



Étude des propriétés de champ proche et de champ lointain des nano-antennes infrarouges

Claire Li

► To cite this version:

Claire Li. Étude des propriétés de champ proche et de champ lointain des nano-antennes infrarouges. Optique / photonique. PSL Research University, 2019. Français. NNT : . tel-02493813v1

HAL Id: tel-02493813

<https://hal.science/tel-02493813v1>

Submitted on 28 Feb 2020 (v1), last revised 29 Sep 2020 (v2)

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à ESPCI Paris

Dans le cadre d'une cotutelle avec ONERA

**Étude des propriétés de champ proche et de champ
lointain des nano-antennes infrarouges**

Investigation of the near-field and far-field properties of infrared
nanoantennas

Soutenue par

Claire LI

Le 19 décembre 2019

École doctorale n°564

Physique en Île-de-France

Spécialité

Physique

Composition du jury :

M. François MARQUIER

Professeur, École Normale Supérieure Paris-Saclay *Président
du jury*

Mme Béatrice DAGENS

Directrice de Recherche, Centre de Nanosciences
et de Nanotechnologies *Rapporteuse*

M. Michel KAZAN

Associate Professor, Université américaine de
Beyrouth *Rapporteur*

M. Jérémie DREVILLON

Maître de Conférences, Université de Poitiers *Examineur*

M. Riad HAIDAR

Directeur scientifique, ONERA *Directeur
de thèse*

M. Yannick DE WILDE

Directeur de Recherche, Institut Langevin *Directeur
de thèse*

M. Patrick BOUCHON

Ingénieur de Recherche, ONERA *Invité*

Mme Valentina KRACHMALNICOFF

Chargée de Recherche, Institut Langevin *Invitée*

Remerciements

Cette thèse fut une aventure d'un peu plus de trois ans qui furent riches en rebondissements et en rencontres et c'est avec un pincement au coeur que je clos ce chapitre de ma vie avant de prendre un nouveau départ.

Il me faut tout d'abord remercier les membres de mon jury de soutenance de thèse pour avoir accepté d'y prendre part, pour l'intérêt scientifique qu'ils ont porté à mes travaux et pour les discussions enrichissantes qui s'en sont ensuivies. Merci à François Marquier d'avoir accepté de présider le jury, aux rapporteurs, Béatrice Dagens et Michel Kazan, pour la lecture attentive du manuscrit, ainsi qu'à Jérémie Drévilion pour avoir donné sens à ces travaux.

Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans l'encadrement de Yannick De Wilde, Riad Haïdar, Patrick Bouchon et Valentina Krachmalnicoff. J'ai eu la chance d'avoir une équipe de choc aussi bien du côté de l'Institut Langevin que de celui de l'ONERA pour me soutenir et m'aiguiller et c'était un véritable plaisir d'avoir été des vôtres au cours de ces trois années.

Je remercie chaleureusement Yannick pour sa bienveillance, sa bonne humeur et sa patience sans faille. C'est ton cours de microscopie optique donné à l'Institut d'Optique qui m'a donné envie de me lancer dans ce sujet et de poursuivre une thèse. Merci pour la confiance que tu m'as accordée et pour m'avoir permise de m'épanouir au cours de ce projet scientifique. Tu as toujours fait preuve d'une grande disponibilité et tu as su m'encourager dans les moments de doute.

Un grand merci également à Riad pour son enthousiasme et son énergie communicatifs. La thèse n'a pas commencé sous les meilleures auspices puisque je suis partie de stage en laissant un montage expérimental fonctionnel pour le retrouver défectueux quelques mois plus tard en début de thèse. La citation que tu as prononcée à la première réunion d'avancement de thèse, *"Une manipe, ça tombe en marche."*, est d'une grande sagesse qui résume bien tous les aléas et déboires qui sont presque inévitablement amenés à survenir au cours d'une thèse expérimentale.

Merci Patrick pour ta gentillesse et ton expertise scientifique, ton rôle a été déterminant pour l'avancée de cette thèse et je te suis reconnaissante pour ton investissement et toute l'aide que tu m'as apportée.

Enfin, merci Valentina pour avoir fait partie de l'encadrement de cette thèse. Les discussions scientifiques et les conseils avisés que tu m'as prodigués ont permis à ces travaux de progresser.

Une thèse n'est pas le fruit du labeur d'un doctorant seul devant son sujet, mais celui de collaborations multiples et de beaucoup d'entraide et de coups de main. Je remercie donc l'ensemble des personnes qui ont participé de près ou de loin à ces travaux de thèse. Merci Elodie pour m'avoir prise sous ton aile dès mon arrivée à l'Institut Langevin et pour m'avoir transmis les techniques et astuces expérimentales du montage TRSTM et merci Nancy pour m'avoir aidée à prendre en main le logiciel de simulation.

J'ai aussi eu à mon tour l'occasion de former des stagiaires et nouveaux-venus, ce qui fut une expérience aussi enrichissante pour moi que pour eux, du moins je l'espère. Je souhaite bon courage à Jérôme et Cindy pour la suite de leur parcours, vous avez su faire preuve d'une grande efficacité et indépendance.

J'adresse également mes remerciements à Loubnan qui prend la relève et donnera suite aux montages expérimentaux développés durant ma thèse. Ta persévérance à toute épreuve est remarquable et je te souhaite le meilleur pour ta thèse.

Du côté du C2N, je tiens à remercier Nathalie pour la fabrication des échantillons et Christophe pour les images MEB.

Je remercie aussi les membres de l'Institut Pprime, Karl Joulain pour les échanges scientifiques fructueux ainsi que Jérémie et Hélène pour m'avoir accueillie dans leurs locaux et permis de réaliser des mesures d'ellipsométrie.

Il me faut remercier Julien qui a également suivi ma thèse depuis l'ONERA sans être officiellement mon encadrant et Baptiste pour son aide avec l'Hypérion et les discussions sur Doctor Who.

Je tiens également à citer Ignacio pour avoir été mon parrain à l'Institut Langevin, Romain Pierrat pour les conversations dans le RER et l'aide informatique au labo et tous les membres du laboratoire qui m'ont aidée que ce soit administrativement, logistiquement ou scientifiquement, Christelle, Nathalie, Warda, Emmanuel, Catherine, Johnny, Rémi, Claire.

Bien entendu, je me dois de dédier une mention spéciale au bureau R32 pour la formidable ambiance, les délicieux gâteaux (même si les tentatives de dresser un calendrier ont échoué), les papotages sur tout et n'importe quoi. Merci Margaux, Léo, Mathieu, Vincent, Romain, Kassandra, Caroline, Samuel, Simon, Philippe, Thibaud. Je n'aurais pas pu avoir de meilleurs collègues de bureau. Après toutes ces sorties et escape games ensemble, je dois dire que se répartir les tâches pour changer l'eau de l'aquarium de P'tit Fish, Sushi (RIP) et Soleil (?) reste l'activité de team-building par excellence.

Je tiens à remercier tous les doctorants et post-doctorants que j'ai cotoyés au cours de ces années et qui ont participé à l'atmosphère conviviale. Merci pour tous les bons moments passés

ensemble et je vous souhaite bon courage pour la suite, j'espère que nos chemins seront amenés à se recroiser dans l'avenir. Du côté de l'Institut Langevin, je remercie Guillaume, Joris, Camilo, François, Julie, William, Slava, Jean-Baptiste, Paul, Gauthier, Cécile, Jeanne, Louis, Jules, Maxime, Antoine, Kammel, Elise, Hao, Bart, Anwesh, Dorian, Vivien, Aurélien et Clotilde. Puis du côté de l'ONERA, Eslam, Ludivine, Lena, Micke, Alice, Clément M., Clément V., Maxence, Arthur, Hasnaa et Mathilde.

En-dehors du cadre de mes deux laboratoires, je souhaite remercier mes amies qui sont avec moi depuis l'Institut d'Optique, Catherine, Lina et Joséphine. Merci pour les restaurants et soirées ensemble, cela fait du bien parfois de commisérer sur nos thèses respectives.

Je remercie toutes les personnes venues assister à ma soutenance, famille, amis, collègues, encadrants et membres du jury. C'était pour certaines un périple en raison du contexte difficile et des problèmes de transport durant cette période (2h20 pour rallier l'amphithéâtre où se déroulait ma soutenance pour ma part).

Merci Simon d'avoir toujours été là pour moi quand j'en avais besoin, pour ta compréhension, ton dévouement et ton appui inébranlable. Je te dois plus que les mots ne peuvent dire. A mon tour de te soutenir alors que tu abordes toi aussi la fin de thèse. Merci aussi à tes parents pour leur grande bonté.

Merci à mes parents pour leur soutien indéfectible, leur aide constante, leur relecture du manuscrit à la dernière minute, l'organisation du pot et pour d'innombrables autres petites choses. Mon goût pour la science est venu de vous.

Si cette aventure en thèse a été une expérience exceptionnelle, c'est grâce à vous tous. Merci pour tous ces précieux souvenirs.

Table des matières

Introduction générale	1
I Contrôle du rayonnement thermique	5
I.1 Les lois du rayonnement thermique	6
I.1.1 Historique	6
I.1.2 Corps noir	7
I.1.3 Loi de Planck	7
I.1.4 Loi de Wien	9
I.1.5 Loi de Stefan-Boltzmann	9
I.1.6 Loi de Kirchhoff	10
I.1.7 Émission par des structures sub-longueur d'onde	11
I.2 Manipulation du rayonnement thermique	12
I.2.1 Sélectivité spectrale	12
Structures à bande interdite	12
Métamatériaux	13
I.2.2 Directivité	14
I.2.3 Polarisation	15
I.2.4 Modulation dynamique	15
I.2.5 Applications	16
Conversion photovoltaïque	16
Identification chimique	17
I.3 Nano-antennes infrarouges	18
I.3.1 De l'antenne radioélectrique à la nano-antenne optique	18
I.3.2 Nano-antennes comme sources thermiques	20
Nano-bâtonnet	20
De la métasurface à la nano-antenne unique	21
I.4 Conclusion	22
II Etude en champ proche	23
II.1 Optique de champ proche	24
II.1.1 Limite de résolution	24

II.1.2	Ondes évanescentes	26
	Réflexion totale frustrée	26
	Équation de propagation d'onde	26
II.1.3	Plasmons de surface	28
	Relation de dispersion	28
	Modèle de Drude	29
	Excitation d'un plasmon-polariton de surface	30
II.1.4	Microscopie optique de champ proche	31
	Historique	32
	Configurations	34
	Autres techniques de microscopies super-résolues	35
II.2	Montage expérimental	36
II.2.1	Microscope à force atomique	36
	Diapason en quartz	37
	Boucle de rétroaction	38
	Électronique	39
	Translations piézoélectriques	41
	Mécanique	41
	Sonde locale à balayage	42
II.2.2	Voie d'imagerie	43
	Système de chauffage	44
	Système de détection	44
	Mesure spatiale du champ proche	47
	Procédure d'alignement	47
II.2.3	Voie de spectroscopie	48
	Fonctionnement du FTIR	49
	Procédure d'alignement	50
	Réponse instrumentale du montage expérimental	50
II.3	Microscope à effet tunnel à rayonnement thermique	52
II.3.1	Densité locale d'états électromagnétiques	53
	Cas du corps noir	53
	Cas au voisinage d'une interface plane	53
	Détection expérimentale	55
II.3.2	Étude de structures or/carbure de silicium	56
	Imagerie	56
	Spectroscopie	59
II.4	Conclusions et perspectives	61

III Spectroscopie infrarouge par modulation spatiale	63
III.1 Spectroscopie par modulation spatiale dans le visible	64
III.1.1 Principe de la technique	64
III.2 Spectroscopie par modulation spatiale dans l'infrarouge	66
III.2.1 Rayonnement thermique d'un objet sub-longueur d'onde sur substrat chauffé	67
III.2.2 Spectroscopie de nano-antenne unique dans l'infrarouge	69
Système de modulation	69
Procédure d'alignement	70
III.3 Validation du montage	70
III.3.1 Modélisation	70
Signal détecté pour un point source	70
Modulation spatiale du point source	73
Influence de l'amplitude de modulation	74
III.3.2 Comparaison avec une mesure expérimentale	75
Signal détecté pour une source étendue	77
III.4 Conclusions et perspectives	78
IV De la nano-antenne unique au couplage	79
IV.1 Nano-antenne MIM	81
IV.1.1 Résonance et propriétés	81
Excitation du mode fondamental à des résonances distinctes	83
IV.1.2 Influence des paramètres géométriques	84
Dépendance de la longueur et largeur de la nano-antenne	85
Dépendance de l'épaisseur t_d de la couche de silice	86
Dépendance angulaire	88
IV.1.3 Fabrication	89
IV.2 Étude numérique	90
IV.2.1 Modèles de matériaux	90
Cas de l'or	90
Cas de la silice	91
IV.2.2 Section efficace	91
IV.2.3 Densité locale d'états électromagnétiques	92
IV.3 Étude expérimentale	93
IV.3.1 Caractérisation en spectroscopie de champ lointain	93
Localisation de la nano-antenne	93
Mesure du spectre d'émission	95
IV.3.2 Caractérisation en imagerie de champ proche	96
IV.4 Limites expérimentales	97
IV.4.1 Contribution de la diffusion	98

IV.4.2	Sensibilité	98
IV.4.3	Précision de localisation	101
IV.4.4	Bruits	102
IV.5	Couplage inter-antennes	102
IV.5.1	Nano-antennes MIM individuelles	103
IV.5.2	Alignement de nano-antennes MIM	104
IV.5.3	biMIM à gap variable	106
	biMIM symétrique	106
	biMIM asymétrique	108
IV.6	Conclusions et perspectives	110
Conclusions générales et perspectives		113
Bibliographie		116

Introduction générale

Cette thèse, co-financée par l'ONERA et le LabEx WIFI, fait l'objet d'une collaboration entre le département optique et techniques associées (DOTA) de l'ONERA à Palaiseau et l'Institut Langevin à Paris. Elle s'inscrit dans la continuité des travaux menés au sein de ces deux entités, concernant d'une part l'étude de composants nanostructurés permettant le contrôle des propriétés électromagnétiques de la lumière dans l'infrarouge moyen et d'autre part, le développement de techniques expérimentales d'imagerie et de spectroscopie à haute sensibilité basées sur la détection du rayonnement thermique émis par l'échantillon sondé. Fort de l'appui et des compétences des deux équipes encadrant ces travaux, cette thèse a pour enjeux la conception et la mise en œuvre de montages expérimentaux dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen, pour des longueurs d'onde entre 6 et 12 μm , afin de révéler les propriétés optiques de nano-antennes plasmoniques en champ proche et en champ lointain.

Objectifs

Les nano-antennes jouent un rôle primordial dans le domaine de la nanophotonique de par leur capacité à manipuler la lumière à la fois spatialement et spectralement sur des échelles petites devant la longueur d'onde. En les arrangeant en réseaux par périodisation du motif principal constituant la cellule unité, il est possible de réaliser des métasurfaces dont la réponse optique est homogène spatialement et librement accordable en modifiant les paramètres géométriques et les matériaux les constituant. Nous pouvons de cette manière obtenir des propriétés parfois inaccessibles ordinairement et concevoir par exemples des absorbeurs ou émetteurs parfaits se comportant comme un corps noir pour une longueur d'onde déterminée. Des applications prometteuses en découlent comme l'utilisation de nano-antennes en tant qu'émetteurs thermiques pour pallier les limites liées aux sources infrarouges conventionnelles.

La caractérisation de telles structures périodiques est sujette à des phénomènes collectifs potentiellement délétères comme le couplage inter-antenne ou les effets de diffraction qui surviennent lors des mesures d'ensembles, résultant en une réponse optique globale qui diffère de celle inhérente à la cellule unité.

Cette thèse a pour visée de concevoir et de développer des méthodes expérimentales à haute sensibilité et résolution pour permettre de caractériser spatialement et spectralement la réponse

optique intrinsèque d'une nanostructure en excitant ses modes électromagnétiques par son seul rayonnement thermique de sorte à mieux comprendre les processus résonants à l'échelle de la nano-antenne unique.

La détermination des propriétés optiques propres à une nanostructure isolée à l'aide de son rayonnement thermique constitue un réel défi sur le plan expérimental. D'une part, une telle structure génère des signaux extrêmement faibles noyés dans un environnement dominé par le rayonnement thermique de fond. D'autre part, imager la distribution spatiale du champ se heurte au verrou imposé par la diffraction en raison des dimensions sub-longueur d'onde de la structure étudiée. Les instruments en optique classique sont sensibles à la seule partie propagative du champ électromagnétique, restreignant la résolution spatiale à la demi-longueur d'onde d'observation. Une manière pour parvenir à résoudre les détails fins est d'employer des techniques de microscopie optique en champ proche pour accéder aux propriétés locales de l'échantillon. La caractérisation de nanostructures fait ainsi appel à des outils spécifiques qui doivent être adaptés à de telles contraintes.

Organisation

Ces travaux de recherche sont orientés selon deux axes de recherche principaux, le premier est dédié à un montage expérimental de microscopie optique super-résolue dénommé TRSTM (Thermal Radiation Scanning Tunnelling Microscopy) pour microscope à effet tunnel à rayonnement thermique, qui a été développé au sein de l'Institut Langevin. L'équipe avait précédemment fait usage de cet instrument pour mettre en évidence les propriétés de cohérence spatiale et temporelle de l'émission thermique de champ proche avec des matériaux possédant des résonances liées à la présence d'ondes de surface. Durant cette thèse, j'ai effectué le remplacement des éléments essentiels du montage pour en améliorer les performances et l'adapter à l'étude de nano-antennes de taille fortement sub-longueur d'onde et dont le caractère résonant est lié cette fois-ci à la géométrie de la structure et à la nature des matériaux qui la composent. Nous avons choisi d'étudier des nano-antennes métal/isolant/métal (MIM) pour lesquelles l'essentiel du champ électromagnétique est confiné dans des zones non accessibles directement par une sonde locale.

Le second axe de recherche est consacré à l'élaboration et la mise en œuvre d'une technique expérimentale originale qui tire habilement profit d'une modulation spatiale de l'échantillon pour extraire du fond thermique prépondérant la signature spectrale de l'émission thermique d'une nano-antenne en champ lointain. Suite aux résultats obtenus avec des nano-antennes uniques, des travaux prospectifs sur des structures plus complexes ont été menés pour caractériser les effets de couplage émergeant de la proximité entre plusieurs nano-antennes.

Ces études visent à obtenir une meilleure compréhension des processus d'émission thermique et d'interaction de nano-antennes résonantes grâce à une caractérisation aussi bien spa-

tiale que spectrale dans l'infrarouge moyen, ouvrant la voie à la maîtrise de leur comportement à la fois dans le champ proche et le champ lointain pour des applications en nanophotonique.

Le chapitre I consiste en une présentation des propriétés du rayonnement thermique et des principales lois le régissant. Différentes réalisations expérimentales de manipulation de l'émission thermique sont passées en revue ainsi que leurs champs d'application. Nous procéderons ensuite à décrire comment se sont développées les nano-antennes et leur rôle en tant qu'émetteurs thermiques dans l'infrarouge.

Le chapitre II commence par introduire les notions d'optique de champ proche et à expliciter la nature des ondes évanescentes, notamment celle des plasmons-polaritons de surface à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces ondes particulières interviennent pour sonder des propriétés auxquelles les microscopes optiques classiques n'ont pas accès en champ lointain. Puis nous décrirons le montage expérimental TRSTM utilisé et développé au cours de cette thèse qui est un type très particulier de microscopie optique super-résolue mettant en jeu la détection du rayonnement thermique en champ proche, ce qui permet de sonder la densité locale d'états électromagnétiques (EM-LDOS). Les différentes parties optique, mécanique et électrique le constituant seront détaillées et nous montrons la validation expérimentale de l'instrument nouvellement mis en place après son remontage et son amélioration avec des cartographies de structures composées d'or et de carbure de silicium en topographie et en émission thermique de champ proche.

Le chapitre III présente le principe de la spectroscopie par modulation spatiale couplée au rayonnement thermique qui permet de discriminer la signature spectrale de l'échantillon du fond environnant qui la domine. Cette technique a été mise en place à partir des éléments du TRSTM afin de pouvoir passer d'une configuration à l'autre rapidement et d'accroître la flexibilité du montage expérimental. Nous discutons de la nature du signal détecté et de la validation de l'instrument en décrivant un modèle simplifié du système optique.

Le chapitre IV traite de l'étude approfondie des propriétés optiques intrinsèques des nano-antennes MIM par le biais des techniques expérimentales présentées précédemment, les résultats expérimentaux étant appuyés par des simulations numériques de différences finies dans le domaine temporel (FDTD). Nous discutons ensuite des limites expérimentales liées à ces mesures et enfin, nous clôturons avec la présentation de résultats préliminaires obtenus sur des nanostructures plus complexes pour mettre en évidence les effets de couplage.

Chapitre I

Contrôle du rayonnement thermique

Sommaire

I.1	Les lois du rayonnement thermique	6
I.1.1	Historique	6
I.1.2	Corps noir	7
I.1.3	Loi de Planck	7
I.1.4	Loi de Wien	9
I.1.5	Loi de Stefan-Boltzmann	9
I.1.6	Loi de Kirchhoff	10
I.1.7	Émission par des structures sub-longueur d'onde	11
I.2	Manipulation du rayonnement thermique	12
I.2.1	Sélectivité spectrale	12
I.2.2	Directivité	14
I.2.3	Polarisation	15
I.2.4	Modulation dynamique	15
I.2.5	Applications	16
I.3	Nano-antennes infrarouges	18
I.3.1	De l'antenne radioélectrique à la nano-antenne optique	18
I.3.2	Nano-antennes comme sources thermiques	20
I.4	Conclusion	22

Le rayonnement thermique est un processus fondamental et omniprésent. Pour toute température au-dessus du zéro absolu, les particules chargées constituant la matière (électrons, atomes) sont dotées d'une énergie cinétique et leur agitation produit des courants fluctuants à l'origine du rayonnement thermique.

Ce rayonnement électromagnétique se propage sans nécessiter la présence d'un milieu matériel et peut subsister dans le vide contrairement aux autres phénomènes de transferts thermiques tels que la conduction et la convection.

En outre, le rayonnement thermique couvre la partie du spectre électromagnétique correspondant à l'ultraviolet (UV), le visible (entre environ 380 et 750 nm) mais surtout l'infrarouge (IR).

En raison de son mode de propagation et de sa large couverture spectrale, le processus du rayonnement thermique est souvent considéré comme étant purement incohérent dans l'espace et le temps, ce qui se traduit par une émission d'un objet vers le champ lointain à la fois omnidirectionnelle et large bande spectralement.

Il a toutefois été prouvé grâce aux progrès accomplis durant ces deux dernières décennies qu'il était possible de manipuler le rayonnement thermique à l'aide de matériaux structurés sur des échelles inférieures à la longueur d'onde et ainsi de modifier les propriétés spectrales, la directionnalité, la polarisation ou bien encore la réponse temporelle.

I.1 Les lois du rayonnement thermique

I.1.1 Historique

Les premières observations établissant un lien entre le rayonnement thermique et les composantes spectrales ont été menées par William Herschel en 1800 [1]. Remarquant que les différents filtres colorés qu'il utilisait pour observer la lumière du Soleil ne semblaient pas laisser passer la même quantité de chaleur, Herschel mis en place un dispositif pour étudier ce phénomène. Faisant passer la lumière du Soleil par un prisme pour séparer les composantes spectrales par diffraction, il disposa des thermomètres de manière à ce que chacun soit éclairé par une couleur donnée. Il observa ainsi que la température mesurée augmentait avec la longueur d'onde. En outre et de façon surprenante, la température la plus élevée atteinte n'était pas affichée sur le thermomètre illuminé par la couleur rouge mais sur le thermomètre placé à côté de ce dernier et qui servait de contrôle, celui-ci n'étant pas éclairé par le spectre visible. Cette élévation de la température provenait du fait que le thermomètre était en réalité éclairé par une partie du spectre électromagnétique comprenant de plus grandes longueurs d'onde que le visible et donna lieu à la découverte de l'infrarouge.

D'autres travaux pionniers qui ont posé les bases des connaissances sur le rayonnement thermique ont suivi dont notamment ceux de Gustav Kirchhoff vers 1860 sur la relation entre l'absorption et l'émission d'un corps chauffé [2] et la description d'un objet idéal appelé corps noir, ainsi que ceux de Max Planck en 1900 concernant la répartition énergétique du rayonnement thermique de ce corps noir [3].

I.1.2 Corps noir

Le corps noir se comporte à la fois comme un absorbant et un émetteur parfait omnidirectionnel et sert de référence pour l'étude des propriétés d'absorption et d'émission des objets réels. Sa définition est la suivante : il s'agit d'un objet fictif qui absorbe parfaitement toute l'énergie électromagnétique qu'il reçoit sans en transmettre ni réfléchir et ce quelles que soient la direction d'incidence, la longueur d'onde et la polarisation.

Un corps noir peut être modélisé par une large enceinte opaque contenant un gaz de photons en équilibre thermique à une température T et percée d'un trou. Le diamètre du trou doit être suffisamment petit pour considérer que toute lumière entrant dans l'enceinte soit absorbée ou réfléchie par les parois internes sans pouvoir ressortir. Le trou constitue ainsi un corps noir dont le rayonnement dépend de la température T .

Pour caractériser le rayonnement thermique d'un objet étendu, une grandeur physique dénommée la luminance énergétique spectrale $L_l(\omega, \theta, \phi, T)$ est utilisée. Elle correspond à la puissance optique émise par unité de surface, par unité d'angle solide dans la direction définie par les angles θ et ϕ , par unité de pulsation ω , dans l'état de polarisation l . Elle s'exprime en $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{Hz}^{-1}$.

La luminance énergétique d'un corps noir possède plusieurs propriétés :

- Elle est indépendante de la forme du corps noir ou des matériaux le composant.
- Elle est isotrope, ce qui signifie qu'un corps noir est une source idéale de type Lambertienne.
- Elle ne dépend que de la température T pour une pulsation ω fixée.

En prenant en compte ces considérations, la notation de la luminance énergétique pour un corps noir peut être simplifiée et s'écrire $L^\circ(\omega, T)$, l'exposant $\circ$ servant à dénoter qu'il s'agit du cas idéal d'un corps noir.

I.1.3 Loi de Planck

La distribution de la luminance énergétique spectrale en $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{Hz}^{-1}$ du rayonnement thermique du corps noir à l'équilibre thermique en fonction de sa température est définie par la loi de Planck :

$$L^\circ(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3c^2} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (\text{I.1})$$

avec $\hbar = h/2\pi$ où $h \simeq 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ la constante de Planck, ω la pulsation du rayonnement émis par la source, c la vitesse de la lumière dans le vide, $k_B \simeq 1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

la constante de Boltzmann.

La luminance énergétique d'un corps noir peut aussi être exprimée en fonction de la longueur d'onde $\lambda = 2\pi c/\omega$, ses unités sont alors en $\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}$.

$$L^\circ(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda k_B T) - 1} \quad (\text{I.2})$$

La luminance énergétique pour différentes températures T est tracée en I.1 en appliquant la loi de Planck. Ces températures correspondent à différents objets dont le rayonnement va suivre la loi du corps noir, modulé par leur émissivité spectrale, c'est-à-dire leur propension à émettre de la lumière aux différentes longueurs d'onde : le corps humain à 310 K, une flamme à 1200 K, une lampe à incandescence halogène à 3200 K et enfin le Soleil à 5900 K. Le spectre du corps noir à une température donnée représente le maximum de luminance atteignable pour n'importe quel objet étendu de même température.

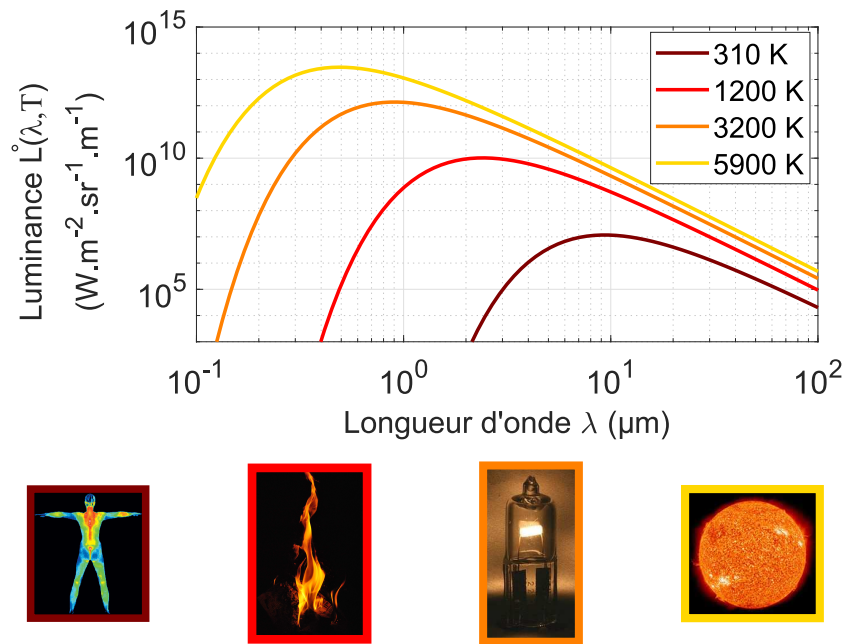


FIGURE I.1 – Luminance énergétique d'un corps noir $L^\circ(\lambda, T)$ donnée par la loi de Planck pour différentes températures T correspondant au corps humain, à une flamme, à une lampe halogène et au Soleil.

On observe qu'il n'y a pas d'intersection entre deux courbes correspondant à des températures différentes. Ainsi, pour toute longueur d'onde λ , la luminance augmente de façon strictement croissante avec la température.

I.1.4 Loi de Wien

On remarque sur la figure I.1 que pour une température de 310 K qui correspond au corps humain, le maximum du rayonnement émis se trouve dans l'infrarouge autour de 9.35 μm et que pour le Soleil, ce maximum se trouve dans la gamme spectrale du visible, vers 491 nm. Ainsi, la longueur d'onde correspondant à ce maximum est inversement proportionnelle avec la température. Pour un objet dont le rayonnement thermique suit la loi de Planck, une élévation de la température entraîne un décalage de la distribution spectrale vers les plus courtes longueurs d'onde.

La loi du déplacement de Wien donne la longueur d'onde λ_{max} pour laquelle la luminance énergétique d'un corps noir $L^\circ(\lambda)$ est maximale pour une température T donnée :

$$\lambda_{\text{max}}(T) = \frac{2898}{T} \quad (\text{I.3})$$

avec λ_{max} en μm et T en K.

I.1.5 Loi de Stefan-Boltzmann

Le corps noir étant une source Lambertienne, sa luminance énergétique est uniforme angulairement. La loi de Lambert obtenue en intégrant la luminance énergétique donnée par la loi de Planck sur un demi-espace permet d'établir un lien de proportionnalité entre la luminance énergétique du corps noir $L^\circ(\lambda, T)$ et l'émittance spectrale $M^\circ(\lambda, T)$ qui correspond à la puissance totale rayonnée par unité de surface et par unité de longueur d'onde et qui est exprimée en W.m^{-3} :

$$M^\circ(\lambda, T) = \pi L^\circ(\lambda, T) \quad (\text{I.4})$$

En intégrant spectralement $M^\circ(\lambda, T)$, nous obtenons l'émittance totale d'un corps noir $M^\circ(T)$ exprimée en W.m^{-2} . Nous obtenons ainsi la loi de Stefan-Boltzmann qui permet de décrire la puissance rayonnée par un corps noir uniquement en fonction de sa température T (Fig. I.2) :

$$M^\circ(T) = \sigma_B T^4 \quad (\text{I.5})$$

avec $\sigma_B = 2\pi^5 k_B^4 / 15h^3 c^2 = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ la constance de Stefan-Boltzmann.

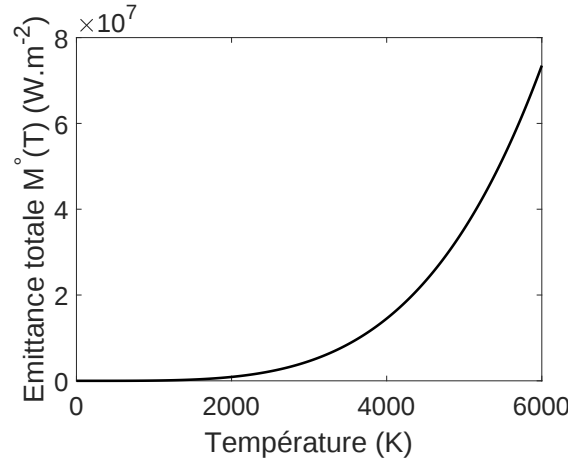


FIGURE I.2 – Loi de Stefan-Boltzmann illustrant l'évolution de l'émittance totale d'un corps noir $M^\circ(T)$ en fonction de sa température T .

I.1.6 Loi de Kirchhoff

Le spectre d'émission thermique d'un objet réel diffère de celui d'un corps noir. Ce dernier sert de référence et nous permet d'introduire la grandeur physique de l'émissivité $E_l(\lambda, \theta, \phi, T)$ pour la caractérisation d'un rayonnement émis en champ lointain pour une température donnée :

$$E_l(\lambda, \theta, \phi, T) = \frac{L_l(\lambda, \theta, \phi, T)}{L^\circ(\lambda, T)} \quad (\text{I.6})$$

Pour un corps noir, l'émissivité est unitaire quelles que soient la longueur d'onde, la direction et la polarisation, de même pour son absorptivité $A_l(\lambda, \theta, \phi, T)$.

La luminance énergétique d'un objet étendu arbitraire ne pouvant excéder celle d'un corps noir, l'émissivité ainsi que l'absorptivité sont comprises entre 0 et 1. La loi de Kirchhoff décrit la relation d'équivalence entre les deux grandeurs :

$$E_l(\lambda, \theta, \phi, T) = A_l(\lambda, \theta, \phi, T) \quad (\text{I.7})$$

Cette loi découle du second principe de thermodynamique qui impose l'absence de transfert net de chaleur entre deux corps à la même température. Ainsi pour n'importe quel corps à l'équilibre thermique, son émissivité E_l est égale à son absorptivité A_l pour chaque longueur d'onde, direction et état de polarisation. La loi de Kirchhoff peut aussi être généralisée à des objets non isothermes [4].

Par conservation de l'énergie, nous pouvons établir une relation entre l'émissivité E_l , l'absorptivité A_l , la réflectivité R_l et la transmission T_l pour une longueur d'onde λ donnée :

$$E_l(\lambda, \theta, \phi, T) = A_l(\lambda, \theta, \phi, T) = 1 - R_l(\lambda, \theta, \phi, T) - T_l(\lambda, \theta, \phi, T) \quad (\text{I.8})$$

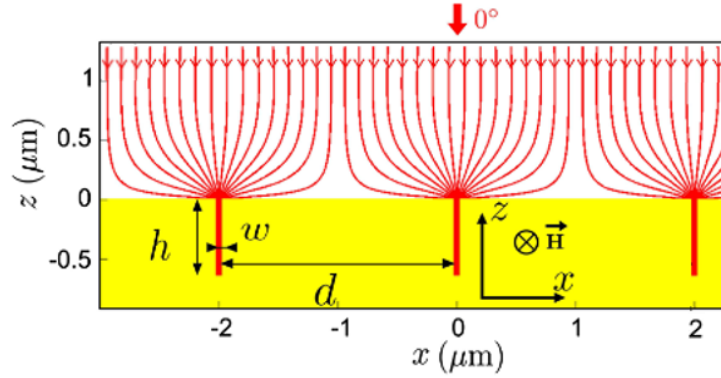


FIGURE I.3 – Lignes de flux du vecteur de Poynting illustrant l'effet entonnoir pour des sillons métalliques de hauteur $h = 640$ nm, de largeur $w = 56$ nm et de période $d = 2$ μm. L'onde plane incidente arrive avec une incidence normale à la longueur d'onde de résonance de la structure $\lambda = 4$ μm (Pardo et al., 2011 [5]).

I.1.7 Émission par des structures sub-longueur d'onde

Les équations présentées jusque-là décrivent l'émission thermique dans l'espace libre d'un objet arbitraire mais nous avons supposé que ses dimensions sont grandes par rapport à $\lambda_{\max}$, la longueur d'onde maximale de travail. La vigilance s'impose quand l'objet en question est de dimensions transverses comparables ou inférieures à $\lambda_{\max}$.

Si nous considérons un objet de taille finie et de forme quelconque éclairé par un champ électromagnétique incident, une partie est absorbée par l'objet et une autre est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Les surfaces interagissant avec l'onde incidente pour ces deux processus correspondent à la section efficace d'absorption $\sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}$ et à la section efficace de diffusion $\sigma_{\text{diff}}^{\text{eff}}$ respectivement. La section efficace d'extinction prend en compte la somme des deux : $\sigma_{\text{ext}}^{\text{eff}} = \sigma_{\text{diff}}^{\text{eff}} + \sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}$.

Pour les objets de taille sub-longueur d'onde, l'absorption dépend de la section efficace d'absorption $\sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}$ qui peut différer significativement de la section géométrique de l'objet. Réciproquement, il en est de même pour l'émission d'un objet sub-longueur d'onde et on peut écrire avec la loi de Kirchhoff que la section efficace d'émission est $\sigma_{\text{ém}}^{\text{eff}} = \sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}$.

Ceci produit un effet 'entonnoir' observable par la déviation des lignes de champ de la lumière incidente. Un tel exemple est montré en figure I.3 où sont représentées les lignes de flux du vecteur de Poynting pour une onde arrivant avec une incidence normale sur un réseau de sillons gravés dans de l'or.

De la précaution est requise pour l'application de la loi de Planck (Eq. I.2) et la définition de l'émissivité (Eq. I.6) pour ces structures sub-longueur d'onde car considérer la section géométrique peut donner lieu à un comportement en champ lointain qui semble 'super-Planckien',

c'est-à-dire que l'émissivité d'un objet peut être amenée à excéder celle d'un corps noir. En revanche, prendre la section efficace d'émission qui est égale à la section efficace d'absorption permet de revenir à une émissivité qui ne peut pas dépasser 1. Même si plusieurs émetteurs de dimensions sub-longueur d'onde étaient placés à proximité sur une grande étendue, il ne serait pas possible de concevoir un émetteur super-Planckien.

En disposant sur une surface un agencement adéquat de nanostructures de dimensions inférieures à la longueur d'onde d'émission, il est possible d'exploiter cet effet entonnoir pour absorber complètement la lumière incidente. Ceci est équivalent à concevoir une surface artificielle dont le rayonnement à une longueur d'onde donnée atteint celle d'un corps noir.

I.2 Manipulation du rayonnement thermique

Nous avons vu que le rayonnement thermique d'un corps noir est incohérent temporellement et spatialement puisqu'il est large bande et omnidirectionnel. Or il est désirable pour un certain nombre d'applications d'être en mesure de choisir la longueur d'onde d'émission ainsi que sa direction.

Nous présentons quelques réalisations représentatives de l'utilisation de nanostructures pour manipuler le rayonnement thermique. Une partie des exemples provient de l'article de revue donné à la référence [6].

I.2.1 Sélectivité spectrale

Une façon directe de réaliser un émetteur thermique sélectif spectralement, est d'utiliser un matériau possédant des résonances optiques bien définies qui conduisent à des pics d'absorption et d'émission. Nous pouvons citer comme exemples les oxydes de terre rare comme l'oxyde d'erbium et l'oxyde d'ytterbium pour le visible et le proche infrarouge [7] ou bien encore certains matériaux polaires comme le carbure de silicium (SiC) dans le moyen infrarouge [8, 9].

Structures à bande interdite

Pour parvenir à accorder le rayonnement thermique, des combinaisons de résonances optiques provenant du matériau et de la structure peuvent être exploitées afin d'exalter ou de rejeter l'émission sur des gammes spectrales choisies.

Une façon de faire, par exemple, est de structurer un ensemble multi-couche composé de matériaux d'indices de réfraction différents de sorte à produire des interférences optiques entre

les couches minces [10, 11]. C'est ce même principe qui est employé pour réaliser un miroir de Bragg, qui peut être assimilé à ce qui est appelé un cristal photonique unidimensionnel.

Rappelons que ces cristaux photoniques sont des structures périodiques pouvant se décliner à une, deux ou trois dimensions et comportant des bandes interdites pour lesquelles la lumière ne peut pas se propager (Fig. I.4) [12].

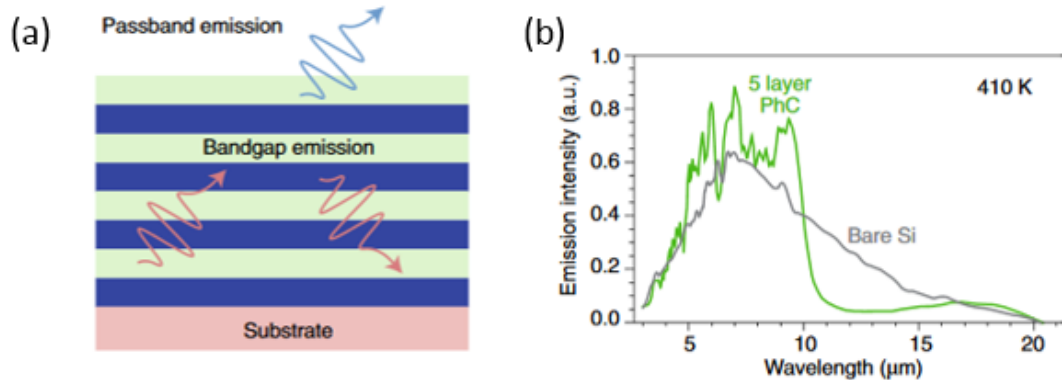


FIGURE I.4 – (a) Schéma d'un cristal photonique unidimensionnel. Le rayonnement thermique du substrat est soit transmis s'il appartient à la bande de propagation du cristal photonique, soit réfléchi s'il est dans la bande interdite. (b) Spectre du rayonnement thermique émis par une couche recouverte par un cristal photonique tridimensionnel (Lin et al., 2010 [12]).

Métamatériaux

Un métamatériau est un matériau artificiel tridimensionnel dont la structuration sub-longueur d'onde peut être contrôlée de sorte à ce que sa réponse électromagnétique possède des propriétés difficiles à obtenir avec des matériaux naturels. Une métasurface est l'équivalent bidimensionnel. Depuis les travaux pionniers de Victor Veselago en 1968 qui portaient sur l'étude théorique de matériaux dont la permittivité et la perméabilité sont négatives [13], les premières démonstrations expérimentales ont suivies dans le domaine des micro-ondes, menées par les équipes de John Pendry dans les années 1990 [14-16] et David R. Smith dans les années 2000 [17-19].

Des applications prometteuses ont émergé par la suite telles que la cape d'invisibilité [20] et les lentilles parfaites [21]. Un autre axe de recherche est d'utiliser les métamatériaux comme des absorbeurs parfaits, ce qui est équivalent à réaliser des émetteurs parfaits d'après la loi de Kirchhoff.

Les premières réalisations expérimentales de métamatériaux parfaitement absorbants dans l'infrarouge moyen sont venues du groupe de Willie J. Padilla qui a utilisé des nano-antennes en forme de croix métalliques pour réaliser des émetteurs thermiques sélectifs [22, 23]. La structure atteint une absorptivité, et donc une émissivité, quasi-unitaires à sa résonance, mais il a aussi

été montré qu'en combinant dans un même motif élémentaire des nano-antennes résonnant à des longueurs d'onde différentes, il était possible d'accorder les pics de résonance de la structure pour couvrir la bande spectrale désirée, comme le montre la figure I.5.

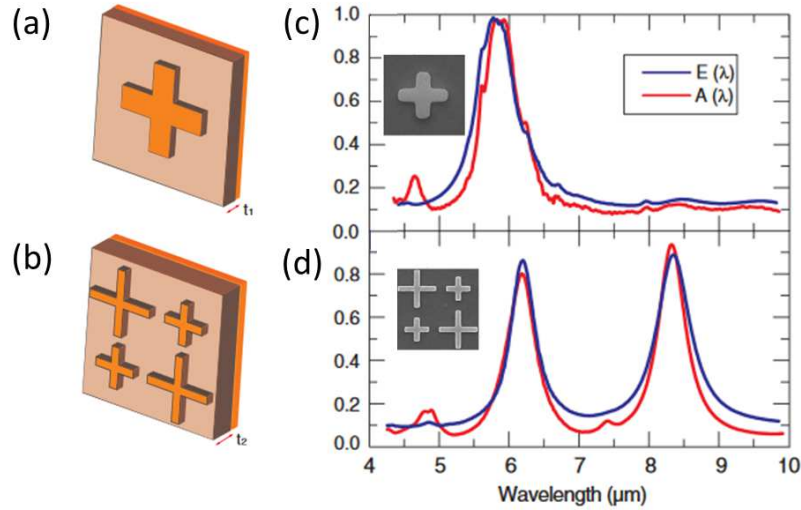


FIGURE I.5 – (a-b) Cellule unitaire d'un métamatériau dont le motif est composé d'une ou de deux nano-antennes en forme de croix de tailles différentes. (c-d) Spectres d'absorptivité et d'émissivité des métamatériaux avec image au microscope à balayage électronique en encart (Liu et al., 2011 [23]).

I.2.2 Directivité

La cohérence spatiale offre un autre degré de liberté important pour la manipulation de l'émission thermique. La propriété de directivité peut s'obtenir en diffractant des ondes de surface par un réseau, produisant ainsi des lobes d'émission étroits dont l'angle dépend de la longueur d'onde. Des démonstrations expérimentales ont été réalisées avec des réseaux gravés dans du SiC (Fig. I.6) [24], du tungstène [25] ou bien encore de la silice [26].

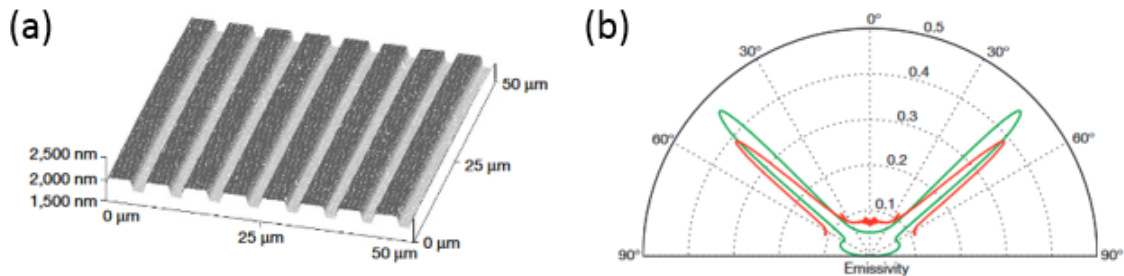


FIGURE I.6 – (a) Image au microscope à force atomique d'un réseau de SiC. (b) Diagramme de rayonnement du réseau à $\lambda = 11.36 \mu\text{m}$ avec le calcul théorique (vert) et les données expérimentales (rouge) (Greffet et al., 2002 [24]).

I.2.3 Polarisation

Le contrôle de la polarisation linéaire peut être réalisé de façon simple avec des structures anisotropes telles que des réseaux plasmoniques pour lesquels l'émissivité est élevée pour une direction de polarisation et quasiment nulle dans la direction orthogonale [27, 28].

Une polarisation circulaire peut également être obtenue à l'aide de structures planaires chirales [29].

I.2.4 Modulation dynamique

Nous avons présenté précédemment des structures pouvant manipuler la sélectivité spectrale, la directivité et la polarisation du rayonnement thermique. Depuis ces réalisations, un nouvel axe de recherche visant à pouvoir contrôler ces propriétés de manière dynamique est apparu.

La manière la plus immédiate de moduler l'émission thermique d'un objet est de jouer avec sa température. Cependant, le temps de thermalisation dépend de la capacité thermique qui est grande pour un objet macroscopique, ce qui rend difficile d'atteindre une vitesse de modulation supérieure à quelques centaines de Hz. Diminuer le volume de l'objet qui rayonne permet de pallier cette limitation mais réduit la puissance totale émise qui est proportionnelle à la surface de l'émetteur. Un compromis peut être trouvé avec des émetteurs sub-longueur d'onde qui allient dimensions réduites et importante surface d'interaction entre la lumière et la matière.

Les nano-antennes constituent des structures prometteuses pour créer des nano-émetteurs modulables à haute vitesse [30]. Des sources sélectives capables d'opérer à des vitesses de l'ordre du GHz ont aussi été réalisées avec des nanotubes de carbone [31].

Un autre paramètre permettant la modulation dynamique d'un émetteur est son émissivité qui peut être modifiée à l'application d'un voltage, d'un changement de température ou bien d'une tension mécanique.

Des travaux récents ont montré que les matériaux à changement de phase comme le germanium-antimoine-tellurium (GST) permettaient d'effectuer des changements réversibles des propriétés optiques. Au-delà de sa température de cristallisation, le GST passe d'une phase amorphe à une phase cristalline, ce qui affecte significativement son indice de réfraction. En incorporant une couche de GST à un réseau de nano-antennes, il a été montré qu'il était possible de modifier la position et l'amplitude de la résonance de la structure comme le montre la figure I.7 [32].

Un autre matériau employé dont les constantes optiques peuvent être modifiées de façon réversible est le dioxyde de vanadium (VO_2) qui passe d'une phase isolante à une phase métallique au-delà d'une température d'environ 68°C [33, 34]. Il a notamment été utilisé pour réaliser

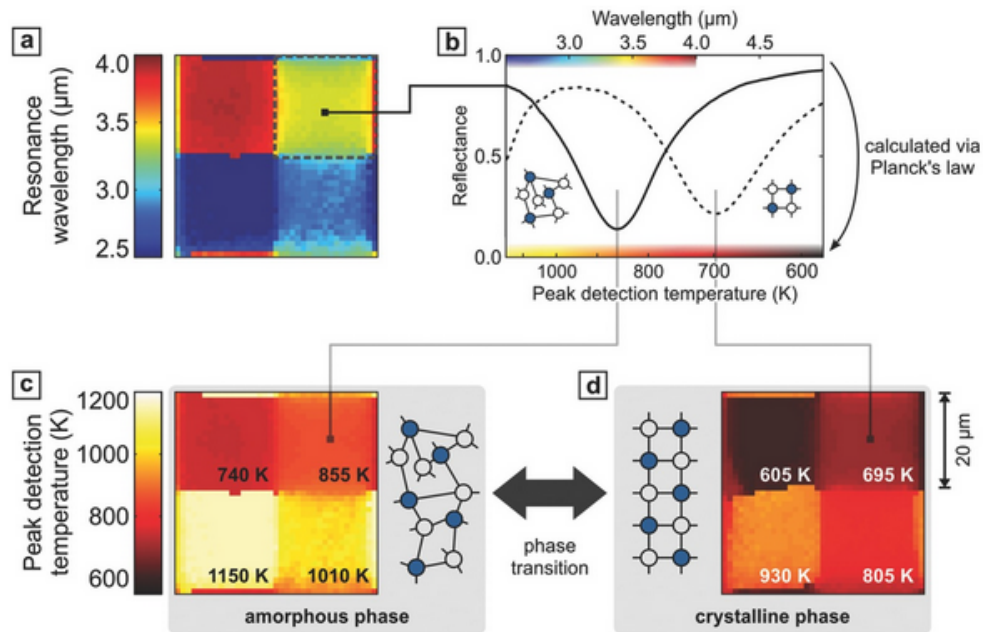


FIGURE I.7 – (a) Ensemble de quatre pixels parfaitement absorbants dans des bandes d'absorption distinctes dans l'infrarouge moyen pour réaliser de l'imagerie thermique multispectrale. (b) Spectre du pixel supérieur droit pour les phases amorphe et cristalline du GST. (c-d) Le décalage spectral de la résonance à la transition de phase induit un décalage de la plage d'opération des pixels en température selon la loi de Wien (Tittl et al., 2015 [32]).

des structures originales dont le différentiel d'émission thermique est négatif, c'est-à-dire dont le rayonnement émis diminue pour une augmentation de la température [35].

I.2.5 Applications

Il est désirable pour de nombreuses applications en nanophotonique d'avoir la possibilité de contrôler finement l'émission. Comme nous l'avons déjà évoqué [23], il a été montré qu'il est possible de réaliser des émetteurs thermiques fin spectralement à l'aide de nanostructures optiques afin de pallier les limitations des sources incohérentes [36]. L'émission thermique dans l'infrarouge porte un enjeu important pour de nombreuses applications comme la conversion thermophotovoltaïque des panneaux solaires ou encore la détection de gaz ou liquides par identification de leur signature spectrale causée par les vibrations moléculaires dans l'infrarouge. Ce genre d'applications utilise souvent des corps noirs en guise de sources alors que seule une région limitée du spectre est exploitée.

Conversion photovoltaïque

Une application d'intérêt majeur est le photovoltaïque qui consiste à convertir le rayonnement thermique en électricité, notamment la collection de l'énergie solaire où la technologie conventionnelle est limitée au niveau de l'efficacité énergétique.

Dans une cellule photovoltaïque constituée de semi-conducteurs, seuls les photons d'énergie supérieure à celle du gap sont absorbés et le reste est perdu. S'ajoutent à cela d'autres mécanismes de pertes comme la dissipation en chaleur de l'excès d'énergie du photon par rapport au gap ainsi que la recombinaison radiative. La limite de Shockley-Queisser, qui donne l'efficacité théorique maximale d'une cellule directement exposée au rayonnement solaire, place le maximum d'efficacité de conversion d'une cellule solaire à une seule jonction P-N à 33.7% [37].

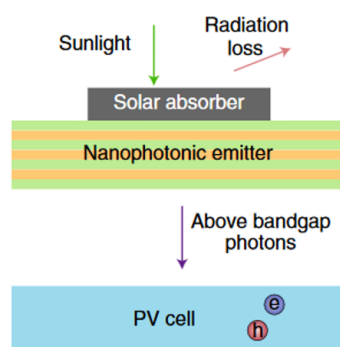


FIGURE I.8 – Schéma d'un système thermophotovoltaïque solaire faisant intervenir un émetteur thermique sélectif (Baranov et al., 2019 [6]).

Cette limite peut être surmontée en insérant une couche absorbante sur une gamme spectrale large bande et un émetteur thermique sélectif (un cristal photonique 1D par exemple [38]) comme l'indique le schéma en figure I.8. L'énergie solaire est absorbée par la couche intermédiaire qui va s'échauffer et rediriger l'énergie vers un émetteur sélectif dont la longueur d'onde est choisie pour correspondre au gap du semi-conducteur, permettant ainsi de rendre le système thermophotovoltaïque plus efficace.

Identification chimique

La spectroscopie infrarouge est une technique répandue pour identifier la composition d'un échantillon puisque c'est dans cette gamme spectrale que se situent les vibrations moléculaires de nombreuses espèces chimiques, ce qui donne lieu à des raies d'absorption caractéristiques. Des exemples de molécules détectables dans la gamme de l'infrarouge sont donnés en figure I.9.

La détection de gaz comme le CO_2 est particulièrement intéressante pour les domaines liés à l'environnement ou bien encore au médical. Les capteurs généralement utilisés reposent sur une méthode optique appelée technique infrarouge non dispersive (NDIR : *Nondispersive infrared*) qui consiste à utiliser une source infrarouge large bande pour illuminer simultanément la chambre de l'échantillon contenant le gaz à identifier et une autre chambre remplie d'un gaz de référence, en général de l'azote. Le détecteur en sortie mesure l'atténuation aux longueurs

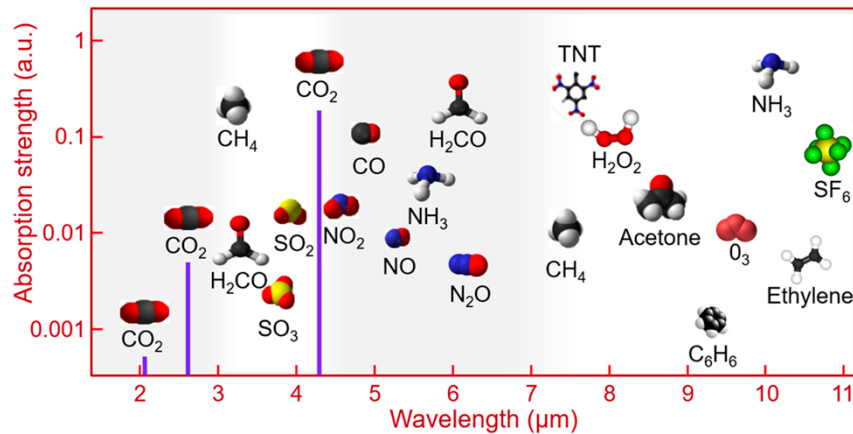


FIGURE I.9 – Représentation de la position spectrale des pics d'absorption dans l'infrarouge de différentes molécules (Mirphab).

d'onde d'absorption des molécules étudiées pour déterminer la concentration du gaz. Il est doté d'un filtre optique qui élimine la lumière en-dehors de la bande spectrale d'intérêt.

Il a été montré expérimentalement que remplacer le corps noir servant de source par un émetteur thermique à bande plus étroite basé sur une métasurface permettait d'augmenter la spécificité du capteur et de réduire efficacement la consommation électrique du capteur en éliminant le rayonnement inutile [39].

I.3 Nano-antennes infrarouges

Comme nous l'avons vu, diverses manières existent pour manipuler le rayonnement thermique. Les nano-antennes constituent une voie particulièrement prometteuse car la fabrication en plus d'être bien maîtrisée requiert en général un faible nombre d'étapes. Elles présentent aussi l'avantage de posséder une grande versatilité avec la possibilité de changer les paramètres structuraux comme les dimensions et les matériaux.

I.3.1 De l'antenne radioélectrique à la nano-antenne optique

Une antenne est par définition un dispositif permettant de rayonner ou de capter sélectivement des ondes électromagnétiques. Une antenne convertit un rayonnement se propageant dans l'espace libre en une énergie localisée ou inversement selon si elle est utilisée en tant que récepteur ou émetteur [40]. Le concept d'antenne a été établi à la fin du XIX^{ème} siècle avec les expériences pionnières de Heinrich Hertz qui utilisa des antennes doublets demi-onde pour prouver l'existence des ondes électromagnétiques prévues par la théorie de James Clerk

Maxwell. Les antennes ont par la suite connu un développement rapide et sont à présent omniprésentes dans les domaines technologiques liés aux télécommunications.

Toutefois, les antennes conçues pour manipuler la lumière n'ont pas encore fait leur entrée dans le marché des applications technologiques bien qu'elles soient largement étudiées en laboratoire pour la nanophotonique. La principale raison pour ce retard provient des difficultés de fabrication. En effet, les dimensions caractéristiques d'une antenne sont de l'ordre de la longueur d'onde de travail. En radiofréquence, la longueur d'une antenne classique de type Yagi-Uda, que l'on utilise pour sa directivité, est de l'ordre du mètre.

Pour descendre aux fréquences optiques qui correspondent à des longueurs d'onde sub-microniques, il faut atteindre une précision de fabrication de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cela n'a été rendu possible que par les progrès récents effectués en nanofabrication, particulièrement à l'aide de techniques de lithographie électronique et des sondes ioniques focalisées (aussi connues sous le sigle FIB pour *Focused ion beam*).

Les réalisations d'antennes optiques, dites nano-antennes pour leur taille, se sont largement inspirées de leurs homologues dans les gammes des radiofréquences et des micro-ondes. Comme le montre la figure I.10, des configurations typiques d'antennes radioélectriques comme l'antenne Yagi-Uda (aussi appelée communément antenne râteau) ont été reproduites avec succès à l'échelle nanométrique.

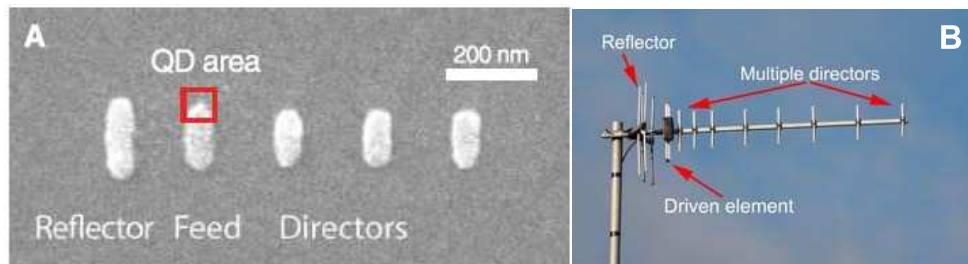


FIGURE I.10 – Antenne Yagi-Uda (A) de taille nanométrique (Curto et al., 2010 [41]). (B) Antenne Yagi-Uda classique en radiofréquence (EverythingRF).

Les éléments principaux composant l'antenne Yagi-Uda optique sont les mêmes qu'en radiofréquence : un dipôle demi-onde constitue l'élément radiateur et est encadré de part et d'autre par des éléments non alimentés dits "parasites", un réflecteur et plusieurs directeurs alignés parallèlement les uns aux autres. Ces éléments parasites absorbent et redirigent les ondes électromagnétiques émises par l'élément radiateur par circulation de courant électrique de sorte à ce que le diagramme de rayonnement du dipôle se trouve modifié. Par superposition et interférence des ondes produites par ces éléments multiples, l'émission peut être rendue directive.

I.3.2 Nano-antennes comme sources thermiques

Nous avons vu qu'il était essentiel pour les technologies émergentes en nanophotonique de faire appel à des sources capables de manipuler le rayonnement thermique de façon accordable et donc qui se distinguent des sources large bande traditionnelles basées sur les corps noirs ou les lampes à incandescence.

Pour répondre aux contraintes de coût et de difficulté de fabrication, les nanostructures se positionnent avantageusement par rapport à d'autres sources cohérentes existantes comme les lasers à cascade quantique.

Nano-bâtonnet

Une façon de concevoir une antenne se comportant comme un émetteur thermique est de considérer un unique élément résonant de dimension sub-longueur d'onde dans une direction.

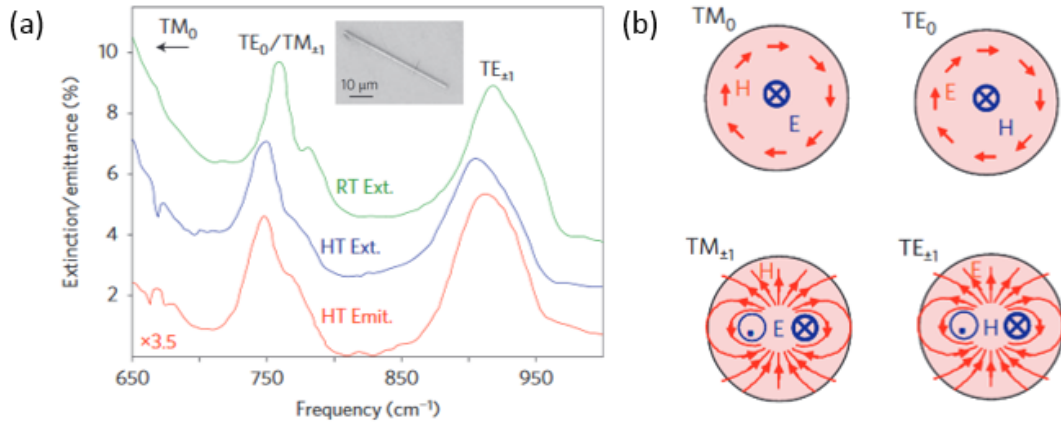


FIGURE I.11 – (a) Comparaison des spectres d'extinction (en vert à température ambiante, en bleu à 728 K) et d'émission (en rouge à 718 K) de l'antenne. Image au microscope électronique à balayage de l'antenne optique en SiC en encart. (b) Schéma des différents modes résonants de l'antenne (Schuller et al., 2009 [42]).

L'une des premières réalisations d'antennes optiques résonantes thermiquement a été menée par le groupe de Mark L. Brongersma qui a utilisé une antenne cylindrique en SiC [42]. Ce nano-bâtonnet est le siège de résonances de Mie qui dépendent du diamètre de l'antenne et qui peuvent être accordées de sorte à atteindre une émissivité quasi-unitaire par rapport à leur section efficace d'émission.

L'échantillon en question est un cylindre de diamètre 1 μm et de longueur 50 μm et peut être considéré comme un fil infini. Des spectres de réflexion et d'émission établissent la correspondance entre les propriétés d'extinction et d'émission du nano-bâtonnet de SiC comme le met en évidence la figure I.11.

Les mesures spectrales sont faites avec un montage optique couplant un spectroscopie à un microscope dont la dimension du diaphragme est grande par rapport à la taille de l'antenne. La contribution en émission du nano-bâtonnet est alors infime par rapport à l'ensemble du rayonnement collecté et ne s'élève ici qu'à environ 1% malgré la taille étendue de l'objet.

De la métasurface à la nano-antenne unique

Une autre approche est de juxtaposer un ensemble de nano-antennes dont toutes les dimensions sont sub-longueur d'onde et d'exploiter le fait que leur section efficace soit plus grande que leur taille géométrique afin de créer une métasurface aux propriétés homogènes, permettant ainsi de créer un émetteur thermique étendu spatialement qui peut être caractérisé de façon macroscopique.

Les métasurfaces reposent généralement sur des arrangements périodiques d'un motif unique de nano-antennes comme c'était le cas pour les croix métalliques du groupe de Padilla présentées précédemment à la section I.2.1. Cette disposition a l'avantage d'être simple en fabrication mais la réponse optique d'une telle structure est perturbée par des ordres de diffraction qui surviennent en raison de la périodicité. En effet, l'émission (ou absorption) d'un assemblage périodique est fortement diminuée par le couplage entre le mode résonant et l'ordre diffracté. Ces perturbations induites par diffraction apparaissent pour les longueurs d'onde $\lambda_m = \frac{p}{m}(\pm 1 - \sin \theta)$ où m est un entier relatif correspondant à l'ordre diffracté, p est le pas du réseau périodique et θ est l'angle d'incidence. Afin d'obtenir une réponse optique qui ne soit pas affectée par les ordres de diffraction, il faudrait imposer un pas de réseau $p < \lambda_{\min}/2$ où $\lambda_{\min}$ est la longueur d'onde de travail minimale. Cela contraindrait à concevoir des réseaux aux motifs denses, introduisant de ce fait un éventuel couplage inter-antennes par interaction de champ proche.

Des techniques ont été développées pour éviter de tels effets délétères comme introduire du désordre dans l'assemblage de nano-antennes [43]. La réalisation expérimentale d'un réseau désordonné est présentée en figure I.12, la position de chaque nano-antenne composant la métasurface est déplacée selon une distribution en disque de Poisson qui présente l'avantage de conserver la densité de motifs. Comme le montrent les courbes de réflectivité en figure I.12(b-c), le réseau périodique et celui désordonné présentent une réponse optique comparable pour un angle $\theta = 15^\circ$. En revanche, pour un angle supérieur de $\theta = 23^\circ$, la réponse optique du réseau périodique est visiblement perturbée alors que celle du réseau désordonné n'est pas affectée.

Afin de se soustraire à ces effets collectifs, nous nous intéresserons par la suite à des nano-antennes individuelles afin d'isoler leur réponse optique intrinsèque.

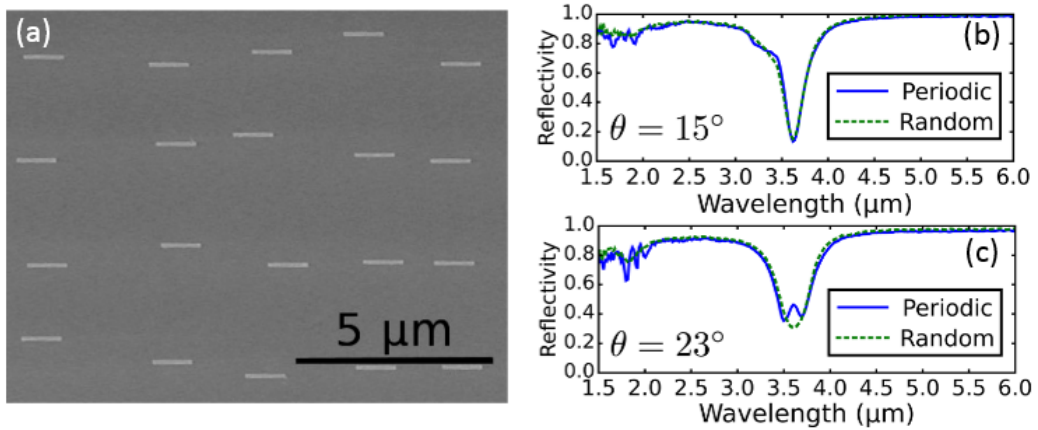


FIGURE I.12 – (a) Image au microscope électronique à balayage d’un assemblage désordonné de nano-antennes. Reflectivité d’un réseau périodique et désordonné pour un angle d’incidence de (b) $\theta = 15^\circ$ et (c) $\theta = 23^\circ$ (Chevalier et al., 2015 [43]).

I.4 Conclusion

Nous avons passé en revue dans ce chapitre les lois fondamentales régissant le rayonnement thermique d’objets chauffés. Puis, nous avons présenté de façon non exhaustive diverses manières de contrôler les propriétés du rayonnement thermique comme la sélectivité spectrale, la directivité, ou bien la polarisation à l’aide de nanostructures, et cela de façon statique ou dynamique.

Les nano-antennes optiques, bénéficiant des connaissances en amont sur leurs homologues radioélectriques, sont particulièrement idoine pour parvenir au contrôle des sources thermiques de par leur versatilité, offrant la possibilité de manipuler la lumière à la fois spatialement et spectralement. De nombreuses études se sont intéressées au cours de cette dernière décennie à améliorer leurs capacités pour les utiliser en tant que sources, et en particulier pallier les limites des sources conventionnelles dans la gamme spectrale de l’infrarouge moyen.

Une difficulté majeure pour le développement de ce type de structure est sa dimension sub-longueur d’onde qui requiert des techniques de caractérisation dotées d’une sensibilité élevée pour parvenir à caractériser une nano-antenne individuelle.

Dans la suite du manuscrit, nous décrivons l’étude du rayonnement thermique de nano-antennes uniques par le biais d’un montage d’imagerie basé sur la microscopie de champ proche et d’une technique originale de spectroscopie par modulation spatiale couplée à l’émission thermique.

Chapitre II

Etude en champ proche

Sommaire

II.1 Optique de champ proche	24
II.1.1 Limite de résolution	24
II.1.2 Ondes évanescentes	26
II.1.3 Plasmons de surface	28
II.1.4 Microscopie optique de champ proche	31
II.2 Montage expérimental	36
II.2.1 Microscope à force atomique	36
II.2.2 Voie d'imagerie	43
II.2.3 Voie de spectroscopie	48
II.3 Microscope à effet tunnel à rayonnement thermique	52
II.3.1 Densité locale d'états électromagnétiques	53
II.3.2 Étude de structures or/carbure de silicium	56
II.4 Conclusions et perspectives	61

La résolution d'une image est limitée par un obstacle bien connu qui est la limite de diffraction et qui empêche les systèmes optiques dits classiques, fondés sur l'observation d'ondes propagatives, d'atteindre une résolution spatiale meilleure que l'ordre de grandeur de la longueur d'onde λ .

Pour la gamme spectrale de l'infrarouge thermique qui nous intéresse ($\lambda \approx 10 \mu\text{m}$), cela signifie qu'il n'est pas possible de résoudre les détails d'une structure en-dessous de la dizaine de microns et nous sommes confrontés à la difficulté d'imager un élément sub-longueur d'onde.

Nous présentons d'abord la physique des ondes de champ proche ainsi que les instruments capables de réaliser des images super-résolues non limitées par la diffraction. Ensuite, nous détaillerons le montage expérimental d'imagerie et de spectroscopie de champ proche IR à pointe diffusante qui a été développé à l'Institut Langevin. Je l'ai adapté au cours de cette thèse

pour être capable d'étudier en champ proche et en champ lointain l'émission thermique de structures sub-longueur d'onde.

II.1 Optique de champ proche

II.1.1 Limite de résolution

La résolution spatiale définit les performances d'imagerie d'un système optique comme les microscopes ou les télescopes pour résoudre les détails fins d'un objet. La limite de résolution observée en instrumentation optique a été décrite théoriquement par Ernst Abbe dès 1873 [44].

En raison du phénomène de diffraction, l'image d'un point à travers un système optique n'est pas un point mais une tache circulaire dite tache d'Airy. Cette dernière définit la réponse impulsionnelle du système optique aussi appelée figure d'étalement de point (PSF pour *point spread function* en Anglais).

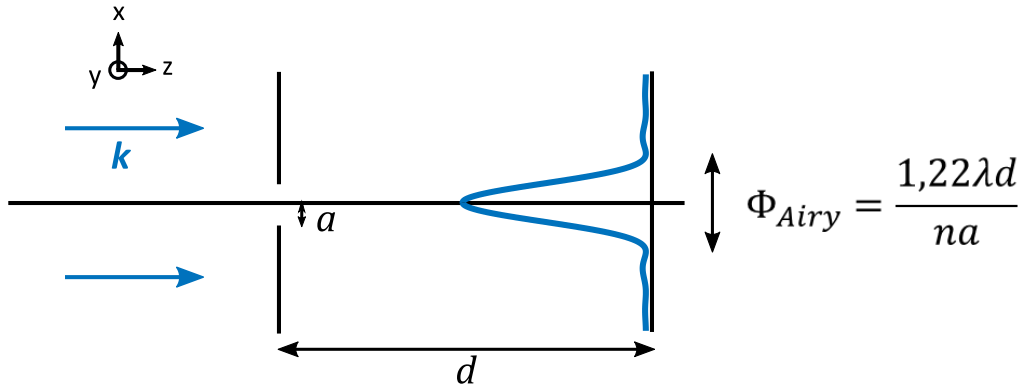


FIGURE II.1 – Diffraction d'une onde plane propagative par une ouverture circulaire.

En instrumentation optique, les ouvertures telles que les objectifs sont généralement circulaires. Considérons donc une ouverture circulaire de rayon a , éclairée par une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ , d'intensité I_0 , se propageant dans la direction de l'axe z dans un milieu d'indice n (Fig. II.1). Le vecteur d'onde de cette onde est $\mathbf{k} = \frac{2\pi n}{\lambda} \hat{\mathbf{z}}$ où $\hat{\mathbf{z}}$ est le vecteur unitaire dirigé selon z . La fonction de transmission de l'ouverture s'écrit :

$$T(x, y) = \begin{cases} 1 & \text{si } \sqrt{x^2 + y^2} \leq a \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

Dans le cas de la diffraction de Fraunhofer, valide en champ lointain, l'intensité de l'onde incidente diffractée par l'ouverture circulaire sur un écran à la distance d de celle-ci fait intervenir la fonction de Bessel J_1 d'ordre 1 :

$$I(x, y) = I_0 \left(\frac{2J_1(Z)}{Z} \right)^2 \quad (\text{II.2})$$

avec $Z = \pi a \sqrt{x^2 + y^2} / \lambda d$.

L'expression II.2 correspond à l'intensité de la tache d'Airy, celle-ci comporte une tache centrale lumineuse intense entourée d'anneaux concentriques qui alternent entre brillants et sombres. Le diamètre du premier anneau sombre Φ_{Airy} est donné par :

$$\Phi_{\text{Airy}} = \frac{1,22\lambda d}{na} \quad (\text{II.3})$$

Lorsque l'on cherche à faire l'image de deux points séparés d'une distance r , cette distance doit être suffisamment grande pour séparer les taches d'Airy respectives des deux points et les distinguer. En 1879, Rayleigh a introduit un critère permettant d'estimer le pouvoir de résolution d'un système optique [45]. Il énonce que deux pics d'intensité sont séparables si l'annulation du premier pic correspond au maximum du second. En introduisant l'ouverture numérique du système optique $\text{ON} = n \sin \theta$, θ étant le demi-angle d'ouverture du système optique, le critère de Rayleigh s'écrit :

$$\Delta r = \frac{1,22\lambda}{2\text{ON}} \quad (\text{II.4})$$

La figure II.2 illustre les différents cas possibles. En-dessous de la distance de séparation définie par le critère de Rayleigh, les pics d'intensité de chaque point ne sont plus discernables.

Dans le cadre de ces travaux, nous travaillons dans l'espace libre autour de la longueur d'onde $\lambda = 10 \mu\text{m}$ dans la gamme spectrale correspondant à l'infrarouge moyen. L'objectif de microscope utilisé a pour ouverture numérique $\text{ON} = 0,5$. Une application numérique du critère de Rayleigh dans ces conditions expérimentales donne une résolution spatiale maximale de $12,2 \mu\text{m}$.

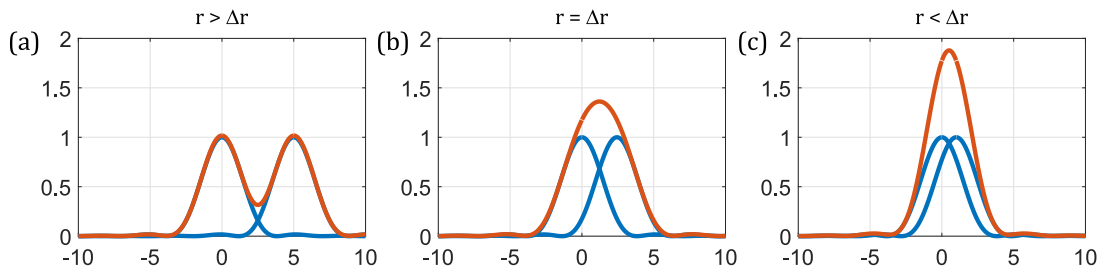


FIGURE II.2 – Représentation de l'intensité de deux points (en bleu) séparés par une distance r (a) supérieure, (b) égale, (c) inférieure au critère de Rayleigh Δr ainsi que de la somme de leurs intensités (en orange).

En microscopie optique classique où n'interviennent que des ondes propagatives, un moyen d'améliorer la résolution serait de travailler avec une longueur d'onde plus courte ou dans un milieu d'indice plus élevé. Mais ces solutions sont contraignantes si la gamme spectrale d'intérêt est fixée.

Les techniques de microscopie optique de champ proche reposent quant à elles sur la détection d'ondes évanescentes contenant l'information sur les fréquences spatiales élevées et rendent possible l'obtention d'une résolution meilleure que celle définie par le critère de Rayleigh.

II.1.2 Ondes évanescentes

Réflexion totale frustrée

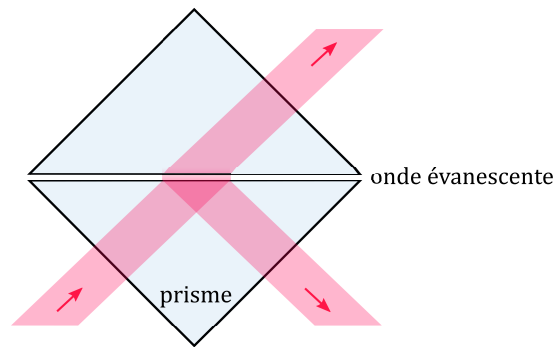


FIGURE II.3 – Réflexion totale frustrée avec deux prismes.

La découverte des ondes évanescentes est attribuée à Newton pour son expérience mettant en jeu le phénomène de la réflexion totale frustrée (Fig. II.3) [46].

En éclairant un prisme par un faisceau de lumière blanche dont l'incidence correspond à l'angle de réflexion totale et en posant une lentille de même indice que le prisme sur la face de celui-ci où se produit la réflexion, une partie de l'énergie, celle qui est portée par le champ évanescent, est transmise par la lentille. La réflexion totale est dite "frustrée".

Équation de propagation d'onde

Décrivons à présent le formalisme séparant les ondes évanescentes des ondes propagatives [47, 48].

Considérons une onde monochromatique provenant d'un objet quelconque situé en $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ et se propageant dans le vide dans la direction z (Fig. II.4). Le champ électrique E associé à cette onde est considéré connu en $z = 0$ et nous nous intéressons à son expression pour $z > 0$. Nous avons avec l'équation de propagation d'Helmholtz :

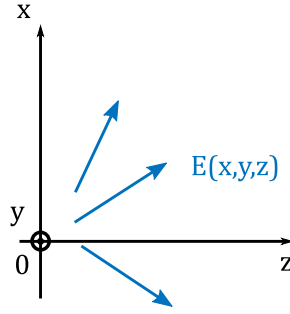


FIGURE II.4 – Propagation d'une onde provenant d'un objet quelconque.

$$\Delta E(x, y, z) + \frac{\omega^2}{c^2} E(x, y, z) = 0 \quad (\text{II.5})$$

En passant dans l'espace de Fourier et en introduisant $\tilde{E}(\alpha, \beta, z)$ la transformée de Fourier du champ par rapport à x et y avec α et β les fréquences spatiales associées à x et y respectivement, nous obtenons :

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \tilde{E}(\alpha, \beta, z) + \left(\frac{\omega^2}{c^2} - \alpha^2 - \beta^2 \right) \tilde{E}(\alpha, \beta, z) = 0 \quad (\text{II.6})$$

Nous distinguons deux cas selon le signe du terme entre parenthèses. Posons :

$$\gamma = \begin{cases} \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - \alpha^2 - \beta^2} & \text{si } \frac{\omega^2}{c^2} \geq \alpha^2 + \beta^2 \\ i\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 - \frac{\omega^2}{c^2}} & \text{si } \frac{\omega^2}{c^2} \leq \alpha^2 + \beta^2 \end{cases} \quad (\text{II.7})$$

Sachant que nous nous intéressons à la propagation des ondes pour $z > 0$ et que le champ en $(x, y, z) = (0, 0, 0)$ est considéré connu, nous obtenons la forme suivante de solution à l'équation différentielle de second ordre II.6 :

$$\tilde{E}(\alpha, \beta, z) = \tilde{E}(\alpha, \beta, 0) \exp(i\gamma z) \quad (\text{II.8})$$

Dans l'espace direct, l'expression du champ est :

$$E(x, y, z) = \int \int \tilde{E}(\alpha, \beta, 0) \exp[i(\alpha x + \beta y + \gamma z)] \frac{d\alpha}{2\pi} \frac{d\beta}{2\pi} \quad (\text{II.9})$$

Cette expression montre que le champ s'exprime comme une superposition d'ondes planes. À un couple (α, β) correspond une onde plane dont la propagation dépend de la valeur de γ .

— 1^{er} cas : γ réel $\Leftrightarrow \omega/c \geq \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$

Ce cas correspond aux basses fréquences spatiales. Les ondes associées sont dites propagatives, il n'y a pas d'atténuation dans le vide.

— 2nd cas : γ imaginaire pur $\Leftrightarrow \omega/c \leq \sqrt{\alpha^2 + \beta^2}$

Ce cas correspond aux fréquences spatiales élevées et donc aux détails fins du champ dans le plan objet. Les ondes associées sont dites évanescentes en raison du terme d'atténuation $\exp(-\gamma z)$ dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Dans ces deux cas, nous constatons que la propagation a un rôle de filtre passe-bas dont la pulsation de coupure est $\omega/c = 2\pi/\lambda$. Au-delà de cette coupure, le front d'onde est davantage lissé du fait de la perte des fréquences spatiales élevées comme l'illustre la figure II.5. En conséquence, une délimitation existe entre deux zones à $z_{lim} = \lambda/2\pi$: celle du champ lointain et celle du champ proche.

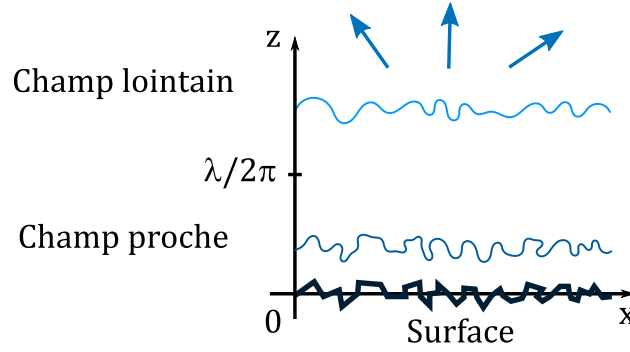


FIGURE II.5 – Passage du champ proche au champ lointain d'un front d'onde s'éloignant d'une surface.

II.1.3 Plasmons de surface

Relation de dispersion

Les plasmons de surface sont des ondes électromagnétiques évanescentes polarisées TM pouvant se propager le long d'une interface entre un métal et un diélectrique en étant confinés à cette interface (Fig. II.6). Ils résultent d'une mise en oscillation collective des électrons libres du métal.

La relation de dispersion d'un plasmon de surface se propageant dans la direction x fait intervenir les fonctions diélectriques du diélectrique et du métal, respectivement ϵ_d et ϵ_m :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d(\omega)\epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d(\omega) + \epsilon_m(\omega)}} \quad (\text{II.10})$$

où k_x est la composante en x du vecteur d'onde, sa partie réelle étant nécessairement positive pour décrire une onde se propageant le long de x .

Une onde de surface appelée plasmon-polariton de surface peut exister à l'interface à condition que les parties réelles des constantes diélectriques des deux matériaux soient de signes op-

posés.

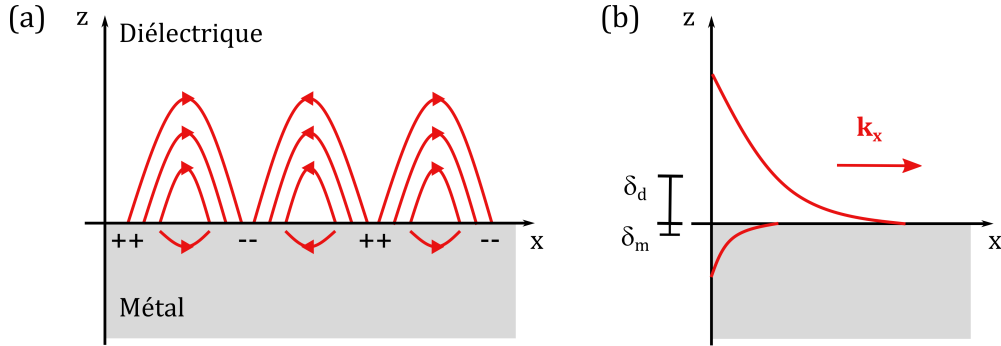


FIGURE II.6 – Plasmon-polariton de surface se propageant le long d’une interface entre un métal et un diélectrique. (a) Schéma montrant le déplacement de charges de surface dans le métal (plasmon de surface) et l’onde électromagnétique dans le diélectrique (polariton). (b) Décroissance du champ évanescent à l’interface caractérisée par les distances d’atténuation δ_d dans le diélectrique et δ_m dans le métal.

Mis à part les métaux, d’autres types de matériaux peuvent supporter des ondes de surface à l’interface avec un diélectrique. C’est le cas des cristaux polaires dont la maille cristalline est composée d’au moins deux atomes de charges opposées. La mise en oscillation de ces atomes résulte en une onde de surface appelée phonon-polariton de surface.

Modèle de Drude

La fonction diélectrique d’un métal peut être décrite de façon simple avec le modèle de Drude qui consiste à considérer le matériau comme un gaz d’électrons libres. Le déplacement sous l’action d’un champ électromagnétique des électrons chargés négativement par rapport aux ions fixes chargés positivement donne lieu à une force de Coulomb qui rappelle les électrons à leur position initiale, d’où les oscillations de charges électriques. On peut ainsi écrire :

$$\varepsilon_m = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_c} \quad (\text{II.11})$$

avec ε_∞ la valeur de la permittivité aux très grandes fréquences, γ_c les pertes par collision et ω_p la pulsation plasma donnée par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m^* \varepsilon_0}} \quad (\text{II.12})$$

où n_e est la densité d’électrons de conduction, e la charge élémentaire, m^* la masse effective d’un électron et ε_0 la permittivité du vide.

La pulsation plasma représente la résonance de l'oscillation du plasmon et se traduit par un changement de signe de la fonction diélectrique. Une onde électromagnétique dont la fréquence est inférieure à la pulsation plasma ne peut pas pénétrer le matériau et est totalement réfléchi.

En considérant le cas d'un métal parfait pour lequel il n'y a pas de pertes, l'expression du modèle de Drude peut être simplifiée :

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{II.13})$$

Si nous prenons comme exemple un plasmon-polariton de surface se propageant à l'interface entre un métal parfait et de l'air ($\varepsilon_d = 1$), nous obtenons la relation de dispersion suivante en injectant l'expression II.13 dans l'équation II.10 :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_p^2}{2\omega^2 - \omega_p^2}} \quad (\text{II.14})$$

Excitation d'un plasmon-polariton de surface

La condition d'existence des plasmons-polaritons et phonons-polaritons de surface traduisant l'aspect évanescent de l'onde est $\text{Im}(k_z) > 0$, k_z étant la composante du vecteur d'onde dans la direction perpendiculaire à l'interface, ce qui implique $|k_x| > k_0 = 2\pi/\lambda$.

La figure II.7 illustre cette condition d'existence. La courbe en bleu représente la relation de dispersion de l'onde de surface donnée par l'équation II.10. La droite en rouge correspond à la ligne de lumière, c'est-à-dire la propagation d'une onde dans le vide. La relation de dispersion suit la ligne de lumière pour les faibles vecteurs d'onde et présente un comportement asymptotique qui tend vers $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$ pour les grands vecteurs d'onde.

La distance d'atténuation de l'onde de surface dans la direction perpendiculaire à l'interface varie avec la longueur d'onde et est donnée par :

$$\delta_i = \frac{1}{2|\text{Im}(k_{z,i})|} \quad (\text{II.15})$$

avec $i = \{d, m\}$ selon si l'on se trouve du côté du diélectrique ou du métal respectivement.

En prenant pour exemple le cas d'une interface entre de l'or et l'air, le plasmon-polariton de surface est très confiné dans le domaine visible (quelques centaines de nanomètres) et très délocalisé dans l'infrarouge (environ $40 \mu\text{m}$ à $\lambda = 10 \mu\text{m}$).

Pour exciter un plasmon de surface et obtenir l'inégalité $|k_x| > k_0$, il faut trouver un moyen pour que la relation de dispersion du plasmon-polariton de surface croise la ligne de lumière afin de pouvoir coupler l'onde de surface à une onde propagative. $k_1 = \frac{n\omega}{c}$, en jaune sur la

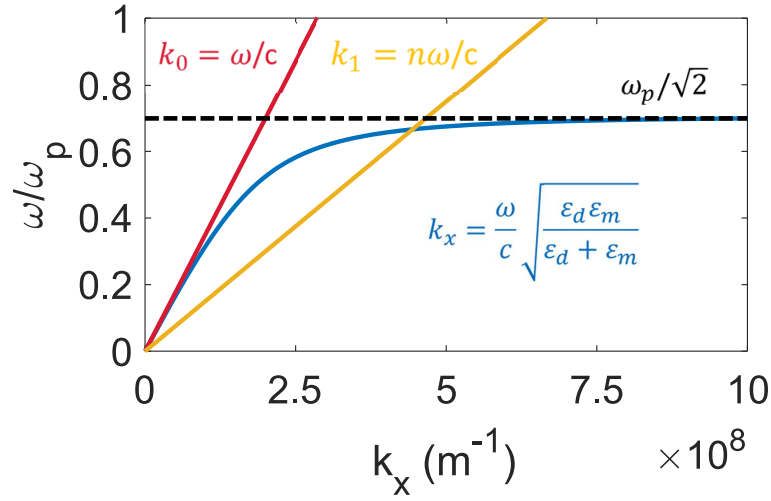


FIGURE II.7 – Allure de la relation de dispersion d'un plasmon de surface k_x (bleu). La droite k_0 en rouge représente la ligne de lumière dans l'air et la droite k_1 en jaune la relation de dispersion d'une onde propagative permettant le couplage avec l'onde de surface.

figure, est la relation de dispersion d'une onde propagative pouvant être couplée à une onde de surface.

Une des méthodes envisageables pour réaliser ce couplage consiste à passer par un milieu d'indice plus élevé. On utilise la configuration de réflexion totale interne dans un prisme décrite plus haut (cf section II.1.2). Le prisme est mis en contact avec un métal d'épaisseur inférieure à son épaisseur de peau de sorte que l'onde évanescente atteigne l'interface entre le métal et l'air. L'utilisation d'un prisme permet de satisfaire les conditions d'accord de phase entre l'onde incidente et le plasmon de surface. En effet, dans ce cas, la composante selon x du vecteur d'onde est égale à $k_{1x} = k_1 \sin \theta$. Une autre façon d'exploiter la réflexion totale interne fait appel à un objectif à immersion dans l'huile. Le microscope de fluorescence par réflexion totale interne (TIRF : *Total Internal Reflection Fluorescence Microscopy*) en fait usage de manière similaire.

Une autre méthode possible est d'utiliser un microscope optique en champ proche et d'avoir recours à une sonde locale qui réalise le couplage entre onde évanescente et onde propagative. C'est cette technique que nous exploitons dans notre montage expérimental, les autres méthodes, faisant appel à des prismes et des objectifs en verre ou en silice, étant essentiellement employées dans le visible et le proche infrarouge.

II.1.4 Microscopie optique de champ proche

Afin d'obtenir une résolution sub-longueur d'onde, il faut être en mesure de détecter des ondes évanescentes confinées à la surface de l'échantillon. La difficulté réside dans le fait qu'il n'est pas possible d'utiliser un détecteur macroscopique et de l'approcher à distance nanomé-

trique de l'échantillon.

La microscopie optique en champ proche résout ce problème grâce à une sonde locale qui convertit par diffusion le champ confiné au voisinage immédiat de la surface de l'échantillon en champ propagatif qui est ensuite détecté. Le signal ainsi obtenu correspond à une grandeur physique caractéristique de l'interaction entre la sonde et l'échantillon. La sonde effectue un balayage de la surface à quelques nanomètres au-dessus de celle-ci. Sa position en hauteur est finement contrôlée par le biais d'une boucle de rétroaction permettant de suivre la topographie de l'échantillon. La précision du positionnement de la pointe dans l'espace au cours d'un balayage est rendue possible par des éléments piézoélectriques. Un microscope optique en champ proche produit ainsi une image topographique de la surface en plus de sa caractérisation optique à l'échelle nanométrique.

Historique

Un nouveau genre de microscopie a vu le jour avec l'avènement des microscopies à sonde locale (SPM : *Scanning Probe Microscopy*) dans les années 1980 qui ont permis d'atteindre des résolutions nanométriques, voire meilleures dans certains cas. On peut recenser trois catégories principales de microscopes à sonde locale à balayage qui ont été développées durant la même période.

Le premier à voir le jour est le microscope à effet tunnel (STM : *Scanning Tunnelling Microscope*) inventé par G. Binnig et H. Rohrer, des chercheurs d'IBM en 1982 [49], ce qui leur valut le prix Nobel de Physique en 1986. En mesurant le courant tunnel entre une pointe et la surface pour sonder la densité locale d'états électroniques des échantillons, il a été possible pour la première fois d'atteindre la résolution atomique.

Le microscope à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscope*) est ensuite développé à l'instigation de Binnig avec C. Quate et C. Gerber en 1986 [50]. Très utilisé en industrie, l'AFM peut sonder différentes propriétés locales des échantillons (mécaniques, électrostatiques...). Comme pour le STM, une pointe est utilisée pour balayer la surface de l'échantillon, mais l'interaction est ici due à des forces inter-atomiques entre la pointe et l'échantillon comme celles de Van der Waals. Ces forces qui peuvent être attractives ou répulsives vont défléchir le levier soutenant la pointe et c'est la mesure de cette déflexion qui donne accès aux informations sur la topographie et les propriétés locales, essentiellement mécaniques (dissipation, adhésion, etc...), de l'échantillon. En étant capable de sonder des échantillons aussi bien conducteurs qu'isolants, l'AFM parvient à pallier une limitation majeure du STM qui est restreint à l'étude d'échantillons conducteurs.

Enfin, durant cette même période a été mis en place le microscope optique de champ proche (SNOM : *Scanning Near-Field Optical Microscope*) par D. Pohl, A. Lewis et E. Betzig en 1984 [51-53]. Il s'agit ici de mesures optiques exploitant les propriétés des ondes évanescentes dans

le but d'atteindre une résolution sub-longueur d'onde.

Bien avant le développement du SNOM, les principes fondamentaux avaient déjà été avancés par E. Synge, considéré comme le précurseur du domaine. Suite à une correspondance avec Albert Einstein, Synge proposa dès 1928 une technique qui consisterait à approcher à quelques nanomètres de la surface de l'échantillon un écran métallique percé d'un trou de taille sub-longueur d'onde [54]. Cette petite ouverture aurait le rôle de nano-source illuminant localement l'échantillon (Fig. II.8). Le déplacement de l'écran parallèlement à la surface de l'échantillon permettrait de faire de l'imagerie point par point et d'atteindre la super-résolution. La mise en application fait cependant l'objet de difficultés techniques importantes. Synge a émis la possibilité d'utiliser des matériaux piézoélectriques afin de contrôler finement les positions l'une par rapport à l'autre de l'échantillon et de l'écran pour résoudre ce problème [55].

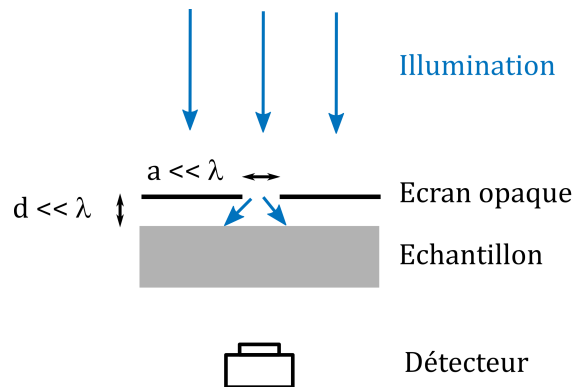


FIGURE II.8 – Configuration proposée par Synge.

Les idées de Synge n'auront pas de suite immédiate. Il aura fallu attendre plusieurs décennies avant que les premiers résultats pratiques reprenant ses propositions soient publiés par E. A. Ash et G. Nicholls en 1972 [56]. Dans leur démonstration, un trou de 1,5 mm de diamètre dans un film métallique est éclairé par un rayonnement micro-ondes à la longueur d'onde $\lambda = 3$ cm pour mettre en œuvre pour la première fois l'idée de Synge aux très grandes longueurs d'onde. Ils ont ainsi été capables d'imager un réseau métallique avec une résolution spatiale de $\lambda/60$.

Près d'un demi-siècle après les idées de Synge, les premières images super-résolues dans le domaine du visible sont publiées en 1984 avec une résolution de $\lambda/20$ [51] et celles pour l'infrarouge en 1985 avec une résolution de $\lambda/4$ [57].

Se sont ensuivis de nombreux travaux explorant les champs d'application du SNOM. La versatilité de cet instrument explique pourquoi il demeure toujours l'objet de recherches variées.

Configurations

Suite à ces travaux novateurs, des variétés différentes du SNOM ont été mises au point. Le SNOM se décline en trois familles principales définies par le type de sonde employée pour explorer le champ proche :

- Sonde à ouverture

Il s'agit essentiellement de fibres optiques étirées. Elles sont rapprochées de la surface de l'échantillon et peuvent jouer le rôle de nano-source (illumination locale) ou de nano-détecteur (collection locale).

- Sonde sans ouverture (sonde diffusante)

La sonde est en général une pointe AFM dont l'extrémité est de dimensions sub-longueur d'onde. Une illumination externe en champ lointain éclaire l'échantillon. La pointe, placée dans le champ proche de l'échantillon, diffuse le champ qui est collecté en champ lointain.

La première configuration SNOM fonctionnant dans l'infrarouge a été proposée par A. C. Boccara en 1988 et faisait intervenir une sonde diffusante métallique [58].

- Sonde active

Un fluorophore est collé au bout d'une pointe afin de réaliser la diffusion inélastique du champ à la surface de l'échantillon.

Plusieurs modes d'illumination permettant de travailler en réflexion ou en transmission sont possibles :

- Illumination locale

Cette illumination directement dans le champ proche est exclusive à la sonde à ouverture qui constitue sa propre source de lumière locale.

- Illumination dans le champ lointain

La collection peut se faire dans le champ proche dans le cas de la sonde à ouverture ou bien dans le champ lointain après diffusion pour les sondes sans ouvertures et actives.

Un autre cas de figure possible est d'illuminer en réflexion totale interne, c'est le cas du PSTM (*Photon Scanning Tunnelling Microscope*) qui permet la détection d'un champ purement évanescent.

Le montage expérimental faisant l'objet de ces travaux de thèse est basé sur les techniques des microscopes optiques en champ proche à pointe diffusante (a-SNOM : *Apertureless Scan-*

ning *Near-field Optical Microscopy*).

L'idée principale derrière ces sondes sans ouverture est de convertir les ondes évanescentes en ondes propagatives en utilisant un nano-objet diffusant. Comme il est expérimentalement difficile de manipuler une nano-particule unique avec suffisamment de précision pour effectuer un balayage au-dessus d'un échantillon, une pointe de type AFM est utilisée en pratique et sa position est contrôlée avec une précision nanométrique à la surface de l'échantillon. Son extrémité peut être vue comme une nano-sphère diffusante et c'est le diamètre de celle-ci qui définit la résolution de l'instrument et non la longueur d'onde.

Autres techniques de microscopies super-résolues

Il existe d'autres techniques de microscopies permettant d'obtenir des images super-résolues sans exploiter les ondes évanescentes comme les microscopes de fluorescence qui sont couramment utilisés en biologie et qui furent récompensés par le prix Nobel de Chimie en 2014.

E. Betzig est à l'origine de la microscopie par localisation photoactivée (PALM : *Photo-Activated Localization Microscopy*) [59]. Ce type de microscopie repose sur le marquage sélectif de l'échantillon avec des fluorophores. La localisation de chaque point source permet la reconstruction de l'image.

S. W. Hell proposa le principe de la microscopie à déplétion par émission stimulée (STED : *STimulated Emission Depletion*) qui est une technique de microscopie de fluorescence à balayage [60]. Elle repose sur l'utilisation conjointe de deux faisceaux laser d'illumination. Les fluorophores sont excités par le premier faisceau et absorbent un rayonnement. Puis l'éclairage par le second faisceau de forme annulaire provoque la désexcitation des fluorophores par émission stimulée. Ceux qui sont à l'intérieur de l'anneau vont émettre par émission spontanée. On détecte la fluorescence spontanée de la zone centrale grâce à l'emploi de filtres, ce qui a pour effet de réduire la PSF effective du microscope comme l'illustre la figure II.9.

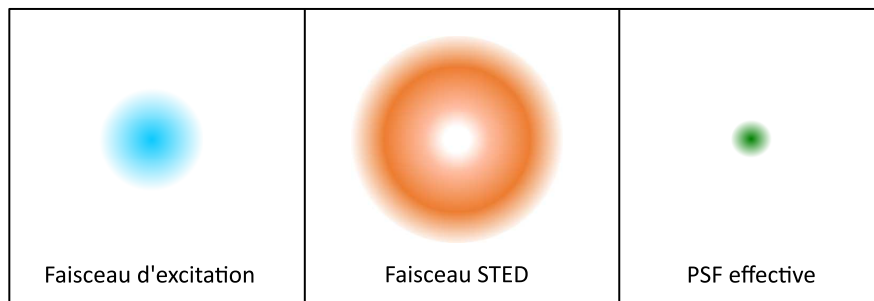


FIGURE II.9 – Schéma de principe de la microscopie STED.

Ces techniques de microscopie permettent d'atteindre des résolutions spatiales inférieures à

50 nm dans le visible, cependant elles ne sont pas appropriées pour explorer la gamme spectrale de l'infrarouge moyen qui nous intéresse. Remarquons qu'elles sont actuellement développées au sein de l'équipe de l'Institut Langevin pour l'imagerie super-résolue du taux d'émission spontanée de molécules fluorescentes dans un environnement nanostructuré [61].

II.2 Montage expérimental

La microscopie optique en champ proche permet de réaliser des images super-résolues en détectant des champs évanescents associés à des ondes de surface. Au cours de cette thèse, j'ai travaillé avec un microscope optique en champ proche à pointe diffusante basé sur l'émission thermique appelé TRSTM pour *Thermal Radiation Scanning Tunnelling Microscopy*. Cet instrument a été développé au sein de l'Institut Langevin et y a fait l'objet de plusieurs thèses [62-65].

L'originalité de ce montage réside dans le fait qu'il ne fait pas intervenir d'illumination externe comme c'est le cas des autres microscopes optiques en champ proche. Il exploite à la place le rayonnement thermique de l'échantillon même. Ce dernier est posé sur une résistance chauffante traversée par un courant électrique qui donne lieu à un effet Joule permettant de le chauffer de façon homogène jusqu'à 200°C par conduction thermique.

Durant ces travaux de thèse, j'ai apporté des modifications au montage expérimental afin de le rendre plus performant et versatile. En effet, le TRSTM a précédemment été employé principalement pour la caractérisation de structures 1D ou de dimensions comparables à la longueur d'onde telles que des motifs d'or sur un substrat de carbure de silicium [66, 67] ou un empilement multicouche de semi-conducteurs dont le dopage alterne entre les différentes couches [68]. Afin de répondre aux exigences expérimentales liées à la détection de nanostructures très sub-longueur d'onde, nous avons notamment implémenté une électronique de contrôle permettant le déplacement fin des éléments piézoélectriques régissant les positions de l'échantillon et de la sonde locale de balayage.

Nous détaillerons dans cette partie les différents éléments composant le TRSTM.

II.2.1 Microscope à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) est une technique de microscopie à sonde locale reposant sur la mesure de forces d'interaction entre une pointe et l'échantillon. A une distance nanométrique de l'échantillon, la pointe est soumise à des forces qui peuvent être de nature attractive ou répulsive, entraînant une flexion du levier supportant la pointe. La mesure de la flexion du levier au cours d'un balayage donne accès à la topographie de l'échantillon point par point.

Notre montage TRSTM est en partie basé sur un AFM pour le dispositif de pointe et de contrôle fin de sa position par le biais d'une boucle de rétroaction. Des éléments piézoélectriques régissent la position en z de la pointe (Piezosystem Jena PZ 16) et celles en x et y de l'échantillon (Piezosystem Jena PXY D12) avec une précision nanométrique. Dans notre configuration, c'est l'échantillon qui se déplace dans son plan afin d'effectuer un balayage d'une zone de taille maximale de 160 μm de côté.

La pointe est collée au bout du bras d'un petit diapason en quartz qui fait office de levier, perpendiculairement à celui-ci de sorte à ce que la pointe soit mise en oscillation verticale lorsque le diapason vibre. Nous travaillons en mode contact intermittent, ce qui signifie que la pointe vient tapoter la surface de l'échantillon à chaque période d'oscillation.

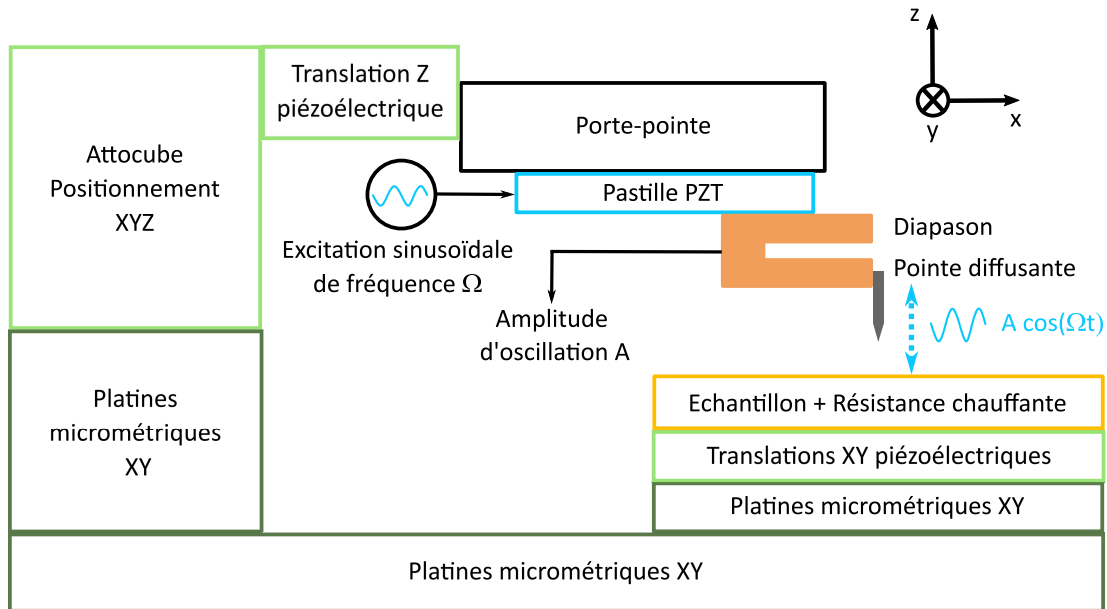


FIGURE II.10 – Schéma global du système de pointe montée sur diapason et du porte-échantillon.

Diapason en quartz

Le diapason en quartz de notre montage est un composant d'horlogerie utilisé comme oscillateur dans les montres à quartz. La fréquence de résonance propre est typiquement de 2^{15} Hz. Le facteur de qualité Q défini comme étant le rapport entre la fréquence de résonance f_r et la largeur à mi-hauteur Δf , est élevé, de l'ordre de 10^4 , permettant d'atteindre une grande sensibilité et de détecter des forces de quelques pN [69].

Ce diapason est collé à une pastille piézoélectrique en titano-zirconate de plomb (PZT) excitée électriquement par une tension sinusoïdale de fréquence Ω comme le montre la figure II.10. Le diapason sollicité mécaniquement est ainsi mis en oscillation et des charges électriques sont

générées dans le cristal de quartz qui est un matériau piézoélectrique. Des électrodes métalliques gravées sur les bras du diapason permettent de récupérer un courant qui est ensuite converti en une tension par un circuit transimpédance. Cette tension est directement liée à l'amplitude d'oscillation A du diapason. Nous utilisons ce signal pour asservir la hauteur de la pointe au-dessus de l'échantillon par le biais d'une électronique de contrôle.

L'évolution de la tension provenant du diapason en fonction de la fréquence d'excitation de la pastille piézoélectrique PZT met en évidence une résonance du système composé de la pointe et du diapason comme l'illustre la figure II.11. Le pic de résonance a lieu ici à 30.85 kHz, non loin de la résonance propre du quartz, et le facteur de qualité est de 147. L'allure de la courbe de résonance et la position du pic dépendent de plusieurs paramètres comme le poids de la pointe ou la qualité du collage de la pointe sur le diapason.

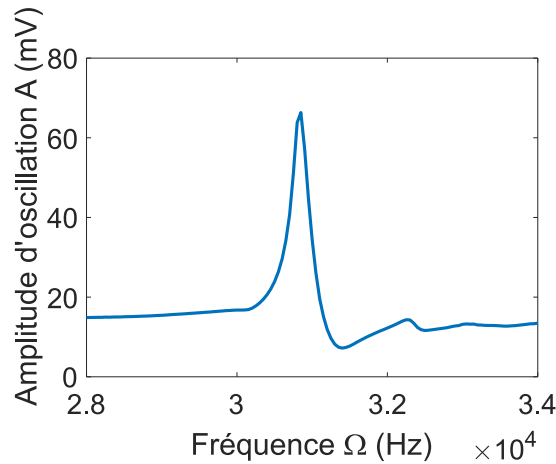


FIGURE II.11 – Courbe de résonance du système pointe et diapason.

Boucle de rétroaction

La boucle de rétroaction est un élément essentiel du montage AFM puisque c'est elle qui régit la hauteur de la pointe au cours du balayage et permet d'éviter l'endommagement de la pointe si elle venait à se heurter à la surface de l'échantillon. Il existe deux modes de fonctionnement de la boucle de rétroaction qui visent à garder constante soit la grandeur physique d'interaction entre la pointe et la surface, soit la hauteur de la pointe. Dans notre cas, nous utilisons ce second mode de fonctionnement en passant par un régulateur proportionnel intégral (PI) qui asservit l'amplitude d'oscillation de la pointe, elle-même liée au signal électrique lu aux bornes du diapason.

Pour l'asservissement de la hauteur de la pointe, nous utilisons la courbe de résonance présentée en figure II.11 et nous fixons la fréquence d'excitation de sorte à se situer sur le flanc du pic de résonance pour des questions de stabilité de l'asservissement [70]. L'amplitude d'oscillation de la pointe correspondant est d'environ 100 nm.

La boucle de rétroaction agit sur une translation piézoélectrique en z de course $16\text{ }\mu\text{m}$. Si la pointe rencontre un obstacle au cours du balayage, la force répulsive qui s'ensuit va légèrement décaler la courbe de résonance de $\Delta\Omega$ vers les hautes fréquences comme le montre la figure II.12. À fréquence d'excitation constante, l'amplitude d'oscillation A se voit réduite. Le système piézoélectrique contrôlant la position en z de la pointe va alors la rétracter de sorte à conserver A constant. La mesure du signal de rétroaction au cours du balayage produit ainsi une image topographique de l'échantillon dont la résolution est donnée par la dimension de l'extrémité de la pointe.

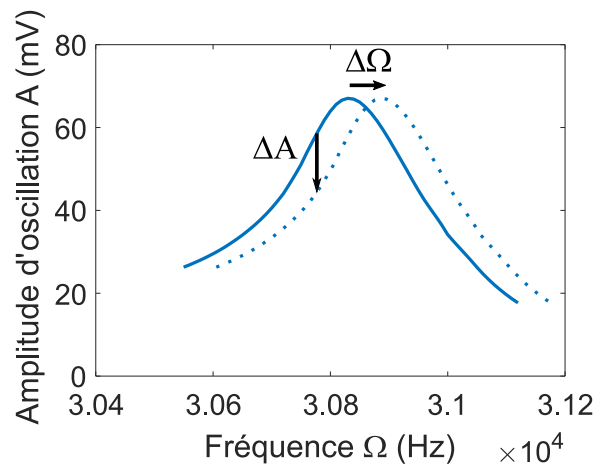


FIGURE II.12 – Décalage du pic de résonance du système pointe et diapason à l'interaction avec la surface.

La qualité de l'asservissement dépend de paramètres accessibles à l'expérimentateur comme le gain et la constante de temps et nécessite un ajustement adéquat pour trouver le compromis d'une réponse de la boucle à la fois rapide et stable.

Électronique

L'asservissement et le balayage de la sonde au-dessus de l'échantillon sont régulés par une électronique de contrôle commerciale RHK Technology R9.

Celle-ci permet d'appliquer une excitation à la pastille PZT à la fréquence d'oscillation et à l'amplitude souhaitées afin de faire vibrer le diapason tenant la pointe. Elle veille aussi par le biais de la boucle de rétroaction à ce que l'amplitude d'oscillation demeure constante au cours d'un balayage en contrôlant la position en z de la pointe pour la rétracter ou la rapprocher de l'échantillon. Pour ce faire, l'intensité lue aux bornes du diapason qui reflète l'amplitude d'oscillation de la pointe a besoin d'être amplifiée car elle est typiquement très faible, de l'ordre du nA. Un montage transimpédance (Fig. II.13) sur un circuit imprimé intégré au porte-diapason

permet la conversion de cette intensité pour la rendre utilisable par l'électronique de contrôle. Sa compacité et sa proximité au diapason permettent de réduire le bruit sur la mesure.

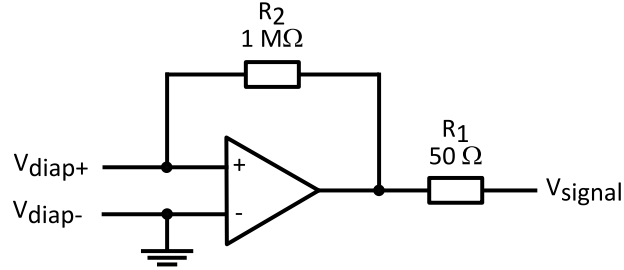


FIGURE II.13 – Circuit transimpédance.

En outre, un circuit électronique est employé pour convertir les tensions $\pm 15\text{ V}$ d'une alimentation symétrique en tensions $\pm 6\text{ V}$ pour l'amplificateur opérationnel du montage transimpédance, son schéma est donné en figure II.14.

Des régulateurs de tension (LM317 pour la tension positive et LM337 pour la négative) sont utilisés pour délivrer une tension :

$$V_{out} = V_{ref} \left(1 + \frac{R_2}{R_1} \right) \quad (\text{II.16})$$

avec $V_{ref} = \pm 1,25\text{ V}$ selon le régulateur.

Les résistances utilisées ont pour valeur $R_1 = 180\ \Omega$ et $R_2 = 680\ \Omega$ de façon à ce que $V_{out} = \pm 6\text{ V}$ pour $V_{in} = \pm 15\text{ V}$. Des condensateurs de $0,1\ \mu\text{F}$ et $1\ \mu\text{F}$ placés entre les tensions d'entrée/sortie et la masse permettent d'améliorer la réponse transitoire du circuit.

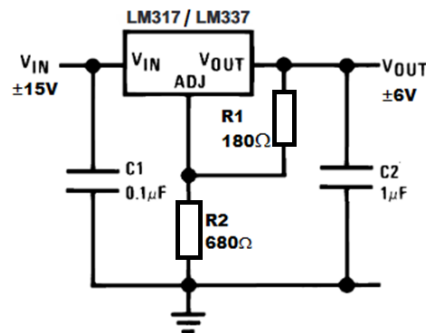


FIGURE II.14 – Circuit régulateur de tension.

L'électronique de contrôle sert également à déplacer l'échantillon en xy à travers les modules amplificateurs auxquels est rattachée la platine piézoélectrique.

Translations piézoélectriques

La position de l'échantillon sous la sonde locale à balayage est régie par une platine piézoélectrique en forme de L (Piezosystem Jena PXY 200 SG) permettant le déplacement à la fois en x et en y sur une plage de $160\text{ }\mu\text{m} \times 160\text{ }\mu\text{m}$ avec une résolution nanométrique. Cette forme la rend plus performante pour les applications de microscopie à balayage que les platines piézoélectriques monolithiques car elle est plus légère et rigide, ce qui lui octroie une fréquence de résonance plus élevée.

La platine piézoélectrique est utilisée en boucle fermée, c'est-à-dire que le déplacement est corrigé par un système de mesure, en l'occurrence une jauge de contrainte, qui vient compenser les non-linéarités, l'hystérésis et les effets de dérive.

Le matériau céramique dont est constitué la platine piézoélectrique possède une température de Curie d'environ 150°C . Pour ne pas entraîner la dégradation et la dépolarisation définitive du matériau, nous évitons d'échauffer la platine à une température dépassant 80°C . Pour ce faire, nous insérons une plaque de Macor, un type de céramique qui présente l'intérêt d'être usinable, et qui joue le rôle d'isolant thermique entre la résistante chauffante et la platine piézoélectrique.

Une autre platine piézoélectrique de course $16\text{ }\mu\text{m}$, cette fois-ci au niveau du porte-pointe, permet de contrôler la hauteur de la pointe en z et permet d'aller chercher le contact avec la surface de l'échantillon et de suivre sa topographie.

Mécanique

Le support global placé sous l'objectif du microscope comporte sur sa plate-forme deux parties : une portant la pointe et l'autre l'échantillon. Des vis micrométriques permettent à l'expérimentateur de positionner grossièrement la pointe et l'échantillon séparément comme le montre la figure II.10.

La partie consacrée à la pointe est constituée de vis micrométriques, du porte-pointe avec son circuit transimpédance et d'un système de positionnement piézoélectrique pas-à-pas Atto-cube pilotant les trois axes de la position de la pointe à quelques dizaines de nanomètres près avec une course de plusieurs millimètres. Il permet l'approche grossière de la pointe à la surface de l'échantillon en z et d'ajuster sa position en x et y . L'approche fine en z passe par le système piézoélectrique lié à la boucle de rétroaction.

Le support global et le microscope optique le surmontant sont placés dans une enceinte dont les parois sont isolées thermiquement afin de préserver l'équilibre thermique de la partie du montage comportant l'échantillon chauffé. En effet, même une faible dérive thermique a pour conséquence de décaler la courbe de résonance du système.

Sonde locale à balayage

La sonde locale utilisée dans notre montage est une pointe en tungstène effilée. Le tungstène (W) présente des propriétés optiques et mécaniques propices à son utilisation comme pointe diffusante.

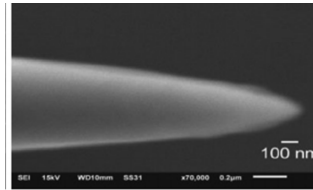
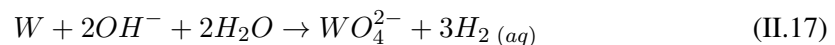


FIGURE II.15 – Exemple d’image au microscope électronique à balayage d’une pointe de tungstène attaquée électrochimiquement (Milhim et al., 2014 [71]).

Des pointes AFM commerciales dont le rayon de courbure de l’extrémité est de l’ordre de quelques dizaines de nanomètres sont disponibles. Cependant pour les besoins de notre montage, nous privilégions des pointes fabriquées sur place de rayon de courbure d’environ 100 nm. C’est un processus rapide et peu coûteux qui nous octroie un certain contrôle des paramètres géométriques de sa forme ainsi que la possibilité de changer de pointes régulièrement et rapidement.

Le procédé de fabrication des pointes repose sur l’attaque électrochimique d’un brin cylindrique de tungstène de diamètre 50 μm . Le schéma est présenté en figure II.16.

La procédure pour réaliser une série de pointes est la suivante. Nous coupons des fils de tungstène longs d’environ 2 cm et les disposons sur une plaquette en cuivre maintenue par une pince crocodile au-dessus d’une solution de potasse (KOH) de concentration 1 mol.L^{-1} . Nous descendons la pince crocodile avec une vis micrométrique de sorte à ce que le bout des fils trempe dans la solution, jouant le rôle d’électrode. Une seconde électrode en platine est immergée dans le bain de potasse. Un générateur basses fréquences (GBF) est placé entre les deux électrodes afin de produire un courant électrique. Un ampèremètre permet de suivre l’évolution de la réaction. L’équation de la réaction électrochimique est :



La vis micrométrique permet de contrôler finement la profondeur d’immersion des fils. Dans un premier temps, nous trempions les bouts des fils et laissons la réaction s’effectuer jusqu’à dissolution complète afin d’écarter les fils et qu’ils aient la même longueur.

Ensuite, nous les immergeons de quelques centaines de micromètres dans la solution. La profondeur d’immersion peut être adaptée selon le type de pointes désirées, robustes ou effilées. La réaction est arrêtée dès que le courant lu à l’ampèremètre commence à s’effondrer rapidement. Nous arrivons à avoir des pointes coniques dont la forme peut être modifiée en

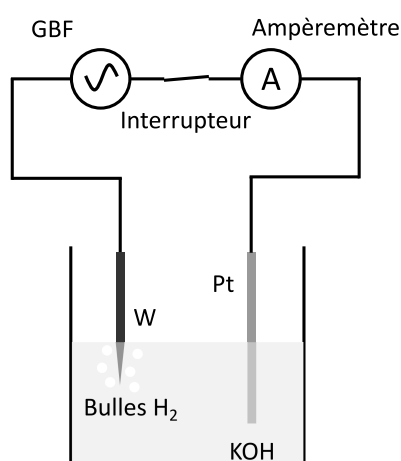


FIGURE II.16 – Réalisation de pointe par attaque électrochimique d'un fil de tungstène.

jouant sur les paramètres de la réaction.

L'étape suivante est l'obtention d'une pointe courte, d'environ 1 mm de long, pour la coller au bout du bras du diapason. Pour cela, nous replions l'extrémité du brin de tungstène au plus près de la pointe sur lui-même avec une pince coudée. Nous trempions ensuite le coude dans la solution de potasse afin de l'user par attaque chimique en gardant l'extrémité de la pointe en-dehors de la solution. Nous arrêtons la réaction dès que le coude devient trop faible pour supporter le poids de la pointe. Cette dernière n'est alors tenue que par un mince filament au reste du fil de tungstène.

Nous amenons la pointe au niveau du diapason par un système de microdéplacements. Nous déposons une goutte de cyanoacrylate au bout du bras de diapason qui fait environ 100 μm par 200 μm et nous mettons en contact la pointe. Une fois que le collage a pris, il nous suffit d'user mécaniquement le coude par petits déplacements du fil jusqu'à ce qu'il finisse par céder.

Le processus de fabrication des pointes est délicat du fait de la fragilité des pointes mais il nous offre une certaine flexibilité pour nous adapter aux besoins expérimentaux. La forme de la pointe est essentielle car elle définit la résolution latérale du montage expérimental de par son rayon de courbure. En outre, la pointe s'use au fur et à mesure des balayages et donne lieu à des profils topographiques moins précis et à des signaux optiques trop faibles, voire indétectables, quand la pointe est émoussée.

II.2.2 Voie d'imagerie

Le montage TRSTM étudié est en partie basé sur un système de microscope à force atomique où la position de la sonde locale est contrôlée avec une précision nanométrique. Cependant, c'est avant tout un microscope optique où une pointe diffusante permet de convertir les ondes évanescentes du champ proche en ondes propagatives détectables en champ lointain afin

de réaliser des images super-résolues.

Système de chauffage

A la différence des microscopes optiques en champ proche habituels qui emploient une source extérieure comme un laser, nous exploitons le rayonnement thermique de l'échantillon chauffé par un support doté d'un élément de chauffage par effet Joule.

L'échantillon est posé sur une résistance chauffante rectangulaire reliée à une alimentation. En fonction du courant appliqué, nous lisons la température de la résistance chauffante avec un thermocouple et nous obtenons la courbe de température présentée en figure II.17.

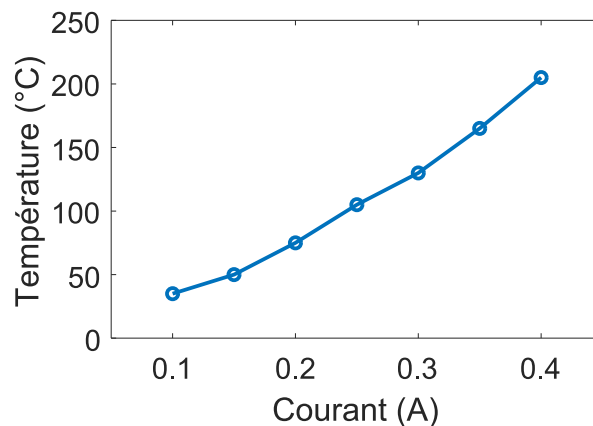


FIGURE II.17 – Courbe courant-température de la résistance chauffante.

Système de détection

Le champ diffusé par la pointe est collecté par un objectif Cassegrain d'ouverture numérique 0,5 et de focale 5,4 mm. Il est ensuite dirigé par un système de miroirs en or vers une lentille en sélénure de zinc (ZnSe) de focale 50 mm. Un détecteur infrarouge est placé au foyer de la lentille. Les lentilles en verre étant transparentes dans le visible mais opaques dans l'infrarouge, elles ne sont pas adaptées à notre montage et nous leur préférons des miroirs métalliques pour pouvoir travailler en réflexion ou des optiques en ZnSe, qui est transparent dans l'infrarouge moyen.

La figure II.18 représente le trajet optique de la diffusion par la pointe jusqu'au détecteur infrarouge.

Nous utilisons un détecteur MCT (HgCdTe ou tellure de mercure-cadmium) refroidi à l'azote liquide pour la mesure des photons infrarouges. Sa surface sensible est un carré de 250 μm de côté et elle est conjuguée à la zone de l'échantillon où se situe la pointe. Son pic de détection se situe à environ 10,7 μm , soit environ au maximum du rayonnement thermique à

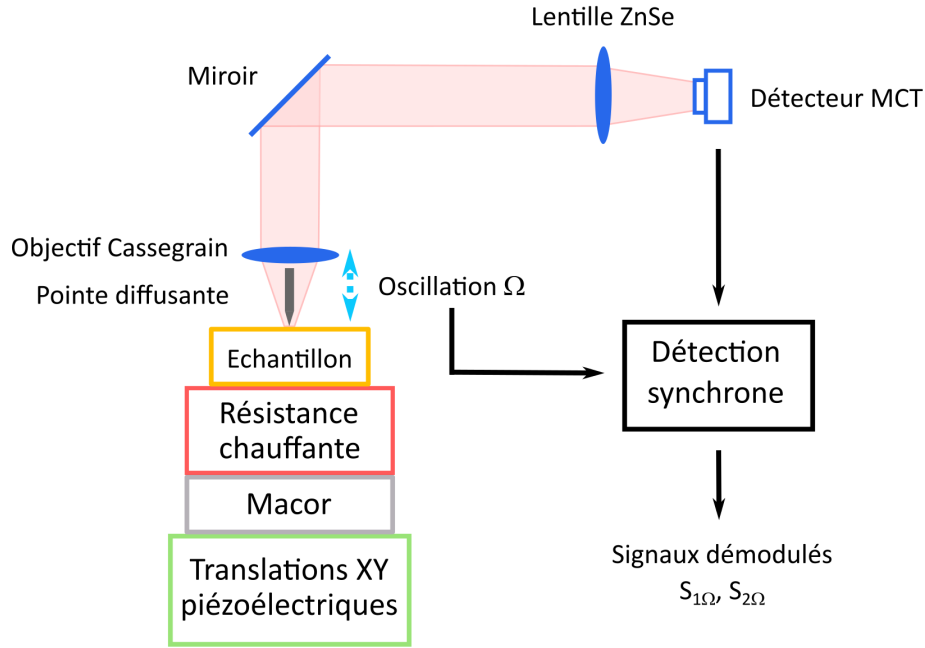


FIGURE II.18 – Schéma global de la voie d'imagerie du montage TRSTM.

température ambiante d'après la loi de Wien. Ce détecteur possède une gamme spectrale de sensibilité entre $2\text{ }\mu\text{m}$ et $13\text{ }\mu\text{m}$. Sa détectivité spécifique est $D^* = 5.10^{10}\text{ cm.Hz}^{1/2}\text{W}^{-1}$, ce qui en fait un détecteur sensible pour la gamme de l'infrarouge moyen.

Le choix du détecteur est déterminant car sa surface active doit être en adéquation avec les dimensions du faisceau à capter. Plus l'aire de la surface active est grande, plus la quantité de flux collecté est importante mais la contribution du courant d'obscurité se retrouve également accrue.

Les optiques et le détecteur sont choisis de sorte à ce que le disque central de la tache d'Airy soit compris dans la surface sensible du détecteur. Pour la longueur d'onde $\lambda = 10\text{ }\mu\text{m}$, la tache d'Airy a pour diamètre $\Phi_{\text{Airy}} = \frac{1.22\lambda}{\text{ON}} = 24.4\text{ }\mu\text{m}$. En comparaison, la taille de la surface sensible du détecteur rapportée au plan échantillon en tenant compte du grandissement du système est $250\text{ }\mu\text{m} \times \frac{\text{focale de l'objectif}}{\text{focale de la lentille de focalisation}} = 250\text{ }\mu\text{m} \times \frac{5.4}{50} = 27\text{ }\mu\text{m} > \Phi_{\text{Airy}} = 24.4\text{ }\mu\text{m}$.

Nous pouvons ajuster la position du détecteur à l'aide de vis micrométriques afin de régler finement l'alignement et optimiser le signal détecté.

Une difficulté majeure en microscopie en champ proche est l'extraction de la composante du signal de champ proche du signal total détecté. En effet, le champ diffusé par la pointe $|E_{\text{pointe}}| = |E_p| \exp(j\omega t + \phi_b)$ est masqué par le champ provenant des réflexions sur l'échantillon ou sur les parties supérieures de la pointe $|E_{\text{fond}}| = |E_f| \exp(j\omega t + \phi_f)$. Ces contributions

arrivent toutes deux sur le détecteur et, comme le fond parasite domine la mesure, le terme en E_f est prépondérant. Pour pallier ce problème, nous exploitons le fait que la pointe oscille en mode contact intermittent et donne donc lieu à une modulation du champ E_p à sa fréquence d'oscillation. Une détection synchrone est utilisée pour démoduler le signal détecté à la fréquence d'oscillation de la pointe Ω , ce qui revient à filtrer la composante en E_f .

Il est également possible de démoduler à une harmonique plus élevée de la fréquence d'oscillation afin d'atténuer davantage la contribution des variations lentes du champ et ainsi améliorer la résolution des images obtenues [72, 73].

En effet, la dépendance du signal diffusé en fonction de la distance est fortement non-linéaire. Pour des distances pointe-échantillon z inférieures au rayon de courbure de la pointe, le signal diffusé augmente fortement à l'approche de la surface en raison de la contribution du champ proche et du champ produit par l'image de la pointe dans l'échantillon. En revanche, la contribution parasite de champ lointain provenant de la diffusion par la partie supérieure de la pointe varie lentement par rapport à l'amplitude d'oscillation. Ainsi, l'apex de la pointe oscillante diffuse des composantes du champ en 2Ω , 3Ω , etc qui sont spécifiques à la réponse non-linéaire du champ proche et démoduler à une harmonique plus élevée permet d'être plus sensible à ces composantes et de filtrer les diffuseurs en amont de l'apex. Cela revient à diminuer l'extension verticale de la pointe et à extraire plus efficacement le champ évanescent confiné à la surface même de l'échantillon.

Toutefois, le signal détecté a tendance à chuter rapidement pour des harmoniques supérieures, ce qui limite le rapport signal sur bruit et le nombre d'harmoniques accessibles. Le rayonnement thermique que nous cherchons à détecter étant très faible par rapport à l'intensité que fournirait une source externe dans un montage a-SNOM classique, nous nous contentons en général de démoduler à la seconde harmonique 2Ω quand cela est possible.

Pour une oscillation sinusoïdale de la pointe en hauteur telle que $z = z_0 + A \cos(\Omega t)$ avec z_0 la position moyenne de la pointe, A l'amplitude d'oscillation et Ω la fréquence d'oscillation, si A est très inférieure à la longueur d'onde de travail λ , le signal optique détecté S en fonction de z peut être développé en série de Taylor autour de z_0 [74] :

$$S(z) = S(z_0) + A \cos(\Omega t) \left(\frac{dS}{dz} \right)_{z=z_0} + \frac{A^2}{2} \cos^2(\Omega t) \left(\frac{d^2S}{dz^2} \right)_{z=z_0} + \dots \quad (\text{II.18})$$

La démodulation du signal à des harmoniques plus élevées peut donc être approximée comme l'image des dérivées successives du signal détecté par rapport à la hauteur de la pointe z .

Mesure spatiale du champ proche

Pour l'imagerie de l'échantillon, le déplacement de celui-ci en x et y avec les translations piézoélectriques permet d'enregistrer point par point le signal détecté et de reconstituer la distribution optique de champ proche à sa surface.

Plusieurs images sont enregistrées simultanément lors du balayage : la topographie qui correspond au signal de rétroaction asservissant la hauteur de la pointe, le signal reçu par le détecteur infrarouge démodulé à la fréquence d'oscillation de la pointe et à sa seconde harmonique.

Afin de s'adapter à l'échantillon étudié, l'expérimentateur a la possibilité de choisir les paramètres du balayage tels que la vitesse de la pointe, le nombre de points d'acquisition, la largeur du balayage, etc... Un compromis doit être trouvé entre vitesse de balayage de la pointe et stabilité de l'asservissement, d'autant plus que le chauffage de l'échantillon est susceptible d'entraîner des perturbations, en particulier au niveau du point de collage entre la pointe et le diapason. En général, une trentaine de minutes est nécessaire pour acquérir des images avec le TRSTM.

Procédure d'alignement

L'alignement du montage TRSTM est une procédure particulièrement difficile car il s'agit de parvenir à focaliser le champ à la surface du détecteur qui fait $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$. De surcroît, nous travaillons dans l'espace libre à une longueur d'onde d'environ $\lambda = 10\ \mu\text{m}$.

Nous procédons à un alignement préliminaire par le biais d'une diode laser rouge de longueur d'onde $\lambda = 660\ \text{nm}$. Placée au-dessus de l'échantillon, son faisceau est réfléchi à la surface de celui-ci et est dirigé vers le détecteur par le même système optique. Ceci permet un premier positionnement grossier en jouant sur la position du détecteur qui est placé sur une plate-forme avec des platines de translation en x , y et z .

La pointe est ensuite amenée dans le champ de l'objectif par un système de positionnement Attocube permettant le positionnement de la pointe dans les trois axes de l'espace avec une précision de quelques dizaines de nanomètres. Nous arrivons à conjuguer l'extrémité de la pointe au spot laser rouge sur l'échantillon ainsi qu'à descendre la pointe dans la course du piézoélectrique en z qui est régi par l'asservissement par le biais d'une procédure automatique que nous avons implémentée avec l'électronique de contrôle (Fig. II.19). Cette procédure consiste à faire descendre la pointe avec le piézoélectrique de petite course en z et faute de trouver le contact, à rétracter la pointe et à descendre par incréments la position en z de la pointe avec l'Attocube de plus longue course. Ces étapes sont répétées jusqu'à obtention du contact, lorsque la distance séparant la pointe de la surface de l'échantillon est inférieure à la course de $16\ \mu\text{m}$ de la translation piézoélectrique.

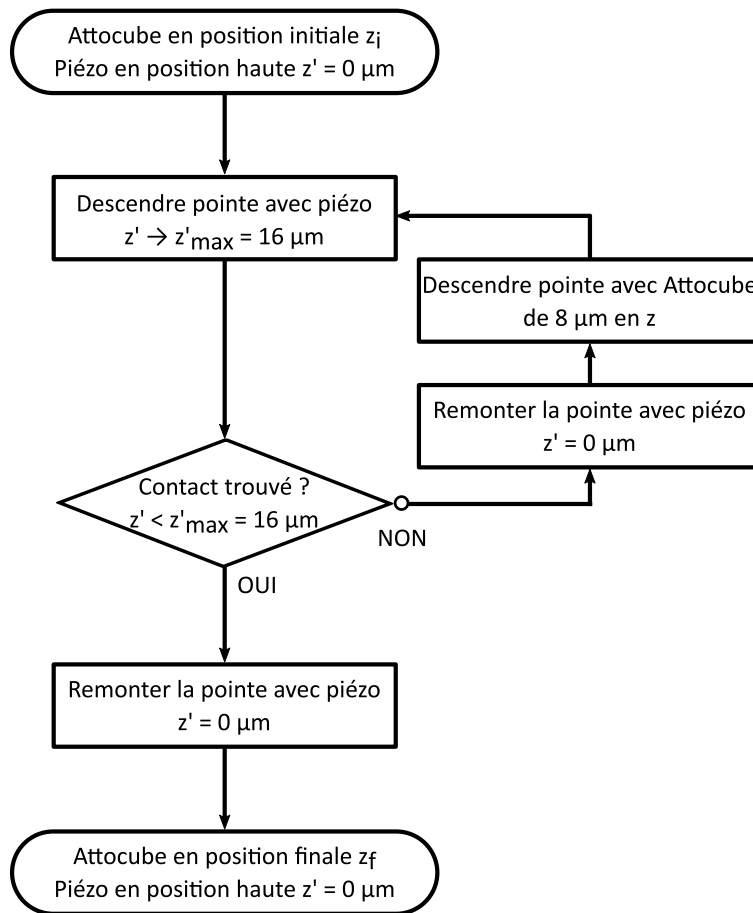


FIGURE II.19 – Procédure pour approcher la pointe de la surface de l'échantillon et trouver le contact.

Lorsque la pointe arrive en contact avec l'échantillon, le signal démodulé par la détection synchrone correspondant au champ proche devient détectable. Il faut alors optimiser la position du détecteur avec les vis micrométriques afin d'avoir le maximum de signal.

II.2.3 Voie de spectroscopie

La gamme spectrale de l'infrarouge moyen coïncide avec les énergies des vibrations moléculaires et celles des phonons. Chaque matériau possède un spectre qui lui est propre et constitue une signature spectrale permettant leur identification.

Nous utilisons ici un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) couplé au TRSTM pour réaliser des mesures locales super-résolues du spectre de l'échantillon. Il nous suffit de basculer les miroirs en or afin de passer de la voie d'imagerie du montage à celle de spectroscopie. Les notions évoquées ici sont traitées plus en détails dans une série d'articles sur le FTIR [75-77].

Fonctionnement du FTIR

Le FTIR est composé de deux éléments principaux : un interféromètre de Michelson et une électronique de calcul.

Dans les techniques habituelles de FTIR, une source infrarouge extérieure dont le faisceau collimaté passe par la séparatrice de l'interféromètre de Michelson est mise en jeu. Une moitié du rayonnement, dont le champ est noté E_0 , est dirigée vers un miroir fixe qui la renvoie vers la séparatrice, donnant lieu à une longueur parcourue de $2L$, L étant la longueur d'un bras de l'interféromètre. L'autre moitié notée E_1 est envoyée vers un miroir fixe qui la redirige également vers la séparatrice et va avoir un trajet de $2(L + x)$, x étant la différence de longueur entre les deux bras. La différence de marche introduit par la position du miroir mobile est donc de $\delta = 2x$. Les deux faisceaux de lumière sont recombinaés par la séparatrice, interfèrent entre eux, et sont envoyés sur le détecteur infrarouge après focalisation. Un interférogramme est obtenu en enregistrant l'intensité reçue par le détecteur en fonction de la différence de marche introduite par le miroir mobile. Une transformée de Fourier discrète (TFD) est ensuite appliquée numériquement à l'interférogramme mesuré pour remonter au spectre de l'échantillon.

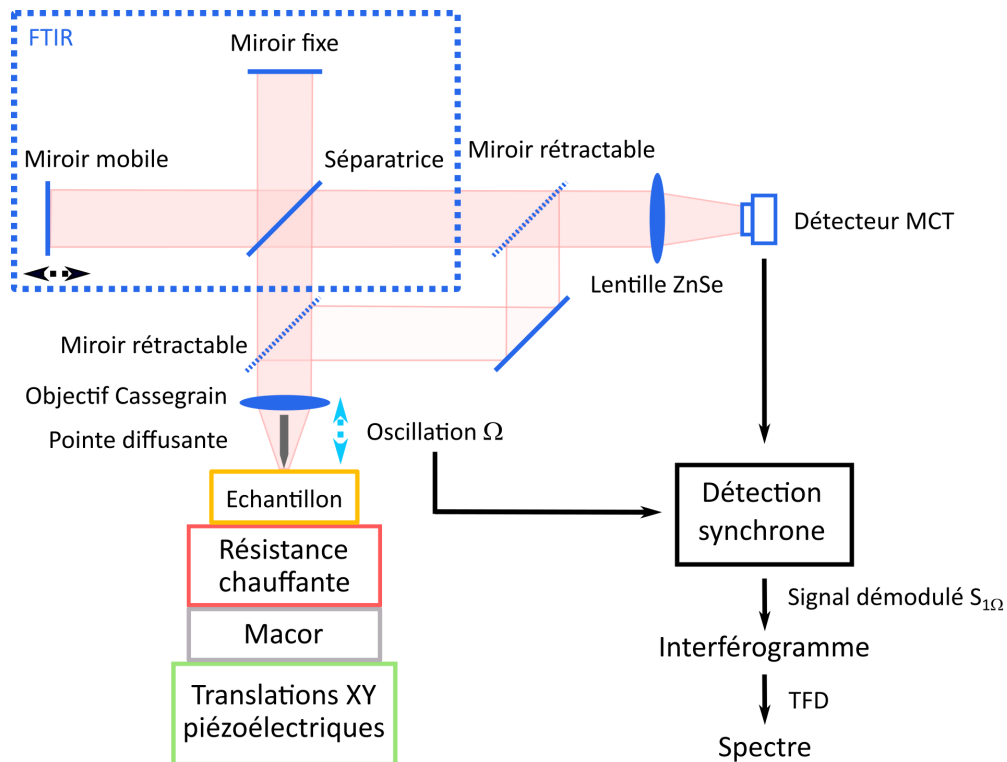


FIGURE II.20 – Schéma de la voie de spectroscopie du montage TRSTM après retrait des miroirs rétractables de la voie d'imagerie.

Le schéma en figure II.20 représente la voie de spectroscopie qui modifie le trajet optique

de la voie d'imagerie pour faire passer le faisceau à travers le FTIR par le biais de miroirs rétractables.

En raison du très faible niveau de signal provenant du champ proche, nous utilisons le FTIR en mode "step scan" au cours duquel le miroir mobile se déplace pas à pas plutôt que de balayer de façon continue comme c'est le cas dans le mode "rapid scan". Ceci nous permet d'intégrer le signal sur des constantes de temps plus longues au niveau de la détection synchrone et ainsi d'améliorer le rapport signal sur bruit de l'interférogramme enregistré.

Procédure d'alignement

Tout comme pour l'alignement de la voie d'imagerie, nous utilisons dans un premier temps une diode laser rouge pour positionner grossièrement le détecteur MCT. Pour cela, nous insérons une lame séparatrice en verre dans le FTIR que nous remplaçons ensuite par une séparatrice en KBr quand nous passons à l'alignement avec le rayonnement thermique. Nous pouvons alors ajuster finement la position du détecteur pour le conjuguer avec l'échantillon dans l'infrarouge.

L'expérimentateur a accès à divers paramètres en post-traitement pour améliorer la qualité du spectre comme le choix de fonctions d'apodisation, du facteur de zero-filling ou encore de la correction de phase.

Réponse instrumentale du montage expérimental

Le montage expérimental introduit diverses pertes au cours de la propagation du rayonnement thermique de l'échantillon jusqu'au détecteur. Il est donc nécessaire de prendre en compte la réponse instrumentale qui comprend la réflexion de l'objectif Cassegrain et des miroirs en or, la transmission de la séparatrice en KBr, de la lentille en ZnSe ainsi que de l'air et enfin de la plage spectrale de sensibilité du détecteur MCT. Afin de nous en affranchir dans nos mesures, nous effectuons une caractérisation de la réponse instrumentale, notée r , à l'aide d'une source approximant l'émission parfaite du corps noir.

Pour un échantillon d'émissivité $E_{\text{éch}}$ et pour lequel la transmission est nulle, sa réflectivité s'écrit $R(\lambda) = 1 - E_{\text{éch}}(\lambda)$. Nous exprimons le spectre $S_{\text{éch}}$ d'un échantillon chauffé à la température $T_{\text{éch}}$ en fonction des différentes contributions qui atteignent le détecteur : le rayonnement de l'échantillon, B le rayonnement ambiant atteignant directement le détecteur et le rayonnement ambiant réfléchi par l'échantillon [78].

$$S_{\text{éch}}(\lambda, T_{\text{éch}}) = r(\lambda)E_{\text{éch}}(\lambda)L^{\circ}(\lambda, T_{\text{éch}}) + B(\lambda) + r(\lambda)[1 - E_{\text{éch}}(\lambda)]L^{\circ}(\lambda, T_{\text{amb}}) \quad (\text{II.19})$$

$$= r(\lambda)E_{\text{éch}}(\lambda)[L^{\circ}(\lambda, T_{\text{éch}}) - L^{\circ}(\lambda, T_{\text{amb}})] + B(\lambda) + r(\lambda)L^{\circ}(\lambda, T_{\text{amb}}) \quad (\text{II.20})$$

avec L° la luminance énergétique du corps noir donnée par la loi de Planck (Eq. I.2).

En l'absence d'échantillon, le spectre correspondant au rayonnement à température ambiante est :

$$S_{\text{amb}}(\lambda, T_{\text{amb}}) = B(\lambda) + r(\lambda)L^\circ(\lambda, T_{\text{amb}}) \quad (\text{II.21})$$

Dans le cas où l'échantillon est un corps noir d'émissivité $E(\lambda) = 1$, son spectre S_{CN} s'écrit :

$$S_{\text{CN}}(\lambda, T_{\text{éch}}) = r(\lambda)L^\circ(\lambda, T_{\text{éch}}) + B(\lambda) \quad (\text{II.22})$$

En soustrayant II.22 et II.21, nous obtenons alors la relation suivante :

$$S_{\text{CN}}(\lambda, T_{\text{éch}}) - S_{\text{amb}}(\lambda, T_{\text{amb}}) = r(\lambda)(L^\circ(\lambda, T_{\text{éch}}) - L^\circ(\lambda, T_{\text{amb}})) \quad (\text{II.23})$$

D'où l'expression de la réponse instrumentale suivante :

$$r(\lambda) = \frac{S_{\text{CN}}(\lambda, T_{\text{éch}}) - S_{\text{amb}}(\lambda, T_{\text{amb}})}{L^\circ(\lambda, T_{\text{éch}}) - L^\circ(\lambda, T_{\text{amb}})} \quad (\text{II.24})$$

En outre, l'émissivité d'un échantillon peut être déterminée à partir des mesures de son spectre, de celui d'un corps noir à même température et de celui du rayonnement ambiant :

$$E(\lambda) = \frac{S_{\text{éch}}(\lambda, T_{\text{éch}}) - S_{\text{amb}}(\lambda, T_{\text{amb}})}{S_{\text{CN}}(\lambda, T_{\text{éch}}) - S_{\text{amb}}(\lambda, T_{\text{amb}})} \quad (\text{II.25})$$

Notre échantillon qui approxime le rôle de corps noir est une lame de verre couverte de suie. La suie est un agrégat riche en particules de carbone qui est hautement émissif dans la gamme spectrale infrarouge qui nous intéresse [35, 79].

Nous effectuons des mesures sur cet échantillon servant de référence pour différentes températures et obtenons les courbes représentées en figure II.21(a). Les spectres expérimentaux suivent des tendances communes. Elles présentent un maximum vers $10.4 \mu\text{m}$ où la détectivité est la plus élevée. En outre, des raies d'absorption sont visibles autour de $4.25 \mu\text{m}$ ainsi que entre $5 \mu\text{m}$ et $7.5 \mu\text{m}$. Ceci est caractéristique du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau présents dans l'atmosphère.

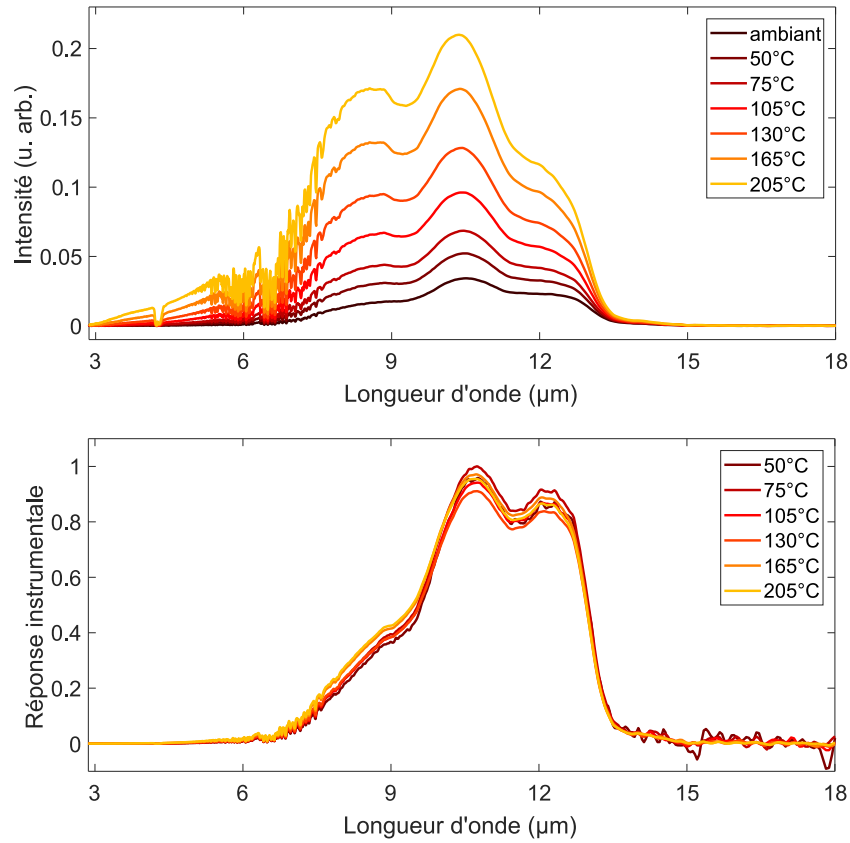


FIGURE II.21 – (a) Spectres mesurés avec un échantillon de référence assimilable à un corps noir pour différentes températures T . (b) Réponse instrumentale du montage expérimental.

En suivant la procédure décrite précédemment, nous déterminons la réponse instrumentale de notre instrument que nous représentons en figure II.21(b) et nous confirmons la fiabilité de la technique par la superposition des courbes obtenues pour la réponse instrumentale à différentes températures. Les variations entre les différentes courbes peuvent être attribuées à des imprécisions de la mesure de température avec le thermocouple.

Dans le cadre de cette thèse, les mesures en spectroscopie restent comprises dans la plage spectrale de 800 cm^{-1} à 1700 cm^{-1} , soit entre $5.9\text{ }\mu\text{m}$ et $12.5\text{ }\mu\text{m}$, où le détecteur est suffisamment sensible. Elles sont ensuite corrigées par un spectre de corps noir pris à la même température que l'échantillon, et un autre à température ambiante comme l'explique l'équation II.25.

II.3 Microscope à effet tunnel à rayonnement thermique

Nous avons vu que le TRSTM est une technique de microscopie optique en champ proche qui est basée sur l'émission thermique de l'échantillon. Il rend possible l'imagerie et la spectroscopie super-résolues dans l'infrarouge moyen grâce au couplage à un FTIR. Un intérêt majeur

est l'obtention d'une source large bande spectralement dans la gamme qui nous intéresse : l'infrarouge moyen.

Nous verrons dans cette partie que la nature du signal détecté par le TRSTM est le rayonnement thermique qui est lié à la densité locale d'états électromagnétiques (EM-LDOS : *Electromagnetical Local Density of States*). Nous présenterons ensuite des résultats obtenus qui ont permis de valider la nouvelle configuration.

II.3.1 Densité locale d'états électromagnétiques

Cas du corps noir

Nous avons explicité les lois qui décrivent l'émission d'un corps noir en champ lointain dans le chapitre I.1. où n'interviennent que les ondes propagatives. Prendre en compte les ondes évanescentes dans la caractérisation de l'émission thermique résulte en un comportement fortement différent qu'il nous faut détailler pour établir un lien avec le signal mesuré avec le TRSTM.

Dans tout matériau à l'équilibre thermique, les particules chargées qui le composent subissent des mouvements thermiques aléatoires à l'origine de courants fluctuants. Le champ électromagnétique rayonné par ceux-ci correspond à l'émission thermique qui vient exciter à la fois des modes propagatifs et évanescents sur une large plage spectrale.

Nous commençons par écrire la densité volumique d'énergie monochromatique d'un corps noir U° à partir de l'expression de sa luminance monochromatique :

$$U^\circ(\omega, T) = \frac{4\pi}{c} L^\circ(\omega, T) \quad (\text{II.26})$$

$$= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (\text{II.27})$$

$$= \rho_o(\omega) \theta(\omega, T) \quad (\text{II.28})$$

Nous faisons ainsi apparaître que la densité volumique d'énergie est égale au produit entre $\rho_o(\omega) = \omega^2/\pi^2 c^3$ la densité d'états électromagnétiques dans le vide (DOS : *Density of states*) et $\theta(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1}$ l'énergie moyenne d'un oscillateur quantique à l'équilibre thermique.

Cas au voisinage d'une interface plane

Considérons une configuration comprenant deux espaces semi-infinis. Un matériau homogène à l'équilibre thermique occupe le demi-espace $z < 0$, le reste étant le vide de façon à ce qu'ils soient séparés par une interface plane dans le plan $z = 0$.

Le vecteur d'onde dans le vide a pour notation $k_0^2 = k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2$ où $k_{\parallel}$ et $k_{\perp}$ sont les composantes du vecteur d'onde respectivement parallèle et perpendiculaire à l'interface.

La densité locale d'énergie électromagnétique monochromatique en $\mathbf{r}$ dans le vide, à la pulsation ω et à la température T s'exprime en fonction des champs électrique $\mathbf{E}$ et magnétique $\mathbf{H}$:

$$U(\mathbf{r}, \omega, T) = \frac{\varepsilon_0}{2} \langle |\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)|^2 \rangle + \frac{\mu_0}{2} \langle |\mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)|^2 \rangle \quad (\text{II.29})$$

où ε_0 est la permittivité électrique du vide, μ_0 la perméabilité magnétique du vide et où les crochets correspondent à la moyenne des fluctuations du champ.

L'équation II.29 peut être reformulée en passant par le formalisme de Green où $\overline{\overline{\mathbf{G}}}^{\mathbf{E}}$ et $\overline{\overline{\mathbf{G}}}^{\mathbf{H}}$ représentent les tenseurs de Green des champs électrique et magnétique respectivement [80] :

$$U(\mathbf{r}, \omega, T) = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \frac{\omega}{\pi c^2} \text{Im}\{\text{Tr}[\overline{\overline{\mathbf{G}}}^{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) + \overline{\overline{\mathbf{G}}}^{\mathbf{H}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)]\} \quad (\text{II.30})$$

De façon analogue avec l'équation II.28, nous pouvons faire apparaître une densité locale d'états électromagnétiques (EM-LDOS : *Electromagnetic local density of states*) notée ρ dans l'expression de la densité locale d'énergie électromagnétique :

$$U(\mathbf{r}, \omega, T) = \rho(\mathbf{r}, \omega) \theta(\omega, T) \quad (\text{II.31})$$

Dans la zone correspondant au champ proche ($z \ll \lambda$) et pour $k_{\parallel} \gg k_0$, la EM-LDOS peut être écrite en utilisant l'approximation quasi-électrostatique [74, 81] :

$$\rho(z, \omega) = \frac{\text{Im}[\epsilon_1(\omega)]}{|1 + \epsilon_1(\omega)|^2} \frac{1}{16\pi^2 \omega z^3} \quad (\text{II.32})$$

où la dépendance en $1/z^3$ est une caractéristique de l'approximation quasi-électrostatique.

Cette expression met en évidence la présence d'une résonance possible pour une pulsation ω telle que $\text{Re}[\epsilon_1(\omega)] = -1$. Cette pulsation correspond à la résonance polariton de surface (plasmon ou phonon) et donne lieu à un pic de EM-LDOS étroit dans le spectre si $\text{Im}[\epsilon_1(\omega)]$ est petit devant $\text{Re}[\epsilon_1(\omega)]$.

Ce comportement en champ proche diffère significativement de ce qui se passe en champ lointain. En effet, le spectre d'un objet étendu émis en champ lointain est défini comme étant le produit du spectre du corps noir donné par la loi de Planck et de l'émissivité du matériau qui est comprise entre 0 et 1.

En champ proche, le spectre de U peut présenter des pics quasi-monochromatiques de plu-

sieurs ordres de grandeur plus grands que l'enveloppe du corps noir. Ils sont la signature des matériaux supportant des polaritons de surface. Aux fréquences résonantes, l'énergie émise à la surface de ces matériaux est donc bien plus importante à proximité de la surface qu'en champ lointain.

Détection expérimentale

A partir des travaux théoriques réalisés en amont, il a été proposé de détecter expérimentalement la EM-LDOS avec un SNOM [82]. Cette idée a mené au développement du TRSTM à l'Institut Langevin, premier instrument capable de sonder directement la EM-LDOS à travers des mesures de l'émission thermique de champ proche dans l'infrarouge à la surface d'un échantillon [66]. Sa dénomination vient de l'analogie avec le microscope à effet tunnel (STM). Alors que le STM détecte un courant électronique pour sonder la LDOS électronique, le TRSTM détecte un courant photonique pour sonder la LDOS électromagnétique. Des courants de charge résultant de fluctuations thermiques excitent tous les modes électromagnétiques possibles dans un corps à l'équilibre thermique selon la distribution de photons. Cela a pour résultat le rayonnement d'une émission thermique avec une densité locale d'énergie électromagnétique U à la surface.

D'autres instruments capables de sonder la EM-LDOS par le biais du rayonnement thermique ont été développés. Nous pouvons citer par exemple l'équipe de R. Hillenbrand (CIC nanoGUNE, Espagne) qui a réalisé des mesures de spectroscopie infrarouge avec une source thermique externe large spectralement. Après passage par le FTIR, le rayonnement thermique est dirigé vers une pointe AFM en or qui joue également le rôle d'antenne pour concentrer le rayonnement à son extrémité afin d'illuminer localement l'échantillon [83]. Cependant, ce type de sonde impose au système pointe-échantillon un éclairage externe large bande. En conséquence, elle n'est pas sensible à la EM-LDOS.

D'autres montages inspirés par le TRSTM ont vu le jour depuis les premières publications et sont basés sur des configurations similaires.

L'équipe de M. Raschke (Université du Colorado, Etats-Unis) a développé un instrument *Thermal Infrared Near-field Spectroscopy* [84] qui consiste également à coupler un microscope optique en champ proche à pointe diffusante avec un FTIR. Ce montage est capable de sonder la EM-LDOS dans l'infrarouge moyen [85] de façon analogue au TRSTM à la différence que dans son cas, c'est la pointe AFM qui est chauffée et non l'échantillon. Les pointes utilisées sont conçues pour atteindre des températures maximales de 400°C. Dans cette configuration, la pointe a donc le rôle double de source de chaleur locale et de diffuseur. Chauffer la pointe a pour visée de rendre le système plus stable thermiquement aux températures élevées mais aussi d'éviter de dégrader l'échantillon. La température plus élevée ainsi que la plus faible contri-

bution du signal de fond provenant d'un échantillon uniformément chauffé permet d'améliorer le rapport signal à bruit par rapport aux mesures de spectres par le TRSTM. Toutefois, la température exacte de la surface après transfert de chaleur local par la pointe reste méconnue et n'est pas uniforme, ce qui peut être gênant en pratique pour l'interprétation des résultats ou pour sonder des ondes comme les plasmons de surface qui se propagent à grande distance sur des surfaces dont la température est inhomogène. De plus, la pointe chauffée a également son propre rayonnement et peut rendre l'interprétation des spectres obtenus complexe. Des résultats expérimentaux ont été publiés pour des matériaux présentant des résonances phonon-polariton de surface ainsi que pour des polymères dont les vibrations moléculaires sont comprises dans l'infrarouge moyen [86].

L'équipe de Y. Kajihara (Université de Tokyo, Japon) [87] a mené des travaux pour développer un instrument capable de mesurer l'émission thermique à température ambiante, à 22°C. Leur montage expérimental est similaire mais ils utilisent un détecteur de type *Charge-Sensitive Infrared Photodetector* (CSIP) dont la sensibilité est d'un facteur 100 fois meilleur que celle d'un détecteur MCT utilisé pour le TRSTM. En revanche, le montage nécessite des temps de stabilisation longs, une image de 12 μm de côté prenant 10 heures à réaliser. En outre, la bande spectrale du CSIP est très réduite, de l'ordre de 1 μm , et exclut la possibilité d'effectuer des mesures de spectroscopie.

II.3.2 Étude de structures or/carbure de silicium

Le TRSTM a été validé dans un premier temps avec des échantillons d'or sur du substrat de carbure de silicium [66]. Ces deux matériaux ont la particularité de supporter des polaritons de surface (plasmon-polariton de surface pour l'or et phonon-polariton de surface pour le carbure de silicium). L'or ne présente pas de comportement particulier dans l'infrarouge mais le carbure de silicium comporte un pic caractéristique de la EM-LDOS correspondant à la résonance phonon-polariton.

Imagerie

Nous avons pu valider le bon fonctionnement du TRSTM après alignement des optiques, implémentation de la nouvelle électronique de contrôle et des piézoélectriques sur ce même type d'échantillon où une couche d'or est déposée sur un substrat de SiC, ces deux matériaux ayant des constantes diélectriques différentes.

Pour l'acquisition de l'image super-résolue de l'échantillon par détection de son rayonnement thermique, celui-ci est chauffé à 100°C. La zone de balayage fait 40 μm et la taille de l'image enregistrée est de 64×16 pixels. La constante de temps choisie avec la détection synchrone est de $\tau = 200$ ms de sorte à ce que la pointe, qui passe $t_{\text{pix}} = 313$ ms par pixel, produise

un signal suffisamment stable pour obtenir une image de bonne qualité. Pour augmenter davantage la résolution spatiale, une vitesse de balayage de la pointe peut être réglée pour que $t_{\text{pix}} \geq 3\tau$ moyennant un temps d'acquisition d'image plus long.

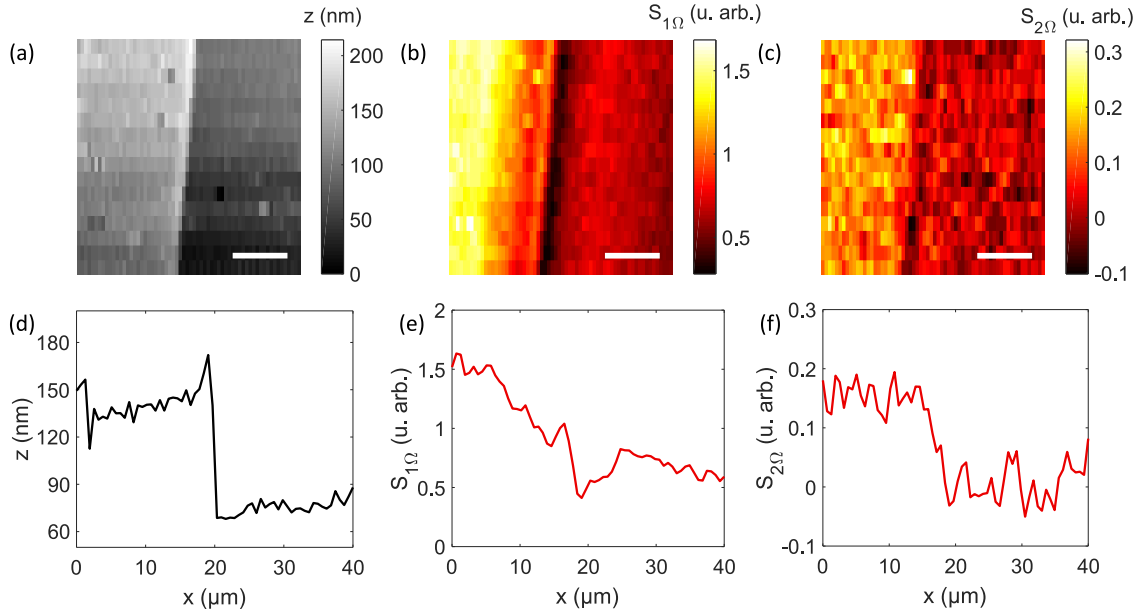


FIGURE II.22 – Images TRSTM d’une interface entre de l’or et du carbure de silicium. (a) Topographie. (b) Signal démodulé à 1Ω . (c) Signal démodulé à 2Ω . (d-f) Coupes correspondantes dans la direction de l’axe x .

Les images de topographie et de champ proche que nous avons obtenues à l’interface entre une zone recouverte d’or et une zone ne contenant que le substrat de SiC sont présentées en figure II.22. L’image de topographie (Fig. II.22(a)) et le profil d’une ligne de balayage (Fig. II.22(d)) mettent en évidence la marche due à la couche d’or dont l’épaisseur est d’environ 50 nm.

Le contraste entre les deux matériaux est également visible dans les images optiques. L’or produit un niveau de signal plus élevé que le SiC car le signal détecté est intégré sur l’ensemble de la plage spectrale du détecteur MCT. Si un filtre centré sur le pic de résonance du SiC était inséré dans le chemin optique pour réaliser une image autour de cette longueur d’onde λ donnée, ce serait au contraire le SiC qui apparaîtrait plus émissif que l’or.

L’image correspondant à l’enregistrement du signal démodulé à la fréquence d’oscillation de la pointe $S_{1\Omega}$ (Fig. II.22(b) et sa coupe (e)) montrent que l’amplitude du signal est superposée à une ligne de base avec une pente. Cela peut être causé par des réflexions parasites entre la pointe et l’interface ou bien par la partie supérieure de la pointe, ce qui rend l’interprétation peu aisée.

Comme démoduler à une harmonique supérieure revient à diminuer la contribution du

champ lointain qui présente des variations du champ sur de grandes échelles (de l'ordre de la longueur d'onde), nous constatons une amélioration du contraste avec les figures II.22(c) et (f) où le signal $S_{2\Omega}$ est démodulé à la seconde harmonique et obtenons ainsi une image plus représentative de la distribution de la EM-LDOS à la surface de l'échantillon. En revanche, le signal $S_{2\Omega}$ est plus faible que $S_{1\Omega}$ d'un facteur d'environ 3. Nous parvenons tout de même à résoudre correctement la marche entre l'or et le SiC, ce qui montre bien que la résolution spatiale de l'image est meilleure que la limite de diffraction ($\lambda \approx 10 \mu\text{m}$).

Pour confirmer qu'il s'agit bien de composantes caractéristiques du champ proche qui sont détectées par notre montage, nous réalisons des courbes d'approche pour lesquelles nous enregistrons les signaux démodulés $S_{1\Omega}$ et $S_{2\Omega}$ au cours de la rétraction de la pointe en z quand elle sort de la position de contact. Les courbes montrées en figure II.23 ont été mesurées au-dessus d'un plan d'or.

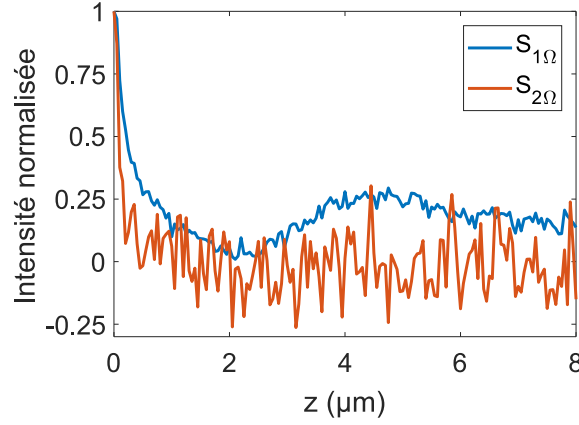


FIGURE II.23 – Courbe d'approche des signaux démodulés en fonction de la distance entre la pointe et l'échantillon.

Nous remarquons, dans l'évolution des signaux démodulés avec z , que l'amplitude chute fortement dès que nous perdons le contact entre la pointe et l'échantillon. Dans le cas de $S_{1\Omega}$, des oscillations liées à l'interférence entre le champ diffusé directement par la pointe et le champ réfléchi par la surface de l'échantillon après diffusion par la pointe sont présentes. La différence de marche entre les deux champs qui interfèrent est donc d'environ $2z$ et la période d'oscillation est de $\lambda_{\text{moyen}}/2$ où $\lambda_{\text{moyen}} \approx 9 \mu\text{m}$ est la longueur d'onde moyenne détectée.

La courbe d'approche correspondant à $S_{2\Omega}$ présente une décroissance plus rapide du signal et n'est pas sujette à des oscillations quand la pointe s'éloigne de la surface de l'échantillon. Ceci valide le fait qu'il s'agit bien d'ondes évanescentes excitées thermiquement qui sont détectées et que la démodulation à l'harmonique supérieure permet d'obtenir un signal davantage représentatif du champ proche, permettant de s'affranchir d'effets liés au champ lointain.

Spectroscopie

Le couplage du montage TRSTM avec un spectromètre FTIR permet d'effectuer des mesures locales du spectre de l'échantillon. Cette technique présente l'inconvénient d'une perte d'un ordre de grandeur du signal détecté en sortie du spectromètre par rapport au signal provenant directement du microscope après diffusion par la pointe. Le niveau de signal pour le TRSTM classique étant déjà faible, de l'ordre de quelques dizaines de picowatts, les mesures de spectres sont particulièrement difficiles et leur mise en œuvre nécessite des temps d'acquisition longs pour se débarrasser du bruit.

Les spectres TRSTM sont généralement réalisés à partir du signal démodulé à la fréquence fondamentale pour des raisons de niveau de signal mais nous avons pu également mesurer des spectres démodulés à la seconde harmonique 2Ω . Nous choisissons dans les paramètres une résolution spectrale de 20 cm^{-1} et une constante de temps de la détection synchrone τ de 500 ms. Nous fixons un délai de stabilisation de la position du miroir mobile en mode "step scan" de 5τ . En raison du faible rapport signal sur bruit, nous effectuons des moyennes sur plusieurs spectres obtenus.

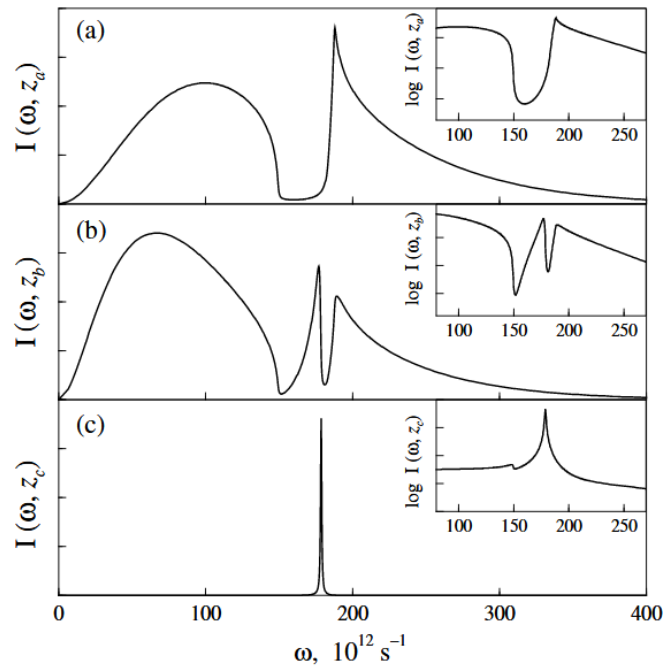


FIGURE II.24 – Spectres théoriques de l'émission thermique à différentes hauteurs au-dessus d'un échantillon de SiC : (a) $z = 1000 \text{ } \mu\text{m}$, (b) $z = 2 \text{ } \mu\text{m}$ et (c) $z = 100 \text{ nm}$ (Shchegrov et al., 2000 [8]).

Des études théoriques [8] ont été menées pour déterminer l'allure du spectre de EM-LDOS du carbure de silicium en fonction de la distance séparant la pointe de la surface de l'échantillon.

Le spectre de champ proche prévu par la théorie présente un pic étroit quasi-monochromatique au nombre d'onde $\sigma = 948 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 10.55 \text{ }\mu\text{m}$) qui correspond à $\text{Re}[\epsilon(\sigma)] = -1$, la résonance phonon-polariton. L'intensité du pic est de plusieurs ordres de grandeurs plus grande que celle en champ lointain. Bien que l'enveloppe du corps noir qui correspond à la contribution du champ lointain soit présente, celle-ci est dominée par le champ proche. Quand on s'éloigne de la surface de l'échantillon, la contribution des ondes évanescentes disparaît progressivement comme le montre la figure II.24. La première validation expérimentale de l'existence de ce pic a été effectuée par le biais de mesures spectrales avec le TRSTM [88].

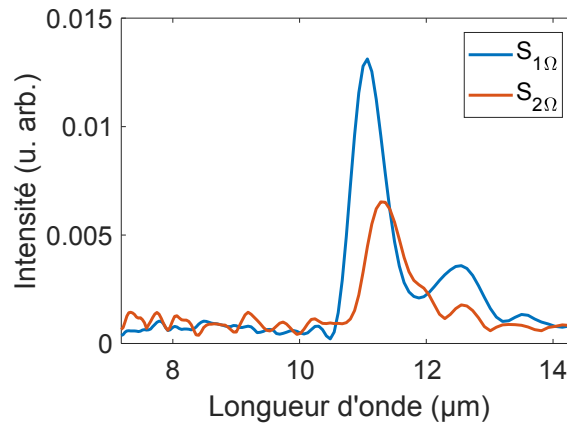


FIGURE II.25 – Spectres TRSTM du SiC.

L'échantillon étudié est composé de SiC 6H hexagonal auprès duquel nous approchons la pointe du TRSTM pour réaliser une mesure de spectroscopie locale. Dans la figure II.25, chaque courbe correspond à une moyenne de 5 spectres de SiC mesurés par le TRSTM couplé au FTIR pour les signaux démodulés $S_{1\Omega}$ et $S_{2\Omega}$. Nous remarquons qu'expérimentalement, le pic est autour de $\lambda_1 = 11.07 \text{ }\mu\text{m}$ pour $S_{1\Omega}$. Ce décalage avec la valeur théorique provient d'un couplage entre la pointe et la surface de l'échantillon qui induit une polarisabilité effective de la pointe [88]. La mesure du spectre dépend non seulement de la constante diélectrique locale du matériau sondé mais aussi de la forme géométrique de la pointe. Si nous prenons en compte la géométrie de l'extrémité de la pointe, nous nous attendons à ce que le décalage soit accentué pour une taille du modèle de pointe plus importante.

Toutefois, nous observons en démodulant à l'harmonique supérieure que le pic de résonance est situé à $\lambda_2 = 11.35 \text{ }\mu\text{m}$ pour $S_{2\Omega}$ alors que nous nous attendrions à ce qu'il se rapproche de la valeur théorique au vu de la diminution de la contribution des diffuseurs en-dehors du champ proche immédiat à la surface de l'échantillon comme nous l'avons constaté en voie d'imagerie. Cela peut s'expliquer par le fait que la géométrie de la pointe demeure mal contrôlée et la prédominance de son rôle dans l'interaction entre la pointe et l'échantillon est alors délicate à anticiper, ce qui en fait un sujet d'étude actuel [89]. Il faudrait idéalement avoir recours à

un diffuseur local mieux défini tel une sphère diffusante pour discerner comment la mesure de champ proche est affectée.

II.4 Conclusions et perspectives

Nous avons présenté dans ce chapitre les concepts d'optique de champ proche et les enjeux de la détection d'ondes évanescentes pour la super-résolution. Nous avons ensuite décrit le montage expérimental du TRSTM qui a été développé à l'Institut Langevin et que j'ai amélioré au cours de ces travaux de thèse pour le rendre plus performant.

Nous avons notamment remplacé certains éléments du montage tels que l'électronique de contrôle et les translations piézoélectriques pour rendre l'instrument plus précis et fiable. Nous avons également mis au point avec l'électronique de contrôle une procédure automatique pour faciliter le processus de mise en contact entre la pointe et l'échantillon.

Nous avons par la suite procédé à la validation du montage expérimental aussi bien en voie d'imagerie qu'en voie de spectroscopie en reproduisant des essais sur des échantillons composés d'or et de carbure de silicium, deux matériaux aux constantes diélectriques différentes dans l'infrarouge. Nous avons réalisé des cartes super-résolues de la distribution spatiale de la EM-LDOS en champ proche ainsi que des spectres mettant en évidence le pic quasi-monochromatique causé par le phonon-polariton du SiC, qui ne peut être détecté qu'à l'aide d'une sonde de champ proche.

Alors que les études passées au sein de l'équipe de l'Institut Langevin ont essentiellement porté sur la détection de polaritons de surface excités thermiquement sur des échantillons de taille comparable à la longueur d'onde, la nouvelle configuration du TRSTM dotée d'une meilleure sensibilité le rend apte à l'étude de structures sub-longueur d'onde telles que des nano-antennes résonantes où le champ est confiné dans un volume de taille extrêmement réduit.

Chapitre III

Spectroscopie infrarouge par modulation spatiale

Sommaire

III.1 Spectroscopie par modulation spatiale dans le visible	64
III.1.1 Principe de la technique	64
III.2 Spectroscopie par modulation spatiale dans l'infrarouge	66
III.2.1 Rayonnement thermique d'un objet sub-longueur d'onde sur substrat chauffé	67
III.2.2 Spectroscopie de nano-antenne unique dans l'infrarouge	69
III.3 Validation du montage	70
III.3.1 Modélisation	70
III.3.2 Comparaison avec une mesure expérimentale	75
III.4 Conclusions et perspectives	78

La réponse d'un nano-objet donné dépend de ses caractéristiques propres telles que les matériaux le constituant, ses dimensions et sa forme. La détermination de ses caractéristiques spectrales est généralement effectuée avec des échantillons comportant une densité élevée de nano-objets tels que des métasurfaces ou bien encore des solutions colloïdales. En plus des effets collectifs susceptibles de se produire par couplage diffractif [90], ces mesures réalisées sur de larges ensembles se traduisent par des effets statistiques et un élargissement inhomogène en raison des variations locales qui existent d'un nano-objet à l'autre. Pour s'affranchir de ces effets inhérents aux mesures d'ensemble et déterminer la réponse optique propre au seul nano-objet étudié, il est impératif d'atteindre une grande sensibilité de détection et d'éliminer la contribution de l'environnement local.

Nous décrirons d'abord la technique de spectroscopie de modulation spatiale initialement

développée pour la détection de nano-particules individuelles dans le visible à l'aide d'une source laser [91]. C'est cette technique que nous avons modifiée et adaptée dans cette thèse pour la mesure ultra-sensible de spectres infrarouges d'objets de taille sub-longueur d'onde sans source laser, à l'aide de leur seul rayonnement thermique. Nous détaillerons le montage expérimental de spectroscopie infrarouge par modulation spatiale que nous avons mis en place pour caractériser des nano-antennes uniques dans l'infrarouge moyen en les chauffant pour stimuler leur émission thermique. Enfin, nous présenterons l'étude d'un modèle simple que nous confrontons aux résultats expérimentaux pour valider ces derniers.

III.1 Spectroscopie par modulation spatiale dans le visible

Différentes méthodes expérimentales ont vu le jour dans le but de caractériser des nano-objets individuels et étudier la façon dont leur morphologie affecte leur réponse spectrale. Ces techniques couvrent essentiellement la gamme spectrale du visible.

Notre étude se base sur la spectroscopie par modulation spatiale qui est beaucoup plus flexible que la spectroscopie couplée avec un microscope à effet tunnel à rayonnement thermique (TRSTM) car elle ne nécessite pas de pointe de sonde locale, bien qu'elle tire habilement profit elle aussi des avantages offerts par les techniques de démodulation.

III.1.1 Principe de la technique

La technique de spectroscopie de modulation spatiale a été développée en 2004 par des membres de l'Institut Lumière Matière de Lyon avec l'objectif de caractériser de façon quantitative la section efficace d'extinction de nano-particules métalliques dont le diamètre est de l'ordre de la dizaine de nanomètres [91]. Ces nano-particules sont le siège d'une résonance de plasmon de surface et leurs propriétés d'absorption et de diffusion sont décrites par la théorie de Mie [92].

Dans sa version originale, la technique qu'ils ont mise au point met en jeu une source cohérente de puissance P_{inc} focalisée à la limite de diffraction par un objectif de microscope sur un échantillon constitué d'un substrat transparent sur lequel sont déposées des nano-particules métalliques suffisamment diluées pour ne sonder qu'une seule nano-particule à la fois.

Un schéma de principe du montage est représenté en figure III.1. Considérons une nano-particule située en (x_0, y_0) recevant une illumination à incidence normale via un objectif de microscope. Une partie de la lumière incidente interagit avec la nano-particule soit par processus d'absorption soit par diffusion. Après le passage de la lumière incidente ayant interagi ou non avec la nano-particule par un second objectif de microscope collimatant le faisceau, la puissance transmise P_{trans} est ensuite collectée par un photomultiplicateur. La faible variation de puissance ΔP causée par la présence de la nano-particule dans le faisceau est reliée à sa section efficace d'extinction par la relation $\sigma_{\text{eff}}^{\text{ext}}$:

$$\Delta P = P_{\text{trans}} - P_{\text{inc}} = -\sigma_{\text{eff}}^{\text{ext}} I(x_0, y_0) \quad (\text{III.1})$$

avec I l'intensité lumineuse à la position (x_0, y_0) de la nano-particule.

La puissance incidente étant largement dominante, la variation de puissance induite est trop infime pour pouvoir être perçue directement. Pour pallier cette difficulté, une platine piézo-électrique fait osciller sinusoïdalement dans le plan objet la position de la nano-particule à la fréquence f et l'amplitude δx , la faisant traverser par intermittence le faisceau lumineux qui l'illumine, tel que la position de la nano-particule en fonction du temps s'écrit $x(t) = x_0 + \frac{\delta x}{2} \sin(2\pi ft)$. Cette modulation spatiale est à l'origine d'une modulation de la puissance transmise. Pour une amplitude de modulation inférieure à la largeur du faisceau lumineux, un développement de Taylor permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \Delta P \simeq \sigma_{\text{eff}}^{\text{ext}} I(x_0, y_0) + \sigma_{\text{eff}}^{\text{ext}} \frac{\delta x}{2} \frac{\partial I}{\partial x} \Big|_{(x_0, y_0)} \sin(2\pi ft) \\ + \frac{\sigma_{\text{eff}}^{\text{ext}}}{2} \left(\frac{\delta x}{2} \right)^2 \frac{\partial^2 I}{\partial x^2} \Big|_{(x_0, y_0)} \left(\frac{1 - \cos(4\pi ft)}{2} \right) + \dots \quad (\text{III.2}) \end{aligned}$$

Une détection synchrone permet d'extraire les composantes modulées du signal en éliminant le fond environnant. Le signal démodulé est l'image de la variation de puissance transmise qui est elle-même proportionnelle à la section efficace d'extinction de la nano-particule sondée.

La connaissance exacte du profil gaussien du faisceau lumineux dans le plan de l'échantillon ainsi que la précision de détection permettent dans ce cas d'établir une calibration des mesures pour faire le lien avec la section efficace d'extinction absolue. Une section efficace d'extinction de 53 nm^2 a pu être mesurée par cette technique sur des nano-particules d'or illuminées à la longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ [91].

Après ces expériences menées avec une seule longueur d'onde d'excitation produite par un laser, le groupe de l'Institut Lumière Matière a couplé son montage à une source blanche afin de pouvoir sonder des échantillons de taille sub-longueur d'onde sur une gamme spectrale s'étendant de 300 à 900 nm [93]. Toujours basée sur la présence d'un fort gradient d'intensité dans le plan objet, cette adaptation du montage a rendu possible d'effectuer un spectre de la section efficace d'extinction moyennant une connaissance exacte du profil du faisceau lumineux à chaque longueur d'onde.

La méthode de spectroscopie par modulation spatiale a été également adaptée en configuration par réflexion et a été utilisée pour examiner des types de structures diverses : nano-objets métalliques [94, 95], résonateurs à anneau fendu (*split-ring resonator* en anglais) [96], nano-fils en sélénure de cadmium [97], nano-tubes de carbone [98], feuille de graphène [99]...

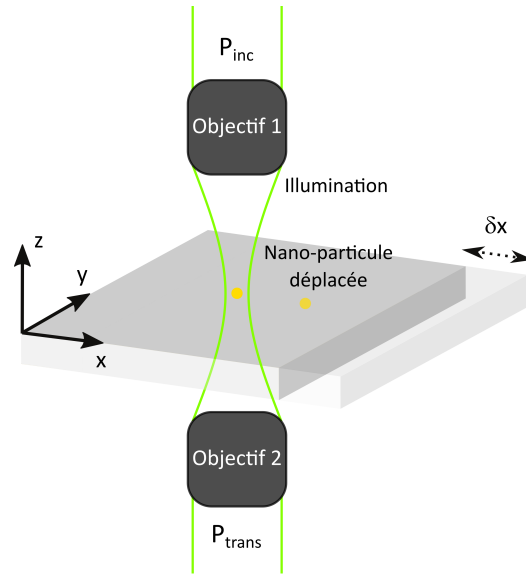


FIGURE III.1 – Schéma de principe de la spectroscopie par modulation spatiale représentant une nano-particule oscillant relativement à l’illumination d’une amplitude δx .

III.2 Spectroscopie par modulation spatiale dans l’infrarouge

La technique de spectroscopie par modulation spatiale telle qu’elle a été conçue initialement est monochromatique, elle donne l’information de la section efficace pour une longueur d’onde donnée. Elle nécessite une source large bande couplée à un élément sélectif spectralement, comme un monochromateur, pour balayer la longueur d’onde et déterminer le maximum de la section efficace du nano-objet à sa résonance [93, 100]. Son usage porte essentiellement dans la gamme spectrale du visible et plus rarement dans le proche infrarouge vers $1.5 \mu\text{m}$ [101, 102]. Un élément crucial de tous les montages de spectroscopie par modulation spatiale qui existaient avant le début de ma thèse est la nécessité de créer dans le plan de l’échantillon (plan objet des objectifs utilisés dans la Fig. III.1) un gradient d’intensité important. D’après l’équation III.2, c’est en effet la présence de ce gradient qui permet d’obtenir un signal non nul après démodulation à la fréquence de modulation latérale ou à sa seconde harmonique grâce à une détection synchrone.

Pour pouvoir atteindre la gamme spectrale de l’infrarouge moyen, plutôt qu’utiliser une source externe telle qu’un laser à cascade quantique, qui présente l’inconvénient d’être coûteux, ou une source incandescente qui est difficile à focaliser, c’est le rayonnement thermique de l’échantillon même que nous mettons à profit. Dans ce cas cependant, ce n’est pas uniquement la structure sub-longueur d’onde d’intérêt qui rayonne vers le détecteur, mais également le substrat sur lequel elle repose. Cela crée une contribution de fond dominante, qui empêche a priori de mesurer le spectre de la structure sub-longueur d’onde par des techniques telles que la spectroscopie IR à transformée de Fourier (FTIR). La présence d’une contribution de fond importante pose un problème majeur qui limite habituellement l’emploi de la spectroscopie FTIR

à l'étude d'échantillons de taille supérieure à la plus grande longueur d'onde du spectre que l'on souhaite mesurer.

Notre méthode permet de résoudre ce problème. Elle repose sur une adaptation astucieuse de la spectroscopie par modulation spatiale dans laquelle nous avons changé un paradigme important par rapport aux applications précédentes. Il s'agit non plus de jouer sur un gradient d'intensité dans le plan objet où se trouve l'échantillon, mais plutôt de jouer sur un effet de vignettage au niveau du détecteur, comme nous l'expliquons ci-dessous.

III.2.1 Rayonnement thermique d'un objet sub-longueur d'onde sur substrat chauffé

Nous considérons dans la configuration de notre montage expérimental TRSTM, auquel le porte-pointe est retiré, un échantillon à la température T situé dans le plan focal de l'objectif. L'échantillon comporte un objet unique de taille sub-longueur d'onde disposé sur un substrat homogène. L'objet et le substrat sont isothermes, l'échantillon reposant sur un support chauffant.

Prenons un objet sub-longueur d'onde, comme une nano-antenne, situé en (x_0, y_0) , celui-ci est assimilable à une source étendue de surface équivalente à sa section efficace d'émission $\sigma_{\text{ém}}^{\text{eff}}$ qui dépend généralement de la longueur d'onde. La densité surfacique de flux thermique émis par rayonnement sur l'ensemble du spectre électromagnétique de la nano-antenne correspond à l'émittance M en W/m^2 . La puissance émise $P_{\text{ém}}$ par la nano-objet s'écrit alors :

$$P_{\text{ém}} = \sigma_{\text{ém}}^{\text{eff}}(\lambda) M(\lambda, T) \quad (\text{III.3})$$

Suivant le chemin optique décrit précédemment (II.2.2), le rayonnement thermique de l'échantillon chauffé est collecté par un objectif Cassegrain puis est focalisé sur un détecteur infrarouge.

Le détecteur MCT utilisé dans le montage collecte le rayonnement d'une zone bien plus large que la section efficace d'émission de la nano-antenne. Le grandissement g du système optique, qui équivaut au rapport des focales, est égal à $g = -\frac{f_2}{f_1} = -\frac{50}{5.4} \simeq 9.26$. La surface sensible du détecteur mesure $250 \times 250 \mu\text{m}^2$, rapportée dans le plan de l'échantillon en considérant le grandissement, elle correspond à une zone d'environ $250/g \approx 27 \mu\text{m}$ de côté que nous appelons région confocale.

Un point source situé au centre de cette région produit sur le détecteur une tache d'Airy de diamètre $226 \mu\text{m}$ à la longueur d'onde $\lambda = 10 \mu\text{m}$ (Eq. II.2). Pour un autre point source écarté de $10 \mu\text{m}$ par rapport à l'axe optique, la tache d'Airy correspondante est décalée de $92.6 \mu\text{m}$ dans le plan du détecteur, la faisant partiellement sortir de la surface sensible et produisant un vignettage qui affecte le signal détecté. Cette dépendance spatiale est représentée dans la figure Fig. III.2 par une intensité détectée décroissant progressivement jusqu'à être nulle quand l'objet s'éloigne du centre de la région confocale.

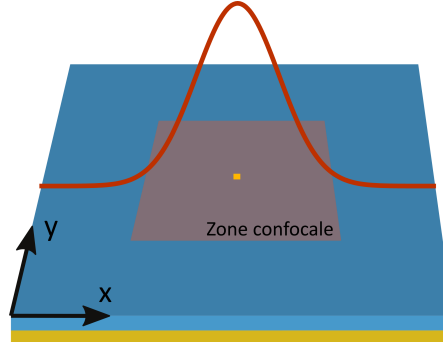


FIGURE III.2 – Schéma d'une nano-antenne contenue dans la région confocale du plan échantillon avec une représentation du profil d'intensité détectée en fonction de la position de la nano-antenne le long de l'axe x .

La puissance détectée n'est pas directement la puissance émise par le nano-objet. D'une part, seul le rayonnement compris dans l'angle solide Ω de l'objectif est collecté et d'autre part, l'effet de vignettage signifie que le signal détecté dépend de la position du nano-objet au sein de la région confocale.

Nous introduisons le terme de pondération v pour décrire les variations spatiales de la puissance détectée selon la position du nano-objet, ce coefficient est adimensionnel et compris entre 0 et 1.

La puissance détectée s'écrit :

$$P_{\text{det}} \propto \int_{\lambda} \int_{\Omega} \left[\sigma_{\text{ém}}^{\text{eff}}(\Omega, \lambda) M(\lambda, T) v(x_0, y_0) + P_{\text{fond}}(\lambda, T) \right] d\lambda d\Omega \quad (\text{III.4})$$

avec P_{fond} la puissance rayonnée par le fond environnant occupant l'ensemble de la région confocale et qui prédomine sur le signal utile émis par le nano-objet. Ce fond a un spectre qui lui est propre et qui viendrait se superposer dans le cas d'une mesure FTIR classique.

Pour discriminer la signature de la nano-antenne du fond thermique, nous introduisons une oscillation spatiale de l'échantillon dans une direction perpendiculaire à l'axe optique de sorte à ce que la nano-antenne effectue un mouvement de va-et-vient dans la région confocale. Cette modulation spatiale introduit une faible modulation de la puissance reçue par le détecteur alors que le fond environnant reste constant puisque nous travaillons dans l'hypothèse où la nano-antenne repose sur un substrat homogène, dont le rayonnement thermique est par conséquent invariant par translation.

La partie modulée du signal est ensuite extraite par le biais de la détection synchrone qui est connectée au FTIR pour mesurer le spectre d'émission de la nano-antenne sur la plage spectrale du détecteur.

III.2.2 Spectroscopie de nano-antenne unique dans l'infrarouge

Le montage de spectroscopie par modulation spatiale que j'ai développé au cours de ces travaux de thèse reprend en partie les éléments du TRSTM de façon à ce qu'il soit aisé de passer d'une configuration à l'autre par le biais de miroirs rétractables et en n'ayant qu'à ajuster l'alignement du détecteur MCT.

Système de modulation

Le schéma du montage est représenté en figure III.3. Le rayonnement de l'échantillon est collecté par un objectif Cassegrain et est envoyé par des miroirs en or vers le FTIR avant d'être focalisé sur le détecteur MCT par une lentille en ZnSe. Les éléments du montage liés au chauffage et au système de détection décrits dans le chapitre II.2 demeurent inchangés. La partie dédiée à l'ensemble pointe-diapason est retirée et les miroirs rétractables sont abaissés pour passer en voie de spectroscopie.

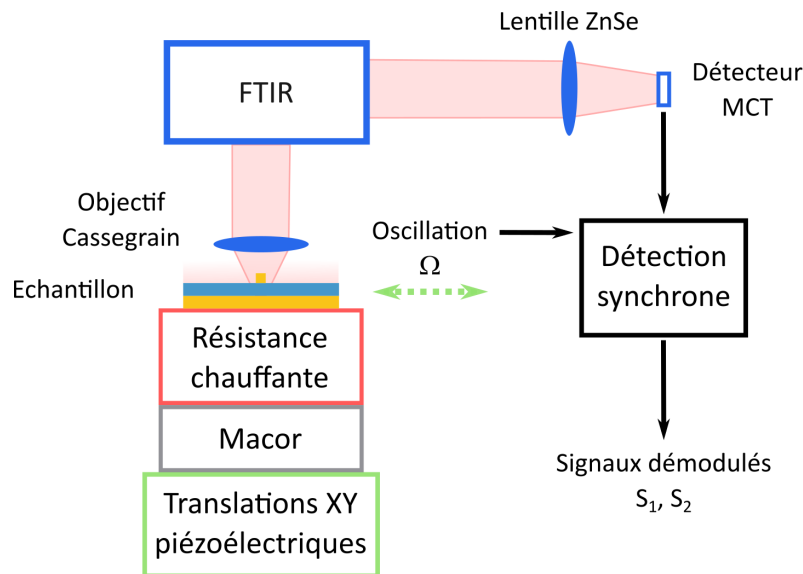


FIGURE III.3 – Schéma global du montage de spectroscopie par modulation spatiale.

L'échantillon chauffé par effet Joule peut être amené à des températures allant jusqu'à 200°C. Nous nous limitons à ne pas dépasser cette température afin de ne pas endommager la platine de translations piézoélectriques et la monture du miroir secondaire de l'objectif Cassegrain dont la distance de travail est de 8 mm.

L'échantillon est disposé sur la platine de translation piézoélectrique permettant un déplacement en x et y de 160 μm . La mise en mouvement du nano-objet dans la région confocale par modulation spatiale s'opère en envoyant avec un générateur de basses fréquences un signal

sinusoïdal à l'électronique de contrôle des piézoélectriques. Ce signal modulé s'ajoute à l'aide d'un circuit sommateur aux rampes de tension lentement variables utilisées pour effectuer des balayages de l'échantillon dans son plan. En fonctionnement en boucle fermée de la platine de translation piézoélectrique, le capteur à jauge de contrainte assurant la stabilité occasionne un temps de réponse plus long pour pouvoir enregistrer et corriger la position et de ce fait limite la fréquence d'opération maximale à 30 Hz. Par ailleurs, la vitesse avec laquelle répond le piézoélectrique dépend de l'amplitude de modulation qui lui est imposée ainsi que de la masse de la charge à déplacer. En contrôlant la sortie du moniteur avec l'oscilloscope et en testant pour différentes amplitudes de modulation, nous constatons que le rapport entre l'amplitude réelle et la valeur consigne est de 80% pour une fréquence de 11 Hz et de 50% pour 21 Hz.

Procédure d'alignement

Comme pour la configuration en imagerie, un premier alignement grossier du détecteur est effectué avec la diode laser rouge afin de conjuguer le détecteur MCT et la zone focale de façon approximative pour l'infrarouge. Il s'agit ensuite d'amener le nano-objet individuel étudié à la position désignée par la tache de la diode laser. Dans le cas où le nano-objet en question n'est pas discernable par l'expérimentateur à travers les binoculaires, il est possible de commuter l'objectif Cassegrain avec un objectif visible installé sur la tourelle du microscope en prenant garde au fait que les deux objectifs possèdent des grossissements différents.

III.3 Validation du montage

Nous nous assurons que notre montage est valide et que la signature spectrale correspond bien à la section efficace d'émission de la nano-antenne étudiée en mettant en place un modèle simplifié des signaux détectés reposant sur une évaluation de sa réponse impulsionnelle et en le confrontant à des mesures expérimentales.

III.3.1 Modélisation

Signal détecté pour un point source

Pour traduire la nature du signal détecté par notre montage, nous avons besoin de déterminer v , l'évolution du signal détecté normalisé par sa valeur maximale en fonction de la position du point source dans le plan échantillon. Pour ce faire, nous reproduisons les conditions expérimentales avec le logiciel de conception optique OSLO. Ce logiciel simule la marche de rayons et la propagation de faisceaux lumineux pour déterminer le comportement d'un système optique donné et optimiser ses caractéristiques de sorte à minimiser les aberrations optiques en tachant sa réponse impulsionnelle. Avec les données du constructeur, nous simulons l'objectif Cassegrain et la lentille de focalisation du montage (Fig. III.4).

Notons que l'objectif Cassegrain étant réflectif, il n'introduit pas d'aberrations chromatiques. La coma, les aberrations sphériques et astigmatiques qu'il présente sont considérées négligeables. En revanche, l'obscuration de l'objectif a un impact sur la réponse impulsionnelle par rapport au cas où il s'agirait d'une lentille classique. L'objectif est constitué de deux miroirs, un concave et un convexe, qui se font face. Le miroir secondaire, de taille inférieure, bloque la partie centrale du rayonnement collecté. Ce miroir est disposé sur une monture le maintenant centré par rapport au miroir primaire et les tiges fines qui le maintiennent occasionnent de la diffraction sur les bords qui va affecter la fonction d'étalement du point (PSF).

Bien que ce modèle nous apporte une estimation vraisemblable, il faut souligner que la véritable PSF de notre montage expérimental, en particulier son profil loin de l'axe optique, est plus difficile à déterminer de façon exacte en raison de la complexité du trajet optique qui mesure environ 1.5 m de long et des nombreuses optiques traversées non prises en compte dans le logiciel.

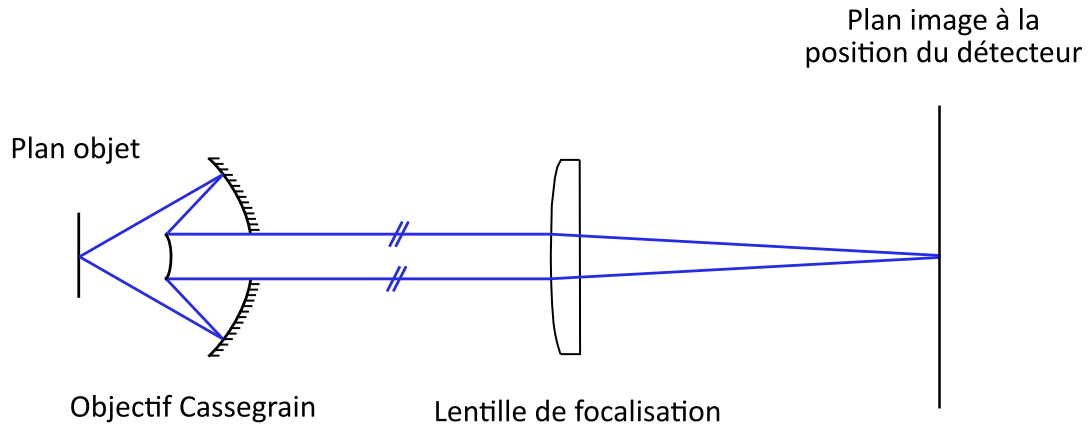


FIGURE III.4 – Schéma simplifié du système optique.

Considérons un point source polychromatique placé au centre de la région confocale en position (x_0, y_0) par rapport à $(0, 0)$ le centre de l'axe optique. Le système optique dans sa forme la plus simple est composé d'une lentille de collimation, en l'occurrence un objectif Cassegrain, et d'une lentille de focalisation comme le montre la figure III.4. Le plan image correspond au détecteur.

L'image à travers le montage expérimental dans le plan du détecteur est une PSF polychromatique qui consiste en la somme incohérente des intensités de taches d'Airy monochromatiques (Eq. II.2), chacune ayant un diamètre dépendant de la longueur d'onde (Eq. II.3). Toutes ces longueurs d'onde ne sont pas détectées de façon égale en raison de la réponse instrumentale du montage r , en particulier de la détectivité du détecteur MCT employé qui n'est sensible qu'à une bande spectrale spécifique. Pour prendre ceci en compte, la PSF totale est décrite comme la somme discrétisée des PSF monochromatiques PSF_{mono} pour lesquelles chaque longueur d'onde est affectée d'un coefficient entre 0 et 1 suivant la réponse instrumentale normalisée r (Fig. II.21).

$$PSF_{\text{tot}}(x, y) = \sum_{\lambda} r(\lambda) PSF_{\text{mono}}(\lambda; x, y) \quad (\text{III.5})$$

Nous remarquons que la PSF polychromatique est dépourvue d'anneaux lumineux notables bordant la tache centrale comme l'ensemble des contributions monochromatiques se retrouve lissé par superposition (Fig. III.5(a)). Pour un point source hors axe, des aberrations apparaissent et donnent une forme asymétrique à la PSF en raison des PSF monochromatiques se focalisant sur des foyers différents (Fig. III.5(b)).

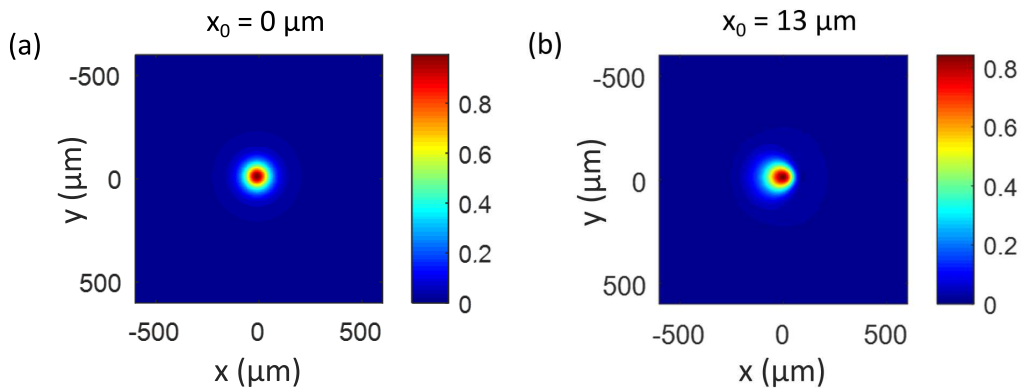


FIGURE III.5 – PSF polychromatique pour un point source (a) dans l'axe (b) à $x_0 = 13 \mu\text{m}$ du centre de l'axe optique.

En prenant en compte le déplacement hors axe de la PSF, nous approximations la valeur du signal détecté, comme l'intégration de la réponse impulsionnelle dans la zone sensible du détecteur qui correspond à un carré de côté $A_{\text{det}} = 250 \mu\text{m}$.

$$S_{\text{det}}(x, y) = \int_{x=-A_{\text{det}}/2}^{A_{\text{det}}/2} \int_{y=-A_{\text{det}}/2}^{A_{\text{det}}/2} PSF_{\text{tot}}(x, y) dx dy \quad (\text{III.6})$$

En normalisant S_{det} , nous obtenons v en fonction de la position d'un nano-objet se comportant comme une source ponctuelle (Fig. III.6). La taille de la zone sensible du détecteur MCT rapporté au plan échantillon était estimé à $27 \mu\text{m}$. Pour la fonction v dont l'allure suit celle d'une courbe en cloche, v prend des valeurs inférieures à 0.1 pour $|x_0| \geq 12.8 \mu\text{m}$.

La détermination de la réponse impulsionnelle du système optique dans le cadre de ce modèle simplifié permet de définir une borne inférieure de la largeur de la PSF qui correspondrait au cas idéal où l'alignement est parfait et les autres éléments optiques n'ont pas d'influence. Nous pouvons de cette manière évaluer une grandeur qui est noyée expérimentalement par le fond thermique environnant provenant du substrat.

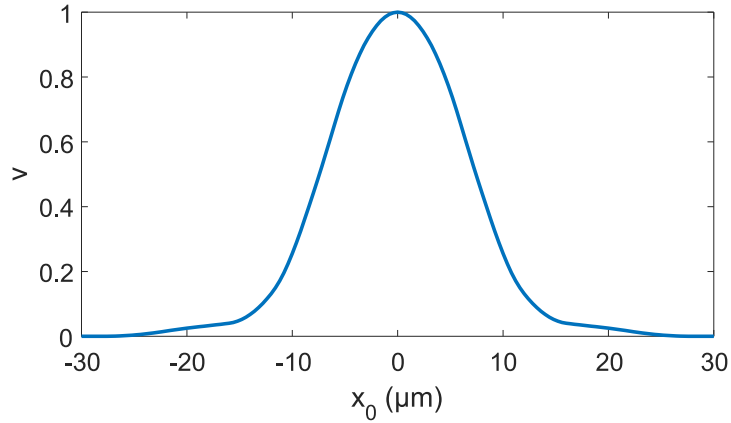


FIGURE III.6 – Evolution du signal détecté v en fonction de la position d'un nano-objet en x_0 dans le plan échantillon

Modulation spatiale du point source

L'échantillon est mis en oscillation dans la direction de l'axe x de sorte à ce que le nano-objet décrive un va-et-vient dans la zone confocale. Sa position dans le temps s'écrit de la manière suivante : $x(t) = x_0 + \frac{A_x}{2} \sin(2\pi ft)$ avec A_x l'amplitude de modulation et f la fréquence.

La modulation spatiale induit une modulation de la puissance reçue par le détecteur. En tant que fonction périodique, la puissance reçue peut être décomposée en série de Fourier :

$$P_{\text{det}}(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_n \left[a_n \cos(2n\pi ft) + b_n \sin(2n\pi ft) \right] \quad (\text{III.7})$$

avec a_n et b_n les coefficients de Fourier tels que $a_n = 2f \int_0^{1/f} P_{\text{det}}(t) \cos(2n\pi ft) dt$ et $b_n = 2f \int_0^{1/f} P_{\text{det}}(t) \sin(2n\pi ft) dt$.

La partie constante en $\frac{a_0}{2}$ contient la contribution prédominante du substrat qui dépend de la longueur d'onde et de la température mais pas de la position spatiale, ce qui permet de nous en affranchir.

La démodulation à la fréquence de modulation f et à l'harmonique supérieure $2f$ de la puissance reçue par la détection synchrone permet d'obtenir les coefficients de Fourier pour $n = 1$ et 2 respectivement. En ajustant la phase entre le signal détecté et la référence de modulation, le terme en quadrature de phase peut être annulé et nous pouvons écrire :

$$S_1 \propto a_1 \propto 2f \int_0^{1/f} \sigma_{\text{ém}}^{\text{eff}}(\lambda) v(x(t), y_0) \cos(2\pi ft) dt = \sigma_{\text{ém}}^{\text{eff}}(\lambda) a'_1(x_0, y_0) \quad (\text{III.8})$$

$$S_2 \propto b_2 \propto 2f \int_0^{1/f} \sigma_{\text{ém}}^{\text{eff}}(\lambda) v(x(t), y_0) \sin(4\pi ft) dt = \sigma_{\text{ém}}^{\text{eff}}(\lambda) b'_2(x_0, y_0) \quad (\text{III.9})$$

avec a'_1 et b'_2 des grandeurs qui dépendent de la position du nano-objet dans la région confocale.

Les signaux démodulés S_1 et S_2 reflètent a'_1 et b'_2 à un facteur de proportionnalité près qui inclut la section efficace d'émission mais aussi l'émittance.

Influence de l'amplitude de modulation

Pour un nano-objet modulé en x , nous déterminons a'_1 et b'_2 pour différentes amplitudes de modulation spatiale en fonction de sa position moyenne x_0 et en considérant $y_0 = 0$, les courbes résultantes sont représentées en figure III.7.

Nous observons que a'_1 présente une symétrie centrale avec deux lobes de signes opposés et que la distance les séparant augmente avec l'amplitude A_x . Un extremum est présent pour $A_x \simeq 25 \mu\text{m}$.

L'évolution de b'_2 comporte une symétrie axiale avec trois lobes alternant de signes. Ces lobes s'élargissent et s'écartent pour une plus grande amplitude de modulation.

La position $(x_0, y_0) = (0, 0)$ du nano-objet correspond simultanément à une annulation de a'_1 et un extremum de b'_2 .

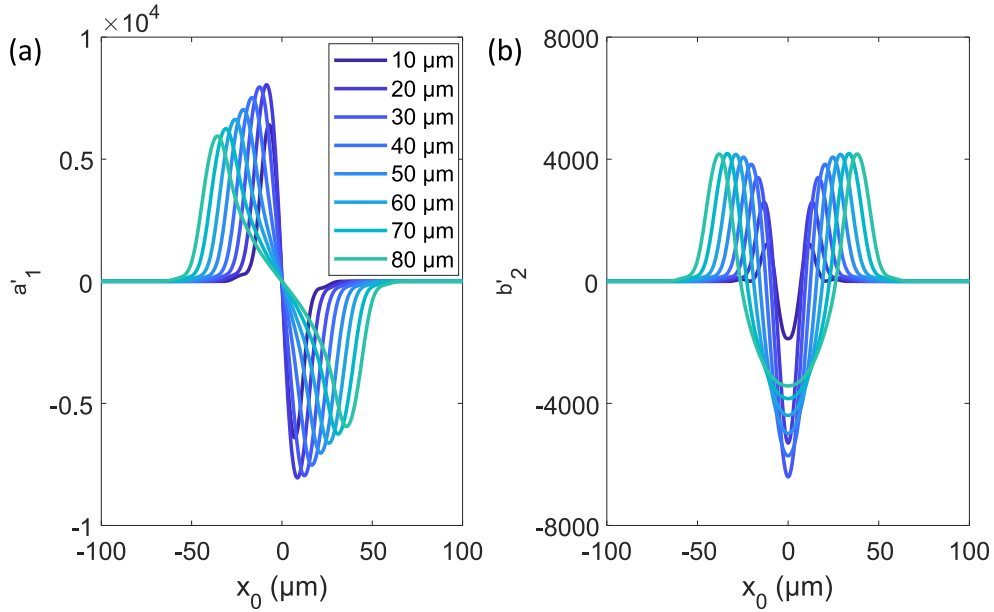


FIGURE III.7 – Calcul des coefficients de Fourier (a) a'_1 et (b) b'_2 pour différentes amplitudes de modulation A_x en fonction de la position moyenne x_0 d'un point source oscillant spatialement en x .

L'allure générale de ces courbes peut se justifier de la façon suivante. Lorsque le nano-objet est au centre de la région confocale, il se trouve à la position correspondant au maximum de puissance détectée (Fig. III.6). Pour une oscillation spatiale, la puissance détectée est maximale à deux reprises, donnant lieu à un signal à forte composante périodique $2f$ (Fig. III.8(b)). Cela

résulte en un maximum du signal démodulé à $2f$, S_2 , et en une annulation du signal démodulé à la fréquence fondamentale f , S_1 , puisqu'il s'agit du maximum de la courbe v .

Si la position moyenne du nano-objet est sur l'un des flancs quasi-linéaire de la courbe de détection, une oscillation spatiale produit un signal périodique de même fréquence que la modulation, permettant de maximiser la valeur du signal démodulé S_1 (Fig. III.8(c)).

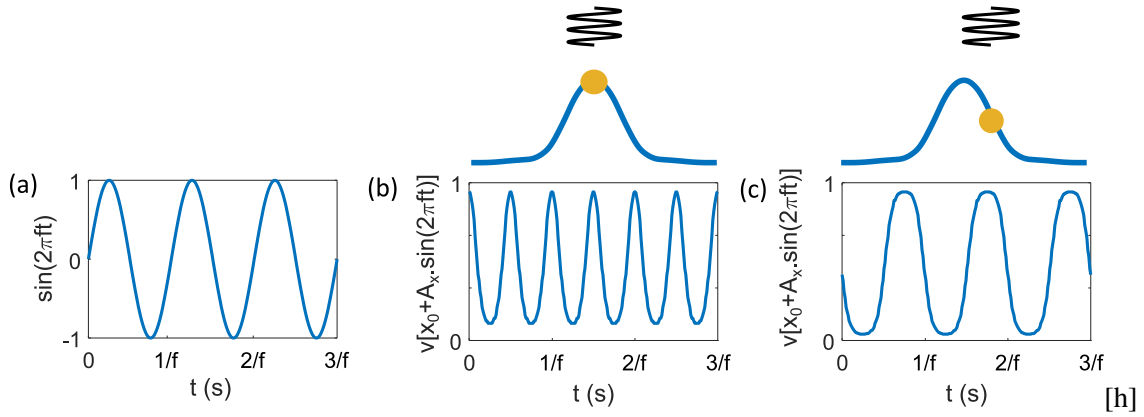


FIGURE III.8 – (a) Consigne sinusoïdale de la platine piézoélectrique sur laquelle repose l'échantillon. (b) Evolution temporelle du signal détecté pour un nano-objet dont la position moyenne est au centre de l'axe optique en $x_0 = 0$. (c) Evolution temporelle du signal détecté pour un nano-objet dont la position moyenne est hors axe optique en $x_0 = 8 \mu\text{m}$.

Les alternances de signes des lobes dans la direction de modulation proviennent du changement du signe de la pente du profil v .

III.3.2 Comparaison avec une mesure expérimentale

Pour confirmer que notre montage expérimental suit bien les tendances décrites précédemment, nous effectuons une mesure préliminaire avec une nano-antenne MIM carrée de côté $w = 2.15 \mu\text{m}$. Le détail des mesures spectrales obtenues avec des nano-antennes MIM est décrit au chapitre IV.

Un échantillon comportant une nano-antenne MIM carrée de taille $w = 2.4 \mu\text{m}$ reposant sur un substrat est chauffé à 130°C et mis en oscillation spatiale à la fréquence $f = 11 \text{ Hz}$ et avec une amplitude $A_x = 26.24 \mu\text{m}$, ce qui produit, d'après les courbes représentées en figure III.7, une amplitude de lobe proche du maximum atteignable pour le signal démodulé S_1 . Nous balayons la nano-antenne oscillante dans le plan xy dans une zone de $80 \mu\text{m}$ de côté et enregistrons les signaux démodulés S_1 et S_2 en fonction de la position moyenne de la nano-antenne (Fig. III.9).

Nous constatons d'abord que le signal dû à l'antenne, qu'il s'agisse de S_1 ou de S_2 , émerge sur un fond de moyenne nulle, démontrant que la contribution de fond est totalement éliminée par la démodulation. Remarquons que ce comportement est analogue, mais pas identique, à

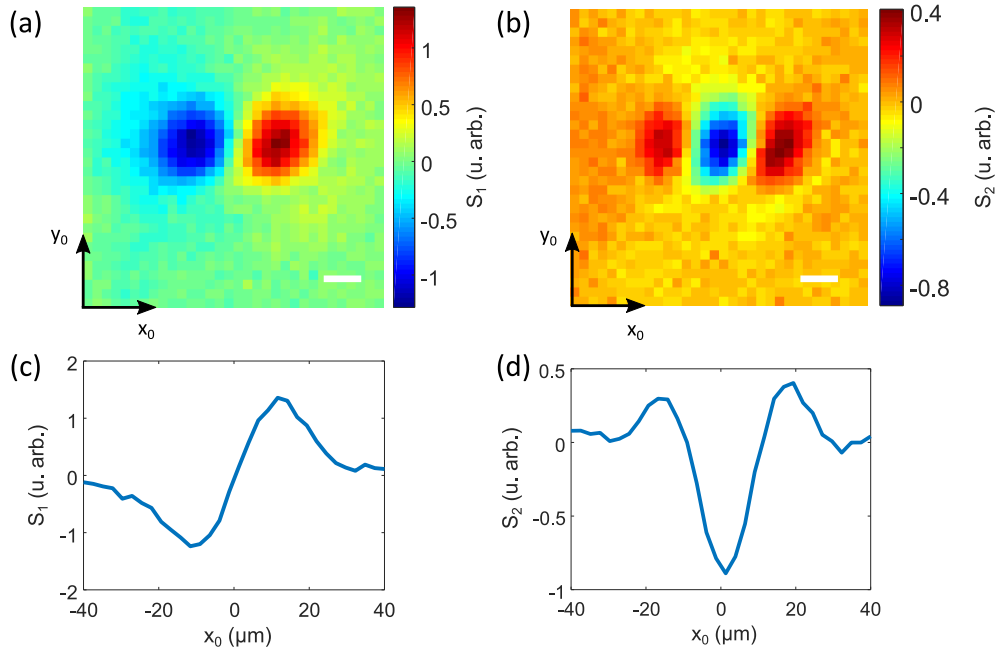


FIGURE III.9 – Signaux démodulés (a) S_1 et (b) S_2 au cours du balayage en xy d’une nano-antenne modulée spatialement. (c-d) Sections en x le long des extrema. La barre d’échelle correspond à $10\ \mu\text{m}$.

celui que l’on observe lorsqu’une source laser très focalisée est utilisée pour créer un gradient d’intensité dans le plan objet où se trouve une nanoparticule [91].

Les lobes dans la direction de modulation x sont présents et permettent la localisation de la nano-antenne au sein de la région confocale. La large extension des lobes en x permet une localisation aisée de la nano-antenne de dimension sub-longueur d’onde par cette technique de champ lointain. Dans la direction orthogonale à la modulation spatiale, le signal décroît pour y_0 s’écartant du centre de l’axe optique, reflétant le comportement de la réponse du détecteur à une source quasi-ponctuelle en l’absence de contribution de fond. Cette variation de signal ne serait pas accessible sans modulation spatiale.

Une section du lobe central de l’image S_2 dans la direction y est montrée en figure III.10. Les données expérimentales sont approximées par une gaussienne de largeur à mi-hauteur de $17\ \mu\text{m}$. Avec une valeur de S_2 chutant en-dessous de 10% du maximum pour $y_0 \geq 15.9\ \mu\text{m}$, elle est légèrement plus large que la valeur v déterminée précédemment. Cela s’explique d’une part par la non prise en compte de l’ensemble des aberrations dégradant les performances du système optique dans le modèle simplifié utilisé et d’autre part, par le fait que la nano-antenne n’est pas ponctuelle mais une source étendue.

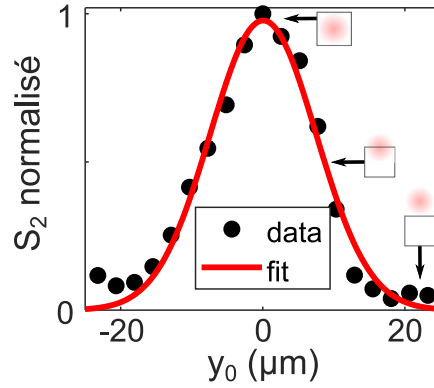


FIGURE III.10 – Section du lobe central normalisé S_2 le long de y (points expérimentaux en noir) et fit gaussien (courbe rouge) montrant le déclin du signal quand la nano-antenne sort de la région confocale.

Signal détecté pour une source étendue

Nous faisons l'hypothèse que la nano-antenne se comporte comme une source étendue dont le profil en intensité non uniforme est celui d'une courbe en cloche de type gaussienne [103].

Les calculs des coefficients de Fourier sont repris en considérant un nouveau profil de détection v' résultant de la convolution de v avec la gaussienne représentant l'étendue de la nano-antenne.

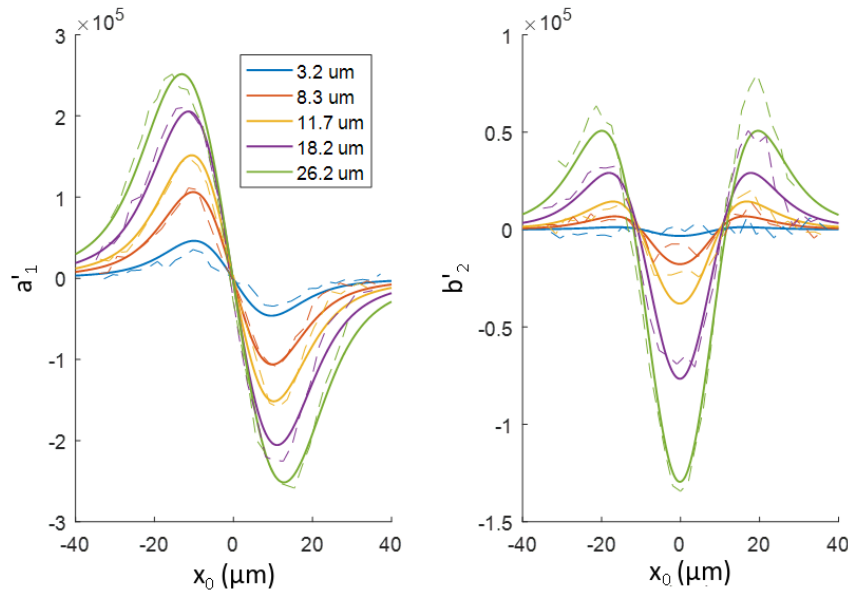


FIGURE III.11 – (a) Comparaison pour différentes amplitudes de modulations A_x des courbes expérimentales (en pointillés) avec les coefficients de Fourier calculés (en trait continu) pour la fréquence d'oscillation f et (b) l'harmonique supérieure $2f$.

Nous comparons les mesures expérimentales obtenues pour plusieurs amplitudes de modu-

lation A_x allant de 3.2 à 26.2 μm avec les calculs en ajustant le paramètre Γ pour trouver un accord avec les courbes obtenues (Fig. III.11). Un même facteur de proportionnalité est appliqué aux courbes expérimentales afin de correspondre en amplitude aux coefficients de Fourier déterminés.

En prenant $\Gamma = 15 \mu\text{m}$, les profils des coefficients de Fourier a'_1 et b'_2 suivent avec un bon accord l'allure des courbes expérimentales. La valeur n'est toutefois pas réaliste, on s'attend à une section efficace de taille plus faible pour une nano-antenne de côté d'environ 2 μm . Un modèle plus précis permettrait de mieux définir les variations de v dans l'espace et éventuellement de remonter à la section efficace. Malgré tout, l'accord qualitatif entre les courbes expérimentales et les calculs effectués confirme que le montage élaboré est sensible à l'émission d'une nano-antenne isolée de dimension sub-longueur d'onde.

III.4 Conclusions et perspectives

Nous avons présenté dans ce chapitre une nouvelle technique expérimentale couplant la spectroscopie par modulation spatiale au rayonnement thermique de l'échantillon pour détecter une nano-antenne unique rayonnant dans le moyen infrarouge et extraire son émission propre de champ lointain du fond environnant. La puissance de cette technique est de permettre de s'affranchir complètement de la contribution de fond liée au rayonnement thermique du substrat qui atteint le détecteur en même temps que le rayonnement thermique de l'antenne.

Le montage a été développé comme une extension au fonctionnement de la voie de spectroscopie du TRSTM, facilitant le passage de la configuration de l'étude du champ proche à celle en champ lointain et augmentant ainsi la versatilité des moyens expérimentaux.

Un modèle simplifié a été mis en place pour expliquer qualitativement la nature du signal détecté et son évolution en fonction de la taille, de la position du nano-objet étudié et de l'amplitude de modulation employée. Une approche plus complète, prenant en compte l'ensemble des éléments du système optique, permettrait potentiellement d'effectuer une calibration en établissant une relation de correspondance entre le signal détecté et la section efficace d'émission du nano-objet étudié. La difficulté réside dans le fait qu'il faille réussir à caractériser de façon précise le rayonnement thermique collecté par le montage, ce qui nécessite une connaissance précise de l'ensemble des composants optiques utilisés sur la voie de détection, ainsi que du détecteur MCT qui comprend des éléments internes (filtre spectral, diaphragme) que nous ne connaissons pas parfaitement à l'heure actuelle.

Chapitre IV

De la nano-antenne unique au couplage

Sommaire

IV.1 Nano-antenne MIM	81
IV.1.1 Résonance et propriétés	81
IV.1.2 Influence des paramètres géométriques	84
IV.1.3 Fabrication	89
IV.2 Étude numérique	90
IV.2.1 Modèles de matériaux	90
IV.2.2 Section efficace	91
IV.2.3 Densité locale d'états électromagnétiques	92
IV.3 Étude expérimentale	93
IV.3.1 Caractérisation en spectroscopie de champ lointain	93
IV.3.2 Caractérisation en imagerie de champ proche	96
IV.4 Limites expérimentales	97
IV.4.1 Contribution de la diffusion	98
IV.4.2 Sensibilité	98
IV.4.3 Précision de localisation	101
IV.4.4 Bruits	102
IV.5 Couplage inter-antennes	102
IV.5.1 Nano-antennes MIM individuelles	103
IV.5.2 Alignement de nano-antennes MIM	104
IV.5.3 biMIM à gap variable	106
IV.6 Conclusions et perspectives	110

Le contrôle des propriétés d'émission et d'absorption de surfaces et d'objets de taille finie dans la gamme spectrale de l'infrarouge (IR) constitue un enjeu important pour des applica-

tions diverses telles que le refroidissement radiatif [104], l'extraction thermique [105, 106], la conception d'absorbants pour la détection [107-111], l'identification de molécules [112] ou bien encore la conversion d'énergie thermophotovoltaïque [113].

Un autre domaine d'intérêt est le développement de nouvelles sources IR aux propriétés innovantes : sélectivité spatiale ou spectrale [9, 23, 114, 115], dimensions sub-longueur d'onde permettant une grande compacité ou capacité de modulation [116, 117].

Alors que les sources thermiques sans structuration de surface particulière sont quasi-isotropes et larges spectralement dans le champ lointain, les matériaux qui supportent des polaritons de surface donnent lieu à des lobes de diffraction étroits quand leur surface est structurée en réseau [9, 118]. Réciproquement, ils peuvent permettre une absorption parfaite pour les ondes électromagnétiques à un angle d'incidence et une longueur d'onde donnée [119].

Des effets thermiques similaires à ceux d'antennes ont été réalisés sur une large bande spectrale avec des structures à couches minces [120].

Les métasurfaces constituent une autre voie de développement pour parvenir à contrôler le spectre [23, 114, 115] ou la direction [121, 122] de l'émission thermique. Les sources thermiques basées sur les métasurfaces composées de résonateurs sub-longueur d'onde reposent en général sur la périodisation d'une cellule unité contenant une ou plusieurs nano-antennes de sorte à réaliser un réseau bipériodique. La diffraction ainsi que des effets de couplage entre nano-antennes voisines viennent se superposer sur la réponse optique intrinsèque à la cellule unité [43]. Les mesures effectuées sur des ensembles de nano-antennes subissent également un élargissement inhomogène et des effets statistiques puisque toutes les nano-antennes n'ont pas parfaitement la même taille en raison des imprécisions de fabrication. Bien qu'il soit d'intérêt majeur de caractériser une métasurface à l'échelle de sa cellule unité afin d'avoir la connaissance précise et la maîtrise de sa réponse optique intrinsèque, atteindre une fine résolution à la fois spatiale et spectrale en conjonction d'une sensibilité suffisamment élevée pour détecter une nano-antenne unique demeure un défi expérimental en raison des dimensions sub-longueur d'onde de l'objet et de la relativement faible détectivité des détecteurs adaptés à l'infrarouge moyen.

Nous verrons dans un premier temps les mécanismes de résonance d'une nano-antenne plasmonique. Puis nous décrirons les outils numériques permettant d'effectuer les simulations avant de détailler les résultats expérimentaux en spectroscopie et en imagerie obtenus avec des nano-antennes uniques. Nous discuterons ensuite des limites de sensibilité et de précision des mesures réalisées. Le résumé de cet ensemble de travaux a fait l'objet d'une publication au cours de ma thèse [123]. Enfin, nous présenterons des résultats préliminaires sur des structures plus complexes mettant en jeu plusieurs nano-antennes en interaction.

IV.1 Nano-antenne MIM

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les travaux de recherche autour des nano-antennes se sont largement inspirés de leurs homologues radioélectriques dont la technologie est solidement établie depuis plusieurs décennies. C'est le cas du type de nano-antenne que nous avons choisi d'étudier, qui est inspiré des antennes planaires aussi appelées antennes patch. Ces nano-antennes métal-isolant-métal (MIM) sont composées comme leur nom l'indique d'un empilement multi-couches où un diélectrique sépare un élément métallique sub-longueur d'onde d'un miroir métallique. Outre la forme de croix adoptée par le groupe de Padilla et présentée précédemment [22, 23], d'autres motifs ont été étudiés qu'il soient unidimensionnels (rubans ou guides d'onde [124, 125]) ou bidimensionnels (rectangles [114, 126, 127], disques [128]). La versatilité des nano-antennes MIM les rend aussi adaptées à d'autres gammes spectrales allant du visible [129] au térahertz [130].

IV.1.1 Résonance et propriétés

Les nano-antennes MIM que nous étudions sont composées d'une superposition d'une couche continue d'or d'épaisseur t'_m servant de miroir, une couche continue de silice d'épaisseur t_d et enfin des motifs d'or de forme carrée d'épaisseur t_m et de côté w comme le montre le schéma IV.1. Les épaisseurs des couches métalliques sont supérieures à la distance d'atténuation du plasmon de surface dans l'or qui vaut $\delta_{or} = \frac{1}{2|\text{Im}(k_{z,or})|} = 15 \text{ nm}$ pour une longueur d'onde de $10 \mu\text{m}$ (Eq. II.15).

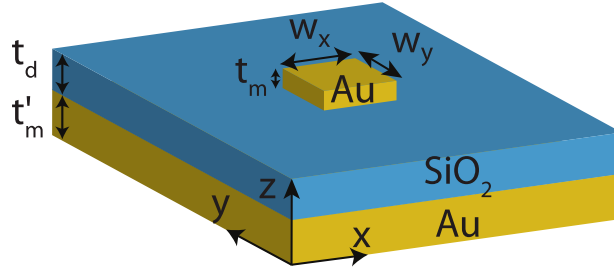


FIGURE IV.1 – Schéma d'une nano-antenne MIM de taille carrée.

Au sein de cet empilement de trois couches, un plasmon-polariton de surface se propage à chacune des deux interfaces métal-diélectriques. Ces deux ondes de surface se couplent pour former ce qui est appelé un plasmon de gap qui reste confiné dans un volume de dimensions sub-longueur d'onde en raison de la taille finie du motif métallique supérieur qui constitue le patch. La nano-antenne MIM se comporte comme un résonateur de type Fabry-Perot au sein duquel le plasmon de gap est réfléchi par les extrémités du patch en or. Les longueurs d'onde de résonance λ_{res} s'expriment de façon simple selon la condition d'accord de phase :

$$\lambda_{res} = \frac{2n_{eff}w}{m - \frac{\phi_r}{\pi}} \quad (IV.1)$$

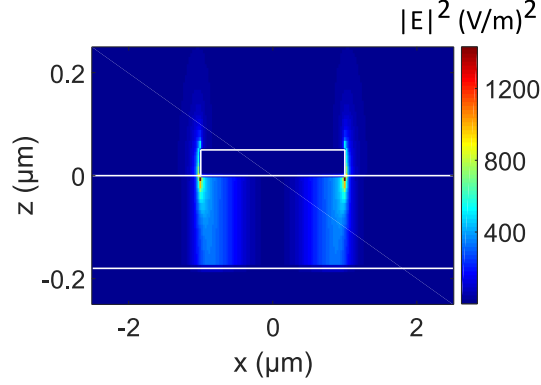


FIGURE IV.2 – Carte d'intensité électrique dans le plan xz passant par le centre de la nano-antenne en $y = 0$ à la longueur d'onde de résonance $\lambda_{\text{res}} = 6.6 \mu\text{m}$.

où n_{eff} est la partie réelle de l'indice effectif complexe du mode $\tilde{n}_{\text{eff}} = n_{\text{eff}} + ik_{\text{eff}}$, m est l'ordre du mode et ϕ_r est un facteur de correction de phase provenant des réflexions aux extrémités du patch.

L'indice effectif complexe d'un guide d'onde métallique s'exprime en fonction des permittivités diélectriques du métal et du diélectrique, respectivement ε_m et ε_d , le constituant [131] :

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{\varepsilon_d} \left(1 + \frac{\lambda}{\pi t_d \sqrt{-\varepsilon_m}} \sqrt{1 + \frac{\varepsilon_d}{-\varepsilon_m}} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.2})$$

Nous nous intéressons au mode fondamental supporté par la cavité, ce qui donne pour $m = 1$:

$$\lambda_{\text{res}} = 2n_{\text{eff}}w + \lambda_\phi \quad (\text{IV.3})$$

où λ_ϕ est un facteur de correction constant. Ce facteur provenant des réflexions aux extrémités de la cavité formée par le patch augmente la longueur effective de la nano-antenne.

La carte du champ électrique dans le plan xz pour $y = 0$ est calculée avec le logiciel de simulation Lumerical qui sera détaillé dans la section suivante. Pour déterminer tous les modes de la nano-antenne, nous avons calculé la réponse de celle-ci en absorption pour un faisceau non polarisé en incidence normale. Nous observons sur la carte obtenue en figure IV.2 qui passe par le centre de la nano-antenne que l'essentiel du champ électrique est confiné dans la couche de diélectrique et qu'il est localisé de façon intense au niveau des bords du patch. Une partie du champ s'échappe de ces bords et est accessible pour une mesure en surface de la nano-antenne mais son intensité est bien plus réduite.

Excitation du mode fondamental à des résonances distinctes

La condition d'accord de phase pour le mode fondamental (Eq. IV.3) montre la dépendance de la longueur d'onde de résonance $\lambda_{\text{rés}}$ avec l'indice effectif. Les études précédentes qui ont été menées à l'ONERA employaient ce type de nano-antennes MIM dans une autre fenêtre de transparence de l'infrarouge moyen, la bande II entre 3 et 5 μm . Dans cette gamme spectrale, le diélectrique employé, la silice en l'occurrence, est très peu dispersif et son indice de réfraction est essentiellement réel et constant, sa variation n'étant que de 5% sur la plage considérée. En revanche, l'indice de réfraction complexe possède une partie réelle variant fortement ainsi qu'une partie imaginaire non nulle autour de 10 μm et cela se répercute sur l'indice effectif n_{eff} du mode donné dans l'expression IV.2.

Nous représentons graphiquement l'équation $2n_{\text{eff}}w = \lambda$ avec $w = 2 \mu\text{m}$ (Fig. IV.3(a)) et nous constatons que la courbe rouge intersecte la droite en pointillés, représentant λ , à trois reprises. Cela signifie qu'il existe plusieurs résonances à des longueurs d'onde distinctes dont la distribution spatiale correspond à celle du mode fondamental, $m = 1$.

La section efficace d'absorption d'une nano-antenne MIM de côté w que nous avons calculée numériquement est présentée en figure IV.3(b). Seuls deux pics résonants sont visibles et proches des intersections à 6 et 10 μm de la figure IV.3(a). Le léger décalage spectral peut être attribué au fait que nous avons négligé λ_ϕ en représentant la courbe rouge dans la figure IV.3(a). En revanche, la résonance vers 9 μm , qui correspond à la deuxième intersection dans la figure IV.3(a), n'est pas exprimée car elle coïncide avec un pic du coefficient d'extinction k_{eff} . La forte valeur de k_{eff} donne lieu à des pertes dans le matériau qui font obstacle au confinement optique au sein de la cavité à la résonance et au développement du mode Fabry-Perot.

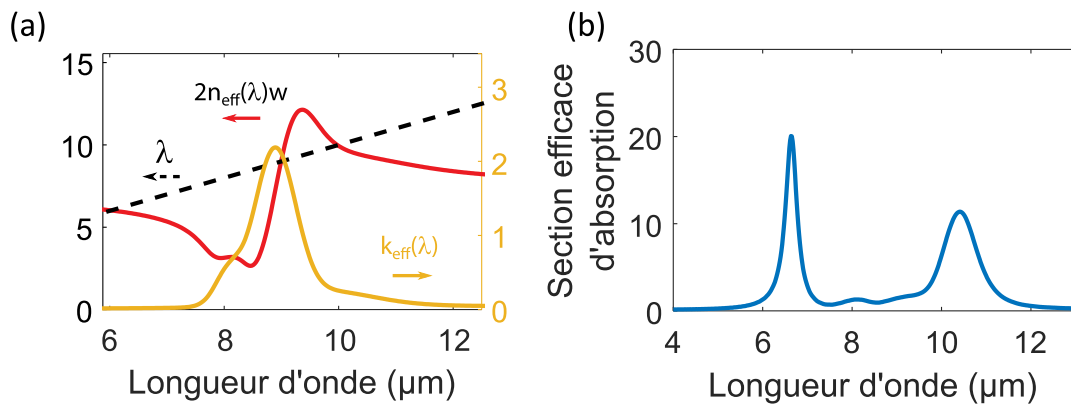


FIGURE IV.3 – (a) Condition d'accord de phase pour le mode fondamental $2n_{\text{eff}}w = \lambda$ et coefficient d'extinction k_{eff} . (b) Section efficace d'absorption d'une nanoantenne MIM.

Pour vérifier qu'il s'agit bien de la même distribution spatiale du mode d'ordre $m = 1$ à deux longueurs d'onde différentes, nous traçons les cartes d'intensité électromagnétique $|E|^2$ à

chacune des deux résonances $\lambda_1 = 6.65 \mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 10.4 \mu\text{m}$ (Fig. IV.4). Nous représentons la distribution dans le plan xy pris à plusieurs valeurs de z : au milieu de la cavité diélectrique et à 50 nm de hauteur au-dessus du patch carré.

Nous confirmons avec les cartes prélevées dans la couche diélectrique où est confiné l'essentiel du champ que chacune des deux résonances λ_1 et λ_2 suit bien la même distribution spatiale caractéristique du mode fondamental : une forte concentration de l'intensité est présente aux quatre coins de la structure carrée où se produit un effet de pointe ainsi qu'un champ nul au centre. Les cartes prises dans un plan z situé en hauteur montrent également que le champ électrique subsistant en-dehors de la nano-antenne demeure suffisamment intense pour être propice à être détecté à l'aide d'une sonde de champ proche.

En outre, nous remarquons une différence d'intensité $|E|^2$ entre les deux résonances de près d'un ordre de grandeur.

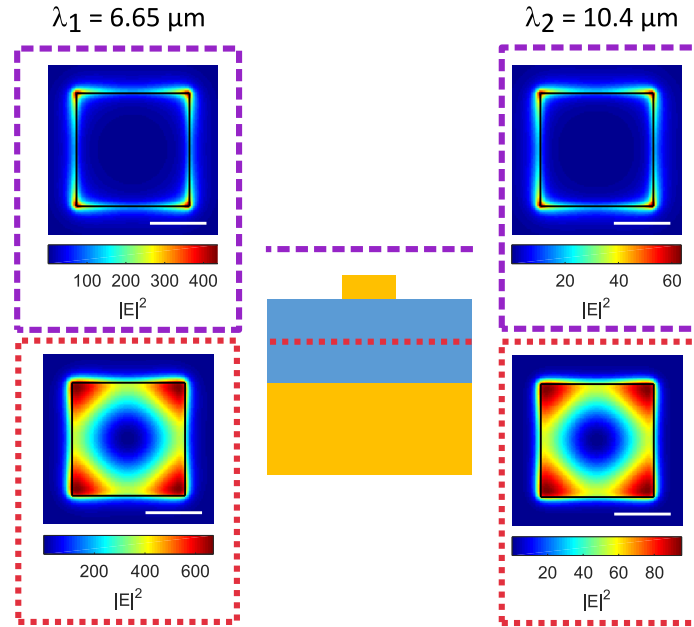


FIGURE IV.4 – Cartes d'intensité du champ électrique en xy d'une nano-antenne MIM de taille $w = 2 \mu\text{m}$ prises au milieu de la couche de silice (encadrés rouges) et au-dessus du patch carré (encadrés mauves) pour les résonances $\lambda_1 = 6.65 \mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 10.4 \mu\text{m}$. Les bords de la structure sont représentés en noir et la barre d'échelle correspond à $1 \mu\text{m}$.

IV.1.2 Influence des paramètres géométriques

La nano-antenne se comportant comme un résonateur, il est possible d'accorder de façon précise la position de la résonance en faisant varier les paramètres géométriques.

Nous prenons comme exemple de structure une nano-antenne MIM constituée d'or et de silice d'épaisseur $t_m = 50 \text{ nm}$, $t_d = 180 \text{ nm}$ et $t'_m = 200 \text{ nm}$. Le patch d'or est de dimensions $w_x = 2 \mu\text{m}$ en longueur et $w_y = 2 \mu\text{m}$ en largeur et nous faisons varier un à un les paramètres

pour étudier leur influence.

Dépendance de la longueur et largeur de la nano-antenne

L'onde incidente est polarisée dans la direction x et nous modifions la longueur du patch w_x de l'antenne en gardant une largeur de patch constante $w_y = 2 \mu\text{m}$. Nous obtenons les spectres de section efficace d'absorption σ_{abs}^x représentés en figure IV.5(a), l'indice x indiquant qu'il s'agit du cas polarisé en x .

Dans la gamme spectrale d'intérêt dans l'infrarouge moyen, nous constatons que la section efficace d'absorption présente deux résonances, λ_1 et λ_2 , une autour de $7 \mu\text{m}$ et l'autre autour de $11 \mu\text{m}$.

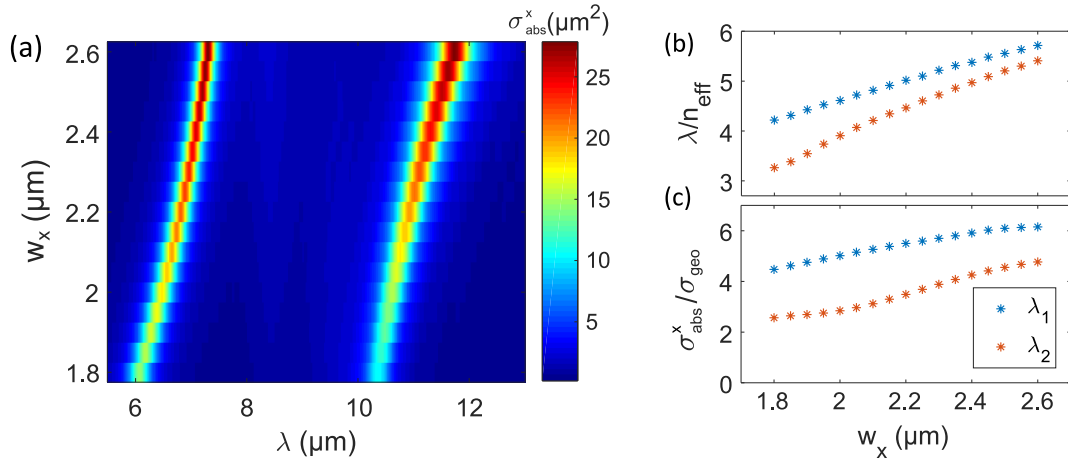


FIGURE IV.5 – (a) Section efficace d'absorption σ_{abs}^x de nano-antennes MIM pour une direction de polarisation x en fonction de la longueur w_x pour $w_y = 2 \mu\text{m}$. Évolution de (b) la position des résonances λ_1 et λ_2 et de (c) leur amplitude.

La position de chaque résonance est décalée vers les grandes longueurs d'onde avec la longueur de l'antenne, ce qui illustre la condition d'accord de phase dans une cavité résonante (Eq. IV.1) comme le montre la figure IV.5(b). Le rapport entre la position spectrale de la première résonance λ_1 et l'indice effectif n_{eff} suit une tendance linéaire avec la taille de l'antenne (Eq. IV.3) alors que ce n'est pas le cas de la seconde résonance λ_2 pour laquelle l'influence du coefficient d'extinction k_{eff} n'est pas négligeable.

En outre, les amplitudes des résonances de σ_{abs}^x excèdent la taille géométrique de la nano-antenne $w_x \times w_y$. Nous traçons en figure IV.5(c) l'efficacité d'absorption définie comme étant le rapport $\sigma_{\text{abs}}^x/\sigma_{\text{geo}}$ au maximum de chaque résonance et nous observons une évolution croissante avec la taille de l'antenne sur la plage étudiée.

En conservant une illumination avec une onde incidente polarisée dans la direction x , la figure IV.6(a) montre les spectres de section efficace d'absorption quand la largeur du patch w_y varie pour une longueur constante $w_x = 2 \mu\text{m}$. Dans cette configuration, la position des

résonances est indépendante de la largeur de la nano-antenne comme le montre la figure IV.6(b).

On remarque que la première résonance garde une amplitude constante, ce qui donne lieu à une efficacité d'absorption qui diminue avec la largeur de la nano-antenne. En revanche, la section efficace d'absorption de la seconde résonance augmente avec la taille géométrique de sorte à ce que le rapport reste quasiment constant.

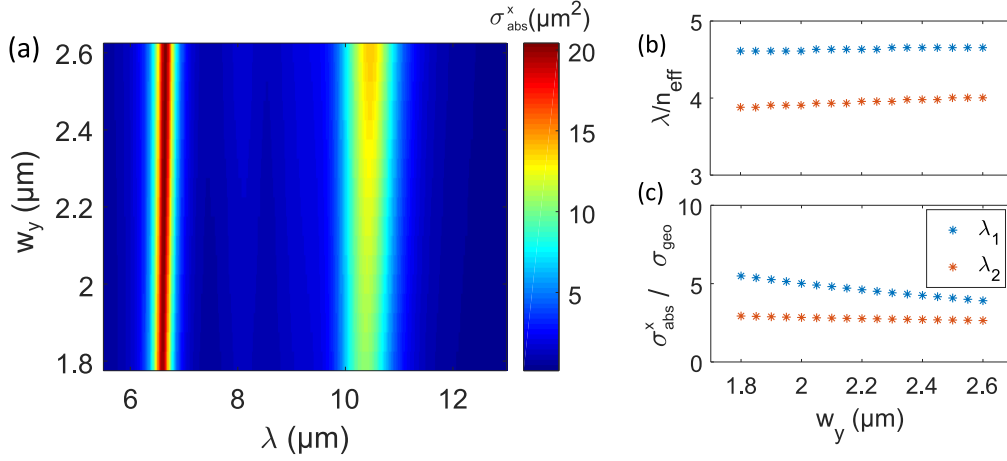


FIGURE IV.6 – (a) Section efficace d'absorption σ_{abs}^y de nano-antennes MIM de nano-antennes MIM pour une direction de polarisation y en fonction de la largeur w_y pour $w_x = 2 \mu\text{m}$. Évolution de (b) la position des résonances λ_1 et λ_2 et de (c) leur amplitude.

Pour rendre compte de la collection sans polariseur du montage expérimental, nous simulons une onde plane non polarisée en effectuant la somme incohérente des résultats obtenus pour deux polarisations orthogonales. La figure IV.7 montre l'évolution de la section efficace d'absorption $\sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}$ quand seulement l'un des côtés du patch w varie en taille et met en évidence la superposition des quatre résonances provenant des deux polarisations quand le patch est rectangulaire.

Alors qu'une forme rectangulaire présente des résonances à des longueurs d'onde distinctes pour chaque polarisation associée aux deux côtés, lorsque le patch est carré ($w_x = w_y$), l'absorption et donc l'émission thermique ne dépendent pas de la direction de polarisation. Pour maximiser l'émission de la nanostructure unique détectable dans le cas où le montage expérimental ne comporte pas de polariseur, notre choix se porte sur une forme carrée du patch.

Dépendance de l'épaisseur t_d de la couche de silice

Un autre paramètre géométrique affectant la résonance est l'épaisseur de la couche de diélectrique t_d constituant la nano-antenne, puisque de celle-ci dépend le couplage entre les deux plasmons-polaritons de surface se propageant à chaque interface entre l'or et la silice. Les couches métalliques, en revanche, n'ont qu'une influence limitée car elles sont suffisamment épaisses pour considérer qu'elles se comportent comme des miroirs.

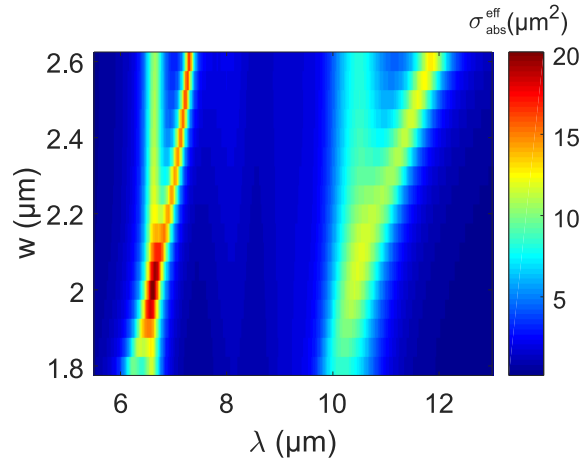


FIGURE IV.7 – Section efficace d'absorption $\sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}$ de nano-antennes MIM pour une illumination non polarisée en fonction de w l'un des côtés de l'antenne, l'autre étant constant à $2 \mu\text{m}$.

Les spectres présentés en figure IV.8 sont obtenus pour différentes valeurs de t_d et un patch carré de côté $w = 2 \mu\text{m}$.

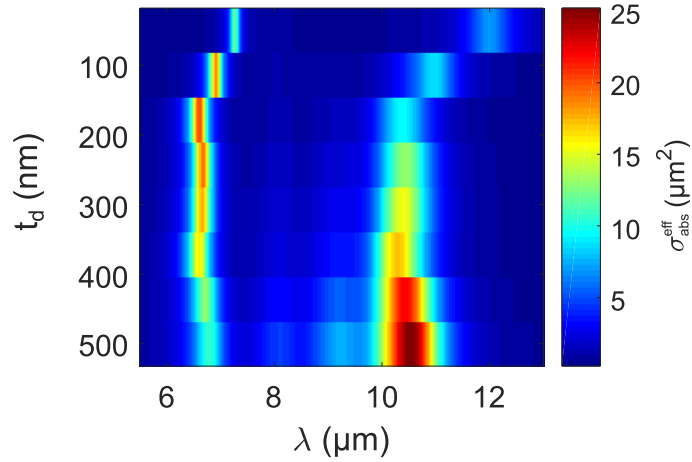


FIGURE IV.8 – Section efficace d'absorption $\sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}$ de nano-antennes MIM de nano-antennes MIM non polarisée en fonction de t_d l'épaisseur de la couche de silice.

Dans le cas de la première résonance, un maximum en amplitude est atteint autour de 200 nm d'épaisseur indiquant une configuration où le couplage est optimal. Pour d'autres épaisseurs, l'amplitude diminue et est décalée vers les grandes longueurs d'onde en particulier pour les épaisseurs plus fines. La seconde résonance est affectée de façon similaire pour t_d petit au niveau de sa position mais son amplitude est plus grande pour une couche plus épaisse, montrant que la qualité du couplage n'est pas la même pour les deux résonances et qu'à plus grande longueur d'onde, les dimensions de la nano-antenne doivent l'être également pour retrouver les conditions de résonance optimales.

Dépendance angulaire

Les simulations précédentes ont été effectuées avec une onde arrivant en incidence normale sur la structure. Or, notre montage expérimental détecte le rayonnement provenant de l'échantillon par le biais d'un objectif de type Cassegrain qui collecte les faisceaux de lumière compris entre les angles 15° et 30° par rapport à la normale au plan focal où se trouve l'échantillon comme l'illustre la figure IV.9. Il nous faut donc vérifier si cela affecte significativement la section efficace détectée.

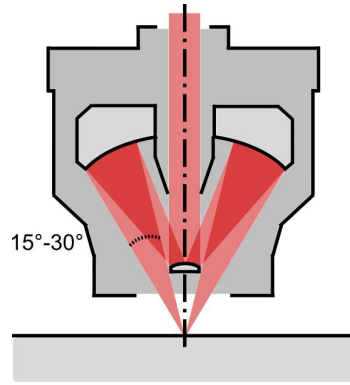


FIGURE IV.9 – Angle de collection de l'objectif Cassegrain.

Pour rendre compte de cet aspect dans l'espace de simulation, nous modifions l'angle d'incidence θ de la source. Des instabilités de calculs émergent du fait que l'angle d'injection dépend de la longueur d'onde et nous restreignent à effectuer les calculs numériques dans le cas monochromatique plutôt que large bande. En outre, les couches PML sont optimisées pour absorber les ondes qui leur parviennent avec une incidence normale. Sous incidence oblique, il faut en mettre davantage pour éviter les réflexions parasites, ce qui contribue à augmenter le temps de simulation.

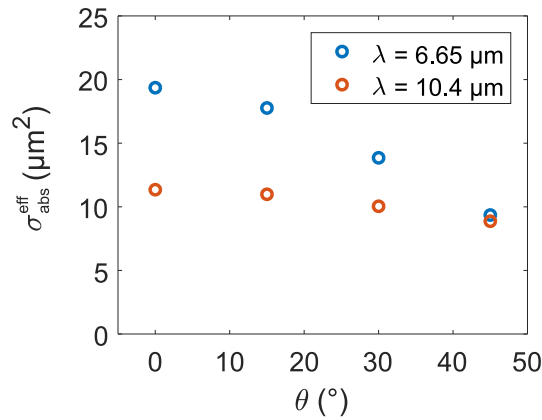


FIGURE IV.10 – Section efficace d'absorption σ_{abs}^{eff} de nano-antennes MIM en fonction de θ l'angle d'incidence.

Nous nous plaçons au niveau des deux résonances établies précédemment pour une nano-antenne carrée et obtenons les résultats présentés en figure IV.10.

La section efficace d'absorption $\sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}$ est maximale pour les ondes à incidence normale sur l'antenne patch ($\theta = 0^\circ$) et diminue avec θ croissant. La première résonance à $\lambda = 6.65 \mu\text{m}$ diminue de façon plus prononcée que la seconde à $10.4 \mu\text{m}$. Cela entraîne un rapport d'amplitude entre les deux résonances qui varie par rapport au cas en incidence normale.

IV.1.3 Fabrication

Un premier lot d'échantillons de nano-antennes MIM que nous avons caractérisé a été fabriqué par Nathalie Bardou au Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N) et un second lot a été réalisé par NIL Technology, un prestataire extérieur.

Les deux lots d'échantillons ont été fabriqués par lithographie électronique. Les étapes de fabrication sont sensiblement les mêmes. Les différences qui peuvent exister proviennent essentiellement des disparités de l'indice de réfraction des matériaux composant la nano-antenne MIM. En effet, les propriétés optiques de la silice, utilisée ici comme le matériau diélectrique séparant le patch du miroir d'or, sont sensibles à de multiples facteurs tels que les conditions de dépôt, les impuretés éventuelles ou la forme cristalline [132].

Le procédé de fabrication typique des nano-antennes MIM suit les étapes décrites par la figure IV.11.

Sur un substrat de silicium, après avoir déposé au préalable une fine couche d'accroche (de chrome ou titane) de quelques nanomètres d'épaisseur pour promouvoir l'adhésion, une première couche d'or est déposée par évaporation en chauffant le métal au-dessus de son point de fusion dans une enceinte sous vide.

La couche de silice est ensuite déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Un plasma formé par un gaz inerte sous vide pulvérise les atomes d'une cible de sorte à effectuer un dépôt sur le substrat.

La lithographie électronique permet de transférer les motifs nanométriques définis par un masque au format GDS. Une résine sensible aux électrons est d'abord enduite sur l'échantillon avant d'être exposée à un faisceau électronique. Lors du développement de la résine, les zones qui sont exposées au faisceau sont dissoutes si la résine est positive. Un dépôt d'or est ensuite effectué par évaporation. Une étape de lift-off consistant à plonger l'échantillon dans un solvant chimique comme du trichloréthylène permet de retirer la résine subsistante de sorte à ce qu'il ne reste que les motifs d'or souhaités.

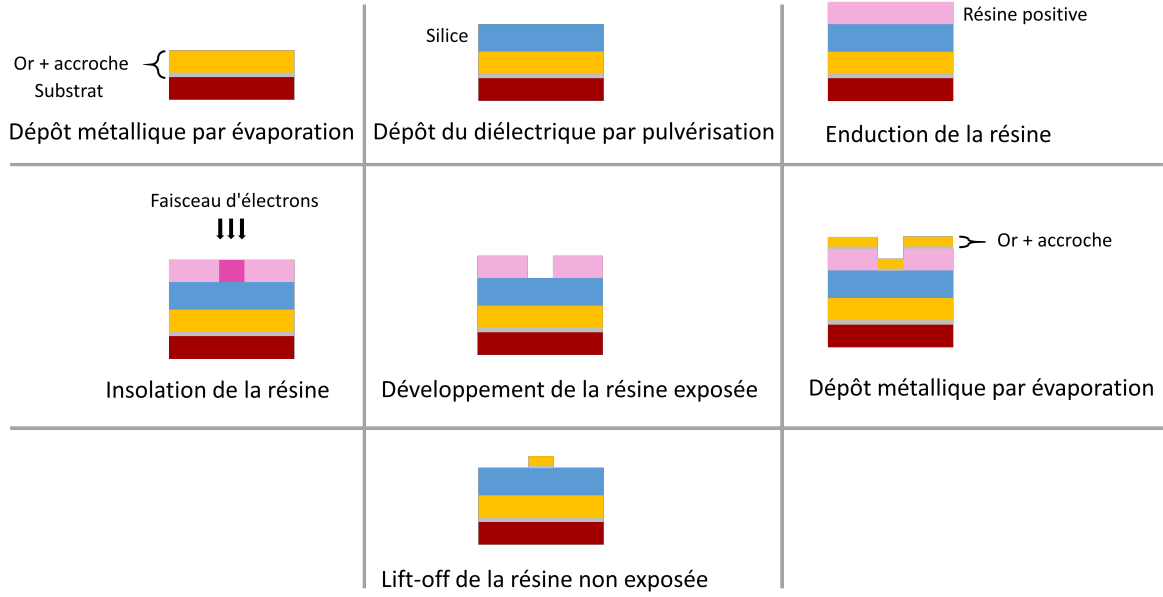


FIGURE IV.11 – Étapes de fabrication des nano-antennes MIM par lithographie électronique.

IV.2 Étude numérique

Les calculs numériques présentés ont été effectués à l'aide d'un logiciel commercial (Lumerical FDTD Solutions) de simulation à différence finie dans le domaine temporel (FDTD).

Cette méthode de calcul permet de résoudre les équations différentielles de Maxwell dans une grille discrétisée spatialement et temporellement de sorte à obtenir chaque composante des champs électrique et magnétique dans une cellule de Yee de dimensions Δx , Δy , Δz . Une taille de maillage très fine entraîne une plus grande fiabilité des résultats et une meilleure représentation de la structure, mais c'est au prix d'un temps de calcul plus important et avec des limites imposées par les capacités de l'ordinateur utilisé.

IV.2.1 Modèles de matériaux

Des modèles analytiques de matériaux dispersifs basés sur des valeurs tabulées de (n, k) (les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe) sont implémentés dans Lumerical pour calculer la réponse électromagnétique de la structure simulée.

Cas de l'or

Dans l'infrarouge, la permittivité de l'or suit un modèle de Drude dont la description détaillée a été donnée au paragraphe II.1.3 :

$$\epsilon(\lambda) = 1 - [(\lambda_p/\lambda + i\gamma)\lambda_p/\lambda]^{-1} \quad (\text{IV.4})$$

où $\lambda_p = 159$ nm et $\gamma = 0.0048$, les valeurs ayant été choisies pour leur bonne concordance avec des mesures expérimentales.

Cas de la silice

La permittivité de la silice a quant à elle été obtenue à partir de mesures ellipsométriques dans l'infrarouge sur une couche mince à température ambiante. A ces mesures a été appliqué un modèle de Brendel-Bormann qui permet de mieux prendre en compte l'aspect non-Lorentzien des films minces amorphes dans l'infrarouge [133]. Dans ce modèle, l'oscillateur de Lorentz que comprend le modèle de Drude est remplacé par une superposition d'oscillateurs. Les paramètres de chaque oscillateur N du modèle sont détaillés dans le tableau IV.1.

Les mesures ayant été conduites sur des films de silice d'épaisseurs différentes de celles des échantillons étudiés, un écart entre l'indice de réfraction complexe modélisé et celui du matériau composant l'échantillon est possible puisque ce paramètre affecte l'absorption au sein du diélectrique [132].

TABLE IV.1 – Paramètres des oscillateurs dans le modèle de Brendel-Bormann

N	$\epsilon(\infty)$	ν_{0N}	$\nu_{\tau N}$	ν_{pN}	σ_N
1	2.17	1004	9.3	250.2	63.7
2		1103.2	15.3	691.2	30
3		1356.7	1637	6.6	121.1
4		1217.5	0.0178	264	48.6

IV.2.2 Section efficace

Pour caractériser la réponse d'une nano-antenne unique, nous cherchons à calculer sa section efficace d'absorption $\sigma_{\text{eff}}^{\text{abs}}$ qui est équivalente à sa section efficace d'émission $\sigma_{\text{eff}}^{\text{ém}}$. Cette grandeur physique représente la surface d'interaction avec le rayonnement.

Dans l'espace de simulation de Lumerical (Fig. IV.12), la structure est illuminée par une onde plane polarisée arrivant en incidence normale sur la nano-antenne MIM avec une intensité $I_{\text{source}}(\omega)$. Des couches absorbantes parfaitement adaptées (PML : *Perfectly matched layers*) sont appliquées aux limites pour absorber le rayonnement orienté vers l'extérieur.

Le flux du vecteur de Poynting $\mathbf{\Pi} = \mathbf{E}(\omega) \times \mathbf{H}^*(\omega)$ permet de déterminer la puissance électromagnétique traversant une surface S disposée à une certaine distance de la structure. En comparant cette valeur à la puissance de la source, nous obtenons la puissance rayonnée dans une direction de l'espace.

Si nous prenons par exemple une surface de taille finie dans le plan yz , située à une distance x positive de la structure, la puissance passant par celle-ci s'écrit :

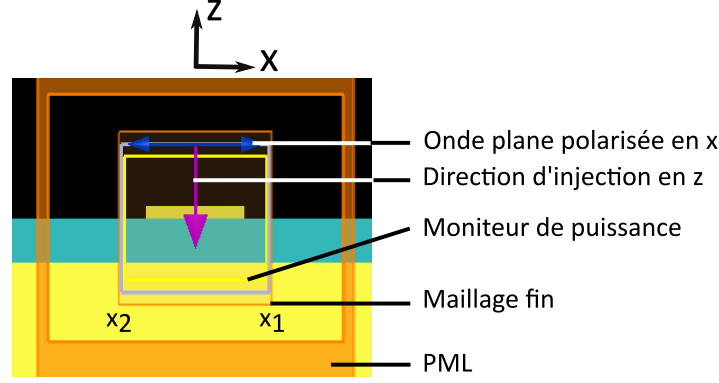


FIGURE IV.12 – Espace de simulation dans Lumerical : une onde plane polarisée selon la double flèche bleue illumine en incidence normale la nano-antenne qui est encadrée de moniteurs en jaune enregistrant la puissance nette qui les traverse.

$$P_{x1}(\omega) = \frac{1}{2} \int_S \text{Re}[\mathbf{\Pi}(\omega)] \cdot d\mathbf{S} \quad (\text{IV.5})$$

Par symétrie du problème, la puissance passant par une surface située à la distance $-x$ de la structure est : $P_{x2}(\omega) = P_{x1}(\omega)$

La puissance totale est déterminée en prenant en compte les six directions de l'espace qui encadrent la structure étudiée :

$$P_{\text{tot}}(\omega) = \sum_{i=x,y,z} \sum_{j=1,2} P_{ij}(\omega) \quad (\text{IV.6})$$

La section efficace est alors déduite à partir de l'intensité de la source :

$$\sigma_{\text{ém}}^{\text{eff}}(\omega) = \sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}(\omega) = \frac{P_{\text{tot}}(\omega)}{I_{\text{source}}(\omega)} \quad (\text{IV.7})$$

IV.2.3 Densité locale d'états électromagnétiques

La densité locale d'états électromagnétiques (LDOS), dont la description a été traitée plus en détail dans le chapitre II peut être assimilée au nombre de désexcitations disponibles pour un dipôle $\mathbf{p}$ orienté dans la direction $\mathbf{u}$ pour une position $\mathbf{r}$ et à une fréquence ω . Dans une vision classique, elle correspond à la puissance perdue par un dipôle source placé en un point de l'espace dans un environnement donné. Cette LDOS, notée $\rho_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega)$, est dite partielle car elle correspond à une direction d'orientation du dipôle fixe. La LDOS totale résulte de la somme des LDOS partielles dans les trois directions d'orientation possible du dipôle.

La puissance P émise par le dipôle peut être mise en lien avec la LDOS par la relation de proportionnalité suivante [74] :

$$P = \frac{\pi\omega^2}{4\epsilon_0} |\mathbf{p}|^2 \rho_{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega) \quad (\text{IV.8})$$

Nous obtenons une cartographie de la LDOS au voisinage d'une nano-antenne MIM par simulation à l'aide de Lumerical en déterminant la puissance rayonnée par un dipôle électrique en fonction de sa position spatiale dans un plan xy situé au-dessus de la structure, de manière à émuler la situation d'une sonde locale à balayage qui la survole. Obtenir la LDOS totale nécessiterait trois simulations pour les trois orientations du dipôle mais comme abordé dans le chapitre II, notre montage expérimental TRSTM favorise davantage la contribution de la composante orientée dans l'axe de la pointe oscillante et nous nous contentons de calculer la puissance pour un dipôle orienté en z . Cette simplification se justifie par la lourdeur des calculs numériques, un pixel d'une carte de LDOS étant équivalent à une simulation FDTD complète de toute la structure.

IV.3 Étude expérimentale

Les échantillons étudiés ont été réalisés au C2N par lithographie électronique selon le processus présenté précédemment. Ils comportent des nano-antennes MIM constituées d'une couche d'or d'épaisseur $t'_m = 200$ nm, une couche de silice d'épaisseur $t_d = 180$ nm et enfin d'un patch carré d'or d'épaisseur $t_m = 50$ nm et de largeur w variant entre 2 et 2.4 μm (Fig.IV.13(a)). La dimension de la nano-antenne a été choisie de sorte à ce que la résonance qui suit la condition d'accord de phase pour l'ordre fondamental (Eq.IV.3) se situe dans l'infrarouge moyen dans la gamme spectrale adaptée au détecteur MCT utilisé dans les montages d'imagerie et de spectroscopie de nos expériences. La densité de nano-antennes couvrant l'échantillon est volontairement très faible avec un pas de 100 μm afin de pouvoir considérer chaque nano-antenne comme indépendante de ses voisines. De plus, ce pas important permet de ne conserver qu'une seule nano-antenne dans le champ de vue du montage expérimental lors de la caractérisation (Fig.IV.13(b)).

IV.3.1 Caractérisation en spectroscopie de champ lointain

Nous utilisons la technique de spectroscopie par modulation spatiale dont le montage expérimental est explicité au chapitre III pour caractériser les nano-antennes MIM.

Localisation de la nano-antenne

Une difficulté réside dans l'alignement de la nano-antenne unique. L'ajustement visuel de la position de la nano-antenne dans le champ de l'objectif est délicat car ce dernier est essentiellement destiné à un usage dans l'infrarouge et ses performances dans le visible sont assez médiocres comparativement aux objectifs corrigés disponibles pour les observations dédiées au

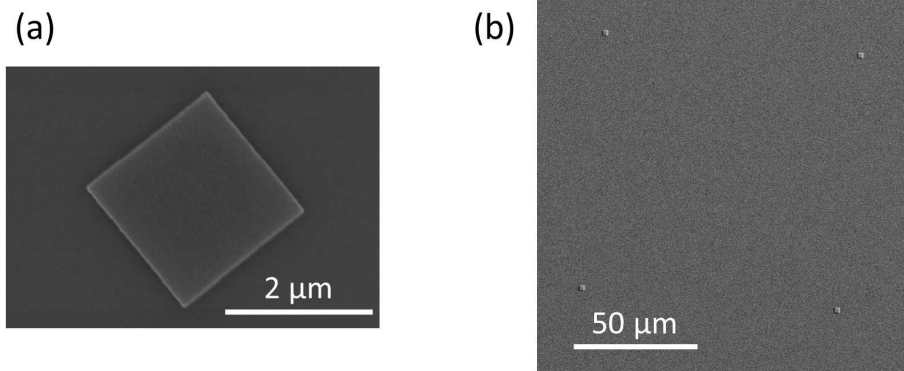


FIGURE IV.13 – Images MEB (a) d’une nano-antenne MIM unique et (b) de quatre nano-antennes MIM arrangées en réseau bipériodique de pas égal à $100\ \mu\text{m}$.

visible en microscopie.

La région confocale, qui correspond à la zone dans le plan échantillon conjuguée avec le détecteur infrarouge, fait environ $30\ \mu\text{m}$ de côté. Pour y amener la nano-antenne unique, nous faisons d’abord chauffer de façon uniforme l’échantillon à une température d’environ 160°C et appliquons avec un générateur de basses fréquences une modulation sinusoïdale qui s’écrit sous la forme $\frac{A_x}{2} \sin(2\pi ft)$ avec $A_x = 26\ \mu\text{m}$ l’amplitude de modulation dans la direction x et $f = 21\ \text{Hz}$ la fréquence de modulation. Nous effectuons une image en xy avec une modulation de l’échantillon rapide par rapport à la vitesse de balayage afin que plusieurs oscillations de la nano-antenne autour de sa position moyenne soient intégrées par pixel sur la période fixée par la constante de temps de notre détection synchrone.

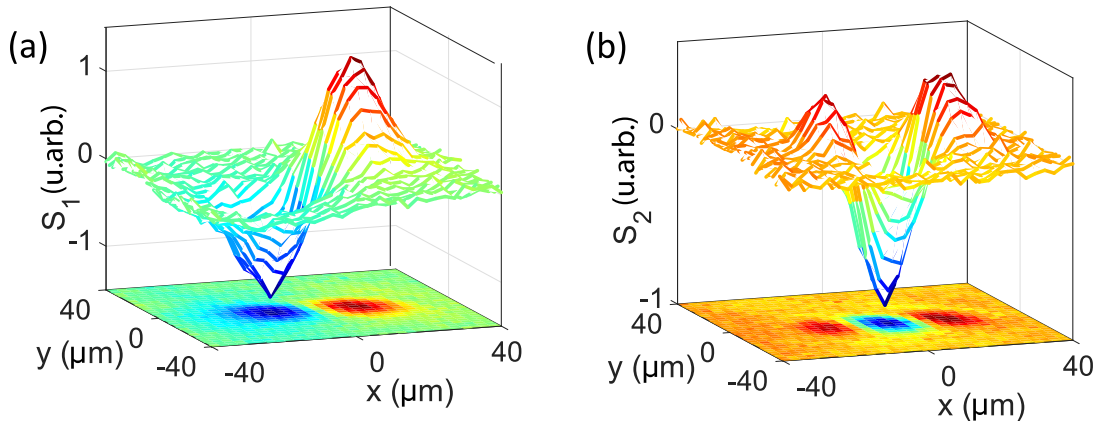


FIGURE IV.14 – Représentations en relief des signaux S_1 et S_2 lors du balayage dans le plan xy d’une nano-antenne unique modulée spatialement dans la direction x avec projection en deux dimensions en bas du graphique.

Les images correspondant aux signaux S_1 et S_2 démodulés à Ω et 2Ω respectivement par la détection synchrone sont tracées simultanément et représentées en figure IV.14 en relief pour

mieux rendre compte des fortes variations spatiales des signaux. Nous retrouvons des lobes avec alternance de signe dans la direction de modulation x . Comme il a été vu dans le chapitre III, la nano-antenne se trouve au centre de la zone de détection dans le plan échantillon quand il y a à la fois une annulation du signal S_1 et un extremum en S_2 . Nous pouvons ainsi localiser notre nanostructure unique avec une précision sub-longueur d'onde par le biais de cette technique de champ lointain. Pour obtenir le maximum de signal, nous déplaçons la nano-antenne au sommet de l'un des lobes de S_1 et nous la maintenons à cette position pour l'enregistrement d'un spectre d'émission.

Mesure du spectre d'émission

Nous passons à présent en voie de spectroscopie afin d'analyser le contenu spectral du signal démodulé S_1 . Un ensemble de nano-antennes carrées de tailles différentes, leur côté w variant de 2 à 2.4 μm , est étudié en conservant les mêmes paramètres expérimentaux.

La faible fréquence de modulation spatiale est imposée par les limites du piézoélectrique et nous contrainst à intégrer sur de longues durées les oscillations spatiales de la nano-antenne lors de la mesure avec le FTIR en mode *step scan*. La constante de temps τ est réglée à 500 ms et un délai de stabilisation de 5τ est choisi pour chaque pas qu'effectue le miroir mobile. Les spectres moyennés représentés dans la suite correspondent chacun à une durée d'acquisition d'environ 45 minutes.

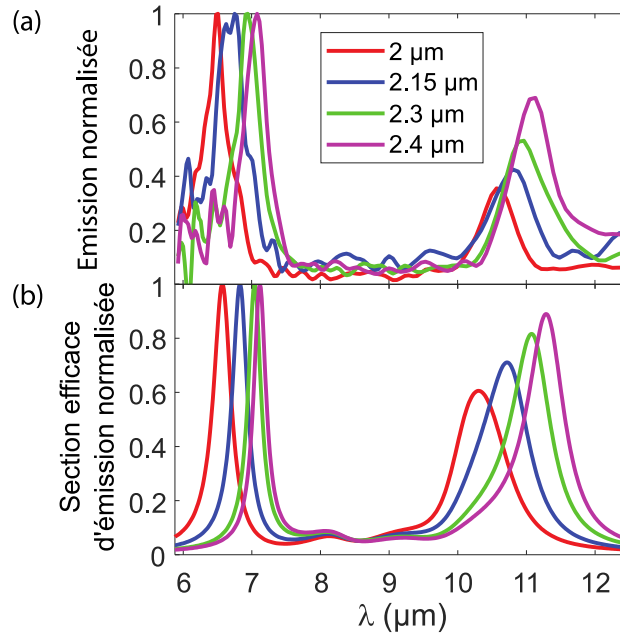


FIGURE IV.15 – (a) Spectres d'émission normalisés mesurés pour différentes tailles de nano-antennes MIM de côté w . (b) Sections efficaces d'émission normalisées obtenues par calculs numériques.

Les spectres bruts mesurés sont divisés par un spectre expérimental de référence de corps noir de même température afin de s'affranchir de la réponse instrumentale comme il a été détaillé dans le paragraphe II.2.3. Les spectres résultants normalisés à 1 (Fig. IV.15(a)) sont comparés avec les sections efficaces d'émission calculées numériquement (Fig. IV.15(b)). En accord avec les prédictions théoriques, deux résonances se dégagent dans la gamme spectrale d'intérêt avec une bonne concordance quant à la position des pics. Comme dans les simulations numériques, nous mesurons également un décalage spectral des résonances vers les plus grandes longueurs d'onde quand la taille de la nano-antenne augmente.

Les différences d'amplitudes relatives entre les deux résonances observées en comparant mesures et simulations peuvent être attribuées à des désaccords entre l'indice de la silice modélisé et son indice véritable et potentiellement aussi à des facteurs expérimentaux délicats à maîtriser qui font que tout le rayonnement provenant de la nano-antenne MIM n'est pas collecté uniformément sur toute la gamme spectrale détectée.

IV.3.2 Caractérisation en imagerie de champ proche

Le fait que les nano-antennes MIM fabriquées supportent plusieurs résonances pour une même distribution modale présente un avantage pour notre technique d'imagerie en champ proche où le signal détecté est extrêmement faible, l'essentiel du champ étant confiné sous le patch carré de la nano-antenne, dans une zone inaccessible à la pointe du TRSTM. En effet, nous pouvons nous permettre d'intégrer le signal sur toute la gamme spectrale du détecteur MCT de notre montage plutôt que d'avoir recours à un filtre. Puisqu'il n'y a pas coexistence de plusieurs modes de distributions spatiales différentes qui se superposeraient, nous pouvons de cette manière gagner en amplitude de signal détectée par le TRSTM.

Pour effectuer une image de champ proche de l'échantillon, celui-ci est amené à une température d'environ 100°C. La température est plus basse que les mesures spectrales en raison de la sensibilité de la pointe à la chaleur. Au-delà d'environ 120°C, le collage cyanoacrylate, qui maintient la pointe de tungstène solidaire au diapason, se ramollit, perd en adhérence, ce qui cause des instabilités lors de l'asservissement du contact entre la pointe et la surface de l'échantillon.

La structure que nous étudions est une nano-antenne MIM carrée de côté $w = 2.4 \mu\text{m}$ que nous amenons sous l'extrémité de la pointe avant d'initier le contact. La constante de temps de la détection synchrone τ connectée au détecteur MCT est réglée à 200 ms et la zone de balayage s'étend sur $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ et comprend 128×128 pixels. Le signal provenant de la démodulation à la seconde harmonique S_2^{NF} est enregistré.

Les images de topographie (Fig. IV.16(a)) et de champ proche (Fig. IV.16(b)) sont obtenues simultanément à partir de la boucle de rétroaction régissant la hauteur en z de la pointe et de la détection synchrone respectivement. Le relief du patch carré de hauteur 50 nm est reconstitué au cours du balayage ligne par ligne de la pointe. L'échantillon présentant une légère inclinaison,

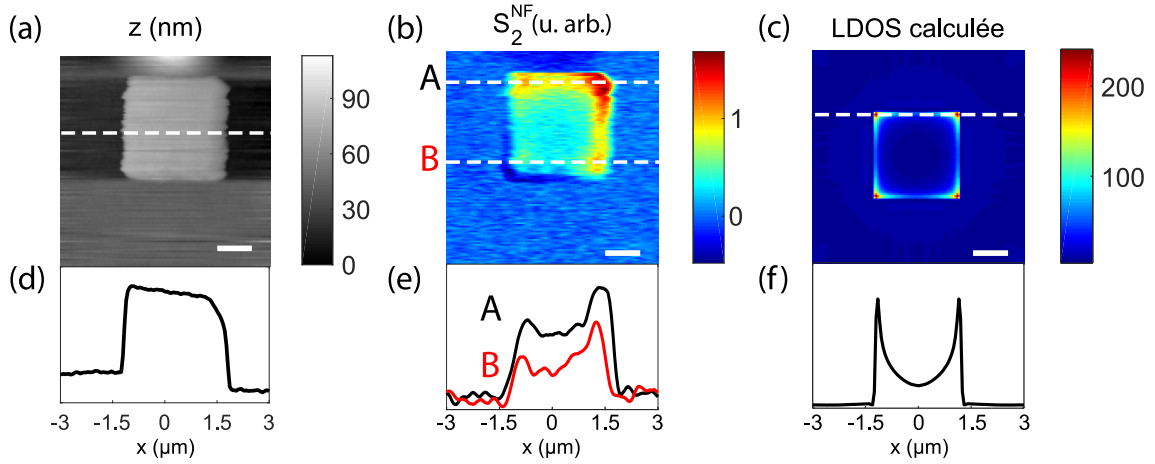


FIGURE IV.16 – (a) Topographie et (b) distribution optique en champ proche. (c) Carte de LDOS calculée à la résonance λ_1 dans un plan z situé à 50 nm au-dessus du patch carré. (d-f) Profils correspondants aux lignes en pointillé. La barre d'échelle représente 1 μm .

un retrait de la pente moyenne de chaque ligne de balayage est appliqué aux données brutes en post-traitement et est à l'origine des bords sombres de l'image topographique apparaissant de part et d'autre de la structure carrée. Comme le montre le profil (Fig. IV.16(d)), le patch carré apparaît plus large que sa dimension nominale de $w = 2.4 \mu\text{m}$ en raison de la taille non ponctuelle de la pointe qui engendre une convolution entre la forme de celle-ci et celle de l'objet.

L'image optique de champ proche, qui reflète la distribution de la LDOS à la surface de l'échantillon, révèle la présence d'une plus forte intensité au niveau des bords de la structure, en particulier aux coins, en accord qualitatif avec les simulations numériques (Fig. IV.16(c)). Un plus fort signal est visible dans le coin supérieur droit du patch carré. Toutefois, le profil (Fig. IV.16(d)) montre bien que des maxima locaux sont situés à chacun des quatre coins du carré. Cette asymétrie provient de la légère inclinaison de la pointe diffusante par rapport à l'axe optique causée par les contraintes de collage avec le diapason et qui résulte en la détection privilégiée d'une direction. Des images effectuées avec la même pointe sur d'autres nano-antennes font preuve de cette même asymétrie, confirmant que cette tendance n'est pas propre à un défaut local d'une nano-antenne en particulier.

IV.4 Limites expérimentales

A cause de la nature ténue du signal à extraire de l'environnement, nous discutons dans cette section de la sensibilité du montage expérimental et de ses limites.

IV.4.1 Contribution de la diffusion

Pour le montage expérimental de spectroscopie de champ lointain exploitant la modulation spatiale d'un échantillon chauffé, le signal détecté provient de la collection du rayonnement thermique modulé dans la région confocale. Comme l'échantillon est chauffé par le bas et que le miroir en or composant les nano-antennes MIM est suffisamment épais pour pouvoir négliger la transmission, nous considérons que la plaque chauffante ne contribue pas au signal détecté et que l'essentiel du signal collecté provient de l'émission de la nano-antenne isolée.

Cependant, l'environnement qui est à la température ambiante T_{amb} et qui entoure l'échantillon produit un rayonnement de champ lointain susceptible d'être diffusé par la nano-antenne modulée spatialement, donnant lieu à une contribution supplémentaire dépendant de la section efficace de la nano-antenne σ_{scat} . Pour estimer son influence, nous faisons l'hypothèse que ce rayonnement ambiant peut être assimilé à celui d'un corps noir à la température T_{amb} , ce qui constitue une borne supérieure. Nous pouvons ainsi appliquer la loi de Planck (Eq. I.2) et obtenir la luminance spectrale L_λ exprimée en $\text{W/m}^2/\text{sr/m}$.

L'intensité spectrale émise ou diffusée par un objet donné est exprimée en $\text{W/sr}/\mu\text{m}$ et s'obtient par la formule suivante :

$$I_\lambda(\lambda, T) = \sigma_{\text{eff}} L_\lambda(\lambda, T) \quad (\text{IV.9})$$

où σ_{eff} est la section efficace d'émission ou de diffusion de l'objet.

Nous pouvons ainsi déterminer une limite supérieure au terme de diffusion $\sigma_{\text{scat}}^{\text{eff}} L_\lambda(\lambda, T_{\text{amb}})$ et la comparer à la contribution de l'intensité émise par la nano-antenne chauffée à $T_{\text{éch}}$ qui est égale à $\sigma_{\text{ém}}^{\text{eff}} L_\lambda(\lambda, T_{\text{éch}})$.

Considérons une nano-antenne de côté $w = 2 \mu\text{m}$ et dont les couches ont les mêmes épaisseurs que l'échantillon étudié précédemment. Le calcul numérique de sa section efficace d'émission et de diffusion nous permet d'obtenir les courbes suivantes d'intensité spectrale en figure IV.17.

L'intensité diffusée par la nano-antenne est inférieure à celle émise par la nano-antenne chauffée d'un facteur 7 pour la première résonance et d'un facteur 32 pour la seconde. Ce cas représentant celui le plus défavorable où le maximum de rayonnement ambiant est collecté, nous considérons que la contribution diffusée par la nano-antenne est assez petite pour pouvoir être négligée.

IV.4.2 Sensibilité

La technique de modulation spatiale couplée au rayonnement thermique permet d'atteindre une sensibilité assez élevée pour isoler la réponse d'une nanostructure individuelle de dimen-

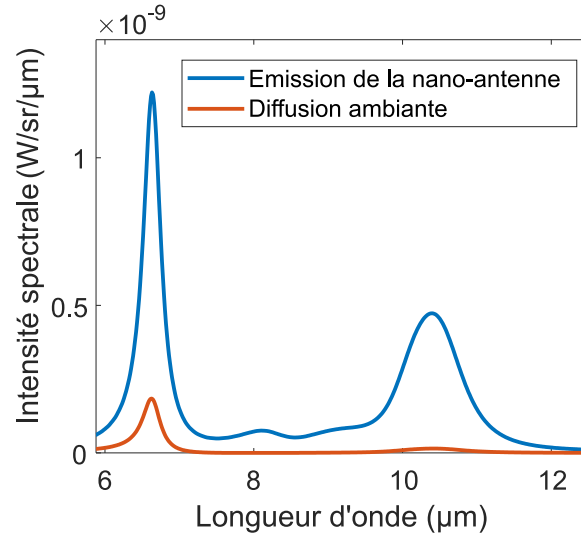


FIGURE IV.17 – Intensité spectrale en $\text{W/sr}/\mu\text{m}$ de l'émission d'une nano-antenne chauffée à la température $T_{\text{éch}} = 433\text{K}$ et de la diffusion d'un rayonnement de corps noir à température ambiante $T_{\text{amb}} = 293\text{K}$ par la nano-antenne.

sions sub-longueur d'onde. Nous estimons par une étude radiométrique la puissance émise par une nano-antenne MIM de taille $w = 2\ \mu\text{m}$ par rapport à celle du fond thermique environnant de laquelle elle est extraite.

En figure IV.17 est représentée l'intensité spectrale calculée d'une nano-antenne MIM à la température $T_{\text{éch}} = 433\text{K}$. En intégrant l'intensité spectrale sur la plage d'intérêt (entre 6 et $12\ \mu\text{m}$) ainsi que sur l'angle solide dans lequel la nano-antenne rayonne, nous obtenons la puissance émise par la nano-antenne P_{MIM} .

Pour simplifier le problème, nous considérons que l'émission de la nano-antenne est homogène dans l'ensemble de son lobe de rayonnement, c'est-à-dire qu'elle est la même dans l'angle solide défini par un cône de demi-angle 30° et qu'elle est nulle en-dehors. En intégrant l'équation IV.9 sur la plage spectrale et l'angle solide, nous obtenons $P_{\text{MIM}} \simeq 1\ \text{nW}$.

Tout le rayonnement émis par la nano-antenne MIM ne parvient pas jusqu'au détecteur. En effet, l'objectif Cassegrain utilisé dans le montage collecte la lumière dans les angles d'incidence compris entre 15 et 30° . En outre, la détectivité du détecteur MCT dépend de la longueur d'onde. A cela s'ajoutent des pertes additionnelles liées à la propagation sur le trajet optique qui traverse le spectromètre FTIR et mesure environ $1,5\ \text{m}$. Ainsi, la puissance réellement détectée est bien plus faible que la puissance totale émise par la nano-antenne. Expérimentalement, les signaux mesurés de la nano-antenne modulée correspondent à une puissance détectée typiquement de l'ordre de $\sim 50\ \text{pW}$.

En revanche, le rayonnement du fond thermique provenant du substrat de l'échantillon est

prépondérant puisqu'il est collecté sur toute la surface du plan échantillon conjuguée au détecteur, soit la région confocale A_{conf} . Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, la réponse spatiale du détecteur peut être approximée par une fonction Gaussienne 2D dont la largeur à mi-hauteur est évaluée expérimentalement à $17 \mu\text{m}$ (Fig. III.10). Cela signifie que la détectivité est maximale pour un objet ponctuel situé au centre de la zone de détection et qu'elle chute de moitié quand l'objet est excentré de $17 \mu\text{m}$. En intégrant spatialement cette Gaussienne, nous obtenons la surface de la région confocale $A_{\text{conf}} \simeq 350 \mu\text{m}^2$.

Les mesures de spectroscopie d'émission comparant un substrat homogène composé d'un empilement d'or et de silice sans nanostructuration avec une référence se comportant comme un corps noir de même température ont été réalisées sans modulation. Connaissant la luminance d'un corps noir, nous pouvons estimer le rayonnement du fond thermique collecté dans la région confocale et obtenons ainsi $P_{\text{fond}} \simeq 18 \text{ nW}$. Ainsi la contribution de la nano-antenne ne s'élève qu'à un faible pourcentage du rayonnement total arrivant au détecteur.

Les mesures spectrales ont été effectuées de façon systématique à une température d'échantillon de 160°C . Chauffer à une température plus élevée permettrait d'améliorer le rapport signal sur bruit des mesures mais nous sommes limités par des contraintes expérimentales. En effet, le système de translation fine sur lequel repose l'échantillon a une plage de température d'opération limitée car au-dessus de la température de Curie, le matériau perd ses propriétés piézoélectriques. Il faut donc veiller à ne pas dépasser une température de 80°C au niveau du piézoélectrique.

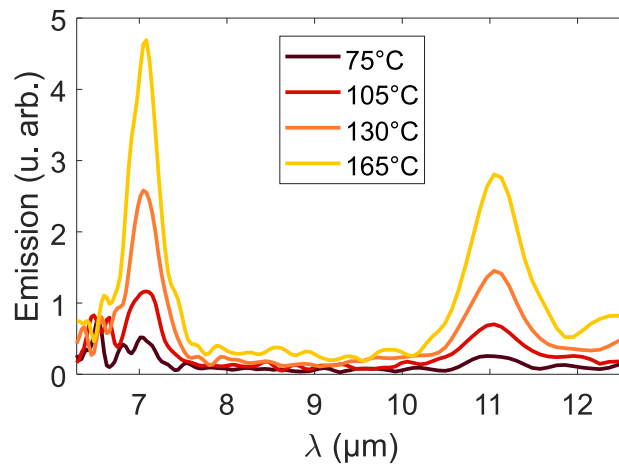


FIGURE IV.18 – Spectres d'émission d'une nano-antenne MIM de taille $w = 2.4 \mu\text{m}$ en fonction de la température.

Nous avons effectué des mesures de spectres à différentes températures pour déterminer la limite de détection de notre montage expérimental (IV.18). En descendant à 75°C , il demeure possible d'extraire les résonances spectrales du bruit. A cette température, l'intensité spectrale

de la nano-antenne est environ trois fois plus faible qu'à 165°C. Comme la nano-antenne étudiée est le siège de deux résonances d'environ même énergie, nous nous attendons à ce que la limite de détection corresponde à une puissance émise d'un ordre de grandeur en-dessous de celle des nano-antennes que nous avons étudiées. Cela est cohérent avec les limites typiques du détecteur infrarouge MCT refroidi à l'azote liquide utilisé dans notre montage qui permet de détecter des signaux correspondant à une puissance incidente de quelques picowatts. Cette limite de détection de puissance est en lien avec la section efficace d'émission minimale que notre montage peut résoudre.

IV.4.3 Précision de localisation

Avec la technique de modulation spatiale, le déplacement de l'échantillon est piloté par une platine de translation piézoélectrique de sorte à ce que la position de la nano-antenne en fonction du temps peut s'écrire de la façon suivante : $x(t) = x_0 + \frac{A_x}{2} \sin(\Omega t)$ avec x_0 la position moyenne d'oscillation de la nano-antenne, A_x l'amplitude de modulation totale de la nano-antenne dans la direction x et Ω la fréquence d'oscillation.

La position de la nano-antenne relative à la région confocale est déterminée par les variations spatiales des signaux démodulés aux fréquences Ω et 2Ω par la détection synchrone, S_1 et S_2 respectivement.

Nous pouvons déterminer que la nano-antenne est placée au centre de la région confocale quand nous avons simultanément l'annulation de S_1 et l'extremum de S_2 . Pour évaluer la précision de localisation d'un objet sub-longueur d'onde par cette technique de champ lointain, nous répétons le balayage d'une nano-antenne modulée spatialement en x en gardant la position y fixe. Les lignes balayées sont corrigées de la légère dérive thermique et sont tracées en Fig.IV.19. Le temps total d'acquisition de ces 64 lignes est de 43 minutes.

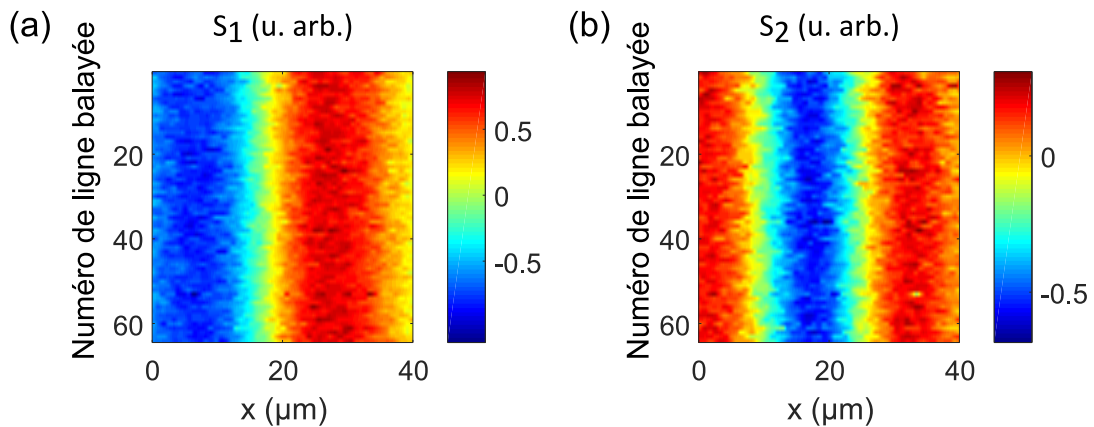


FIGURE IV.19 – Précision de localisation d'une nano-antenne modulée spatialement au cours de 64 balayages de ligne déterminée par la mesure des signaux démodulés (a) S_1 et (b) S_2 .

La position moyenne de la nano-antenne x_0 est $17.78 \pm 0.48 \mu\text{m}$ pour le signal démodulé à

Ω et $17.43 \pm 1.24 \mu\text{m}$ pour une démodulation à 2Ω . La précision de localisation est meilleure avec le signal S_1 en raison du fait qu'il est plus évident de déterminer le passage à zéro plutôt qu'un extremum au voisinage direct duquel le signal varie peu et qui dépend de façon plus sensible du nombre de points de mesure pour une ligne.

IV.4.4 Bruits

La technique de spectroscopie alliant modulation spatiale et rayonnement thermique est sujette à diverses limitations de bruit comme le bruit thermique, le bruit de Schott ou le bruit en $1/f$.

Nous déterminons le rapport signal sur bruit dans nos mesures en estimant dans les spectres expérimentaux le maximum d'amplitude à la résonance et l'écart-type des fluctuations de la ligne de base dans la plage spectrale en-dehors des résonances [100]. Nous trouvons ainsi un rapport signal sur bruit compris entre environ 15 et 45 pour les différents spectres mesurés en figure IV.15.

Une manière d'augmenter le rapport signal sur bruit outre l'élévation de la température de chauffage déjà mentionnée serait d'augmenter la fréquence de modulation de la nanostructure étudiée, qui est actuellement d'environ 20 Hz. Cela permettrait de réduire le bruit en $1/f$ ainsi que d'acquérir plus rapidement des spectres pour pouvoir en moyennner davantage. Le temps d'acquisition des données expérimentales par modulation spatiale est pour le moment limité par l'utilisation du spectroscope en mode *step-scan* ainsi que par la vitesse d'opération limitée de la platine de translation piézoélectrique.

IV.5 Couplage inter-antennes

Suite à ces études sur des nano-antennes individuelles qui nous ont permis d'extraire leur réponse propre, nous avons commencé à nous intéresser à la caractérisation d'un nombre réduit d'antennes pour étudier les effets de couplage affectant la réponse optique.

Un nouveau lot d'échantillons a été fabriqué spécifiquement pour étudier les interactions entre nano-antennes MIM voisines selon leur nombre ou la distance les séparant. Ces échantillons alternent trois couches or/silice/or d'épaisseurs $t_m = 100 \text{ nm}$, $t_d = 300 \text{ nm}$ et $t'_m = 100 \text{ nm}$ avec des couches d'accroche de chrome de 5 nm.

Comme les échantillons ont été fabriqués par un prestataire extérieur, des mesures de caractérisation de la couche diélectrique par ellipsométrie infrarouge ont été réalisées à l'Institut Pprime avec l'aide de Jérémie Drevillon et de Hélène Grassin afin d'affiner le modèle du matériau employé dans les simulations numériques.

En complément de la technique de spectroscopie par modulation spatiale nouvellement développée, nous confrontons les résultats avec des spectres de réflectivité obtenus avec un instrument commercial (Bruker Hyperion) couplant un microscope droit doté d'une illumination IR large bande arrivant par le haut avec un FTIR et d'un objectif Cassegrain d'ouverture numérique 0.4. Cet instrument, qu'a acquis l'ONERA au cours de ma dernière année de thèse, met en jeu un diaphragme ajustable avec une précision micrométrique à l'aide de lame de couteaux permettant de grandement réduire la contribution du fond environnant lors de mesures de nanostructures isolées. Les spectres réalisés avec l'Hyperion sont normalisés avec une référence prise sur les couches silice et or, en-dehors de toute nanostructure, et sont comparables à la section efficace d'extinction $\sigma_{\text{ext}}^{\text{eff}}$ et non directement à la section efficace d'émission $\sigma_{\text{ém}}^{\text{eff}}$ à cause de la diffusion.

Notons qu'il s'agit ici d'un travail préliminaire et encore très prospectif qui méritera d'être approfondi par la suite.

IV.5.1 Nano-antennes MIM individuelles

Comme les échantillons nouvellement réalisés présentent des couches d'épaisseurs différentes et ont été fabriqués par un prestataire extérieur, les conditions de résonance ne sont pas identiques à l'étude précédente (cf. section IV.3) et nous avons commencé par caractériser des nano-antennes individuelles. Celles-ci sont également de forme carrée et de taille w variant de 2 à 2.7 μm par pas de 100 nm.

Des mesures sont réalisées en émission par modulation spatiale (Fig. IV.20(a)) et en réflectivité avec le microscope Hyperion (Fig. IV.20(b)). Pour cette dernière, les mesures exigent un temps d'acquisition long en raison du flux lumineux grandement réduit par la taille du diaphragme et chaque courbe obtenue correspond à la moyenne de 2000 spectres.

Dans les deux cas de figure, deux résonances, résultant de la dispersion de l'indice effectif, sont de nouveau observées expérimentalement avec un décalage vers les grandes longueurs d'onde pour une taille w qui augmente. En réflectivité, les antennes produisent une extinction partielle du flux incident rétro-réfléchi à la surface de l'échantillon. Les résonances se manifestent donc dans les spectres par des creux correspondant à une diminution de l'ordre de 2 à 3% du signal par rapport à sa valeur hors résonance.

La différence d'ouvertures numériques entre les deux montages ainsi que la contribution supplémentaire de la diffusion dans les mesures de réflectivité affectent les spectres et ne les rendent pas directement comparables vis-à-vis de l'amplitude et de la largeur des résonances. Toutefois, ces données apportent des éléments complémentaires et nous pouvons vérifier que la position des résonances, obtenue par ajustement des courbes de résonance par des lorentziennes, se superpose pour les deux méthodes expérimentales (Fig. IV.20(c)), les faibles écarts (< 50 nm) entre les deux pouvant être attribués au bruit affectant les spectres des antennes de plus petites dimensions (en violet et bleu) ainsi qu'à des écarts de tailles d'antenne avec la valeur

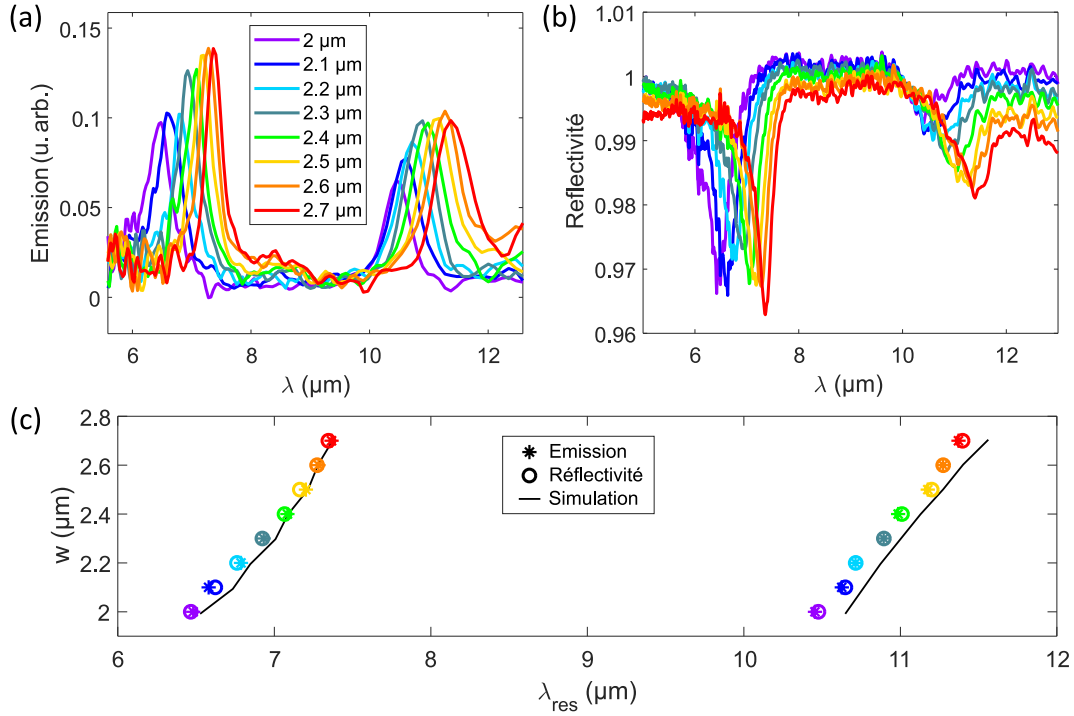


FIGURE IV.20 – Spectres de nano-antennes MIM de taille w variable (a) en émission par modulation spatiale (b) en réflectivité. (c) Comparaison de la position de la longueur d’onde de résonance λ_{res} entre les techniques expérimentales et les simulations numériques pour chaque taille de nano-antenne w .

nominales, les mesures n’ayant pas été réalisées exactement sur la même nano-antenne au sein de l’échantillon.

Les simulations numériques présentent un bon accord pour la première résonance λ_1 . Pour la seconde λ_2 , un décalage vers les grandes longueurs d’onde atteignant 190 nm est visible qui pourrait être issu du modèle de silice employé pour les simulations, cette seconde résonance étant davantage influencée par les variations de n_{eff} et k_{eff} avec la longueur d’onde.

IV.5.2 Alignement de nano-antennes MIM

Nous étudions N nano-antennes MIM identiques de taille $w = 2 \mu\text{m}$ alignées les unes à la suite des autres avec N un nombre entier allant de 1 à 8 (Fig. IV.21(a)). La section efficace d’émission étant estimée numériquement à $20 \mu\text{m}^2$ pour une unique nano-antenne de côté $w = 2 \mu\text{m}$ (Fig. IV.3(b)), cela revient à un diamètre d’environ $5 \mu\text{m}$ si l’on ramène la section efficace à un cercle. La distance inter-antennes g définie comme étant la distance centre-à-centre les séparant est de $4 \mu\text{m}$, ce qui assure qu’il y ait un recouvrement partiel des sections efficaces de deux nano-antennes voisines.

L’objectif de cette structure est de déterminer si la réponse d’une nano-antenne est perturbée par la présence de nano-antennes voisines identiques. Comme la section efficace d’absorption

$\sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}$ d'une nano-antenne est plus grande que sa section géométrique à la longueur d'onde de résonance, il est possible de réaliser une métasurface dont l'absorptivité est quasi-unitaire avec un pavage adéquat de la cellule unité [22]. Pour des nano-antennes placées à forte proximité (Fig. IV.21(b)), le recouvrement de leurs sections efficaces d'absorption peut susciter une compétition entre les deux nano-antennes puisque les photons incidents arrivant à leur intersection sont susceptibles d'être absorbés par l'une ou l'autre [134].

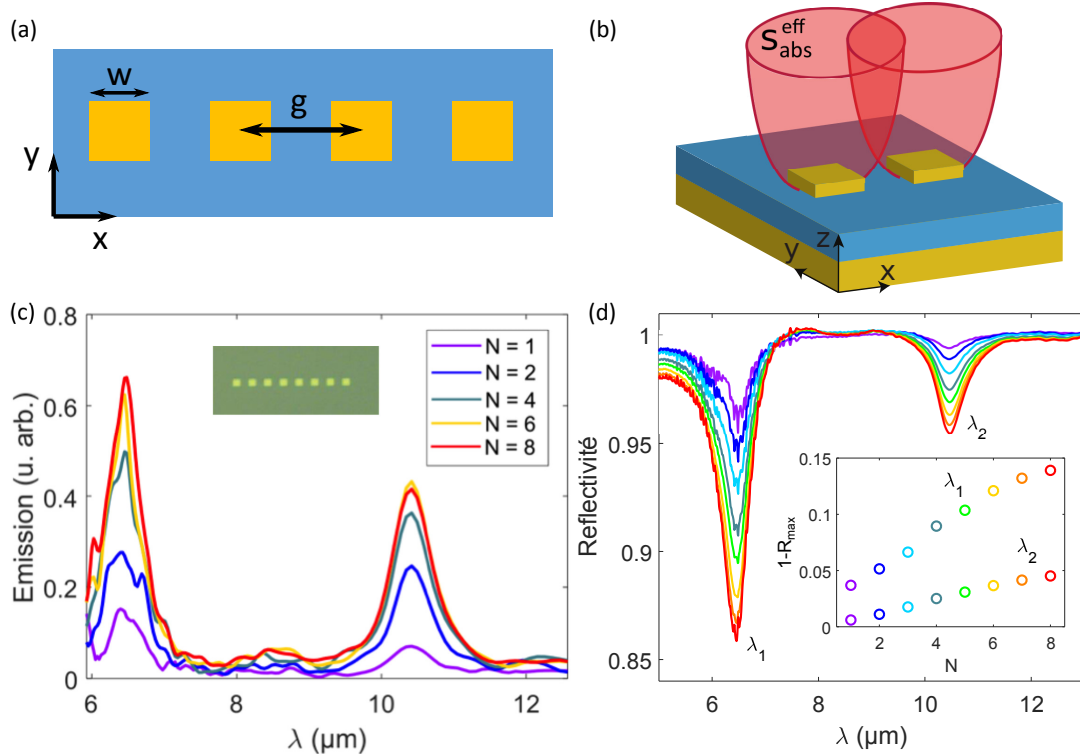


FIGURE IV.21 – (a) Schéma de la structure où N nano-antennes MIM identiques de côté $w = 2 \mu\text{m}$ sont alignées en étant séparées par un écart de $g = 4 \mu\text{m}$. (b) Schéma illustrant le recouvrement possible des sections efficaces d'absorption $\sigma_{\text{abs}}^{\text{eff}}$ de nano-antennes MIM proches l'une de l'autre. (c) Spectres de N nano-antennes MIM en émission par modulation spatiale avec en encart une image de la structure à 8 nano-antennes MIM. (d) Spectres en réflectivité avec la représentation en encart de l'amplitude de la résonance en fonction du nombre N d'antennes.

Nous remarquons dans les spectres obtenus par les deux techniques expérimentales que les amplitudes des résonances évoluent différemment. Dans le cas des mesures en réflectivité, la progression est quasi-linéaire avec le nombre d'antennes N (Fig. IV.21(d)) jusqu'à $N = 7$. L'amplitude de la première résonance λ_1 pour $N = 8$ étant proche de celle pour $N = 7$ (courbes rouge et orange), cela se traduit par une amorce de rupture de pente dans le graphique en encart. Une hypothèse possible est que le diaphragme de champ du microscope Hyperion ait été choisi trop petit par rapport à la section efficace d'extinction et qu'il ait coupé une partie du

flux ayant interagi avec la structure.

Ces mesures spectrales mettent en avant un comportement intéressant qui se voit à la progression des amplitudes des résonances λ_1 et λ_2 en fonction de N . Quand on passe de $N = 1$ à $N = 2$, l'amplitude de la résonance augmente d'un facteur 1.4 pour λ_1 et 1.8 pour λ_2 dans les spectres obtenus en réflectivité. Si les nano-antennes étaient indépendantes l'une de l'autre, l'amplitude de la résonance serait directement proportionnel à N , le fait que ce ne soit pas le cas signifie que la surface intersectée par les sections efficaces pour les deux résonances n'est pas la même, il y a un plus grand recouvrement pour la première résonance.

En revanche, la tendance est différente en spectroscopie d'émission par modulation spatiale. L'amplitude est quasiment doublée pour les deux résonances en passant de $N = 1$ à $N = 2$ antennes, puis de nouveau de $N = 2$ à $N = 8$ antennes (Fig. IV.21(c)). Ceci est causé par l'étendue de l'objet non ponctuel. Avec la spectroscopie par modulation spatiale, il est plus difficile de mettre en rapport le signal démodulé provenant d'ensembles d'antennes MIM qui s'étendent sur des régions de taille comparable, chaque point de ces structures plus complexes produisant potentiellement une puissance émise différente. D'autres paramètres interviennent comme la direction de modulation, elle est prise pour cette mesure dans la direction de l'alignement des nano-antennes et une modulation spatiale dans la direction orthogonale donnerait lieu à des amplitudes de résonance différentes.

Les positions des résonances ne sont quant à elles pas affectées par la présence de multiples nano-antennes. L'écart de $4 \mu\text{m}$ séparant deux nano-antennes voisines permet un recouvrement partiel de leurs sections efficaces mais pas une interaction forte entre celles-ci, les nano-antennes MIM étant difficiles à coupler entre elles puisque les plasmons de gap demeurent fortement confinés au sein de la couche diélectrique directement sous le patch carré métallique de chaque nano-antenne MIM.

IV.5.3 biMIM à gap variable

Pour jouer sur le couplage inter-antennes, nous faisons varier la distance g séparant deux nano-antennes MIM, le couple étant appelé une structure biMIM.

biMIM symétrique

Dans un premier temps, nous étudions des structures biMIM où les deux patches carrés sont de taille identique $w = 2 \mu\text{m}$ et l'écart g les séparant varie de 2.5 à $8 \mu\text{m}$ (Fig. IV.22(a)).

Les simulations numériques FDTD de la section efficace d'extinction (Fig. IV.22(b)) sont confrontées aux mesures expérimentales en émission par modulation spatiale (Fig. IV.22(c)) et en réflectivité (Fig. IV.22(d)).

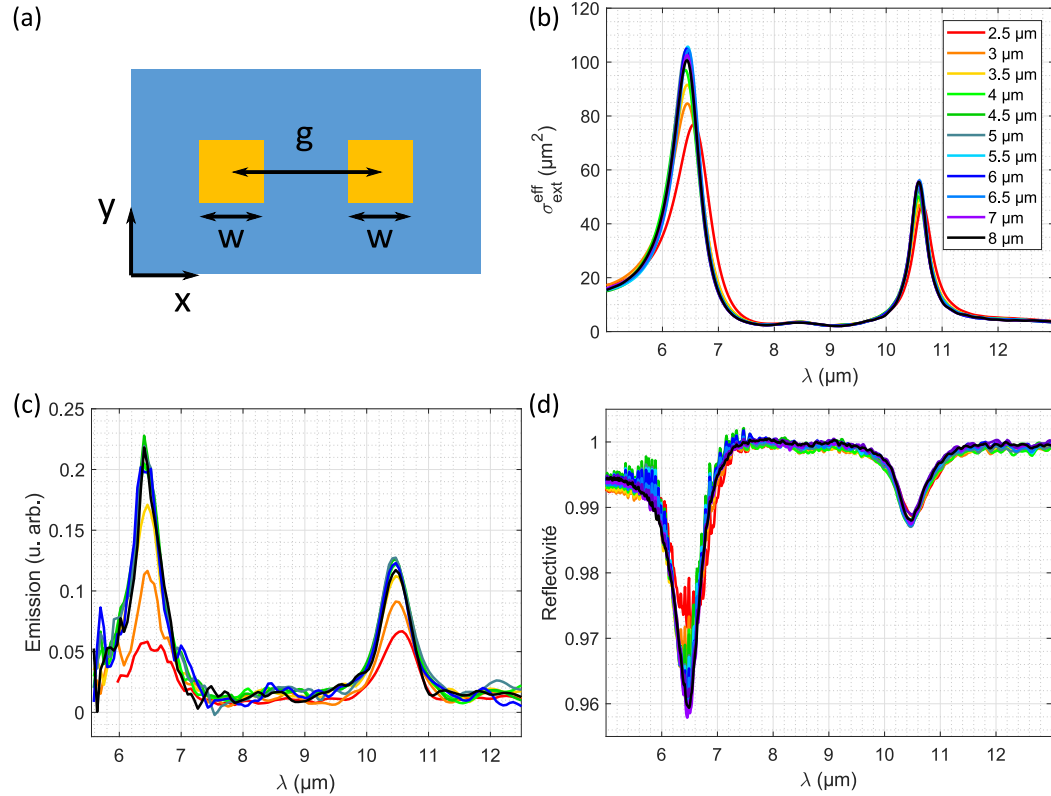


FIGURE IV.22 – (a) Schéma de la structure biMIM symétrique où chaque nano-antenne est de côté $w = 2 \mu\text{m}$. (b) Simulations numériques de la section efficace d’extinction $\sigma_{\text{ext}}^{\text{eff}}$ en fonction de l’écart variable g . (c) Spectres expérimentaux en émission par modulation spatiale et (d) en réflectivité.

Une première tendance qui se dégage est la croissance de l’amplitude des résonances avec l’écart inter-antennes g jusqu’à atteindre une valeur de saturation qui se produit pour environ $g \geq 4 \mu\text{m}$. Au-delà de cette valeur, les courbes se superposent. Cet effet est davantage visible pour la première résonance vers $\lambda = 6.45 \mu\text{m}$ pour laquelle l’amplitude est plus forte. Cette évolution de l’amplitude de résonance semble indicative de l’existence de deux régimes d’interaction. Pour de faibles écarts inter-antennes g , l’émission, ne pouvant dépasser celle d’un corps noir, est limitée à la surface correspondant à l’union de leurs sections efficaces respectives, la zone d’intersection des sections efficaces ne contribuant qu’une fois au rayonnement. Au-delà d’une certaine valeur correspondant à une distance d’interaction, il n’y a plus de recouvrement entre les sections efficaces d’émission et les deux nano-antennes se comportent de façon indépendante.

L’écart inter-antennes a également une influence sur la position de la résonance. Pour les très faibles écarts, un décalage vers les grandes longueurs d’onde est perceptible pour les deux résonances, la courbe rouge pour $g = 2.5 \mu\text{m}$ étant visiblement décalée d’une centaine de

nanomètres aussi bien expérimentalement que dans les simulations numériques par rapport aux courbes correspondant aux grandes valeurs de g .

Ce décalage spectral a pour origine l'interaction en champ proche de deux structures plasmoniques résonantes, déjà observé dans le visible avec des dimères de nanoparticules métalliques [135]. Il peut être compris en considérant un modèle de deux dipôles couplés [136] dont un schéma est donné en figure IV.23 : en polarisation parallèle à l'alignement des dipôles, l'interaction entre les deux est attractive car les charges de signes opposés se font face et la fréquence d'oscillation se voit réduite ; en polarisation orthogonale, les charges de même signe se retrouvent côte à côte et se repoussent, augmentant la fréquence de résonance. La force attractive étant prépondérante, c'est le décalage vers le rouge qui l'emporte dans le cas non polarisé, d'où les résultats expérimentaux obtenus.

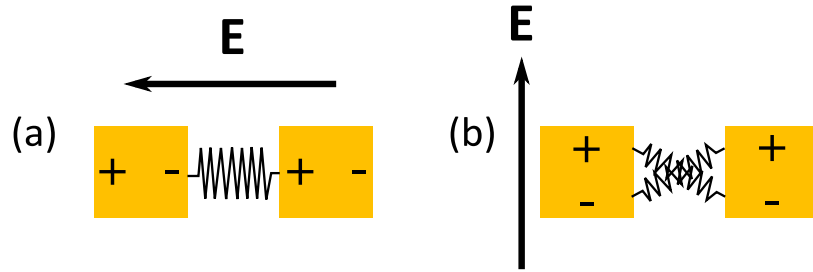


FIGURE IV.23 – Couplage dipolaire pour un champ électrique incident polarisé dans l'axe (a) longitudinal et (b) transverse.

biMIM asymétrique

Nous nous intéressons à présent au cas où le biMIM est asymétrique lorsque les deux nano-antennes MIM sont de tailles différentes avec ici $w = 2 \mu\text{m}$ et $w' = 2.5 \mu\text{m}$ (Fig. IV.24(a)). L'écart inter-antennes g est plus faible que précédemment et varie de 2.3 à 3.25 μm , ce qui est équivalent à une distance bord-à-bord allant de 50 nm à 1 μm . Moins souvent étudié que le dimère symétrique, ce type de structure aussi appelé hétérodimère rend possible l'interaction de modes aux caractéristiques différentes [137].

Les spectres d'émission et de réflectivité (Fig. IV.24(b-c)) révèlent des résonances multiples sur la gamme spectrale d'observation, chaque antenne ayant une contribution de deux résonances. Au total, quatre résonances sont présentes, celle située à 10.5 μm étant de plus faible amplitude et apparaît comme un épaulement de la résonance adjacente à 11.12 μm .

Les écarts inter-antennes sont suffisamment faibles pour qu'il y ait une interaction importante entre les deux antennes. Les deux plus faibles écarts entraînent un dédoublement de la seconde résonance vers 7.24 μm . Pour un écart de 2.35 μm , qui correspond à une distance de 100 nm bord-à-bord, un autre pic apparaît vers 7.5 μm . Ce pic supplémentaire se retrouve encore davantage décalé vers le rouge pour un écart de 2.3 μm et est discernable vers 8 μm .

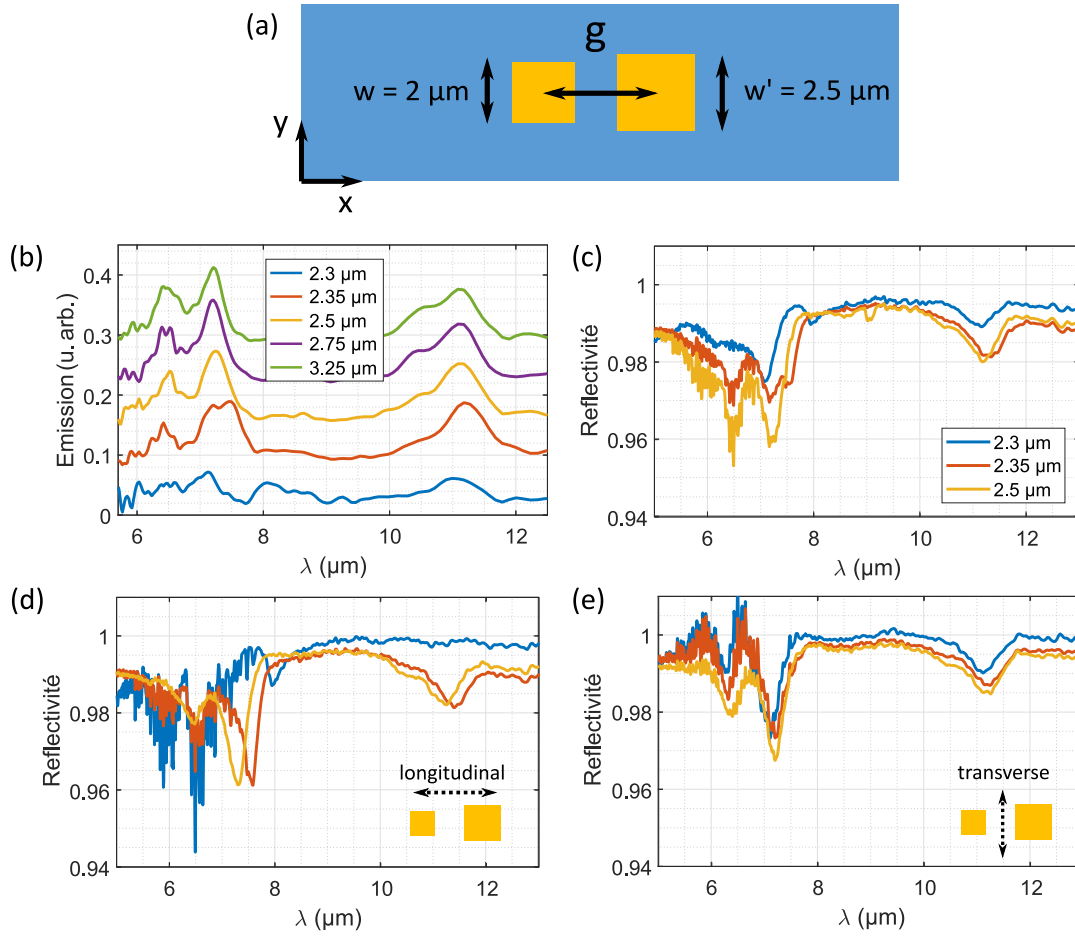


FIGURE IV.24 – (a) Schéma de la structure biMIM asymétrique à écart variable. (b) Spectres de biMIM asymétrique à écart variable g en émission par modulation spatiale avec offset et (c) en réflectivité en illumination non polarisée, (d) en polarisation longitudinale selon l'axe long du biMIM, (e) en polarisation transverse.

Nous confirmons que ce dédoublement résulte de la somme des contributions des deux polarisations orthogonales en répétant les mesures de réflectivité avec un polariseur dans le chemin optique. En illumination polarisée longitudinalement par rapport au biMIM, le fort décalage vers le rouge de plusieurs centaines de nanomètres à la seconde résonance est mis en évidence (Fig. IV.24(d)) alors que pour une illumination polarisée transversalement, les résonances ne sont que légèrement décalées vers les plus faibles longueurs d'onde (Fig. IV.24(e)).

Quoique très préliminaires à ce stade, l'ensemble de ces mesures nous fournit des informations complémentaires sur l'émission et l'extinction de nanostructures et nous a permis d'observer des effets de couplage entre nano-antennes impactant leur comportement résonant lorsque celles-ci sont suffisamment proches. Une distance d'interaction en relation avec la section efficace d'émission peut être établie pour différencier deux régimes où les nano-antennes sont indépendantes ou non.

IV.6 Conclusions et perspectives

Nous avons décrit dans ce chapitre les propriétés d'un type particulier de nano-antennes plasmoniques dites MIM et étudié leur comportement dans l'infrarouge moyen à l'aide d'outils numériques et de montages expérimentaux suffisamment sensibles pour détecter le rayonnement thermique de structures sub-longueur d'onde uniques afin de les caractériser à la fois spatialement et spectralement.

Nous avons montré qu'en exploitant les variations de l'indice effectif d'une cavité plasmonique nous pouvions obtenir des résonances à des longueurs d'onde distinctes possédant la même distribution spatiale correspondant à un même mode spatial, dans ce cas-ci le mode fondamental d'une nano-antenne MIM. Le rayonnement thermique de champ proche à la surface d'un tel objet a pu être détecté par le TRSTM, fournissant qualitativement l'image de la LDOS à la surface de la nano-antenne.

Par ailleurs, la méthode de spectroscopie par modulation spatiale que nous avons implémentée permet de réaliser des mesures en champ lointain en éliminant le fond thermique environnant, qui masque la signature spectrale recherchée. Cette approche nous a permis de révéler les résonances de nano-antennes MIM isolées de taille variable. La confrontation de nos résultats avec des simulations FDTD a permis de corroborer les tendances observées.

La versatilité de ces techniques permet de les appliquer à n'importe quelle structure résonante dans l'infrarouge moyen et d'explorer les propriétés d'autres types d'objets sub-longueur d'onde et de nanomatériaux. D'autres configurations expérimentales sont envisagées pour donner plus de flexibilité au montage expérimental comme coupler le détecteur à une source infrarouge large bande ou bien encore explorer une gamme spectrale différente en changeant de détecteur.

Les résultats obtenus ouvrent la voie à une meilleure compréhension du comportement résonant à l'échelle de la nano-antenne individuelle et offre de nouvelles perspectives pour la conception et l'optimisation des propriétés d'émission des métasurfaces aussi bien en champ proche qu'en champ lointain. Une nano-antenne unique représente la brique élémentaire de nombreuses structures photoniques. Une fois sa réponse électromagnétique déterminée, nous devrions être en mesure de mieux appréhender les effets de couplage qui surviennent quand plusieurs nano-antennes sont placées à proximité les unes des autres et interagissent entre elles.

Au-delà de nos mesures sur des nano-antennes uniques qui ont fait l'objet d'une publication récente [123], des premières mesures sur des nano-antennes couplées ont été réalisées pour mettre en évidence les effets d'interaction via des spectres d'émission obtenus avec la technique de modulation spatiale et qui ont été supplémentés par une caractérisation en réflectivité. Des effets physiques produits par les interactions inter-antennes ont déjà pu être observés et des travaux futurs sont prévus pour s'intéresser plus en détail au comportement de telles structures

et étudier de façon systématique l'influence de différents paramètres tels que l'influence de la distance inter-antennes et la polarisation. La géométrie des antennes MIM est telle qu'elles sont difficiles à coupler, d'autres géométries d'antennes pouvant être envisagées aussi pour augmenter les effets de couplage.

La réunion de l'ensemble de ces techniques expérimentales d'imagerie et de spectroscopie qui s'étendent du champ proche au champ lointain concourt à édifier une caractérisation complète des structures sub-longueur d'onde dans l'infrarouge.

Conclusions générales et perspectives

Ces travaux de thèse, fruit d'une collaboration entre l'ONERA et l'Institut Langevin, se sont inscrits dans la continuité des études menées en amont par les deux groupes de recherche sur les propriétés de nanostructures dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen, l'objectif étant d'allier les compétences instrumentales et connaissances techniques pour la caractérisation de nano-antennes plasmoniques individuelles en champ proche et en champ lointain. Nous avons mené une étude expérimentale appuyée par des simulations numériques sur deux fronts : le développement d'un montage de microscopie optique en champ proche pour réaliser des images super-résolues et la mise en œuvre d'une nouvelle technique de spectroscopie par modulation spatiale couplée au rayonnement thermique.

Le montage de microscopie à effet tunnel à rayonnement thermique (TRSTM) qui a été conçu à l'Institut Langevin est un type de microscope optique en champ proche à pointe diffuse capable de sonder l'émission thermique à la surface d'un échantillon chauffé à une température d'environ 100°C et d'accéder à la densité locale d'états électromagnétiques (EM-LDOS).

Dans des études précédentes, cet instrument a été utilisé pour une première démonstration de principe de cartographie super-résolue de la EM-LDOS d'un échantillon excité thermiquement puis il a été couplé à un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) afin de réaliser des mesures de spectroscopie locale mettant en évidence le comportement quasi-monochromatique du spectre de champ proche de matériaux supportant des ondes de surface comme le carbure de silicium (SiC). Le TRSTM a par la suite été employé pour étudier des échantillons nanostructurés dans une direction de l'espace, constitués d'empilement de couches semi-conductrices qui alternent en niveaux de dopage. Au cours de mes travaux de thèse, nous avons poussé le montage à la caractérisation de nano-antennes métal/isolant/métal (MIM) dont chaque dimension est très sub-longueur d'onde.

Nous avons commencé par une reprise générale du montage expérimental dont nous avons remplacé certains composants pour le rendre plus performant et précis. L'élément piézoélectrique a été changé pour permettre un déplacement en x et y dans le plan de l'échantillon de

plus grande course, jusqu'à 160 μm , et pour être plus adapté à un balayage précis et rapide. Nous avons choisi des composants dont la fréquence de résonance est aussi élevée que possible afin de permettre une mise en oscillation spatiale pendant les balayages. L'électronique de contrôle commerciale régissant les piézoélectriques a été substituée par un modèle supérieur apportant de nouvelles fonctionnalités comme la possibilité de créer des procédures automatiques par le biais de l'interface graphique dédiée. De cette sorte, j'ai pu automatiser l'étape de mise en contact entre la surface de l'échantillon et la pointe diffusante en réglant la position de cette dernière et en ajustant la boucle de rétroaction en charge de l'asservissement de la hauteur de la pointe. Nous avons pu valider le montage expérimental avec l'acquisition d'images optiques super-résolues à l'interface d'une structuration d'or et de SiC par démodulation du signal détecté à la fréquence d'oscillation de la pointe et à son harmonique supérieure.

Avec ce montage TRSTM amélioré, nous avons réalisé une cartographie de l'émission thermique de champ proche à la surface d'une nano-antenne MIM dont le chauffage excite tous les modes électromagnétiques selon la distribution de photons, ce qui permet de sonder les variations spatiales de EM-LDOS. Malgré le fait qu'il s'agisse de nano-antennes résonantes de type cavité Fabry-Perot où le plasmon de gap est confiné sous le patch métallique, soit hors d'accès pour la sonde locale balayant la surface, nous sommes parvenus à mettre en évidence les points chauds au niveau des coins du patch carré où se produit une forte exaltation du champ électrique.

Nous avons également procédé à la validation de la voie de spectroscopie du montage TRSTM en reproduisant des mesures spectrales sur du SiC pour lesquelles se détache expérimentalement le pic à la longueur d'onde $\lambda \approx 11 \mu\text{m}$ associé au phonon-polariton du matériau. Des progrès restent toutefois à accomplir pour être en mesure d'appliquer la spectroscopie locale à l'étude de nano-antennes MIM. Au stade actuel, il est délicat de trouver un équilibre fiable permettant d'avoir suffisamment de signal TRSTM détecté et d'être stable au cours de la mesure avec le FTIR qui peut durer plusieurs dizaines de minutes lorsque la pointe oscille au-dessus d'un coin de la structure. Ceci constitue une piste d'amélioration de l'instrument pour la suite.

Dans un second temps, nous avons mis en œuvre une technique originale de spectroscopie par modulation spatiale en adaptant les éléments du montage TRSTM pour travailler en champ lointain afin de réaliser des spectres d'émission de nano-antennes uniques.

Comme pour l'imagerie avec le TRSTM, l'échantillon est chauffé uniformément à environ 160°C pour exacerber son rayonnement thermique. En jouant adroitement sur un effet de vignettage de l'image sur le détecteur, nous produisons une modulation de la puissance détectée par le biais d'un va-et-vient de la nano-antenne d'une amplitude d'une vingtaine de microns au sein de la région confocale. Les signaux démodulés par la détection synchrone, S_1 à la fré-

quence d'oscillation et S_2 à l'harmonique supérieure, qui en résultent dépendent fortement de la position moyenne de la nano-antenne oscillant spatialement. En balayant dans son plan l'échantillon, les images S_1 et S_2 font apparaître des lobes dans la direction de modulation qui nous renseignent sur la localisation précise de la nano-antenne sub-longueur d'onde.

Après passage par le FTIR du rayonnement thermique, nous sommes en mesure d'extraire la signature spectrale de la nano-antenne unique du fond thermique environnante dans lequel elle est noyée. Après normalisation par la réponse instrumentale du système optique déterminée par mesure sur un pseudo corps noir, les spectres des nano-antennes ainsi obtenus illustrent la dépendance de la longueur d'onde de résonance avec la taille géométrique de l'antenne variant entre 2 et 2.4 μm , manifestant le comportement caractéristique d'une cavité résonante. De surcroît, nous avons observé le résultat a priori très étonnant de la présence de deux pics résonants dans les spectres d'émission thermique qui ne correspondent pas à des harmoniques successives du résonateur. Notre analyse a montré que ce comportement résulte de la présence d'une résonance de l'indice effectif du résonateur, qui permet au mode spatial fondamental d'exister à plusieurs longueurs d'onde. Les données expérimentales de spectroscopie FTIR de l'émission thermique sont confortées par des simulations numériques par méthode de différences finies dans le domaine temporel (FDTD), ainsi que par les mesures TRSTM qui donnent accès à la distribution de la EM-LDOS.

Fort des résultats obtenus sur ces nano-antennes individuelles, nous avons initié une étude des effets de couplage se produisant entre un faible nombre d'antennes. Pour ce faire, nous avons conçu une nouvelle génération d'échantillons visant à mettre en évidence l'influence de paramètres spécifiques sur la réponse optique, à savoir le nombre de nano-antennes, la distance inter-antenne et la polarisation. En plus des spectres d'émission par modulation spatiale, nous avons réalisé des mesures complémentaires en réflectivité. Cette étude prospective nous a apporté des pistes de réflexion sur les conséquences qu'a la distance d'interaction entre deux nano-antennes voisines sur les résonances de la structure en termes d'amplitude et de position spectrale. Des recherches plus poussées restent à mener pour exposer la nature de ces interactions.

Pour permettre d'explorer de nouvelles propriétés optiques de ces nano-antennes infrarouges, des développements instrumentaux sont envisagés tels que la réalisation d'une modulation de la réponse optique par chauffage local de l'échantillon grâce à un laser pulsé.

Les techniques expérimentales pour sonder l'émission thermique de nanostructures que nous avons mis en œuvre ont suscité un vif intérêt et ont noué des collaborations avec d'une part l'équipe de Raffaele Colombelli du Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies (C2N) pour caractériser des nano-antennes verticales en régime de couplage fort avec des puits quantiques et d'autre part, l'équipe d'Emmanuel Baudin du Laboratoire Paul Aigrain (LPA) pour sonder le

rayonnement thermique d'un transistor en graphène.

Bibliographie

- [1] W. HERSCHEL. “XIV. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun”. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 90 (1800), p. 284-292.
- [2] G. KIRCHHOFF. “I. On the relation between the radiating and absorbing powers of different bodies for light and heat”. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 20.130 (1860), p. 1-21.
- [3] M. PLANCK. “Über das gesetz der energieverteilung im normalspektrum”. *Annalen der Physik* 309.3 (1901), p. 553-563.
- [4] J.-J. GREFFET, P. BOUCHON, G. BRUCOLI et F. MARQUIER. “Light emission by non-equilibrium bodies : local Kirchhoff law”. *Physical Review X* 8.2 (2018), p. 021008.
- [5] F. PARDO, P. BOUCHON, R. HAÏDAR et J.-L. PELOUARD. “Light Funneling Mechanism Explained by Magnetoelectric Interference”. *Physical Review Letters* 107.9 (2011), p. 093902.
- [6] D. G. BARANOV, Y. XIAO, I. A. NECHEPURENKO, A. KRASNOK, A. ALÙ et M. A. KATS. “Nanophotonic engineering of far-field thermal emitters”. *Nature Materials* (2019), p. 1.
- [7] D. L. CHUBB, A. T. PAL, M. O. PATTON et P. P. JENKINS. “Rare earth doped high temperature ceramic selective emitters”. *Journal of the European Ceramic Society* 19.13-14 (1999), p. 2551-2562.
- [8] A. V. SHCHEGROV, K. JOULAIN, R. CARMINATI et J.-J. GREFFET. “Near-field spectral effects due to electromagnetic surface excitations”. *Physical Review Letters* 85.7 (2000), p. 1548.
- [9] J.-J. GREFFET, R. CARMINATI, K. JOULAIN, J.-P. MULET, S. MAINGUY et Y. CHEN. “Coherent emission of light by thermal sources”. *Nature* 416.6876 (2002), p. 61-64.
- [10] M. A. KATS et al. “Ultra-thin perfect absorber employing a tunable phase change material”. *Applied Physics Letters* 101.22 (2012), p. 221101.
- [11] W. STREYER, S. LAW, G. ROONEY, T. JACOBS et D. WASSERMAN. “Strong absorption and selective emission from engineered metals with dielectric coatings”. *Optics Express* 21.7 (2013), p. 9113.

- [12] S.-Y. LIN, J. FLEMING, E CHOW, J. BUR, K. CHOI et A GOLDBERG. "Enhancement and suppression of thermal emission by a three-dimensional photonic crystal". *Physical Review B* 62.4 (2000), R2243.
- [13] V. G. VESELAGO. "The electrodynamics of substances with simultaneously negative ϵ and μ ". *Soviet Physics Uspekhi* 10.4 (1968), p. 509.
- [14] J. B. PENDRY, A. J. HOLDEN, W. J. STEWART et I. YOUNGS. "Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures". *Physical Review Letters* 76.25 (1996), p. 4773.
- [15] J. B. PENDRY, A. J. HOLDEN, D. J. ROBBINS et W. J. STEWART. "Low frequency plasmons in thin-wire structures". *Journal of Physics : Condensed Matter* 10.22 (1998), p. 4785.
- [16] J. B. PENDRY, A. J. HOLDEN, D. J. ROBBINS, W. J. STEWART et al. "Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena". *IEEE transactions on microwave theory and techniques* 47.11 (1999), p. 2075-2084.
- [17] D. R. SMITH, W. J. PADILLA, D. C. VIER, S. C. NEMAT-NASSER et S. SCHULTZ. "Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity". *Physical Review Letters* 84.18 (2000), p. 4184.
- [18] R. A. SHELBY, D. R. SMITH et S. SCHULTZ. "Experimental verification of a negative index of refraction". *Science* 292.5514 (2001), p. 77-79.
- [19] D. R. SMITH, J. B. PENDRY et M. C. WILTSHIRE. "Metamaterials and negative refractive index". *Science* 305.5685 (2004), p. 788-792.
- [20] D. SCHURIG, J. MOCK, B. JUSTICE, S. A. CUMMER, J. B. PENDRY, A. STARR et D. SMITH. "Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies". *Science* 314.5801 (2006), p. 977-980.
- [21] J. B. PENDRY. "Negative refraction makes a perfect lens". *Physical Review Letters* 85.18 (2000), p. 3966.
- [22] X. LIU, T. STARR, A. F. STARR et W. J. PADILLA. "Infrared Spatial and Frequency Selective Metamaterial with Near-Unity Absorbance". *Physical Review Letters* 104.20 (2010).
- [23] X. LIU, T. TYLER, T. STARR, A. F. STARR, N. M. JOKERST et W. J. PADILLA. "Taming the Blackbody with Infrared Metamaterials as Selective Thermal Emitters". *Physical Review Letters* 107.4 (2011).
- [24] J.-J. GREFFET, R. CARMINATI, K. JOULAIN, J.-P. MULET, S. MAINGUY et Y. CHEN. "Coherent emission of light by thermal sources". *Nature* 416.6876 (2002), p. 61.
- [25] M. LAROCHE, C. ARNOLD, F. MARQUIER, R. CARMINATI, J.-J. GREFFET, S COLLIN, N BARDOU et J.-L. PELOUARD. "Highly directional radiation generated by a tungsten thermal source". *Optics Letters* 30.19 (2005), p. 2623-2625.

- [26] N. DAHAN, A. NIV, G. BIENER, Y. GORODETSKI, V. KLEINER et E. HASMAN. "Enhanced coherency of thermal emission : Beyond the limitation imposed by delocalized surface waves". *Physical Review B* 76.4 (2007), p. 045427.
- [27] K. IKEDA et al. "Controlled thermal emission of polarized infrared waves from arrayed plasmon nanocavities". *Applied Physics Letters* 92.2 (2008), p. 021117.
- [28] H. T. MIYAZAKI et al. "Thermal emission of two-color polarized infrared waves from integrated plasmon cavities". *Applied Physics Letters* 92.14 (2008), p. 141114.
- [29] C. WU, N. ARJU, G. KELP, J. A. FAN, J. DOMINGUEZ, E. GONZALES, E. TUTUC, I. BRENER et G. SHVETS. "Spectrally selective chiral silicon metasurfaces based on infrared Fano resonances". *Nature Communications* 5 (2014), p. 3892.
- [30] E. SAKAT, L. WOJSZVZYK, J.-P. HUGONIN, M. BESBES, C. SAUVAN et J.-J. GREFFET. "Enhancing thermal radiation with nanoantennas to create infrared sources with high modulation rates". *Optica* 5.2 (2018), p. 175-179.
- [31] F. PYATKOV, V. FÜTTERLING, S. KHASHMINSKAYA, B. S. FLAVEL, F. HENNRICH, M. M. KAPPES, R. KRUPKE et W. H. PERNICE. "Cavity-enhanced light emission from electrically driven carbon nanotubes". *Nature Photonics* 10.6 (2016), p. 420.
- [32] A. TITTL et al. "A Switchable Mid-Infrared Plasmonic Perfect Absorber with Multispectral Thermal Imaging Capability". *Advanced Materials* 27.31 (2015), p. 4597-4603.
- [33] M. M. QAZILBASH et al. "Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging". *Science* 318.5857 (2007), p. 1750-1753.
- [34] M. J. DICKEN, K. AYDIN, I. M. PRYCE, L. A. SWEATLOCK, E. M. BOYD, S. WALAVALKAR, J. MA et H. A. ATWATER. "Frequency tunable near-infrared metamaterials based on VO₂ phase transition". *Optics Express* 17.20 (2009), p. 18330-18339.
- [35] M. A. KATS, R. BLANCHARD, S. ZHANG, P. GENEVET, C. KO, S. RAMANATHAN et F. CAPASSO. "Vanadium dioxide as a natural disordered metamaterial : perfect thermal emission and large broadband negative differential thermal emittance". *Physical Review X* 3.4 (2013), p. 041004.
- [36] T. INOUE, M. D. ZOYSA, T. ASANO et S. NODA. "Realization of narrowband thermal emission with optical nanostructures". *Optica* 2.1 (2015), p. 27-35.
- [37] W. SHOCKLEY et H. J. QUEISSER. "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells". *Journal of Applied Physics* 32.3 (1961), p. 510-519.
- [38] P. BERMEL et al. "Design and global optimization of high-efficiency thermophotovoltaic systems". *Optics Express* 18.103 (2010), A314-A334.
- [39] H. T. MIYAZAKI, T. KASAYA, M. IWANAGA, B. CHOI, Y. SUGIMOTO et K. SAKODA. "Dual-band infrared metasurface thermal emitter for CO₂ sensing". *Applied Physics Letters* 105.12 (2014), p. 121107.

- [40] L. NOVOTNY et N. van HULST. "Antennas for light". *Nature Photonics* 5.2 (2012), p. 83-90.
- [41] A. CURTO, G. VOLPE, T. TAMINIAU, M. P. KREUZER, R. QUIDANT et N. van HULST. "Unidirectional Emission of a Quantum Dot Coupled to a Nanoantenna". *Science* 329.5994 (2010), p. 930-932.
- [42] J. A. SCHULLER, T. TAUBNER et M. L. BRONGERSMA. "Optical antenna thermal emitters". *Nature Photonics* 3.11 (2009), p. 658-661.
- [43] P. CHEVALIER, P. BOUCHON, J. JAECK, D. LAUWICK, N. BARDOU, A. KATTNIG, F. PARDO et R. HAÏDAR. "Absorbing metasurface created by diffractionless disordered arrays of nanoantennas". *Applied Physics Letters* 107.25 (2015), p. 251108.
- [44] E. ABBE. "Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung". *Archiv für mikroskopische Anatomie* 9 (1873), p. 413-418.
- [45] L. RAYLEIGH. "XXXI. Investigations in optics, with special reference to the spectroscopy". *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 8.49 (1879), p. 261-274.
- [46] I. NEWTON. *Opticks or, a treatise of the reflections, refractions, inflections and colours of light. The second edition, with additions*. W. et J. Innys, printers to the Royal Society, at the Prince's-Arms in St. Paul's Church-Yard, 1718.
- [47] L. NOVOTNY et B. HECHT. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.
- [48] J.-J. GREFFET et R. CARMINATI. "Image formation in near-field optics". *Progress in Surface Science* 56.3 (1997), p. 133-237.
- [49] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER et E. WEIBEL. "Surface studies by scanning tunnelling microscopy". *Physical Review Letters* 49 (1982), p. 57-61.
- [50] G. BINNIG et C. F. QUATE. "Atomic Force Microscope". *Physical Review Letters* 56 (1986), p. 930-933.
- [51] D. W. POHL, W. DENK et M. LANZ. "Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/20$ ". *Applied Physics Letters* 44 (1984), p. 651.
- [52] A. LEWIS, M. ISAACSON, A. HAROOTUNIAN et A. MURAY. "Development of a 500 Å spatial resolution light microscope : I. light is efficiently transmitted through $\lambda/16$ diameter apertures." *Ultramicroscopy* 13 (1984), p. 227-231.
- [53] E. BETZIG, A. LEWIS, A. HAROOTUNIAN, M. ISAACSON et E. KRATSCHEMER. "Near field scanning optical microscopy (NSOM) : development and biophysical applications". *Biophysical Journal* 49.1 (1986), p. 269.
- [54] E. H. SYNGE. "A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region". *Philosophical Magazine* 6 (1928), p. 356.

- [55] E. H. SYNGE. "An application of piezo-electricity to microscopy". *Philosophical Magazine* 13 (1932), p. 297-300.
- [56] E. A. ASH et G. NICHOLLS. "Super-resolution aperture scanning microscope". *Nature* 237 (1972), p. 510-512.
- [57] G. A. MASSEY, J. A. DAVIS, S. M. KATNIK et E. OMON. "Subwavelength resolution far-infrared microscopy". *Applied Optics* 24 (1985), p. 1498-1501.
- [58] A. C. BOCCARA. *Contrat MRT n° 88 P0249*. 1988.
- [59] E. BETZIG, G. H. PATTERSON, R. SOUGRAT, O. W. LINDWASSER, S. OLENYCH, J. S. BONIFACINO, M. W. DAVIDSON, J. LIPPINCOTT-SCHWARTZ et H. F. HESS. "Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution". *Science* 313.5793 (2006), p. 1642-1645.
- [60] T. A. KLAR, S. JAKOBS, M. DYBA, A. EGNER et S. W. HELL. "Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission". *Proceedings of the National Academy of Sciences* 97.15 (2000), p. 8206-8210.
- [61] D. BOUCHET, J. SCHOLLER, G. BLANQUER, Y. DE WILDE, I. IZEDDIN et V. KRACHMALNICOFF. "Probing near-field light-matter interactions with single-molecule lifetime imaging". *Optica* 6.2 (2019), p. 135-138.
- [62] F. PERAGUT. "Imagerie et spectroscopie super-résolues dans l'infrarouge". Thèse de doct. 2015.
- [63] A. BABUTY. "Etude en champ proche optique de sources plasmoniques actives dans l'infrarouge et spectroscopie locale de l'émission thermique". Thèse de doct. 2012.
- [64] P.-A. LEMOINE. "Etudes de l'émission thermique et de lasers à cascade quantique dans l'infrarouge par microscopie optique en champ proche à pointe diffusante". Thèse de doct. 2008.
- [65] F. FORMANEK. "Développement d'un microscope optique en champ proche fonctionnant dans le visible, dans l'infrarouge, avec ou sans illumination". Thèse de doct. 2004.
- [66] Y. DE WILDE, F. FORMANEK, R. CARMINATI, B. GRALAK, P.-A. LEMOINE, K. JOULAIN, J.-P. MULET, Y. CHEN et J.-J. GREFFET. "Thermal radiation scanning tunnelling microscopy". *Nature* 444.7120 (2006), p. 740-743.
- [67] F. PERAGUT, J.-B. BRUBACH, P. ROY et Y. D. WILDE. "Infrared near-field imaging and spectroscopy based on thermal or synchrotron radiation". *Applied Physics Letters* 104.25 (2014), p. 251118.
- [68] F. PERAGUT, L. CERUTTI, A. BARANOV, J. HUGONIN, T. TALIERCIO, Y. DE WILDE et J. GREFFET. "Hyperbolic metamaterials and surface plasmon polaritons". *Optica* 4.11 (2017), p. 1409-1415.

- [69] R. D. GROBER et al. "Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks". *Review of Scientific Instruments* 71.7 (2000), p. 2776-2780.
- [70] P GLEYZES, P. KUO et A. BOCCARA. "Bistable behavior of a vibrating tip near a solid surface". *Applied Physics Letters* 58.25 (1991), p. 2989-2991.
- [71] A. B. MILHIM et R. B. MRAD. "Electrochemical etching technique : Conical-long-sharp tungsten tips for nanoapplications". *Journal of Vacuum Science & Technology B* 32.3 (2014), p. 031806.
- [72] G. WURTZ, R. BACHELOT et P. ROYER. "Imaging a GaAlAs laser diode in operation using apertureless scanning near-field optical microscopy". *The European Physical Journal-Applied Physics* 5.3 (1999), p. 269-275.
- [73] R. HILLENBRAND, B. KNOLL et F. KEILMANN. "Pure optical contrast in scattering-type scanning near-field microscopy". *Journal of Microscopy* 202.1 (2001), p. 77-83.
- [74] R. CARMINATI, A. CAZÉ, D. CAO, F. PERAGUT, V. KRACHMALNICOFF, R. PIERRAT et Y. DE WILDE. "Electromagnetic density of states in complex plasmonic systems". *Surface Science Reports* 70.1 (2015), p. 1-41.
- [75] W. HERRES et J. GRONHOLZ. "Understanding FT-IR Data Processing. Part 1 : Data Acquisition and Fourier Transformation". *Comp. Appl. Lab.* 2 (1984), p. 216-220.
- [76] W. HERRES et J. GRONHOLZ. "Understanding FT-IR Data Processing. Part 2 : Details of the Spectrum Calculation". *Instruments and Computers* 3 (1985), p. 10-16.
- [77] W. HERRES et J. GRONHOLZ. "Understanding FT-IR Data Processing. Part 3 : Further Useful Computational Methods". *Intell. Instrum. Comp.* 3 (1985), p. 45-55.
- [78] F. MARQUIER, K. JOULAIN, J.-P. MULET, R. CARMINATI, J.-J. GREFFET et Y. CHEN. "Coherent spontaneous emission of light by thermal sources". *Physical Review B* 69.15 (2004).
- [79] J. P. CAIN, P. L. GASSMAN, H. WANG et A. LASKIN. "Micro-FTIR study of soot chemical composition—evidence of aliphatic hydrocarbons on nascent soot surfaces". *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.20 (2010), p. 5206-5218.
- [80] K. JOULAIN, J.-P. MULET, F. MARQUIER, R. CARMINATI et J.-J. GREFFET. "Surface electromagnetic waves thermally excited : Radiative heat transfer, coherence properties and Casimir forces revisited in the near field". *Surface Science Reports* 57.3 (2005), p. 59-112.
- [81] A. V. SHCHEGROV, K. JOULAIN, R. CARMINATI et J.-J. GREFFET. "Near-field spectral effects due to electromagnetic surface excitations". *Physical Review Letters* 85.7 (2000), p. 1548.
- [82] K. JOULAIN, R. CARMINATI, J.-P. MULET et J.-J. GREFFET. "Definition and measurement of the local density of electromagnetic states close to an interface". *Physical Review B* 68.24 (2003).

- [83] F. HUTH, M. SCHNELL, J. WITTBORN, N. OCELCIC et R. HILLENBRAND. "Infrared-spectroscopic nanoimaging with a thermal source". *Nature Materials* 10.5 (2011), p. 352.
- [84] A. C. JONES et M. B. RASCHKE. "Thermal Infrared Near-Field Spectroscopy". *Nano Letters* 12.3 (2012), p. 1475-1481.
- [85] J. M. ATKIN, S. BERWEGER, A. C. JONES et M. B. RASCHKE. "Nano-optical imaging and spectroscopy of order, phases, and domains in complex solids". *Advances in Physics* 61.6 (2012), p. 745-842.
- [86] A. C. JONES, B. T. O'CALLAHAN, H. U. YANG et M. B. RASCHKE. "The thermal near-field : Coherence, spectroscopy, heat-transfer, and optical forces". *Progress in Surface Science* 88.4 (2013), p. 349-392.
- [87] Y. KAJIHARA, K. KOSAKA et S. KOMIYAMA. "A sensitive near-field microscope for thermal radiation". *Review of Scientific Instruments* 81.3 (2010), p. 033706.
- [88] A. BABUTY, K. JOULAIN, P.-O. CHAPUIS, J.-J. GREFFET et Y. DE WILDE. "Black-body Spectrum Revisited in the Near Field". *Physical Review Letters* 110.14 (2013).
- [89] S. EDALATPOUR, V. HATAMIPOUR et M. FRANCOEUR. "Spectral redshift of the thermal near field scattered by a probe". *Physical Review B* 99.16 (2019), p. 165401.
- [90] B. AUGUIÉ et W. L. BARNES. "Collective resonances in gold nanoparticle arrays". *Physical review letters* 101.14 (2008), p. 143902.
- [91] A. ARBOUET, D. CHRISTOFILOS, N. DEL FATTI, F. VALLÉE, J. R. HUNTZINGER, L. ARNAUD, P. BILLAUD et M. BROYER. "Direct Measurement of the Single-Metal-Cluster Optical Absorption". *Physical Review Letters* 93.12 (2004), p. 127401.
- [92] H. C. van de HULST. *Light scattering by small particles*. Courier Corporation, 1981.
- [93] P. BILLAUD, S. MARHABA, N. GRILLET, E. COTTANCIN, C. BONNET, J. LERMÉ, J.-L. VIALLE, M. BROYER et M. PELLARIN. "Absolute optical extinction measurements of single nano-objects by spatial modulation spectroscopy using a white lamp". *Review of Scientific Instruments* 81.4 (2010), p. 043101.
- [94] O. L. MUSKENS, G. BACHELIER, N. D. FATTI, F. VALLÉE, A. BRIOUDE, X. JIANG et M.-P. PILENI. "Quantitative Absorption Spectroscopy of a Single Gold Nanorod". *The Journal of Physical Chemistry C* 112.24 (2008), p. 8917-8921.
- [95] M. HUSNIK, S. LINDEN, R. DIEHL, J. NIEGEMANN, K. BUSCH et M. WEGENER. "Quantitative experimental determination of scattering and absorption cross-section spectra of individual optical metallic nanoantennas". *Physical Review Letters* 109.23 (2012), p. 233902.
- [96] M. HUSNIK, M. W. KLEIN, N. FETH, M. KÖNIG, J. NIEGEMANN, K. BUSCH, S. LINDEN et M. WEGENER. "Absolute extinction cross-section of individual magnetic splitting resonators". *Nature Photonics* 2 (2008).

- [97] J. GIBLIN, F. VIETMEYER, M. P. McDONALD et M. KUNO. "Single Nanowire Extinction Spectroscopy". *Nano Letters* 11 (2011), p. 3307-3311.
- [98] D. CHRISTOFILOS, J.-C. BLANCON, J. ARVANITIDIS, A. S. MIGUEL, A. AYARI, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. "Optical Imaging and Absolute Absorption Cross Section Measurement of Individual Nano-objects on Opaque Substrates : Single-Wall Carbon Nanotubes on Silicon". *The Journal of Physical Chemistry Letters* 3.9 (2012), p. 1176-1181.
- [99] N. HAVARD, Z. LI, V. MURTHY, S. S. LO et G. V. HARTLAND. "Spatial modulation spectroscopy of graphene sheets". *The Journal of Chemical Physics* 140.7 (2014), p. 074203.
- [100] M. P. McDONALD, F. VIETMEYER, D. ALEKSIUK et M. KUNO. "Supercontinuum spatial modulation spectroscopy : Detection and noise limitations". *Review of Scientific Instruments* 84.11 (2013), p. 113104.
- [101] M. HUSNIK, J. NIEGEMANN, K. BUSCH et M. WEGENER. "Quantitative spectroscopy on individual wire, slot, bow-tie, rectangular, and square-shaped optical antennas". *Optics Letters* 38.22 (2013), p. 4597-4600.
- [102] S. WEITEMEYER, M. HUSNIK et M. WEGENER. "Observation of unusual absorption and scattering cross-section line shapes of individual optical double-wire antennas". *Applied Physics Letters* 104.3 (2014), p. 031111.
- [103] T. DEVKOTA, M. S. DEVADAS, A. BROWN, J. TALGHADER et G. V. HARTLAND. "Spatial modulation spectroscopy imaging of nano-objects of different sizes and shapes". *Applied Optics* 55.4 (2016), p. 796-801.
- [104] A. P. RAMAN, M. A. ANOMA, L. ZHU, E. REPHAELI et S. FAN. "Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight". *Nature* 515.7528 (2014), p. 540.
- [105] Z. YU, N. P. SERGEANT, T. SKAULI, G. ZHANG, H. WANG et S. FAN. "Enhancing far-field thermal emission with thermal extraction". *Nature Communications* 4 (2013), p. 1730.
- [106] Y. TAN, B. LIU, S. SHEN et Z. YU. "Enhancing radiative energy transfer through thermal extraction". *Nanophotonics* 5.1 (2016), p. 22-30.
- [107] N. I. LANDY, S. SAJUYIGBE, J. J. MOCK, D. R. SMITH et W. J. PADILLA. "Perfect Metamaterial Absorber". *Physical Review Letters* 100.20 (2008), p. 207402.
- [108] P. BOUCHON, C. KOECHLIN, F. PARDO, R. HAÏDAR et J.-L. PELOUARD. "Wideband omnidirectional infrared absorber with a patchwork of plasmonic nanoantennas". *Optics Letters* 37.6 (2012), p. 1038-1040.

- [109] B. FIX, J. JAECK, B. VEST, M. VERDUN, G. BEAUDOIN, I. SAGNES, J.-L. PELOUARD et R. HAÏDAR. "Nanostructured diode for infrared photodetection through nondegenerate two-photon absorption". *Applied Physics Letters* 111.4 (2017), p. 041102.
- [110] Y. NGA CHEN, Y. TODOROV, B. ASKENAZI, A. VASANELLI, G. BIASIOL, R. COLOMBELLI et C. SIRTORI. "Antenna-coupled microcavities for enhanced infrared photodetection". *Applied Physics Letters* 104.3 (2014), p. 031113.
- [111] D. PALAFERRI et al. "Room-temperature nine- μm -wavelength photodetectors and GHz-frequency heterodyne receivers". *Nature* 556.7699 (2018), p. 85.
- [112] H. AOUANI, H. SIPOVA, M. RAHMANI, M. NAVARRO-CIA, K. HEGNEROVA, J. HOMOLA, M. HONG et S. A. MAIER. "Ultrasensitive broadband probing of molecular vibrational modes with multifrequency optical antennas". *ACS Nano* 7.1 (2013), p. 669-675.
- [113] A. LENERT, D. M. BIERMAN, Y. NAM, W. R. CHAN, I. CELANOVIĆ, M. SOLJAČIĆ et E. N. WANG. "A nanophotonic solar thermophotovoltaic device". *Nature Nanotechnology* 9.2 (2014), p. 126.
- [114] M. MAKHSIYAN, P. BOUCHON, J. JAECK, J.-L. PELOUARD et R. HAÏDAR. "Shaping the spatial and spectral emissivity at the diffraction limit". *Applied Physics Letters* 107.25 (2015), p. 251103.
- [115] T. WANG, P. LI, D. N. CHIGRIN, A. J. GILES, F. J. BEZARES, O. J. GLEMBOCKI, J. D. CALDWELL et T. TAUBNER. "Phonon-Polaritonic Bowtie Nanoantennas : Controlling Infrared Thermal Radiation at the Nanoscale". *ACS Photonics* 4.7 (2017), p. 1753-1760.
- [116] E. SAKAT, L. WOJSZVZYK, J.-P. HUGONIN, M. BESBES, C. SAUVAN et J.-J. GREFFET. "Enhancing thermal radiation with nanoantennas to create infrared sources with high modulation rates". *Optica* 5.2 (2018), p. 175-179.
- [117] V. W. BRAR, M. C. SHERROTT, M. S. JANG, S. KIM, L. KIM, M. CHOI, L. A. SWEATLOCK et H. A. ATWATER. "Electronic modulation of infrared radiation in graphene plasmonic resonators". *Nature Communications* 6 (2015), p. 7032.
- [118] P. J. HESKETH, J. N. ZEMEL et B. GEBHART. "Organ pipe radiant modes of periodic micromachined silicon surfaces". *Nature* 324.6097 (1986), p. 549-551.
- [119] M. HUTLEY et D. MAYSTRE. "The total absorption of light by a diffraction grating". *Optics Communications* 19.3 (1976), p. 431-436.
- [120] P. BEN-ABDALLAH. "Thermal antenna behavior for thin-film structures". *Journal of the Optical Society of America A* 21.7 (2004), p. 1368-1371.
- [121] W. WANG, C. FU et W. TAN. "Thermal radiative properties of a photonic crystal structure sandwiched by SiC gratings". *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 132 (2014), p. 36-42.

- [122] D. COSTANTINI, A. LEFEBVRE, A.-L. COUTROT, I. MOLDOVAN-DOYEN, J.-P. HUGONIN, S. BOUTAMI, F. MARQUIER, H. BENISTY et J.-J. GREFFET. "Plasmonic metasurface for directional and frequency-selective thermal emission". *Physical Review Applied* 4.1 (2015), p. 014023.
- [123] C. LI, V. KRACHMALNICOFF, P. BOUCHON, J. JAECK, N. BARDOU, R. HAIDAR et Y. DE WILDE. "Near-Field and Far-Field Thermal Emission of an Individual Patch Nanoantenna". *Physical Review Letters* 121.24 (2018), p. 243901.
- [124] R. ZIA, M. D. SELKER, P. B. CATRYSSSE et M. L. BRONGERSMA. "Geometries and materials for subwavelength surface plasmon modes". *Journal of Optical Society of America A* 21.12 (2004), p. 2442-2446.
- [125] J. A. MASON, S. SMITH et D. WASSERMAN. "Strong absorption and selective thermal emission from a midinfrared metamaterial". *Applied Physics Letters* 98.24 (2011), p. 241105.
- [126] G. LÉVÊQUE et O. J. MARTIN. "Tunable composite nanoparticle for plasmonics". *Optics Letters* 31.18 (2006), p. 2750-2752.
- [127] J. HAO, J. WANG, X. LIU, W. J. PADILLA, L. ZHOU et M. QIU. "High performance optical absorber based on a plasmonic metamaterial". *Applied Physics Letters* (2010).
- [128] I. PUSCASU et W. L. SCHAICH. "Narrow-band, tunable infrared emission from arrays of microstrip patches". *Applied Physics Letters* (2008).
- [129] K. AYDIN, V. E. FERRY, R. M. BRIGGS et H. A. ATWATER. "Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers". *Nature Communications* 2 (2011), p. 517.
- [130] H. TAO et al. "Highly flexible wide angle of incidence terahertz metamaterial absorber : Design, fabrication, and characterization". *Physical Review B* 78.24 (19 déc. 2008), p. 241103.
- [131] S. COLLIN, F. PARDO et J.-L. PELOUARD. "Waveguiding in nanoscale metallic apertures". *Optics Express* 15.7 (2007), p. 4310-4320.
- [132] R. KITAMURA, L. PILON et M. JONASZ. "Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature". *Applied Optics* 46.33 (2007), p. 8118-8133.
- [133] R. BRENDL et D. BORMANN. "An infrared dielectric function model for amorphous solids". *Journal of Applied Physics* 71.1 (1992), p. 1-6.
- [134] C. KOECHLIN, P. BOUCHON, F. PARDO, J. JAECK, X. LAFOSSE, J.-L. PELOUARD et R. HAÏDAR. "Total routing and absorption of photons in dual color plasmonic antennas". *Applied Physics Letters* (13 déc. 2011).

-
- [135] P. K. JAIN, W. HUANG et M. A. EL-SAYED. "On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs : A Plasmon Ruler Equation". *Nano Letters* 7.7 (2007), p. 2080.
- [136] W. RECHBERGER, A. HOHENAU, A. LEITNER, J. KRENN, B. LAMPRECHT et F. AUS-SENEGG. "Optical properties of two interacting gold nanoparticles". *Optics Communi-cations* 220.1 (2003), p. 137-141.
- [137] L. V. BROWN, H. SOBHANI, J. B. LASSITER, P. NORDLANDER et N. J. HALAS. "He-terodimers : Plasmonic Properties of Mismatched Nanoparticle Pairs". *ACS Nano* 4.2 (2010), p. 819-832.

RÉSUMÉ

Les nano-antennes permettent la manipulation spatiale et spectrale de la lumière à des échelles petites devant la longueur d'onde. Elles peuvent être arrangées en réseaux en périodisant un motif afin de réaliser des métasurfaces aux propriétés optiques spatialement homogènes et accordables. Une application prometteuse est l'utilisation de nano-antennes en tant qu'émetteurs thermiques pour la conception de sources infrarouges performantes qui s'affranchissent des limitations des sources conventionnelles. Cependant, les mesures effectuées sur de tels ensembles font survenir des effets collectifs comme du couplage inter-antenne, qui sont susceptibles de perturber la réponse optique globale par rapport à celle de la cellule unité. L'objectif de cette thèse est de développer des méthodes expérimentales à haute sensibilité et résolution pour caractériser la réponse optique intrinsèque d'un objet sub-longueur d'onde de sorte à mieux comprendre les processus résonants à l'échelle de la nano-antenne unique.

L'étude repose sur deux axes de recherche principaux, l'un dédié à une technique d'imagerie de champ proche faisant appel à un microscope à effet tunnel à rayonnement thermique capable d'atteindre la super-résolution, l'autre consacré au développement d'un montage expérimental original permettant d'extraire le spectre d'émission d'une nano-antenne unique en champ lointain. Suite aux résultats obtenus avec des nano-antennes uniques, des structures plus complexes comportant plusieurs nano-antennes sont examinées pour caractériser leur interaction. Ces travaux ouvrent des perspectives intéressantes pour améliorer la conception de structures nanophotoniques basées sur les nano-antennes et maîtriser leur comportement à la fois dans le champ proche et le champ lointain.

MOTS CLÉS

champ proche optique, infrarouge moyen, nano-antenne, émission thermique, plasmonique

ABSTRACT

Nanoantennas have the ability to manipulate light both spatially and spectrally at the nanoscale. They can be arranged in arrays by the periodization of a pattern in order to construct tunable metasurfaces with spatially homogeneous properties. A promising application is the use of nanoantennas as thermal emitters for the design of infrared sources that bypass the limitations of conventional ones. Nevertheless, ensemble measurements give rise to collective effects such as inter-antenna coupling that are liable to impair the global optical response compared to that of the unit cell. The objective of this thesis is to develop highly-sensitive experimental methods that can resolve the intrinsic optical response of a subwavelength structure so that resonant processes at the single nano-antenna scale are better understood.

The study hinges on two main research axes, one dedicated to a near-field technique using a thermal radiation scanning tunneling microscope for super-resolved imaging, the other pertaining to the development of an original experimental set-up that can extract the emission spectrum of a single nanoantenna in the far field. Following the results obtained with single nanoantennas, more complex structures comprised of several nanoantennas are investigated to characterize their interaction. This work paves the way towards design improvement of nanophotonic structures based on nanoantennas and control over their behavior in both the near field and the far field.

KEYWORDS

near-field optics, mid-infrared, nanoantenna, thermal emission, plasmonics

