_{lim} = 3.5\mu\text{m}$  et que pour  $\lambda > 3.5\mu\text{m}$  ce mode ne se propage plus que dans la gaine exclusivement.

Nous pouvons observer deux zones présentant des comportements très différents :  $\lambda > 2\mu\text{m}$  et  $\lambda < 2\mu\text{m}$ . La zone pour  $\lambda > 2\mu\text{m}$ , la courbe oscille très peu. Lorsque la valeur de la longueur d’onde augmente, la valeur du facteur  $V$  diminue. Lorsque le facteur  $V$  diminue, le nombre de mode pouvant se propager diminue jusqu’à ce qu’il n’y ait plus que le mode  $HE_{11}$  pouvant se propager. La zone pour  $\lambda > 2\mu\text{m}$  correspond donc à la zone pour laquelle il n’y a qu’un mode pouvant se propager.

Pour  $\lambda < 2\mu\text{m}$ , c’est le contraire. Nous sommes dans une gamme de longueur d’onde correspondant à de grandes valeurs de  $V$ . Dans cette gamme, de nombreux modes peuvent se propager. Plus le facteur  $V$  est important, plus il y a de modes possibles dans le guide. C’est pour cela que sur la figure 6.17, plus la longueur d’onde diminue, plus le nombre de modes pouvant être excités est important et plus il y a d’oscillations.

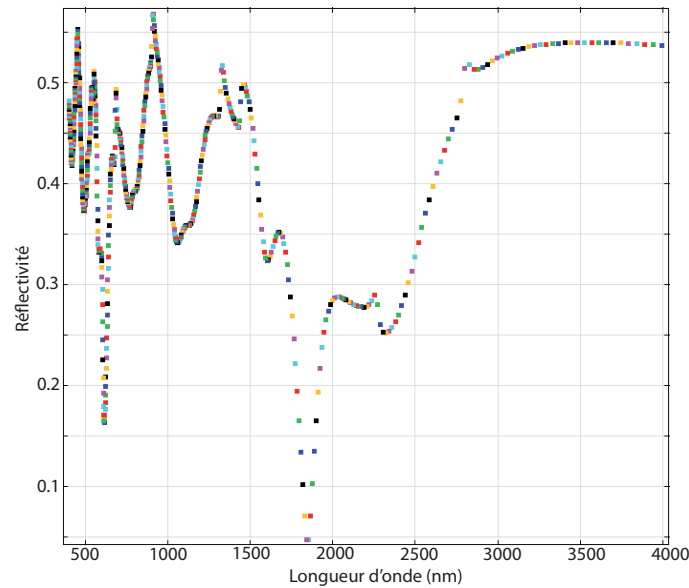


FIGURE 6.17 – Tracé de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde obtenue par simulation par éléments finis pour un pilier de silicium unique et pour une longueur d'onde entre 400nm et 4 $\mu$ m.

Il y a donc un bon accord qualitatif entre le modèle de guide d'onde développé et les simulations numériques par éléments finis. Par contre nous n'avons pas d'accord quantitatif puisque la limite expérimentale du dernier mode se trouve aux environs de  $\lambda_{lim} = 2\mu\text{m}$  contrairement à la limite calculée à  $\lambda_{lim} = 3.5\mu\text{m}$  à partir du tableau 6.2.3. Il est très difficile de déterminer très précisément la valeur expérimentale. La différence peut venir de la configuration de nos piliers 2D dont les limites sont très différentes d'un guide d'onde cylindrique à saut d'indice. En effet, la géométrie simulée, bien que représentée en 2D, est extrapolée dans la direction perpendiculaire au plan de coupe par le logiciel de simulation. Le logiciel traite donc plutôt le cas d'une rainure en 3D ce qui diffère grandement d'un guide d'onde circulaire considéré dans l'approche analytique avec le paramètre  $V$ .

### Observation du champ

Le logiciel de simulation permet également de visualiser le champ en tout point de notre structure. Nous pouvons donc vérifier si l'onde se propage dans la gaine, c'est-à-dire dans notre cas autour du pilier de silicium. Sur la figure 6.18, nous représentons la norme du champ électrique autour du pilier pour quatre longueurs d'onde différentes : 625nm, 900nm et 1.8 $\mu$ m et 2.3 $\mu$ m. 625nm, 1.8 $\mu$ m et 2.3 $\mu$ m sont des valeurs de longueur d'onde pour lesquelles nous avons un creux en réflectivité. 900nm est une valeur quelconque entre les deux autres valeurs et ne correspond à aucun creux en réflectivité.



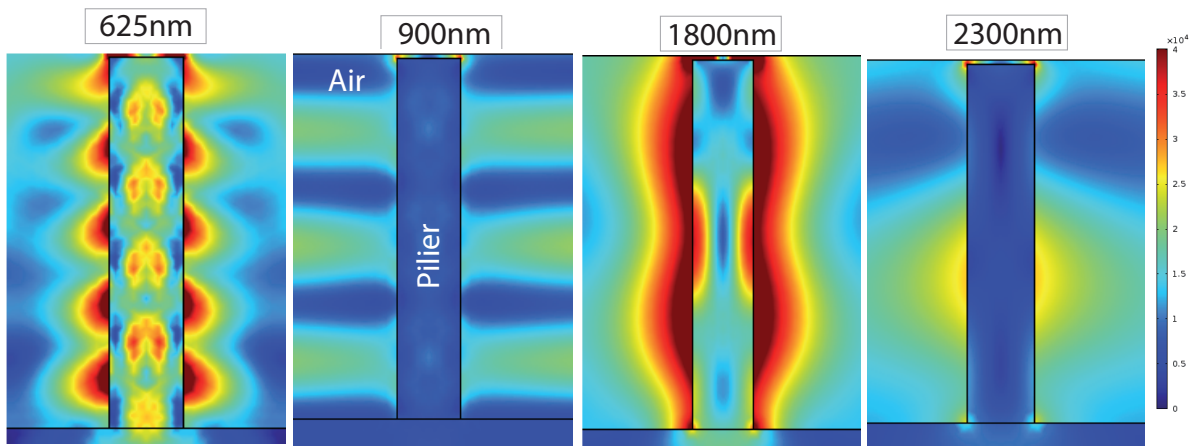


FIGURE 6.18 – Représentation de la norme du champ électrique autour d’un pilier de silicium unique obtenue par une simulation par éléments finis. Le champ est représenté pour 4 valeurs de longueur d’onde : 625nm (à gauche), 900nm (au centre), 1.8 $\mu$ m (au centre) et 2.3 $\mu$ m (à droite).

Nous pouvons voir qu’à 900nm, rien de notable ne se passe et l’onde n’est pas guidée. Nous pouvons voir le front d’onde de l’onde plane incidente sur les côtés du pilier qui se réfléchit sur les bords inférieur et supérieur de la zone de simulation. Par contre à 625nm, 1.8 $\mu$ m et 2.3 $\mu$ m, la situation est bien différente.

A 1.8 $\mu$ m, il y a une forte concentration du champ autour du pilier et nous pouvons voir qu’une partie de l’énergie passe dans le pilier mais sur une épaisseur très faible. Il y a donc un effet de guidage de l’onde incidente autour du pilier, équivalent à la gaine dans notre modèle. La valeur de longueur d’onde  $\lambda = 1.8\mu\text{m}$  est proche de  $\lambda_{lim}$ . Par contre cette concentration du champ s’estompe à 2.3 $\mu$ m.

A 625nm aussi nous pouvons observer l’effet de concentration du champ à proximité du pilier. La longueur d’onde est bien plus petite et nous pouvons donc observer plus de noeuds et de ventres. La grande différence ici est que le champ se concentre également à l’intérieur du pilier. Le mode dans le pilier est complexe ce qui indique la superposition de plusieurs modes. Donc la valeur de longueur d’onde  $\lambda = 625\text{nm}$  est inférieure à  $\lambda_c$  du modèle analytique.

Nous pouvons donc en conclure que pour des longueurs d’onde supérieures à 2 $\mu$ m environ et des valeurs de  $V$  inférieures à 0.8, le mode ne se propage que dans la gaine. Cette observation consolide l’accord qualitatif entre le modèle et les simulations.

Nous pouvons regarder le champ pour les longueurs d’onde du modèle analytique  $\lambda_c$  et  $\lambda_{lim}$ . Ces champs sont représentés dans la figure 6.19.

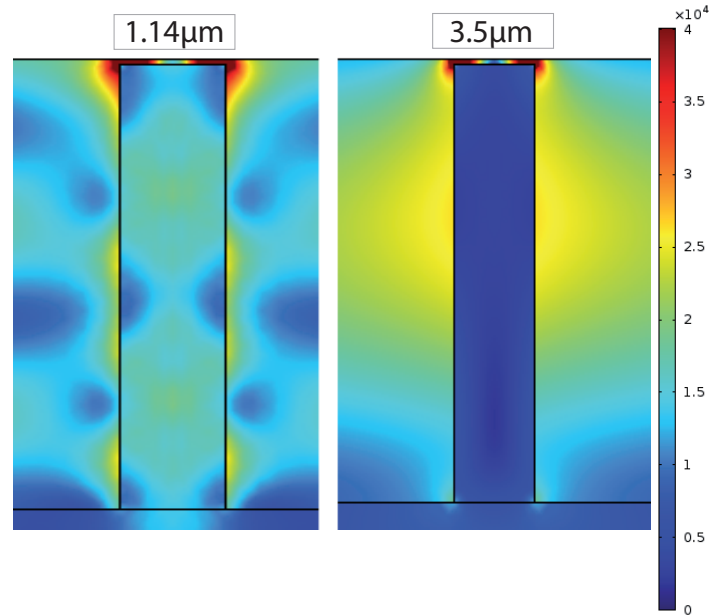


FIGURE 6.19 – Représentation de la norme du champ électrique autour d'un pilier de silicium unique obtenue par une simulation par éléments finis. Le champ est représenté pour 2 valeurs de longueur d'onde :  $1.14\mu\text{m}$  (à gauche) et  $3.5\mu\text{m}$  (à droite).

Sur cette figure nous pouvons voir que le champ électrique n'est pas concentré autour du pilier pour une longueur incidente de  $3.5\mu\text{m}$ . Cette valeur de longueur d'onde correspond dans le calcul à la longueur d'onde limite pour laquelle l'onde se propage exclusivement dans la gaine dans le modèle analytique. Nous avons vu que cette valeur, à cause des différences évoquées plus haut entre le calcul et la simulation, est plutôt égale à  $2\mu\text{m}$ .

Par contre pour une longueur d'onde de  $1.14\mu\text{m}$ , le champ électrique est concentré dans la gaine le long du pilier et nous apercevons également une répartition non homogène assez complexe mais faible du champ dans le cœur du pilier. Le guidage se fait donc dans le pilier et dans la gaine. Cette valeur de longueur d'onde,  $1.14\mu\text{m}$ , correspond dans le modèle analytique à la valeur dite critique pour laquelle un seul mode peut se propager dans le guide. Il nous est très difficile d'affirmer que nous n'avons qu'un mode en regardant le champ électrique. La relative complexité semble indiquer plutôt plusieurs modes. La longueur d'onde simulée critique est proche de celle du modèle analytique.

*Nous avons donc un bon accord qualitatif entre le modèle de guide d'onde et les simulations numériques par éléments finis pour une géométrie correspondant à l'échantillon sans couche mince. Sur les simulations numériques, les longueurs d'onde limite et critique sont plus petites que par le modèle analytique pour un guide d'onde cylindrique. Il faut toutefois vérifier si ce modèle peut s'appliquer aux autres échantillons. C'est l'objectif de la prochaine partie.*

### Modes pour les échantillons $\text{Si}/\text{SiO}_2$ et $\text{Si}/\text{Al}$

**Echantillon avec monocouche d'aluminium** Pour cet échantillon, nous avons  $\lambda_c = 457\text{nm}$  et  $\lambda_{lim} = 1370\text{nm}$  d'après la tableau 6.2.3. Nous traçons dans la figure 6.20 la réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour un pilier de silicium dont les dimensions correspondent à celles de l'échantillon avec une couche mince d'aluminium. Sur la même figure, nous représentons la norme du champ électrique pour quatre valeurs de longueur d'onde :  $600\text{nm}$ ,  $1050\text{nm}$ ,  $1.3\mu\text{m}$  et  $2\mu\text{m}$ .

La courbe donnant la réflectivité en fonction de la longueur d'onde présente pour la partie

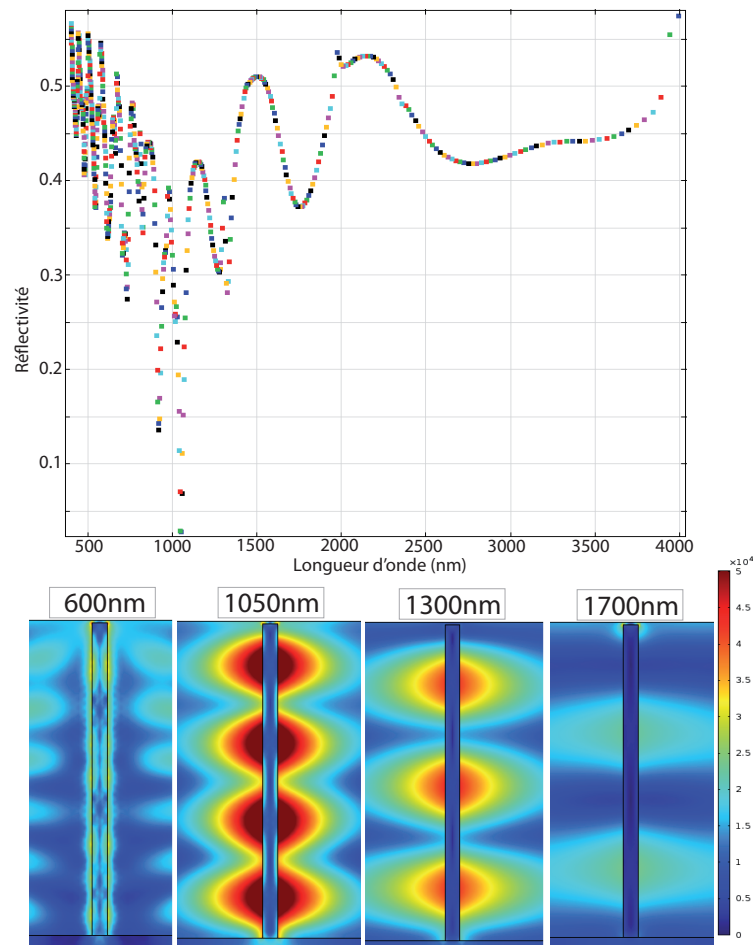


FIGURE 6.20 – En haut : Tracé de la réflectivité en fonction de la longueur d’onde pour un pilier de silicium dont les dimensions correspondent à l’échantillon avec monocouche d’aluminium. En bas : Représentation de la norme du champ électrique pour 4 valeurs de longueur d’onde : 600nm (à gauche), 1050nm (au centre), 1.3μm (au centre) et 1.7μm (à droite).

à basse longueur d’onde de très nombreuses oscillations contrairement à la partie à haute longueur d’onde. C’est la traduction du fait que la diminution de la longueur d’onde correspond à une augmentation du facteur  $V$  jusqu’à des valeurs pour lesquelles un grand nombre de modes peuvent se propager. A 1050nm, nous observons un creux net dans la réflectivité.

Grâce à l’observation du champ électrique à 1050nm, nous pouvons dire qu’à cette longueur d’onde, un mode se propage autour du pilier (la gaine) mais peu à l’intérieur du pilier (le coeur). Cette observation est l’équivalent de l’observation du champ pour le pilier de silicium dans le cas précédent à 1.8μm. Le guidage de l’onde est moins efficace à 1.3μm mais nous retrouvons la concentration du champ dans la gaine autour du pilier. Nous pouvons donc en déduire que comme précédemment, la longueur d’onde limite au dessus de laquelle, il n’y a plus que le mode de gaine qui se propage et est proche de 1.05μm.

Il reste cependant des creux de réflectivité à plus haute longueur d’onde qui pourraient correspondre à la propagation d’un mode dans le pilier. En observant le champ électrique pour une longueur d’onde de 1.7μm, longueurs d’onde de l’un de ces creux, nous pouvons voir qu’il ne se passe rien autour ou dans le pilier. Ces creux sont probablement dûs à des artefacts de calcul.

Comme dans le cas du pilier correspondant à l’échantillon sans couche mince, il y a un

décalage vers le bleu entre la valeur du modèle analytique de  $\lambda_{lim} = 1370nm$  et la valeur simulée :  $\lambda_{lim} = 1050nm$  environ. Ce décalage peut s'expliquer comme précédemment par la différence entre le pilier "simulé" et l'échantillon réel et leur géométrie.

**Echantillon avec monocouche de silice** Les piliers de l'échantillon avec la monocouche de silice présentent des caractéristiques dont les valeurs sont comprises entre celles des deux autres échantillons (hauteur de 1410nm et diamètre de 200nm). C'est-à-dire que la hauteur des piliers de cet échantillon est comprise entre les hauteurs des piliers des autres échantillons.

Comme le facteur  $V$  est proportionnel au rayon du guide et inversement proportionnel à la longueur d'onde se propageant, nous pouvons dire que les longueurs d'onde critique et limite sont proportionnelles au rayon. Pour cet échantillon, nous avons théoriquement :  $\lambda_c = 915nm$  et  $\lambda_{lim} = 2750nm$ .

Nous traçons dans la figure 6.21 la réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour ce pilier et le champ électrique pour trois valeurs de longueurs d'onde : 500nm, 1650nm et  $2.3\mu m$ . La longueur d'onde de 1650nm correspond à un maximum d'absorption dans le spectre de réflectivité.

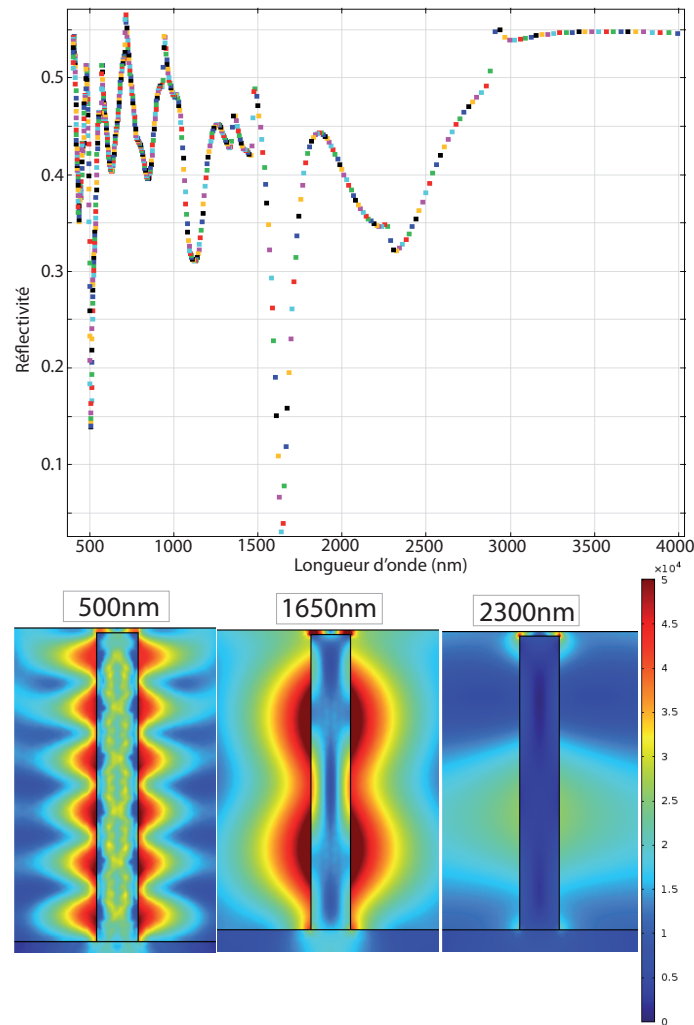


FIGURE 6.21 – En haut : Tracé de la réflectivité en fonction de la longueur d’onde pour un pilier de silicium dont les dimensions correspondent à l’échantillon avec monocouche de silice. En bas : Représentation de la norme du champ électrique pour 3 valeurs de longueur d’onde : 500nm (à gauche), 1650nm (au centre) et 2.3 $\mu$ m (à droite).

Les conclusions pour cet échantillon sont les mêmes que pour les autres échantillons :

- Le nombre d’oscillations de la réflectivité traduisant le nombre de modes possibles dans le pilier est bien plus important pour des faibles valeurs de longueur d’onde, c’est-à-dire pour des grandes valeurs de  $V$ .
- Le nombre de ventres est plus important autour du pilier pour les petites valeurs de longueur d’onde. Par ailleurs, pour des petites longueurs d’onde et donc de grandes valeurs de  $V$ , le mode est complexe car beaucoup de modes peuvent être excités.
- Le mode à 500nm est confiné autour du pilier mais aussi à l’intérieur du pilier comme nous pouvons l’observer grâce au tracé du champ électrique en tout point. La longueur d’onde correspondante est donc plus petite que la valeur  $\lambda_{lim}$  du modèle analytique.
- L’observation du champ électrique pour une longueur d’onde de 1650nm nous permet de conclure que ce mode de l’onde propagative est confiné essentiellement autour du pilier mais peu à l’intérieur. La longueur d’onde de ce mode est donc proche de la valeur  $\lambda_{lim}$ .

Au-delà de cette valeur, le champ ne se concentre pas vraiment autour du pilier comme nous le montre l'observation du champ à  $2.3\mu\text{m}$ . Les creux de réflectivité restants sont probablement dûs à des artefacts de simulation.

- Il reste un décalage vers le bleu entre les valeurs numériques calculées et celles simulées à cause des différences entre les conditions expérimentales et les conditions prises pour la simulation numérique.

*Il y a donc un bon accord qualitatif entre le modèle de guide d'onde développé et les résultats des simulations numériques par éléments finis. Cet accord se retrouve sur les trois échantillons à notre disposition. Nous remarquons néanmoins un décalage vers le bleu des valeurs simulées de  $\lambda_{im}$  par rapport à la valeur de  $\lambda_{im}$  calculée analytiquement avec le paramètre  $V$  pour une guide d'onde cylindrique.*

### 6.3.2 Excitation des modes par un dipôle dans la base au centre du pilier

A la place de prendre une onde plane excitatrice sur le port d'entrée en haut de la géométrie, il est possible d'utiliser un dipôle n'importe où dans la géométrie. Nous allons placer un dipôle à la base du pilier au centre, dans le silicium, de manière à forcer les modes de l'intérieur. Cette simulation est le complémentaire de celle d'avant pendant laquelle nous forçons les modes depuis l'extérieur.

#### Excitation de modes de gaine de piliers

Ces simulations vont nous permettre de confirmer la propagation d'une onde dans la gaine des piliers et dans le coeur puisque nous pourrons forcer les modes de l'intérieur. La figure 6.22 présente la répartition du champ électrique dans un pilier de silicium sans couche mince pour les trois longueurs d'onde étudiées plus haut dans le cas d'une onde incidente : 625nm, 900nm et  $2\mu\text{m}$ . Deux cas sont considérés : le cas où le dipôle est orienté selon la longueur du pilier et le cas où il est orthogonal à cette direction.

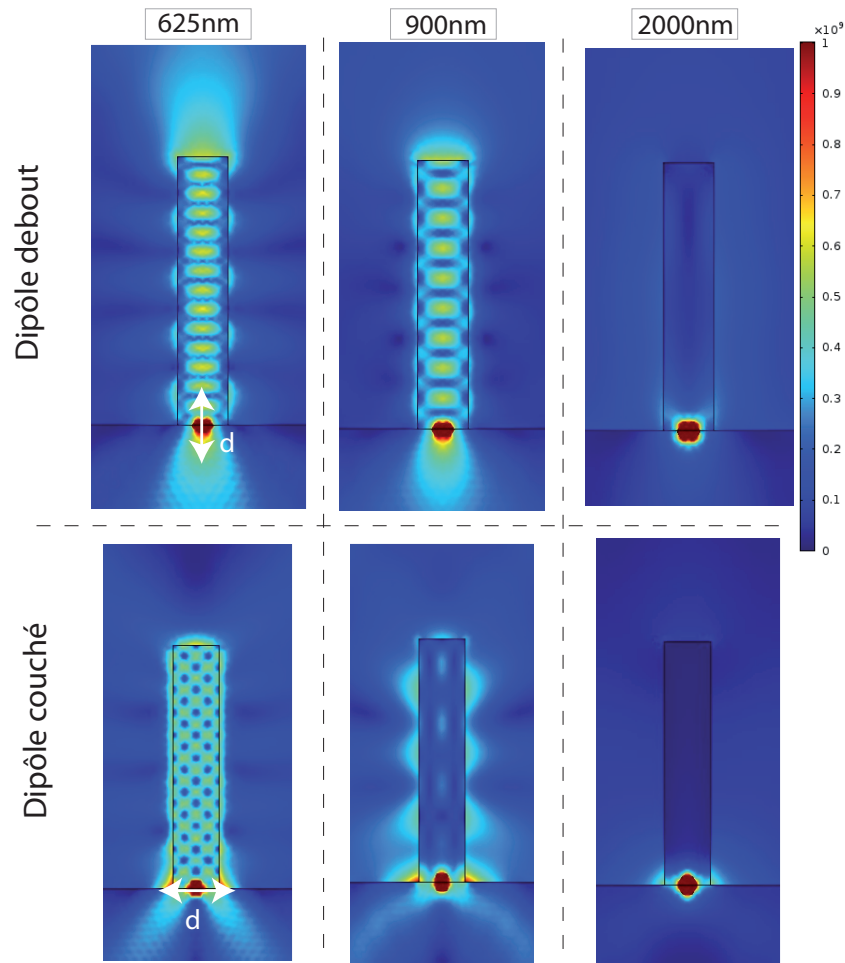


FIGURE 6.22 – Tracé du champ électrique sur une surface avec un pilier de silicium sans couche fine dans le cas d'un dipôle excitateur. Le dipôle peut être orienté selon la longueur du pilier (en haut) ou perpendiculaire à la longueur du pilier (en bas) et émet trois longueurs d'onde différentes : 625nm (à gauche), 900nm (au milieu) et 2 $\mu$ m (à droite).

Nous pouvons voir dans cette simulation que le résultat est assez différent selon l'orientation du dipôle. Pour une longueur d'onde incidente de 625nm, le champ est très intense dans le pilier. Mais la répartition de ce champ dans le pilier, que nous appellerons mode, n'est pas la même en fonction de l'orientation du dipôle. Lorsque celui-ci est debout, c'est-à-dire selon la longueur du pilier, le mode est assez simple et fait apparaître des oscillations dans la direction de la longueur du pilier en relation avec la longueur d'onde. Nous pouvons remarquer qu'il s'agit d'un mode symétrique, avec un maximum d'intensité au centre, proche du mode fondamental et qui est excité efficacement par le dipôle centré. Par contre lorsque le dipôle est couché (perpendiculaire à la direction de la longueur du pilier), le mode est bien plus complexe et nous observons des oscillations dans deux directions perpendiculaires (direction de la longueur et direction perpendiculaire) amenant à un motif de damier.

A 900nm pour un dipôle vertical nous retrouvons un mode équivalent à celui obtenu pour un dipôle vertical à  $\lambda = 625$ nm sous forme d'onde stationnaire. Mais pour un dipôle horizontal, à 900nm, il n'y a qu'un mode de gaine excité peu efficacement.

A  $\lambda = 2000\mu$ m, le mode pouvant se propager ne se propage que dans la gaine quelque soit l'orientation du dipôle. Nous retrouvons ici le fait que la longueur d'onde  $\lambda = 2\mu$ m se retrouve dans la zone  $V < V_{lim}$  alors que les longueurs d'onde  $\lambda = 625$ nm et  $\lambda = 900$ nm sont dans la zone  $V > V_{lim}$ .

### Comparaison excitation onde plane/dipôle

Nous pouvons aussi comparer les résultats obtenus en excitant par une onde plane (figure 6.17) avec ceux par un dipôle centré. Compte tenu de la polarisation de l'onde plane, la comparaison doit se faire entre l'onde plane excitatrice et le dipôle couché excitateur. A  $\lambda = 625\text{nm}$ , dans les deux cas, les modes sont complexes et différents. Cela nous invite à penser que plusieurs modes sont excités donc  $\lambda = 625\text{nm} < \lambda_c$ . Pour  $\lambda = 900\text{nm}$ , le mode n'est pas excité dans les deux situations alors qu'il est excité par un dipôle vertical. L'excitation multimode est difficile donc la valeur de longueur d'onde de  $\lambda = 900\text{nm}$  doit être voisine de  $\lambda_c$ .

### Rayonnement

Enfin, pour  $\lambda = 625\text{nm}$ , le pilier semble pouvoir rayonner efficacement et d'autant plus pour un dipôle vertical. A la longueur d'onde  $\lambda = 900\text{nm}$  pour un dipôle vertical l'antenne semble rayonner aussi.

### Echantillon Si/Al

La même analyse peut être reproduite pour les deux autres échantillons. Les champs électriques dans ces cas sont tracés sur la figures 6.23. Nous voyons ici que l'excitation n'est efficace dans un pilier aux dimensions de l'échantillon avec couche mince d'aluminium (hauteur de 1980 et diamètre de 100nm) que pour un dipôle vertical emettant à 600nm.

Pour  $\lambda = 1050\text{nm}$  et  $\lambda = 1700\text{nm}$ , nous avons en figure 6.20 que le mode est essentiellement dans l'espace extérieur au pilier. Cela est cohérent avec le fait que le dipôle centré dans le pilier n'arrive pas à exciter efficacement les modes de gaine.

Pour  $\lambda = 600\text{nm}$ , nous avons vu sur la figure 6.20 que l'excitation était trop faible en onde plane et nulle en figure 6.23 avec un dipôle couché centré dans la base du pilier. Cela est donc cohérent. Enfin pour un dipôle vertical nous arrivons quand même à exciter un mode à  $\lambda = 600\text{nm}$  qui rayonne. Nous sommes probablement dans la zone entre  $\lambda_{lim}$  et  $\lambda_c$  dans laquelle un seul mode peut être excité.



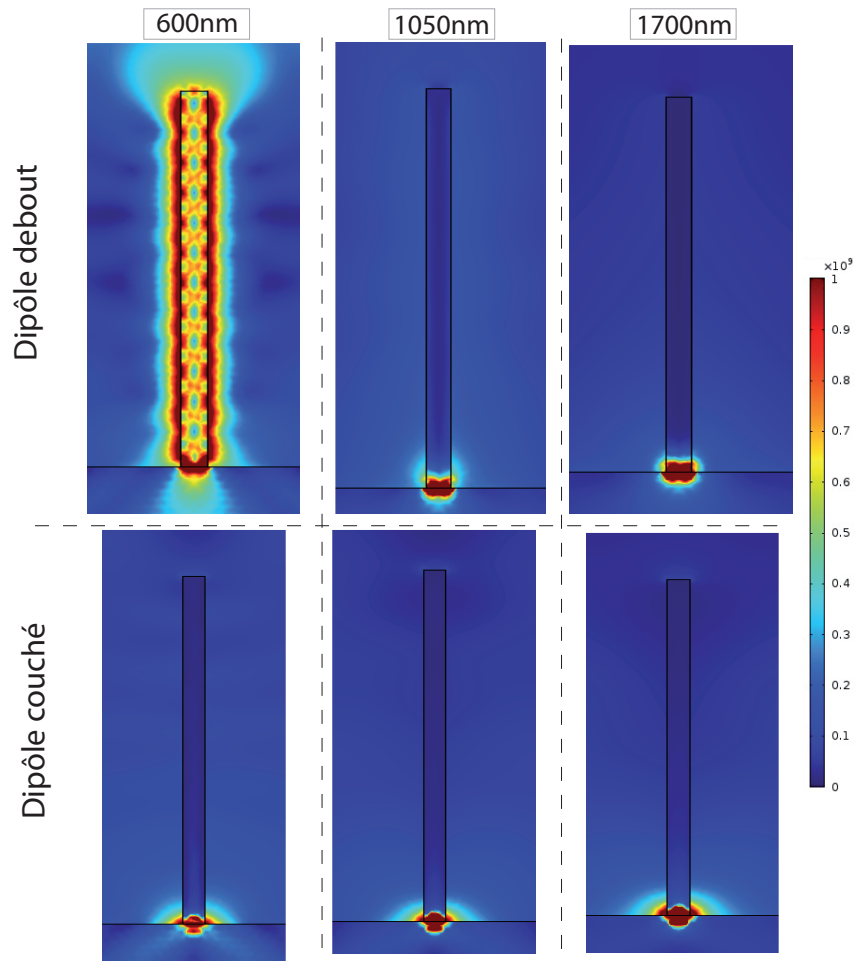


FIGURE 6.23 – Tracé du champ électrique sur une surface avec un pilier de silicium avec couche fine d'aluminium dans le cas d'un dipôle exciteur. Le dipôle peut être orienté selon la longueur du pilier (en haut) ou perpendiculaire à la longueur du pilier (en bas) et émet trois longueurs d'onde différentes : 600nm (à gauche), 1050nm (au milieu) et 1.7 $\mu$ m (à droite).

#### Echantillon $Si/SiO_2$

Les champs sont représentés sur la figure 6.24. Pour une longueur d'onde de 500nm, nous pouvons observer des modes se propageant dans le pilier pour les deux échantillons. Le motif de ces modes dépend de l'orientation du dipôle et de la dimension caractéristique des piliers dans la direction selon laquelle est orienté le dipôle. A  $\lambda = 500$ nm, nous observons l'excitation de modes éventuellement complexes pour les dipôles couché et vertical centré à la base du pilier. Pour le dipôle vertical, nous retrouvons l'onde stationnaire proche du mode fondamental. Pour le dipôle couché, nous observons un mode d type damier.

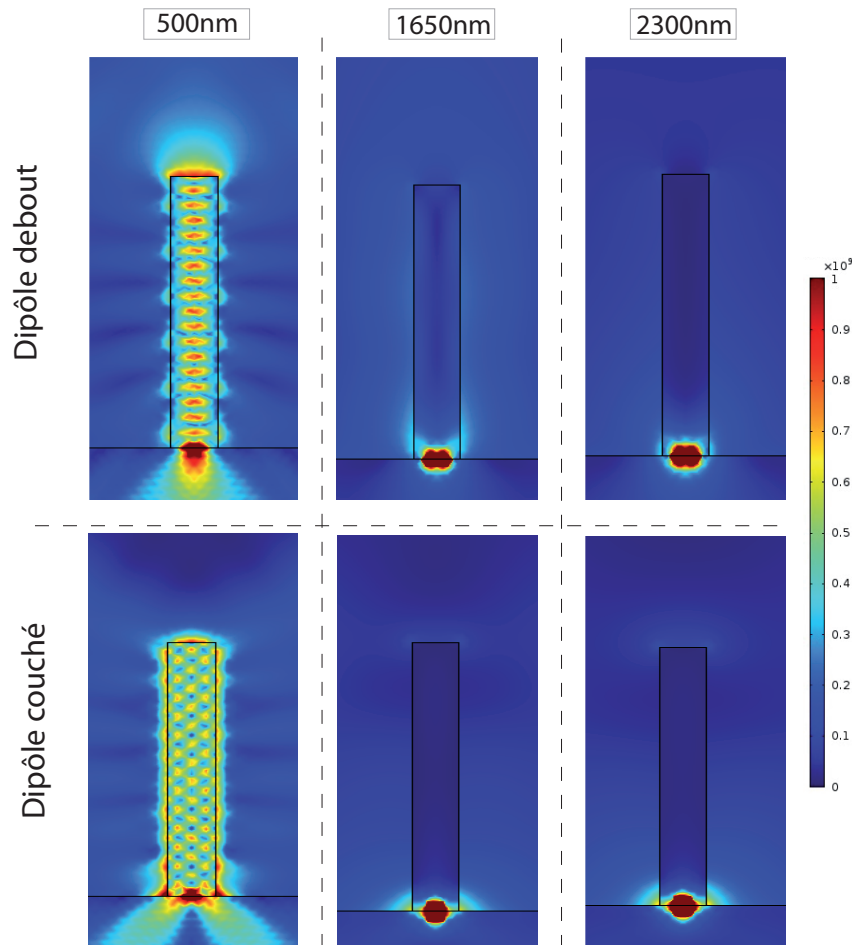


FIGURE 6.24 – Tracé du champ électrique sur une surface avec un pilier de silicium avec couche fine de silice dans le cas d'un dipôle excitateur. Le dipôle peut être orienté selon la longueur du pilier (en haut) ou perpendiculaire à la longueur du pilier (en bas) et émet trois longueurs d'onde différentes : 500nm (à gauche), 1650nm (au milieu) et 2 $\mu$ m (à droite).

Enfin le mode excité dans le pilier par un dipôle vertical rayonne comme dans les cas précédents.

A  $\lambda = 1650\text{nm}$  et  $\lambda = 2.3\mu\text{m}$ , aucun mode n'est excité dans le pilier. Nous pouvons donc conclure que nous sommes dans la zone  $\lambda > \lambda_{lim}$ . Nous pouvons aussi comparer l'excitation avec le dipôle couché centré à la base du pilier avec l'excitation par une onde plane (figure 6.21). Dans ce cas aussi, il y a pas l'excitation de modes se propageant dans le coeur du pilier. Donc la longueur d'onde  $\lambda_{lim}$  est inférieure 1650nm. Le mode excité en onde plane est complexe et différent du mode excité par le dipôle couché donc pour  $\lambda = 500\text{nm}$ ,  $\lambda < \lambda_c$ .

*Les dipôles, centrés à la base des piliers, peuvent donc exciter efficacement les modes des piliers sous certaines conditions. Les piliers jouent alors le rôle d'antennes très efficaces.*

### 6.3.3 Excitation des modes par un dipôle sur le côté du pilier

Si nous décalons le dipôle sur le côté, nous pouvons vérifier que nous excitions moins efficacement le mode à l'intérieur du pilier et plus efficacement le mode dans la gaine du pilier. Les champs sont tracés sur la figure 6.25 pour un dipôle sur le substrat, vertical, décalé sur le côté du pilier à l'extérieur et pour les mêmes longueurs d'onde que la figure 6.23.

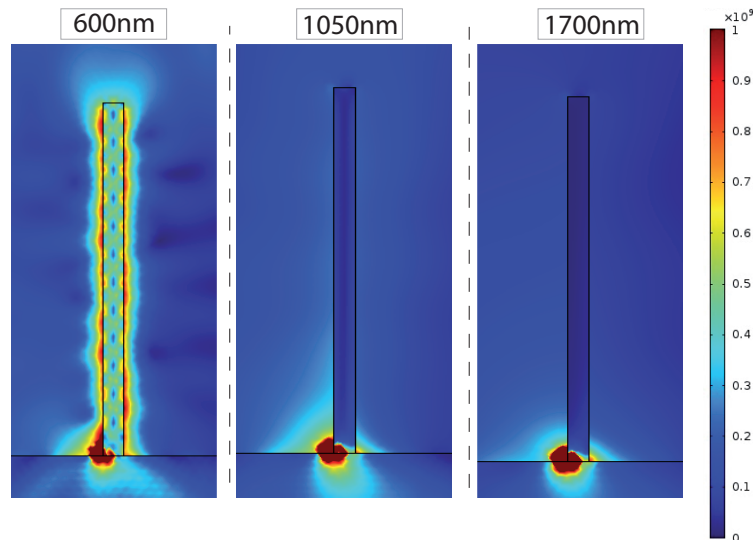


FIGURE 6.25 – Tracé du champ électrique sur une surface avec un pilier de silicium avec couche fine d'aluminium dans le cas d'un dipôle exciteur sur le côté et perpendiculaire au substrat. Le dipôle émet trois longueurs d'onde différentes : 600nm (à gauche), 1050nm (au milieu) et 1.7 $\mu$ m (à droite).

Nous retrouvons des résultats similaires à ceux obtenus quand le dipôle est à la base au centre des piliers, mais les modes de gaine sont plus efficacement excités. En effet le dirac spatial que constitue le dipôle projette son énergie sur les modes à sa disposition pour la longueur d'onde d'émission considérée. Centré dans le pilier il excite plus efficacement le mode centré du pilier. Excentré, il va pouvoir exciter des modes résonants de gaine également.

Pour une longueur d'onde de 600nm, une partie du champ se retrouve dans le coeur du pilier. Mais la norme de ce champ est plus faible que dans le cas où le dipôle est placé au milieu du pilier. Les modes se propageant dans le coeur sont excités moins efficacement, comme cela était attendu.

Pour une longueur d'onde de 1050nm, toute l'onde se propage dans la gaine du pilier. La norme du champ dans la gaine est plus importante que dans le cas du dipôle au milieu du pilier, traduisant une excitation plus efficace du mode se propageant par le dipôle à l'extérieur du pilier.

*Les simulations avec un dipôle exciteur sont l'équivalent des simulations précédentes. L'onde incidente cette fois est injectée directement dans le pilier et peut se propager dans le pilier pour des longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde  $\lambda_{lim}$ . Les résultats obtenus ont donc confirmé un bon accord qualitatif entre les simulations numériques et le modèle de guide d'onde et ont permis d'estimer les longueurs d'onde critique et limite.*

### 6.3.4 Excitation des modes par un dipôle dans la base au centre du pilier surmonté d'une bille de silice

Expérimentalement, les piliers, obtenus par gravure plasma d'un substrat de silicium sous un masque de monocouche de billes de silice, sont encore surmontés par les billes de silice. Nous souhaitons maintenant évaluer l'influence des billes sur le rayonnement du pilier.

Pour cela nous faisons des simulations numériques sur un pilier de silicium sans couche mince (hauteur de 1340nm et diamètre de 250nm) surmonté d'une bille de silice. Nous traçons sur la figure 6.26, la modification du spectre de réflectivité de la structure considérée éclairée par une onde plane.

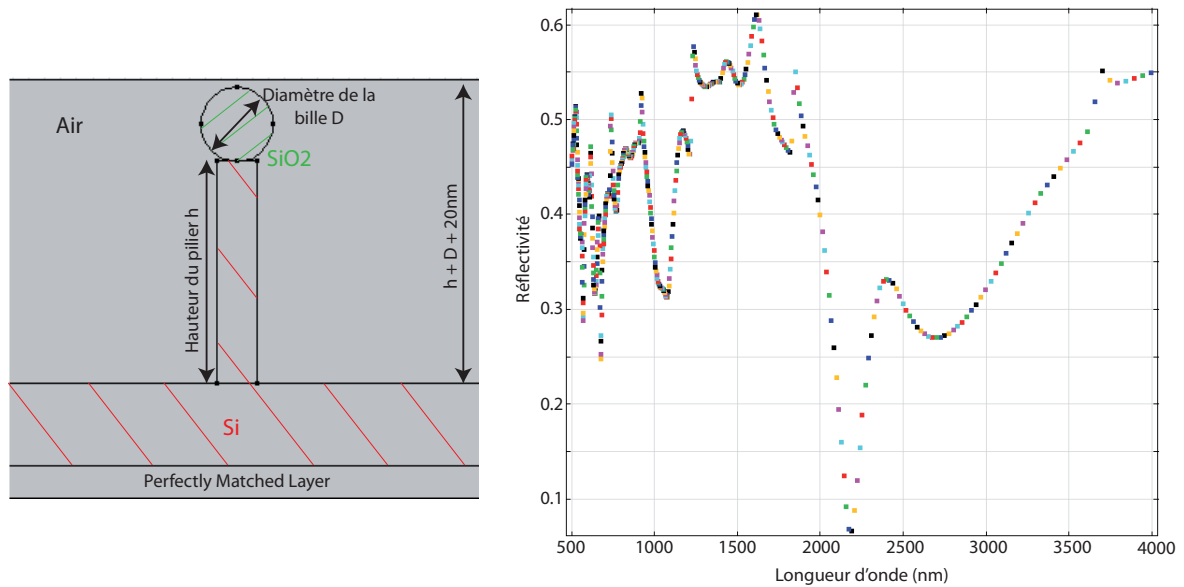


FIGURE 6.26 – Tracé de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde (à droite) obtenue par simulation par éléments finis pour un pilier de silicium unique surmonté d'une bille de silice (à gauche) et pour une longueur d'onde entre 400nm et 4 $\mu$ m.

Sur ce spectres, nous pouvons voir que les modes, précédemment à 625nm, 900nm et 2 $\mu$ m pour un pilier sans bille de silice sur la figure 6.17, se sont décalés vers le rouge. Nous avons maintenant des modes à 675nm, 1050nm et 2190nm.

Nous excitons maintenant le pilier par un dipôle debout à la base de ce pilier au centre. Nous représentons sur la figure 6.27 la répartition du champ pour les six valeurs de longueurs d'onde évoquées : les trois longueurs d'onde des modes sans bille et les trois longueurs d'onde des modes avec bille.

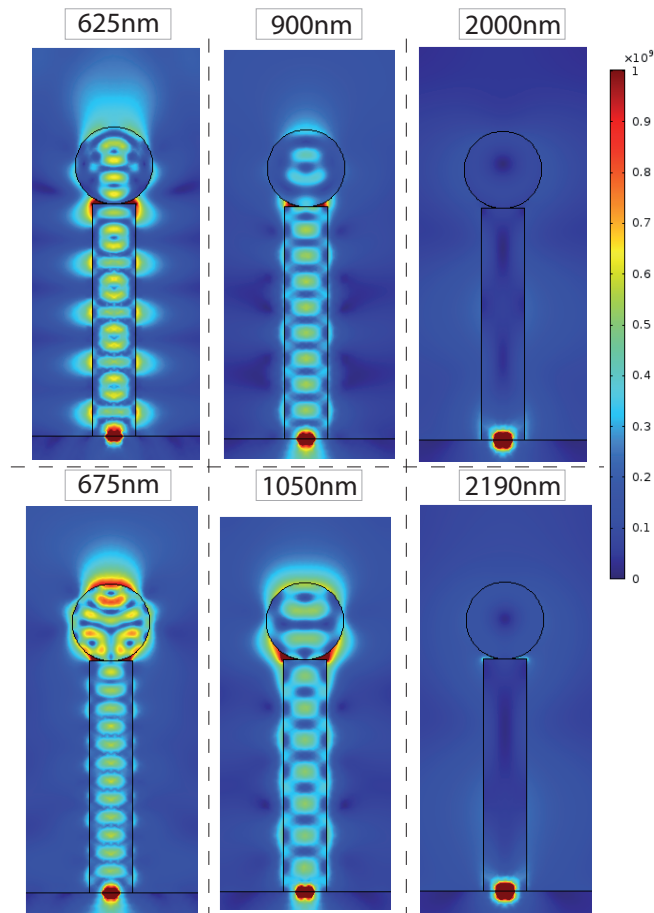


FIGURE 6.27 – Tracé du champ électrique sur une surface avec un pilier de silicium surmonté d'une bille de silice dans le cas d'un dipôle excitateur à la base au centre. Le dipôle émet six longueurs d'onde différentes : 625nm, 675nm, 900nm, 1050nm, 2 $\mu$ m et 2190nm.

Nous retrouvons les mêmes modes excités dans le coeur du pilier. C'est toujours à 625nm et à 675nm que le pilier avec la bille de silice rayonne le plus efficacement vers le haut. Le champ sur le sommet de la bille de silice à 675nm sur la figure 6.27 est environ 2 fois plus intense que le champ sur le sommet du pilier de silicium à 625nm sur la figure 6.22.

Nous observons également que le mode à 1050nm sur le pilier avec bille de silice rayonne plus efficacement que le mode correspondant à  $\lambda = 900$ nm pour le pilier sans bille.

Cette surintensité de champ sur le sommet de la structure avec bille par rapport à la structure sans bille, traduit une meilleure efficacité du rayonnement. Cela peut s'expliquer par deux phénomènes. Premièrement la bille joue le rôle de lentille d'une antenne et facilite le rayonnement. Deuxièmement, la bille de silice, dont l'indice est de 1.4, assure une adaptation d'impédance entre le pilier de silicium, d'indice 3.5, et l'air, d'indice 1.

## Conclusion

Ce chapitre concernait les échantillons de piliers diélectriques obtenus par gravure d'un substrat sur lequel avait été déposée une monocouche de billes de silice. Ces échantillons ont présenté des propriétés optiques très particulières en réflectivité spéculaire : des oscillations pouvaient apparaître sous certaines conditions. C'est ce que nous avons vu dans la première partie.

Ensuite, nous avons présenté un modèle de guide d'onde pour essayer d'expliquer ce comportement. Dans ce modèle, chaque pilier est considéré comme un guide d'onde dans lequel des modes vont pouvoir se propager en fonction du diamètre du pilier. Nous avons appliqué ce modèle pour en extraire deux longueurs d'onde essentielles pour la physique de ces piliers :  $\lambda_c$  à partir de laquelle seulement un mode peut se propager dans le guide d'onde ( $\lambda > \lambda_c$ ) et  $\lambda_{lim}$ , à partir de laquelle ce mode ne peut se propager que dans la gaine ( $\lambda > \lambda_{lim}$ ).

La troisième partie présente les résultats de simulation de ces systèmes. Plusieurs simulations ont été réalisées. La première avec une onde plane incidente permet d'obtenir la réflectivité d'un pilier et de retrouver la longueur d'onde caractéristique  $\lambda_{lim}$  en regardant également la répartition du champ. La deuxième avec un dipôle exciteur permet de conforter ces résultats et de forcer certains modes en jouant sur la position du dipôle (dans le pilier ou sur le côté du pilier). Ces simulations sur des systèmes très simples par rapport à la réalité donnent un assez bon accord qualitatif.

Il sera intéressant de mesurer la réflectivité dans l'infrarouge afin d'étudier expérimentalement le cas où un faible nombre de modes est excité. Cela permettra de tester ce modèle de guide d'onde. Des mesures sont en cours au laboratoire. Il serait également intéressant de vérifier la meilleure efficacité du rayonnement dues à la présence d'une bille de silice au sommet des piliers, comme nous l'avons montré avec des simulations numériques.

# Conclusion et Perspectives

Dans cette thèse, nous avons étudié différentes structures basées sur des opales artificielles synthétisées au laboratoire. Ces agencements tridimensionnels de billes de silice servent de masque à une surface d'or, dans le cas des opales métallisées, ou à un substrat de silicium dans le cas des piliers diélectriques. Dans les deux cas, la dispersion en taille des billes et l'organisation des billes est primordiale. De nombreuses recherches sont encore menées pour améliorer les méthodes de synthèse (convection, Langmuir) et pour les étendre à des tailles de billes non autorisées aujourd'hui.

Les opales métallisées nous ont d'abord mené à travailler sur des notions de plasmonique. Nous avons réussi à caractériser précisément, via des mesures de réflectivité spéculaire, les conditions de couplage entre une onde plane incidente et les plasmons localisés et entre une onde plane et les plasmons propagatifs. Les observations PEEM nous ont ensuite permis d'observer le confinement des plasmons localisés dans les interstices entre les billes. Nous avons pu étudier l'influence de la corrugation sur l'excitation des plasmons localisés : si la corrugation est trop petite, les interstices entre les billes n'existent pas et les plasmons localisés ne sont pas excités, mais si au contraire les interstices sont trop profonds, la longueur d'onde de résonance des plasmons localisés augmentent et nous ne pouvons plus les observer avec nos dispositifs usuels de mesure dans le visible.

Les plasmons propagatifs eux sont excités grâce au réseau 2D imposé par le motif de l'opale sous la couche d'or. Ces plasmons sont excités dès qu'une partie du champ est comprise dans le plan d'incidence de l'onde plane incidente. Les images PEEM nous ont permis également d'observer des interférences entre l'onde incidente et les plasmons propagatifs et de mettre en évidence l'ouverture d'un gap dans la relation de dispersion des plasmons. Ce gap, développé par Barnes, est valable pour un profil 1D sinusoïdal faiblement corrugué. De plus les plasmons propagatifs, en se propageant excitent à leur tour des plasmons localisés à d'autres valeurs de longueur d'onde que celles de la résonance propre des interstices. Les réseaux plasmoniques opaques permettent alors une excitation très efficace des modes localisés aux interstices entre les billes.

C'est ainsi que les opales métallisées nous ont amené à travailler sur le contrôle de l'émission de nanoémetteur en utilisant les plasmons localisés aux interstices. En jouant sur les affinités hydrophile et hydrophobe de nos réseaux opaques et des émetteurs, nous avons développé un protocole nous permettant de placer de manière déterministe les nanoémetteurs aux interstices entre les billes. Pour visualiser à la fois la fluorescence des nanoémetteurs et les billes, nous avons utilisé des billes résolues optiquement de  $1\mu\text{m}$  et  $5\mu\text{m}$  de diamètre. Aux interstices, le champ électrique est intensifié, au minimum parce que entre deux interfaces d'or un effet capacitif induit un champ important. De plus il serait en théorie possible d'exciter des plasmons localisés au niveau des interstices. Dans tous les cas, d'après la règle d'or de Fermi, la forte densité électronique accélèrera la désexcitation des nanoémetteurs. Expérimentalement même si nous n'avons pas pu se placer réellement à la résonance des plasmons, nous avons pu mettre en évidence un effet d'accélération de l'émission et d'augmentation du nombre de photons collectés pour des émetteurs placés à l'interstice entre les billes.

Dans la deuxième partie de ma thèse, j'ai étudié des réseaux de piliers diélectriques de silicium. Des premières mesures de réflectivité spéculaire, présentant des oscillations, nous ont poussé à développer un modèle de guide d'onde. Nous avons alors identifié numériquement les valeurs de longueur d'onde pour lesquelles les modes guidés par nos systèmes ne se propageaient que dans la gaine ou dans la gaine et dans le coeur. En passant à une excitation par un dipôle, nous avons pu étudier l'efficacité de rayonnement des piliers diélectriques couplés à des dipôles et l'augmentation de ce rayonnement lorsqu'une bille de silice se trouve au sommet du pilier. Nous avons ainsi pu montrer que ces piliers pouvaient être d'excellentes antennes pour convertir l'émission du dipôle en champ lointain. Des mesures de réflectivité dans l'infrarouge ou des mesures de diagramme de rayonnement de dipôles placés dans les réseaux de piliers diélectriques permettraient de compléter cette étude. des études expérimentales sont en cours dans l'équipe.

Les objets créés à partir des opales, que ce soit les réseaux opaliques plasmoniques ou les piliers de silicium, offrent des perspectives intéressantes de développement. Nous pouvons envisager d'utiliser les champs résonants aux interstices des opales plasmoniques pour exciter des émetteurs qui y sont positionnés et exalter leur rayonnement. Les objets présentent l'avantage d'être surfaciques si bien qu'il pourrait être envisagé de faire circuler des fluides ou de placer de manière réversibles des émetteurs. Ces objets pourraient donc être utilisés comme capteurs ou dans des applications comme le SERS. Les piliers diélectriques sont intéressants comme antennes, leurs propriétés étant liées à leur forme cylindrique très allongée. Nous pourrions envisager de les utiliser comme capteur e, modifiant leur anisotropie de forme avec un matériau susceptible de gonfler sous un stimuli. Un matériau tel qu'un polymère à mémoire de forme pourrait alors être utilisé pour détecter la présence de polluants. Nous pourrions envisager également d'utiliser ces systèmes soit comme antenne soit réciproquement comme absorbeur de rayonnement.



# Bibliographie

- [1] A. Otto :. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Physik*, page 216 :398, 1968.
- [2] A. P. Philipse :. Solid opaline packings of colloidal silica spheres. *J. of Mat. Sci. Lett.*, page 8 :1371, 1989.
- [3] B. Gouraud :. *Optical nanofibers interfacing cold atoms, a tool for quantum objects*. PhD thesis, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI - LKB, 2016.
- [4] C. Belacel :. *Emission de nanocristaux semiconducteurs dans une antenne patch plasmonique*. PhD thesis, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI - INSP, 2013.
- [5] C. Lethiec :. *Emission polarisee de nanoemetteurs ; excitation de plasmons sur une surface metallique*. PhD thesis, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI - INSP, 2014.
- [6] C. Vion :. *Couplage de nanocristaux colloïdaux a des structures photoniques*. PhD thesis, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI - INSP, 2009.
- [7] Celine Bourdillon :. *Etude de cristaux photoniques et de polymeres stimulables : realisation d'un capteur de nanoparticules*. PhD thesis, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI - INSP, 2016.
- [8] D. Pines :. A collective description of electron interactions : Iv. electron interaction in metals. *Phy. Rev. Lett.*, page 92 :626, 1951.
- [9] E. M. Purcell :. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phy. Rev.*, page 69 :681, 1946.
- [10] E. Yablonovitch :. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Phy. Rev. Lett.*, page 58 :2059, 1987.
- [11] H. Frederich :. *Cristaux photoniques et plasmoniques, couplage a des emetteurs fluorescents*. PhD thesis, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI - INSP, 2012.
- [12] I. Langmuir :. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. *J. of Am. Chem. Soc.*, page 9 :1848, 1917.
- [13] J. Bures :. *Optique guidee - Fibres optiques et composants passifs tout-fibre*. Presses Internationales Polytechnique, 2009.
- [14] J. D. Joannopoulos :. Photonics : Self-assembly lights up. *Nature*, page 414 :257, 2001.
- [15] K. B. Blodgett :. Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface. *J. of Am. Chem. Soc.*, page 6 :1007, 1935.
- [16] P. Alivisatos :. The use of nanocrystals in biological detection. *Nature Biotechnology*, page 22, 2004.
- [17] P. Guyot-Sionnest :. Colloidal quantum dots. *C. R. Physique*, page 7 :777, 2008.
- [18] Phan Ngoc Hong :. *Planar defect in a self-organized photonic crystal : synthesis, optical characterization and study of the fluorescence of nanocrystals embedded in the defect*. PhD thesis, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI - INSP, 2013.
- [19] Stefan A. Maier :. *Plasmonics : Fundamental and Applications*. Springer, 2007.

- [20] W. L. Barnes :. Electromagnetic crystals for surface plasmon polaritons and the extraction of light from emissive devices. *J. of lightwave tech.*, page 17 :2170, 1999.
- [21] W. Lukosz :. Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. iii. radiation patterns of dipoles with arbitrary orientation. *J. Opt. Soc. Am.*, page 69 :1495, 1979.
- [22] Xavier Brokmann :. *Proprietes de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*. PhD thesis, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI - LKB, 2004.
- [23] D. a Schultz :. Plasmon resonant particles for biological detection. *Current opinion in Biotech.*, page 14 :13, 2003.
- [24] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, and J. Zhao et R. P. Van Duyne :. Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nat. Mat.*, page 7 :442, 2008.
- [25] K. Aslan and J. R. Lakowicz et C. D. Geddes :. Plasmon light scattering in biology and medicine : new sensing approaches, visions and perspectives. *Current Opinion in Chemical Biology*, page 9 :538, 2005.
- [26] C. Awada, G. Barbillon, F. Charra, and L. Douillard et J-J. Greffet :. Experimental study of hot spots in gold/glass nanocomposite films by photoemission electron microscopy. *Phy. Rev. B*, page 85 :045438, 2012.
- [27] C. Awada, T. Popescu, L. Douillard, F. Charra, A. Perron, H. Yockell-Lelievre, A-L. Baudrion, and P-M. Adam et R. Bachelot :. Selective excitation of plasmons resonances of single au triangles by polarization-dependent light excitation. *J. of Phy. Chem. C*, page 116 :14591, 2012.
- [28] M. Bardosova, M. E. Pemble, and I. M. Povey et R. H. Tregold :. The langmuir-blodgett approach to making colloidal photonic crystals from silica spheres. *Adv. Mater.*, page 29 :3104, 2010.
- [29] W. L. Barnes, G. Bjork, J-M. Gerard, P. Jonsson, J. A. E. Wasey, and P. T. Worthing et V. Zwiller :. Solid-state single photon sources : light collection strategies. *Eur. Phys.*, pages 18 :197–210, 2002.
- [30] W. L. Barnes and A. Dereux et T. W. Ebbesen :. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, page 424 :824, 2003.
- [31] W. L. Barnes and A. Dereux et T. W. Ebbesen :. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, page 424 :824, 2003.
- [32] W. L. Barnes, T. W. Preist, and S. C. Kitson et J. R. Sambles :. Physical origin of photonic energy gaps in the propagation of surface plasmons on gratings. *Phy. Rev. B*, page 54 :6227, 1996.
- [33] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J-J. Greffet, and P. senellart et A. Maitre :. Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas. *Nano Lett.*, pages 13 :1516–1521, 2013.
- [34] J. Bellessa, C. Bonnard, and J. C. Plenet et J. Mugnier :. Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, page 93 :036404, 2004.
- [35] G. H. Bogush and M. A. Tracy et C. F. Zukoski IV :. Preparation of monodisperse silica particles : control of size and mass fraction. *J. of Non-Crystalline Solids*, page 1 :5381, 2013.
- [36] X. Brokmann, L. Coolen, and M. Dahan et J-P. Hermier :. Measurement of the radiative and nonradiative decay rates of single cdse nanocrystals through a controlled modification of their spontaneous emission. *Phys. Rev. Lett.*, page 93 :107403, 2004.
- [37] X. Brokmann, L. Coolen, and J-P. Hermier et M. Dahan :. Emission properties of single cdse/zns quantum dots close to a dielectric interface. *Chem. Phys.*, pages 318 :91–98, 2005.

- [38] D. Cao, A. Caze, M. Calabrese, R. Pierrat, N. Bardou, S. Collin, R. Carminati, and V. Krachmalnicoff et Y. De Wilde :. Mapping the radiative and the apparent nonradiative local density of states in the near field of a metallic nanoantenna. *ACS Photonics*, page 2 :189, 2015.
- [39] J. Cesario, M. U. Gonzalez, S. Cheylan, W. L. Barnes, and S. Enoch et R. Quidant :. Coupling localized and extended plasmons to improve the light extraction through metal films. *Opt. Express*, page 15 :10533, 2007.
- [40] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, and O. Lublinskaya et A. I. Ekimov :. Enhancement of electron-hole exchange interaction in cdse nanocrystals : a quantum confinement effect. *Phys. Rev. B*, page 53 :1336, 1996.
- [41] A. I. Chizhik, A. M. Chizhik, D. Khoptyar, and S. Bar et A. J. Meixner :. Excitation isotropy of single cdse/zns nanocrystals. *Nano Lett.*, page 11 :1131, 2011.
- [42] D. Coursault, B. Zappone, A. Coati, A. Boulaoued, L. Pelliser, D. Limagne, N. Boudet, B. H. Ibrahim, A. de Martino, M. Alba, M. Goldmann, Y. Garreau, and B. Gallas et E. Lacaze :. Self-organized arrays of dislocations in thin smectic liquid crystal films. *Soft Matt.*, page 12 :629, 2016.
- [43] E. Devaux, T. W. Ebbesen, and J-C. Weeber et A. Dereux. Launching and decoupling surface plasmons via micro-gratings. *App. Phy. Lett.*, page 83 :4936, 2003.
- [44] B. Ding, M. E. Pemble, A. V. Korovin, and U. Peschel et S. G. Romanov. Three-dimensional photonic crystals with an active surface : Gold film terminated opals. *Phys. Rev. B*, page 82 :035119, 2010.
- [45] H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Honenau, and A. Leitner et F. R. Aussenegg :. Efficiency of local light-plasmon coupling. *App. Phy. Lett.*, page 83 :3665, 2003.
- [46] L. Douillard, F. Charra, Z. Korczak, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, and P-M. Adam et P. Royer :. Short range plasmon resonators probed by photoemission electron microscopy. *Nano Lett.*, page 8 :935, 2008.
- [47] L. Douillard and F. Charra et C. Fiorini. Optical properties of metal nanoparticules as probed by photoemission electron microscopy. *J. App. Phys.*, page 101 :083518, 2007.
- [48] A. A. Elsayed, Y. M. Sabry, D. Khalil, F. Marty, and T. Bourouina :. Optical diffuse reflectance of black silicon and its isotropicity. *IEEE Xplore*, page 16 :1944, 2016.
- [49] G. Bachelier et A. Mlayah :. Surface plasmon mediated raman scattering in metal nanoparticles. *Phy. Rev. B*, page 69 :205408, 2004.
- [50] H. A. Atwater et A. Polman :. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Mater.*, page 9 :205, 2010.
- [51] T. Pons et B. Duberthret :. Towards new fluorescent nanomakers for biomedical imaging. *Biofutur*, page 40 :43, 2010.
- [52] L. Novotny et B. Hecht :. *Principles of Nano-optics - Second Edition*. Cambridge, 2012.
- [53] T. Labouret et B. Palpant :. Nonthermal model for ultrafast laser-induced plasma generation around a plasmonic nanorod. *Phy. Rev. B*, page 94 :245426, 2016.
- [54] X. Wang et B. Palpant :. Large and ultrafast optical response of a one-dimensional plasmonic-photonic cavity. *Plasmonics*, page 8 :1647, 2013.
- [55] D. Pines et D. Bohm :. A collective description of electron interactions : Ii. collective vs individual particle aspects of the interactions. *Phy. Rev. Lett.*, page 85 :338, 1952.
- [56] L. Douillard et F. Charra :. High-resolution mapping of plasmonics modes : photoemission and scanning tunneling luminescence microscope. *J. Phys. D : App. Phys.*, page 44 :464002, 2011.
- [57] A. Rhamani et F. de Fornel :. *Emission photonique en espace confiné*. Eyrolles, 2000.

- [58] E. Kretschmann et H. Raether : Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light. *Z. Naturforsch. A*, page 23 :2135, 1968.
- [59] J. K. Trautman et J. J. Macklin : Time-resolved spectroscopy of single molecules using near-field and far-field optics. *Chem. Phys.*, page 205 :221, 1996.
- [60] P. Vukusic et J. R. Sambles : Photonic structures in biology. *Nature*, page 424 :852, 2003.
- [61] D. F. O’Kane et K. L. Mittal : Plasma cleaning of metal surfaces. *J. of Vacuum sci. and tech.*, page 11 :567, 2000.
- [62] A. Ghatak et K. Thyagarajan : *Introduction to fiber optics*. Cambridge, 1998.
- [63] R. J. C. Brown et M. J. T. Milton : Nanostructures and nanostructured substrates for surface-enhanced raman scattering (sers). *J. of Raman Spectroscopy*, page 39 :1313, 2008.
- [64] P. G. Kik et M. L. Brongersma : *Surface Plasmon Nanophotonics*. Springer, 2007.
- [65] J. Vuckovic et M. Loncar : Surface plasmon enhanced light-emitting diode. *IEEE*, page 36 :1131, 2000.
- [66] D. Bergman et M. Stockman : Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation : quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems. *Phy. Rev. Lett.*, page 90 :1, 2003.
- [67] W. Lukosz et R. E. Kunz : Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. i. total radiated power. *J. Opt. Soc. Am.*, page 67 :1607, 1977.
- [68] W. Lukosz et R. E. Kunz : Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. ii. radiation pattern of perpendicular oriented dipoles. *J. Opt. Soc. Am.*, page 67 :1615, 1977.
- [69] R. Hanbury Brown et R. Q. Twiss : Correlation between photons in two coherent beams of light. *Nature*, page 177, 1956.
- [70] P. B. Johnson et R. W. Christy : Optical constants of the noble metals. *Phy. Rev. B*, page 6 :4370, 1972.
- [71] M. Busson et S. Bidault : Selective excitation of single molecules coupled to the bright mode of a plasmonic cavity. *Nano Lett.*, pages 14 :284–288, 2014.
- [72] G. W. Ford et W. H. Weber : Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces. *Physics report (Review Section of Physics Letters)*, pages 113 :195–287, 1984.
- [73] J. S. Fakonas, H. Lee, and Y. A. Kelaita et H. A. Atwater : Two-plasmon quantum interference. *Nature Photonics*, page 8 :317, 2014.
- [74] C. Farcau, M. Giloan, and E. Vinteler et S. Astilean : Understanding plasmon resonances of metal-coated colloidal crystal monolayers. *App. Phys. B*, page 106 :849, 2012.
- [75] P. Ferrand, M. Egen, B. Griesebock, J. Ahopelto, M. MÅ $\frac{1}{4}$ ller, R. Zentel, and S. G. Romanov et C. M. Sotomayor Torres : Self-assembly of three-dimensional photonic crystals on structured silicon wafers. *App. Phys. Lett.*, page 81 :2689, 2002.
- [76] H. Frederich, F. Wen, J. Laverdant, L. Coolen, and et A. Maitre : C. Schwob. Isotropic broadband absorption by a macroscopic self-organized plasmonic crystal. *Opt. Express*, page 19 :24424, 2011.
- [77] H. Frederich, F. Wen, J. Laverdant, W. Daney de Marcillac, C. Schwob, and L. Coolen et A. Maitre : Determination of the surface plasmons polaritons extraction efficiency from a self-assembled plasmonic crystal. *Plasmonics*, page 9 :917, 2014.
- [78] J. F. Galisteo-Lopez, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Perez, and A. Blanco et C. Lopez : Self-assembled photonic structures. *Adv. Mater*, page 23 :30, 2011.
- [79] O. Gazzano, S. Michaelis de Vasconcellos, K. Gauthron, C. Symonds, J. Bloch, P. Voisin, J. Bellessa, and A. Lemaitre et P. Senellart : Evidence for confined tamm plasmon modes under metallic microdisks and application to the control of spontaneous optical emission. *Phy. Rev. Lett.*, page 107 :247402, 2011.

- [80] J. Grandidier, G. C. des Francs, S. Massenot, A. Bouhelier, L. Markey, J.-C. Weeber, and C. Finot et A. Dereux :. Propagation in a plasmonic waveguide at telecom wavelength. *Nano Lett.*, page 9 :2935, 2009.
- [81] N. Griffete, H. Frederich, A. MAitre, M. M. Chemini, and S. Ravaine et C. Mangeney :. Photonic crystal ph sensor containing a planar defect for fast and enhanced response. *J. Chem. Phys.*, page 21 :13052, 2011.
- [82] G. Grynberg and A. Aspect et C. Fabre :. *Introduction aux lasers et a l'optique quantique*. Ellipses, 1997.
- [83] P. N. Hong, P. Benalloul, L. Coolen, and A. Maitre et C. Schwob :. Sputtered-silica defect layer in artificial opals : tunability of highly trnasmitted and reflected optical modes. *J. of Mat. Chem. C*, page 1 :5381, 2013.
- [84] C. Hrelescu, T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jackel, G. Laurent, and L. Douillard et F. Charra :. Selective excitation of individual plasmonic hotspots at the tips of single gold nanostars. *Nano Lett.*, page 11 :402, 2011.
- [85] T. Kelf, Y. Sugawara, J. Baumberg, and M. Abdelsalam et P. N. Barlett :. Plasmonic band gaps and trapped plasmons on nanostructured metal surfaces. *Phy. Rev. Lett.*, page 95 :1, 2005.
- [86] S. Kitson and W. L. Barnes et J. Sambles :. Full photonic band gap for surfaces modes in the visible. *Ad. Fun. Mat.*, page 18 :2471, 2008.
- [87] J. Laverdant, S. Aberra Guebrou, F. Bessueille, and C. Symonds et J. Bellessa :. Leakage interferences applied to surface plasmon analysis. *J. Opt. Soc. Am. A*, page 31 :1067, 2014.
- [88] H. S. Lee, C. Awada, S. Boutami, F. Charra, and L. Douillard et R. Espiau de Lamaestre :. Loss mechanisms of surface plasmon polaritons propagating on a smooth polycrystalline cu surface. *Opt. Express*, page 20 :8974, 2012.
- [89] H.-S. Leong, J. Guo, and R. G. Lindquist et Q. H. Liu :. Surface plasmon resonance in nanostructured metal films under the kretschmann configuration. *J. App. Phys.*, page 106 :124314, 2009.
- [90] C. Lethiec, G. Binard, T. popescu, H. Frederich, P. N. Hong, E. Yraola, C. Schwob, F. Charra, L. Coolen, and L. Douillard et A. Maitre :. Plasmonics of opalic surfaces : a combined near- and far-filed approach. *J. of Phy. Chem. C*, page 120 :19308, 2016.
- [91] M. Lopez-Garcia, J. F. Galisteo-Lopez, A. Blanco, J. Sanchez-Marcos, and C. Lopez et A. Garcia-Martin :. Enhancement and directionality of spontaneous emission in hybrid self-assembled photonic-plasmonic crystals. *Small*, page 6 :1757, 2010.
- [92] A. I. Maarooof, M. B. Cortie, and N. Harris et L. Wiczoreck :. Mie and bragg plasmons in subwavelength silver semi-shells. *Small*, page 4 :2292, 2008.
- [93] D. Maji and S. K. Lahiri et S. Das :. Study of hydrophilicity and stability of chemically modified pdms surface using piranha and koh solution. *Surface and Interface analysis.*, page 44 :62, 2012.
- [94] S. Marhaba, G. Bachelier, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, N. Grillet, J. Lerme, and J-L. Vialle et M. Pellarin :. Surface plasmon resonance of single gold nandimers near the conductive contact limit. *J. Phys. Chem. C*, page 113 :4349, 2009.
- [95] N. Marquestaut, A. Martin, D. Talaga, L. Servant, S. Ravaine, S. Reculosa, D. M. Bassani, and E. Gilliers et F. Lagugne-Labarthet :. Raman enhancement of azobenzene monolayers on substrates prepared by langmuir-blodgett deposition and electron-beam lithography techniques. *Langmuir*, page 24 :11313, 2008.
- [96] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Misfund, and J. S. Moya et L. Vasquez :. Evidence of fcc crystallization of sio2 nanospheres. *Langmuir*, page 23 :6009, 1997.

- [97] O. Mollet, G. Bachelier, C. Genet, and S. Huant et A. Drezet :. Plasmonic interferometry : probing launching dipoles in scanning-probe plasmonics. *J. of App. Phy.*, page 115 :093105, 2014.
- [98] B. moores, J. Simons, and S. Xu et Z. Leonenko :. Afm-assisted fabrication of thiol sam pattern with alternating quantified surface potential. *Nano. Res. Lett.*, page 6 :185, 2011.
- [99] R. Morarescu, H. Shen, R. A. L. Vallee, B. Maes, and B. Kolaric et P. Damman :. Exploiting the localized surface plasmon modes in gold triangular nanoparticles for sensing applications. *J. of Mater. Chem.*, page 22 :11537, 2012.
- [100] O. Morin and C. Fabre et J. Laurat :. Experimentally accessing the optimal temporal mode of traveling quantum light states. *Phy. Rev. Lett.*, page 111 :213602, 2013.
- [101] O. I. Muskens, J. Treffers, M. Forcales, M. T. Borgstrom, and E. P. Bakkers et J. Gomez Rivas :. Modification of the photoluminescence anisotropy of semiconductor nanowires by coupling to surface plasmon polaritons. *Optics Letters*, page 32 :2097, 2007.
- [102] G. Nogues, Q. Merotto, G. Bachelier, and E. H. Lee et J. D. Song :. Fabrication and tuning of plasmonic optical nanoantennas around droplet epitaxy quantum dots by cathodoluminescence. *App. Phys. Lett.*, page 102 :231112, 2013.
- [103] V. Parigi, E. Perros, G. Binard, C. Bourdillon, A. Maitre, R. Carminati, and V. Krachmalnicoff et Y. De Wilde :. Near-field to far-field characterization of speckle patterns generated by disordered nanomaterials. *Opt. Express*, page 24 :7019, 2016.
- [104] E. Popov, D. Maystre, R. C. McPhedran, M. Nemiére, and M. C. Hutley et G. H. Derrick :. Total absorption of unpolarized light by crossed gratings. *Opt. Express*, page 16 :6146, 2008.
- [105] A. Prock et R. Silbey : R. R. Chanc and. Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface. *J. of Chem. Physics*, page 60 :2744, 1974.
- [106] P. Reiss and M. Protiere et L. Li :. Core/shell semiconductor nanocrystals. *Small*, page 5 :154, 2009.
- [107] L. Rogobete, F. Kaminski, and M. Agio et V. Sandoghdar :. Design of plasmonic nanoantenna for enhancing spontaneous emission. *Opt. Lett.*, page 32 :1623, 2007.
- [108] H. H. Rotermund, S. Nettesheim, and A. Vonoertzen et G. Ertl :. Observation of surface diffusion of adsorbates on metal surfaces by photoemission electron microscopy (peem). *Surf. Sci.*, page 275 :L645, 1992.
- [109] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, and J. S. White et M. L. Brongersma :. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Mater.*, page 9 :193, 2010.
- [110] W. Stober and A. Fink et E. Bohn :. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. of Colloidal and Interface Science*, page 26 :62, 1968.
- [111] M. Szekeres, O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, and A. Persoons et I. Dekany :. Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the langmuir-blodgett method. *J. of Mat. Chem.*, page 12 :3268, 2002.
- [112] S. Ungureanu, B. Kolaric, J. Chen, and R. Hillenbrand et R. A. L. Vallee :. Far-field disentanglement of modes in hybrid plasmonic-photonic crystals by fluorescence nano-reporters. *Nanophotonics*, page 2 :173, 2013.
- [113] B. v. Duffel, R. H. A. Ras, and F. C. D. Schryver et R. A. Schoonheydt :. Langmuir-blodgett deposition and optical diffraction of two-dimensional opal. *J. of Matt. Chem.*, page 12 :3333, 2001.
- [114] C. Vion, P. Spinicelli, L. Coolen, C. Barthou, J-M. Frigerio, and J-P. Hermier et A. Maitre :. Controlled modification of single colloidal cdse/zns quantum dots fluorescence through interactions with gold surface plasmons. *Opt. Express*, page 18 :7440, 2010.

- [115] C. Vion, P. Spinicelli, L. Coolen, C. Schwob, J-M. Frigerio, and J-P. Hermier et A. Maitre :. Controlled modification of single colloidal cdse/zns nanocrystal fluorescence through interactions with a gold surface. *Opt. Express*, page 18 :7440, 2010.
- [116] Y. A. Vlasov, X-Z Bo, and J-C. Sturm et D. J. Norris :. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, page 414 :289, 2001.
- [117] A. V. Zayats and I. I. Smolyaninov et A. A. Maradudin :. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics Reports*, page 408 :131, 2005.