



Nanoantennes optiques : de la fluorescence exaltée à la chiralité artificielle

Davy Gérard

► To cite this version:

Davy Gérard. Nanoantennes optiques : de la fluorescence exaltée à la chiralité artificielle. Optique [physics.optics]. Sorbonne Université, 2019. tel-03402215v1

HAL Id: tel-03402215

<https://utt.hal.science/tel-03402215v1>

Submitted on 25 Oct 2021 (v1), last revised 26 Oct 2021 (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.

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

spécialité Physique

Nanoantennes optiques : de la fluorescence exaltée à la chiralité artificielle

Davy GÉRARD

soutenue le 5 décembre 2019 devant le jury composé de :

Mme Elizabeth BOER-DUCHEMIN, Université Paris-Saclay, Examinatrice
M. Gérard COLAS DES FRANCS, Univ. Bourgogne Franche-Comté, Examineur
M. Cyriaque GENET, Université de Strasbourg, Rapporteur
Mme Agnès MAÎTRE, Sorbonne Université, Présidente
M. Vincent PAILLARD, Université de Toulouse, Rapporteur
M. Ventsislav VALEV, University of Bath, Rapporteur

Table des matières

Introduction	1
1 Résumé de carrière	3
1.1 Déroulement de carrière	3
1.2 Activités d'encadrement	5
1.2.1 Encadrement doctoral	5
1.2.2 Encadrement postdoctoral	6
1.2.3 Autres encadrements	6
1.3 Activités pédagogiques	7
Bibliographie	8
2 Fluorescence exaltée par des nanoantennes optiques	9
2.1 Fluorescence exaltée : principes	10
2.1.1 Nanoantennes optiques	10
2.1.2 Fluorescence	11
2.1.3 Processus d'exaltation	14
2.1.4 De l'exaltation à l'inhibition de fluorescence	15
2.1.5 Couplage faible, couplage fort	17
2.2 Le nanotrou : une nanostructure canonique en plasmonique	17
2.2.1 La spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS)	18
2.2.2 Contexte de l'étude	20
2.2.3 Nano-optique du trou	20
2.2.4 Applications	25
2.3 Antennes optiques diélectriques	28
2.3.1 Microsphères diélectriques	28
2.3.2 Micropointes en verre	31
2.4 Exaltation de la luminescence de nanocristaux de silicium	36
2.4.1 Les nanocristaux de silicium	36
2.4.2 Réalisation des échantillons	38
2.4.3 Contrôle plasmonique de l'émission	39
2.4.4 Rôle des modes d'ordre plus élevé	45
2.4.5 Exaltation de luminescence par des nanobâtonnets	46
2.5 Exaltation de fluorescence par des modes collectifs dans des réseaux de nanoantennes	49
2.5.1 Les modes de réseau	49
2.5.2 Application à la fluorescence d'un émetteur unique	55
2.6 Une approche ascendante par greffage de polyélectrolytes	62
2.6.1 Fabrication des nanoparticules cœur-coquille	62
2.6.2 Discussion des résultats	63
Bibliographie	65

3 Nanoantennes optiques en aluminium	71
3.1 Pourquoi l'aluminium en plasmonique?	71
3.1.1 Aspects historiques	72
3.1.2 Propriétés optiques de l'aluminium	72
3.1.3 État de l'art	74
3.1.4 Fabrication	75
3.2 Propriétés optiques de nanoantennes individuelles en aluminium	76
3.2.1 La spectroscopie de perte d'énergie électronique EELS	76
3.2.2 Étude de nanobâtonnets en aluminium	78
3.2.3 Étude de nanotriangles en aluminium	79
3.3 Exaltation de fluorescence dans l'ultraviolet	81
3.3.1 Exaltation de l'émission de boîtes quantiques CdSe/CdS	82
3.3.2 Couplage avec des couches minces de ZnO	82
3.4 Nanoantennes optiques fractales en aluminium	84
3.4.1 État de l'art	84
3.4.2 Fractales en aluminium pour l'exaltation de luminescence	84
Bibliographie	87
4 Projets de recherche	91
4.1 Chiralité et chiralité artificielle	92
4.1.1 La chiralité : définition	92
4.1.2 Effets chiroptiques	93
4.1.3 La chiralité artificielle	93
4.1.4 Mesures de la chiralité	95
4.2 Plasmonique chirale dans l'ultraviolet	97
4.3 Sondes de la chiralité locale	99
4.3.1 Imagerie locale avec des photomoteurs moléculaires	99
4.3.2 Application à la caractérisation locale de la chiralité	101
4.3.3 Chiralité et EELS	104
4.4 Contrôle de la polarisation des vallées de dichalcogénures de métaux de transition	105
4.4.1 Les dichalcogénures de métaux de transition	105
4.4.2 Contrôle plasmonique de la luminescence issue de TMD	106
4.5 Conclusion	109
Bibliographie	110
A Liste des publications	115

Introduction

Au travers de ce mémoire, je me propose de faire une synthèse des activités de recherche que je mène depuis la fin de ma thèse, il y a une quinzaine d'années. Il n'est pas toujours aisé de trouver un dénominateur commun à des recherches qui se sont étalées sur une telle période de temps et au sein de différents laboratoires. Depuis ma thèse qui traitait principalement de microscopie optique en champ proche, j'ai eu l'occasion de travailler sur des sujets aussi divers que les cristaux photoniques, les propriétés optiques de réseaux métalliques, les couplages acousto-optiques, les métamatériaux, la fluorescence exaltée, la biophotonique, la nanofabrication ou encore les nano-capteurs. En faisant le bilan de ces différents sujets, il m'est apparu que le concept de *nanoantenne optique* y était souvent central. Ainsi, ce sont des nanoantennes optiques qui m'ont servi à exalter l'émission de molécules organiques lors des deux années de postdoctorat que j'ai passé à l'Institut Fresnel. Ce sont également des nanoantennes optiques, quoique d'une géométrie différente, qu'avec ma première doctorante nous avons couplé à des émetteurs solides – des nanocristaux de silicium. Et ce sont encore des nanoantennes optiques que je cherche à développer à base d'aluminium, ou que je souhaite tordre de façon à générer des effets chiroptiques. C'est donc tout naturellement que j'ai choisi d'articuler le plan de ce manuscrit autour de ce concept. Ce choix m'a conduit à passer sous silence certains sujets que j'ai eu l'occasion d'étudier, mais c'était le prix à payer pour garder la cohérence de ce mémoire.

Le plan que je me propose de suivre est le suivant. Le chapitre [1](#) est essentiellement administratif et consiste en une notice faisant le bilan de ma carrière à ce jour. C'est l'occasion d'aborder certains sujets qui ne seront pas traités dans la suite (comme certaines recherches ne traitant pas de nanoantennes, ou bien les aspects liés à l'enseignement). Le chapitre [2](#) est le plus long chapitre de ce mémoire et traite des différentes études que j'ai pu mener en vue d'exalter l'émission de fluorescence à l'aide de nanoantennes métalliques ou diélectriques. L'idée derrière toutes ces études était d'améliorer la fluorescence d'émetteurs, autrement dit leur faire émettre plus de photons par unité de temps. J'ai été initié à ce champ de recherche lors de mon séjour postdoctoral à l'Institut Fresnel (de 2006 à 2008) et je ne l'ai finalement jamais quitté. Ce domaine est particulièrement intéressant parce qu'il met en jeu de nombreux concepts de l'interaction matière-rayonnement à l'échelle nanométrique tout en restant relativement simple à aborder. Il constitue donc une porte d'entrée idéale à ce mémoire. Nous aurons l'occasion tout au long de ce chapitre d'explorer différentes géométries de nanoantennes, depuis le nanotrou isolé jusqu'aux réseaux de nanoparticules supportant des résonances collectives, en passant par des lentilles axicon.

Le chapitre [3](#) est dédié à l'étude de nanoantennes optiques en aluminium. L'aluminium a un statut un peu particulier en plasmonique : c'est tout à la fois le métal sur lequel on a observé pour la première fois un plasmon de surface dans les années 1950, et un métal qui n'a été réemployé en plasmonique qu'assez récemment. J'essaierai dans ce chapitre d'expliquer pourquoi ce métal est si intéressant et je présenterai diverses études auxquelles j'ai participé. Ce travail sur la plasmonique à base d'aluminium repose sur un effort collectif, impliquant plusieurs collègues du laboratoire ainsi qu'une collaboration fructueuse avec le Laboratoire de Physique des Solides à Orsay.

Enfin, le chapitre [4](#) consiste en une présentation de mes projets de recherche pour les années à venir. Assez naturellement, ces projets de recherche s'inscrivent dans une certaine continuité

avec ce qui précède, tout en prenant une nouvelle direction que j'espère être assez originale. Le concept central de ces projets est celui de chiralité artificielle. La chiralité est un sujet passionnant, embrassant la physique, la chimie et la biologie. Récemment, la chiralité est entrée dans le champ des métamatériaux lorsqu'il a été compris que ces derniers permettaient de créer une activité optique artificielle. Ce qui m'intéresse ici, c'est que des nanostructures chirales permettent de jouer avec l'état de polarisation de la lumière, au-delà de la polarisation linéaire. Mes projets tournent donc autour de cette question, avec d'une part le développement de nanostructures chirales en aluminium et d'autre part le couplage d'émetteurs à des nanostructures chirales.

Notes sur la forme de ce manuscrit

J'ai choisi de rédiger ce mémoire d'HDR comme un document qui soit lisible par le plus grand nombre. Mon intention est qu'au-delà du jury d'examen, ce mémoire puisse être utilisé par de futurs étudiants en doctorat. En place d'une simple compilation d'articles, j'ai donc essayé de présenter, en plus des principaux résultats, le contexte et les concepts nécessaires à la compréhension des travaux. Une conséquence malheureuse de cette approche est que mon manuscrit est assez long – mais j'espère qu'en contrepartie il sera plus facile à lire. De nombreuses explications seront probablement inutiles au lecteur spécialiste, que j'invite à sauter ces sections pour en arriver directement au cœur du sujet. De plus, j'ai autant que possible inclus pour chaque résultat important une section de résumé : le lecteur pressé pourrait donc parfaitement se contenter de lire ces paragraphes puis se rendre directement au Chapitre 4 pour s'intéresser à mes projets de recherche.

Dans tout ce document, lorsqu'un nouveau concept est introduit il est typographié **en gras**. Les termes issus de l'anglais sont quant à eux écrits en caractères *penchés*. Enfin, les nombres décimaux suivent la graphie anglaise en utilisant le point comme séparateur : les premières décimales du nombre π seront ainsi écrites 3.1415 et non 3,1415.

Chapitre 1

Résumé de carrière

Sommaire

1.1 Déroulement de carrière	3
1.2 Activités d'encadrement	5
1.2.1 Encadrement doctoral	5
1.2.2 Encadrement postdoctoral	6
1.2.3 Autres encadrements	6
1.3 Activités pédagogiques	7
Bibliographie	8

Dans ce chapitre je vais brièvement présenter mon CV et le déroulement de ma carrière depuis ma thèse. Je me focaliserai particulièrement sur l'encadrement doctoral. Je présenterai également brièvement les activités que j'ai pu avoir au niveau pédagogique depuis mon recrutement comme maître de conférences à l'Université de Technologie de Troyes en 2008.

1.1 Déroulement de carrière

Après un cursus en physique à l'université de Bourgogne, j'ai préparé ma thèse au Laboratoire de l'Université de Bourgogne sous la direction de Frédérique de Fornel. Mon travail de thèse comprenait d'une part un travail expérimental sur l'analyse par microscopie optique en champ proche de composants optiques de type microcavités ou guides à base de cristaux photoniques. Un résultat marquant, dans une collaboration avec l'école centrale de Lyon, a été la visualisation directe de la distribution spatiale du champ dans une microcavité à cristal photonique (voir [Gérard et al., 2002] et [Louvion et al., 2005]). L'autre partie de mon travail de thèse était une étude numérique de composants métalliques (on ne disait pas encore à l'époque *plasmoniques*) de type "tamis à photons" ([Gérard et al., 2004]). J'ai soutenu ma thèse en juillet 2004 ([Gérard, 2004]). Mon expérience postérieure à la thèse est présentée ci-dessous.

Expérience professionnelle

- **2004–2005** : postdoctorat à l'Institut d'Electronique Fondamentale à Orsay (responsable André de Lustrac). Mes activités de recherche y ont concerné les métamatériaux en particulier dans le spectre micro-ondes.
- **2005–2006** : postdoctorat à l'Institut FEMTO-ST à Besançon (responsables Daniel Van Labeke et Vincent Laude). Lors de ce postdoctorat, j'ai travaillé à l'interface entre le groupe de nano-optique et le groupe de phononique en vue d'essayer de contrôler des nanostructures plasmoniques par des ondes acoustiques (voir notamment [Gérard et al., 2007]).
- **2006–2008** : postdoctorat à l'Institut Fresnel à Marseille (responsable Jérôme Wenger). Au sein de l'équipe MOSAIC j'ai utilisé la spectroscopie de fluorescence pour étudier l'exaltation

de fluorescence induite par des nano-ouvertures percées dans un film métallique. Je me suis également intéressé à des applications en biophotonique de ces structures. Les résultats saillants de ce postdoc sont présentés *infra* (section [2.2](#)).

- **depuis septembre 2008** : Maître de Conférences (section 30) à l'Université de Technologie de Troyes, au sein du *Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique* (LNIO) devenu depuis le L2n (*Lumière, Nanomatériaux, Nanotechnologies*).
- **mai 2015 – février 2016** : Chercheur invité (*visiting research fellow*) au département de physique du *King's College London*, Londres, Royaume-Uni.

Responsabilités pédagogiques et administratives

- **depuis 2019** : Responsable de la formation ingénieur *Matériaux : Technologie et Economie* (MTE) de l'UTT (environ 230 élèves ingénieurs)
- **2014–2019** : Membre du Conseil de Laboratoire de l'Institut Charles Delaunay
- **2011–2019** : Membre du Conseil de l'Ecole Doctorale Sciences et Technologie de l'UTT
- **2012–2014** : Co-responsable de l'animation scientifique du laboratoire (organisation des séminaires)
- **2009–2014** : Membre élu du bureau pédagogique de la branche MTE

Publications

- 40 publications dans des revues à comité de lecture
- 1 brevet
- 9 actes de conférences à comité de lecture
- 4 conférences invitées.

La liste complète de mes publications scientifiques est présentée en Annexe [A](#).

Responsabilités scientifiques

- Responsable scientifique du groupe “Plasmonique moléculaire et nanophotochimie” du L2n (depuis 2016)
- Coordinateur du projet ANR international 2D-CHIRAL (2018-2020), avec Q. Xiong (NTU, Singapour)
- Porteur du projet “Microsphères diélectriques et plasmoniques pour la réalisation de bio-capteurs” (Projet Stratégique de l'UTT, 2010-2012, équivalent d'un projet BQR)
- Porteur du projet NASPI (Nano-Sources Plasmoniques Intenses), projet du C'Nano Grand-Est 2011
- Porteur du projet Alu3D, programme de coopération scientifique entre le CNRS et la Royal Society (2014-2015, avec le *King's College London*)

Organisation de colloques, rayonnement, expertises

- *Guest Editor* d'un numéro spécial (*Feature Issue*) du Journal of the Optical Society of America B sur le thème *Collective Effects and Coupling Phenomena in Resonant Optical Metasurfaces* (juin 2019)
- Membre du Comité d'Evaluation CES24 (Micro et Nanotechnologies pour les Sciences de l'Information) de l'Agence Nationale de la Recherche (2018)
- Membre du comité local d'organisation de la conférence NFO15 (Troyes, 2018)
- *Guest editor* d'un numéro spécial de Journal of Physics D consacré à la plasmonique à base d'aluminium (2015)
- Expertises pour l'ANR, la Croatian Science Foundation et la Czech Science Foundation
- Co-organisateur du mini-colloque Plasmonique hybride et moléculaire, lors des 13èmes Journées de la matière condensée JMC13, Montpellier, 2012

- Membre du comité local d'organisation des 12èmes journées de la matière condensée JMC12 (Troyes, 2010)

Participation à des jurys de thèse

- Rapporteur extérieur de la thèse de Michele Magnozzi, Università di Genova (2019)
- Examineur de la thèse de Nora Abdellaoui, Université Lyon 1 (2015)

Participation à des commissions de recrutement

- Membre extérieur d'un comité de sélection pour un poste MCF (section 31), IUT Lyon 1 (2017)

1.2 Activités d'encadrement

Je vais maintenant lister l'ensemble de mes activités d'encadrement, en me focalisant particulièrement sur l'encadrement doctoral.

1.2.1 Encadrement doctoral

Le conseil scientifique de l'UTT autorise par dérogation les enseignants-chercheurs non encore titulaires de l'HDR à co-encadrer des thèses. J'ai ainsi eu la chance de pouvoir déjà encadrer plusieurs doctorants depuis mon arrivée à l'UTT en 2008. Les doctorants sont classés en fonction de leur date de soutenance. J'ai fourni un très bref résumé de chaque travail doctoral, en renvoyant vers les sections correspondantes de ce manuscrit pour plus de détails.

Julie Goffard

Titre de la thèse : *Étude du couplage entre des nanocristaux de silicium et des plasmons de surface localisés*. Co-encadrement à 50% avec Patrice Miska (Université de Lorraine). Thèse soutenue le 25 mars 2014. [Goffard, 2014]

La thèse de Julie cherchait à élucider les mécanismes d'interaction entre des émetteurs, ici des nanocristaux de silicium, et des nanoparticules plasmoniques. Ce travail a bénéficié d'une collaboration avec l'équipe d'Hervé Rinnert à l'Institut Jean Lamour (Nancy) qui possèdent le savoir-faire pour élaborer des nanocristaux de silicium dans une matrice solide. Julie a mis au point une méthode de fabrication *top-down* combinant la lithographie électronique et la gravure ionique active lui permettant de contrôler au nanomètre près la distance entre un plan d'émetteurs et un nanocylindre en or. Les mesures optiques ont permis de remonter aux altérations de l'émission induites par la nanostructure métallique. Ces travaux sont présentés en détail dans la section 2.4

Thomas Lerond

Titre de la thèse : *Étude des interactions nanoparticule métallique - émetteurs quantiques*. Co-encadrement à 50% avec Jérôme Plain. Thèse soutenue le 13 novembre 2015. [Lerond, 2015]

La thèse de Thomas traitait de la synthèse et de la caractérisation de nanoparticules hybrides cœur métallique - coquille diélectrique dopée avec un émetteur fluorescent. La méthode de synthèse nous a permis de contrôler précisément la distance entre le cœur et la couche émettrice et nous avons étudié l'effet de cette distance sur les propriétés d'émission (brillance et temps de vie). Les résultats se sont révélés complexes à interpréter. Nous les présenterons dans la section 2.6

Dmitry Khlopin

Titre de la thèse : *Aluminum plasmonics for optical applications*. Co-encadrement à 50% avec Jérôme Martin. Thèse soutenue le 15 décembre 2017. [Khlopin, 2017]

Le travail doctoral de Dmitry était consacré au potentiel de l'aluminium comme métal pour la plasmonique, en particulier dans la région ultraviolette du spectre. Dmitry a conçu et fabriqué diverses nanostructures (isolées ou en réseau), en particulier pour l'exaltation de luminescence de semi-conducteurs à grand gap. Il a également conçu des structures fractales en aluminium pour optimiser l'interaction entre le milieu actif et les nanostructures métalliques. Ces résultats sont détaillés dans les sections 3.3.2 et 3.4

Frédéric Laux

Titre de la thèse : *Nanoantennes plasmoniques pour l'exaltation de fluorescence*. Co-encadrement à 50% avec Nicolas Bonod (Institut Fresnel).

La thèse de Frédéric s'inscrit dans le prolongement de celle de Julie : l'idée était de concevoir et de réaliser des nanostructures plasmoniques doublement résonantes afin d'exalter l'émission des nanocristaux de silicium de plusieurs ordres de grandeur. Frédéric s'est intéressé aux modes collectifs qui peuvent apparaître lorsque les nanoparticules sont arrangées sous la forme d'un réseau périodique. Un travail numérique intensif a été réalisé pour mieux comprendre l'origine de ces modes et pour les exploiter de façon efficace. Des résonateurs diélectriques (résonateurs de Mie) ont également été étudiés. Certains résultats issus du travail de thèse de Frédéric font l'objet de la section 2.5.

Thinhinane Aoudjit

Titre de la thèse : *Étude de la chiralité locale avec un polymère photosensible*. Co-encadrement à 50% avec Jérôme Plain. Thèse débutée en octobre 2018.

Ce travail s'inscrit dans le champ de recherche lié à la chiralité artificielle : des nanostructures qui présentent une activité optique artificielle qui peut être bien plus forte que l'activité optique naturelle. De plus, au voisinage d'une nanostructure métallique chirale (une spirale, par exemple) on peut observer une chiralité locale très importante, ce qu'on appelle une "super-chiralité". Le travail de thèse de Thinhinane consiste à utiliser des photopolymères pour venir sonder localement cette super-chiralité. Plus de détails peuvent être trouvés dans la section 4.3.1.

1.2.2 Encadrement postdoctoral

Andreas Horrer

Sujet : *Nanostructures plasmoniques chirales*.

Andreas a été recruté en 2018 dans le cadre de mon projet ANR 2D-CHIRAL et il travaille sur la fabrication et la caractérisation de nanostructures plasmoniques chirales permettant de générer des effets chiroptiques (comme le dichroïsme circulaire) artificiels. Cette thématique de la chiralité artificielle est au cœur de mes projets de recherche et est présentée dans le chapitre qui leur est consacré, sections 4.1 et 4.2.

1.2.3 Autres encadrements

- Jean Rodière, stage ingénieur de l'UTT (2010). Sujet : *Réalisation d'une diode électroluminescente organique*.

- Léo Large, stage de fin d'études de DUT Mesures Physiques (2011). Sujet : *Réalisation de nanoantennes optiques*.
- Pauline Grappe, stage de BTS Systèmes Photoniques (2016). Sujet : *Procédé de transfert contrôlé d'un matériau 2D vers un substrat de verre*.

À côté de ces encadrements de stagiaires “à plein temps”, dans le cadre des enseignements de l'UTT je suis régulièrement amené à encadrer des étudiants suivant des “UE projet”, à raison d'environ une journée par semaine sur un semestre d'enseignement. Ces projets peuvent être à visée uniquement pédagogique, être apportés par les étudiants eux-mêmes dans leur cadre de leur projet professionnel, mais sont aussi parfois des stages en laboratoire – ce qui permet d'initier nos élèves-ingénieurs à la recherche. D'ailleurs, un de ces projets en laboratoire a produit des résultats suffisamment intéressants pour donner à lieu à une publication (voir [Lerond et al., 2011](#)) et motiver l'étudiant en question à réaliser une thèse ensuite.

1.3 Activités pédagogiques

Même si ce document est dédié à l'exposition de mes activités de recherche, je voudrais consacrer cette section à une brève discussion des activités pédagogiques qui occupent bon gré mal gré une bonne moitié de mon temps¹.

L'UTT est une école d'ingénieur post-bac. Les études s'y déroulent en deux étapes, d'abord le “tronc commun” (deux premières années d'études, assez proche d'une prépa intégrée) puis la “branche” (niveau bac+3 à bac+5) où les élèves ingénieurs choisissent une spécialité parmi les sept proposées. Depuis mon arrivée à l'UTT, j'ai principalement enseigné au sein de la branche *Matériaux : Technologie et Économie* (MTE), autour de la physique des matériaux. Je suis intervenu également ponctuellement au niveau du tronc commun, en physique de base pour l'ingénieur (électricité, mécanique) et mesures physiques. Une des spécificités du modèle pédagogique des universités de technologie est d'offrir aux étudiants un enseignement presque “à la carte” où ils peuvent choisir les unités d'enseignement (UE) qu'il vont suivre à chaque semestre. La difficulté pédagogique est que les étudiants n'ayant pas de cursus pré-établi, il est difficile d'imposer des pré-requis ou de faire des enseignements “progressifs” comme dans une université classique. Pour donner un exemple concret, dans le cours que je dispense sur l'énergie photovoltaïque, je ne peux pas supposer que l'ensemble de mon public sait ce qu'est une structure de bandes ou un semi-conducteur. Cela impose de trouver un juste équilibre entre d'un côté la nécessité de voir ces notions indispensables pour comprendre la suite et de l'autre côté éviter de faire doublon avec les UE traitant spécifiquement de ces questions.

Mes principaux enseignements sont détaillés ci-dessous.

- Travaux Pratiques de Physique de la Matière et Interaction Lumière-Matière : je suis très impliqué dans ces travaux pratiques. Un gros chantier, mené en 2011-2012 avec mon collègue Rodolphe Jaffiol, a été de transformer des TPs classiques (avec des énoncés de TPs détaillés) en un enseignement par projet. Au lieu de faire trois TPs détaillés et scriptés, les étudiants disposent de 3 séances complètes pour mener comme bon leur semble un projet autour d'un sujet volontairement vague (par exemple “interférométrie”, “conductivité électrique”, “effet Peltier”...). Ils ont à leur disposition plusieurs armoires de matériel, libre à eux d'imaginer des expériences. Même si les étudiants sont un peu déstabilisés au début, nous avons constaté qu'au final ils s'approprient bien mieux leur sujet et le traitent plus en profondeur.
- Initiation à la spectroscopie moléculaire : ce cours que j'assure entièrement est consacré à la spectroscopie vibrationnelle (infrarouge et Raman). Le défi ici est d'expliquer la structure des niveaux d'énergie des molécules à des étudiants qui n'ont jamais fait de mécanique quantique, ce que je fais via un fascicule de cours détaillé donnant les grands modèles

1. Il faut bien admettre que les composantes *enseignant* et *chercheur* de ce système hybride qu'on appelle un enseignant-chercheur sont en régime de couplage fort.

(comme l'oscillateur harmonique) par analogie avec la mécanique classique. Ce cours est également ouvert aux étudiants étrangers et j'enseigne en anglais.

- Énergie : j'ai proposé et monté une nouvelle UE pour les étudiants ingénieurs de la filière MTE intitulée *Matériaux pour l'énergie*. Nos étudiants étaient demandeurs d'enseignements tournés vers les énergies. Cette UE est la première ainsi créée et a démarré en février 2017. Il a fallu tout construire en partant de zéro, dans un domaine qui n'est pas ma spécialité. L'UE couvre un spectre large et traite de l'énergie solaire (solaire thermique passif ou actif, photovoltaïque, centrales solaires thermodynamiques), de l'éclairage basse consommation, du stockage et du transport de l'énergie, du recyclage des déchets nucléaires. Elle fait intervenir des industriels ainsi qu'un collègue de l'université de Nantes. J'assure l'ensemble des cours consacrés au solaire.
- Physique de la matière solide : il s'agit d'une toute nouvelle UE d'introduction à la physique du solide, que j'ai contribué à créer. L'objectif de cette UE est d'offrir aux étudiants les plus intéressés par la science des matériaux des compléments de physique, en entrant plus en profondeur dans les calculs de structures de bande ou les phonons. Le niveau est celui du livre classique de Kittel.

Depuis février de cette année, j'ai repris la responsabilité administrative de l'ensemble de la branche MTE. Il s'agit d'un travail chronophage mais très intéressant, puisqu'au-delà de la gestion administrative et pédagogique, se pose l'ensemble des questions liées à l'évolution des contenus et des pédagogies.

Bibliographie

- [Gérard, 2004] Gérard, D. (2004). *Étude en champ proche et en champ lointain de composants périodiquement nanostructurés : cristaux photoniques et tamis à photons*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne.
- [Gérard et al., 2002] Gérard, D., Berguiga, L., De Fornel, F., Salomon, L., Seassal, C., Letartre, X., Rojo-Romeo, P., and Viktorovitch, P. (2002). Near-field probing of active photonic-crystal structures. *Opt. Lett.*, 27(3) :173–175.
- [Gérard et al., 2007] Gérard, D., Laude, V., Sadani, B., Khelif, A., Van Labeke, D., and Guizal, B. (2007). Modulation of the extraordinary optical transmission by surface acoustic waves. *Phys. Rev. B*, 76(23) :235427.
- [Gérard et al., 2004] Gérard, D., Salomon, L., De Fornel, F., and Zayats, A. (2004). Ridge-enhanced optical transmission through a continuous metal film. *Phys. Rev. B*, 69(11) :113405.
- [Goffard, 2014] Goffard, J. (2014). *Étude du couplage entre des nanocristaux de silicium et des plasmons de surface localisés*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes.
- [Khlopin, 2017] Khlopin, D. (2017). *Aluminum plasmonics for optical applications*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes.
- [Lerond, 2015] Lerond, T. (2015). *Étude des interactions nanoparticule métallique - émetteurs quantiques*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes.
- [Lerond et al., 2011] Lerond, T., Proust, J., Yockell-Lelièvre, H., Gérard, D., and Plain, J. (2011). Self-assembly of metallic nanoparticles into plasmonic rings. *Appl. Phys. Lett.*, 99(12) :123110.
- [Louvion et al., 2005] Louvion, N., Gérard, D., Mouette, J., De Fornel, F., Seassal, C., Letartre, X., Rahmani, A., and Callard, S. (2005). Local observation and spectroscopy of optical modes in an active photonic-crystal microcavity. *Phys. Rev. Lett.*, 94(11) :113907.

Chapitre 2

Fluorescence exaltée par des nanoantennes optiques

Sommaire

2.1 Fluorescence exaltée : principes	10
2.1.1 Nanoantennes optiques	10
2.1.2 Fluorescence	11
2.1.3 Processus d'exaltation	14
2.1.4 De l'exaltation à l'inhibition de fluorescence	15
2.1.5 Couplage faible, couplage fort	17
2.2 Le nanotrou : une nanostructure canonique en plasmonique	17
2.2.1 La spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS)	18
2.2.2 Contexte de l'étude	20
2.2.3 Nano-optique du trou	20
2.2.4 Applications	25
2.3 Antennes optiques diélectriques	28
2.3.1 Microsphères diélectriques	28
2.3.2 Micropointes en verre	31
2.4 Exaltation de la luminescence de nanocristaux de silicium	36
2.4.1 Les nanocristaux de silicium	36
2.4.2 Réalisation des échantillons	38
2.4.3 Contrôle plasmonique de l'émission	39
2.4.4 Rôle des modes d'ordre plus élevé	45
2.4.5 Exaltation de luminescence par des nanobâtonnets	46
2.5 Exaltation de fluorescence par des modes collectifs dans des réseaux de nanoantennes	49
2.5.1 Les modes de réseau	49
2.5.2 Application à la fluorescence d'un émetteur unique	55
2.6 Une approche ascendante par greffage de polyélectrolytes	62
2.6.1 Fabrication des nanoparticules cœur-coquille	62
2.6.2 Discussion des résultats	63
Bibliographie	65

Dans ce premier chapitre consacré à la présentation de mes activités de recherche, je vais présenter les travaux que j'ai menés dans le domaine connu sous le nom de fluorescence exaltée. Dans ce domaine de recherche, on vise à améliorer le nombre de photons de fluorescence émis par un émetteur quantique (molécule fluorescente, nanostructure semi-conductrice ou semi-conducteur massif) en le couplant avec un nanoobjet agissant comme une **nanoantenne optique**.

Je commencerai par rappeler quelques généralités sur les nanoantennes optiques et sur le processus de fluorescence. Je présenterai ensuite des travaux utilisant comme moyen d'exaltation un trou de taille nanométrique percé dans un écran métallique opaque. Puis nous verrons que des structures diélectriques simples (des microsphères de polystyrène ou des micropointes en verre) peuvent être des nanoantennes efficaces. Après ces travaux consacrés principalement à l'exaltation de l'émission de molécules en solution, j'aborderai en troisième lieu les travaux que je mène depuis 2010 sur l'exaltation de la luminescence de nanocristaux de silicium dans une matrice solide, à l'aide de moyens de nanofabrication "descendants". Enfin, je présenterai une dernière approche utilisant une voie ascendante pour contrôler la distance émetteur-nanoantenne.

2.1 Fluorescence exaltée : principes

Cette section est consacrée à une présentation rapide des principes physiques conduisant à l'exaltation de l'émission de fluorescence. Je présenterai d'abord quelques généralités sur les nanoantennes optiques, puis sur la fluorescence et enfin nous verrons comment en couplant ces deux objets nous pouvons obtenir une émission de fluorescence plus efficace.

2.1.1 Nanoantennes optiques

La définition la plus largement admise des (nano-)antennes optiques est celle proposée par Lukas Novotny et Niek Van Hulst :

Optical antennas are devices that convert freely propagating optical radiation into localized energy, and vice versa. [Novotny et Van Hulst, 2011]

Dans les cas qui nous concernent, cette "énergie localisée" sera un mode électromagnétique confiné, tel qu'une résonance de plasmon de surface localisée (*Localized Surface Plasmon Resonance*, ou LSPR), une résonance de Mie dans une particule diélectrique, ou un mode collectif à la surface d'un réseau de nano-objets. L'analogie avec les antennes radio ou micro-ondes est directe : l'antenne située, par exemple, dans un téléphone portable est capable de capter efficacement le signal malgré sa taille réduite (elle présente donc une grande section efficace d'absorption), elle le convertit en un signal localisé (électrique) et, réciproquement, elle est capable de transformer le signal électrique en une onde électromagnétique propagative et de l'envoyer dans une direction choisie (si possible à l'opposé de votre crâne). On espère donc d'une bonne nanoantenne optique qu'elle présente une section efficace d'absorption plus grande que sa taille géométrique, qu'elle soit directive, et qu'elle supporte des modes localisés permettant une concentration du champ dans des volumes réduits. Une bonne figure de mérite pour caractériser une antenne est son efficacité ϵ_{rad} , qui est définie comme le ratio de la puissance rayonnée par l'antenne P_{rad} sur la puissance totale dissipée par l'antenne P :

$$\epsilon_{rad} = \frac{P_{rad}}{P} \quad (2.1)$$

où la puissance totale $P = P_{rad} + P_{nr}$ s'entend comme la somme des termes radiatif et non-radiatif, ce dernier comprenant notamment l'absorption dans l'antenne (pertes dans le métal).

Il serait laborieux de se lancer dans une revue complète du domaine de recherche autour des nanoantennes : il existe des centaines d'articles traitant du sujet et proposant des conceptions variées de nanoantennes. Je me bornerai à renvoyer le lecteur vers trois articles de revue offrant un aperçu clair de ce domaine clé de la nano-optique : [Novotny et Van Hulst, 2011] présentent un bon aperçu général de leurs propriétés, [Giannini *et al.*, 2011] s'intéressent à leur couplage avec des émetteurs et enfin [Koenderink, 2017] développe leurs applications en photonique quantique. Toutefois, nous pouvons essayer d'extraire de la littérature certains résultats majeurs, qui constituent les lignes de force sur lesquelles je me suis appuyé.

Exaltation du champ local

Une nanoantenne optique convenablement conçue permet d'augmenter la valeur de l'amplitude du champ électromagnétique dans son voisinage, créant ainsi des points chauds (*hot spots*). Cette augmentation locale de l'intensité provient de la concentration du champ incident : en confinant l'énergie dans les régions de l'espace de plus en plus petite, la valeur du champ local devient de plus en plus élevée – sans que la valeur de l'énergie intégrée sur tout l'espace en soit pour autant changée. Même si une nanoparticule métallique unique permet déjà d'obtenir des valeurs d'exaltation du champ significatives (environ 20 pour une nanoparticule d'argent de 60 nm de diamètre, selon [Deeb *et al.*, 2010]) ce sont les dimères de nanoparticules qui donnent les résultats les plus spectaculaires. Ainsi, le groupe de William Moerner a montré expérimentalement dans [Kinkhabwala *et al.*, 2009] qu'une nanoantenne en noeud papillon (*bowtie antenna*) formée de deux nanotriangles d'argent pouvait exalter le champ local vu par une molécule fluorescente située dans son entrefer d'un facteur estimé à 180. La valeur de l'exaltation du champ dans l'entrefer d'un dimère de nanoparticules augmente lorsqu'on réduit la largeur de l'entrefer : on confine le champ de plus en fort, qui prend des valeurs de plus en plus élevées. Si l'on simule la valeur de l'augmentation du champ en fonction de la taille du gap séparant les particules, un modèle classique (basé sur les équations Maxwell et un comportement "macroscopique" de la matière) prédit une augmentation de l'exaltation augmentant exponentiellement avec la réduction de la taille du gap. Il n'a été compris qu'assez récemment que lorsque le gap est plus petit qu'environ 1 nm, des effets non-locaux (délocalisation des électrons, notamment) devaient être pris en compte, limitant les valeurs accessibles de l'exaltation du champ (voir [Esteban *et al.*, 2012]).

Redirection de lumière

L'autre application majeure des nanoantennes concerne la directivité. Une nanoantenne a en effet la capacité d'émettre ou d'absorber la lumière dans des directions privilégiées, déterminées par sa géométrie. Ainsi, une molécule fluorescente couplée à une telle nanoantenne émettra de la lumière préférentiellement dans ces directions, brisant le caractère isotrope de l'émission de fluorescence dans le vide. Une très belle démonstration expérimentale de cet effet a été publiée par [Curto *et al.*, 2010] : la nanoantenne était conçue de façon à ce que la boîte quantique n'émette que dans une direction angulaire bien déterminée.

En théorie des antennes, on introduit la *directivité* $D(\theta, \varphi)$ pour quantifier le gain directif dans une direction d'observation donnée par les angles θ et φ . Cette quantité est définie par [Balanis, 1997] :

$$D(\theta, \varphi) = \frac{4\pi}{P_{rad}} I(\theta, \varphi) \quad (2.2)$$

où $I(\theta, \varphi)$ est l'intensité optique rayonnée dans la direction d'observation (θ, φ) . Les directions où $D > 1$ correspondent à des directions où il y a un gain directif, c'est-à-dire où plus d'intensité est rayonnée par rapport à un émetteur isotrope.

2.1.2 Fluorescence

Voyons maintenant quelques généralités sur la fluorescence qui nous seront utiles par la suite^[1]. Je vais me concentrer sur la fluorescence *moléculaire* – donc la fluorescence observée dans des molécules organiques. Toutefois, le cas des émetteurs solides comme les boîtes quantiques n'est pas très éloigné, et la plupart des concepts développés pour les molécules restent vrais pour ces émetteurs.

1. Cette section reprend en grande partie mes notes de cours pour une UE dédiée aux techniques de spectroscopie – incluant la fluorescence – que j'enseigne aux élèves ingénieurs de l'UTT. Les concepts présentés ici paraîtront probablement triviaux à la plupart de mes lecteurs, mais cela me permet d'introduire des notations qui seront utilisées tout au long de ce mémoire.

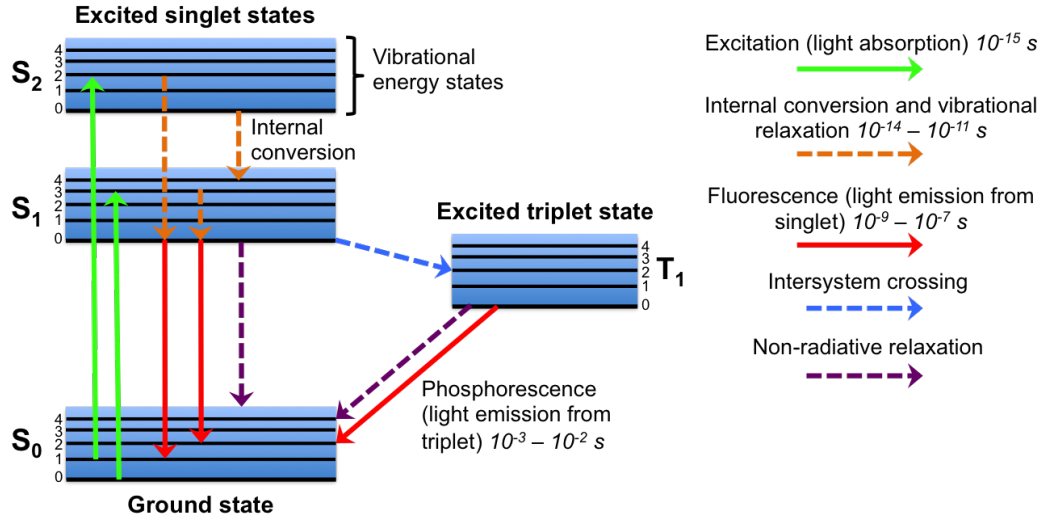


FIGURE 2.1 – Diagramme de Jablonski, précisant les principaux processus de relaxation au sein d’une molécule organique avec les temps de déclin associés.

Niveaux d’énergie

Le phénomène de fluorescence moléculaire est associé à des transitions entre les niveaux électroniques de la molécule, que l’on représente généralement sous la forme d’un diagramme de Jablonski (Fig. 2.1). Dans un tel diagramme, les niveaux d’énergie de la molécule sont classés suivant la multiplicité de leur spin électronique S (états singulets avec $2S+1 = 1$ ou états triplets avec $2S+1 = 3$). On peut montrer que les transitions entre des états de multiplicité différentes sont interdites (règle de sélection). Cela conduit à des temps de transition très longs entre ces états. Sur la Fig. 2.1, j’ai représenté les différentes transitions possibles entre les niveaux d’énergie : les flèches en traits pleins représentent des transitions radiatives (associées à l’absorption ou à l’émission d’un photons) tandis que les flèches en traits pointillés représentent des transitions non-radiatives (comme la relaxation vibrationnelle ou la conversion interne). Le processus de fluorescence peut alors être décrit ainsi : un photon exciteur est absorbé (flèche verte) et la molécule passe dans l’état excité S_1 . Une relaxation vibrationnelle suit où la molécule redescend au sous-niveau vibrationnel fondamental de l’état excité. De là, un photon de fluorescence est émis alors que le molécule relaxe vers l’état électronique S_0 . Notons qu’un photon de fluorescence n’est pas forcément émis après absorption d’un photon exciteur : la molécule peut relaxer de façon non-radiative (via la conversion interne). Le ratio entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés permet de définir le rendement quantique (ou efficacité quantique), qui est un excellent indicateur de la qualité d’un émetteur fluorescent.

Émission et absorption de photons, modèle à deux niveaux

Pour quantifier ces transitions, on introduit le taux d’émission, ou taux de désexcitation radiative, k_r (en photons par seconde) et son inverse, le temps de vie radiatif $\tau_r = \frac{1}{k_r}$. On peut de la même façon introduire un taux de désexcitation non-radiative k_{nr} , lequel prend en compte l’ensemble des processus non-radiatifs permettant à la molécule de relaxer. Le rendement quantique Φ s’écrit alors :

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{k_r}{k_{tot}} \quad (2.3)$$

où l’on a introduit le taux de désexcitation total $k_{tot} = k_r + k_{nr}$. Le taux d’excitation (ou

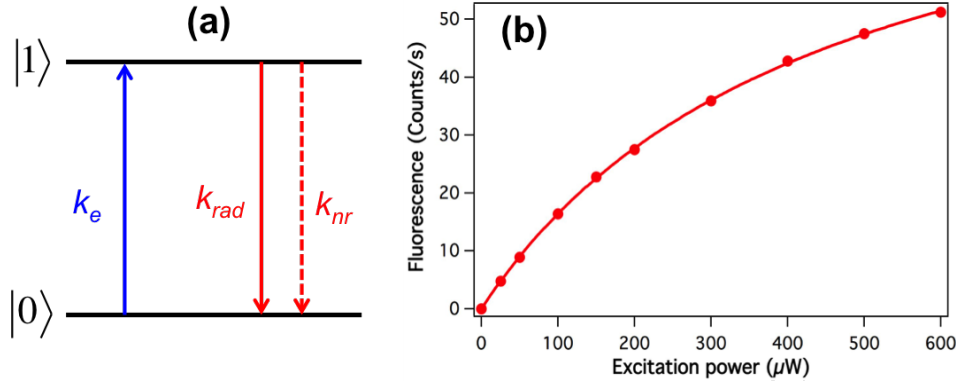


FIGURE 2.2 – (a) Modèle à deux niveaux pour une molécule fluorescente et taux de transition associé. Les flèches en traits pleins indiquent des processus radiatifs, celles en pointillés des processus non-radiatifs. (b) Exemple de mesure expérimentale de saturation de fluorescence : taux de comptage de fluorescence (normalisé par le nombre de molécules) en fonction de la puissance d'excitation (à $\lambda = 633$ nm) pour des molécules d'Alexa-647 diluées dans l'eau. Les points sont les mesures expérimentales, la ligne un ajustement numérique utilisant l'Eq. 2.6. Données extraites de [Gérard et al., 2009].

d'absorption) k_e se définit quant à lui via la section efficace d'absorption σ_{abs} :

$$k_e = \sigma_{abs} \cdot \phi_e \quad (2.4)$$

où ϕ_e est le flux de photons incident (en $\text{photons} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$). Si l'on modélise alors notre molécule fluorescente comme un système à deux niveaux² tel que celui présenté sur la Fig. 2.2a, on peut alors très facilement calculer le nombre de photons de fluorescence émis W_{fluo} à l'aide d'un modèle d'Einstein. En écrivant l'évolution des populations des deux niveaux, puis en se plaçant en régime stationnaire, on arrive à :

$$W_{fluo} = N\sigma_{abs}\Phi \frac{\phi_e}{1 + \frac{\phi_e}{\phi_s}} \quad (2.5)$$

où N est le nombre total d'émetteurs et $\phi_s = \frac{k_{tot}}{\sigma_{abs}}$ le flux de photons de saturation. Cette équation est souvent écrite en termes d'éclairement énergétique (ce qu'on appelle couramment l'intensité et qui s'exprime en W/m^2). Si l'on considère une illumination monochromatique, l'intensité optique est directement proportionnelle au flux de photons et l'on a :

$$I_{fluo} = N\sigma_{abs}\Phi \frac{I_e}{1 + \frac{I_e}{I_s}} \quad (2.6)$$

Dans l'Eq. 2.6, I_{fluo} est l'intensité de la fluorescence émise, I_e l'intensité d'excitation et I_s l'intensité de saturation. On voit que l'intensité émise n'est pas directement proportionnelle à l'excitation : il existe un seuil de saturation qui est donné par I_s . Deux régimes limites d'émission peuvent alors être distingués.

À faible excitation ($I_e \ll I_s$), le terme dépendant de l'intensité au dénominateur de l'Eq. 2.6 peut être négligé et l'équation devient linéaire : $I_{fluo} = N\sigma_{abs}\Phi I_e$.

2. Les molécules fluorescentes sont le plus souvent modélisées par un système à trois niveaux, de façon à tenir compte du décalage de Stokes entre les maxima d'excitation et d'émission. Le troisième niveau représente alors le niveau d'énergie de la molécule juste après l'absorption d'un photon, tandis que l'émission radiative se fait entre les niveaux 2 et 1. Toutefois, en pratique on suppose que la désexcitation non-radiative depuis le troisième niveau est tellement rapide qu'au final il ne joue aucun rôle dans la dynamique de la population des niveaux d'énergie. On retombe ainsi sur un modèle à deux niveaux.

Dans le régime de saturation $I_e \gg I_s$) l'Eq. 2.6 se réécrit sous la forme $I_{fluo} = Nk_r$. L'absorption étant saturée, la dynamique de l'émission est uniquement déterminée par le taux d'émission radiative.

Ainsi, on voit que tracer l'intensité de fluorescence émise en fonction de la puissance d'excitation (ce qu'on appelle parfois la spectroscopie de saturation) permet d'obtenir un certain nombre d'informations sur la dynamique de l'émetteur fluorescent. Un exemple de mesure obtenue par spectroscopie de corrélation de fluorescence (une technique présentée plus loin) est visible sur la Fig. 2.2. On voit bien, à basse puissance d'excitation, une réponse linéaire qui finit par saturer lorsque la puissance incidente augmente. La ligne en trait plein est un ajustement numérique des données expérimentales à l'aide de l'Eq. 2.6 : on observe un accord remarquable, qui montre la validité d'un modèle simple pour cette molécule organique. Nous verrons dans la suite qu'en couplant ces mesures à des mesures de temps de vie, on peut éclaircir les différents processus à l'œuvre dans l'exaltation de la fluorescence.

2.1.3 Processus d'exaltation

Maintenant que nous avons présenté le processus d'émission de fluorescence pour une molécule, voyons ce qui se passe lorsque cette molécule est couplée à une nanoantenne optique. Cette nanoantenne peut-être, par exemple, une nanoparticule métallique présentant des résonances plasmoniques localisées, ou bien une nanostructure diélectrique. Le point clé est que la nanoantenne agit comme un concentrateur de champ électromagnétique et qu'à son voisinage l'intensité du champ est en général fortement augmentée – ou tout au moins modifiée. Ainsi, un émetteur situé au voisinage d'une telle nanoantenne (convenablement conçue) se verra plongé dans un environnement électromagnétique complexe. Le point essentiel est que la fluorescence et ses caractéristiques (taux de désexcitation, rendement quantique...) ne sont pas intrinsèques à un émetteur donné, mais dépendent de son environnement. Ceci a été démontré expérimentalement dans les années 1970 de façon très élégante par [Drexhage, 1974], via l'analyse de l'émission d'une couche fine d'émetteurs fluorescents déposés à différentes distances contrôlées au-dessus d'un miroir (voir aussi [Barnes, 1998]).

Si l'on se place dans le cas le plus général possible, on peut considérer que trois effets peuvent contribuer à augmenter l'émission de fluorescence par un émetteur quantique quelconque (voir par exemple [Wenger et al., 2008b], [Pelton, 2015], [Colas des Francs et al., 2016]).

- i. La présence du nano-objet peut localement renforcer l'intensité optique à la fréquence d'excitation. Cela va augmenter le taux d'excitation de l'émetteur, exactement comme si l'on avait augmenté la puissance de pompe. On parle alors d'exaltation de l'excitation.
- ii. Le champ peut également être renforcé à la fréquence d'émission. Cela a pour effet d'offrir à l'émetteur de nouveaux canaux de désexcitation, qu'ils soient radiatifs (conduisant à l'émission de plus de photons de fluorescence) ou non-radiatifs (éteignant l'émission par l'introduction de pertes). Cet effet se modélise via la règle d'or de Fermi, qui stipule que le taux d'émission spontanée d'un système quantique entre deux niveaux d'énergie i et j est proportionnel à :

$$\Gamma_{ij} \propto |M_{ij}|^2 \rho(\nu_{ij}) \quad (2.7)$$

où M_{ij} est l'élément de matrice associé à la transition et $\rho(\nu_{ij})$ est la densité d'état optiques à la fréquence d'émission, souvent notée LDOS – pour *Local Density of Optical States* ([Barnes, 1998]). Si l'on augmente localement la LDOS, un émetteur situé à cette position va se désexciter plus rapidement (radiativement ou non). Cet effet est appelé l'effet Purcell et le facteur d'accélération de l'émission *facteur de Purcell*, en référence à la communication de [Purcell, 1947] sur la probabilité d'émission pour un émetteur dans le domaine des ondes radios, dans laquelle il définit ce facteur.³ On peut également remarquer qu'à l'inverse, un

3. En réalité [Purcell, 1947] n'est que le très court résumé d'une communication orale donnée par Purcell au congrès de l'American Physical Society, dans lequel il donne sa formule sans plus de détails.

émetteur situé dans une région où la LDOS tend vers zéro verra son émission inhibée : cette idée était à la base de l'article pionnier de [Yablonovitch, 1987] qui donna naissance à l'idée des cristaux photoniques.

- iii. Le dernier point concerne la collection de cette émission : notre molécule peut bien émettre de nombreux photons de fluorescence, encore faut-il les collecter. Si notre nano-objet redirige les photons émis en direction de l'optique de collection, alors le signal de fluorescence sera exalté (quand bien même le taux d'émission de l'émetteur serait inchangé). Cet effet est souvent appelé *effet d'antenne* et est associé à une modification du diagramme de rayonnement de l'émetteur. Il est important de noter que si le changement de diagramme de rayonnement est un effet physique lié au couplage entre l'émetteur et le nano-objet, l'éventuelle augmentation du signal de fluorescence associée dépend entièrement de la nature de l'optique de collection et donc du montage expérimental considéré.

Ces trois effets coexistent et, à faible puissance d'excitation, l'augmentation du signal de fluorescence correspond au produit de ces trois effets. Tous trois dépendent d'une part des propriétés intrinsèques de la nanoantenne et de l'émetteur, mais également de la distance entre eux et de leur orientation respective. Pour caractériser l'exaltation, j'utiliserai le plus souvent le **facteur d'exaltation** de fluorescence η_F . Ce facteur est défini comme le signal de fluorescence mesuré pour l'émetteur couplé au nano-objet, divisé par le signal de fluorescence mesuré dans les mêmes conditions pour l'émetteur seul. Définir correctement ce facteur nécessite une procédure expérimentale adaptée afin de s'assurer que le nombre d'émetteurs donnant naissance au signal de fluorescence est bien le même dans les deux cas.

Un point essentiel est que le facteur d'exaltation n'est pas une caractéristique intrinsèque du nano-objet produisant l'exaltation : deux émetteurs différents placés à proximité d'une même nanostructure métallique présenteront des facteurs d'exaltation différents. En effet, si un émetteur présente déjà un rendement quantique proche de 1, il n'y a pas grand chose à gagner à essayer d'améliorer son émission. Comme souligné par [Wenger, 2012], pour obtenir un facteur d'exaltation important, il est préférable de partir d'un très mauvais émetteur, les résultats n'en seront que plus spectaculaires.

2.1.4 De l'exaltation à l'inhibition de fluorescence

Pour mieux comprendre ces phénomènes, et en particulier le poids relatif des canaux de désexcitation radiatif et non-radiatif de la molécule, il est utile de se placer dans un cas simple. Ce cas d'école est celui d'un émetteur unique, modélisable par un dipôle électrique, situé au voisinage d'une nanoparticule métallique. Cette configuration a été explorée par trois articles importants tous publiés en 2006, une étude théorique de [Carminati *et al.*, 2006] et deux études expérimentales issues des groupes de Lukas Novotny ([Anger *et al.*, 2006]) et Vahid Sandoghdar ([Kühn *et al.*, 2006]). Ce que montrent ces articles, c'est qu'on peut distinguer trois grands régimes de fonctionnement entre fonction de la distance entre la nanoparticule métallique et l'émetteur. À grande distance, il n'y a pas d'interaction et la molécule n'est pas affectée. Lorsqu'on rapproche la molécule, le signal de fluorescence commence à augmenter (régime d'exaltation) jusqu'à une distance optimale, en-deçà de laquelle la fluorescence détectée commence à diminuer. Cette décroissance est rapide on finit atteindre un régime d'inhibition, où la fluorescence émise par l'émetteur couplé à la nanoparticule est plus faible que celui de l'émetteur seul : le métal "éteint" la fluorescence (*quenching*).

Ce comportement est bien illustré par l'expérience réalisée par Novotny. Dans celle-ci, une nanoparticule d'or de diamètre 80 nm est disposée à l'extrémité d'une fibre optique (Fig. 2.3a, insert). La distance entre celle-ci et une surface contenant des molécules fluorescentes est contrôlée précisément à l'aide d'une cale piézoélectrique et d'une boucle de rétroaction. Sur la surface, des molécules fluorescentes ont été dispersées dans du PMMA de façon à être suffisamment isolées les unes des autres (Fig. 2.3a). L'expérience consistait à positionner la nanoparticule au-dessus

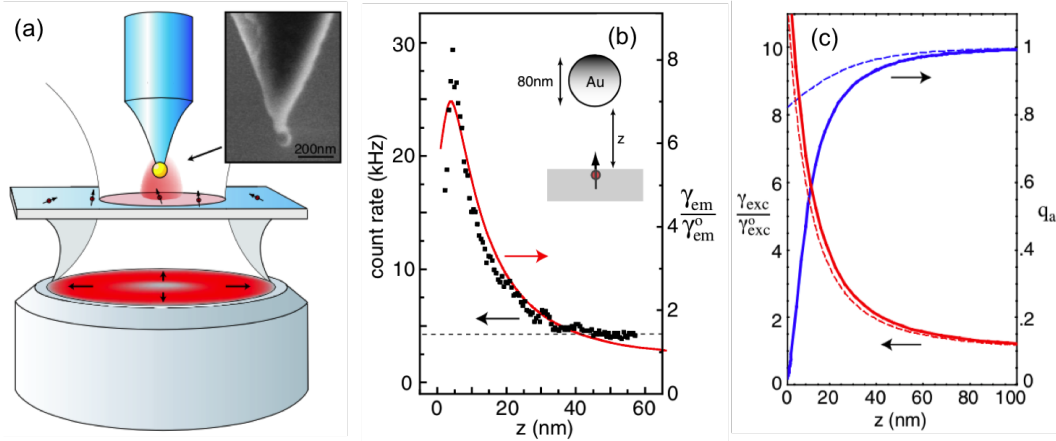


FIGURE 2.3 – Exaltation et inhibition de fluorescence. (a) Principe de l'expérience : une nanoparticule d'or de diamètre 80 nm est approchée d'une surface contenant des émetteurs isolés (molécules de Nile Blue dispersées dans du PMMA). Insert : image MEB d'une nanoparticule en bout de fibre. (b) Résultats expérimentaux : signal de fluorescence en fonction de la distance z entre la nanoparticule et la surface (points). La courbe en rouge est un calcul théorique. La ligne horizontale indique le niveau de bruit de fond. (c) Calcul théorique du rendement quantique apparent q_a (en bleu) et de l'exaltation du taux d'excitation $\gamma_{exc}/\gamma_{exc}^0$ (en rouge) en fonction de z . Les courbes en traits pleins sont des simulations numériques, les courbes en pointillés sont un calcul utilisant une approximation dipolaire. Le calcul est effectué pour une nanoparticule en or à $\lambda = 650$ nm. Adapté de [Anger et al., 2006].

d'une molécule isolée et à enregistrer le signal de fluorescence émise en fonction de la distance entre la nanoparticule et la surface. L'orientation de la molécule (c'est-à-dire l'orientation du dipôle) a pu être déterminée grâce à l'analyse de la forme des spots de fluorescence. Les résultats sont présentés en Fig. 2.3b (points noirs) pour un émetteur orienté perpendiculairement à la surface. On observe un optimum d'exaltation de fluorescence pour une distance $z \simeq 5$ nm. Pour des distances inférieures le signal commence à diminuer, même si on atteint jamais un véritable régime d'inhibition – ce qui peut être tout simplement lié au fait que le molécule se trouve dans un film de 2 nm de PMMA.

Pour comprendre l'origine de ces régimes d'inhibition et d'exaltation, il faut considérer les différents processus d'exaltation évoqués dans la section précédente. Lorsqu'on approche la nanoparticule de la molécule, on renforce le champ local d'excitation, ce qui augmente l'émission de fluorescence. L'exaltation du taux d'excitation a été calculée numériquement par [Anger et al., 2006] : il s'agit de la courbe rouge en trait plein sur la Fig. 2.3c. Ce taux d'excitation ne fait qu'augmenter quand z décroît. Le cas du taux d'émission, représenté par le rendement quantique effectif de l'émetteur au voisinage de la nanostructure et noté q_a par Novotny, est complètement différent. Partant d'un rendement quantique intrinsèque (donc pour $z \rightarrow \infty$) de 1, le calcul montre un effondrement du rendement quantique apparent pour $z < 20$ nm (courbe bleue en trait plein). C'est le produit de ces deux effets qui conduit à l'apparition de l'optimum d'exaltation : il faut être suffisamment près de la surface du métal pour bénéficier de l'exaltation local du champ, mais suffisamment loin pour ne pas être inhibé par l'apparition de canaux de désexcitation non-radiatifs. D'où proviennent donc ces voies de désexcitation non-radiatives de la molécule, qui ne semble être présentes à courte distance du métal ? Un premier élément de réponse est donné par les courbes en pointillé sur la Fig. 2.3c. Ces courbes correspondent à un calcul dans l'approximation où la particule métallique est traitée comme un simple dipôle polarisable. Si cette approximation dipolaire modélise relativement bien le taux d'excitation, elle sous-estime fortement le *quenching* à courte distance. Cela indique que les voies non-radiatives sont associées à des modes multipolaires de la particule (voir aussi les calculs de [Mertens et al., 2007], qui arrivent à des conclusions similaires). Comment comprendre ce phénomène ? À "longue" dis-

tance, l'émetteur excité se couple au mode plasmon dipolaire de la nanoparticule, qui est celui qui présente la plus grande extension spatiale. L'excitation de l'émetteur se transmet donc au plasmon dipolaire, qui est un mode radiatif (brillant) et qui va se désexciter en émettant un photon. Lorsque la distance émetteur-nanoparticule diminue, l'émetteur peut se coupler à des modes plasmoniques d'ordre plus élevé (et donc plus confinés autour de la nanoparticule), qui sont des modes dits *sombres*. Les modes sombres sont faiblement couplés aux modes propagatifs, et lorsqu'ils sont excités par l'émetteur ils se désexcitent principalement via des pertes par effet Joule dans le métal – d'où l'augmentation du taux de désexcitation non-radiative. On peut donc faire un lien entre le phénomène d'inhibition de fluorescence et l'excitation par l'émetteur de modes sombres de la nanoparticule⁴.

Nous venons de voir le rôle critique joué par la distance émetteur-nanoparticule dans les phénomènes d'altération de fluorescence. Ce n'est toutefois pas le seul paramètre en jeu. Ainsi, l'altération de l'émission dépend également de l'orientation de l'émetteur par rapport à la surface du métal. Les effets d'exaltation sont plus forts pour un émetteur orienté perpendiculairement à la surface du métal ([Mertens *et al.*, 2007]). Lorsque l'orientation de l'émetteur n'est pas connue, il convient dans les calculs d'utiliser une "orientation moyenne", ce qui revient à faire les calculs pour les trois directions de l'espace et à les moyenner. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission, et la présence ou non d'une résonance de la nanostructure à l'une ou l'autre de ces longueurs d'onde, sont également importantes – les effets d'exaltation devenant significatifs à résonance.

2.1.5 Couplage faible, couplage fort

Un dernier point qu'il est indispensable d'évoquer est le fait que tout ce qui a été décrit précédemment n'est valable que dans le cas d'un **couplage faible** entre l'émetteur et la nanoparticule. Ce terme signifie que bien que la nanoparticule influe le taux d'émission de l'émetteur, les deux objets restent suffisamment "indépendants" pour que leurs niveaux d'énergie respectifs ne soient pas affectés. Lorsque le couplage entre les deux objets augmente, on peut arriver dans un régime dit de couplage fort, où chacun des deux objets ne peut plus être considéré indépendamment de l'autre. Cela se traduit notamment par le fait que les niveaux d'énergie du système couplé sont différents des niveaux d'énergie des deux nano-objets initiaux (hybridation des niveaux d'énergie). Des effets de couplage fort peuvent être observés entre un système plasmonique et un émetteur (voir par l'exemple l'article de revue de [Törmä et Barnes, 2014]) toutefois cela nécessite certaines conditions – notamment une force d'oscillateur élevée de l'émetteur. Dans les travaux présentés dans la suite, nous serons toujours en régime de couplage faible.

2.2 Le nanotrou : une nanostructure canonique en plasmonique

Dans cette section, je vais présenter les résultats que j'ai obtenus lors du séjour postdoctoral que j'ai effectué au sein de l'équipe MOSAIC de l'Institut Fresnel, de 2006 à 2008 et où j'ai travaillé principalement avec Jérôme Wenger. C'est ce séjour qui a initié mon intérêt actuel pour la fluorescence exaltée et bien des idées que je continue à développer aujourd'hui ont pris naissance à cette époque.

Par "nanotrou", j'entends une ouverture de taille nanométrique (autour de 100 nm) percée dans un film métallique suffisamment épais pour être opaque. Il s'agit d'un objet qui a un statut un peu particulier, dans le sens où c'est l'article fameux de [Ebbesen *et al.*, 1998] sur les propriétés

4. Il s'en suit que si la nanostructure plasmonique ne présente pas de modes sombres, le phénomène d'inhibition de fluorescence ne devrait pas apparaître. Cela a été récemment démontré par [Kongsuwan *et al.*, 2017] dans des systèmes plasmoniques formés d'une nanoparticule métallique couplée à un film métallique, aussi appelés nanocavités plasmoniques. Ces systèmes supportent des modes hybrides confinés dans l'espace situé entre la nanoparticule et le film et qui sont tous radiatifs. Un émetteur situé dans la nanocavité peut alors être très proche du métal et toujours voir son émission exaltée.

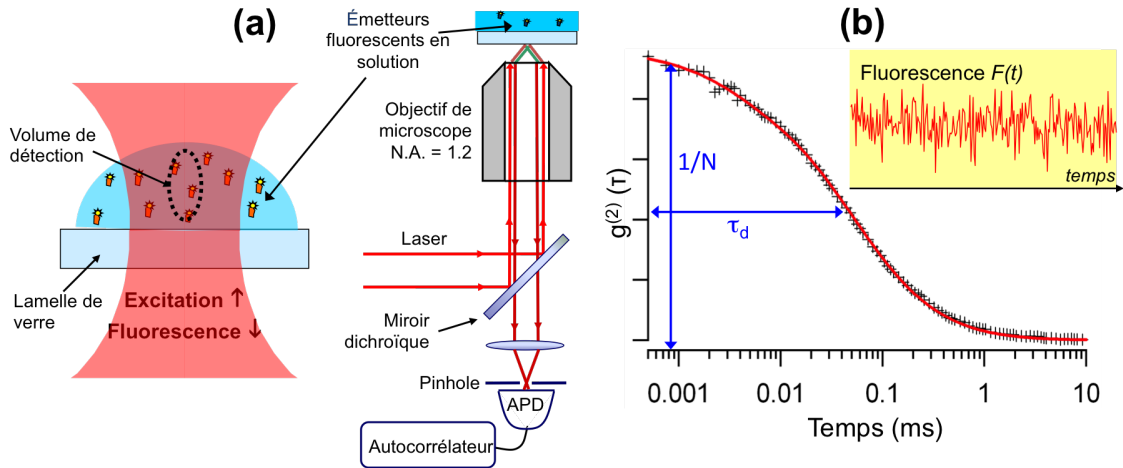


FIGURE 2.4 – Principe de la spectroscopie de corrélation de fluorescence. (a) Schéma d'un montage standard de FCS : un faisceau laser collimaté est focalisé dans une solution contenant des molécules fluorescentes par un objectif de microscope à grande ouverture numérique. L'émission de fluorescence est collectée par le même objectif et filtrée par un miroir dichroïque. Un pinhole (de diamètre typique $50\ \mu\text{m}$) effectue un filtrage spatial, ce qui permet de définir un volume de collection réduit au niveau de l'échantillon. Le signal est ensuite focalisé sur une photodiode à avalanche (APD) en mode comptage de photons. Un autocorrélateur permet de calculer en direct la fonction d'auto-corrélation du signal détecté. (b) Exemple de corrélogramme. Croix noires : points expérimentaux. Courbe rouge : ajustement numérique. Insert : représentation d'une trace temporelle de fluorescence.

optiques de réseaux périodiques de nanotrous à section circulaire qui a fini par donner naissance au champ de recherche que l'on désigne désormais sous le nom de plasmonique.⁵ Même si dans son étude pionnière, Ebbesen s'intéressait à des réseaux périodiques de nano-ouvertures, un nanotrou individuel est en lui-même un objet intéressant pour la plasmonique, notamment parce qu'il permet de confiner la lumière dans un petit volume et que ses propriétés sont facilement contrôlables en changeant sa taille (voir [Genet et Ebbesen, 2007]). C'est donc ce nano-objet que nous allons utiliser comme une nanoantenne pour exalter l'émission de molécules fluorescentes en solution.

2.2.1 La spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS)

Afin de bien comprendre le contexte dans lequel s'est déroulée cette étude, il est nécessaire de présenter la technique expérimentale qui en a été le cœur : la spectroscopie de corrélation de fluorescence, ou FCS selon son sigle anglais. La FCS est une technique de spectroscopie optique en solution, qui permet d'obtenir des informations sur le taux d'émission de fluorescence ainsi que sur la dynamique des émetteurs – et ce à l'échelle de la molécule individuelle. Cela fait de la FCS une technique de spectroscopie de molécule unique, même si elle ne permet d'accéder qu'à des informations moyennes.

Le principe de fonctionnement de la spectroscopie de corrélation de fluorescence est présenté sur la Fig. 2.4. Il repose en général sur un montage de microscopie confocale, où un objectif de microscope à grande ouverture numérique (le plus souvent un objectif à immersion) couplé à un trou confocal (*pinhole*) permet de définir, côté échantillon, un volume de détection confocal. Ce volume a grossièrement la forme d'un cigare (zone dessinée en pointillés sur la Fig. 2.4a) et sa taille dépend du diamètre du pinhole utilisé en détection. Pour un montage FCS typique, tel que

5. Il serait sans doute plus correct de parler de "seconde vague de la plasmonique". En effet, même si le mot n'existait pas encore à l'époque, il y a eu dans les années 1970 et 1980 toute une communauté mobilisée autour des propriétés optiques de surfaces métalliques nanostructurées pour des applications en spectroscopie Raman exaltée. Il me semble qu'on peut considérer cette communauté de pionniers comme la première vague de la plasmonique.

celui que j'ai utilisé, le volume de détection présente un rayon au waist de l'ordre de la limite de diffraction ($\lambda/2NA$, avec NA l'ouverture numérique) pour une longueur de 2 micromètres environ. Pour faire une mesure de FCS, une solution contenant une faible concentration d'objets fluorescents (molécules, protéines fluorescentes, boîtes quantiques, billes fluorescentes...) est placée dans ce volume de détection et le signal de fluorescence est mesuré à l'aide d'un détecteur sensible (de type photodiode à avalanche). On obtient une trace temporelle de fluorescence ressemblant à celle présentée en insert de la Fig. 2.4b. Les fluctuations observées dans l'intensité de fluorescence sont reliées à l'entrée et à la sortie des molécules dans le volume de détection : lorsqu'une molécule entre dans la zone de collection, le signal augmente brutalement, et il chute brutalement lorsqu'elle en sort. Ces fluctuations sont, en intensité relative, d'autant plus importantes que le nombre de molécules situées à un instant donné dans le volume de détection sera faible. C'est pourquoi la FCS ne fonctionne qu'à faible concentration d'émetteurs : si la concentration est trop élevée, les fluctuations provoquées par l'entrée ou la sortie d'une molécule ne seront plus significatives par rapport au niveau du signal moyen. Pour quantifier ces fluctuations temporelles du signal de fluorescence, on utilise la fonction d'auto-corrélation $g^{(2)}(\tau)$, qui permet d'estimer la "ressemblance" du signal avec lui-même décalé dans le temps d'un délai τ :

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle F(t) \cdot F(t + \tau) \rangle}{\langle F(t) \rangle^2} \quad (2.8)$$

où $F(t)$ désigne l'intensité du signal de fluorescence détecté et $\langle \rangle$ est la moyenne temporelle. Si l'on représente la valeur de $g^{(2)}(\tau)$ en fonction du temps, on obtient un *corrélogramme* dont un exemple représentatif est montré en Fig. 2.4b. La largeur à mi-hauteur de ce corrélogramme donne le temps moyen passé par un émetteur au sein de volume de détection (le temps de diffusion τ_d) tandis que la hauteur du corrélogramme est inversement proportionnelle au nombre moyen d'émetteurs dans le volume N . Pour mesurer ces quantités de façon précise, il est nécessaire de passer par des modèles de la fonction d'auto-corrélation. Ces modèles supposent en général un mouvement brownien tri-dimensionnel des émetteurs dans la solution et peuvent intégrer différents degrés de raffinement, comme par exemple la prise en compte de molécules pouvant se trouver au sein du volume de détection dans un état sombre. Un modèle robuste pour le type d'émetteurs et de structures que nous avons étudiés est le suivant :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \frac{1}{N} \left(1 - \frac{\langle B \rangle}{\langle F \rangle} \right)^2 \left[1 + n_T \exp \left(-\frac{\tau}{\tau_{b_T}} \right) \right] \times \frac{1}{(1 + \tau/\tau_d) \sqrt{1 + s^2 \tau/\tau_d}} \quad (2.9)$$

Dans cette équation, N est le nombre total de molécules, $\langle F \rangle$ le signal de fluorescence total, $\langle B \rangle$ le bruit de fond, n_T la population de molécules se trouvant dans un état sombre, τ_{b_T} la durée de vie de l'état sombre, τ_d le temps de diffusion moyen et s un facteur de forme exprimant le rapport entre les tailles transverses et axiales du volume d'analyse. On voit que beaucoup d'informations peuvent être obtenues à partir d'un corrélogramme. La plus importante pour nous est le nombre de molécules N , qui nous permet de calculer une quantité clé dans le contexte de l'exaltation de fluorescence, le taux de comptage par molécule (*count rate per molecule, CRM*) :

$$CRM = \frac{\langle F \rangle - \langle B \rangle}{N} \quad (2.10)$$

Ce taux de comptage s'exprime en coups par seconde et par molécule (ou kHz/molécule). Étant une quantité normalisée par molécule, il nous permet de répondre à une problématique essentielle lorsqu'il s'agit de mesurer des facteurs d'exaltation : il suffira de comparer les taux de comptage par molécule en présence et en l'absence d'une nanoantenne pour obtenir une valeur fiable du facteur d'exaltation apporté par cette nanoantenne. En cela, la FCS est une technique expérimentale particulièrement adaptée pour la caractérisation des effets de fluorescence exaltée.

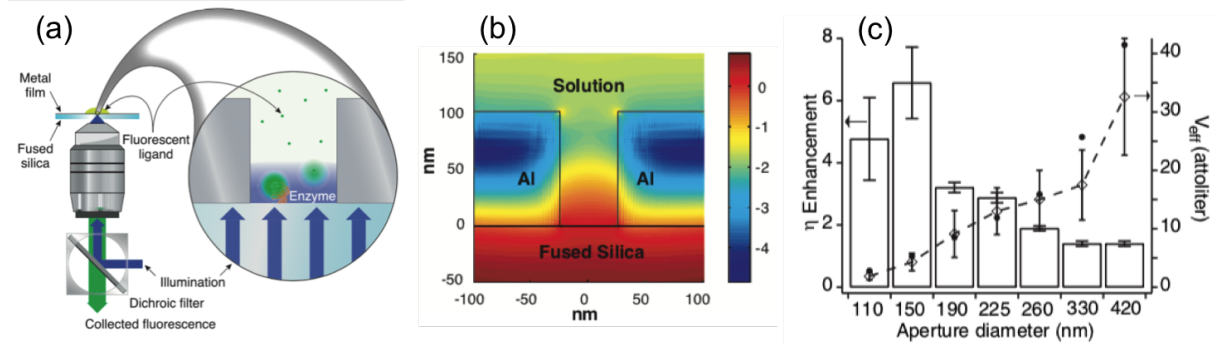


FIGURE 2.5 – (a) Principe de la détection de fluorescence pour l’enzymologie, tel que proposé par Levene et ses collaborateurs. La nano-ouverture est illuminée côté substrat, et l’émission de fluorescence détectée en épi-fluorescence. (b) Calcul par FDTD de l’intensité du champ électrique dans un nanotrou de 50 nm de diamètre percé dans un film d’aluminium. Echelle logarithmique. Extrait de [Levene et al., 2003]. (c) Évolution du facteur d’exaltation de fluorescence η et du volume effectif mesuré expérimentalement par FCS pour des nanotrous de différents diamètres percés dans un film d’aluminium épais de 150 nm. Extrait de [Rigneault et al., 2005].

2.2.2 Contexte de l’étude

Mon postdoc à l’Institut Fresnel s’est déroulé dans le contexte d’un projet financé par l’ANR, le projet COEXUS, qui associait à l’Institut Fresnel l’équipe de Thomas Ebbesen au laboratoire ISIS de l’université de Strasbourg et une start-up parisienne produisant des biopuces à ADN, Genewave. L’idée était d’utiliser des nano-ouvertures métalliques pour augmenter le signal sur les biopuces produites par Genewave. Le projet s’appuyait sur deux résultats majeurs. Tout d’abord, en 2003 le groupe de Watt Webb à l’université Cornell ([Levene et al., 2003]) démontrait que des nanotrous circulaires d’un diamètre compris entre 30 et 80 nm et percés dans un film opaque d’aluminium permettaient de réduire la taille du volume d’analyse dans des expériences de FCS en solution. Le film opaque agissait en quelque sorte comme un masque, tandis que les nanotrous agissaient comme de petites chambres d’analyse où se faisait la détection, comme on peut le voir sur la Fig. 2.5a. D’une certaine façon, la nano-ouverture agissait un peu comme un trou confocal directement placé au niveau de l’échantillon. L’article démontrait ainsi la possibilité de faire de la FCS à des concentrations bien plus élevées qu’en solution libre (jusqu’à trois ordres de grandeur). Toutefois, l’article ne montrait pas d’exaltation du signal de fluorescence détecté, là où l’on aurait pu attendre un effet plasmonique associé au champ électromagnétique renforcé dans le nanotrou (voir les calculs présentés en Fig. 2.5b). L’existence de cette exaltation plasmonique fut montrée en 2005 par le groupe de l’Institut Fresnel en collaboration avec Thomas Ebbesen ([Rigneault et al., 2005]) : en augmentant le diamètre des nanotrous, un facteur d’exaltation de 6 a été mesuré pour des nanotrous de 150 nm de diamètre percés dans un film d’aluminium épais de 150 nm (voir Fig. 2.5c). Ce sont ces résultats qui ont motivé le projet COEXUS. Dans la suite, je vais présenter les principaux résultats que j’ai pu obtenir sur ces nanostructures simples.

2.2.3 Nano-optique du trou

Effet du métal

Une des premières questions qui s’est posée était celle de l’effet de la nature du métal sur l’exaltation plasmonique. L’exaltation avait été démontrée sur des nano-ouvertures percées dans des films d’aluminium par [Rigneault et al., 2005]. Or, dans le spectre visible, l’or est généralement considéré comme un meilleur matériau pour la plasmonique. Des nanotrous circulaires dans des films d’or et d’aluminium ont été réalisés par FIB (*Focused Ion Beam*) au laboratoire ISIS, que j’ai ensuite analysés par FCS. Un cliché en microscopie électronique est présenté en insert de

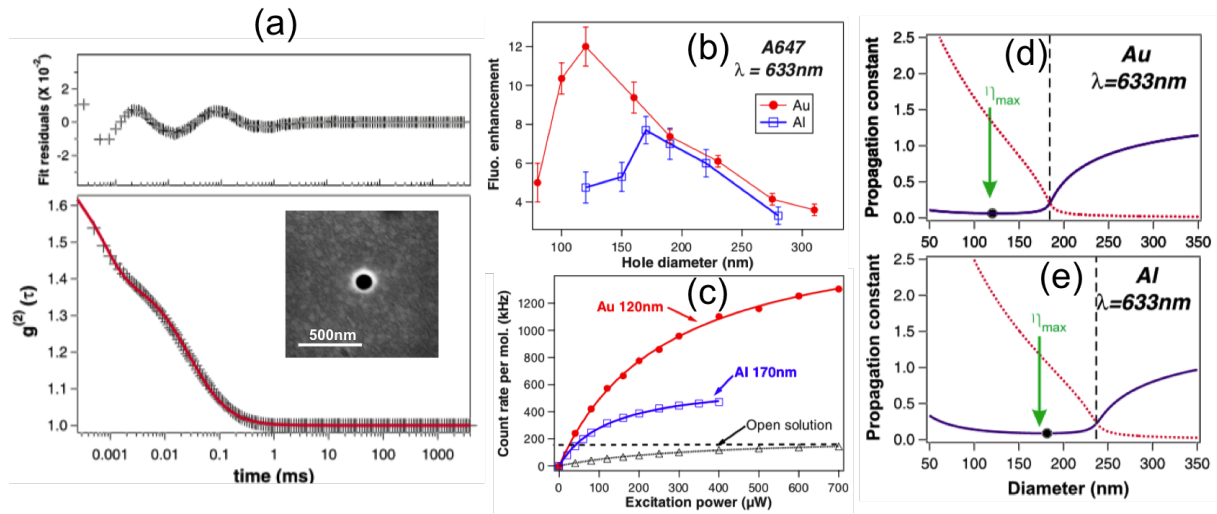


FIGURE 2.6 – Comparaison des exaltations de fluorescence obtenues avec des nano-ouvertures percées dans des films d’or ou d’aluminium (a) Exemple de corrélogramme obtenu sur un nanotrou circulaire de 120 nm de diamètre, percé dans un film d’or épais de 150 nm. Les points expérimentaux sont les croix noires, la courbe rouge est un ajustement numérique utilisant l’Eq. 2.9. La courbe en haut montre l’écart entre cet ajustement et les points expérimentaux Insert : cliché MEB du nanotrou. (b) Valeurs expérimentales du facteur d’exaltation pour l’or et l’aluminium, pour la molécule Alexa-647 excitée à 633 nm. (c) Valeurs expérimentales du signal de fluorescence mesuré en fonction de la puissance incidente (points) et ajustements numériques par l’Eq. 2.6 (traits pleins) pour des nanotrous en or, en aluminium et pour une solution libre. (d) Calcul de la constante de propagation (traits pleins : partie réelle; pointillés : partie imaginaire) dans un nanotrou dans un film d’or. Le ligne verticale indique la fréquence de coupure du nanoguide d’onde, le point noir la position du minimum de la vitesse de groupe et la flèche la position du maximum d’exaltation de fluorescence mesuré en FCS. (e) Idem pour des nanotrous dans un film d’aluminium. Adapté de [Gérard et al., 2008b].

la Fig. 2.6a, ce qui permet de voir la bonne qualité des nanostructures réalisées à l'ISIS. La Fig. 2.6a montre un exemple de corrélogramme obtenu sur un nanotrou en or de 120 nm de diamètre. On peut voir que la forme du corrélogramme présente deux épaulements, correspondant à deux temps différents : le temps le plus long est le temps de diffusion et le plus court le temps où la molécule est dans l'état sombre⁶. Ce corrélogramme peut être modélisé en utilisant l'Eq. 2.9, on obtient alors la courbe en trait plein rouge sur la Fig. 2.6a. Le bon ajustement peut être constaté en considérant les résidus de l'ajustement (partie haute de la Fig. 2.6a). C'est en soit un résultat intéressant, car le modèle d'ajustement numérique suppose des molécules se déplaçant de façon libre en trois dimensions, alors qu'on pourrait imaginer que le nanotrou modifie profondément la nature de la diffusion. Tous nos tests empiriques ont montré la robustesse de ce modèle, c'est donc celui que nous avons systématiquement utilisé.

Pour comparer nos deux matériaux, nous avons utilisé comme fluorophore la molécule d'Alexa-647 (A647). L'excitation était faite au moyen d'un laser He-Ne (longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 633$ nm) et l'émission de l'A647 est centrée à $\lambda_{em} = 647$ nm. Nous avons mesuré les facteurs d'exaltation, obtenus en faisant deux mesures du taux de comptage par molécule CRM, l'un pour une solution libre, l'autre pour une solution déposée sur le nanotrou :

$$\eta_F = \frac{CRM_{\text{trou}}}{CRM_{\text{sol}}} \quad (2.11)$$

Les mesures ont été effectuées sur des nanotrous de diamètres compris entre 80 et 320 nm. Les résultats sont présentés sur la Fig. 2.6b. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type sur des mesures réalisées sur différents nanotrous de même diamètre nominal, prenant ainsi en compte les écarts de fabrication et de mesure. On peut voir que pour les deux métaux, il existe un diamètre optimal maximisant le facteur d'exaltation de fluorescence et que ce diamètre est plus faible pour l'or (120 nm) que pour l'aluminium (170 nm). De plus, globalement le facteur d'exaltation est significativement plus élevé pour les nanotrous percés dans un film d'or. Comment interpréter ces résultats ? Intuitivement, on devine que l'or ayant moins de pertes que l'aluminium dans la zone spectrale où se produisent l'excitation et l'émission de fluorescence, l'exaltation devrait être plus forte. Toutefois, comme nous l'avons souligné plus haut, cette exaltation peut provenir soit d'un renforcement de l'excitation, d'une augmentation de l'émission ou d'une redirection de lumière en direction de l'objectif de collection. Pour tester ce dernier effet, nous avons réalisé une image de la pupille arrière de l'objectif sur une caméra CCD. Cette image correspond à une image du plan de Fourier et permet donc de voir s'il y a des directions angulaires privilégiées. Nos mesures n'ont pas montré de différence significative entre les deux types de nanotrous (voir [Gérard *et al.*, 2008b] pour plus de détails). Pour essayer de discriminer entre les effets liés à l'excitation et à l'émission, nous avons effectué des mesures de l'intensité de fluorescence détectée en fonction de la puissance d'excitation (spectroscopie de saturation). La Fig. 2.6c met en évidence un comportement différent pour l'or et pour l'aluminium. Les courbes en traits pleins correspondent à un ajustement numérique utilisant le modèle à deux niveaux de l'Eq. 2.6. Un bon accord est observé dans la zone de puissance explorée.⁷ Comme expliqué au paragraphe 2.1.2 la spectroscopie de saturation permet de remonter à certaines informations sur la photo-physique du système considéré. En particulier, à saturation et à nombre d'émetteurs constant, la valeur du signal de fluorescence est directement proportionnelle au taux d'émission radiatif. Le fait que la valeur de saturation soit bien plus élevée pour l'or que pour l'aluminium montre

6. La molécule A647 appartient à la famille des Cyanines, qui sont connues pour présenter une transition entre deux formes isomériques *cis* et *trans* à des temps de l'ordre de la microseconde conduisant à un clignotement apparent ([Widengren et Schwille, 2000]).

7. Pour des puissances incidentes plus importantes, on observe une baisse de la fluorescence émise. Cet effet est lié au fait que le modèle à deux ou trois niveaux n'est plus suffisant. Il faut en effet prendre en compte l'existence de niveaux d'énergie plus élevés dans la molécule qui peuvent être atteints par absorption multiphotonique. [Winckler et Jaffiol, 2013] ont montré que cela conduisait à une déplétion de la population de molécules excitées au centre du volume de collection et donc à une baisse du signal de fluorescence.

que l'exaltation plasmonique de l'émission est bien plus importante : on trouve une exaltation à saturation de 7.8 pour l'or et de 2.8 pour l'aluminium ([Gérard *et al.*, 2008b]). C'est la signature d'une augmentation plus forte de la LDOS dans l'ouverture pour l'or que pour l'aluminium. Pour des puissances d'excitation plus faibles, il est difficile de séparer l'excitation de l'émission : nous développerons dans la suite une procédure expérimentale permettant de discriminer entre tous ces effets.

Pour comprendre pourquoi les diamètres optimums associés aux deux métaux sont différents, nous avons eu recours à des simulations numériques. Ces simulations ont été réalisées à l'Institut Fresnel par nos collègues théoriciens Nicolas Bonod et Evgeni Popov. En utilisant la méthode différentielle, ils ont calculé la valeur de la constante de propagation du mode guidé dans la nano-ouverture métallique à la longueur d'onde d'excitation ($\lambda = 633$ nm). Les résultats sont présentés sur les Fig. 2.6d (pour l'or) et 2.6e (pour l'aluminium). La constante de propagation est un nombre complexe. Lorsqu'on réduit le diamètre de l'ouverture, on atteint un point où la partie imaginaire finit par devenir plus grande que la partie réelle (ligne pointillée verticale sur les Fig. 2.6d-e). Selon [Baida *et al.*, 2006], on peut définir ce point comme le diamètre de coupure du guide, où le mode dans l'ouverture devient évanescent. Pour une ouverture percée dans un métal parfaitement conducteur, cette coupure correspond également au point où la vitesse de groupe du mode guidé dans l'ouverture s'annule. Pour un métal réel, la vitesse de groupe ne s'annule jamais mais passe par un minimum, dont la position est indiquée par le cercle noir sur les Fig. 2.6d-e. On peut voir que la position de ce point est très proche du maximum d'exaltation : le diamètre de nanotrou offrant la meilleure exaltation correspond à un nanoguide où la vitesse de groupe est minimale. Ce résultat peut s'interpréter en considérant que lorsque la vitesse de groupe est minimale, la densité de modes photonique est la plus élevée, favorisant l'effet Purcell et l'exaltation plasmonique de l'émission.

En résumé, ces résultats montrent que le facteur d'exaltation mesuré pour un nanotrou dépend à la fois des propriétés plasmoniques (via la nature du métal) et de la géométrie de l'ouverture (via la fréquence de coupure du guide d'onde formé par le nanotrou). Pour une même longueur d'onde d'excitation, l'or montre des facteurs d'exaltation de fluorescence 50% plus élevés que l'aluminium – et nous avons doublé ce même facteur par rapport aux résultats de [Rigneault *et al.*, 2005]. C'est ce qui nous a motivé à insister dans [Gérard *et al.*, 2008b] sur la nécessité d'utiliser des métaux *plasmoniques* pour ces nano-ouvertures. Évidemment, l'aluminium est aussi un métal présentant de bonnes propriétés plasmoniques – nous les explorerons en détail dans le chapitre suivant. Toutefois, dans la partie rouge du spectre visible l'or présente des pertes bien plus faibles, ce qui est critique pour la création d'un champ important dans l'ouverture.

Séparation des différentes contributions à l'exaltation de fluorescence

Une des principales limites de l'étude précédente était notre incapacité à séparer les effets liés aux différentes contributions au facteur d'exaltation. C'est pourquoi nous avons mis au point une méthode expérimentale permettant de séparer, au sein du facteur d'exaltation, les contributions liées à l'exaltation de l'émission et de l'excitation. L'idée de base est de coupler aux mesures de FCS et de saturation des mesures du temps de déclin de fluorescence. Expérimentalement, cela impliquait de coupler à notre montage expérimental un système de spectroscopie de fluorescence résolu en temps. Ce montage est présenté sur le panneau de gauche de la Fig. 2.7. Un premier miroir pivotant permet d'avoir à l'excitation soit un laser He-Ne continu, soit une diode laser pulsée picoseconde, tandis qu'un second miroir pivotant définit deux voies de détection : celle utilisée pour la FCS et celle pour la mesure du temps de déclin de fluorescence. Cette dernière couple une APD rapide à une carte d'acquisition TCSPC (*Time Correlated Single Photon Counting*) qui permet d'obtenir l'histogramme des temps d'arrivée des photons et d'en déduire le temps de vie de l'état excité.

La procédure est basée sur la description de la fluorescence présentée dans la section 2.1.2.

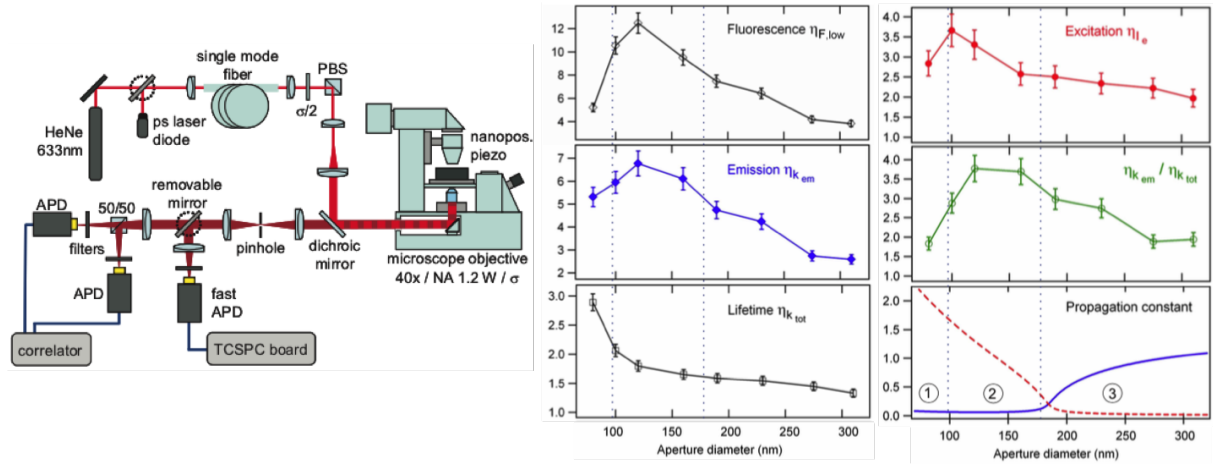


FIGURE 2.7 – Méthode expérimentale pour séparer les contributions liées à l'excitation et à l'émission dans l'exaltation de fluorescence. Panneau de gauche : schéma du montage expérimental. Panneau de droite : résultats expérimentaux pour des nanotrous percés dans un film d'or. Un calcul de la constante de propagation du mode guidé dans l'ouverture est également présenté. Les lignes en pointillés délimitent les trois régimes d'émission. Adapté de [Wenger et al., 2008b](#).

À partir de l'Eq. [2.6](#), on peut directement exprimer le taux de comptage par molécule :

$$CRM = \kappa \Phi \frac{\sigma_{abs} I_e}{1 + I_e / I_s} \quad (2.12)$$

où l'on a introduit κ qui représente l'efficacité de la collection de lumière – autrement dit, la fraction de l'émission de fluorescence qui est effectivement collectée par l'objectif. Pour rappel, $\Phi = k_r / k_{tot}$ est le rendement quantique, σ_{abs} la section efficace d'absorption et I_s l'intensité de saturation. Pour simplifier les notations, on introduit le taux d'émission effectif $k_{em} = \kappa k_r$, qui représente le taux d'émission effectivement détecté par le dispositif expérimental. Pour de faibles puissances d'excitation ($I_e \ll I_s$), l'Eq. [2.12](#) devient :

$$CRM_{low} = \kappa \Phi \sigma_{abs} I_e \quad (2.13)$$

ce qui peut être réécrit en termes de facteurs d'exaltation :

$$\eta_{F,low} = \eta_{\kappa} \cdot \eta_{\Phi} \cdot \eta_{I_e} = \frac{\eta_{k_{em}}}{\eta_{k_{tot}}} \cdot \eta_{I_e} \quad (2.14)$$

Les mêmes notations peuvent être utilisées dans le régime de saturation ($I_e \gg I_s$), ce qui donne :

$$\eta_{F,high} = \eta_{\kappa} \cdot \eta_{k_r} = \eta_{k_{em}} \quad (2.15)$$

La procédure expérimentale est la suivante.

- i. On commence par effectuer des mesures de saturation de fluorescence en FCS, en mesurant le taux de comptage (CRM) en fonction de la puissance d'excitation, dans le cas d'une solution libre et dans le cas de la nanostructure. Le ratio entre les deux donne l'exaltation de fluorescence η_F en fonction de I_e .
- ii. Les données expérimentales sont ajustées à l'aide de l'Eq. [2.6](#), ce qui donne les valeurs expérimentales de $\eta_{F,low}$ et $\eta_{F,high}$.
- iii. $\eta_{F,high}$ donne directement l'exaltation de l'émission (cf. Eq. [2.15](#)).
- iv. On effectue ensuite des mesures de temps de vie, afin d'obtenir le temps de déclin de fluorescence sur une ouverture et en solution libre. Le ratio entre les deux donne l'exaltation du taux de relaxation total $\eta_{k_{tot}}$.

v. On peut alors déduire le facteur d'exaltation de l'excitation η_{I_e} à partir de l'Eq. 2.14.

Cette procédure permet ainsi de séparer les effets liés à l'excitation et ceux liés à l'émission – même si au sein de ces derniers on ne peut séparer ce qui provient de l'augmentation du rendement quantique des effets de redirection. On peut estimer l'augmentation du rendement quantique des émetteurs en calculant le ratio entre les facteurs d'exaltation de l'émission et le taux de désexcitation total. En effet, $k_{em}/k_{tot} = \kappa \cdot k_r/k_{tot} = \kappa \cdot \Phi$ et donc $\eta_{k_{em}}/\eta_{k_{tot}}$ correspond à l'exaltation du rendement quantique *apparent*, incluant les effets de redirection. Il est de plus possible, en faisant certaines hypothèses et en effectuant des mesures dans le plan de Fourier, d'obtenir une estimation du facteur de redirection η_κ . Nous en verrons un exemple plus loin.

J'ai appliqué cette procédure à des nanotrous percés dans un film d'or et pu remonter aux différentes contributions à l'exaltation de fluorescence. Les résultats sont présentés sur la partie droite de la Fig. 2.7. On remarque déjà que tant le renforcement de l'excitation que de l'émission contribuent à l'exaltation de la fluorescence dans l'ouverture. On peut de plus distinguer trois zones en fonction du diamètre des nanotrous, correspondant à trois régimes différents. La région 3 correspond aux plus grands diamètres, où le mode dans l'ouverture est propagatif (voir le calcul de la constante de propagation du mode en Fig. 2.7). Dans cette zone, les différents facteurs décrivant la photophysique de la molécule augmentent lorsque le diamètre du nanotrou diminue : le champ électromagnétique est de plus en plus confiné, augmentant tant la valeur du champ local que l'effet Purcell. Si l'on s'intéresse maintenant aux plus petits diamètres (région 1), on voit que l'on assiste à une augmentation importante du taux de désexcitation total k_{tot} et à une baisse du rendement quantique apparent, ce qui conduit à une baisse importante du facteur d'exaltation. Cela peut facilement s'interpréter en considérant que pour les plus petites ouvertures, les émetteurs sont – en moyenne – plus proches du métal. Ce qu'on voit est donc une signature de l'augmentation du taux de désexcitation non-radiative k_{nr} associé au quenching des molécules par le métal. On retrouve là un effet déjà observé dans des expériences avec des émetteurs uniques dont la position par rapport à une nanostructure métallique était contrôlée [Anger et al., 2006, Kühn et al., 2006] : lorsqu'on s'approche trop près du métal, les effets non-radiatifs commencent à dominer les effets radiatifs. On peut noter également que le facteur d'exaltation du champ exciteur baisse également pour les plus petites ouvertures (de diamètre 80 nm). Cela peut sembler surprenant, dans la mesure où le champ électromagnétique devrait être encore plus confiné dans les petites ouvertures. Toutefois, cet effet est composé par le fait que le champ incident se couple plus difficilement avec une ouverture fortement sub-longueur d'onde.

Finalement, la région 2 correspond à une sorte de compromis entre ces deux régimes et conduit à un optimum de l'exaltation du signal de fluorescence pour un diamètre de 120 nm. On peut aussi noter que cet optimum ne correspond pas au diamètre qui maximise le champ local, puisque l'optimum d'exaltation de l'excitation η_{I_e} est obtenu pour un diamètre de 100 nm. Cela montre l'importance de bien séparer les différentes contributions pour interpréter les phénomènes.

2.2.4 Applications

Effet de la couche d'accroche

Lorsqu'on évapore un film d'or sur un substrat de verre, une couche intermédiaire dite "couche d'accroche" ou "couche d'adhésion" est utilisée pour assurer la bonne tenue du film d'or. En l'absence d'une telle couche, l'or se décroche au moindre forttement, ce qui rend les nanostructures plasmoniques fabriquées à partir de ce film extrêmement fragiles⁸. Nos collègues de Strasbourg utilisaient comme couche d'accroche une fine couche de chrome, métal connu pour sa bonne adhésion sur verre. Lors de mes campagnes d'expériences, j'avais pu constater d'un échantillon à l'autre des variations assez flagrantes de la couleur des films d'or, qui passaient d'un aspect

8. À noter que ce phénomène de faible adhésion sur substrat de verre s'observe pour l'or et pour l'argent, mais pas pour l'aluminium par exemple, qui lui accroche extrêmement bien sur le verre.

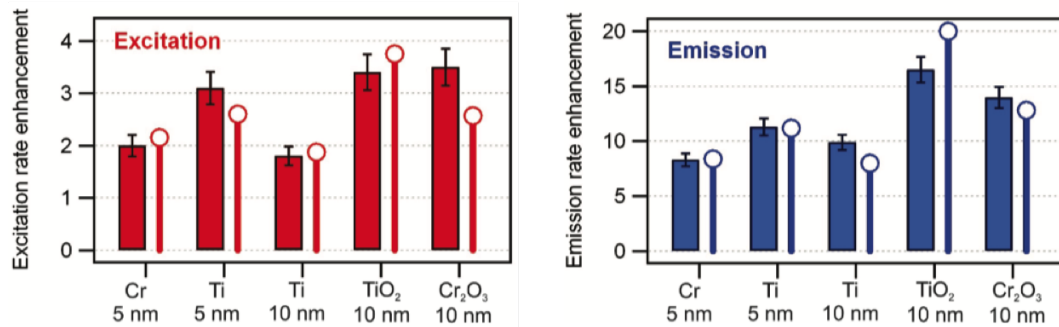


FIGURE 2.8 – Effet de la couche d'adhésion sur les propriétés plasmoniques de nanotrous de 120 nm de diamètre percés dans un film d'or. La figure montre les facteurs d'exaltation de l'excitation et de l'émission en fonction de la nature de la couche d'accroche. Les barres sont les mesures expérimentales, les tiges les calculs numériques. Adapté de [Aouani et al., 2009].

brillant à un aspect beaucoup plus mat. De plus, les couches "brillantes" donnaient de meilleurs facteurs d'exaltation que les couches mates. En discutant avec les collègues responsables de la fabrication, nous avons compris que cela venait d'assez faibles variations de l'épaisseur de cette couche d'accroche (entre 5 et 10 nm).

Une étude systématique a été mise en place, en utilisant les nanouvertures comme un "banc d'essai" pour caractériser l'influence de la couche d'or sur les propriétés plasmoniques. Le groupe de Steve Blair à l'université d'Utah a déposé une série de couches d'accroches de différents matériaux dont les propriétés optiques ont été caractérisées par ellipsométrie. Après une évaporation d'or, des nanotrous de 120 nm ont ensuite été réalisés et nous avons fait des mesures de l'exaltation de l'excitation et de l'émission en utilisant la méthode précédemment décrite (Section 2.2.3). J'avais déjà réalisé les expériences avec le chrome comme couche d'accroche, le reste des expériences a été réalisé par Heykel Aouani après mon départ de l'Institut Fresnel. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la Fig. 2.8. Les barres rouges représentent l'exaltation de l'excitation et les barres bleues l'exaltation de l'émission dans le cas de couches d'accroche réalisées en chrome, titane, oxyde de chrome Cr_2O_3 ou dioxyde de titane TiO_2 . On voit que la nature de la couche influe profondément la valeurs de l'exaltation de fluorescence. Les métaux (Cr, Ti) ont clairement une influence négative liée à leur absorption intrinsèque, réduisant à la fois la valeur du champ local (excitation) et la LDOS (émission) dans l'ouverture. Les matériaux diélectriques (oxydes) permettent d'obtenir des valeurs d'exaltation significativement plus élevées, même pour des épaisseurs assez importantes (10 nm). Ces résultats sont confirmés par des simulations numériques (tiges dans la Fig. 2.8) utilisant les valeurs des constantes diélectriques mesurées par ellipsométrie (voir [Aouani et al., 2009]).

Les couches d'accroche à base de matériaux diélectriques sont donc à privilégier dans les processus de fabrication de nanostructures en or. Ce n'est pas à proprement parler un résultat surprenant : il est évident que rajouter un élément absorbant dans une nanostructure va augmenter les pertes. Toutefois, cette étude a montré clairement l'amplitude de la détérioration apportée par une couche d'accroche mal choisie, et que cette amplitude était loin d'être négligeable. Au-delà de ces résultats, cette étude est un exemple d'utilisation du nanotrou comme une structure "canonique" pouvant servir de référence pour des études s'appliquant de façon bien plus large aux nanostructures métalliques.

Application aux biopuces à ADN

Toutes les expériences menées jusqu'à présent sur les nanotrous l'ont été avec des molécules en solution et diffusant librement. C'est une contrainte imposée par l'outil expérimental utilisé, la FCS. Or, le projet COEXUS s'était fixé pour objectif d'utiliser ces nanotrous pour augmenter

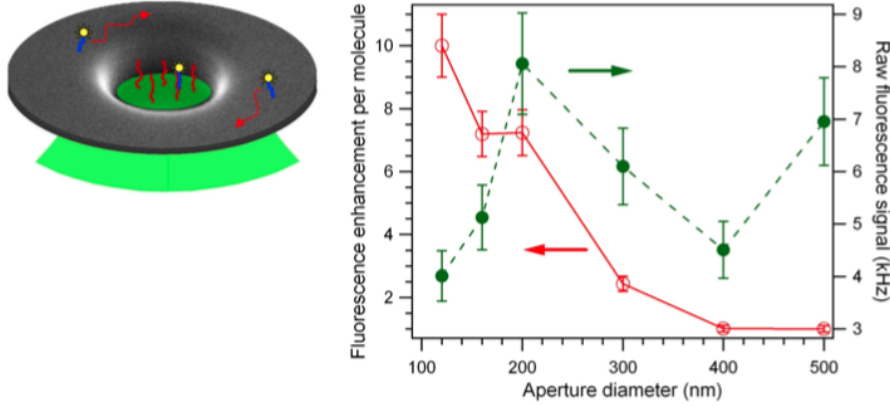


FIGURE 2.9 – Mesures de fluorescence des nano-ouvertures avec des molécules fixées. La courbe en vert (avec l'échelle à droite) donne le signal de fluorescence brut après 100 s d'intégration. La courbe en rouge (échelle de gauche) est l'exaltation du signal après normalisation selon l'Eq. 2.16. Insert : schéma de l'expérience. Extrait de [Wenger et al., 2010](#).

le signal de fluorescence sur des biopuces à ADN telles que celles développées par la société Genewave, partenaire industriel du projet de recherche. C'est pour cela qu'à l'aide du protocole utilisé par Genewave, j'ai greffé des brins d'ADN à la surface d'un réseau de nanotrous dans un film d'or. Ensuite, une solution contenant des brins d'ADN complémentaires marqués par la Cy5 est déposée. Les brins d'ADN étant complémentaires, ils vont s'hybrider. Après une heure d'incubation, on vient mesurer le signal de fluorescence sur les ouvertures avec un laser à $\lambda = 633$ nm, de puissance $1 \mu\text{W}$, pour différents diamètres d'ouverture. Le laser est incident côté substrat, par conséquent seul les brins greffés au fond des ouvertures seront détectés (le film opaque masquant les brins greffés à la surface de l'or, voir l'insert de la Fig. 2.9). Le signal de fluorescence détecté après 100 s d'intégration est représenté en vert sur la Fig. 2.9. Pour pouvoir interpréter ce signal, il est nécessaire de normaliser le signal pour obtenir un facteur d'exaltation. Pour cela, on peut supposer un greffage uniforme des brins d'ADN à la surface. Dans ce cas, on peut normaliser le signal par un facteur correspondant au ratio entre la surface de verre illuminée par le faisceau incident S_{verre} et la surface des ouvertures S_{trou} , selon la formule :

$$\eta_F = \frac{F_{\text{trou}} S_{\text{verre}}}{F_{\text{verre}} S_{\text{trou}}} \quad (2.16)$$

avec F_{trou} l'intensité de fluorescence mesurée sur les nanotrous et F_{verre} l'intensité de fluorescence mesurée sur une lamelle de référence (substrat de verre). On remarque que la forme de la courbe suit relativement bien la forme qui était observée pour les molécules en solution (Fig. 2.6b). Autrement dit, et c'est un résultat important, le facteur d'exaltation obtenu par nos mesures de molécule unique en solution correspond bien à ce qu'on observe pour un ensemble de molécules fixées.

En résumé

Cette partie nous a permis d'introduire les grandes idées de la fluorescence exaltée, sur un objet simple : le nanotrou. Nous réutiliserons dans la suite la méthode de séparation des différentes contributions à l'exaltation de fluorescence que nous venons de présenter. La technique utilisée, la FCS, se révèle d'une grande robustesse et permet de définir rigoureusement le taux d'exaltation de fluorescence. La combinaison nanotrou + FCS peut être utilisée comme une plateforme de test en plasmonique : c'est ce que nous avons fait en comparant les performances de différents métaux, ou en nous intéressant à l'effet de la couche d'accroche. Les nanotrous sont également directement utiles en FCS. Comme ils augmentent significativement le rapport signal-à-bruit, nous avons pu

les utiliser comme une sorte de "nano-réacteur" pour faire le suivi rapide d'une réaction de clivage enzymatique de brins d'ADN (voir [Wenger et al., 2006] et [Wenger et al., 2009] pour plus de détails).

2.3 Antennes optiques diélectriques

Les nanostructures plasmoniques permettent d'obtenir dans leur voisinage des amplifications de champ local particulièrement élevées, liées à un fort confinement du champ à la surface du métal. Toutefois, les métaux présentent des pertes optiques intrinsèques assez élevées et dans certains cas, comme celui d'un émetteur situé trop près de la surface du métal, ces pertes peuvent devenir prédominantes. La conception de nanoantennes optiques plasmoniques efficaces exige donc de bien contrôler les différents canaux radiatifs et non-radiatifs, pour s'assurer que ces derniers restent négligeables devant les premiers.

Une alternative est de se tourner vers des structures diélectriques. Les matériaux diélectriques présentent très peu de pertes aux fréquences optiques et peuvent eux aussi présenter des résonances optiques, comme par exemple les résonances de Mie d'une sphère diélectrique. Certes, le champ local au voisinage d'une structure diélectrique est plus faible, mais s'il n'y a pas de pertes, cette configuration n'est-elle pas meilleure ? Cette question a ouvert tout un champ de recherche sur les nanoantennes optiques diélectriques qui est aujourd'hui très actif – voir par exemple [Kuznetsov et al., 2016] et [Kruk et Kivshar, 2017] pour des revues récentes du sujet. Les structures résonantes basées sur le silicium sont particulièrement prometteuses, de part l'abondance du matériau, la maîtrise des procédés associés par l'industrie microélectronique et enfin son indice optique élevé qui en fait un bon résonateur ([Staude et Schilling, 2017]).

Dans cette section, je vais présenter deux études liées aux (micro)-antennes optiques diélectriques. La première étude a été réalisée lors de mon postdoc à l'Institut Fresnel et concerne l'utilisation de microsphères diélectriques en FCS. La seconde a été réalisée à l'UTT et concerne des pointes en verre fonctionnant comme des lentilles de type axicon.

2.3.1 Microsphères diélectriques

Dans une expérience de microscopie de fluorescence comme la FCS, la première structure diélectrique jouant un rôle est tout simplement la lamelle de verre sur laquelle on dépose la solution. En effet, on sait qu'une molécule fluorescente à proximité de cette interface plane va émettre la majorité de la lumière en direction du milieu d'indice optique le plus élevé, ici le substrat. Ainsi, [Ruckstuhl et al., 2000] ont montré que pour un dipôle d'orientation arbitraire situé au niveau d'une interface entre de l'eau (d'indice optique $n = 1.33$) et du verre ($n = 1.5$), 72% de la puissance optique part dans le verre. Cela peut sembler être un avantage, puisque l'objectif est situé de ce côté en configuration d'épi-fluorescence, mais en réalité l'essentiel de l'émission est dirigé dans deux cônes étroits situés autour de l'angle critique. Cette lumière est donc au-delà de l'angle solide collecté par l'objectif de microscope, c'est pourquoi on parle parfois de "lumière interdite" ([Mertz, 2000]). Pour collecter cette lumière, on peut utiliser des lentilles demi-boules, connues depuis les années 1990 en microscopie de fluorescence sous le nom de lentille à immersion solide – ou sous l'acronyme anglophone SIL (pour *solid immersion lens*, [Mansfield et Kino, 1990]). Une SIL est placée au niveau de l'échantillon, dans la solution de molécules fluorescente, et vient aider à la collection de la lumière émise ([Koyama et al., 1999]).

L'idée du projet était d'utiliser une approche plus simple, à base de micro-billes diélectriques commerciales, et d'évaluer leur potentiel pour la détection de molécules individuelle en FCS. Ces systèmes sont devenus populaires depuis que [Chen et al., 2004] ont publié une étude numérique montrant qu'une bille diélectrique de 1 ou 2 microns permet de focaliser une onde plane incidente en un faisceau étroit, de diamètre légèrement sub-longueur d'onde, juste à la sortie de la bille. Les auteurs de l'étude ont baptisé ce faisceau *nanojet photonique* – terme qui a ensuite fait florès (se

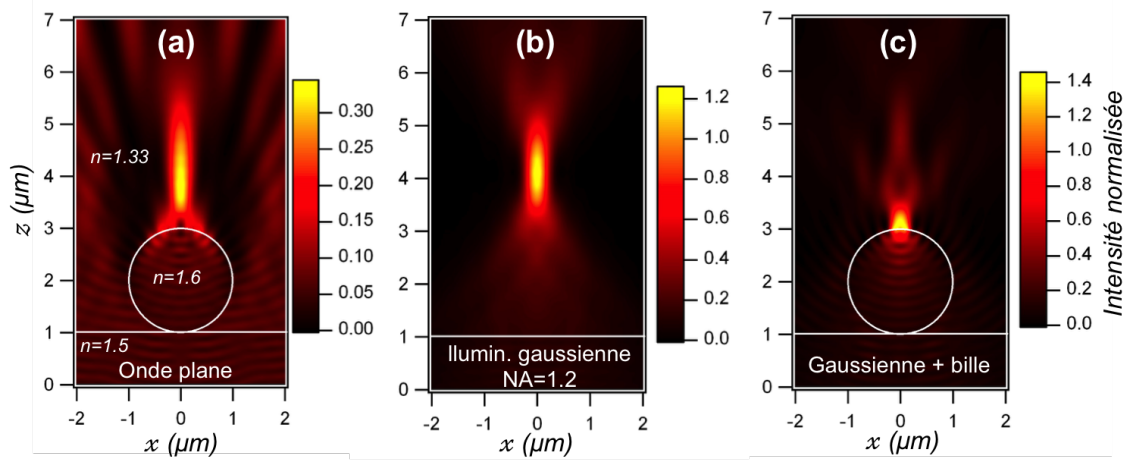


FIGURE 2.10 – Focalisation du champ électromagnétique avec des microbilles diélectriques de diamètre $2\ \mu\text{m}$. Tous les calculs sont réalisés à $\lambda = 633\ \text{nm}$, le champ incident est polarisé linéairement selon x . L'échelle de couleur représente l'intensité du champ électrique normalisée par le champ incident, $|E/E_0|^2$. (a) Microsphère illuminée par une onde plane. (b) Cas d'une illumination par un faisceau focalisé par un objectif d'ouverture numérique $\text{NA}=1.2$, en l'absence de microsphère. (c) Idem, avec une microsphère.

reporter à [Heifetz *et al.*, 2009] pour une revue du sujet). Mais ces jets photoniques présentent-ils un intérêt pour la microscopie de fluorescence ?

Des éléments de réponse sont donnés sur la Fig. 2.10, qui présente des calculs que j'ai réalisés avec un logiciel commercial de FDTD. La figure montre l'intensité du champ électrique pour trois configurations différentes proches de situations expérimentales. À noter que pour réduire le temps de calcul, les simulations ont été réalisées en 2D (on suppose donc une invariance le long de l'axe perpendiculaire au plan de la figure). Tout d'abord, la Fig. 2.10a montre un exemple représentatif de "nanojet photonique". Le calcul prend en compte une bille⁹ en polystyrène (indice optique $n = 1.6$) de diamètre $2\ \mu\text{m}$ déposée sur un substrat de verre ($n = 1.5$) et plongée dans l'eau ($n = 1.33$). Ce dispositif est illuminé par une onde plane de longueur d'onde $\lambda = 633\ \text{nm}$ et j'ai tracé le carré du champ électrique, normalisé par le champ incident. On peut voir qu'il se forme en sortie de bille un faisceau étroit, long d'environ $3\ \mu\text{m}$. Si le champ est fortement focalisé dans la direction transverse, ce n'est pas le cas dans la direction axiale. Il est intéressant de comparer le *volume* d'excitation associé au jet photonique avec celui obtenu en utilisant un objectif de microscope à grande ouverture numérique tel que celui utilisé dans un montage FCS classique ($\text{NA}=1.2$). Pour réaliser ce calcul, le modèle vectoriel du champ incident de [Richards et Wolf, 1959] a été utilisé, de façon à représenter correctement le spectre angulaire. Le résultat de la simulation est présenté en Fig. 2.10b : on retrouve la forme attendue du champ autour du point focal (une sorte de cigare). Surtout, nous pouvons désormais directement comparer les deux volumes d'excitation : il apparaît qu'ils sont assez similaires. S'il n'y a donc pas d'amélioration des performances, nous pouvons toutefois observer qu'un volume d'excitation similaire à celui d'un objectif de microscope coûtant plusieurs milliers d'euros est obtenu avec une simple bille en polymère valant une fraction de centime. Nous y reviendrons.

Examinons maintenant ce qui se passe si la microsphère diélectrique de la Fig. 2.10a est illuminée à l'aide du faisceau Gaussien fortement focalisé de la Fig. 2.10b. Le résultat, présenté sur la Fig. 2.10c, est complètement différent. Le champ électrique apparaît fortement confiné, et ce dans les directions axiale et transverse. L'intensité du champ est également significativement augmentée. On a donc une structure diélectrique – à priori sans pertes – permettant de confiner le champ dans un volume sub-longueur d'onde. C'est cette prédiction que nous avons voulu confirmer expérimentalement. Pour cela, nous sommes partis de solutions commerciales

9. Le calcul étant 2D, il s'agit en réalité d'un cylindre infini selon l'axe y .

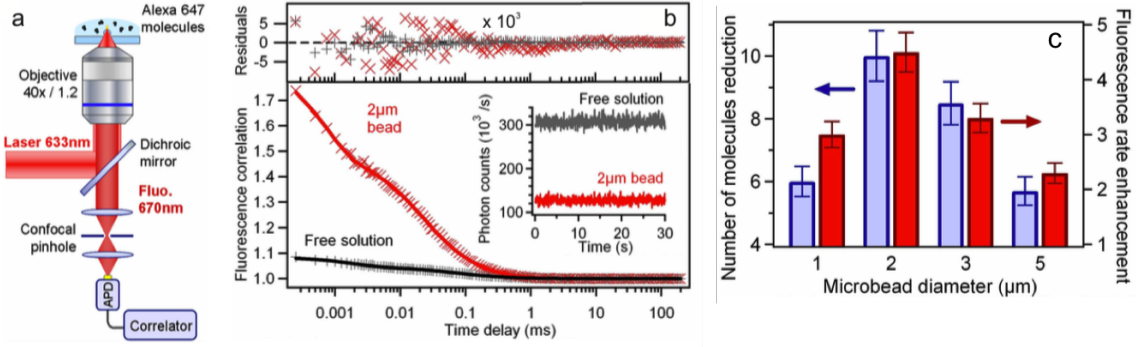


FIGURE 2.11 – Microsphères diélectriques pour l'exaltation de fluorescence. (a) Schéma de l'expérience. (b) Exemples représentatifs de corrélogrammes enregistrés dans la solution libre (croix noires) et au-dessous d'une bille de $2\ \mu\text{m}$ (croix rouges) pour une puissance laser incidente de $40\ \mu\text{W}$. Les lignes épaisses sont associées à l'ajustement numérique par l'Eq. 2.9, les résidus après ajustement sont montrés en haut. Insert : traces temporelles de fluorescence associées. (c) Valeurs expérimentales de la réduction du nombre de molécules détectées (barres bleues, échelle de gauche) et de l'exaltation du taux de comptage par molécule (barres rouges, échelle de droite) en fonction du diamètre de la microsphère utilisée. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type sur un ensemble de mesures réalisées sur des microsphères différentes. Adapté de [Gérard et al., 2008a].

de microsphères de polystyrène, de diamètres compris entre 1 et $5\ \mu\text{m}$. Ces microsphères ont été diluées dans de l'eau pure puis dispersées à la surface d'une lamelle de microscope préalablement nettoyée. Pour cela, une goutte de solution peu concentrée était déposée à l'aide d'une micropipette sur la lamelle et on laissait sécher toute la nuit. Ce procédé simple permettait aux billes d'adhérer suffisamment à la surface de verre (via des interactions électrostatiques) de sorte que celles-ci restaient fixées à la surface lorsque la solution de molécules fluorescentes (Alexa-647 dans l'eau) était ajoutée. Ensuite, on pouvait repérer très facilement la position des microsphères à l'aide du microscope confocal : en bougeant légèrement la position du focus, on remarquait d'ailleurs que des points lumineux apparaissaient au niveau des billes.

Nous avons procédé à une analyse systématique par FCS de l'altération de fluorescence au voisinage de ces billes. Nous avons utilisé comme "reporter fluorescent" la molécule d'Alexa-647, excitée par un laser He-Ne polarisé linéairement (voir Fig. 2.11a). La position en (x, y) de chaque bille étant repérée, le focus selon z était ajusté de façon à maximiser le signal de fluorescence détecté. Les mesures effectuées sur microsphère étaient ensuite comparées à une référence mesurée en solution libre, simplement en s'éloignant des sphères. Des traces de fluorescence typiques sont montrées en insert de la Fig. 2.11b. On constate que le signal brut de fluorescence est plus faible sur une bille qu'en solution, à cause de la réduction du volume de détection et donc du plus faible nombre d'émetteurs contribuant au signal. Cela apparaît clairement sur les corrélogrammes de la Fig. 2.11b : l'amplitude de la fonction de corrélation $g^{(2)}(0)$ mesurée sur une bille de $2\ \mu\text{m}$ (en rouge) est bien plus élevée qu'en solution (en noir). Nous avons extrait de ces courbes la valeur de l'exaltation de fluorescence ainsi que la réduction du volume, manifestée par la réduction du nombre de molécules détectées, en fonction du diamètre de la microsphère. Les résultats sont présentés sur la Fig. 2.11c. Un optimum est observé pour un diamètre de $2\ \mu\text{m}$, associé à une exaltation du signal de fluorescence par molécule $\eta_F = 4.3$ et une réduction du nombre de molécules détectées d'un facteur 10. Pour comprendre l'origine de cette exaltation, nous avons appliqué la procédure permettant de séparer les différentes contributions au signal de fluorescence (Section 2.2.3). L'étude détaillée est présentée dans [Gérard et al., 2009]. Les points clés en sont les suivants. Tout d'abord, les mesures de temps de vie n'ont pas mis en évidence de changements dans le taux de désexcitation total. En procédant ensuite à des mesures de fluorescence en fonction de la puissance d'excitation, nous avons pu montrer que l'exaltation

observée provenait approximativement pour moitié d'une exaltation de l'excitation (associée au renforcement du champ local au point focal de la bille) et pour moitié d'une amélioration de l'efficacité de collection (la bille agissant comme une lentille à immersion et renvoyant la fluorescence émise vers l'objectif). Ainsi, pour une bille de diamètre $2\ \mu\text{m}$, on mesure $\eta_{I_e} = 2.1$ et $\eta_{\kappa} = 2.3$.

Une question restant à résoudre est celle de l'origine de cette "nano-focalisation" par la microsphère sous éclairage focalisé. Pour éclaircir ce point, nous nous sommes tournés vers nos collègues théoriciens Nicolas Bonod et Alexis Devilez. Ils ont effectué des simulations basées sur la théorie de Mie : cette méthode leur permet notamment de pouvoir facilement distinguer les composantes du champ issues du champ incident de celles associées au champ diffusé par l'objet. Il apparaît alors que la focalisation provient d'un phénomène d'interférences entre le champ diffracté et le champ incident passant à côté de la bille. Les calculs de [Devilez *et al.*, 2009] ont également démontré qu'un objectif présentant une ouverture numérique supérieure à 0.8 était nécessaire pour observer un confinement sub-longueur d'onde – c'est-à-dire un volume effectif inférieur à $(\lambda/n)^3$.

Application à la microscopie

J'ai évoqué plus haut le fait que sous une illumination par une onde plane, le nanojet photonique crée par une microsphère (Fig. 2.10a) permettait d'obtenir un volume de focalisation assez similaire à celui obtenu avec un objectif à grande ouverture numérique. Nous avons donc voulu tester leur utilisation. En place d'une onde plane (qui conduirait à un rapport signal-à-bruit trop faible), nous avons illuminé la microsphère à l'aide d'objectifs à faible ouverture numérique – notamment une lentille plastique asphérique avec $\text{NA}=0.4$. Nous avons pu montrer qu'en couplant une telle lentille (qui vaut aujourd'hui 11€ chez Thorlabs) avec une microsphère diélectrique, nous pouvions faire des mesures de FCS viables. L'étude complète est présentée dans [Wenger *et al.*, 2008a] et comprend une comparaison détaillée entre ces objectifs et des objectifs standards, montrant qu'une analyse bas-coût à l'échelle de la molécule unique est réalisable. Cette idée a donné lieu au dépôt d'un brevet dont je suis co-inventeur.

2.3.2 Micropointes en verre

Avant mon arrivée à l'UTT, mes collègues avaient développé une approche de nanofabrication permettant de graver un réseau de pointes dans un substrat de verre. Le substrat ainsi structuré servait ensuite de base à un nanocapteur plasmonique, étudié par [Barbillon *et al.*, 2008]. Cette approche fut à nouveau utilisée dans le cadre de la thèse de Julien Proust [Proust, 2014]. En lien avec mes travaux précédents sur les microsphères, la question des propriétés optiques de ses pointes s'est naturellement posée. Sont-elles, par exemple, capables de générer des nanojets photoniques ?

Les micropointes sont réalisées en combinant la lithographie optique et une attaque chimique par voie humide. On commence par déposer à la tournette une résine photosensible positive à la surface d'une lamelle de verre. Après un léger recuit, la résine est illuminée par un réseau d'interférences. Ces dernières sont créées en séparant le faisceau issu d'un laser Argon ($\lambda = 458\ \text{nm}$, puissance $3.5\ \text{mW}$) et en recombinaison les deux faisceaux avec un angle variable (voir Fig. 2.12a). En changeant cet angle on peut régler la valeur de l'interfrange (entre 1 et $10\ \mu\text{m}$). On choisit typiquement une période de $4\ \mu\text{m}$ et un temps d'irradiation de 150 s. Ensuite, l'échantillon est tourné de 90° et éclairé dans les mêmes conditions de façon à créer un réseau carré. Après développement, on obtient un réseau de trous dans la résine formant un damier (Fig. 2.12b). Ce réseau sert de masque pour l'attaque chimique à suivre. À l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique (attaque isotrope), on vient graver le verre au niveau des trous du masque. Après rinçage à l'eau propre, la résine est retirée avec l'acétone. Si la durée de l'attaque a été convenablement choisie, on se retrouve avec un réseau de micropointes.

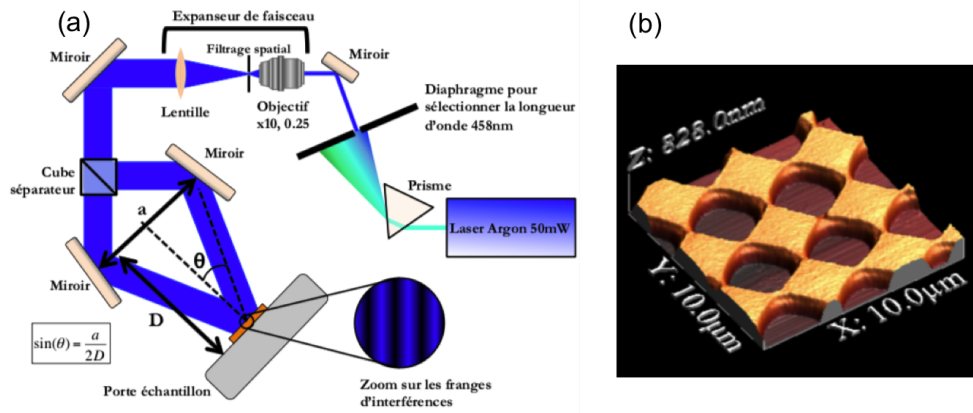


FIGURE 2.12 – Fabrication des micropointes pyramidales en verre. (a) Schéma du montage optique utilisé pour la lithographie interférentielle. (b) Image par AFM du réseau carré obtenu après double exposition et développement de la résine. Adapté de [Proust, 2014].

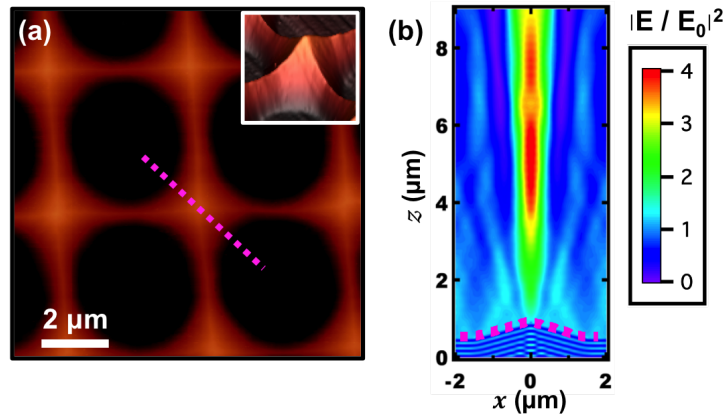


FIGURE 2.13 – (a) Image AFM du réseau de micropointes en verre. La ligne en violet est la ligne selon laquelle le profil a été mesuré. Insert : zoom sur une pointe individuelle. (b) Calcul FDTD de l'intensité du champ électrique au dessus d'une pointe en verre. Le profil de cette pointe correspond au profil mesuré par AFM. La pointe et le substrat sont en verre ($n = 1.5$), le milieu extérieur est de l'air ($n = 1$). L'excitation est une onde plane de longueur d'onde $\lambda = 405$ nm et polarisée linéairement selon x . Adapté de [Martin et al., 2012].

Les pointes en verre ont été caractérisées par AFM. Une image est présentée en Fig. 2.13a. On observe bien un réseau carré de pointes de période $4\ \mu\text{m}$. Les pointes présentent une forme pyramidale régulière, avec une hauteur d'environ $400\ \text{nm}$ et une base carrée de $2\ \mu\text{m}$ de côté. La vue 3D montrée en insert permet de voir que l'apex de la pointe présente en fait un léger méplat (d'une largeur d'environ $150\ \text{nm}$). Nous avons extrait de l'image AFM le profil topographique d'une pointe (ligne pointillée sur la Fig. 2.13a) et nous l'avons entré dans un logiciel de simulation numérique par FDTD. La simulation a été effectuée en 2D pour alléger les calculs. L'excitation est une onde plane polarisée linéairement de longueur d'onde $\lambda = 405\ \text{nm}$ (la raison de ce choix de longueur d'onde apparaîtra par la suite) et incidente depuis le substrat. De plus, des conditions limites périodiques ont été utilisées selon l'axe x , de sorte que le calcul reproduit bien la réponse d'un réseau de pointes de période $4\ \mu\text{m}$. Le résultat de la simulation est représenté en Fig. 2.13b. On peut voir qu'en sortie de pointe un faisceau assez étroit se forme. Ce faisceau se propage sur plusieurs microns sans sembler présenter d'élargissement significatif. Pour caractériser plus précisément le faisceau généré en sortie, nous avons extrait des profils de l'intensité optique dans les directions axiale et transverse. Dans la direction transverse, le profil d'intensité du faisceau $I(r)$ peut être ajusté assez bien à l'aide d'une fonction de Bessel d'ordre zéro, selon $I(r) = AJ_0^2(kr)$. Sa largeur à mi-hauteur (FWHM) varie linéairement avec la longueur d'onde d'excitation, selon $\text{FWHM} \approx 1.4\lambda$. On peut également estimer sa longueur de propagation z_R , par analogie avec la distance de Rayleigh d'un faisceau Gaussien, comme étant la distance au bout de laquelle le diamètre du faisceau a été multiplié par $\sqrt{2}$. On obtient alors $z_R = 5.5\ \mu\text{m}$, là où un faisceau Gaussien présente une distance de Rayleigh de seulement $900\ \text{nm}$. Cela donne une idée de la grande distance de propagation du faisceau. Dans [Martin *et al.*, 2012], nous l'avons appelé un "quasi-faisceau de Bessel", dans le sens où un faisceau de Bessel idéal ne se déforme pas lors de sa propagation (on parle de faisceau non-diffractif). Ici le faisceau s'élargit lors de sa propagation, mais assez faiblement.

Les faisceaux de Bessel peuvent être générés par des lentilles dites *axicon*, qui présentent une symétrie axiale. Notre structure n'est pas très éloignée d'une lentille axicon, à la différence qu'elle ne possède pas de symétrie axiale – sa base étant carrée. Les micropointes peuvent donc être vues comme des "quasi-axicons" de taille micrométrique. C'est l'absence de symétrie axiale de la micropointe qui explique que l'on n'obtienne pas de véritable faisceau de Bessel – le quasi-axicon générant un quasi-faisceau de Bessel.

Imagerie du faisceau

Pour caractériser expérimentalement le faisceau émergeant de la pointe diélectrique, nous avons développé une approche originale. Une approche basée sur la microscopie confocale avait permis à [Ferrand *et al.*, 2008] de réaliser des images claires de jets photoniques produits par des microsphères diélectriques. Cette approche nécessite toutefois un montage expérimental assez complexe. Alternativement, [Kotlyar *et al.*, 2011] se sont reposés sur la microscopie optique en champ proche, une méthode assez lourde expérimentalement et finalement peu adaptée à l'imagerie d'un faisceau propagatif. Notre idée reposait sur l'utilisation d'une monocouche d'émetteurs fluorescents pour venir réaliser des "coupes" de l'intensité du champ à différentes hauteurs. Ce montage est représenté en Fig. 2.14a. On a commencé par recouvrir une lamelle de microscope d'une monocouche de boîtes quantiques (présentant un maximum d'émission à $\lambda = 580\ \text{nm}$) en suivant la procédure décrite dans [Plain *et al.*, 2009]. Cette lamelle est disposée dans le plan focal d'un objectif de microscope et maintenue à cette position à l'aide d'une pièce mécanique conçue à cet effet. La pointe est illuminée par l'arrière à $\lambda = 405\ \text{nm}$. Le faisceau émergeant de la pointe est imagé via la fluorescence des boîtes quantiques en déplaçant l'ensemble lamelle + objectif selon l'axe z à l'aide d'une cale piézoélectrique. Ainsi, pour chaque position de la lamelle, les boîtes quantiques sont illuminées par le faisceau que l'on cherche à imager, générant ainsi de la fluorescence qui est imagée par l'objectif de microscope après filtrage spectral. On obtient ainsi un ensemble d'images du spot de fluorescence généré par le faisceau (voir les inserts de la Fig.

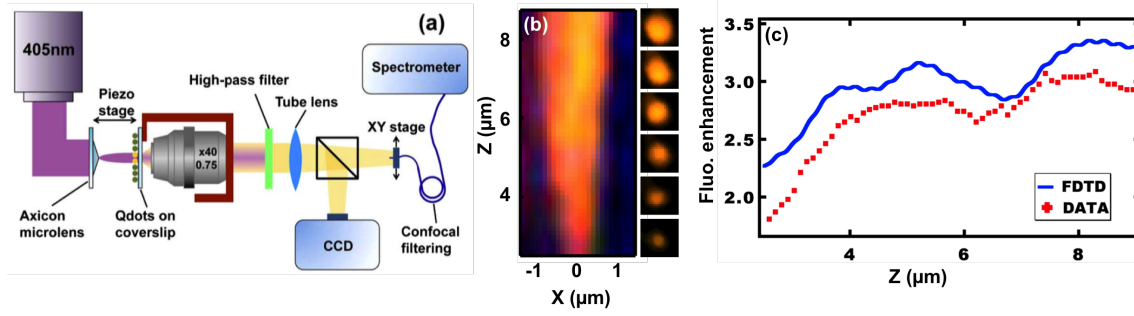


FIGURE 2.14 – Imagerie du quasi-faisceau de Bessel. (a) Schéma du montage expérimental (b) Images optique reconstituée du faisceau, à partir des coupes montrées en insert. (c) Comparaison, le long de l'axe z , de l'intensité du champ mesurée expérimentalement et calculée par FDTD (Fig. 2.13b). Adapté de [Martin et al., 2012].

2.14b). En empilant ces différentes images, on reconstitue une image 3D du faisceau, dont une vue de profil est présentée en Fig. 2.14b. On peut noter un bon accord avec la forme du champ qui avait été calculée par FDTD (cf. Fig. 2.13b). Ainsi, on voit que ce montage simple permet de procéder à une sorte de tomographie du faisceau généré.

On peut de plus remonter à des informations quantitatives sur la valeur de l'intensité optique dans le faisceau. En effet, l'intensité du signal de fluorescence va dépendre principalement de l'intensité d'excitation (à $\lambda = 405$ nm), puisque l'environnement électromagnétique à la longueur d'onde d'émission ne sera pas modifié. Cela signifie que le signal de fluorescence détecté devrait être directement proportionnel à l'intensité du faisceau imagé. Pour le vérifier, nous avons comparé dans la Fig. 2.14c deux profils du faisceau selon l'axe z , mesurés au centre du faisceau : le profil expérimental (signal de fluorescence, points rouges) et la valeur de l'intensité normalisée calculée par FDTD (ligne bleue). Un accord assez remarquable est observé, la forme du profil étant retrouvée sur une longueur de plusieurs microns – même si l'intensité expérimentale est légèrement plus faible.

Utilisation comme nanoantenne

Nous venons de voir que les micropointes en verre permettaient de générer des quasi-faisceaux de Bessel et nous avons pu imager ces faisceaux. Mais peut-on pour autant considérer ce système comme une antenne optique ? Il faudrait pour cela démontrer que la pointe permette de transformer un champ propagatif en en champ localisé, et vice-versa. Pour ce faire, en s'inspirant des travaux de [Barbillon et al., 2008], Julien Proust a ajouté un élément dans le système : une nanoparticule métallique en bout de pointe. La procédure de fabrication est exactement la même, sauf qu'au lieu de partir d'une lame de verre nue, cette dernière est préalablement recouverte d'un plan de nanoparticules d'or (greffées à la surface via une liaison silane). Après lithographie optique, attaque chimique et rinçage, seules les nanoparticules situées au sommet des pointes resteront en place. Le processus conduit ainsi à un réseau de pointes, certaines nues (sans nanoparticules au sommet, voir (Fig. 2.15a pour une image MEB d'une telle pointe) et d'autres avec une (Fig. 2.15b), deux (Fig. 2.15c), ou un amas de nanoparticules au sommet. On obtient ainsi un système hybride, combinant une microstructure diélectrique à une nanostructure plasmonique.

Nous avons ensuite essayé de voir s'il était possible de retrouver le spectre d'extinction de la nanoparticule plasmonique déposée sur la pointe. Les pointes ont été illuminées par la base à l'aide d'une lampe blanche faiblement focalisée et non polarisée. La lumière transmise était ensuite collectée par un objectif de microscope (d'ouverture numérique $NA = 0.9$), puis envoyée vers un spectroscope via une fibre optique dont le cœur servait également de trou confocal définissant une zone de collection d'environ $1 \mu\text{m}^2$ à la surface de l'échantillon. Les spectres d'extinction mesurés sur trois pointes sont présentés sur la partie inférieure de la Fig. 2.15. Ils

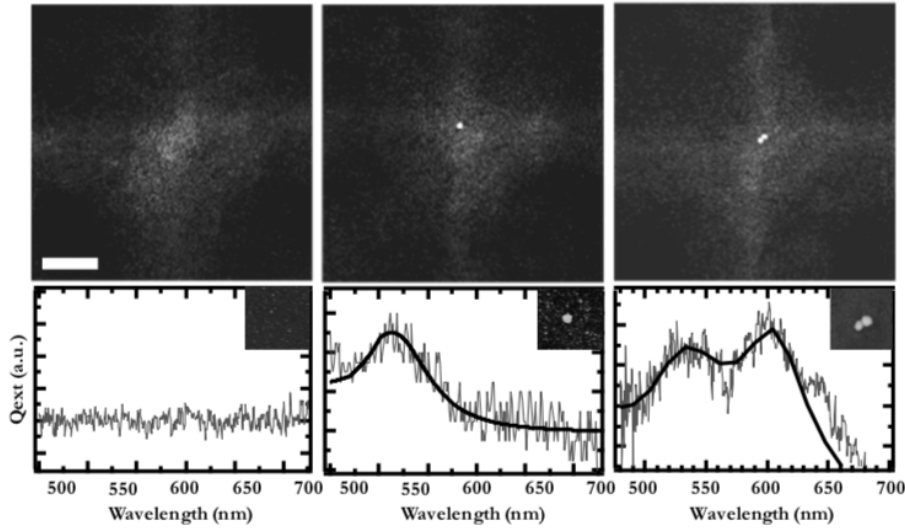


FIGURE 2.15 – Micropointes en verre comme nanoantennes pour la spectroscopie de nanoparticules métalliques. Clichés de microscopie électronique (en haut) et spectres d’extinction mesurés (en bas) pour trois structures différentes : (a) une pointe nue ; (b) une pointe avec une nanoparticule d’or au sommet ; (c) une pointe avec deux nanoparticules d’or au sommet. Les courbes en traits fins sont les données expérimentales, les courbes en trait épais en (b) et (c) correspondent à des modèles théoriques. Adapté de [Proust, 2014].

ont été obtenus en normalisant le spectre mesuré sur une pointe par le spectre mesuré sur la lamelle de verre plane. Pour une pointe nue, on obtient sans surprise un spectre plat. Si une nanoparticule unique est présente en bout de pointe, on obtient un pic d’extinction. Ce pic a été comparé à un calcul analytique issu de la théorie de Mie (courbe en trait épais en Fig. 2.15b). Un très bon accord est observé, qui indique que grâce à la pointe, on arrive à mesurer le spectre d’extinction d’une nanoparticule *unique* de 40 nm de diamètre, avec un bon rapport signal-à-bruit (estimé à 13 dB). La réponse plasmonique du dimère de nanoparticules est également obtenue, on retrouve bien sur le spectre deux pics correspondant à la réponse de la particule suivant les deux polarisations possibles (longitudinale et transverse). À nouveau, la mesure expérimentale correspond au résultat du calcul théorique.

Il convient de souligner le fait que mesurer la réponse plasmonique d’une nanoparticule individuelle n’est pas une chose simple. Même en utilisant des objectifs à forte ouverture numérique pour focaliser et collecter la lumière, l’essentiel de la lumière n’interagira pas avec la nanoparticule et la réponse plasmonique sera noyée dans le bruit de fond. Des approches expérimentales spécifiquement dédiées doivent alors être employées, comme par exemple la technique de modulation spatiale qui a été développée à l’Institut Lumière Matière à Lyon (voir [Billaud *et al.*, 2010]). Ici, la micropointe élimine le besoin de recourir à un montage compliqué : un simple objectif de microscope suffit. La pointe agit donc bien comme une antenne optique. Elle aide en premier lieu à focaliser la lumière au niveau de la nanoparticule métallique, permettant de l’exciter efficacement. Après interaction, la lumière transmise est ensuite envoyée vers l’objectif de collection grâce au quasi-faisceau de Bessel qui limite les pertes par diffraction. Ce système a pu ensuite être utilisé comme la base d’un nano-capteur plasmonique : en déposant une nanoparticule en or au sommet des pointes, on obtient un système hybride photonique-plasmonique particulièrement sensible à son environnement – et plus particulièrement à l’adsorption de molécules sur la nanoparticule. Nous avons pu montrer dans [Proust *et al.*, 2019] que cette approche permettait de détecter de très faibles masses de molécules.

En résumé

En résumé, nous avons exploré deux plateformes diélectriques permettant de réaliser des systèmes optiques aux propriétés optiques intéressantes. Microsphères comme micropointes permettent de focaliser efficacement le champ. Même si on atteint pas le degré de confinement offert par les nanostructures plasmoniques, les microsphères réalisent un confinement qui est sub-longueur d'onde dans les trois directions de l'espace. Toutes les deux améliorent également l'efficacité de collection (en fluorescence ou en spectroscopie d'extinction), agissant ainsi comme des antennes optiques.

Un point clé est qu'il s'agit de deux systèmes *non-résonants*. C'est une différence importante avec l'essentiel de l'activité scientifique qui se développe autour des résonateurs diélectriques ([Kuznetsov *et al.*, 2016]). Les systèmes non-résonants présentent l'avantage de pouvoir fonctionner en lumière blanche, ce qui est indispensable pour de nombreuses applications en spectroscopie.

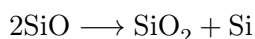
2.4 Exaltation de la luminescence de nanocristaux de silicium

Dans cette section, je vais présenter une partie des travaux réalisés par Julie Goffard lors du doctorat qu'elle a effectué sous ma direction. Ces travaux se sont déroulés dans le cadre d'une collaboration avec des collègues de l'Institut Jean Lamour à Nancy (Patrice Miska, Hervé Rinnert et Michel Vergnat) spécialisés dans la croissance de nanocristaux de silicium. La thèse s'est déroulée dans le cadre de cette collaboration, Julie allant synthétiser des nanocristaux à Nancy qui étaient ensuite couplés à des nanostructures plasmoniques et analysés à Troyes. Je vais commencer par quelques précisions sur les nanocristaux de silicium et sur leurs propriétés optiques, puis je présenterai l'approche qui a été retenue pour la fabrication des échantillons, ensuite nous verrons les résultats obtenus.

2.4.1 Les nanocristaux de silicium

Étant un semi-conducteur à gap indirect, le silicium sous sa forme massive est un très mauvais émetteur de lumière. On peut toutefois lui faire émettre de la luminescence en réduisant sa taille : l'apparition du confinement quantique pour des tailles inférieures à 10 nm rend le silicium luminescent. On obtient alors des nanocristaux de silicium (NC-Si) dont la longueur d'onde d'émission est contrôlée par leur diamètre ([Ledoux *et al.*, 2000]). Ces NC-Si existent sous différentes formes, notamment colloïdales, et de nombreuses voies de fabrication sont possibles : gravures chimique ou physique, implantation d'ions, évaporation et recuit, pour n'en citer qu'une partie (voir par exemple [Dohnalová *et al.*, 2014] pour plus de détails).

Les nanocristaux que nous avons utilisés sont fabriqués par une technique basée sur l'évaporation d'un super-réseau silice/monoxyde de silicium suivie d'un recuit à haute température. Cette méthode, initialement développée par [Zacharias *et al.*, 2002], est maîtrisée par nos collègues nancéiens (cf. [Jambois *et al.*, 2005] et [Jambois *et al.*, 2006]). Elle permet d'obtenir des monocouches planes de NC-Si au sein d'une matrice de silice. Le principe est finalement assez simple. Sur un substrat de verre ou de silicium, on évapore alternativement des couches de silice SiO_2 et des couches de monoxyde de silicium SiO . Un recuit à une température 1050°C sous atmosphère inerte induit ensuite une séparation de phase de l'oxyde de silice, selon :



On se retrouve ainsi avec des particules de silicium dans de la silice, la haute température du recuit assurant en plus la cristallisation du silicium. De plus, l'épaisseur initiale de la couche de SiO (située entre deux couches barrières de silice) va fixer la taille des NC-Si ainsi formés. Un exemple de NC-Si réalisés par cette technique est présenté en Fig. 2.16a. Il s'agit d'une image en microscopie électronique en transmission (TEM) d'un super-réseau SiO/SiO_2 après recuit, réalisé

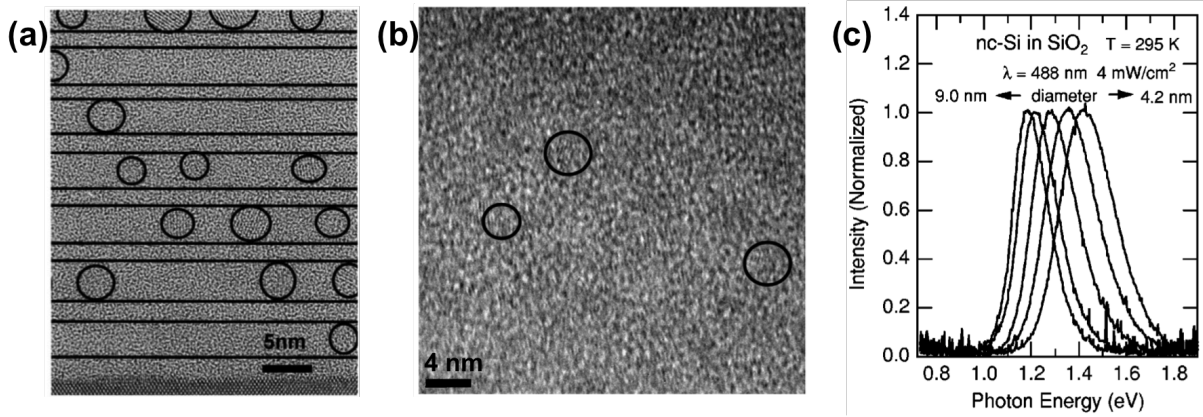


FIGURE 2.16 – Fabrication de nanocristaux de silicium par recuit de couches de SiO/SiO_2 . (a) Image TEM à haute résolution d'un super-réseau SiO/SiO_2 après recuit. Extrait de [Zacharias et al., 2002]. (b) Cliché TEM à haute résolution d'une couche de NC-Si réalisée lors de ce travail. Extrait de [Goffard, 2014]. (c) Spectres de photoluminescence de NC-Si de différents diamètres, enregistrés à température ambiante sous excitation laser à $\lambda = 488 \text{ nm}$. Extrait de [Takeoka et al., 2000].

par [Zacharias et al., 2002]. Les lignes noires horizontales indiquent les limites entre les différentes couches, tandis que les cercles montrent la position des NC-Si formés par le recuit. On a bien formé des couches planes de nanocristaux séparées par des couches de silice. On voit également clairement, au niveau des NC-Si, des franges de diffraction indiquant la présence d'un réseau cristallin bien défini. À l'aide de ces images, on peut mesurer le diamètre des NC-Si fabriqués : on obtient une distribution assez étroite centrée autour de l'épaisseur initiale de la souche de SiO. Pour une couche de SiO de 3 nm d'épaisseur, [Jambois et al., 2005] ont mesuré des nanocristaux de diamètre moyen $3.2 \pm 0.7 \text{ nm}$. La Fig. 2.16b montre un exemple de nanocristaux réalisés à Nancy par Julie lors de sa thèse : l'image de microscopie électronique en transmission montre les nanocristaux cristallins formés dans la couche de silice, de diamètre moyen 4 nm.

Du point de vue optique, on observe que le maximum de luminescence se décale vers les hautes énergies lorsque le diamètre décroît. [Takeoka et al., 2000] ont mesuré le spectre de photoluminescence de NC-Si de diamètres compris entre 9 et 4.2 nm, sous une même excitation à $\lambda = 488 \text{ nm}$. Les résultats de leurs mesures sont montrés sur la Fig. 2.16c. On voit que la longueur d'onde centrale de l'émission est contrôlable entre 1.2 et 1.5 eV, alors que la largeur de la raie d'émission ne varie pas significativement. Le rendement quantique de luminescence des NC-Si en matrice solide n'est pas très bon. Nous ne connaissons pas sa valeur exacte lors de la thèse, même si nous savions qu'il était faible. La littérature sur le sujet est elle aussi avare d'informations. Des mesures ultérieures réalisées par nos collègues nancéiens à l'aide d'une sphère intégrante ont démontré un rendement quantique légèrement inférieur à 1%. C'est une valeur particulièrement faible, ce qui est d'une certaine façon une excellente nouvelle pour qui fait de la fluorescence exaltée : plus l'émission est mauvaise à la base, plus la plasmonique peut apporter.

Nous n'étions de fait pas les premiers à nous intéresser à la question. Des travaux remarquables avaient été réalisés dès 2005-2006 au sein des groupes d'Harry Atwater (Caltech) et Albert Polman (AMOLF). Ces auteurs avaient couplé des nanocristaux de silicium en matrice solide à différents types d'or nanostructuré : or nanoporeux dans [Biteen et al., 2005], nanodisques d'or dans [Biteen et al., 2006] et enfin nanobâtonnets d'argent dans [Mertens et al., 2006]. En particulier, [Biteen et al., 2005] avaient étudié l'effet de la distance émetteur-or nanoporeux et mis en évidence une distance optimale. Toutefois, aucun effet d'inhibition de fluorescence n'était démontré, même à distance nulle, ce qui était expliqué par la large distribution spatiale des NC-Si induite par la technique d'implantation : il existait ainsi toujours des NC-Si non couplés au métal. La technique par recuit thermique permettant d'obtenir une véritable monocouche, elle

apporte un élément de contrôle crucial dont ne disposaient pas [Biteen *et al.*, 2005].

2.4.2 Réalisation des échantillons

Les NC-Si réalisés par nos collègues nancéiens présentent le grand avantage d’être insérés dans une matrice solide transparente d’épaisseur contrôlable. Il est donc possible d’obtenir un plan unique et assez homogène contenant des émetteurs fluorescents et situé à une distance contrôlée d’une surface sur laquelle il est possible de déposer des nanostructures plasmoniques. Le rôle de la distance émetteur-nanostructure et la passage d’un régime d’inhibition à un régime d’exaltation de fluorescence devrait donc pouvoir être visualisé, à la manière de [Anger *et al.*, 2006] (voir Fig. 2.3). C’est cette approche que nous avons suivie. La première chose que nous avons décidée était d’accorder nos résonances plasmoniques à la longueur d’onde d’émission des NC-Si. En effet, comme la plupart des émetteurs de type boîte quantique, les NC-Si peuvent être excités avec n’importe quelle énergie plus grande que leur énergie d’émission (émetteurs à grand décalage de Stokes). Les NC-Si sont en général excités soit dans le bleu, soit dans l’ultraviolet, longueurs d’onde où il n’est pas aisé d’obtenir des résonances plasmoniques avec les métaux nobles habituels¹⁰. Nous avons donc décidé de réaliser des nanocylindres en or et d’accorder leur résonance autour de $\lambda \simeq 800$ nm, centre de l’émission pour des NC-Si de 4 nm de diamètre. Selon les différentes abaques disponibles au laboratoire, cela donnait des cylindres de diamètre compris entre 100 et 220 nm, suivant l’indice du substrats et la longueur d’onde exacte souhaitée. Nous avons ensuite réalisé des monocouches de NC-Si, dans une matrice de silice et déposée sur un substrat de silice, de façon à obtenir un échantillon complètement transparent. Cette approche nous permettait de caractériser la luminescence émise sur notre microscope qui fonctionnait dans une configuration d’épi-fluorescence. Nous avons fixé le diamètre des NC-Si à 4 nm et fait varier l’épaisseur de la couche de silice recouvrant les cristaux, entre 4 nm et 20 nm par pas de 2 nm.

Un des problèmes soulevés par les expériences de [Biteen *et al.*, 2005] était la présence de NC-Si non couplés à l’or. En déposant un réseau de nanocylindres d’or sur la surface des nanocristaux, le même problème apparaît. Les NC-Si situés directement sous les nanocylindres seront bien couplés à la distance voulue, mais les NC-Si situés entre deux nanocylindres ne seront pas couplés et risquent de produire un “bruit de fond” masquant les effets que nous cherchons à voir. Les premières expériences que nous avons réalisées comprenaient des NC-Si non couplés et nous avons observé deux choses : (i) le facteur d’exaltation de fluorescence maximal observé était plutôt faible (environ 1.5) et (ii) aucune inhibition de fluorescence n’était observée. Pour remédier à ce problème, nous avons décidé de supprimer les NC-Si non couplés lors d’une étape de gravure et Julie a développé une méthode de fabrication originale. Voici les grandes étapes de fabrication des échantillons.

1. Tout d’abord, un substrat de silice contenant une monocouche de NC-Si était réalisée par évaporation puis recuit à 1050°C pendant 5 minutes (sous N₂). La couche supérieure avait une épaisseur variable, comprise entre 4 et 20 nm. C’est elle qui servira de *spacer* entre les émetteurs et les nanostructures métalliques. Un second recuit est ensuite effectué sous une atmosphère composée d’un mélange de N₂ et H₂ de façon à façon à passiver les défauts de surface. Cette étape améliore de façon significative la luminescence des NC-Si.
2. Une couche de résine photosensible (PMMA) de 160 nm d’épaisseur est déposée à la tournette à la surface de l’échantillon. Elle est ensuite insolée par un faisceau d’électrons, puis développée avec du MIBK (*Methyl isobutyl keton*). Seules les parties insolées sont dissoutes par le solvant et on obtient ainsi des trous dans la résine, dont le diamètre correspond à celui des nanoparticules que l’on désire déposer sur la surface.
3. On évapore ensuite une couche de TiO₂ de 5 nm (couche d’accroche), puis une couche d’or d’épaisseur 50 nm (épaisseur désirée pour les nanoparticules) et enfin 20 nm d’aluminium

10. C’est possible avec de l’argent, mais ce métal s’oxyde très rapidement. Et à cette époque, nous n’avions pas encore commencé à travailler avec l’aluminium, métal qui sera exploré en détail dans le chapitre suivant.

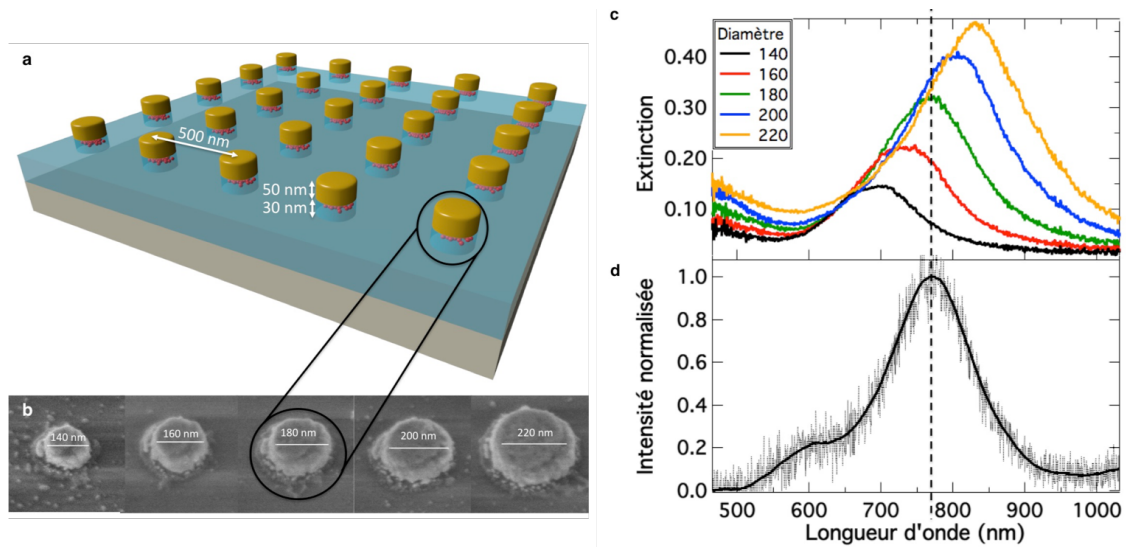


FIGURE 2.17 – (a) Schéma des échantillons étudiés. (b) Clichés obtenus en microscopie optique à balayage des nanocylindres d’or de différents diamètres. (c) Spectres d’extinction des nanocylindres, en fonction du diamètre. La ligne pointillée verticale permet de repérer la position du maximum d’émission des NC-Si. (d) Spectre d’émission de luminescence d’une monocouche de NC-Si de 4 nm de diamètre. Extrait de [Goffard et al., 2013].

au-dessus. Le rôle de cette couche d’aluminium est de protéger l’or lors de l’étape de gravure à venir.

4. Ce qui reste de résine est dissout à l’acétone (*lift-off*) et on obtient ainsi des nanoparticules cylindriques d’or recouvertes d’un chapeau d’aluminium déposées sur le substrat.
5. La dernière étape est de supprimer les NC-Si non situés sous un nanocylindre d’or. Pour cela, l’échantillon est gravé par gravure ionique réactive (RIE, Reactive Ion Etching) sous un mélange SF_6 et O_2 . Ce mélange de gaz grave très préférentiellement la silice, tandis que les nanoparticules d’or sont protégées par la couche d’aluminium. La durée de la gravure est calculée pour graver à une profondeur suffisante pour supprimer les NC-Si. Il reste alors à retirer le “chapeau” d’aluminium, ce qui se fait très simplement à l’aide d’une solution de KOH qui dissout l’aluminium.

Au final, après la gravure on se retrouve avec la structure représentée en Fig. 2.17a : des nanocylindres d’or au sommet de piliers de silice, au sein desquels se trouve une monocouche de NC-Si située à une distance contrôlée de l’or. Il ne reste plus de NC-Si entre les nanoparticules, ce qui nous assure que tous seront bien couplés et situés à la distance voulue. Comme je l’ai déjà souligné, un point clé dans toute mesure expérimentale d’une exaltation de fluorescence est la mesure d’une référence adaptée. Pour cela, nous avons également fabriqué des échantillons de référence en utilisant exactement la même procédure, mais sans la couche d’or. On obtient ainsi des échantillons de nanopiliers de silice comprenant une couche de NC-Si, piliers dont les dimensions (diamètre, hauteur) sont identiques à celle des échantillons comprenant une nanoantenne en or. Toutes nos mesures expérimentales pourront ainsi être normalisées en utilisant les mesures faites sur ces échantillons.

2.4.3 Contrôle plasmonique de l’émission

Nous avons mesuré l’émission de luminescence des NC-Si couplés à des nanocylindres d’or de diamètres d compris entre 140 et 220 nm, par pas de 20 nm (cf. Fig. 2.17b). Ces cylindres étaient organisés sous la forme d’un réseau carré de période $D = 500$ nm. Le choix d’une organisation en réseau n’était pas lié à une volonté d’observer des effets collectifs, mais lié au fait que nous

souhaitions pouvoir faire des mesures reflétant l'effet d'une nanoantenne individuelle, tout en ayant un nombre d'émetteurs suffisamment grand pour obtenir un bon niveau de signal. Le pas de 500 nm nous permettait de nous assurer de l'absence de couplage en champ proche des différentes nanoantennes, tout en maintenant une bonne densité de nanoantennes.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la réponse en champ lointain du réseau de nanocylindres par spectroscopie d'extinction. Ces mesures ont été réalisées sur un banc expérimental développé lors de la thèse et reposant sur un bâti de microscope inversé Olympus IX-71. Pour l'extinction, l'illumination se fait via la lampe halogène du condenseur du microscope (en retirant le filtre thermique de façon à avoir la partie proche infrarouge du spectre). La lumière transmise au travers de l'échantillon est ensuite collectée par un objectif de microscope vers la sortie latérale du microscope. Là, elle subit un filtrage spatial par le cœur d'une fibre optique qui l'envoie vers le spectroscopie. Le diamètre du cœur de la fibre, divisé par le grandissement du microscope, définit la taille de la zone de collection sur l'échantillon. Ici, la zone de collection était un disque d'environ $3\ \mu\text{m}$ de diamètre. Les résultats des mesures sont présentés en Fig. 2.17c. Comme attendu, la position de la résonance plasmonique (mode dipolaire) se décale vers le rouge à mesure que le diamètre des nanocylindres augmente. La valeur maximale de l'extinction augmente aussi, tout simplement parce que la période étant fixée, la proportion de surface couverte par le métal augmente. Sur la Fig. 2.17c, la ligne verticale en pointillés indique la position du maximum d'émission des NC-Si : les nanocylindres de diamètre 180 nm (courbe verte) apparaissent donc comme les plus appropriés si l'on souhaite ajuster au mieux la position de la résonance plasmonique à l'émission de luminescence.

Ensuite, nous avons caractérisé l'émission de luminescence d'une couche de NC-Si. Dans ce cas, excitation et collection de l'émission se font via le même objectif de microscope (épi-fluorescence), la luminescence étant séparée de la simple réflexion grâce à un filtre dichroïque et un filtre passe-bande. L'excitation est issue d'une lampe UV (*XCite Exacte*) passée au travers d'un filtre passe-bande centré à $\lambda = 400\ \text{nm}$ et de largeur 40 nm. La réponse spectrale de la monocouche est présentée sur la Fig. 2.17d. On voit le pic principal centré sur $\lambda = 770\ \text{nm}$, mais également un pic secondaire, moins intense mais de plus haute énergie, qui apparaît comme un épaulement. Il faut souligner que l'intensité de ce pic est fortement dépendante du traitement thermique de passivation de la surface qui suit la formation des NC-Si : en l'absence de ce traitement, le pic est beaucoup plus intense, pouvant même dépasser l'émission des NC-Si. C'est ce qui nous conduit à associer ce pic à l'émission de défauts situés en surface des NC-Si. Si la présence de ce pic d'émission des défauts peut sembler à première vue problématique, en réalité elle nous permet d'avoir un spectre d'émission assez large, couvrant une bonne partie du visible (de 500 à 900 nm).

Intéressons-nous maintenant aux spectres de fluorescence obtenus dans le cas des NC-Si couplés à des nanocylindres d'or de 180 nm de diamètre (voir les inserts des Fig. 2.18a-b). Ces mesures ont été réalisées en épi-fluorescence, sous une excitation par lampe à $\lambda = 400\ \text{nm}$, focalisée par un objectif de microscope d'ouverture numérique 1.2. La puissance d'excitation (mesurée à l'entrée de l'objectif) était de 5 mW. La lampe illuminait une surface assez grande correspondant à un disque de diamètre $150\ \mu\text{m}$, mais le diamètre de la zone de collection (définie par la diamètre du cœur de la fibre optique utilisée) n'était que $3\ \mu\text{m}$. Cela signifie que notre signal provient d'une zone contenant typiquement 3×3 nanoantennes. Les spectres de photoluminescence enregistrés en présence des nanocylindres sont représentés en rouge, pour une distance métal-nanocristal de 4 nm (Fig. 2.18a) et de 8 nm (Fig. 2.18b). Sur chacune des figures est aussi représenté (courbe noire en pointillés) le signal mesuré sur la nanostructure de référence (cylindre de verre contenant une monocouche de NC-Si, sans or). Un comportement complètement différent est observé pour ces deux distances. Lorsque la distance est de 4 nm, la présence du nanocylindre d'or résonnant à la longueur d'onde d'émission des NC-Si diminue l'intensité de luminescence. Lorsque cette distance est augmentée à 8 nm, une forte augmentation du signal est observée. Nous avons réalisé ces mesures de façon systématique pour des distances

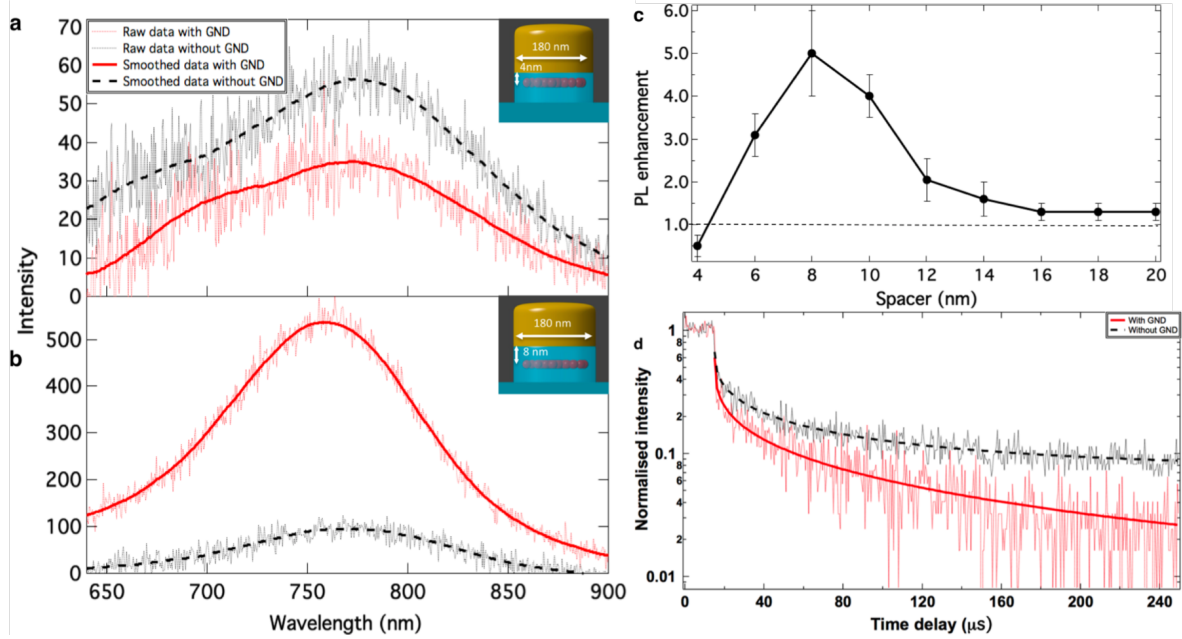


FIGURE 2.18 – Exaltation de luminescence des NC-Si. (a) Spectre de luminescence d’une monocouche de NC-Si dans un pilier en silice de 180 nm de diamètre, en présence (courbes rouges) ou en l’absence (courbes noires) d’un nanocylindre d’or de même diamètre situé à une distance $d = 4$ nm. Les courbes en traits fins correspondent aux données brutes, les courbes en traits épais à une courbe lissée. L’excitation est issue d’une lampe centrée à $\lambda = 400$ nm focalisée au travers d’un objectif de microscope d’ouverture numérique 1.2. La puissance moyenne à l’entrée de l’objectif est de 5 mW. Insert : géométrie de la structure. (b) Idem, pour une séparation $d = 8$ nm. (c) Facteur d’exaltation de luminescence (calculé à la longueur d’onde correspondant au maximum d’émission) en fonction de la distance de séparation d . (d) Mesure du temps de déclin de luminescence sur pour des NC-Si couplés à un nanocylindre de 180 nm (traits fins rouges) et sans nanoantenne (traits fins noirs). Les courbes en traits épais sont des ajustements numériques par l’Eq. 2.17 avec $\tau = 10.5 \mu$ s, $\beta = 0.5$, $I_0 = 0.6$ pour la courbe rouge et $\tau = 15.1 \mu$ s, $\beta = 0.5$, $I_0 = 0.6$ pour la courbe noire. Extrait de [Goffard et al., 2013].

de séparation comprises entre 4 et 20 nm. Nous avons ensuite fait le ratio entre le signal mesuré en présence des nanocylindres d'or et celui des structures de référence, de façon à obtenir le facteur d'exaltation de luminescence. La Fig. 2.18c montre ce facteur d'exaltation (calculé au pic d'émission des NC-Si) en fonction de la distance de séparation d . Ces mesures ont été effectuées sur plusieurs échantillons (ou plusieurs zones du même échantillon) puis moyennées, l'écart type des mesures donnant les barres d'erreur. On peut constater que partant d'une zone de *quenching* de l'émission pour $d = 4$ nm, on arrive dans une zone d'exaltation dès que la distance atteint 6 nm. Un optimum d'exaltation est obtenu pour $d = 8$ nm, puis le facteur d'exaltation diminue, tendant vers l'unité à grande distance. Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux qui avaient été obtenus dans le cas d'émetteurs uniques par [Anger *et al.*, 2006], qui sont présentés sur la Fig. 2.3. On retrouve un comportement similaire, avec une zone de *quenching* à courte distance, une exaltation du signal pour des distances intermédiaires, puis un retour vers un facteur d'exaltation unitaire à mesure que la distance augmente et que le couplage diminue. Il est remarquable que nous retrouvions le même comportement, alors même que le nombre d'émetteurs impliqués est bien plus grand dans notre cas. Connaissant la densité en nanocristaux (environ 10^{12} cm $^{-2}$), on peut en effet estimer que la monocouche contient quelques centaines de NC-Si (250 nanocristaux pour un diamètre de 180 nm, par exemple).

Pour comprendre l'origine de l'exaltation de fluorescence, nous avons repris l'analyse des différentes contributions avec la procédure expérimentale présentée dans la Section 2.2.3. Nous avons effectué des mesures de temps de vie sur un banc expérimental dédié. En effet, le temps de déclin de fluorescence des NC-Si est de l'ordre de quelques microsecondes, ce qui est particulièrement long par rapport à des émetteurs moléculaires ou des boîtes quantiques colloïdales (où l'échelle est plutôt de l'ordre de la nanoseconde). Pour ces expériences, l'excitation était issue d'une diode laser émettant à $\lambda = 405$ nm et modulée à 1 kHz, tandis que la détection était faite par un tube photomultiplicateur relié à un module de comptage (SR400 de National Instruments). La résolution temporelle de ce système est donnée par le temps de montée/descente du signal électrique contrôlant la diode laser, qui est estimé à 5 ns. Les courbes expérimentales de déclin de luminescence mesurées sur l'échantillon optimal (nanocylindres de diamètre 180 nm, séparation $d = 8$ nm) sont présentées sur la Fig. 2.18d, pour le système de référence (en noir) et pour le système avec nanoantenne (en rouge). Une claire diminution du temps de vie apparaît lorsque la nanoantenne est présente. Nous avons ajusté les données expérimentales avec une fonction de type "exponentielle étirée" :

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (2.17)$$

où β est un facteur de dispersion qui représente l'écart avec une exponentielle simple.¹¹ Le résultat de l'ajustement par cette fonction est représenté par les courbes en traits épais sur la Fig. 2.18d. On peut constater un bon accord, et on obtient des temps de déclin $\tau = 10.5$ μ s en présence de la nanoantenne et $\tau = 15.1$ μ s en son absence.

De plus, nous avons également réalisé des mesures du diagramme de rayonnement des NC-Si, en formant sur une caméra CCD l'image du plan focal arrière de l'objectif servant à collecter la fluorescence afin d'obtenir la distribution angulaire de l'émission. Les résultats sont présentés sur la Fig. 2.19a, pour l'échantillon optimal (nanocylindres de diamètre 180 nm, séparation $d = 8$ nm) et l'échantillon de référence correspondant. On peut voir que dans le cas de l'échantillon sans nanoantenne (Fig. 2.19a) on a une distribution angulaire homogène, avec simplement un pic d'émission autour de l'angle critique de l'interface air/verre (correspondant à un vecteur d'onde k_c). Quand la nanoantenne est présente (Fig. 2.19b), le diagramme de rayonnement n'est plus homogène et on observe un maximum de luminescence au centre de l'objectif (correspondant à une émission selon la normale au plan de l'échantillon). Les profils correspondants ont été tracés

11. L'exponentielle étirée est utilisée couramment pour modéliser la dynamique d'émission des NC-Si. Elle permet de prendre en compte la dispersion des durées de vie, notamment associée à la dispersion en taille des NC-Si (voir [Goffard, 2014] pour plus de détails).

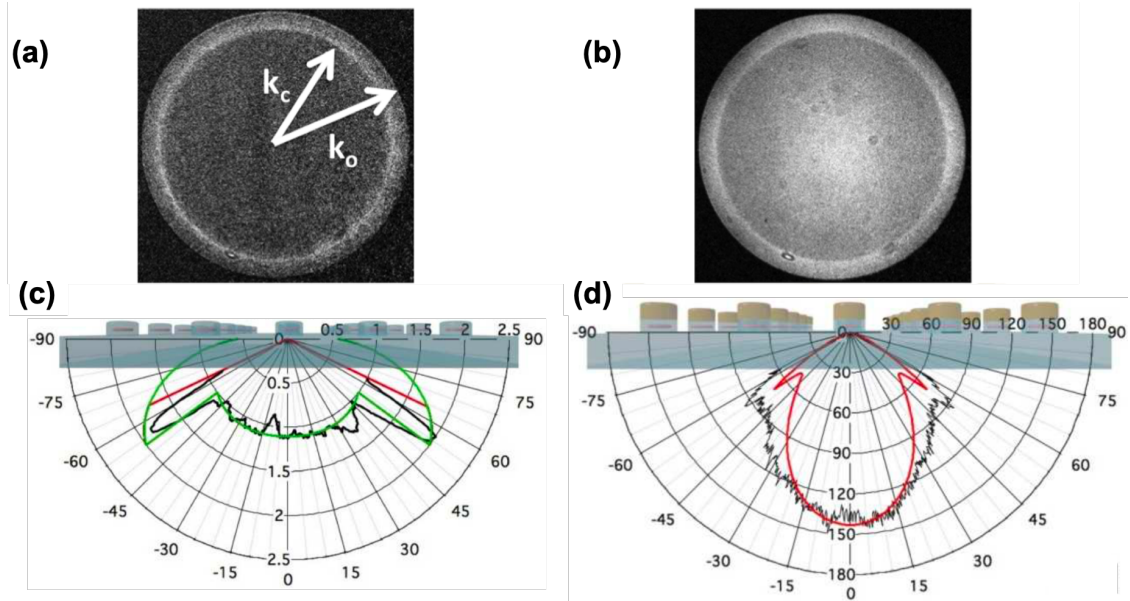


FIGURE 2.19 – Diagramme de rayonnement des NC-Si. (a) Image du plan focal arrière de l'objectif pour l'échantillon de référence. On a représenté sur l'image les vecteurs d'onde correspondant à l'angle critique k_c et à l'angle maximum collecté par l'objectif k_o . (b) Idem, en présence de nanocylindres de diamètre $D = 180$ nm. (c) Représentation du rayonnement sur un diagramme polaire pour l'échantillon de référence. En noir : profil expérimental issu de a ; en vert : calcul analytique basé sur [Lieb et al., 2004] ; en rouge : limite de détection de l'objectif utilisé. (d) Idem en présence de nanoantenne. En noir : données expérimentales ; en rouge : calcul analytique basé sur [Rigneault et al., 2000]. Extrait de [Goffard, 2014].

sur un diagramme polaire (en noir sur les Fig. 2.19c-d). Pour extraire le facteur d'exaltation de luminescence issu de la redirection de l'émission, il faut faire des hypothèses supplémentaires. En effet, un calcul rigoureux impliquerait de pouvoir mesurer l'émission sur un angle solide de 4π steradians, alors que nous avons accès à l'émission seulement sur l'angle de collection de notre objectif. Pour pouvoir donner une estimation du facteur d'exaltation lié à la redirection, nous avons tout d'abord supposé que toute la luminescence était émise dans le demi-espace inférieur (vers l'objectif). C'est une hypothèse faible, dans la mesure où l'émission d'un dipôle situé à une interface se fait très majoritairement en direction du substrat. En utilisant les formules analytiques obtenues par [Lieb et al., 2004] pour l'émission d'un émetteur unique près d'une interface, Julie a pu estimer quand dans le cas d'un émetteur situé à 8 nm sous une interface air/verre, 98% de l'émission se fait vers le verre. Même si la présence de la nanostructuration de surface va modifier ce chiffre, il paraît raisonnable de négliger l'émission vers l'air en première approximation. Le résultat du calcul analytique est représenté en vert sur la Fig. 2.19c. On peut voir que ce modèle simple (un émetteur unique situé à 8 nm dans le verre) reproduit assez fidèlement la mesure expérimentale dans la partie du spectre angulaire effectivement collectée par l'objectif (cône de détection situé sous les lignes rouges de la Fig. 2.19c). Nous allons alors supposer que ce modèle fonctionne tout aussi bien pour la partie qui n'est pas captée par l'objectif. On peut alors calculer la proportion de lumière qui est effectivement collectée par l'objectif. Pour cela, on définit un volume de collection limité par l'objectif, qui n'est autre que le volume défini par le courbe verte et situé dans le cône de détection (lignes rouges). Le rapport du volume total par le volume limité donne une efficacité de collection de 63%. Nous pouvons ensuite faire le même calcul dans le cas où les nanoantennes sont présentes. Pour modéliser l'émission, nous avons utilisé les formules analytiques donnant l'émission d'un réseau de dipôles émetteurs telles que proposées par [Rigneault et al., 2000]. La prise en compte du réseau périodique donne un bien meilleur accord avec nos mesures qu'un émetteur isolé (pour une comparaison entre les deux modèles, se reporter à [Goffard, 2014]). Le résultat du calcul est représenté en rouge sur la Fig.

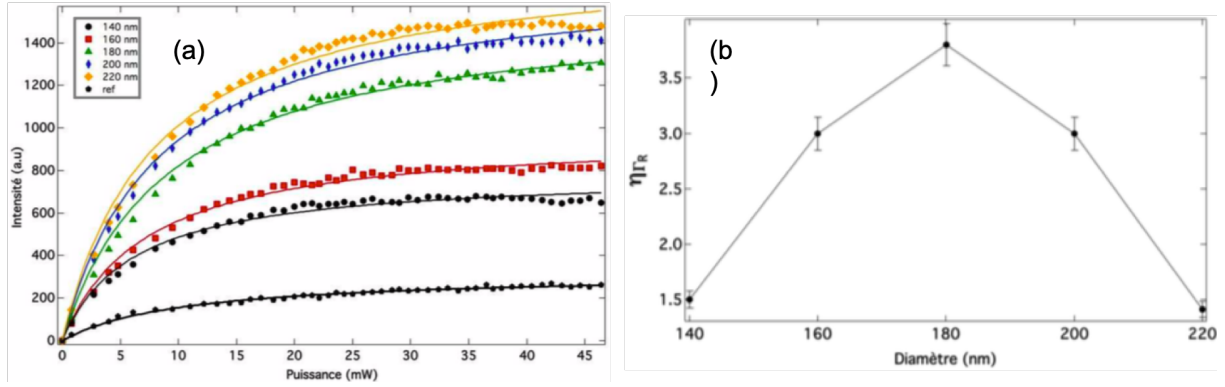


FIGURE 2.20 – (a) Mesures de l'intensité de fluorescence en fonction de la puissance d'excitation, pour différents diamètres de nanocylindres. (b) Exaltation du taux de désexcitation radiative. Extrait de [Goffard, 2014].

2.19d. Un assez bon accord est observé, et l'on peut observer que le diagramme de rayonnement théorique est intégralement situé dans le cône de détection de l'objectif. Autrement dit, en présence des nanoantennes l'efficacité de collection est proche de 100%. On peut alors estimer notre exaltation de l'efficacité de collection via $\eta_\kappa \simeq 1/0.63 \simeq 1.6$. Ce calcul a été effectué pour les différents diamètres de nanocylindres fabriqués et il s'avère qu'il reste à peu près constant.

Le facteur d'exaltation lié à la collection étant désormais connu, il devient possible de séparer l'ensemble des contributions à l'exaltation de luminescence en procédant à des mesures de l'intensité de photoluminescence en fonction de la puissance d'excitation. Ces mesures sont présentées pour les différents diamètres fabriqués sur la Fig. 2.20a : les points sont les mesures, les lignes l'ajustement numérique par l'Eq. 2.6. Notons que l'ajustement numérique est assez délicat : si on ne va pas suffisamment loin dans les puissances d'excitation, on a une grande latitude dans les coefficients de la fonction d'ajustement (en particulier pour la courbe de référence) et cela peut conduire à des résultats erronés. C'est pourquoi, comme on peut le voir sur la figure, nous sommes allés aussi loin que possible dans les puissances d'excitation atteignables avec notre lampe. À l'aide ces données, nous avons pu calculer le facteur d'exaltation du taux d'émission radiatif, η_{kr} . On peut voir qu'un optimum est atteint pour un diamètre de 180 nm, pour lequel une exaltation du taux de désexcitation radiative d'un facteur 3.8 est mesurée. Puisqu'on connaît également l'exaltation du taux de désexcitation total (via les mesures de temps de déclin), on peut calculer l'exaltation du rendement quantique des NC-Si, et de là l'exaltation de l'excitation. On obtient alors, pour un nanocylindre de 180 nm de diamètre :

- une exaltation du taux d'excitation de 1. Autrement dit, l'excitation n'est pas renforcée par la présence des nanocylindres d'or. C'était un résultat attendu, dans la mesure où les cylindres sont excités loin de leur résonance. On peut toutefois noter qu'ils n'exercent pas d'effet négatif, qui aurait pu apparaître à cause de leur absorption. Ce facteur d'exaltation de 1 est observé pour tous les diamètres.
- Une exaltation du rendement quantique d'un facteur 2.6, qui est donc l'effet majeur expliquant l'exaltation de la luminescence.
- Une exaltation de la collection d'un facteur 1.6.

Si on effectue le produit de ces trois termes, on obtient le facteur d'exaltation à faible puissance, $\eta_{F,low} = 1 \times 2.6 \times 1.6 = 4.2$, tandis qu'à forte puissance (saturation) on a $\eta_{F,sat} = \eta_{kr} \times \eta_\kappa = 3.7 \times 1.6 = 5.9$. On voit que le facteur d'exaltation de 5 qui a été mesuré dans la Fig. 2.18c correspond en fait à un régime intermédiaire entre le régime linéaire et le régime de saturation.

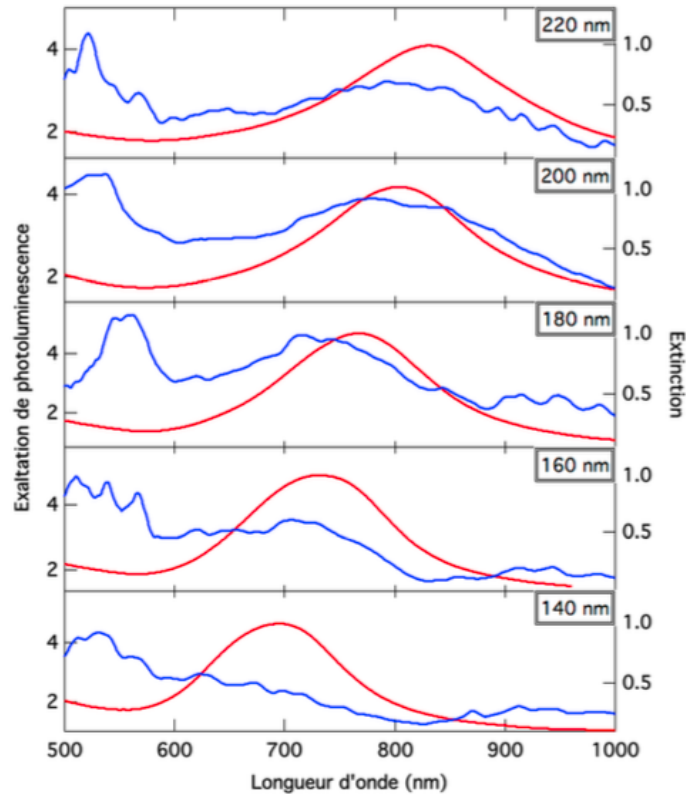


FIGURE 2.21 – Exaltation de luminescence (en bleu) et spectres d’extinction (en rouge) pour différents diamètres de cylindres. La distance or-silicium est fixée à 8 nm. Extrait de [Goffard, 2014].

2.4.4 Rôle des modes d’ordre plus élevé

Le spectre d’émission des NC-Si (Fig. 2.17d) est en fait plus large que ce qui est présenté sur les spectres d’exaltation précédents, puisqu’il contient une partie liée aux défauts de surface. Cette partie du spectre est moins intense, ce qui conduit à des spectres d’exaltation un peu plus bruités. C’est pour cela que nous n’avons pas représenté cette zone spectrale dans nos résultats jusque là. Il est toutefois intéressant de regarder plus en détail ce qui s’y passe. La Fig. 2.21 montre l’exaltation de luminescence en fonction de la longueur d’onde, sur l’ensemble de la zone de mesure, pour différents diamètres de nanocylindres d’or. Les spectres d’extinction des nanocylindres ont été représentés (en rouge) sur la même figure. On remarque une exaltation de luminescence coïncidant avec la position de la résonance plasmonique des nanocylindres. Il s’agit de l’effet discuté précédemment, la résonance plasmonique des nanocylindres augmentant la LDOS et donc le taux de désexcitation radiative (via l’effet Purcell).

On voit aussi qu’une exaltation significative est observée dans la zone 500-600nm (zone d’émission des défauts), même si le signal est plus bruité (d’où les accidents dans les spectres, liés au lissage des données brutes). Ce qui est plus étonnant, c’est que les spectres d’extinction ne montrent pas de résonance plasmonique à ces longueurs d’onde. Ce n’est pour autant qu’il n’existe pas de modes plasmoniques à ces fréquences, mais les modes plasmoniques qui peuvent être excités efficacement dépendent fortement des conditions expérimentales d’excitation ([Movsesyan et al., 2018]). En particulier, les modes dits "sombres" (*dark modes*) désignent les modes qui se couplent mal au continuum radiatif. Sur une nanoparticule plasmonique de symétrie simple, le mode dipolaire est brillant, mais les modes d’ordre plus élevés – à commencer par le mode quadripolaire – sont sombres. Si ces modes sombres sont compliqués à exciter avec une onde plane incidente, un dipôle émetteur situé dans le champ proche d’une nanostructure peut aisément s’y coupler. [Liu et al., 2009] ont ainsi montré numériquement qu’on pouvait se

coupler très efficacement au mode sombre quadripolaire d’une bipyramide en or. Toutefois, les résultats de [Liu *et al.*, 2009] démontrent que ce couplage émetteur-mode sombre augmente la partie non-radiative de l’émission : on a ainsi une forte valeur de $\eta_{k_{nr}}$, mais pas de η_{k_r} . Si le temps de déclin d’un tel émetteur sera fortement réduit, en revanche aucune exaltation de fluorescence n’est espérée. [Schmidt *et al.*, 2012] se sont intéressés aux cas d’un émetteur couplé à un nanobâtonnet : leurs calculs prédisent une augmentation des taux de désexcitation total k_{tot} et radiatif k_r par des modes d’ordre élevé. Ils montrent aussi que selon l’orientation du dipôle émetteur on se couple plutôt aux modes sombres du nanobâtonnet (pour un dipôle émetteur orienté perpendiculairement à l’axe du nanobâtonnet) ou bien aux modes brillants (pour un dipôle orienté selon l’axe du nanobâtonnet). D’un point de vue expérimental, [Curto *et al.*, 2013] ont démontré qu’une boîte quantique unique située au voisinage de nanobâtonnets de longueur variable pouvait coupler à des résonances plasmons d’ordre élevé. La boîte quantique étant située à l’extrémité du nanobâtonnet, où toutes les résonances présentent un maximum de champ, elle pouvait se coupler aux modes d’ordre élevé. Des mesures de diagramme de rayonnement permettaient ensuite à [Curto *et al.*, 2013] de visualiser la symétrie du mode résonant excité. On a donc une augmentation de fluorescence associée à l’excitation d’un mode d’ordre élevé. Ces travaux ont été complétés par ceux de [Peter *et al.*, 2018], qui ont mis en évidence expérimentalement une exaltation de fluorescence liée à un mode quadripolaire : le mode en question n’apparaît pas sur les spectres de diffusion en champ lointain des nanobâtonnets métalliques, mais il provoque une exaltation du signal de fluorescence – de façon similaire à ce que nous voyons ici.

On peut toutefois s’interroger sur le processus physique expliquant l’exaltation du signal de fluorescence. Il est clair qu’un émetteur situé dans le champ proche d’une nanoparticule peut se coupler à tout mode qui possède un maximum de champ à la position spatiale de l’émetteur à la longueur d’onde considérée. Toutefois, si le mode plasmonique excité est sombre, il ne devrait pas pouvoir se désexciter de façon radiative et donc contribuer à l’exaltation du signal de fluorescence. La littérature est peu claire à cet égard. Les articles de [Schmidt *et al.*, 2012] et [Peter *et al.*, 2018] ne proposent pas vraiment d’explication à cet apparent paradoxe. Quant à [Curto *et al.*, 2013], ils expliquent que les antennes étudiées sont d’une taille assez importante comparée à la longueur d’onde (de l’ordre de $\lambda/2$) et considèrent ce mode comme “sub-radiant” et non sombre. La différence entre les deux termes tient au moment dipolaire total associé au mode plasmonique : si ce moment est nul (distribution de charges anti-symétrique) alors le mode est sombre, s’il est faible le mode est sub-radiant. Une autre hypothèse est liée à la nature des émetteurs eux-mêmes, qui sont des nanobilles d’un matériau à haut indice (le silicium). Il est donc possible que les NC-Si agissent comme un ensemble de diffuseurs en champ proche, couplant le mode sombre au champ lointain.

2.4.5 Exaltation de luminescence par des nanobâtonnets

Pour essayer d’aller plus loin, nous nous sommes intéressés au couplage de nos NC-Si avec des structures plasmoniques de forme légèrement plus complexe, des nanobâtonnets. Ces derniers ont une réponse qui dépend de la polarisation de la lumière excitatrice : on a donc des résonances différentes selon que la polarisation est alignée avec le grand ou le petit axe du nanobâtonnet. [Mertens *et al.*, 2006] s’étaient déjà intéressés à cette géométrie (en utilisant des nanobâtonnets en argent) et avaient pu mettre en évidence une réponse dépendant de la polarisation. En particulier, ils démontraient que le diagramme de rayonnement des NC-Si couplés aux nanobâtonnets correspondait à un dipôle aligné selon le grand axe ou le petit axe, suivant la polarisation considérée. Nous avons voulu tester cette géométrie, avec des nanobâtonnets d’or, pour voir si d’une part nous pouvions atteindre des facteurs d’exaltation plus importants et d’autre part pour voir si nous pouvions polariser l’émission des NC-Si.

Nous avons donc fabriqué des nanobâtonnets de longueur variable (entre 140 et 200 nm), de largeur fixe (100 nm) et d’épaisseur 50 nm. Ces nanostructures sont organisées sous la forme d’un réseau carré de pas 500 nm. À noter que la largeur de 100 nm correspond en fait à un

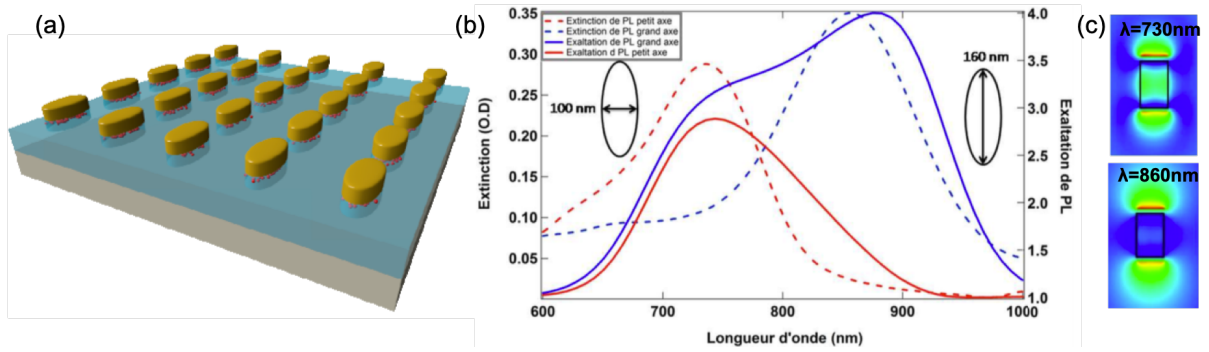


FIGURE 2.22 – Exaltation de luminescence par des nanobâtonnets. (a) Schéma des échantillon. (b) Spectres d’extinction des nanobâtonnets (en pointillés) et spectres d’exaltation de luminescence (en traits pleins) pour une polarisation alignée avec le petit (en rouge) et avec le grand axe (en bleu) d’un nanobâtonnet de 160 nm de long et de 100 nm de large. La distance or-silicium est fixée à 8 nm. (c) Calcul par FDTD de l’intensité du champ électrique dans le champ proche du nanobâtonnet aux longueur d’onde correspondant aux deux maxima d’exaltation ($\lambda = 730$ nm et $\lambda = 860$ nm). Extrait de [Goffard, 2014].

défaut de fabrication : nous avons décidé de fabriquer des bâtonnets de 60 nm de large, mais nous avons obtenu une largeur plus grande que la consigne (probablement due à une surdose lors de l’irradiation par le faisceau d’électrons). Comme les expériences d’optique étaient réalisées avant la caractérisation de la topographie des structures au MEB (pour éviter des problèmes de contamination), nous avons finalement gardé ces dimensions. Ces nanostructures sont situées à 8 nm au-dessus de NC-Si dans une matrice de verre et les NC-Si non couplés ont été retirés par gravure RIE, comme pour les nanocylindres d’or. On obtient ainsi la géométrie représentée en Fig. 2.22a.

Les courbes en pointillés sur la Fig. 2.22b sont les spectres d’extinction des nanobâtonnets d’or lorsque la polarisation est alignée avec le grand (courbe pointillée bleue) ou le petit axe (courbe pointillée rouge). On voit qu’à chaque orientation du polariseur correspond une longueur d’onde de résonance différente, le mode résonant selon le petit axe étant à une longueur d’onde plus courte, comme attendu. Les courbes en traits pleins représentent le facteur d’exaltation de luminescence mesuré en fonction de la longueur d’onde, selon les deux polarisations. Précisons qu’il s’agit bien ici de la polarisation de la lumière émise (un analyseur est placé avant le spectroscope), l’excitation étant non polarisée. Lorsque l’analyseur est aligné avec le petit axe des nanobâtonnets (en rouge sur la Fig. 2.22b), on observe que l’exaltation “suit” la résonance plasmonique du petit axe. On observe toutefois un élargissement de la courbe d’exaltation par rapport à l’extinction aux grandes longueurs d’onde. Ce phénomène peut s’interpréter par une excitation partielle liée au mode du grand axe et à l’orientation aléatoire des moments dipolaires d’émission des NC-Si. Si on s’intéresse maintenant au spectre d’exaltation obtenu lorsque l’analyseur est orienté selon le grand axe des nanobâtonnets, on observe deux maxima d’exaltation. Le maximum à $\lambda = 860$ nm correspond au mode dipolaire du grand axe (celui observé dans le spectre d’extinction). Il est plus étonnant d’observer un maximum d’exaltation à une longueur d’onde de $\lambda = 730$ nm, correspondant à la résonance du petit axe, alors même que cette résonance devrait être éteinte par l’analyseur. Ce résultat peut toutefois se comprendre si l’on prend en compte l’existence des modes d’ordre plus élevé : selon le grand axe le bâtonnet supporte aussi une résonance quadripolaire, qui correspond à un mode “sombre” ou sub-radiant qui n’apparaît pas forcément sur les spectres d’extinction. Pour éclaircir ce point, Julie a réalisé des calculs à l’aide d’un logiciel de FDTD commercial de façon à extraire les cartes du champ proche. La Fig. 2.22c montre le résultat de calculs de l’intensité du champ électrique au voisinage des nanobâtonnets, pour les longueurs d’onde correspondant aux deux maxima d’exaltation et une excitation polarisée selon le grand axe. À $\lambda = 860$ nm, on observe bien une carte d’intensité

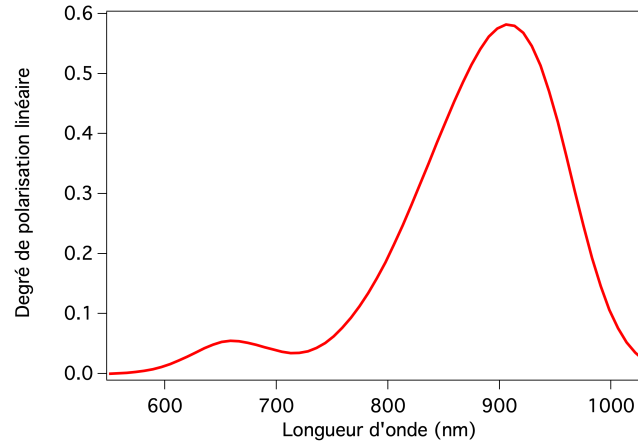


FIGURE 2.23 – Degré de polarisation linéaire de la luminescence émise par des NC-Si couplés avec un nanobâtonnet d'or de 160 nm de long et 100 nm de large.

correspondant à un mode dipolaire, tandis qu'à $\lambda = 730$ nm on a une symétrie correspondant à un quadripôle, avec un nœud de champ au centre du nanobâtonnet. Le pic d'exaltation à faible longueur d'onde est donc associé à un mode d'ordre plus élevé, qui se trouve correspondre également à une résonance transverse du bâtonnet. Comme dans le cas des nanocylindres, on voit que les NC-Si sont capables de sonder les résonances plasmoniques supportées par les nanostructures, y compris des modes sombres ou sub-radiants.

Un point intéressant est qu'aux longueurs d'onde correspondant aux résonances selon le grand ou le petit axe, l'émission des NC-Si est polarisée. L'émission de luminescence, qui est non polarisée pour un nanocrystal isolé, prend la polarisation du mode plasmonique avec laquelle il se couple. Cela implique que l'on est en présence d'un émetteur hybride, appelé *plasmophore* par des auteurs comme [Ming et al., 2011](#), dont les propriétés empruntent à la fois à l'émetteur quantique et au mode plasmon supporté par la nanoantenne. Pour s'en convaincre, on peut regarder le degré de polarisation de la lumière émise, en définissant un degré de polarisation linéaire DPL selon :

$$\text{DPL} = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (2.18)$$

où $I_{\parallel}$ et $I_{\perp}$ désignent respectivement l'intensité de luminescence mesurée quand l'analyseur est aligné selon le grand et le petit axe. Le DPL renseigne ainsi sur la proportion de lumière polarisée selon le grand axe : une lumière avec $\text{DPL} = +1$ est complètement polarisée selon le grand axe, et selon complètement selon le petit axe quand $\text{DPL} = -1$. J'ai tracé sur la Fig. [2.23](#) le DPL en fonction de la longueur d'onde d'émission. On peut voir qu'autour de 900 nm, la luminescence est polarisée à près de 60% selon le grand axe par le couplage plasmonique. Une polarisation apparaît également autour du mode quadripolaire du grand axe, mais le degré de polarisation est beaucoup faible, à cause de la présence à cette même longueur d'onde d'une résonance selon la direction perpendiculaire.

En résumé

Ces travaux ont permis de développer une approche, basée sur une fabrication descendante, permettant de coupler un plan d'émetteurs fluorescents avec une nanoantenne de façon extrêmement contrôlée. Non seulement les dimensions et la géométrie de la nanoantenne peuvent être contrôlées avec toute la souplesse que permet la lithographie électronique, mais la distance émetteur-métal est contrôlée avec une précision de l'ordre du nanomètre. Cela nous a permis de

mettre en évidence la transition d'un régime d'inhibition de fluorescence aux courtes distances vers un régime d'exaltation pour une distance optimale située autour de 8 nm. Nous avons pu également comprendre l'origine de cette exaltation, principalement liée à une augmentation du taux de désexcitation radiative et à la redirection de lumière. En changeant la géométrie des nanoantennes, nous avons aussi pu montrer que la polarisation de la lumière émise pouvait être contrôlée, faisant du système NC-Si / nanostructure métallique un émetteur hybride. Un résultat particulièrement intéressant est que les NC-Si (dont le spectre d'émission est finalement assez large si l'on inclut l'émission des défauts de surface) peuvent agir comme une *source blanche en champ proche* capable de sonder les différents modes plasmoniques supportés par une nanostructure donnée - y compris les modes faiblement couplés aux modes radiatifs. Cela permet d'imaginer une sorte de nanospectroscopie en champ proche, sans utiliser de microscope en champ proche.

Une limite à ce travail est la valeur assez modérée des facteurs d'exaltation de fluorescence observés. Malgré la précision de la fabrication et du positionnement des émetteurs, les exaltations restent inférieures à 10. Il y a deux raisons principales à cela. La première raison est que le positionnement de l'émetteur, s'il est précis, est limité à un positionnement *sous* la nanostructure métallique, ce qui n'est pas forcément l'endroit où les exaltations plasmoniques du champ et de la LDOS sont les plus importantes. Un positionnement à côté de la nanostructure donnerait de meilleurs résultats. Le second point est plus fondamental. Les résultats les plus spectaculaires qui ont été obtenus en matière d'exaltation de fluorescence reposent principalement sur l'exaltation du taux d'excitation. Par exemple, le facteur d'exaltation de 1380 mesuré sur une molécule unique par [Kinkhabwala *et al.*, 2009] provient d'une exaltation (estimée) d'un facteur 180 de l'excitation et seulement d'un facteur 9 du rendement quantique. Pourtant, les émetteurs utilisés présentent un rendement quantique initial très faible, de l'ordre de 2.5%, ce qui fait qu'en principe un facteur 40 d'exaltation pourrait être obtenu. La limitation provient des pertes supplémentaires apportées par la nanoantenne (notamment les pertes ohmiques dans le métal) qui limitent l'efficacité de l'exaltation de l'émission. Pour permettre des exaltations importantes de la fluorescence, une nanoantenne doit donc être résonante à la fois à l'excitation et à l'émission. Si ce n'est pas une difficulté pour des émetteurs présentant un faible décalage de Stokes (comme des molécules organiques), pour des émetteurs présentant un grand décalage de Stokes comme les NC-Si, cela nécessite la conception de systèmes doublement résonants. Nous allons explorer une stratégie possible dans la section suivante.

2.5 Exaltation de fluorescence par des modes collectifs dans des réseaux de nanoantennes

Cette section présente principalement les résultats obtenus par Frédéric Laux lors de sa thèse. La thèse de Frédéric s'inscrit dans le prolongement de celle de Julie, avec pour objectif d'améliorer les facteurs d'exaltation obtenus sur les NC-Si. L'idée est de fabriquer des structures doublement résonantes, à la fois à l'excitation (autour de 400 nm) et à l'émission (autour de 800 nm). Pour cela, nous nous sommes intéressés aux modes collectifs supportés par les réseaux périodiques de nanoantennes, que l'on connaît en français sous le terme un peu impropre de **modes de réseau**.

2.5.1 Les modes de réseau

En général, lorsqu'on fabrique des nanostructures plasmoniques, on les fabrique sous la forme d'un réseau périodique 2D. La raison est que cela simplifie fortement les mesures d'extinction : on mesure ainsi sur un ensemble de nanostructures, de plusieurs dizaines de microns de côté, permettant de faire la mesure sur un système optique simple. Pour la partie visible du spectre, si les nanostructures sont éloignées d'au moins une centaine de nanomètres (bord à bord), aucun effet de couplage en champ proche n'est attendu. Pour autant, on observe parfois sur ces réseaux des résonances plasmoniques ne ressemblant pas tout à fait à ce qui est prédit pour

une nanostructure individuelle : leur forme spectrale est asymétrique et la résonance plus étroite qu'attendu. Ce sont ces résonances que l'on désigne comme des modes de réseau. Ils apparaissent non pas à cause d'un couplage en champ proche entre les particules, mais grâce à un couplage par diffraction. En effet, pour certaines longueurs d'onde et/ou certains angles d'incidence, l'un des ordres diffractés par le réseau se propage parallèlement à celui-ci, selon un angle rasant. Ce phénomène, connu en théorie des réseaux sous le nom **d'anomalie de Rayleigh**, est associé à l'apparition ou à la disparition d'un ordre de diffraction. L'onde propagative associée à l'anomalie de Rayleigh permet le couplage à grande distance des différentes nanoantennes individuelles le long de la direction de propagation de l'ordre diffracté et l'on observe une hybridation entre la résonance associée à l'anomalie de Rayleigh et la résonance plasmon localisée supportée par les nanoantennes. Le concept et l'observation expérimentale des modes de réseau est en fait assez ancien. À ma connaissance, le premier article sur les modes de réseau remonte à 1985 : [Meier et al., 1985] puis [Carron et al., 1986] ont prédit puis observé expérimentalement des résonances plasmoniques affinées par couplage diffractif. L'idée est réintroduite près de 20 ans plus tard par [Zou et al., 2004] et [Féridj et al., 2005] dans le contexte de la plasmonique¹². Depuis environ 2013, les modes de réseau, dénommés alternativement *lattice modes* ou *surface lattice resonances* (SLR) selon les auteurs, ont été utilisés pour différentes applications : laser plasmonique ([Zhou et al., 2013]), couplage fort avec des émetteurs ([Väkeväinen et al., 2013]) ou encore sources directives ([Lozano et al., 2014]). Plusieurs articles de revue sont désormais disponibles et offrent un panorama plus vaste du sujet – voir par exemple [Wang et al., 2018]. À noter que les modes de réseau ne sont pas restreints aux arrangements périodiques de nanoantennes métalliques, mais peuvent également apparaître dans des réseaux de nanoantennes diélectriques, notamment en silicium comme démontré par [Evlyukhin et al., 2010].

Origine physique des modes de réseau

Pour comprendre l'origine des modes de réseau, nous allons raisonner sur un exemple qui nous permettra de mieux visualiser les choses. Nous allons considérer un réseau carré de nanoparticules métalliques de période D . Les nanoparticules sont des nanocylindres en or de diamètre d , déposés sur un substrat d'indice n_1 . Le superstrat (demi-espace supérieur) présente un indice n_2 . La position de l'anomalie de Rayleigh s'obtient en écrivant la loi des réseaux et en regardant à quel moment un ordre diffracté apparaît ou disparaît (autrement dit, quand $\sin \theta_d = 1$, avec θ_d l'angle diffracté). Dans le cas du réseau carré décrit ci-dessus, l'anomalie associée à l'ordre (m, p) apparaît pour les longueurs d'onde vérifiant l'équation suivante :

$$\lambda_{m,p} = D \frac{\sqrt{n_2^2(m^2 + p^2) - n_1^2 p^2 \sin^2 \theta \pm m n_1 \sin \theta}}{m^2 + p^2} \quad (2.19)$$

où θ est l'angle d'incidence (depuis le substrat) et où m et p sont des entiers relatifs caractérisant l'ordre diffracté. On a également supposé ici que les axes du réseau sont alignés avec les axes (Ox) et (Oy), le plan d'incidence est ainsi le plan (zOx). On peut remarquer que même si le réseau est carré (la période est la même dans les directions x et y), les indices des ordres m et p ne jouent pas des rôles symétriques dans l'Eq. 2.19, sauf si $\theta = 0$: l'angle d'incidence brise la symétrie du réseau. La position en longueur d'onde des premières anomalies en fonction de la période du réseau, calculée par l'Eq. 2.19, est représentée sur la Fig. 2.24 dans le cas de l'incidence normale sous la forme de lignes blanches en traits pleins. À noter que pour un réseau carré sous incidence normale, les anomalies correspondant aux ordres $(\pm 1, 0)$ et $(0, \pm 1)$ sont dégénérées.

Pour modéliser les propriétés optiques des réseaux, Frédéric s'est appuyé sur des calculs numériques utilisant le logiciel *FDTD Solutions* commercialisé par Lumerical. La Fig. 2.24 montre

12. On retrouve ici l'idée que j'évoquais plus haut des deux vagues de la plasmonique, des travaux pionniers menés dans le contexte de recherches autour de la diffusion Raman exaltée (SERS) étant redécouverts plus tard dans un contexte neuf.

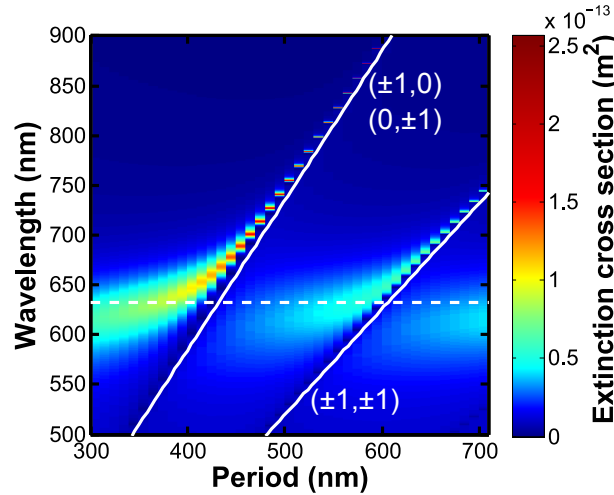


FIGURE 2.24 – Diagramme de dispersion de modes de réseau. Calcul par FDTD de la section efficace d'extinction σ_{ext} en incidence normale d'un réseau carré de nanocylindres d'or (diamètre $d = 80$ nm, épaisseur $h = 50$ nm) en fonction de la période D du réseau et de la longueur d'onde d'illumination. Le réseau est plongé dans un environnement homogène ($n_1 = n_2 = 1.5$). Les lignes blanches pleines montrent la position des anomalies de Rayleigh, calculée par l'Eq. 2.19. La ligne horizontale pointillée est la position de la résonance dipolaire d'un nanocylindre isolé. Extrait de [Khlopin et al., 2017].

la section efficace d'extinction¹³ en fonction de la période D d'un réseau carré de cylindres d'or (diamètre $d = 80$ nm, épaisseur $h = 50$ nm) et de la longueur d'onde, sous incidence normale. En changeant la période du réseau sous incidence normale, on change le module du vecteur d'onde diffracté, ce qui est en fait équivalent à changer l'angle d'incidence à période constante. Ce diagramme correspond donc à la courbe de dispersion des modes supportés par le réseau. J'ai également représenté sur la Fig. 2.24 la position du mode plasmon dipolaire du nanocylindre d'or isolé : c'est la ligne blanche en traits pointillés. En effet, en l'absence d'interaction, la résonance plasmonique se produit à une longueur fixe. On peut voir sur la Fig. 2.24 que si la résonance a bien lieu à cette longueur d'onde pour des périodes faibles (partie gauche de la figure), lorsque la période augmente et qu'on se rapproche de la position d'une anomalie de Rayleigh, la position de la résonance dévie largement de sa valeur pour une nanoparticule isolée. La résonance se décale vers le rouge, le long de la droite associée à la position de l'anomalie, et elle s'affine. Le phénomène se produit à proximité de l'anomalie associée aux ordres $(\pm 1, 0)$ et $(0, \pm 1)$, puis pour des périodes plus importantes près de l'anomalie associée aux ordres $(\pm 1, \pm 1)$. Ce comportement évoque un anti-croisement associé à l'hybridation de deux résonances, celle associée au mode plasmon dipolaire et celle associée à l'anomalie – c'est-à-dire l'excitation d'un ordre diffracté se propageant parallèlement à l'interface. L'ordre diffracté étant une résonance photonique, sa largeur spectrale est très faible. À l'opposé, le mode plasmon localisé de la nanoantenne est une résonance assez large spectralement. Le processus de couplage entre ce mode fin et ce mode large conduit à une résonance de type Fano, avec un profil de raie asymétrique.

Pour s'en convaincre, nous avons calculé les cartes de champ (module du champ électrique) correspondant à des situations représentatives. Les résultats sont présentés sur la Fig. 2.25. Commençons par le cas le plus simple, pour une période de 300 nm (colonne de gauche sur la Fig. 2.25). Le spectre d'extinction pour cette période (présenté en insert) montre une seule résonance assez large. La carte de champ associée (Fig. 2.25a) montre que le champ est localisé autour des nanocylindres, avec deux lobes qui indiquent l'excitation d'une résonance dipolaire des nanocylindres. Lorsque la période est de 500 nm (colonne centrale), le spectre d'extinction montre

13. La section efficace d'extinction σ_{ext} peut se calculer simplement dans le cas d'un réseau carré de période P par la formule $\sigma_{ext} = P^2(1 - T)$, où T est la valeur de la transmittance T issue du calcul FDTD.

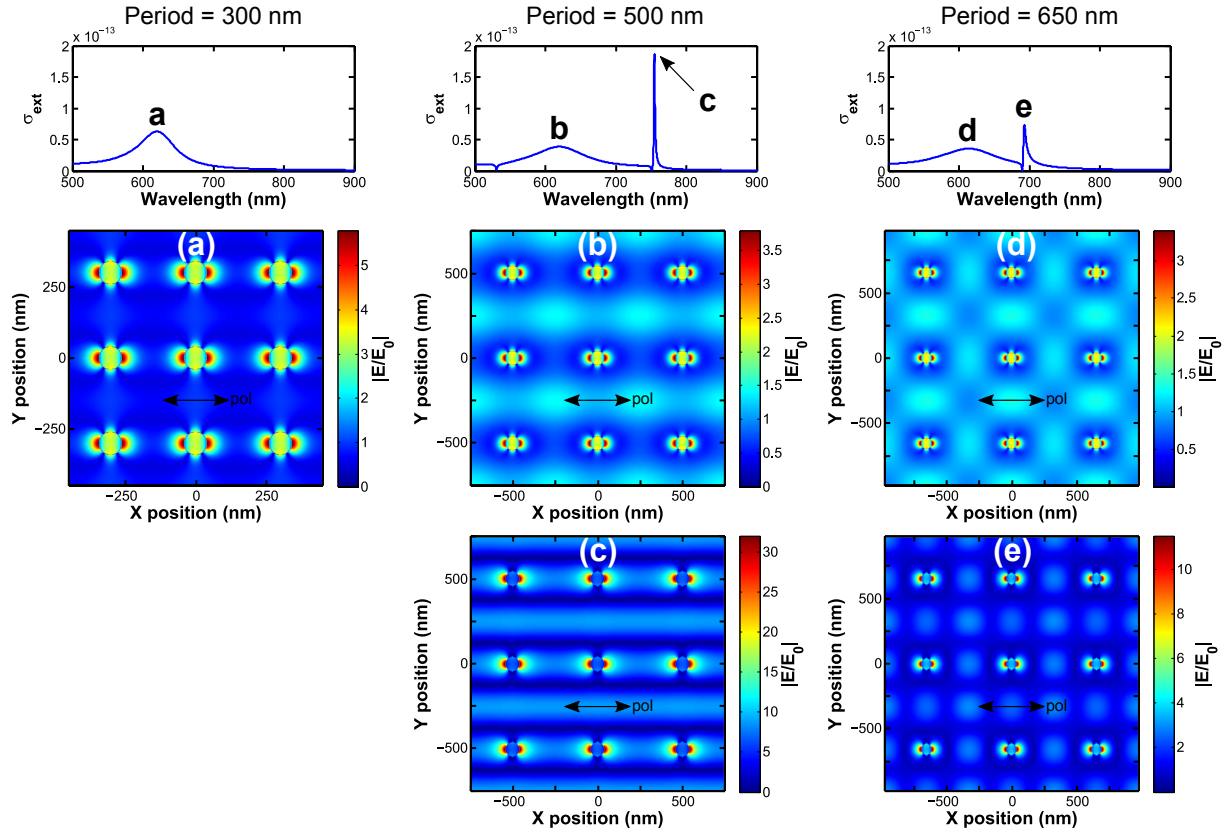


FIGURE 2.25 – Cartes de champ (module du champ électrique normalisé par le champ incident) pour différentes périodes du réseau. Les spectres d’extinction en haut sont des coupes de la Fig. 2.24 pour une période $D = 300$ nm (colonne de gauche), $D = 500$ nm (colonne de droite). Les flèches montrent les longueurs d’onde où les cartes de champ ont été calculées. (a) Carte du module du champ électrique normalisé $|E/E_0|$ calculé dans un plan situé à mi-hauteur des nanocylindres, pour un réseau avec $D = 300$ nm à $\lambda = 620.3$ nm. La flèche noire représente la polarisation. Le même calcul a été fait pour : (b) $D = 500$ nm et $\lambda = 619.9$ nm ; (c) $D = 500$ nm et $\lambda = 754.8$ nm ; (d) $D = 650$ nm et $\lambda = 615.1$ nm ; (e) $D = 650$ nm et $\lambda = 692.9$ nm. Extrait de [Khlopin et al., 2017].

la présence de deux résonances : l’une large et d’amplitude faible, l’autre étroite et intense, avec un profil de raie asymétrique. Nous avons calculé les cartes de champ pour ces deux résonances. Le champ électrique associé à la résonance large (Fig. 2.25b) est à nouveau principalement localisé autour des nanocylindres, même si une distribution de champ peu intense et périodique est visible entre les cylindres. Le cas de la résonance étroite est présenté sur la Fig. 2.25c et montre une distribution spatiale du champ électromagnétique totalement différente. Le champ est en moyenne plus intense. On retrouve des lobes autour des nanocylindres, associés à l’excitation de la résonance dipolaire du cylindre. S’ajoutent désormais à cela des franges horizontales, associées à l’excitation d’une onde stationnaire rasante dans la direction perpendiculaire à la direction de polarisation. Cela évoque l’excitation simultanée de deux résonances. Plus précisément, le couplage entre les deux résonances crée deux modes hybrides, l’un présentant une nature plus “photonique”, fortement délocalisé (Fig. 2.25c) et l’autre plus “plasmonique” et donc plus localisé (Fig. 2.25b). Le mode plasmonique étant plus localisé au voisinage du métal, il subit plus de pertes et est donc plus large spectralement. C’est le mode le plus photonique qu’on appelle mode de réseau. On comprend ainsi d’où provient le rétrécissement spectral qui lui est associé : le mode de réseau est plus délocalisé et il emprunte à la résonance photonique associée à l’anomalie de Rayleigh sa finesse. Plus le mode s’approche de l’anomalie de Rayleigh, plus son caractère photonique s’accroît et plus il s’affine.

Cela est confirmé par les cartes de champ calculées pour le réseau de période $D = 650$ nm (colonne de droite sur la Fig. 2.25). Le spectre d’extinction présente à nouveau deux pics distincts, l’un associé au mode le plus “plasmonique” (Fig. 2.25d) et l’autre au mode le plus photonique, c’est-à-dire le mode de réseau (Fig. 2.25e). On remarque que cette fois-ci, la partie délocalisée ne correspond pas à des franges mais à la figure d’interférence associée à l’excitation simultanée de deux ondes stationnaires dans les directions correspondant aux diagonales du réseau carré – et donc aux anomalies associées aux ordres $(\pm 1, \pm 1)$.

Il est intéressant de regarder également le rôle joué par la polarisation. On voit clairement sur la Fig. 2.25c que l’anomalie de Rayleigh est excitée selon la direction perpendiculaire à la direction de polarisation du champ incident, tandis que la résonance dipolaire est excitée selon la direction de polarisation. Cela est lié aux propriétés de rayonnement du dipôle induit dans le nanocylindre. Si la distribution spatiale du champ électrique du dipôle (en champ proche) est alignée avec la polarisation, on sait qu’un dipôle rayonne (en champ lointain) majoritairement selon la direction perpendiculaire à son axe. C’est ce rayonnement en champ lointain qui se couple avec le mode diffracté à l’anomalie de Rayleigh, expliquant que le mode rasant soit excité à 90° de la direction de polarisation. Ainsi, on devine que c’est la forme du diagramme de rayonnement de la nanoantenne qui va déterminer l’efficacité du couplage entre le LSPR et les anomalies de diffraction. C’est par exemple ce point qui permet d’expliquer pourquoi les modes de réseau sont plus fins dans un environnement symétrique, c’est-à-dire où les indices de réfraction du substrat et du superstrat sont égaux ($n_1 = n_2$). Ce point avait été observé par de nombreux auteurs, et nous l’avons vérifié dans notre configuration en calculant les facteurs de qualité $Q = \lambda/\Delta\lambda$ associés à la résonance du mode de réseau (voir [Khlopin et al., 2017](#) pour les détails). Tandis que dans un environnement symétrique le facteur de qualité du réseau étudié dans les Fig. 2.24 et Fig. 2.25 peut atteindre plusieurs centaines, il ne dépasse pas 13 pour un réseau situé sur une interface verre/air (c’est-à-dire $n_1 = 1.5$ et $n_2 = 1$). Cela est dû au fait que dans ce dernier cas, le diagramme de rayonnement des nanoantennes individuelles est fortement asymétrique et en direction du substrat, ce qui donne un recouvrement angulaire très faible avec le mode de diffraction dans le plan du réseau. C’est donc bien le diagramme de rayonnement de la nanoantenne *individuelle* qui gouverne en grande partie les propriétés du mode collectif : meilleur sera le recouvrement spatial, angulaire et spectral avec les ordres diffractés dans le plan du réseau, plus grande sera la force de couplage.

Essayons de résumer ce que nous venons de montrer sur les modes de réseau. Nous avons vu que les modes de réseau sont issus d’un processus d’hybridation entre une résonance large

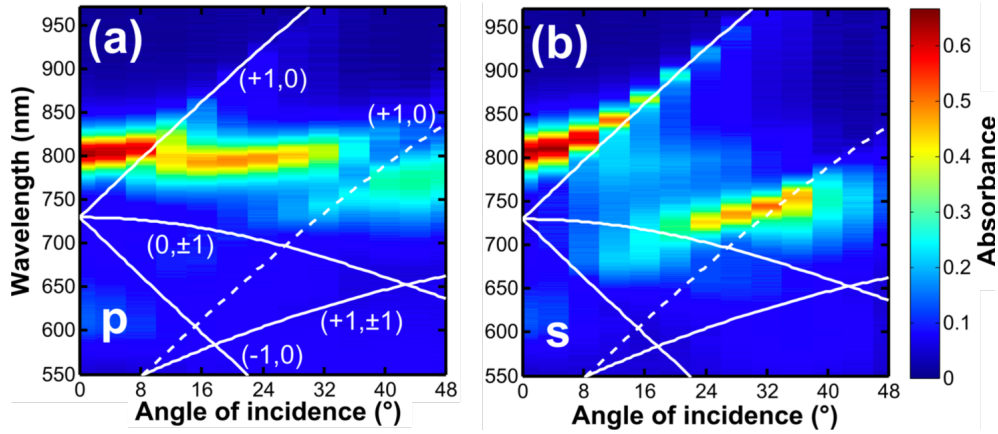


FIGURE 2.26 – Observation expérimentale de modes de réseau sur un réseau carré de nanocylindres d’or. La période du réseau est $d = 480$ nm, le diamètre des nanodisques est $d = 180$ nm et leur hauteur 50 nm. Le réseau est déposé sur du verre ($n_1 = 1.52$) et recouvert d’une couche de PMMA ($n_2 = 1.49$). (a) Absorbance du réseau mesurée en fonction de l’angle d’incidence et de la longueur d’onde pour une lumière incidente polarisée p . (b) Idem, en polarisation s . Les lignes blanches en traits pleins montrent la position des anomalies de Rayleigh dans un milieu d’indice 1.52. La ligne en traits pointillés montre la position d’une anomalie de Rayleigh dans l’air ($n = 1$). Adapté de [Khlopin et al., 2017](#).

spectralement et localisée (le LSPR) et une résonance étroite – quasiment un état discret – et délocalisée associée au mode diffractant dans le plan du réseau à la position de l’anomalie de Rayleigh. Ce couplage génère deux états hybrides qui partagent, avec des poids différents, les propriétés des deux états dont ils sont issus. Le mode de réseau est l’un de ces deux états, celui où le poids de la composante “photonique” est le plus fort. Les modes de réseau apparaissent donc comme un moyen d’affiner des résonances plasmoniques. Comme nous le proposons dans [Khlopin et al., 2017](#), il est en fait possible de procéder à une sorte d’ingénierie de la largeur spectrale des résonances. On peut voir sur la Fig. [2.24](#) la condition pour observer des modes de réseau : il faut concevoir un système où la position du mode LSPR que l’on souhaite affiner est légèrement décalée vers le rouge par rapport à une anomalie de Rayleigh.

Observation expérimentale

Pour confirmer nos calculs, nous avons fabriqué un échantillon consistant en un réseau carré de nanocylindres d’or déposé sur un substrat de verre. Le diamètre des nanocylindres est de 180 nm et la période du réseau de 480 nm. Pour nous rapprocher le plus possible d’un environnement diélectrique symétrique, le réseau a été recouvert d’un film de PMMA déposé à la tournette. L’indice du PMMA dans le visible étant d’environ 1.49, nous sommes raisonnablement proches de l’indice du substrat (silice fondue, $n_1 = 1.52$). J’ai mesuré les courbes de dispersion de cet échantillon au King’s College de Londres, sur un banc expérimental permettant de faire des mesures d’extinction résolues en angle. L’échantillon est illuminé par un faisceau de lumière collimatée et polarisée provenant d’une lampe blanche, avec un angle d’incidence réglable. La lumière transmise au travers de l’échantillon est collectée par un objectif de microscope qui est confocal au cœur d’une fibre optique (diamètre de cœur 100 μm) de façon à définir une zone de collection sur l’échantillon de l’ordre de la taille de la zone nanostructurée. La fibre optique envoie ensuite la lumière collectée jusqu’à un spectroscope. Un spectre de transmission a été mesuré tous les 4° d’incidence.

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la Fig. [2.26](#) en polarisation p (le champ électrique incident est dans le plan xOz) et en polarisation s (le champ électrique est parallèle à l’axe y du réseau). On observe un comportement très différent pour les deux polarisations possibles de la lumière incidente. En polarisation p (Fig. [2.26](#) a) on observe un faible couplage avec les anoma-

lies : la branche plasmonique (qui correspond au mode dipolaire du nanocylindre) est quasiment plate. En particulier, on peut remarquer qu'elle coupe l'anomalie $(+1, 0)$ sans effet marqué. Cela est au fait que cette anomalie correspond à une onde diffractée dans la direction x , tandis que les nanoantennes vont majoritairement rayonner selon la direction y (direction perpendiculaire à l'axe de la polarisation). À l'inverse, on observe sur la Fig. 2.26b qu'en polarisation s un fort couplage avec l'anomalie $(+1, 0)$ apparaît. La branche plasmon s'incurve et suit la position de l'anomalie tout en s'affinant à mesure que l'angle d'incidence augmente. Cette fois-ci, le rayonnement dipolaire des nanocylindres est aligné avec la direction de propagation de l'anomalie et des modes résonances peuvent s'hybrider, donnant naissance au mode de réseau. On peut extraire de cette figure l'amélioration du facteur de qualité lié à l'existence du mode de réseau. On part de $Q = 15$ en incidence normale, tandis que le facteur de qualité a quasiment doublé ($Q = 28$) pour un angle d'incidence de 12° .

On peut également remarquer sur la Fig. 2.26 l'existence d'un couplage entre le mode plasmon et l'anomalie $(+1, 0)$ dans l'air. Il s'agit d'un résultat étonnant, dans la mesure où l'environnement du réseau consiste en un substrat de verre et un superstrat de PMMA. On ne devrait donc pas observer d'anomalie liée à des ordres diffractés dans l'air. Ce phénomène peut être expliqué en admettant que le dépôt de PMMA sur le réseau n'est pas parfait mais comporte en fait des inclusions d'air. Nous avons effectué des simulations numériques pour le cas où le film de PMMA serait déposé au-dessus des nanocylindres, mais sans combler l'espace entre ceux-ci : on obtient alors un bon accord avec nos mesures. Ces simulations sont présentées dans [Khlopin *et al.*, 2017].

2.5.2 Application à la fluorescence d'un émetteur unique

Nous venons de voir que les modes de réseau, en affinant les résonances de nanoparticules métalliques, permettaient également de renforcer la valeur du champ local (voir par exemple les cartes de champ de la Fig. 2.25). Les modes de réseau apparaissent donc prometteurs pour exalter la fluorescence, qu'il s'agisse d'exalter le taux d'excitation grâce à ce champ local, ou bien de renforcer l'émission (puisque la LDOS sera elle-aussi renforcée). Ces idées avaient en fait déjà été testées dans différentes configurations par d'autres auteurs. À ma connaissance, la première utilisation de modes de réseau pour la fluorescence exaltée est due à [Vecchi *et al.*, 2009]. Ces auteurs ont déposé une couche de polymère dopé avec des molécules fluorescentes sur un réseau de nanobâtonnets et démontré expérimentalement une exaltation de fluorescence liée d'une part à l'effet Purcell et d'autre part à une redirection de lumière. Des études théoriques menées par [Pellegrini *et al.*, 2011] et [Teperik et Degiron, 2012] se sont intéressées à l'émission d'un dipôle dans un réseau supportant des SLR. Les calculs montrent une augmentation très significative de l'émission, toutefois à une limite importante près : les calculs supposent un réseau de dipôles émettant tous en phase. Autrement dit, le calcul considère un réseau périodique contenant le motif nanoantenne + dipôle émetteur (une configuration beaucoup plus simple à traiter d'un point de vue numérique). Ce n'est pas absolument pas une configuration correspondant à une expérience de fluorescence exaltée, où chaque dipôle va émettre de façon incohérente. On s'attend donc à trouver des résultats moins spectaculaires que dans le cas étudié par ces auteurs.

Pour évaluer l'effet des modes de réseau sur l'exaltation de fluorescence, nous avons décidé de considérer le cas d'un émetteur unique situé dans le réseau. Nous allons regarder les trois contributions intervenant dans le facteur d'exaltation, c'est-à-dire l'exaltation de l'excitation liée au renforcement du champ local, l'exaltation du taux de désexcitation radiative et enfin les effets de redirection de lumière. À chaque fois, nous comparerons le cas du réseau à celui de la nanoantenne individuelle, de façon à mettre clairement en évidence le rôle joué par le réseau. Dans tout ce qui suit, nous avons considéré deux types de nanoantennes : des nanocylindres d'or et des dimères de nanocylindres séparés par un gap nanométrique (antennes gap). Ces dernières sont celles qui donnent les résultats les plus spectaculaires en exaltation de fluorescence, comme montré par [Kinkhabwala *et al.*, 2009]. Dans la suite je vais me concentrer sur le cas de ces antennes gap, les résultats pour les nanocylindres seuls peuvent être trouvés dans [Laux *et al.*, 2017].

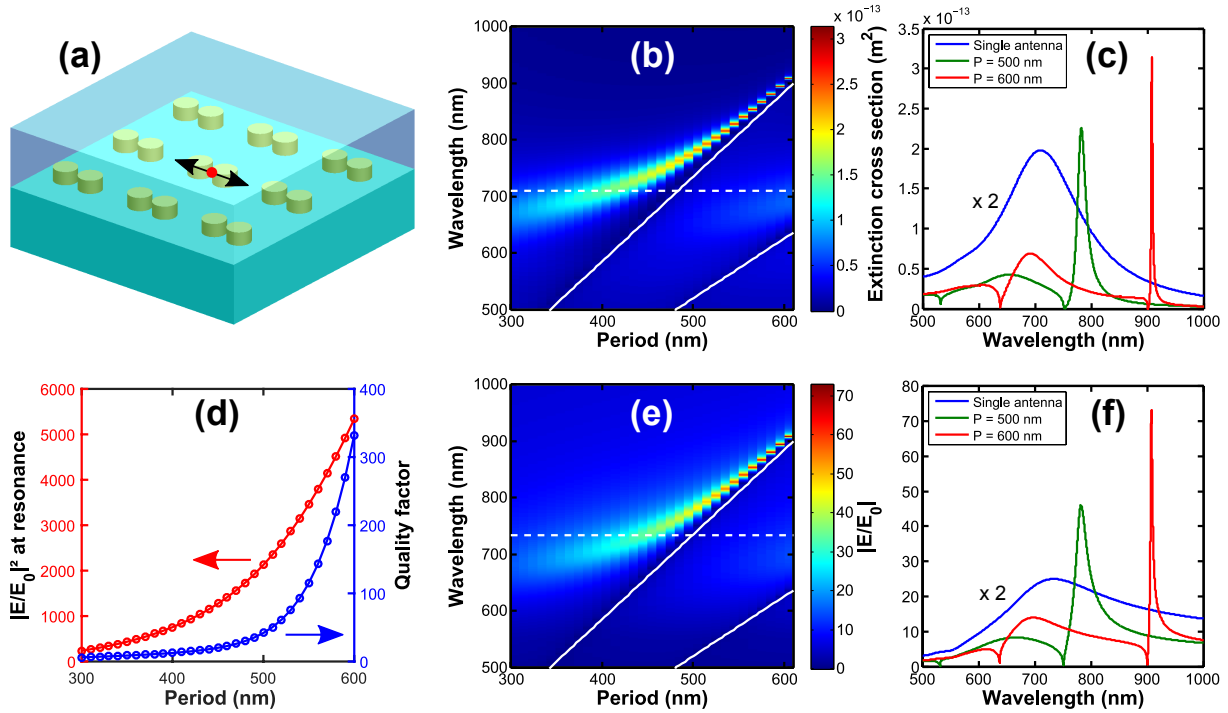


FIGURE 2.27 – Exaltation de l'excitation par un réseau de nanoantennes gap. (a) Schéma du système considéré : un réseau carré de période P constitué de deux nanocylindres d'or identiques (diamètre $d = 100$ nm, hauteur $h = 50$ nm) séparés de 20 nm. L'ensemble est plongé dans un milieu d'indice homogène $n = 1.5$. (b) Spectres de la section efficace d'extinction calculé en fonction de la période du réseau, sous incidence normale. Les lignes blanches indiquent la position des anomalies de Rayleigh. (c) Spectre d'extinction du réseau pour $P = 500$ nm (en vert), $P = 600$ nm (en rouge) et dans le cas d'une antenne unique (en bleu). (d) Facteur de qualité (points bleus) et intensité normalisée du champ électrique $|E/E_0|^2$ calculée à résonance (points rouges) en fonction de la période. (e) Module du champ électrique normalisé $|E/E_0|$ en fonction de la longueur d'onde et de la période, sous incidence normale. (f) Module du champ électrique normalisé $|E/E_0|$ en fonction de la longueur d'onde, calculé à la position de l'émetteur (centre du gap) dans un réseau de période $P = 500$ nm (en vert), $P = 600$ nm (en rouge) ainsi que pour une nanoantenne unique (en bleu). Extrait de [Laux et al., 2017].

Exaltation de l'excitation

La situation considérée est schématisée sur la Fig. 2.27a. On considère un réseau carré de nanoantennes en or formées de deux cylindres de même diamètre $d = 100$ nm et d'épaisseur $h = 50$ nm, séparés d'une distance $g = 20$ nm. Ces valeurs ont été choisies pour être facilement réalisables par lithographie électronique (un gap plus faible améliore les performances mais complique la fabrication). La période du réseau est ici notée P et ce dernier est plongé dans un milieu d'indice homogène $n = 1.5$. Dans la suite, nous allons considérer qu'il y a un émetteur au centre du gap, orienté parallèlement à l'axe du dimère. Pour les calculs de l'exaltation du taux d'excitation, cela signifie que nous calculerons la valeur du champ en ce point. La courbe de dispersion du système (section efficace d'extinction en fonction de la période du réseau et de la longueur d'onde) est présentée sur la Fig. 2.27b. On observe un comportement assez similaire à celui dont nous avons discuté plus haut, l'apparition d'un mode de réseau se matérialisant par le fléchissement de la branche plasmon lorsqu'elle approche de la position des anomalies de Rayleigh ($\pm 1, 0$) et $(0, \pm 1)$ (ligne blanche en trait plein). L'effet du réseau est encore plus visible sur la Fig. 2.27c, qui présente deux coupes de la courbe de dispersion pour deux périodes différentes ($P = 500$ nm en vert et $P = 600$ nm en rouge). Sur la figure est également tracé pour référence le spectre d'extinction calculé pour une nanoantenne unique (en bleu). La comparaison des courbes verte et bleue montre directement l'effet du réseau, avec un rétrécissement spectral

associé à une augmentation de l'amplitude de la résonance. À cette augmentation de la section efficace d'extinction à la résonance est associée une augmentation du champ local dans l'antenne (calculée au centre de celle-ci) : la courbe rouge sur la Fig. 2.27d montre l'intensité du champ normalisée, qui atteint par exemple plus de 2000 pour une période de 500 nm. Il est intéressant de remarquer que l'augmentation du champ local suit en fait la courbe de dispersion du mode de réseau. On peut s'en convaincre en considérant la Fig. 2.27e, où nous avons tracé l'amplitude du champ électrique normalisé en fonction de P et λ : on observe une ressemblance frappante avec la courbe de dispersion de l'extinction. La Fig. 2.27f permet de comparer les renforcements de champ local apportés par un dimère unique (courbe bleue, exaltation $|E/E_0| \simeq 13$) et pour un réseau de dimères de période 500 nm (courbe verte, $|E/E_0| \simeq 45$). Cela représente une exaltation de l'intensité locale d'un facteur 9, alors même qu'une nanoantenne à gap est déjà une structure très efficace pour exalter le champ local.

Il convient de préciser que ce calcul d'exaltation est effectué pour une illumination par une onde plane. Une exaltation plus faible serait observée pour une excitation focalisée. En fait, le mode de réseau étant un mode délocalisé, il se couple très efficacement avec l'onde plane incidente, permettant ainsi une collection efficace de l'énergie incidente, qui est ensuite confinée dans le gap des nanoparticules. Cela revient à dire qu'à proximité de la résonance du SLR, le réseau agit comme un concentrateur de lumière.

Exaltation de l'émission

Nous allons maintenant considérer la situation réciproque. Le système est toujours celui de la Fig. 2.27a, avec un dipôle émetteur placé dans le gap. Le calcul est toutefois assez différent. En effet, précédemment le système était modélisé avec des conditions périodiques (PBC, *periodic boundary conditions*) dans les directions x et y (les axes du réseau). Nous ne pouvons pas appliquer cette méthode ici : rendre totalement périodique le système nous conduirait également à avoir une infinité de dipôles émetteurs, tous en phase. Comme nous voulons modéliser un émetteur unique, il nous faut adopter une autre stratégie. Nous avons donc modélisé un système fini, avec un dipôle dans l'antenne centrale et un nombre fini d'antennes sans émetteur autour. Cela impose l'utilisation d'un espace mémoire qui devient rapidement très conséquent, qui nous a conduit à nous reposer sur le super-calculateur Romeo situé à l'université de Reims. Le plus grand système que Frédéric a pu modéliser est un réseau de 25×25 antennes, ce qui constitue déjà une bonne approximation d'un réseau infini. Dans tous les calculs qui suivent, nous avons supposé que notre émetteur présentait un rendement quantique intrinsèque (dans le vide) de 1%, ce qui est une bonne approximation du rendement quantique des NC-Si réalisés par recuit thermique.

En se basant sur les méthodes développées pour la FDTD par [Kinkhabwala *et al.*, 2009], Frédéric a pu calculer les différents changements dans la photophysique de l'émission induits par la présence du réseau de nanoantennes, incluant les taux de désexcitation non-radiative, radiative et ainsi le rendement quantique en fonction de la longueur d'onde et de la période du réseau. Les résultats complets sont présentés dans [Laux *et al.*, 2017], mais la Fig. 2.28a en résume l'essentiel. Cette figure compare le spectre d'exaltation du rendement quantique obtenu dans le cas d'une nanoantenne gap unique (courbe noire en trait épais) avec les valeurs obtenues pour des réseaux de nanoantennes présentant des périodes comprises entre 400 et 600 nm (courbes rouges en traits fins). On peut voir que les spectres d'exaltation du rendement quantique pour les réseaux se superposent presque, tombant tous dans une bande étroite qui ne dépasse pas les exaltations obtenues pour une nanoantenne unique. Autrement dit, en ce qui concerne le rendement quantique, *le réseau de nanoantennes n'est pas meilleur qu'une nanoantenne toute seule*. Le même résultat est obtenu pour le réseau de nanocylindres, ce phénomène ne dépend donc pas de la géométrie de la nanoantenne. Nous avons également vérifié que ce résultat ne dépendait pas de notre choix de la valeur du rendement quantique initial. Après ce que nous avons vu pour l'exaltation du champ local, ce résultat semble surprenant. En effet, nous avons

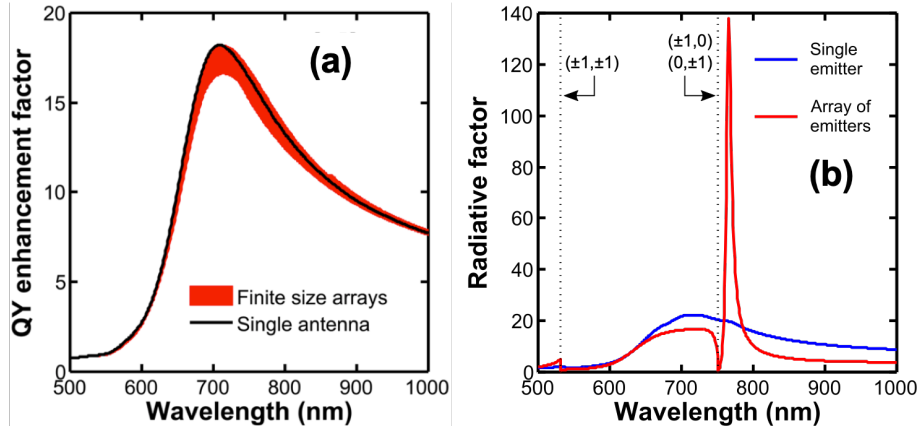


FIGURE 2.28 – Exaltation de l’émission par un réseau de nanoantennes gap. (a) Spectres d’exaltation du rendement quantique calculé pour des réseaux de nanoantennes gap, avec des périodes comprises entre 400 et 600 nm (courbes rouges en traits fin, qui apparaissent superposées). La courbe en trait noir épais correspond au même calcul pour une nanoantenne gap unique. (b) Spectre d’exaltation du taux de désexcitation radiative pour un réseau de dipôles cohérents couplés à un réseau de nanocylindres d’or ($P = 500\text{nm}$, $d = 100\text{nm}$, $h = 50\text{nm}$). Le rendement quantique initial des émetteurs est $\Phi^{(0)} = 1\%$. Adapté de [Laux et al., 2017].

vu qu’une onde plane incidente, grâce à la présence du mode de réseau, pouvait concentrer efficacement son énergie au centre du gap des nanoantennes. À l’inverse, un émetteur situé au centre du gap et émettant à la même longueur d’onde, ne se couple pas plus efficacement aux ondes planes sortantes. Une réflexion hâtive pourrait nous faire penser que nous tenons là un paradoxe, la réciprocité ne semblant pas respectée. Il n’en est rien car les deux situations considérées ne sont en fait pas réciproques. En effet, à l’excitation l’onde plane incidente excite *en phase* l’ensemble des nanoantennes. Chaque nanoantenne va ensuite diffuser la lumière qui va interférer pour former le mode collectif : la phase relative entre tous les diffuseurs gouverne donc la création du mode de réseau¹⁴. La situation où c’est l’émetteur individuel qui excite le réseau de nanoantennes est en fait très différente. Le dipôle va se coupler à la nanoantenne dans laquelle il se retrouve, puis cette nanoantenne va se coupler aux antennes voisines. Mais les effets de retard impliquent que les nanoantennes voisines seront excitées avec un léger déphasage, qui va s’amplifier à mesure que l’on va s’éloigner de l’émetteur. Tout cela implique que les conditions d’interférence permettant la construction du mode de réseau ne seront pas respectées : le SLR n’est au final pas excité et le dipôle émetteur est essentiellement couplé à la nanoantenne centrale, le reste du réseau étant plus une source de pertes qu’autre chose.

Évidemment, la situation serait complètement différente si nous considérons un réseau d’émetteurs en phase. C’est la situation qui était considérée par [Teperik et Degiron, 2012] qui avaient pu montrer une exaltation géante de l’émission. Nous l’avons également vérifié, tout simplement en mettant des conditions périodiques aux bords de notre cellule centrale. Le résultat de ce calcul est présenté sur la Fig. 2.28b, qui montre l’exaltation du taux de désexcitation radiative dans le cas d’un réseau de nanocylindres d’or. On observe alors une forte exaltation du taux de désexcitation radiative dans un pic étroit spectralement qui correspond à la position du mode de réseau – comme attendu par réciprocité.

14. Comme bien souvent, l’opticien redécouvre avec plusieurs dizaines d’années de retard ce qui est déjà bien connu en radiofréquences : notre système est très proche de ce que la communauté des antennes radiofréquences appelle un *phased array* (voir par exemple [Balanis, 1997]).

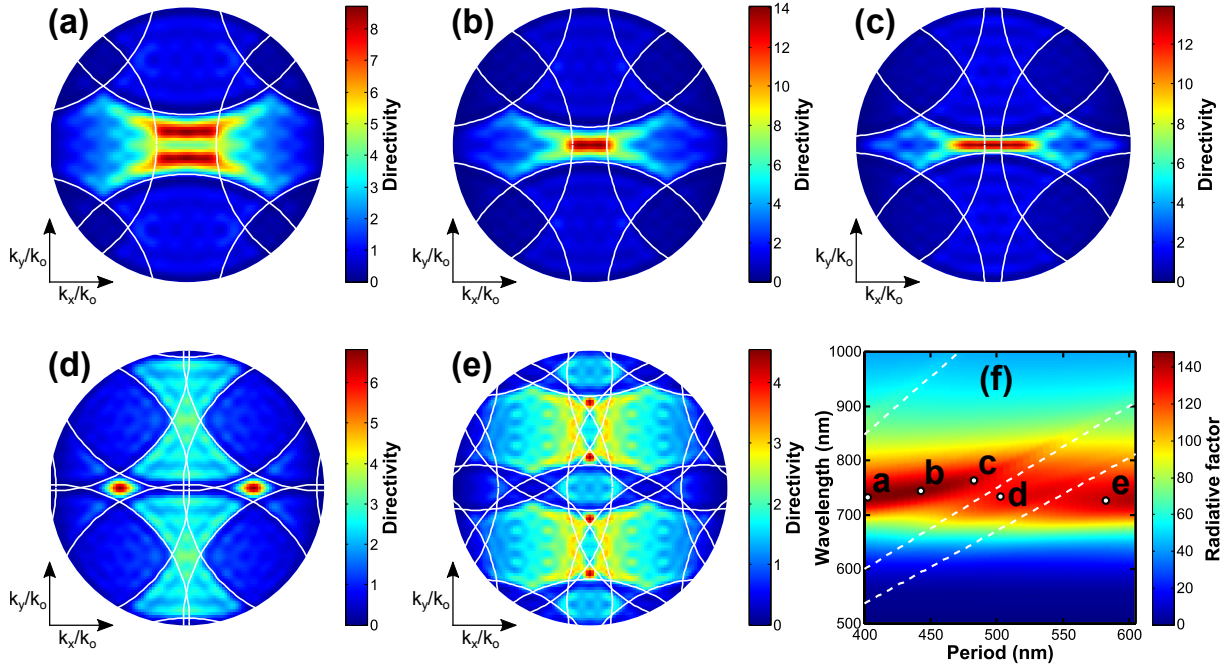


FIGURE 2.29 – Redirection de lumière par un réseau de 15×15 nanoantennes gap pour différentes positions (P, λ) au sein du diagramme de dispersion. Les lignes blanches correspondent à la position des ordres de diffraction. (a) $P = 400$ nm, $\lambda = 732$ nm. (b) $P = 440$ nm, $\lambda = 744$ nm. (c) $P = 480$ nm, $\lambda = 764$ nm. (d) $P = 500$ nm, $\lambda = 733$ nm. (e) $P = 580$ nm, $\lambda = 727$ nm. (f) Courbe de dispersion de l'exaltation du taux de désexcitation radiative en fonction de P et λ . Les points blancs indiquent les points où les diagrammes de rayonnement ont été calculés. Extrait de [Laux et al., 2017].

Redirection de l'émission

Même si la présence du réseau ne permet pas d'améliorer le nombre de photons émis, on peut espérer observer une redirection de lumière dans certaines directions privilégiées. Par exemple, [Lozano et al., 2014] ont montré une redirection efficace via un réseau de nanoparticules d'aluminium de l'émission d'un phosphore dans un dispositif de type LED. À l'aide des outils disponibles dans le logiciel de FDTD, Frédéric a pu calculer la directivité $D(\theta, \varphi)$ de l'émission – telle que définie par l'Eq. 2.2. Comme expliqué dans la Section 2.1.1, les directions (définies par les angles θ et φ) où $D > 1$ correspondent à des directions où plus de lumière est émise en comparaison d'un émetteur isotrope.

Tout d'abord, Frédéric a regardé la construction de la directivité en augmentant la taille du réseau. Partant d'un émetteur sans antenne, en augmentant la taille du réseau fini, on voit que la lumière émise se concentre au fur et à mesure dans certaines directions. Ces calculs, non présentés ici mais dans [Laux et al., 2017], montrent qu'à partir d'une taille de 15×15 nanoantennes, on obtient une directivité qui n'augmente plus significativement lorsqu'on augmente encore la taille du réseau. La Fig. 2.29 montre les diagrammes de rayonnement en champ lointain (directivité en fonction des angles d'émission) de l'émetteur couplé au réseau, pour différents couples de valeurs de P et de λ (qui sont rappelées sur la Fig. 2.29f). Tous ces diagrammes de rayonnement ont été calculés pour des réseaux finis formés de 15×15 nanoantennes gap. On peut voir que selon la géométrie du réseau, des directions différentes sont privilégiées. On peut ainsi avoir une émission plutôt dans une direction normale au plan du réseau pour $P = 440$ nm, $\lambda = 744$ nm (Fig. 2.29b) ou suivant deux lobes symétriques pour $P = 500$ nm, $\lambda = 733$ nm (Fig. 2.29d). La position de ces lobes est en fait gouvernée par les ordres de diffraction du réseau. Nous avons tracé en blanc sur la Fig. 2.29 la position des ordres de diffraction pour une onde plane qui serait incidente sur le réseau avec une incidence rasante (autrement dit, une anomalie de Rayleigh) à l'aide de

		η_{exc}	λ_{exc}	η_{Φ}	η_{κ}	λ_{emi}	$\eta_{F,low}$
Nanocylindres	Antenne unique	4.97	709nm	18.2	1.03	709nm	93
	Réseau 15×15	230	707nm	18.2	3.3	715nm	13803
Nanoantennes gap	Antenne unique	156	734nm	54.7	1.06	744nm	9075
	Réseau 15×15	1149	734nm	52.8	3.97	748nm	240776

TABLE 2.1 – Comparaison des facteurs d'exaltation de fluorescence η_{low} pour une nanoantenne individuelle et pour un réseau de nanoantennes pour deux géométries de nanoantennes. La période du réseau est fixée à $P = 440$ nm. Le facteur d'exaltation de l'excitation est calculé à λ_{exc} (à la position de l'émetteur). Les exaltations liées à l'émission (rendement quantique η_{Φ} et efficacité de collection η_{κ}) sont calculées à λ_{emi} . Le rendement quantique initial est $\Phi^{(0)} = 1\%$ et on suppose que la fluorescence est collectée par un objectif d'ouverture numérique $NA=0.3$.

l'équation suivante :

$$\left(x - m_x \frac{\lambda}{nP}\right)^2 + \left(y - m_y \frac{\lambda}{nP}\right)^2 = 1 \quad (2.20)$$

où $x = \frac{k_x}{k_0}$ et $y = \frac{k_y}{k_0}$ sont les vecteurs d'onde diffractés dans les directions x et y (normalisés par le vecteur d'onde incident k_0) et où m_x et m_y sont des entiers associés à l'ordre de diffraction. Il s'agit en fait de l'équation d'un cercle, et l'on peut remarquer sur la Fig. 2.29 que la lumière se concentre principalement dans des régions situées près de l'intersection de ces cercles. Ces derniers donnent les directions où la lumière se propageant dans le plan du réseau et qui est diffractée par les nanoantennes interfère constructivement – comme prédit par [Rigneault *et al.*, 2000] dans leur étude de l'émission d'un dipôle dans un réseau. Une observation similaire a été faite indépendamment par [Vaskin *et al.*, 2018] dans des réseaux de nanoantennes diélectriques.

Bilan : apport du réseau

Maintenant que nous avons étudié les trois contributions à l'exaltation de fluorescence, nous pouvons regarder comment elles se combinent. Il est déjà clair que le réseau apporte une augmentation significative au facteur d'exaltation de l'excitation par rapport à une nanoantenne individuelle. Il apporte également un effet de redirection qui va aussi augmenter le signal de fluorescence, mais qui dépend de l'optique de collection utilisée. Le seul point où le réseau n'apporte rien, voire même dégrade très légèrement les performances, c'est pour l'émission. On s'attend donc à un bilan positif pour le réseau. Nous avons résumé ces résultats dans la Table 2.1 pour les nanoantennes gap et pour les nanocylindres. Nous avons considéré un réseau de 15×15 nanoantennes, couplé à un émetteur unique de rendement quantique initial $\Phi^{(0)} = 1\%$ dont la fluorescence est collectée par une optique d'ouverture numérique faible ($NA=0.3$).

La Table 2.1 démontre sans ambiguïté l'amélioration apportée par le réseau par rapport à une nanoantenne isolée. Même pour un système déjà optimisé pour le renforcement du champ comme une nanoantenne gap, on gagne un facteur 7 sur le renforcement de l'intensité locale. La redirection de lumière apporte quant à elle presque un facteur 4. Au final, nos calculs prédisent un facteur d'exaltation de l'ordre de 2×10^5 , un chiffre qui doit bien entendu être pris avec prudence puisqu'il suppose un dipôle parfaitement aligné et au centre du gap de la nanoantenne, une excitation en onde plane et bien entendu des structures parfaitement fabriquées. De plus, nous avons calculé l'exaltation pour de faibles puissances d'excitation, à saturation le gain en excitation disparaît et le gain apporté par le réseau se limitera alors au gain en efficacité de collection. Quoi qu'il soit, ces calculs montrent qu'un réseau bien conçu permet d'obtenir un gain significatif sur la fluorescence extraite d'un émetteur individuel. Vu que les nanoantennes sont souvent conçues en réseau pour des raisons pratiques, il n'y a finalement pas de raison de se priver de concevoir le réseau de façon à pouvoir en tirer un avantage.

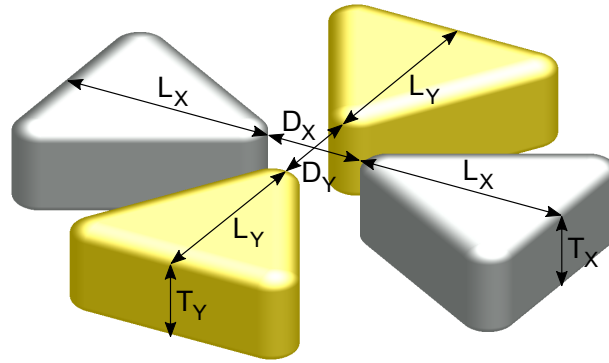


FIGURE 2.30 – Schéma de la nanoantenne en trèfle.

En résumé

Dans cette section, nous avons vu par quel mécanisme physique se formaient les modes de réseau et comment on pouvait les utiliser pour affiner les résonances plasmoniques sur des ensembles ordonnés de nanoparticules. Nous avons ensuite, à l'aide d'outils numériques, essayé d'utiliser ces résonances collectives pour exalter la fluorescence. Les résultats obtenus montrent qu'un gain très important peut être obtenu à l'excitation, les modes de réseau agissant comme des concentrateurs de lumière assez efficaces (ils forment en fait des métalentilles). En revanche, aucun gain n'est à espérer à l'émission pour un émetteur unique – même si un effet d'antenne (redirection de lumière) est bien observé. Au final, l'effet net du réseau est bien d'augmenter le nombre de photons émis.

La perspective immédiate de ce travail, sur laquelle travaille encore Frédéric, est de concevoir un réseau de nanoantennes qui soit adapté à l'exaltation des NC-Si. Les NC-Si étant des émetteurs à grand décalage de Stokes, cela impose d'avoir un système doublement résonant. En effet, comme on peut le voir par exemple sur la Table 2.1, une antenne simple ne sera efficace que pour des longueurs d'onde d'excitation et d'absorption assez proches. Il y a pour ce faire deux stratégies possibles. L'une est d'utiliser une structure multi-modes (supportant plusieurs résonances), par exemple un nanobâtonnet dont le dipôle serait accordé à la longueur d'onde d'émission et le quadripôle à l'excitation. L'autre solution est d'imbriquer deux antennes, l'une optimisée pour l'excitation et l'autre pour l'émission. L'avantage de cette approche est qu'elle permet d'optimiser indépendamment les deux antennes, au prix d'une fabrication potentiellement complexe. C'est cette approche que nous suivons. Nous sommes partis sur un système formé de deux nanoantennes papillon (*bowtie*), l'une en or pour l'émission et l'autre en aluminium pour l'excitation. L'aluminium est en effet un métal qui très efficace pour la plasmonique dans le bleu et le proche ultraviolet, comme nous le verrons dans le chapitre suivant : il sera donc idéal pour une longueur d'onde d'excitation autour de 400 nm. Le choix des *bowties* est lié aux contraintes d'encombrement¹⁵, la géométrie triangulaire permettant d'imbriquer les deux nanoantennes. La géométrie retenue est présentée sur la Fig. 2.30 : elle consiste en deux *bowties* perpendiculaires, l'un en or et l'autre en aluminium, formant une sorte de trèfle. Le premier travail qui été effectué par Frédéric fut de concevoir la nanoantenne unique, en concevant séparément les antennes et en vérifiant qu'une fois assemblées elles ne se perturbaient pas l'une l'autre. Le détail des calculs peut être trouvé dans [Laux et al., 2018], et montre que même s'il y a perturbation mutuelle (augmentation des pertes) des deux antennes, il apparaît qu'au final l'antenne doublement résonante permet de gagner près d'un ordre de grandeur sur l'exaltation de fluorescence totale. Il nous reste maintenant à assembler ces nanoantennes trèfles en réseau et voir si un gain supplémentaire peut être obtenu.

15. Et au fait que *bowties are cool*, bien entendu !

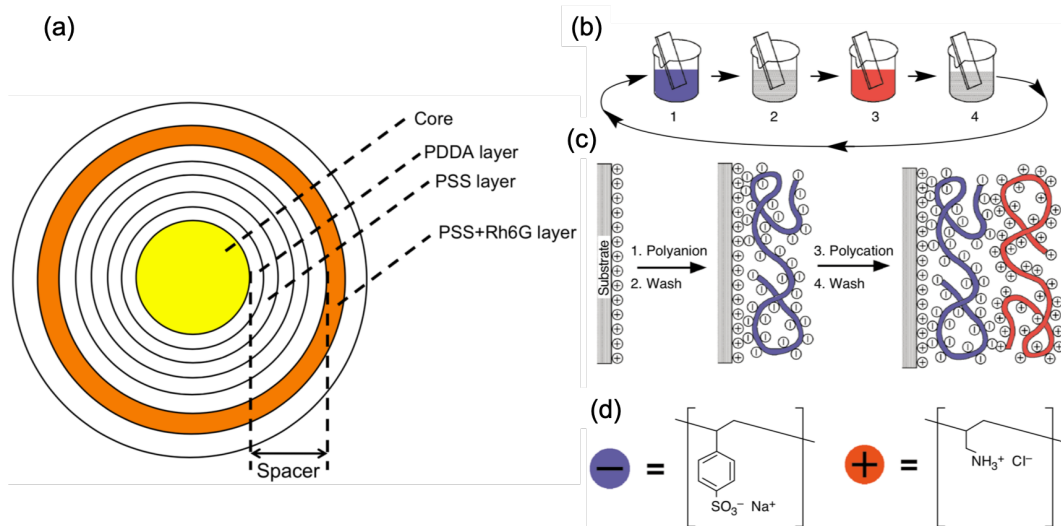


FIGURE 2.31 – Fabrication des nanoparticules cœur-coquille. (a) Architecture des nanoparticules. Extrait de [Lerond, 2015]. (b-d) Fabrication couche par couche sur un substrat : une série de trempages successifs dans des solutions de polyélectrolytes suivis de rinçages (b) permet de déposer des couches successives de polymères (c). Deux polymères possibles pour le dépôt sont présentés en d. D'après [Decher, 1997].

2.6 Une approche ascendante par greffage de polyélectrolytes

Dans tous les exemples que j'ai présenté précédemment, le contrôle des tailles et des distances au sein des échantillon était obtenu par une méthode descendante (*top-down*). Les approches ascendantes, ou *bottom-up*, reposent principalement sur des synthèses chimiques et offrent plusieurs avantages. Le principal est probablement que les nanoparticules obtenues par synthèse chimique sont cristallines, ce qui améliore significativement leurs propriétés plasmoniques (voir [Laroche *et al.*, 2007]). De plus, les méthodes de synthèse les plus robustes permettent d'obtenir des particules en grande quantité et avec une faible dispersion en taille. C'est en partant de ces constats que Thomas Lerond a fabriqué pendant sa thèse les systèmes hybrides émetteur-nanoparticule métallique que je vais présenter ci-dessous.

2.6.1 Fabrication des nanoparticules cœur-coquille

L'architecture que nous avons développée est résumée sur la Fig. 2.31a. Il s'agit d'un système de type cœur-coquille (*core-shell*) avec un cœur métallique (or ou argent) et une coquille organique. Cette coquille comprend sur sa partie la plus extérieure une couche émettrice dopée avec une molécule fluorescente, ici la rhodamine 6G (Rh6G). Cette couche dopée est séparée du cœur métallique par une succession de bi-couches de polyélectrolyte¹⁶ d'épaisseur contrôlable. Cette méthode de fabrication de nanoparticules cœur-coquille a été développée notamment par Gero Decher (voir par exemple [Decher, 1997] et [Decher et Schlenoff, 2006]). Le principe de cette méthode est de déposer "couche par couche" une sorte de millefeuille composé de couches successives de polyélectrolytes présentant des charges électriques opposées, comme illustré sur la Fig. 2.31b-d dans le cas d'un dépôt sur substrat. D'abord développée pour des dépôts sur substrat, la méthode a ensuite été étendue au dépôt autour de nanoparticules par [Schneider et Decher, 2004]. Elle permet de contrôler précisément l'épaisseur déposée, puisque chaque couche de polyélectrolyte n'est épaisse que d'une fraction de nanomètre.

Thomas a mis en œuvre cette approche en partant de nanoparticules (or ou argent) obtenues par synthèse chimique. Les deux polyélectrolytes utilisés pour réaliser la couche d'espaceur (la

16. Un polyélectrolyte est un polymère possédant une charge électrique une fois dissout dans un solvant polaire.

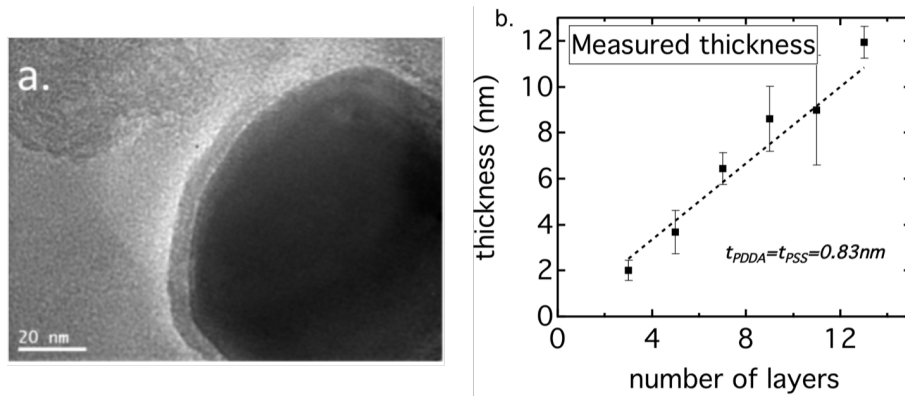


FIGURE 2.32 – Fabrication des nanoparticules cœur-coquille. (a) Images MET d’une nanoparticule hybride avec un cœur Au de 60 nm entouré de 5 bi-couches de polyélectrolytes. (b) Épaisseur de coquille mesurée sur des cœurs en argent en fonction du nombre de couches déposées. Extrait de [Lerond, 2015].

coquille) étaient le PDDA (charge négative) et le PSS (charge positive). Ces polyélectrolytes furent greffés sur les cœurs métalliques, en solution aqueuse, à l’aide de trempages successifs dans les solutions de polyélectrolytes pendant 12h – chaque bain étant suivi d’un nettoyage de la solution par centrifugation. La méthode est simple sur le principe, mais longue à mettre en œuvre – sans compter que les étapes successives de trempage ont parfois le mauvais goût de se terminer au beau milieu de la nuit. Une fois les couches d’espaceur greffées, une couche de polyélectrolyte dopé à la rhodamine 6G était déposée, puis recouverte d’une dernière couche pour passiver la structure (voir le schéma en Fig. 2.31a). Le résultat de ces synthèses est présenté sur la Fig. 2.32a, qui montre un exemple de cliché obtenu au microscope électronique en transmission. Le cœur métallique et la coquille de polymère sont clairement visibles. En réalisant une imagerie systématique des nanoparticules hybrides fabriquées, nous avons pu obtenir l’épaisseur de la coquille en fonction du nombre de couches déposées. Le résultat est la droite tracée en Fig. 2.32b, qui montre que chaque couche de polyélectrolyte possède une épaisseur d’environ 0.8 nm. La fabrication de ces nanoparticules hybrides constitue le résultat central de la thèse de Thomas Lerond.

Comme toujours dans des expériences de fluorescence exaltée, il est indispensable de disposer d’un système de référence auquel comparer l’intensité de fluorescence émise. En parallèle des nanoparticules avec un cœur métallique, Thomas a donc réalisé des nanoparticules possédant un cœur en polystyrène (à partir de nanobilles de polystyrène commerciales). Les cœurs diélectriques et métalliques étant de diamètres différents, il a également fallu normaliser les résultats par le volume de la couche émettrice.

2.6.2 Discussion des résultats

Une fois les nanoparticules cœur-coquille obtenues, Thomas Lerond a effectué une caractérisation optique très complète de leurs propriétés de fluorescence. Ces expériences comprenaient la spectroscopie d’extinction, la mesure de l’intensité de fluorescence en fonction de la puissance d’excitation ainsi que des mesures de temps de déclin de fluorescence. L’ensemble de ces mesures peut être retrouvé dans [Lerond, 2015] et ne sera pas reproduit ici. Les résultats expérimentaux les plus “bruts” sont présentés dans la Fig. 2.33a, qui montrent les exaltations de fluorescence (normalisées par rapport à une structure avec un cœur diélectrique) obtenues pour trois types de cœurs différents. On peut observer une très grande dispersion des résultats : des nanoparticules hybrides réalisées dans les mêmes conditions présentent des réponses optiques très différentes. Il semble difficile de tirer une tendance de ces résultats.

Pour aller plus loin et essayer de comprendre les phénomènes, nous avons décidé d’utiliser

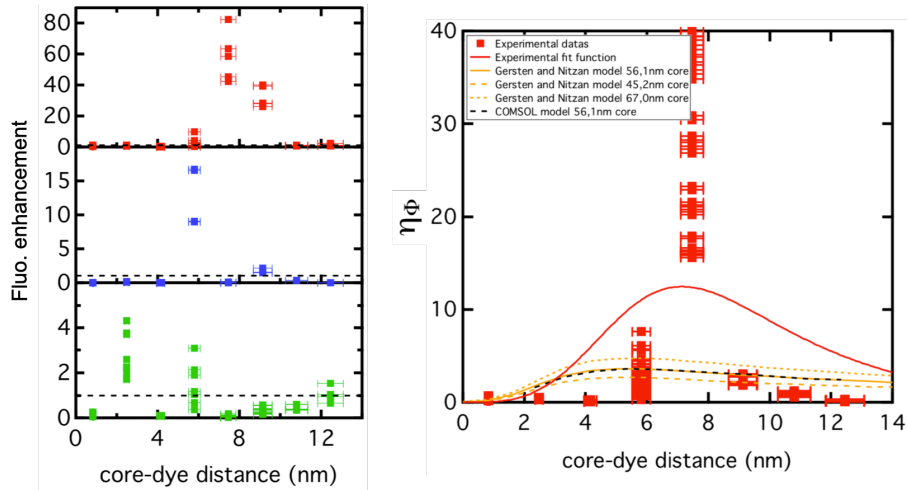


FIGURE 2.33 – Fluorescence des nanoparticules hybrides. (a) Exaltation de fluorescence en fonction de la distance cœur-coquille pour trois types de cœurs différents (de haut en bas) : cœur de 60 nm de diamètre en argent (en rouge) ; cœur de 60 nm de diamètre en or (en bleu) et cœur de 80 nm en or (en vert). Les lignes horizontales en pointillés correspondent à une exaltation de 1 : les points expérimentaux situés en-dessous sont donc associés à de l’inhibition de fluorescence. Les nanostructures sont excitées avec un laser à $\lambda = 488$ nm. (b) Exaltation du rendement quantique des émetteurs en fonction de la distance cœur-coquille, obtenue à partir des données expérimentales (carrés rouges). Ces données expérimentales sont comparées à différents modèles numériques (courbes) qui sont précisés en légende. Extrait de [Lerond, 2015].

les outils d’analyse présentés en 2.2.3 de façon à obtenir l’évolution de l’exaltation du rendement quantique en fonction de la distance entre la couche émettrice et le métal. La Fig. 2.33b résume ces résultats dans le cas de nanoparticules ayant un cœur en argent, dopées à la Rh6G et excitées avec un laser à $\lambda = 488$ nm. Il apparaît qu’il existe une sorte de distance “magique” pour laquelle le rendement quantique est exalté d’un facteur compris entre 15 et 40. La dispersion des résultats est toujours aussi importante. Un ajustement numérique des résultats expérimentaux donne la courbe rouge, qui est une courbe moyenne ajustant assez mal les données. En particulier, on ne retrouve pas de comportement présentant une différence aussi marquée pour une distance particulière. Les résultats expérimentaux ont été confrontés à plusieurs modèles (courbes pointillées). Le modèle de [Gersten et Nitzan, 1984] est un modèle analytique décrivant le comportement d’un dipôle émetteur au voisinage d’une nanoparticule métallique. Nous avons utilisé la version améliorée du modèle qui a été proposée par [Mertens *et al.*, 2007]. La Fig. 2.33b présente les résultats donnés par ce modèle pour différents diamètres de cœur, ce qui montre que la dispersion de nos résultats ne peut être expliquée par la seule dispersion des diamètres de cœur. Un modèle numérique sous COMSOL a été développé pour nous par Alexey Krasavin, du King’s College de Londres. Ce modèle permet de prendre en compte la géométrie de manière plus libre, mais au final il donne des résultats extrêmement proches du modèle analytique (courbe en pointillés noirs sur la Fig. 2.33b). À nouveau, nous sommes fort loin des résultats expérimentaux. Nous avons essayé d’injecter différents paramètres physiques dans le modèle numérique, notamment changer le rendement quantique initial de la rhodamine ou l’indice de réfraction de la coquille : en aucune façon il n’est possible de modéliser correctement les résultats expérimentaux.

Ainsi, ces résultats se révèlent décevants : même si nous avons réussi à synthétiser des nanostructures hybrides contrôlées, ces dernières présentent des propriétés de fluorescence très variées et qui ne suivent pas les tendances prédites par les théories physiques de la fluorescence exaltée. Que faut-il en conclure ? Plusieurs explications peuvent être avancées pour tenter d’expliquer ce qui se passe au sein de ces nanostructures. Une possibilité est que les molécules de rhodamine 6G aient formé des agrégats lors de la synthèse. D’une synthèse à l’autre la quantité et la taille

de ces agrégats peut varier, ce qui expliquerait la dispersion. Toutefois la présence d'agrégats se manifeste souvent par des changements visibles dans la durée de vie (décroissance multi-exponentielle), là où nos mesures ont montré des décroissances exponentielles assez classiques. Une autre hypothèse serait la migration des émetteurs au sein de couches de polyélectrolytes, mais la présence de charges électriques aux interfaces rend cette migration peu probable. Une dernière explication possible est que l'environnement fortement polaire dans lequel se trouve les molécules fluorescentes (ces dernières étant entourées de deux couches de polyélectrolytes) perturbe l'émission. La variabilité des résultats serait alors la conséquence de l'hétérogénéité des couches de polyélectrolytes. Cette hypothèse est celle qui me semble la plus solide, même s'il est difficile de trouver un moyen pour la vérifier.

En résumé

Ces travaux nous ont permis d'explorer une voie ascendante de nanofabrication de structures fluorescentes. Des systèmes cœur-coquille présentant des géométries contrôlées ont été réalisés avec succès. Malheureusement, les propriétés optiques de ces systèmes présentent une très forte variabilité, avec un comportement général semblant provenir d'artefacts de fabrication plutôt que des propriétés physiques du système. Il est intéressant de comparer nos résultats avec la littérature. Le travail le plus proche de notre étude est celui de [Schneider et Decher, 2004](#). Ces derniers ont étudié la réponse en fluorescence de nanoparticules hybrides avec un cœur en or de 13 nm et un multi-couche de polyélectrolytes comme coquille. Leurs résultats mettent en évidence seulement de l'inhibition de fluorescence, jamais d'exaltation.

Même si ces résultats sont un peu "négatifs", je tenais à les présenter ici, d'une part parce qu'ils représentent une somme de travail assez conséquente et d'autre part parce que j'en ai tiré plusieurs enseignements sur un plan personnel. Les systèmes réalisés en utilisant des voies de synthèse chimiques sont séduisants parce qu'ils permettent d'obtenir en grande quantité des nano-objets cristallins de géométrie bien contrôlée qu'il est ensuite possible de caractériser en solution. Toutefois, ils induisent des problèmes potentiels qui ne doivent pas être sous-estimés... surtout quand comme moi on n'est pas chimiste de formation ! Je m'en tiens depuis prudemment à des approches de nano-fabrication par voie physique, probablement moins élégantes, mais je maîtrise beaucoup plus.

Bibliographie

- [Anger *et al.*, 2006] ANGER, P., BHARADWAJ, P. et NOVOTNY, L. (2006). Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 96(11):113002.
- [Aouani *et al.*, 2009] AOUANI, H., WENGER, J., GÉRARD, D., RIGNEAULT, H., DEVAUX, E., EBBESEN, T. W., MAHDAVI, F., XU, T. et BLAIR, S. (2009). Crucial Role of the Adhesion Layer on the Plasmonic Fluorescence Enhancement. *ACS Nano*, 3(7):2043–2048.
- [Baida *et al.*, 2006] BAIDA, F., BELKHIR, A., VAN LABEKE, D. et LAMROUS, O. (2006). Subwavelength metallic coaxial waveguides in the optical range : Role of the plasmonic modes. *Phys. Rev. B*, 74(20):205419.
- [Balanis, 1997] BALANIS, C. A. (1997). *Antenna theory*. John Wiley & Sons, 2nd édition.
- [Barbillon *et al.*, 2008] BARBILLON, G., BIJEON, J.-L., LÉRONDEL, G., PLAIN, J. et ROYER, P. (2008). Detection of chemical molecules with integrated plasmonic glass nanotips. *Surf. Sci.*, 602(16):L119–L122.
- [Barnes, 1998] BARNES, W. L. (1998). Fluorescence near interfaces : the role of photonic mode density. *J. Mod. Optics*, 45(4):661–699.
- [Billaud *et al.*, 2010] BILLAUD, P., MARHABA, S., GRILLET, N., COTTANCIN, E., BONNET, C., LERMÉ, J., VIALLE, J.-L., BROYER, M. et PELLARIN, M. (2010). Absolute optical extinction measurements of single nano-objects by spatial modulation spectroscopy using a white lamp. *Rev. Sci. Instrum.*, 81(4):043101.

- [Biteen *et al.*, 2006] BITEEN, J. S., LEWIS, N. S., ATWATER, H. A., MERTENS, H. et POLMAN, A. (2006). Spectral tuning of plasmon-enhanced silicon quantum dot luminescence. *Appl. Phys. Lett.*, 88(13):131109.
- [Biteen *et al.*, 2005] BITEEN, J. S., PACIFICI, D., LEWIS, N. S. et ATWATER, H. A. (2005). Enhanced radiative emission rate and quantum efficiency in coupled silicon nanocrystal-nanostructured gold emitters. *Nano Lett.*, 5(9):1768–1773.
- [Carminati *et al.*, 2006] CARMINATI, R., GREFFET, J. J., HENKEL, C. et VIGOUREUX, J. M. (2006). Radiative and non-radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle. *Opt. Comm.*, 261(2):368–375.
- [Carron *et al.*, 1986] CARRON, K. T., FLUHR, W., MEIER, M., WOKAUN, A. et LEHMANN, H. W. (1986). Resonances of two-dimensional particle gratings in surface-enhanced raman scattering. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3(3):430–440.
- [Chen *et al.*, 2004] CHEN, Z., TAFLOVE, A. et BACKMAN, V. (2004). Photonic nanojet enhancement of backscattering of light by nanoparticles : a potential novel visible-light ultramicroscopy technique. *Opt. Express*, 12(7):1214–1220.
- [Colas des Francs *et al.*, 2016] COLAS DES FRANCS, G., BARTHES, J., BOUHELIER, A., WEEBER, J. C., DEREUX, A., CUCHE, A. et GIRARD, C. (2016). Plasmonic purcell factor and coupling efficiency to surface plasmons. implications for addressing and controlling optical nanosources. *J. Opt.*, 18(9):1–23.
- [Curto *et al.*, 2013] CURTO, A. G., TAMINIAU, T. H., VOLPE, G., KREUZER, M. P., QUIDANT, R. et VAN HULST, N. F. (2013). Multipolar radiation of quantum emitters with nanowire optical antennas. *Nature Commun.*, 4:1750.
- [Curto *et al.*, 2010] CURTO, A. G., VOLPE, G., TAMINIAU, T. H., KREUZER, M. P., QUIDANT, R. et van HULST, N. F. (2010). Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. *Science*, 329(5994):930–933.
- [Decher, 1997] DECHER, G. (1997). Fuzzy nanoassemblies : toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277(5330):1232–1237.
- [Decher et Schlenoff, 2006] DECHER, G. et SCHLENOFF, J. B. (2006). *Multilayer thin films : sequential assembly of nanocomposite materials*. John Wiley & Sons.
- [Deeb *et al.*, 2010] DEEB, C., BACHELOT, R., PLAIN, J., BAUDRION, A.-L., JRADI, S., BOUHELIER, A., SOPPERA, O., JAIN, P. K., HUANG, L., ECOFFET, C., BALAN, L. et ROYER, P. (2010). Quantitative Analysis of Localized Surface Plasmons Based on Molecular Probing. *ACS Nano*, 4(8):4579–4586.
- [Devilez *et al.*, 2009] DEVILEZ, A., BONOD, N., WENGER, J., GÉRARD, D., STOUT, B., RIGNEAULT, H. et POPOV, E. (2009). Three-dimensional subwavelength confinement of light with dielectric microspheres. *Opt. Express*, 17(4):2089–2094.
- [Dohnalová *et al.*, 2014] DOHNALOVÁ, K., GREGORKIEWICZ, T. et KUSOVÁ, K. (2014). Silicon quantum dots : surface matters. *J. Phys. : Condens. Matter*, 26(17):173201.
- [Drexhage, 1974] DREXHAGE, K. H. (1974). Interaction of light with monomolecular dye layers. *Prog. Optics*, 12:165.
- [Ebbesen *et al.*, 1998] EBBESEN, T., LEZEC, H., GHAEMI, H., THIO, T. et WOLFF, P. (1998). Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays. *Nature*, 391(6668):667.
- [Esteban *et al.*, 2012] ESTEBAN, R., BORISOV, A. G., NORDLANDER, P. et AIZPURUA, J. (2012). Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model. *Nat. Commun.*, 3:3 :825.
- [Evlyukhin *et al.*, 2010] EVLYUKHIN, A. B., REINHARDT, C., SEIDEL, A., LUK'YANCHUK, B. S. et CHICHKOV, B. N. (2010). Optical response features of Si-nanoparticle arrays. *Phys. Rev. B*, 82(4):045404.
- [Félidj *et al.*, 2005] FÉLIDJ, N., LAURENT, G., AUBARD, J., LÉVI, G., HOHENAU, A., KRENN, J. R. et AUSSENEGG, F. R. (2005). Grating-induced plasmon mode in gold nanoparticle arrays. *J. Chem. Phys.*, 123(22):221103.
- [Ferrand *et al.*, 2008] FERRAND, P., WENGER, J., DEVILEZ, A., PIANTA, M., STOUT, B., BONOD, N., POPOV, E. et RIGNEAULT, H. (2008). Direct imaging of photonic nanojets. *Opt. Express*, 16(10):6930–6940.
- [Genet et Ebbesen, 2007] GENET, C. et EBBESEN, T. (2007). Light in tiny holes. *Nature*, 445(7123):39.
- [Gérard *et al.*, 2009] GÉRARD, D., DEVILEZ, A., AOUANI, H., STOUT, B., BONOD, N., WENGER, J., POPOV, E. et RIGNEAULT, H. (2009). Efficient excitation and collection of single-molecule fluorescence close to a dielectric microsphere. *J. Opt. Soc. Am. B*, 26:1473–1478.

- [Gérard *et al.*, 2008a] GÉRARD, D., DEVILEZ, A., GACHET, D., STOUT, B. et BONOD, N. (2008a). Strong electromagnetic confinement near dielectric microspheres to enhance single-molecule fluorescence. *Opt. Express*, 16(19):15297–15303.
- [Gérard *et al.*, 2008b] GÉRARD, D., WENGER, J., BONOD, N., POPOV, E., RIGNEAULT, H., MAHDAVI, F., BLAIR, S., DINTINGER, J. et EBBESEN, T. W. (2008b). Nanoaperture-enhanced fluorescence : Towards higher detection rates with plasmonic metals. *Phys. Rev. B*, 77(4):045413.
- [Gersten et Nitzan, 1984] GERSTEN, J. I. et NITZAN, A. (1984). Accelerated energy transfer between molecules near a solid particle. *Chem. Phys. Lett.*, 104(1):31–37.
- [Giannini *et al.*, 2011] GIANNINI, V., FERNÁNDEZ-DOMÍNGUEZ, A. I., HECK, S. C. et MAIER, S. A. (2011). Plasmonic nanoantennas : Fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters. *Chem. Rev.*, 111(6):3888–3912.
- [Goffard, 2014] GOFFARD, J. (2014). *Étude du couplage entre des nanocristaux de silicium et des plasmons de surface localisés*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes.
- [Goffard *et al.*, 2013] GOFFARD, J., GÉRARD, D., MISKA, P., BAUDRION, A.-L., DETURCHE, R. et PLAIN, J. (2013). Plasmonic engineering of spontaneous emission from silicon nanocrystals. *Sci. Rep.*, 3:2672.
- [Heifetz *et al.*, 2009] HEIFETZ, A., KONG, S.-C., SAHAKIAN, A. V., TAFLOVE, A. et BACKMAN, V. (2009). Photonic nanojets. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, 6(9):1979–1992.
- [Jambois *et al.*, 2005] JAMBOIS, O., RINNERT, H., DEVAUX, X. et VERGNAT, M. (2005). Photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystallites embedded in SiO₂ thin films. *J. Appl. Phys.*, 98(4):046105.
- [Jambois *et al.*, 2006] JAMBOIS, O., RINNERT, H., DEVAUX, X. et VERGNAT, M. (2006). Influence of the annealing treatments on the luminescence properties of SiO/SiO₂ multilayers. *J. Appl. Phys.*, 100(12):123504.
- [Khlopin *et al.*, 2017] KHLOPIN, D., LAUX, F., WARDLEY, W. P., MARTIN, J., WURTZ, G. A., PLAIN, J., ZAYATS, A. V., DICKSON, W. et GÉRARD, D. (2017). Lattice modes and plasmonic linewidth engineering in gold and aluminum nanoparticle arrays. *J. Opt. Soc. Am. B*, 34(3):691–700.
- [Kinkhabwala *et al.*, 2009] KINKHABWALA, A., YU, Z., FAN, S., AVLASEVICH, Y., MUELLEN, K. et MOERNER, W. E. (2009). Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna. *Nat. Photon.*, 3(11):654–657.
- [Koenderink, 2017] KOENDERINK, A. F. (2017). Single-photon nanoantennas. *ACS Photon.*, 4(4):710–722.
- [Kongsuwan *et al.*, 2017] KONGSUWAN, N., DEMETRIADOU, A., CHIKKARADDY, R., BENZ, F., TUREK, V. A., KEYSER, U. F., BAUMBERG, J. J. et HESS, O. (2017). Suppressed Quenching and Strong-Coupling of Purcell-Enhanced Single-Molecule Emission in Plasmonic Nanocavities. *ACS Photon.*, 5(1):186–191.
- [Kotlyar *et al.*, 2011] KOTLYAR, V. V., STAFEEV, S., O’FAOLAIN, L. et SOIFER, V. (2011). Tight focusing with a binary microaxicon. *Opt. Lett.*, 36(16):3100–3102.
- [Koyama *et al.*, 1999] KOYAMA, K., YOSHITA, M., BABA, M., SUEMOTO, T. et AKIYAMA, H. (1999). High collection efficiency in fluorescence microscopy with a solid immersion lens. *Appl. Phys. Lett.*, 75(12):1667–1669.
- [Kruk et Kivshar, 2017] KRUK, S. et KIVSHAR, Y. (2017). Functional meta-optics and nanophotonics governed by Mie resonances. *ACS Photon.*, 4(11):2638–2649.
- [Kühn *et al.*, 2006] KÜHN, S., HAKANSON, U., ROGOBETE, L. et SANDOGHDAR, V. (2006). Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. *Phys. Rev. Lett.*, 97(1):017402.
- [Kuznetsov *et al.*, 2016] KUZNETSOV, A. I., MIROSHNICHENKO, A. E., BRONGERSMA, M. L., KIVSHAR, Y. S. et LUK’YANCHUK, B. (2016). Optically resonant dielectric nanostructures. *Science*, 354(6314):aag2472.
- [Laroche *et al.*, 2007] LAROCHE, T., VIAL, A. et ROUSSEY, M. (2007). Crystalline structure’s influence on the near-field optical properties of single plasmonic nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 91(12):123101.
- [Laux *et al.*, 2018] LAUX, F., BONOD, N. et GÉRARD, D. (2018). Designing surface lattice resonances to enhance the luminescence from silicon nanocrystals. *Proc. SPIE*, 10672:10.1117/12.2307540.
- [Laux *et al.*, 2017] LAUX, F., BONOD, N. et GÉRARD, D. (2017). Single emitter fluorescence enhancement with surface lattice resonances. *J. Phys. Chem. C*, 121(24):13280–13289.

- [Ledoux *et al.*, 2000] LEDOUX, G., GUILLOIS, O., PORTERAT, D., REYNAUD, C., HUISKEN, F., KOHN, B. et PAILLARD, V. (2000). Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size. *Phys. Rev. B*, 62(23):15942.
- [Lerond, 2015] LEROND, T. (2015). *Étude des interactions nanoparticule métallique - émetteurs quantiques*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes.
- [Levene *et al.*, 2003] LEVENE, M. J., KORLACH, J., TURNER, S. W., FOQUET, M., CRAIGHEAD, H. G. et WEBB, W. W. (2003). Zero-mode waveguides for single-molecule analysis at high concentrations. *Science*, 299(5607):682–686.
- [Lieb *et al.*, 2004] LIEB, M. A., ZAVISLAN, J. et NOVOTNY, L. (2004). Single-molecule orientations determined by direct emission pattern imaging. *J. Opt. Soc. Am. B*, 21(6):1210–1215.
- [Liu *et al.*, 2009] LIU, M., LEE, T.-W., GRAY, S. K., GUYOT-SIONNEST, P. et PELTON, M. (2009). Excitation of Dark Plasmons in Metal Nanoparticles by a Localized Emitter. *Phys. Rev. Lett.*, 102(10):107401.
- [Lozano *et al.*, 2014] LOZANO, G., GRZELA, G., VERSCHUUREN, M. A., RAMEZANI, M. et GÓMEZ RIVAS, J. (2014). Tailor-made directional emission in nanoimprinted plasmonic-based light-emitting devices. *Nanoscale*, 6(15):9223–9.
- [Mansfield et Kino, 1990] MANSFIELD, S. M. et KINO, G. (1990). Solid immersion microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 57(24):2615–2616.
- [Martin *et al.*, 2012] MARTIN, J., PROUST, J., GÉRARD, D., BIJEON, J.-L. et PLAIN, J. (2012). Intense Bessel-like beams arising from pyramid-shaped microtips. *Opt. Lett.*, 37(7):1274–1276.
- [Meier *et al.*, 1985] MEIER, M., WOKAUN, A. et LIAO, P. (1985). Enhanced fields on rough surfaces : dipolar interactions among particles of sizes exceeding the Rayleigh limit. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2(6):931–949.
- [Mertens *et al.*, 2006] MERTENS, H., BITEEN, J. S., ATWATER, H. A. et POLMAN, A. (2006). Polarization-Selective Plasmon-Enhanced Silicon Quantum-Dot Luminescence. *Nano Lett.*, 6(11):2622–2625.
- [Mertens *et al.*, 2007] MERTENS, H., KOENDERINK, A. F. et POLMAN, A. (2007). Plasmon-enhanced luminescence near noble-metal nanospheres : Comparison of exact theory and an improved Gersten and Nitzan model. *Phys. Rev. B*, 76(11):115123.
- [Mertz, 2000] MERTZ, J. (2000). Radiative absorption, fluorescence, and scattering of a classical dipole near a lossless interface : a unified description. *J. Opt. Soc. Am. B*, 17(11):1906–1913.
- [Ming *et al.*, 2011] MING, T., ZHAO, L., CHEN, H., WOO, K. C., WANG, J. et LIN, H.-Q. (2011). Experimental evidence of plasmaphores : plasmon-directed polarized emission from gold nanorod–fluorophore hybrid nanostructures. *Nano Lett.*, 11(6):2296–2303.
- [Movsesyan *et al.*, 2018] MOVSESYAN, A., BAUDRION, A.-L. et ADAM, P.-M. (2018). Revealing the hidden plasmonic modes of a gold nanocylinder. *J. Phys. Chem. C*, 122(41):23651–23658.
- [Novotny et Van Hulst, 2011] NOVOTNY, L. et VAN HULST, N. (2011). Antennas for light. *Nat. Photon.*, 5:83–90.
- [Pellegrini *et al.*, 2011] PELLEGRINI, G., MATTEI, G. et MAZZOLDI, P. (2011). Nanoantenna arrays for large-area emission enhancement. *J. Phys. Chem. C*, 115:24662–24665.
- [Pelton, 2015] PELTON, M. (2015). Modified spontaneous emission in nanophotonic structures. *Nat. Photon.*, 9(7):427–435.
- [Peter *et al.*, 2018] PETER, M., WERRA, J. F., FRIESEN, C., ACHNITZ, D., BUSCH, K. et LINDEN, S. (2018). Fluorescence enhancement by a dark plasmon mode. *Appl. Phys. B*, 124:83.
- [Plain *et al.*, 2009] PLAIN, J., SONNEFRAUD, Y., VISTE, P., LERONDEL, G., HUANT, S. et ROYER, P. (2009). Self-assembly drives quantum dot photoluminescence. *J. Fluoresc.*, 19(2):311–316.
- [Proust, 2014] PROUST, J. (2014). *Étude, caractérisation et optimisation expérimentales de nano-capteurs plasmoniques*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes.
- [Proust *et al.*, 2019] PROUST, J., MARTIN, J., GÉRARD, D., BIJEON, J.-L. et PLAIN, J. (2019). Detecting a zeptogram of pyridine with a hybrid plasmonic-photonic nanosensor. *ACS Sensors*, 4(3):586–594.
- [Purcell, 1947] PURCELL, E. (1947). Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Phys. Rev.*, 69:681.
- [Richards et Wolf, 1959] RICHARDS, B. et WOLF, E. (1959). Electromagnetic diffraction in optical systems, II. Structure of the image field in an aplanatic system. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 253(1274):358–379.

- [Rigneault *et al.*, 2005] RIGNEAULT, H., CAPOULADE, J., DINTINGER, J., WENGER, J., BONOD, N., POPOV, E., EBBESEN, T. W. et LENNE, P. F. (2005). Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Detection in Subwavelength Apertures. *Phys. Rev. Lett.*, 95(11):117401.
- [Rigneault *et al.*, 2000] RIGNEAULT, H., LEMARCHAND, F. et SENTENAC, A. (2000). Dipole radiation into grating structures. *J. Opt. Soc. Am. A*, 17(6):1048–1058.
- [Ruckstuhl *et al.*, 2000] RUCKSTUHL, T., ENDERLEIN, J., JUNG, S. et SEEGER, S. (2000). Forbidden Light Detection from Single Molecules. *Anal. Chem.*, 72(9):2117–2123.
- [Schmidt *et al.*, 2012] SCHMIDT, M. K., MACKOWSKI, S. et AIZPURUA, J. (2012). Control of single emitter radiation by polarization-and position-dependent activation of dark antenna modes. *Opt. Lett.*, 37(6):1017–1019.
- [Schneider et Decher, 2004] SCHNEIDER, G. et DECHER, G. (2004). From functional core/shell nanoparticles prepared via layer-by-layer deposition to empty nanospheres. *Nano Lett.*, 4(10):1833–1839.
- [Staude et Schilling, 2017] STAUDE, I. et SCHILLING, J. (2017). Metamaterial-inspired silicon nanophotonics. *Nat. Photon.*, 11(5):274–284.
- [Takeoka *et al.*, 2000] TAKEOKA, S., FUJII, M. et HAYASHI, S. (2000). Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime. *Phys. Rev. B*, 62:16820–16825.
- [Teperik et Degiron, 2012] TEPERIK, T. V. et DEGIRON, A. (2012). Superradiant optical emitters coupled to an array of nanosize metallic antennas. *Phys. Rev. Lett.*, 108(14):147401.
- [Törmä et Barnes, 2014] TÖRMÄ, P. et BARNES, W. L. (2014). Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters : a review. *Rep. Prog. Phys.*, 78(1):013901.
- [Väkeväinen *et al.*, 2013] VÄKEVÄINEN, A., MOERLAND, R., REKOLA, H., ESKELINEN, A.-P., MARTIKAINEN, J.-P., KIM, D.-H. et TÖRMÄ, P. (2013). Plasmonic surface lattice resonances at the strong coupling regime. *Nano Lett.*, 14(4):1721–1727.
- [Vaskin *et al.*, 2018] VASKIN, A., BOHN, J., CHONG, K. E., BUCHER, T., ZILK, M., CHOI, D.-Y., NESHEV, D. N., KIVSHAR, Y. S., PERTSCH, T. et STAUDE, I. (2018). Directional and Spectral Shaping of Light Emission with Mie-Resonant Silicon Nanoantenna Arrays. *ACS Photon.*, 5(4):1359–1364.
- [Vecchi *et al.*, 2009] VECCHI, G., GIANNINI, V. et GÓMEZ RIVAS, J. (2009). Shaping the fluorescent emission by lattice resonances in plasmonic crystals of nanoantennas. *Phys. Rev. Lett.*, 102(14):146807.
- [Wang *et al.*, 2018] WANG, W., RAMEZANI, M., VÄKEVÄINEN, A. I., TÖRMÄ, P., GÓMEZ RIVAS, J. et ODOM, T. W. (2018). The rich photonic world of plasmonic nanoparticle arrays. *Materials Today*, 21(3):303–314.
- [Wenger, 2012] WENGER, J. (2012). Fluorescence enhancement factors on optical antennas : Enlarging the experimental values without changing the antenna design. *Int. J. Opt.*, 2012:828121.
- [Wenger *et al.*, 2010] WENGER, J., AOUANI, H., GÉRARD, D., BLAIR, S., EBBESEN, T. W. et RIGNEAULT, H. (2010). Enhanced fluorescence from metal nanoapertures : physical characterizations and biophotonic applications. In VO-DINH, T. et LAKOWICZ, J. R., éditeurs : *BiOS*, page 75770J. SPIE.
- [Wenger *et al.*, 2008a] WENGER, J., GÉRARD, D., AOUANI, H. et RIGNEAULT, H. (2008a). Disposable Microscope Objective Lenses for Fluorescence Correlation Spectroscopy Using Latex Microspheres. *Anal. Chem.*, 80(17):6800–6804.
- [Wenger *et al.*, 2009] WENGER, J., GÉRARD, D., AOUANI, H., RIGNEAULT, H., LOWDER, B., BLAIR, S., DEVAUX, E. et EBBESEN, T. W. (2009). Nanoaperture-Enhanced Signal-to-Noise Ratio in Fluorescence Correlation Spectroscopy. *Anal. Chem.*, 81(2):834–839.
- [Wenger *et al.*, 2008b] WENGER, J., GÉRARD, D., BONOD, N., POPOV, E., RIGNEAULT, H., DINTINGER, J., MAHBOUB, O. et EBBESEN, T. (2008b). Emission and excitation contributions to enhanced single molecule fluorescence by gold nanometric apertures. *Opt. Express*, 16:3008–3020.
- [Wenger *et al.*, 2006] WENGER, J., GÉRARD, D., LENNE, P.-F., RIGNEAULT, H., DINTINGER, J., EBBESEN, T., BONOD, A., CONCHONAUD, F. et MARGUET, D. (2006). Dual-color fluorescence cross-correlation spectroscopy in a single nanoaperture : towards rapid multicomponent screening at high concentrations. *Opt. Express*, 14(25):12206–12216.
- [Widengren et Schwille, 2000] WIDENGREN, J. et SCHWILLE, P. (2000). Characterization of photoinduced isomerization and back-isomerization of the cyanine dye Cy5 by fluorescence correlation spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 104(27):6416–6428.
- [Winckler et Jaffiol, 2013] WINCKLER, P. et JAFFIOL, R. (2013). Multiphoton cascade absorption in single molecule fluorescence saturation spectroscopy. *Anal. Chem.*, 85(9):4735–4744.

- [Yablonovitch, 1987] YABLONOVITCH, E. (1987). Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Phys. Rev. Lett.*, 58:2059–2062.
- [Zacharias *et al.*, 2002] ZACHARIAS, M., HEITMANN, J., SCHOLZ, R., KAHLER, U., SCHMIDT, M. et BLÄSING, J. (2002). Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals : A SiO/SiO₂ superlattice approach. *Appl. Phys. Lett.*, 80(4):661–663.
- [Zhou *et al.*, 2013] ZHOU, W., DRIDI, M., SUH, J., KIM, C., WASIELEWSKI, M., SCHATZ, G. C. et ODOM, T. W. (2013). Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays. *Nat. Nanotechnol.*, 8:506–511.
- [Zou *et al.*, 2004] ZOU, S., JANEL, N. et SCHATZ, G. C. (2004). Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes. *J. Chem. Phys.*, 120(23):10871–10875.

Chapitre 3

Nanoantennes optiques en aluminium

Sommaire

3.1 Pourquoi l'aluminium en plasmonique ?	71
3.1.1 Aspects historiques	72
3.1.2 Propriétés optiques de l'aluminium	72
3.1.3 État de l'art	74
3.1.4 Fabrication	75
3.2 Propriétés optiques de nanoantennes individuelles en aluminium	76
3.2.1 La spectroscopie de perte d'énergie électronique EELS	76
3.2.2 Étude de nanobâtonnets en aluminium	78
3.2.3 Étude de nanotriangles en aluminium	79
3.3 Exaltation de fluorescence dans l'ultraviolet	81
3.3.1 Exaltation de l'émission de boîtes quantiques CdSe/CdS	82
3.3.2 Couplage avec des couches minces de ZnO	82
3.4 Nanoantennes optiques fractales en aluminium	84
3.4.1 État de l'art	84
3.4.2 Fractales en aluminium pour l'exaltation de luminescence	84
Bibliographie	87

Ce chapitre est consacré au développement de nanoantennes optiques en aluminium, notamment pour l'exaltation de fluorescence. Ce thème de recherche autour de la plasmonique à base d'aluminium est développé au sein du L2n par un petit groupe dont je fais partie, et qui comprend également Jérôme Plain, Julien Proust et Jérôme Martin. Il s'agit donc, au contraire du chapitre précédent qui présentait une thématique de recherche qui m'est propre, d'un travail beaucoup plus collectif. Je présenterai tout d'abord un survol des études autour de la plasmonique à base d'aluminium, principalement inspiré de l'article de revue que j'ai co-signé sur le sujet. Puis je présenterai des travaux concernant l'étude des nanoantennes uniques à l'aide de la spectroscopie par perte d'énergie électronique – grâce à une collaboration nouée avec le Laboratoire de Physique des Solides à Orsay. Ensuite nous verrons quelques applications de ces nanoantennes en aluminium pour la fluorescence exaltée, avant de nous tourner vers une géométrie plus originale : des nanoantennes fractales.

3.1 Pourquoi l'aluminium en plasmonique ?

Les métaux nobles, en particulier l'or et l'argent, sont les matériaux sur lesquels la plasmonique semble construite. Ces derniers offrent en effet de très bonnes performances dans le spectre visible et le proche infra-rouge. En dehors de ces fenêtres spectrales, comme souligné par [West et al., 2010](#), il y a un véritable besoin de trouver de nouveaux matériaux supportant

des résonances plasmon. Depuis le début des années 2010, l'aluminium (qui n'est pas un métal noble^[1]) a effectué un retour en force sur la scène de la plasmonique, en particulier dans le spectre ultraviolet. Cela a généré un nouveau champ de recherche, la plasmonique aluminium, que je vais rapidement présenter dans cette section.

3.1.1 Aspects historiques

Pour commencer, il me semble intéressant d'effectuer un retour historique sur la plasmonique à base d'aluminium. Les résonances plasmoniques de surface ont été prédites dans les années 1950 par [Ritchie, 1957]. La première démonstration expérimentale est arrivée deux ans plus tard, sous la forme d'un pic de perte d'énergie des électrons (*Electron Energy Loss Spectroscopy* ou EELS, voir *infra* le paragraphe 3.2.1) mesuré sur un film d'aluminium par [Powell et Swan, 1959]. Ce "premier plasmon de film" est un donc un plasmon de l'aluminium. La raison à cela est en réalité liée à un problème technologique^[2]. En effet, la résolution spectrale de [Powell et Swan, 1959] était limitée par la qualité des monochromateurs électroniques disponibles à l'époque. Mais comme l'aluminium a une énergie de plasma élevée ($\omega_p \simeq 15$ eV), son pic de pertes plasmoniques peut être facilement séparé du pic de diffusion élastique. C'est cette même raison qui explique que ce soit sur des agrégats d'aluminium que la première mesure en EELS d'un plasmon de surface *localisé* ait été réalisée deux décennies plus tard par [Batson, 1982]. Après ce départ en fanfare, l'aluminium a ensuite complètement disparu du paysage des études liées aux nanoparticules métalliques, évincé par ses nobles concurrents. Il faut dire que l'or et l'argent présentent bien des avantages : l'argent présente les pertes les plus faibles, tandis que l'or est très stable chimiquement. En comparaison, l'aluminium apparaît comme un métal avec des pertes plus importantes dans le visible (d'où des résonances plus larges) et qui de plus s'oxyde rapidement.

Un changement s'opère à la fin des années 2000, lorsqu'apparaissent d'une part les études menées à Chalmers sur des nanoparticules d'aluminium par [Langhammer *et al.*, 2008] et d'autre part les études sur l'exaltation de fluorescence dans l'ultraviolet du groupe de Steve Blair à l'université d'Utah ([Mahdavi et Blair, 2010], [Jiao et Blair, 2012]). Ce n'est toutefois qu'en 2012, après la publication par le groupe de Naomi Halas dans [Knight *et al.*, 2012] d'une étude assez systématique des propriétés optiques de nanoantennes en aluminium que le terme de plasmonique aluminium est introduit et qu'un engouement plus large apparaît. Cet engouement sera confirmé par la suite avec de nombreuses publications sur le sujet dans les années suivantes (voir [Gérard et Gray, 2015] pour une revue) et ne s'est pas démenti depuis.

3.1.2 Propriétés optiques de l'aluminium

Pour comprendre d'où provient ce regain d'intérêt pour l'aluminium en plasmonique, il faut prendre en compte plusieurs choses. Tout d'abord, l'aluminium est peu cher, car c'est un élément chimique abondant (c'est le troisième élément le plus abondant dans la croûte terrestre). C'est un avantage important par rapport aux métaux nobles, surtout quand il s'agit de passer à des applications impliquant une production industrielle. Plus précisément, une étude d'écologie industrielle menée par [Graedel *et al.*, 2015] a comparé pour tous les métaux différents risques liés à l'abondance du matériau, à la stabilité de la chaîne d'approvisionnement et aux impacts environnementaux afin d'en déduire ce qu'ils ont défini comme la *criticité* du matériau. L'aluminium s'avère être l'un des métaux les moins "critiques" quand on prend en compte l'ensemble de ces aspects. De là à soutenir avec [DeSantis *et al.*, 2016] que l'aluminium permet d'envisager une plasmonique durable, il n'y a qu'un pas que je ne me hasarderai pas à franchir.

L'autre point clé est lié aux bonnes propriétés optiques de l'aluminium. J'ai tracé sur la Fig. 3.1 la valeur de la permittivité diélectrique de l'aluminium pour des longueurs d'onde allant de

1. Notons que la langue française ne possède pas de terme dédié pour désigner ces métaux "non-nobles". Peut-on parler comme en anglais de *poor metal*, métal pauvre ?

2. Je dois l'explication qui va suivre à Mathieu Kociak, que je remercie chaleureusement pour cet éclairage.

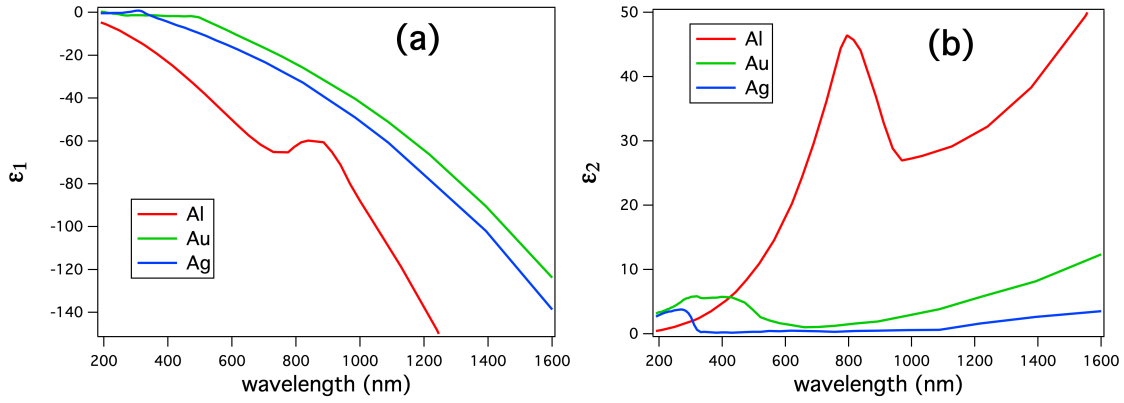


FIGURE 3.1 – Permittivité diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ pour l'aluminium, l'or et l'argent, de l'ultraviolet à l'infrarouge proche. (a) Partie réelle ε_1 et (b) partie imaginaire ε_2 . Les données sont issues de [Johnson et Christy, 1972] pour l'or et l'argent et de [Rakic, 1995] pour l'aluminium. Figure adaptée de [Gérard et Gray, 2015].

l'ultraviolet à l'infrarouge. Pour comparaison, sont aussi tracées les permittivités de l'or et de l'argent. On peut voir en regardant la partie imaginaire (Fig. 3.1b) que l'aluminium présente des pertes plus importantes dans le visible et l'infrarouge, mais que celles-ci deviennent plus faibles que celles des métaux nobles dans l'UV ($\lambda < 400$ nm). Le pic autour de $\lambda \simeq 800$ nm correspond aux transitions interbandes. Il est intéressant de constater que ces transitions forment une bande et que l'aluminium est un métal à la fois au-dessus et en-dessous de ces transitions interbandes (Fig. 3.1b). Ce comportement est très différent de l'or et de l'argent, où les transitions interbandes forment un seuil : tous les photons ayant une énergie plus élevée que les transitions interbandes (soit approximativement $\lambda < 500$ nm pour l'or et $\lambda < 310$ nm pour l'argent) exciteront essentiellement des paires électron-trou.

La Fig. 3.1 montre que l'aluminium est un métal plasmonique pour une grande partie du spectre, de l'UV à l'infrarouge. Il souffre certes de pertes plus importantes que l'or et l'argent dans le visible (avec une dégradation plus importante autour de la transition interbande), mais il peut fonctionner sur une bande spectrale large. C'est un point important pour la conception de nanoantennes optiques supportant des résonances multiples.

Oxydation de l'aluminium

Un point souvent considéré comme bloquant pour l'utilisation de l'aluminium en plasmonique est sa susceptibilité à l'oxydation. En effet, l'aluminium s'oxyde très rapidement dès lors qu'il est mis au contact de l'air, formant une couche d'alumine Al_2O_3 à la surface. Ce n'est pourtant pas un problème si critique que cela. En effet, [Langhammer et al., 2008] ont étudié l'oxydation d'un film mince d'aluminium sur une durée d'un mois. Leur étude montre que bien qu'une couche d'alumine se forme en quelques minutes, cette dernière se stabilise rapidement autour de 2-3 nm. Cet oxyde natif agit ensuite comme une protection qui empêche une plus grande oxydation – une configuration complètement différente par exemple du cas de l'argent qui peut s'oxyder en profondeur. Une étude de l'oxydation de nanoparticules lithographiées d'aluminium sur une durée de 6 mois a été menée au sein du L2n par [Zhang et al., 2019]. Les résultats montrent une bonne stabilité des résonances plasmon sur au moins 90 jours pour tous les diamètres étudiés de nanoparticules. Pour certains diamètres la durée de vie des nanoparticules s'étend jusqu'à 6 mois.

3.1.3 État de l'art

La plasmonique à base d'aluminium est un sujet encore assez récent mais qui génère une activité importante. J'ai co-signé récemment avec Stephen Gray un article de revue qui offre un état de l'art encore relativement à jour sur ce sujet. Je renvoie donc le lecteur à [Gérard et Gray, 2015] et me bornerai ici à lister rapidement les grandes applications de la plasmonique aluminium.

Fluorescence

Du fait de ses bonnes propriétés optiques dans l'UV, l'aluminium est particulièrement adapté pour la fluorescence exaltée. En effet, la plupart des substances (notamment les substances naturelles) sont fluorescentes sous excitation UV (ce qu'on appelle parfois l'autofluorescence). J'ai déjà mentionné dans le chapitre précédent les travaux de [Rigneault *et al.*, 2005] sur l'exaltation de fluorescence par des nano-ouvertures percées dans un film d'aluminium. On restait toutefois au sein du spectre visible et ce n'est que très récemment que [Barulin *et al.*, 2019] ont utilisé ce même type de nano-ouvertures pour exalter l'autofluorescence de protéines (avec une excitation et une émission dans l'UV). C'est un très bel exemple de biodétection sans marquage fluorescent. Citons également les travaux de [Jiao et Blair, 2012], qui furent les premiers à étudier numériquement des nanoantennes dédiées à l'exaltation de fluorescence dans l'UV.

D'autres travaux se sont tournés vers l'exaltation de luminescence d'émetteurs solides : [Lozano *et al.*, 2013] ont couplé des nanoparticules d'aluminium en réseau avec une couche de conversion spectrale pour l'éclairage, tandis que [Lawrie *et al.*, 2012] ont couplé un réseau de nanodisques d'aluminium avec une hétérostructure à base de ZnO et on observé un régime de couplage fort plasmon/exciton.

Spectroscopie Raman exaltée (SERS)

Comme l'efficacité des processus Raman augmente avec la puissance quatrième de la fréquence, travailler dans l'ultraviolet apparaît immédiatement intéressant – même si cet argument doit être contrebalancé par la présence de l'autofluorescence qui peut affecter le rapport signal-sur-bruit. Par exemple, [Jha *et al.*, 2012] ont utilisé des nanocylindres d'aluminium réalisés par lithographie optique pour effectuer une spectroscopie SERS de la molécule d'adénine. Un effet SERS très net a été mis en évidence pour une longueur d'onde d'excitation située dans l'UV moyen ($\lambda = 257$ nm), qui correspond à la résonance quadripolaire des nanocylindres.

Couleurs structurales

Une utilisation frappante des propriétés optiques large bande de l'aluminium a été démontrée par [Tan *et al.*, 2014] dans le domaine de la reproduction de couleurs. À l'aide d'un arrangement optimisé de nanoparticules d'aluminium (jouant sur le diamètre des nanoparticules, mais aussi sur leur nombre et leur espacement), ces auteurs ont réussi à créer une palette de couleurs structurales suffisamment large et précise pour reproduire fidèlement, à l'échelle de quelques dizaines de micromètres, le tableau de Monet *Impression, soleil levant*. Même s'il est apparu depuis que les nanoparticules diélectriques sont probablement de meilleures sources de couleurs structurales (voir par exemple [Flauraud *et al.*, 2017] ou [Wiecha *et al.*, 2017]), l'aluminium est certainement le meilleur des métaux pour cette application. Il est également compatible avec des méthodes d'impression sur du plastique, comme démontré par [Clausen *et al.*, 2014].

Photocatalyse

Le principe de la photocatalyse repose sur un semi-conducteur (comme le ZnO ou le TiO₂) qui absorbe des photons, générant des paires électron-trou qui à leur tour créent des radicaux libres. On peut ainsi induire des réactions chimiques à la surface du semi-conducteur. Comme il faut que

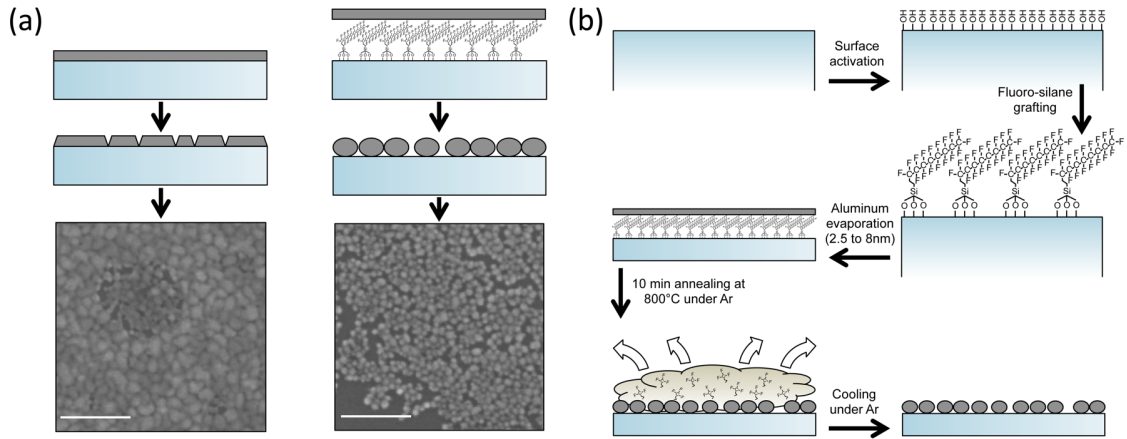


FIGURE 3.2 – Fabrication par recuit thermique de nanoparticules d'aluminium. (a) Comparaison après recuit thermique rapide (10 minutes à 800°C) entre un film évaporé sur un substrat simple (à gauche) ou sur un substrat fonctionnalisé au préalable (à droite). Barres d'échelle : 100 nm. (b) Différentes étapes de fabrication. Extrait de [Martin et al., 2013].

l'énergie du photon incident soit plus grande que l'énergie de gap pour créer une paire électron-trou, la lumière excitatrice est généralement dans l'UV. Des nanostructures en aluminium, en exaltant le champ local, peuvent ainsi améliorer les processus photocatalytiques. C'est ce que [Honda et al., 2014] ont démontré en utilisant des nanoparticules d'aluminium recouvertes de TiO_2 (le photocatalyseur) pour dégrader des molécules de bleu de méthylène.

3.1.4 Fabrication

Il existe de nombreuses méthodes pour fabriquer des nanostructures en aluminium. Un état de l'art peut être trouvé dans [Martin et Plain, 2015], qui couvre les principales techniques. Ces techniques incluent les méthodes habituelles de nanofabrication descendante, comme la lithographie optique ou électrique, ainsi que la nano-impression. On peut également citer la lithographie colloïdale (*nanosphere lithography*) c'est-à-dire l'utilisation d'un masque de nanosphères au travers duquel on évapore le métal. Cette technique a été utilisée par [Chan et al., 2008] pour réaliser des nanotriangles d'aluminium et par [Swartz et al., 2016] pour obtenir des nano-croissants (en évaporant le métal avec un angle). Pour synthétiser de toutes petites particules, [Bisio et al., 2014] ont développé une technique basée sur l'épitaxie par jet moléculaire sur un substrat de LiF. La méthode conduit à des particules arrangées en lignes et régulières en taille et en forme, résonnant dans l'UV profond. Une autre technique importante est l'ablation laser, qui permet la fabrication en masse de nanoparticules d'aluminium, en général de taille inférieure à 50 nm.

La synthèse par voie chimique est un problème plus complexe. Les techniques habituellement utilisées pour la synthèse de nanoparticules d'or ou d'argent sont basées sur la réduction de sels métalliques. [Martin et Plain, 2015] soulignent que les réducteurs qu'il faudrait utiliser pour réduire un sel d'aluminium sont le lithium ou le sodium, qui sont très réactifs (en particulier avec l'eau). Les stratégies alternatives qui avaient été développées conduisaient à l'obtention de solution de nanoparticules avec une très forte dispersion en taille. Une avancée majeure a été publiée par [McClain et al., 2015] qui ont synthétisé des nanoparticules cristallines d'aluminium de taille contrôlable (entre 70 et 220 nm). Un degré supplémentaire de contrôle a été introduit par [Lu et al., 2018], qui ont fabriqué des bi-pyramides et des nanocubes présentant des tailles allant jusqu'à 250 nm.

Au sein du laboratoire, nous avons développé une approche s'inspirant des techniques de démouillage bien connues pour les métaux nobles. En effet, une technique assez simple pour

obtenir un film de nanoparticules d'or est d'évaporer un film très mince (quelques nanomètres) d'or sur du verre et de le recuire. L'or accrochant assez mal sur une surface de verre, le chauffage "démouille" l'or qui forme des gouttelettes se solidifiant en nanoparticules. Transposer cette technique à l'aluminium n'est pas immédiat, car ce métal adhère très bien à la surface du verre. Sans précautions particulières, le démouillage est peu efficace et conduit à un film rugueux plutôt qu'à des nanoparticules (voir Fig. 3.2a, à gauche). Pour améliorer l'effet du démouillage, nous avons fonctionnalisé au préalable la surface du substrat en y greffant une molécule de fluorosilane permettant de diminuer l'adhésion sur la surface. Cette procédure est décrite sur la Fig. 3.2b. Le recuit du film d'aluminium conduit alors à un film avec des nanoparticules bien définies (voir Fig. 3.2a, à droite) dont le diamètre dépend de l'épaisseur initiale du film d'or évaporé – voir [Martin *et al.*, 2013] pour plus de détails.

3.2 Propriétés optiques de nanoantennes individuelles en aluminium

Dans cette section, je vais présenter des résultats obtenus sur des nanoantennes en aluminium conçues et réalisées au sein du L2n et analysées par spectroscopie électronique, dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de Mathieu Kociak au sein du Laboratoire de Physique des Solides (LPS) d'Orsay.

3.2.1 La spectroscopie de perte d'énergie électronique EELS

Comme nous l'avons vu, la spectroscopie de perte d'énergie électronique ou EELS est en fait la technique qui a permis la première démonstration expérimentale de l'existence des plasmons de surface. Pour autant, cette technique est longtemps restée dans l'ombre, malgré la mesure pionnière par [Batson, 1982] d'un LSPR sur des nanoparticules d'aluminium. Mais, rappelons-le, la plasmonique se développait principalement autour des métaux nobles et la résolution spectrale de la spectroscopie EELS n'était pas assez élevée pour accéder aux plasmons de surface dans des structures susceptibles d'intéresser les opticiens. Tout ceci change en 2007, lorsque le groupe de microscopie électronique du LPS présente dans [Nelayah *et al.*, 2007] des mesures EELS des modes LSPR supportés par des nanotriangles d'argent réalisés par synthèse chimique. L'article présente notamment des cartes de champ avec une résolution spatiale spectaculaire. Des résultats similaires sont obtenus simultanément et indépendamment par [Bosman *et al.*, 2007]. L'année suivante, [García de Abajo et Kociak, 2008] démontrent théoriquement que les cartes de champ mesurées en EELS peuvent être reliées à la composante projetée suivant la direction de propagation des électrons de la densité locale d'états *photoniques*. Ainsi, l'ensemble de ces résultats démontre que l'on peut faire de la nano-optique avec des électrons.

Une bonne introduction à la technique EELS peut être trouvée dans [Kociak et Stéphan, 2014]. Un schéma de principe d'un système EELS monté sur un microscope électronique en transmission (ou STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscope*) est présenté sur la Fig. 3.3a. Le faisceau d'électrons issu de la pointe passe au travers d'un monochromateur de façon à réduire sa largeur spectrale, puis est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Les électrons transmis après interaction avec l'échantillon sont envoyés pour partie sur un détecteur en champ sombre (HAADF : *high-angle annular dark field*) qui permet d'avoir une image de l'échantillon et pour partie sur le spectroscope EELS. Ce dernier est composé d'un prisme magnétique (partie courbée sur la Fig. 3.3) qui permet de disperser les électrons transmis en fonction de leur énergie. Ce faisceau est ensuite envoyé sur un scintillateur qui est imagé par une caméra CCD. Ainsi, une expérience EELS donne simultanément une image à haute résolution de la topographie de l'échantillon, couplée à une image hyperspectrale, comprenant un spectre EELS pour chaque pixel de l'image. Ces deux images sont directement comparables. En EELS, on représente souvent des images filtrées en énergie, c'est-à-dire une image de perte d'énergie pour

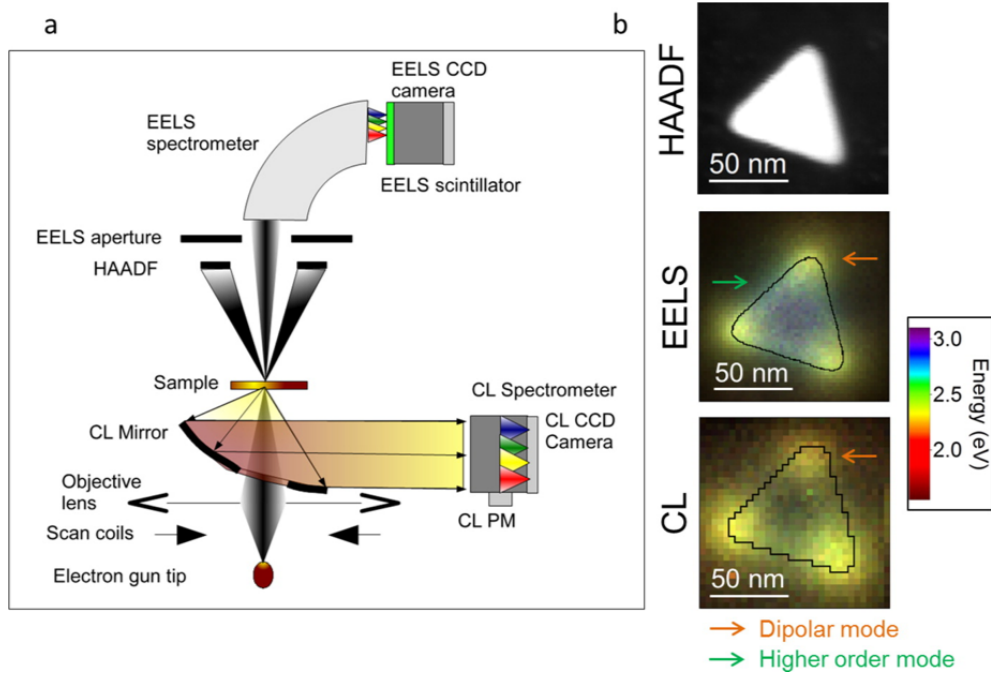


FIGURE 3.3 – (a) Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission équipé pour réaliser des mesures en EELS et en cathodoluminescence (CL). HAADF : high-angle annular dark field (image en champ sombre). (b) Images HAADF, EELS et CL mesurées sur le même nanotriangle en or. Les images EELS et CL ont été créées en superposant les images enregistrées pour chaque énergie, chaque énergie étant pondérée par un facteur correspondant à l'intensité du pic EELS. Extrait de [Losquin et al., 2015].

une énergie donnée (correspondant à un pic sur le spectre d'absorption EELS). Des procédures numériques de traitement de données permettent de déconvoluer les pics EELS et d'améliorer la résolution spectrale.

La Fig. 3.3 montre également qu'un système de spectroscopie de cathodoluminescence (CL) est souvent monté en parallèle sur le STEM. La CL désigne le phénomène d'émission de photons sous excitation électronique. Les photons de CL sont collectés par un miroir parabolique qui les envoie vers un spectroscopie optique. On obtient ainsi, comme en EELS, une image hyperspectrale directement comparable à l'image en champ sombre. Un point clé est que la CL donne accès à des informations complémentaires au EELS. Ceci est illustré sur la Fig. 3.3b, qui présente une image en champ sombre ainsi que les images EELS et CL obtenues sur le même nanotriangle en or par [Losquin et al., 2015]. Les images EELS et CL qui sont montrées correspondent à une reconstruction en fausses couleurs obtenue en superposant les différentes images filtrées en énergie, chacune étant pondérée par un facteur proportionnel à son intensité. L'image EELS montre à la fois le mode dipolaire du nanotriangle (vers 2.1 eV, au niveau de la flèche orange) et un mode d'ordre plus élevé, avec une énergie autour de 2.5 eV, qu'on peut distinguer en vert au milieu des côtés du triangle (flèche verte). En revanche, l'image en CL ne montre que le mode dipolaire. Ce résultat se généralise et on peut montrer que le EELS accède aux modes brillants et sombres supportés par une structure, tandis que la CL n'est sensible qu'aux modes brillants. À l'aide de simulations numériques, [Losquin et al., 2015] ont pu également montrer que le EELS peut-être vu comme l'équivalent électronique de la spectroscopie d'extinction (autrement dit, le spectre EELS d'une nanostructure est superposable à son spectre d'extinction optique), tandis que la cathodoluminescence est l'équivalent électronique de la spectroscopie de diffusion (le spectre de CL d'une nanostructure est superposable à son spectre de diffusion optique). De plus, [Losquin et Kociak, 2015] ont montré théoriquement qu'on pouvait relier les cartes EELS à la projection de la LDOS électromagnétique selon la direction de propagation des électrons (la

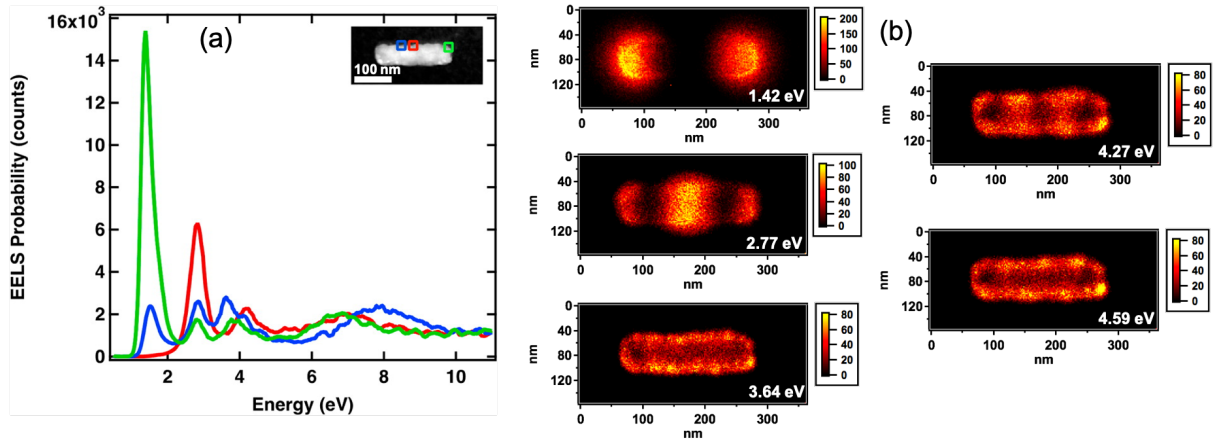


FIGURE 3.4 – Analyse EELS de nanobâtonnets en aluminium. (a) Spectres EELS mesurés en différents points d'un nanobâtonnet de 250 nm de longueur. Les spectres ont été sommés sur une zone de 10×10 pixels. L'insert est une image HAADF du nanobâtonnet, les carrés de couleur indiquent les trois positions où les spectres ont été mesurés. (b) Images filtrées en énergie de l'intensité EELS correspondant aux différents pics du spectre précédent. Adapté de [Martin et al., 2014].

direction z) et les cartes de CL à la projection suivant z de la partie *radiative* de la LDOS.

Ce lien entre spectroscopies optiques et électroniques est extrêmement précieux pour l'analyse des nanoantennes plasmoniques, puisqu'on peut faire des expériences d'optique dans un STEM à l'échelle de la nanoantenne unique avec une grande résolution spatiale – au prix d'une résolution spectrale plus faible. Dans ce qui suit, nous allons voir comment la spectroscopie électronique EELS peut être utilisée pour explorer les propriétés optiques de nanoantennes en aluminium.

3.2.2 Étude de nanobâtonnets en aluminium

Nous avons d'abord décidé d'étudier des nanoantennes bâtonnets en aluminium. Pour travailler en EELS, il faut avoir un échantillon compatible avec un microscope électronique en transmission, donc un substrat transparent aux électrons. Cela implique donc de réaliser des lithographies électroniques sur des membranes de Si_3N_4 de 30 ou 15 nm d'épaisseur. Ces membranes sont évidemment fragiles, ce qui nécessite d'être extrêmement précautionneux lors des étapes de lithographie : en particulier, il peut arriver que les membranes se rompent au moment du *lift-off* (retrait de la couche de résine). La solution est d'utiliser les membranes présentant les surfaces les plus petites possibles. Du côté du positif, l'insolation par les électrons est facilitée (pas de risque d'accumulation de charges sur le substrat). Toutefois, le problème majeur de cette approche est qu'elle rend difficile la comparaison directe des mesures EELS avec les mesures optiques (spectres d'extinction). De plus, les indices optiques étant différents, il faut légèrement adapter les dimensions des nanostructures si l'on souhaite qu'elles résonnent aux mêmes fréquences.

Nous avons fabriqué des nanobâtonnets d'aluminium de 40 nm d'épaisseur, de 60 nm de long et de longueur variable (de 60 nm à $1 \mu\text{m}$). Les différentes longueurs nous ont permis d'explorer les multiples résonances supportées par les bâtonnets et ainsi parcourir le spectre d'utilisation de l'aluminium. Ces nanoantennes ont été réalisées au L2n puis transmises au LPS où Mathieu Kociak a réalisé les analyses EELS. Une image en microscopie électronique (image en champ sombre HAADF) d'un nanobâtonnet représentatif est montrée en insert de la Fig. 3.4a. Comme je l'ai expliqué ci-dessus, l'analyse EELS produit un "cube" de données, un spectre EELS étant enregistré pour chaque pixel de l'image. La Fig. 3.4a montre les trois spectres EELS correspondant aux positions indiquées par les carrés colorés dessinés en insert. Les trois spectres sont différents : en chaque position le faisceau d'électrons excite des résonances différentes du

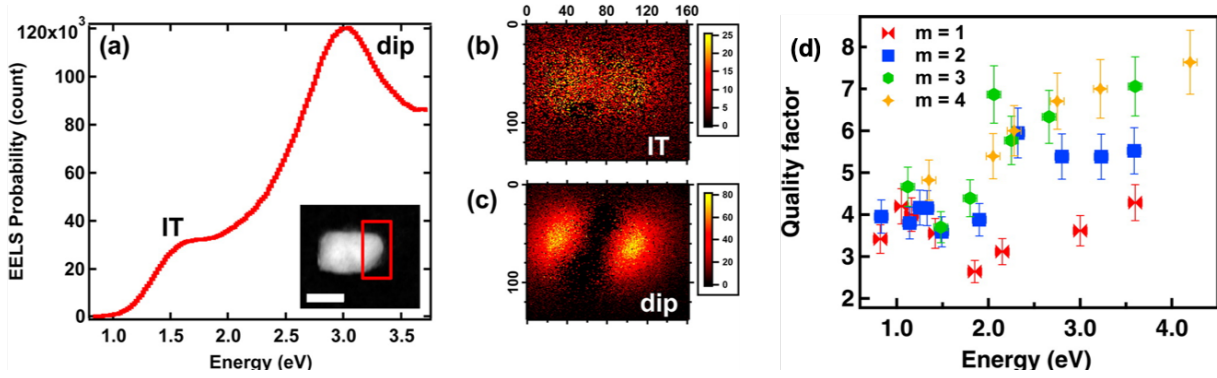


FIGURE 3.5 – (a) Spectre EELS mesuré sur un nanobâtonnet de 100 nm de longueur, montrant la position de la résonance dipolaire (dip) et de l'interbande (IT). Insert : image HAADF du nanobâtonnet, le carré indique la position où le spectre a été mesuré. (b) Images filtrées en énergie de l'intensité EELS correspondant à la position de l'interbande. (c) Idem, pour la résonance dipolaire. (d) Facteurs de qualité mesurés en EELS en fonction de l'énergie des résonances, classées en fonction de l'ordre m de la résonance. Adapté de [Martin et al., 2014].

nanobâtonnet. Lorsque le faisceau est incident au niveau de l'extrémité du bâtonnet (courbe verte), on constate par exemple l'excitation d'un pic intense à basse énergie (1.42 eV), qui n'est pas excité lorsque le faisceau est incident au centre du nanobâtonnet (courbe rouge). Si on trace la carte de l'intensité EELS autour de cette énergie, on obtient la carte de la résonance associée présentée sur la Fig. 3.4b. On voit qu'il s'agit du mode dipolaire du nanobâtonnet, qui présente un zéro de champ au centre du bâtonnet et des maxima sur les extrémités. Le mode suivant, à 2.77 eV, correspond au mode quadripolaire, qui à priori est un mode sombre et ne sera pas forcément visible facilement par spectroscopie optique. On voit que la spectroscopie EELS permet d'accéder à des modes résonants d'ordre élevés, correspondant à des énergies allant assez loin dans l'UV.

Un point qui n'est pas forcément visible sur les spectres de la Fig. 3.4a est que pour certaines de tailles de nanoantennes, un léger épaulement dans les pics est visible autour de 1.5 eV, ce qui correspond à la position de la transition interbande de l'aluminium. Cet épaulement est plus clair sur le spectre de la Fig. 3.5a, enregistré sur un nanobâtonnet de 100 nm. On peut voir que dans ce cas la présence de l'interbande, si elle n'est pas correctement déconvoluée, peut conduire à surestimer la largeur de la résonance plasmonique. Les Fig. 3.5b-c montrent les cartes d'intensité EELS associée : la carte filtrée à 1.5 eV montre une répartition homogène d'intensité associée à l'interbande, alors qu'on retrouve bien une distribution ressemblant à un mode dipolaire pour le pic à 3.1 eV.

L'article [Martin et al., 2014] contient une analyse détaillée des résonances pour des antennes de différentes longueurs, pour lesquelles nous avons systématiquement mesuré le facteur de qualité Q en fonction de l'ordre du mode et de l'énergie. Les résultats sont présentés sur la Fig. 3.5d. On y voit que les modes d'ordre plus élevé sont plus fins, même si le facteur de qualité reste assez faible. Un point intéressant est qu'on retrouve, à l'énergie de l'interbande, une baisse légère mais perceptible des facteurs de qualité pour toutes les résonances, provenant de l'augmentation des pertes dans le métal.

3.2.3 Étude de nanotriangles en aluminium

Les nanobâtonnets sont des antennes multi-modales simples : ils supportent essentiellement des modes selon leur axe long, qui peuvent être caractérisés par un seul entier m correspondant au nombre de nœuds du champ (comme dans un Perot-Fabry). On peut augmenter d'un cran la complexité des nanoantennes en nous intéressant à des nanotriangles, qui sont des structures 2D

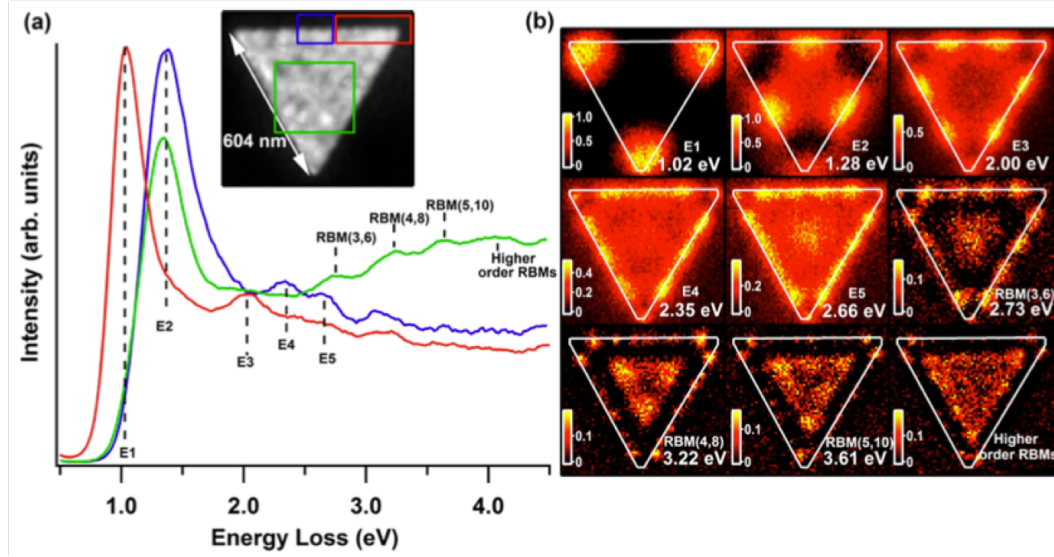


FIGURE 3.6 – Analyse EELS de nanotriangles en aluminium (a) Spectres EELS mesurés sur un nanotriangle de 600 nm de côté, pour trois positions différentes du faisceau d'électrons. Insert : image HAADF du nanotriangle, les carrés colorés indiquent la position où les spectres a été mesurés. Chaque spectre a été sommé sur l'ensemble des pixels contenus dans le carré correspondant. (b) Images filtrées en énergie de l'intensité EELS correspondant à différents modes. Les modes sont notés E pour les modes d'arête (edge modes) et RBM pour les modes de respiration (radial breathing modes). Extrait de [Campos et al., 2017].

et qui nécessiteront à priori plus d'un entier pour caractériser leurs modes. Nous avons fabriqué des nanotriangles équilatéraux, avec un côté dont la longueur variait de 125 à 700 nm. L'épaisseur d'aluminium était de 40 nm, comme pour les nanobâtonnets.

La Fig. 3.6a montre trois spectres EELS enregistrés pour trois positions différentes du faisceau d'électrons (indiquées par les carrés colorés en insert). Comme dans le cas des nanobâtonnets, on voit que l'on sonde différents modes suivant la position de l'excitation. Les cartes d'intensité filtrées en énergie correspondant à ces modes sont présentées sur la Fig. 3.6b. On peut distinguer deux grandes familles de modes : ceux qui sont majoritairement localisés sur les arêtes des triangles (correspondant aux spectres rouge et bleu) et ceux majoritairement localisés au centre du triangle (correspondant au spectre vert). Les modes localisés sur les arêtes, ou *edge modes*, sont des modes essentiellement unidimensionnels qui peuvent être décrits par un seul entier naturel caractérisant le nombre de nœuds présents sur chaque arête : le mode dipolaire est ainsi noté E1 (maximum de champ sur les pointes du triangle, nœud de champ au centre des arêtes), le mode E2 présente deux nœuds par arête ainsi qu'un maximum de champ au centre de chaque arête, etc.

L'autre famille de modes n'est pas aussi simple à caractériser. L'intensité se distribue en effet à la fois sur les bords et au centre des triangles. Des modes assez similaires avaient été observés en EELS dans des nanodisques en argent par [Schmidt et al., 2012]. Les cartes EELS mesurées par ces auteurs montraient des modes localisés dans les disques, avec des maxima dans le métal, et présentant une symétrie radiale. [Schmidt et al., 2012] ont appelé ces résonances *modes de respiration radiaux* (ou RBM, pour *Radial Breathing Modes*). Dans le cas des triangles, il n'y a pas de symétrie radiale mais seulement une symétrie d'ordre trois, nous parlerons donc de pseudo-RBM. Pour mieux décrire ces modes, nous nous sommes inspirés des modes supportés par une microcavité triangulaire formée par un diélectrique d'indice élevé, comme étudié par exemple par [Wysin, 2006]. La différence majeure avec les microcavités diélectriques est que dans notre cas le confinement ne provient pas de la réflexion totale interne, mais est intrinsèque à la nature des modes plasmoniques – qui restent confinés à la surface du métal. Un modèle analytique adapté a été développé par Arnaud Arbouet (CEMES, Toulouse), qui est basé sur

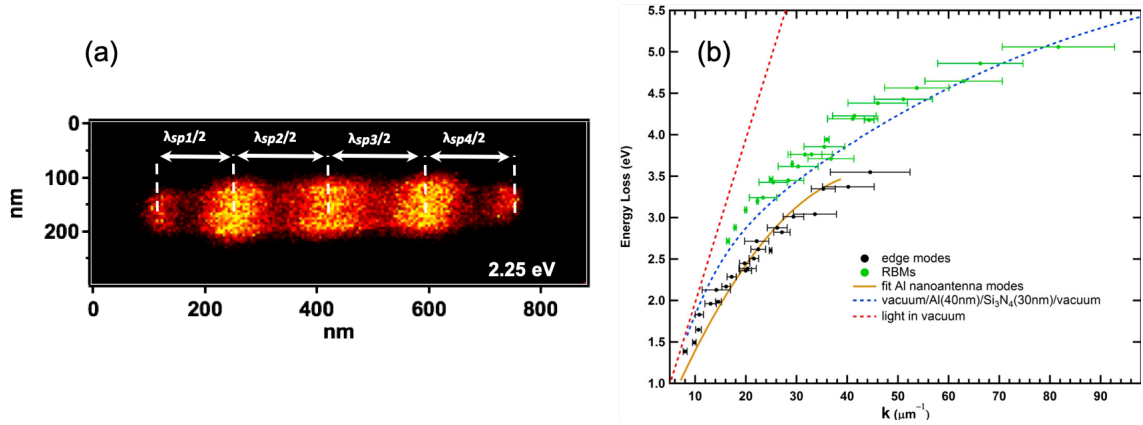


FIGURE 3.7 – Obtention de la courbe de dispersion des nanoantennes. (a) Principe de la mesure du vecteur d'onde associé à la résonance d'un nanobâtonnet. Le même principe s'applique aux modes d'arête des nanotriangles. (b) Courbes de dispersion (énergie en fonction du vecteur d'onde) des modes des nanobâtonnets et des nanotriangles. Pour augmenter la lisibilité de la figure, les modes des nanobâtonnets sont représentés par un ajustement numérique des données expérimentales. La courbe bleue en pointillés représente la dispersion du mode plasmon de surface d'un film de 40 nm d'Al sur un substrat de 30 nm de Si_3N_4 (formule analytique). Extrait de [Campos et al., 2017].

la propagation d'un plasmon de surface dans la cavité triangulaire. La symétrie du système et les réflexions sur les parois font qu'en fait il suffit de 6 plasmons se propageant dans la cavité pour décrire complètement le problème. Les détails du modèle peuvent être trouvés dans [Campos et al., 2017] (voir en particulier la *supplementary information*). Le résultat clé est qu'on peut en extraire deux entiers naturels pour décrire les modes (notés sur la Fig. 3.6). Le modèle permet également de déterminer le déphasage à la réflexion des plasmons de la cavité. Un point intéressant est que tous les modes ne sont pas visibles en EELS. Les calculs numériques d'Arnaud Arbouet ont montré que les modes qui sont excités sont en fait ceux dont la LDOS électromagnétique est la plus élevée.

Un dernier point est que ces expériences EELS permettent de remonter aux courbes de dispersion des modes supportés par les nanoantennes. En effet, les spectres EELS nous donnent les énergies des résonances et il est possible de remonter au vecteur d'onde grâce aux cartes d'intensité filtrées en énergie. Dans le cas des résonances des nanobâtonnets ou des *edges modes*, c'est assez simple : on considère que le système est un résonateur de Perot-Fabry (de la longueur du nanobâtonnet ou du côté du triangle) et on mesure la distance entre deux maxima de champ, comme explicité sur la Fig. 3.7a. Dans le cas des RBMs, le vecteur d'onde est obtenu grâce au modèle analytique de [Wysin, 2006]. Les courbes de dispersion ainsi obtenues sont tracées sur la Fig. 3.7b. On remarque que la dispersion des *edges modes* suit celle des modes des nanobâtonnets, illustrant leur nature similaire. Les modes RBM, quant à eux, sont proches de la courbe de dispersion du plasmon de film supporté par un film de 40 nm d'aluminium déposé sur Si_3N_4 . Ce lien entre la dispersion des modes plasmon de film et celle des RBM avait déjà été observé par [Schmidt et al., 2012] et [Schmidt et al., 2014] dans le cas de nanodisques en argent.

3.3 Exaltation de fluorescence dans l'ultraviolet

Cette section est consacrée à l'exaltation de fluorescence par des nanostructures en aluminium. Nous allons nous intéresser à deux types d'objets : les boîtes quantiques colloïdales en premier lieu, puisqu'on peut toutes les exciter dans la zone ultraviolette du spectre. L'autre famille d'objets photoluminescents est constituée par les semi-conducteurs à grand gap (comme l'oxyde de zinc ZnO ou le nitrure de gallium GaN) qui absorbent et émettent de la lumière dans l'UV.

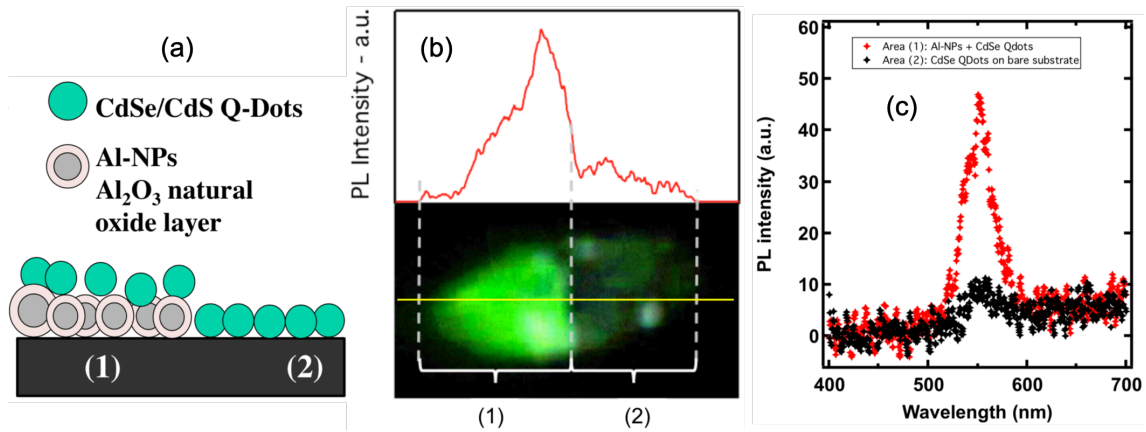


FIGURE 3.8 – Exaltation de fluorescence par des nanoparticules d'aluminium. (a) Principe de l'expérience : des boîtes quantiques (QD) sont déposées sur un substrat recouvert partiellement de nanoparticules d'Al de diamètre moyen 11 ± 5 nm. (b) Image de photoluminescence des boîtes quantiques sous excitation UV. Les zones 1 et 2 correspondent à celle de la figure à gauche. (c) Spectre de photoluminescence des boîtes quantiques mesuré sur les nanoparticules d'Al ou sur le substrat nu. Extrait de [Lerond, 2015].

3.3.1 Exaltation de l'émission de boîtes quantiques CdSe/CdS

J'ai présenté plus haut les résultats que nous avons obtenu en matière de nanofabrication de films de nanoparticules d'aluminium par recuit thermique (voir Fig. 3.2). Nous avons immédiatement essayé d'utiliser ces structures pour exalter l'émission de boîtes quantiques. Les expériences ont été réalisées par Thomas Lerond, qui est parti de nanoparticules formée par démouillage d'un film de 8 nm d'épaisseur. La caractérisation par microscopie électronique de la surface après recuit montre qu'on obtient ainsi des nanoparticules présentant un diamètre de 11 ± 5 nm (la distribution exacte des diamètres peut être trouvée dans [Martin *et al.*, 2013]). Ces nanoparticules s'oxydent naturellement à l'air, on obtient donc une couche diélectrique qui permet d'éviter que les émetteurs soient directement en contact avec le métal et que la photoluminescence soit ainsi éteinte (voir le schéma en Fig. 3.8a). Il ne restait plus qu'à déposer des boîtes quantiques, en l'occurrence des boîtes quantiques en CdSe/CdS émettant à 550 nm. Ces boîtes sont greffées après fonctionnalisation de la surface par des mercapto-silanes, comme décrit dans [Plain *et al.*, 2009]. Cette méthode garantit le greffage d'une monocouche de boîtes quantiques.

La Fig. 3.8b montre une photographie de la surface de l'échantillon sous excitation UV, dans une zone où à gauche (région 1) des nanoparticules d'aluminium sont présentes tandis qu'à droite de l'image (région 2) les boîtes quantiques sont directement posées sur le substrat de verre. Un contraste clair apparaît, l'émission de luminescence étant significativement plus forte dans la zone où les nanoparticules sont présentes. Ce contraste est manifeste sur la Fig. 3.8c, qui montre les spectres d'émission enregistrés dans les deux zones. Une exaltation de l'émission de fluorescence d'un facteur 5 est observée.

Ces résultats sont très encourageants, mais par manque de temps nous n'avons jamais poussé plus loin cette étude. Il aurait été intéressant, par exemple, de vérifier si un recuit thermique des nanoparticules d'aluminium permettrait de contrôler l'épaisseur de la couche d'oxyde, et ainsi la distance émetteur-nanoparticule.

3.3.2 Couplage avec des couches minces de ZnO

Dmitry Khlopin s'est intéressé pendant sa thèse à l'exaltation de fluorescence de couches minces de ZnO par des nanostructures en aluminium. Le choix du ZnO parmi les semi-conducteurs à grand gap s'est opéré notamment parce que le ZnO est étudié au sein du L2n par plusieurs

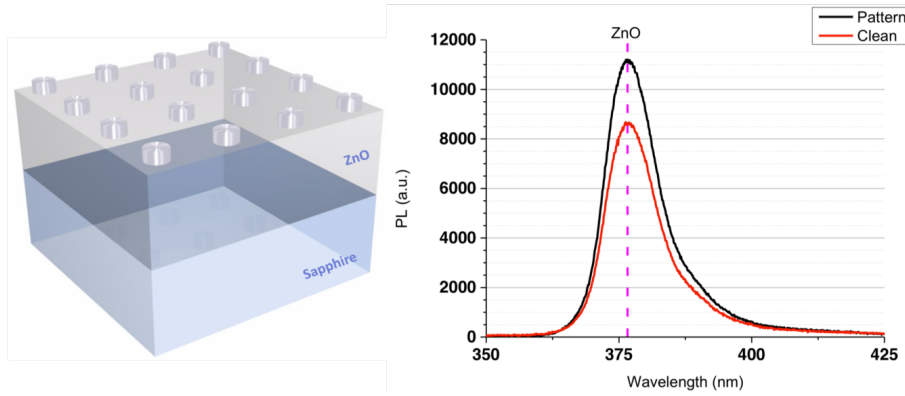


FIGURE 3.9 – Exaltation de la luminescence du ZnO par des nanoparticules d'aluminium. À gauche, schéma de principe de l'expérience. À droite, spectres de luminescence enregistrés sur l'échantillon nu (en rouge) et sur l'échantillon nanostructuré (en noir). L'excitation est faite à l'aide d'un laser He-Cd émettant à $\lambda = 352$ nm. Extrait de [Khlopın, 2017].

de nos collègues. Cela nous a permis d'obtenir facilement un film mince de ZnO cristallin de très bonne qualité, fabriqué par la société Nanovation. Ce film a une épaisseur de 150 nm, est déposé sur un substrat de saphir et présente une surface suffisamment peu rugueuse pour qu'on puisse réaliser la lithographie électronique de nanoparticules directement dessus. Un réseau de nanoparticules d'aluminium a été déposé dessus (nanodisques de 40 nm de diamètre et d'épaisseur 50 nm, période 165 nm), comme schématisé en Fig. 3.9. Ces paramètres ont été choisis de façon à ce que la résonance des nanodisques corresponde à la longueur d'onde d'émission du ZnO ($\lambda_{em} = 380$ nm) et que la période permette l'excitation d'une anomalie de Rayleigh à la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{exc} = 325$ nm). En effet, le film de ZnO est suffisamment épais pour supporter des modes guidés en son sein : l'idée de notre géométrie était donc de favoriser l'excitation de ce mode guidé de façon à exciter efficacement le matériau luminescent, tandis que les nanodisques assureraient l'extraction de lumière.

Les résultats de la caractérisation en photoluminescence sont présentés sur la Fig. 3.9, panneau de droite. L'échantillon était excité du côté air par un laser He-Cd émettant à 325 nm et focalisé par un objectif de microscope et la PL était collectée par le même objectif. On peut observer une amélioration de la luminescence détectée d'un facteur d'environ 1.5. Même si ce facteur est loin d'être négligeable, nous sommes loin des facteurs d'exaltation du chapitre précédent. Il y a plusieurs raisons à cela. La première est que notre géométrie était conçue pour favoriser l'excitation du mode guidé dans le film de ZnO. Celle-ci a pu être confirmée par l'observation, lors des mesures, d'un spot brillant sur le côté de l'échantillon, qui n'était visible que lorsque l'excitation était sur une zone nanostructurée. Malheureusement, nous ne disposons pas de banc expérimental permettant de faire des mesures de la luminescence émise sur le côté. Si cette luminescence est émise par le côté, c'est parce que le réseau d'aluminium ne fonctionne pas comme un bon extracteur de lumière. En effet, les résonances plasmons étant localisées, elles sont confinées au niveau de la surface du matériau et l'intégrale de recouvrement entre le matériau et le mode plasmonique est assez faible. C'est là une limite importante de toutes les applications de la plasmonique visant des émetteurs massifs ou en films relativement épais : le couplage est finalement assez faible, ce qui rend la plasmonique moins efficace que des approches plus "photoniques" (type miroirs de Bragg ou cavités Péro-Fabry). Nous allons voir dans la suite une solution (partielle) à ce problème.

3.4 Nanoantennes optiques fractales en aluminium

Nous venons de voir que coupler une nanostructure plasmonique, même organisée sous forme de réseau, avec un émetteur sous forme d'un matériau massif était peu efficace. Le faible volume modal associé aux résonances plasmoniques, habituellement un avantage, devient ici un problème puisqu'il diminue le recouvrement avec la zone émettrice de lumière. Pour essayer de résoudre ce problème, Dmitry Khlopin a proposé dans sa thèse d'utiliser des structures présentant une géométrie fractale. L'inspiration est venue des technologies radio, où les antennes fractales sont connues et utilisées depuis longtemps (voir par exemple [Werner et Ganguly, 2003]). La géométrie fractale est en fait un moyen de fabriquer des antennes compactes, en maximisant la longueur de l'antenne sur une surface donnée, offrant ainsi un fonctionnement sur plusieurs bandes. Certains téléphones mobiles embarquent ainsi des antennes fractales de type tapis de Sierpinski. Nous allons voir dans cette section comment ce concept peut être appliqué aux nanoantennes optiques et en quoi l'aluminium est un excellent candidat pour la réalisation de telles antennes.

3.4.1 État de l'art

Un objet est dit **fractal** s'il présente une géométrie auto-similaire, c'est-à-dire que l'objet à une échelle donnée s'obtient par une transformation (par exemple une homothétie) de l'objet à une autre échelle. Une fractale est donc une sorte de "poupée russe", où l'on retrouve à différentes échelles l'objet initial. Les fractales se construisent souvent à l'aide d'une transformation itérative, où l'objet initial est reproduit en réduction à chaque étape. Des structures fractales peuvent également être observées dans la nature, le chou romanesco en étant l'un des exemples les plus illustres.³

En plasmonique, les fractales ont été étudiées par plusieurs groupes de recherche, à partir d'environ 2011. [Volpe *et al.*, 2011] ont étudié numériquement des antennes fractales constituées d'un tapis de Sierpinski et montré une réponse spectrale qui s'élargissait à mesure qu'on augmentait le nombre d'itérations dans la structure fractale. Ces mêmes tapis ont été étudiés sous l'angle de l'exaltation locale de champ par [Rosa *et al.*, 2011] et [Sederberg et Elezzabi, 2011], qui les voyaient comme une itération de nanoantennes de type *bowtie*. [Gottheim *et al.*, 2015] ont fabriqué et caractérisé des structures fractales de type arbre de Cayley en or. Leurs résultats montraient que la structure présentait un nombre de modes (tels que mesurés par spectroscopie d'extinction) qui augmentait avec le nombre d'itérations requises pour fabriquer l'arbre de Cayley. Plus proche des applications, des arbres de Cayley ont également été étudiés par [Fang *et al.*, 2016], qui ont montré expérimentalement qu'une métasurface construite comme un arbre de Cayley et déposée sur un film de graphène constituait un photo-détecteur large bande et compact. Enfin, [Afshinmanesh *et al.*, 2014] ont fabriqué des électrodes métalliques fractales pour des applications en optoélectronique, permettant de conjuguer de bonnes propriétés électriques avec une transparence optique supérieure à ce que permet une simple grille.

3.4.2 Fractales en aluminium pour l'exaltation de luminescence

Durant son travail de thèse, Dmitry Khlopin a conçu des antennes fractales pour améliorer l'émission du ZnO. L'idée était de maximiser le champ dans le matériau, en ne cherchant pas à créer des points chauds où le champ serait localement très intense, mais plutôt de faire en sorte que le champ soit intense sur la surface la plus grande possible. Nous sommes partis de la géométrie en arbre de Cayley proposée par [Gottheim *et al.*, 2015]. Cette géométrie est en effet assez simple, puisqu'il s'agit de simples embranchements : à chaque itération de la fractale, la branche se sépare en plusieurs branches, qui se séparent à nouveau, et ainsi de suite. Les travaux de [Gottheim *et al.*, 2015] indiquaient déjà le potentiel pour la réalisation d'antennes large bande, notre idée était qu'en les réalisant en aluminium, nous pourrions augmenter la bande passante

3. Et probablement le seul qui soit comestible.

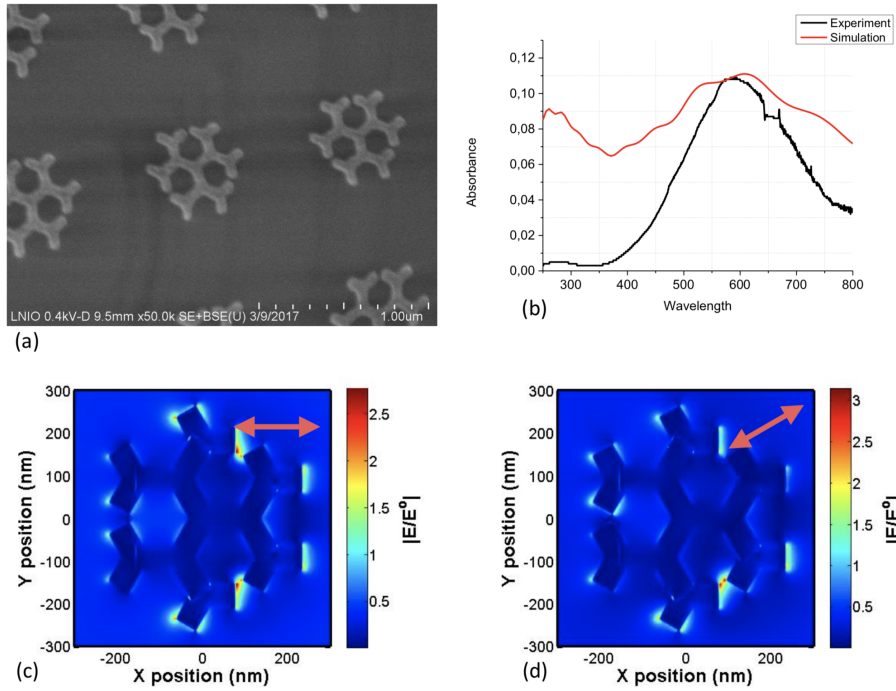


FIGURE 3.10 – Arbres de Cayley en aluminium. (a) Cliché en microscopie électronique d’un réseau d’arbres de Cayley de dimension 3. La largeur des branches est $w = 60$ nm et leurs longueurs (en partant de la racine de l’arbre) sont $l_1 = 105$ nm, $l_2 = 100$ nm et $l_3 = 80$ nm. (b) Spectres d’extinction simulé par FDTD (en rouge) et mesuré expérimentalement (en noir). L’excitation n’est pas polarisée. (c,d) Simulations par FDTD de l’intensité du champ électrique à la position du maximum d’extinction ($\lambda = 547$ nm) pour deux polarisations différentes (indiquées par la flèche rouge). Extrait de [Khlopin, 2017](#).

en l’ouvrant à la partie ultraviolette du spectre. À l’aide de simulations numériques par FDTD, Dmitry a commencé par une procédure d’optimisation de l’intensité du champ électrique dans un plan situé sous les structures. Il en a tiré plusieurs géométries intéressantes qu’il a ensuite fabriquées par lithographie électronique. La nanofabrication de ces structures a nécessité un effort de développement : la géométrie en branches des arbres de Cayley fait que les structures sont assez denses, ce qui génère des effets de proximité lors de l’insolation de la résine par le faisceau d’électrons. Il a fallu adapter non seulement la dose (quantité d’électrons reçue par unité de surface) mais également l’épaisseur de la résine pour obtenir des structures de bonne qualité.

Un exemple de réalisation est présenté sur la Fig. [3.10a](#). Il s’agit d’un arbre de Cayley de dimension 3 (à partir du point central, on dessine trois branches à 120° l’une de l’autre⁴) et possédant 3 générations (on a reproduit cette structure deux fois). L’arbre a été fabriqué sur un substrat de silice fondue et on peut constater que les structures sont régulières et bien définies. Le spectre d’extinction associé (courbe noire sur la Fig. [3.10b](#)) montre un pic très large, là où le calcul FDTD (courbe rouge) prédisait une série de résonances convoluées entre elles. Les Fig. [3.10c-d](#) présentent l’intensité du champ électrique calculée au maximum du pic d’extinction pour deux polarisations. On peut voir que le maximum d’extinction correspond à une distribution spatiale du champ concentrée sur les extrémités de l’arbre de Cayley – ce qui avait déjà été observé par [Gottheim et al., 2015](#). Pour autant, en dehors de ce pic, les calculs présentés dans [Khlopin, 2017](#) montrent que ces points chauds disparaissent et qu’on obtient une distribution plus “douce” de l’intensité, et ce pour les longueurs d’onde d’excitation et d’émission du ZnO. On obtient alors une exaltation moyenne de l’intensité d’un facteur compris entre 1.5 et 2.

Un autre exemple de ce que permettent les structures fractales en aluminium est présenté

4. Précisons pour éviter toute confusion que cette dimension-là n’a rien à voir ce que l’on définit habituellement en mathématiques comme la *dimension fractale*, qui est le plus souvent un nombre non entier.

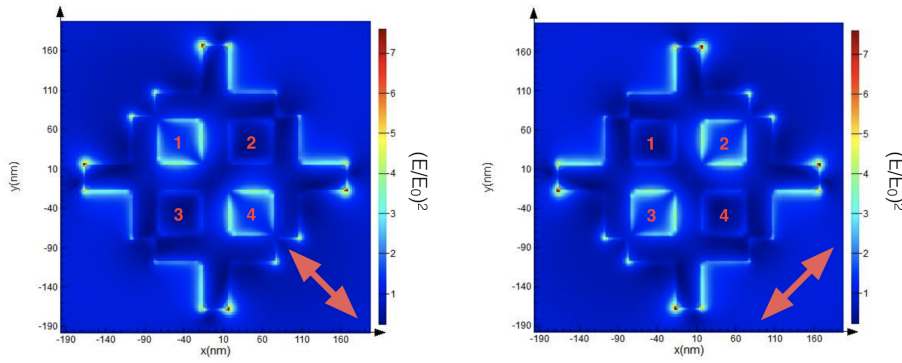


FIGURE 3.11 – Pixels contrôlés par la polarisation. Calcul par FDTD de l'intensité du champ électrique dans un arbre de Cayley de dimension 4, pour deux polarisations différentes (flèches rouges). La longueur d'onde est $\lambda = 380$ nm. Extrait de [\[Khlopin, 2017\]](#).

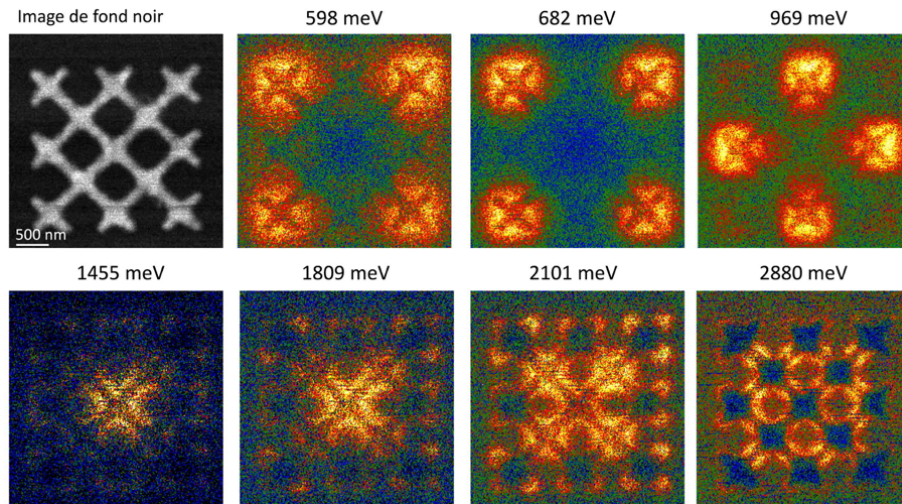


FIGURE 3.12 – Analyse par EELS d'une nanoantenne fractale en aluminium, présentant les principaux modes observés. Résultats non publiés.

sur la Fig. [3.11](#). Il s'agit d'une simulation de l'intensité du champ électrique dans un arbre de Cayley de dimension 4 (puisque quatre branches partent du point central). La symétrie C_4 de cette fractale fait qu'elle ressemble un peu à une grille comprenant quatre “pixels” (numérotés de 1 à 4 sur la figure). Pour une longueur d'onde située dans l'UV ($\lambda = 380$ nm), on observe que deux polarisations orthogonales du champ permettent d'exciter préférentiellement soit les pixels 1 et 4, soit les pixels 2 et 3. On peut ainsi “allumer” de façon contrôlée ces pixels. Si ces pixels contenaient, par exemple, différents émetteurs quantiques, on pourrait les allumer de façon contrôlée par une commande externe, simplement en tournant la polarisation. Ce qui me semble particulièrement notable, c'est qu'on a une structure résonante dans l'UV, mais qui présente une taille assez importante et qui en conséquence ne présentera pas de difficulté de fabrication.

Ces travaux ont démontré le potentiel des nanoantennes fractales en aluminium, mais beaucoup de travail reste à faire pour confirmer ces résultats prometteurs. La première chose sera naturellement de les fabriquer sur un matériau luminescent comme le ZnO, et voir si ces fractales présentent de meilleures performances que les réseaux de particules cylindriques étudiés précédemment. Ce travail devrait être l'objet d'une nouvelle thèse qui débutera en octobre 2019. L'autre point est que ces structures présentant une structure modale complexe, elles semblent faites pour être analysées et cartographiées en EELS. Nous ne sommes pas les premiers à avoir eu

cette idée, puisque [Bellido *et al.*, 2017] ont publié une magnifique étude par EELS de fractales de Koch⁵ en or. Les cartes EELS qu'ils ont obtenues démontrent l'existence d'auto-similarité dans les structures modales. En effet, les cartes de champ des différents modes "répliquent" la carte de champ d'une structure élémentaire, à un facteur d'échelle près. Nous avons commencé à fabriquer des arbres de Cayley en aluminium sur des membranes TEM et les premières structures ont été analysées sur le STEM du LPS. Ces résultats préliminaires sont présentés sur la Fig. 3.12. L'image en haut à gauche est un cliché en champ sombre électronique de la fractale, tandis que les autres images montrent les différents modes supportés par la structure. Deux choses sont remarquables. Tout d'abord, ces modes s'étalent sur une bande spectrale assez large, depuis le bleu (2.88 eV, correspondant à une longueur d'onde $\lambda = 430$ nm) jusqu'à l'infra-rouge (598 meV, soit environ $2 \mu\text{m}$). De plus, ils présentent des distributions de champs très diverses : si l'on retrouve bien dans l'infra-rouge des modes localisés sur les extrémités de l'arbre et correspondant à des modes dipolaires s'étalant sur l'ensemble de la structure, on remarque que les modes situés dans le spectre visible sont quant à eux localisés à l'intérieur de la fractale. On a même une sorte de mode de "cœur" à 1455 meV. Et ce alors même que la fractale en question est assez simple (une grille). Ce travail est toujours en cours en collaboration avec le LPS et des fractales plus complexes seront prochainement analysées afin de vérifier si nos arbres de Cayley peuvent eux aussi présenter de l'auto-similarité dans leurs structures modales.

En résumé

Dans ce chapitre, j'ai essayé de démontrer l'intérêt de l'aluminium pour la plasmonique et plus particulièrement pour la réalisation de nanoantennes. Si l'aluminium est connu de longue date en plasmonique, ce n'est finalement que récemment qu'il est réapparu au centre de la scène, notamment pour ses propriétés dans l'UV. J'ai principalement insisté sur son caractère large bande, ce qui a pu être montré par notamment par l'utilisation de la spectroscopie de perte d'énergie électronique. C'est un point important, qui fait de l'aluminium un métal prometteur pour, par exemple, la génération d'harmoniques d'ordre élevé en optique non-linéaire. J'ai aussi présenté une étude, pour le moment assez préliminaire, sur l'utilisation de nano-antennes en aluminium pour l'exaltation de la luminescence de semi-conducteurs à grand gap. Ce travail reste à poursuivre, ce qui nécessitera de définir une géométrie permettant un bon couplage entre les plasmons de l'aluminium et le milieu émetteur.

Comme je l'ai déjà évoqué, le spectre ultraviolet est intéressant parce que la plupart des molécules sont fluorescentes sous excitation UV, tout comme de nombreux émetteurs quantiques. Il y a toutefois une autre propriété qui est présente naturellement dans le spectre UV : il s'agit des effets **chiroptiques**, c'est-à-dire l'ensemble des interactions entre une molécule chirale et la lumière (comme l'activité optique ou le dichroïsme circulaire). L'aluminium apparaît donc également comme un excellent candidat si l'on souhaite amplifier ces effets chiroptiques. Il s'agit justement d'une des pistes de recherche qui feront l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

- [Afshinmanesh *et al.*, 2014] AFSHINMANESH, F., CURTO, A. G., MILANINIA, K. M., VAN HULST, N. F. et BRONGERSMA, M. L. (2014). Transparent metallic fractal electrodes for semiconductor devices. *Nano Lett.*, 14(9):5068–5074.
- [Barulin *et al.*, 2019] BARULIN, A., CLAUDE, J.-B., PATRA, S., BONOD, N. et WENGER, J. (2019). Deep ultraviolet plasmonic enhancement of single protein autofluorescence in zero-mode waveguides. *Nano Lett.*
- [Batson, 1982] BATSON, P. E. (1982). Surface plasmon coupling in clusters of small spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 49:936–940.

5. La courbe de Koch est la fractale qui construit un "flocon de neige".

- [Bellido *et al.*, 2017] BELLIDO, E. P., BERNASCONI, G. D., ROSSOUW, D., BUTET, J., MARTIN, O. J. et BOTTON, G. A. (2017). Self-Similarity of Plasmon Edge Modes on Koch Fractal Antennas. *ACS Nano*, 11(11):11240–11249.
- [Bisio *et al.*, 2014] BISIO, F., ZACCARIA, R. P., MORONI, R., MAIDECCHI, G., ALABASTRI, A., GONELLA, G., GIGLIA, A., ANDOLFI, L., NANNARONE, S., MATTERA, L. et CANEPA, M. (2014). Pushing the High-Energy Limit of Plasmonics. *ACS Nano*, 8:9239–47.
- [Bosman *et al.*, 2007] BOSMAN, M., KEAST, V. J., WATANABE, M., MAAROOF, A. I. et CORTIE, M. B. (2007). Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam. *Nanotechnology*, 18(16):165505.
- [Campos *et al.*, 2017] CAMPOS, A., ARBOUET, A., MARTIN, J., GÉRARD, D., PROUST, J., PLAIN, J. et KOCIK, M. (2017). Plasmonic breathing and edge modes in aluminum nanotriangles. *ACS Photon.*, 4(5):1257–1263.
- [Chan *et al.*, 2008] CHAN, G. H., ZHAO, J., SCHATZ, G. C. et VAN DUYN, R. P. (2008). Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Aluminum Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 112(36):13958–13963.
- [Clausen *et al.*, 2014] CLAUSEN, J. S., HØJLUND-NIELSEN, E., CHRISTIANSEN, A. B., YAZDI, S., GRAJOWER, M., TAHA, H., LEVY, U., KRISTENSEN, A. et MORTENSEN, N. A. (2014). Plasmonic metasurfaces for coloration of plastic consumer products. *Nano Lett.*, 14:4499.
- [DeSantis *et al.*, 2016] DESANTIS, C. J., MCCLAIN, M. J. et HALAS, N. J. (2016). Walking the Walk : A giant step toward sustainable plasmonics. *ACS Nano*, 10(11):9772–9775.
- [Fang *et al.*, 2016] FANG, J., WANG, D., DEVULT, C. T., CHUNG, T.-F., CHEN, Y. P., BOLTASSEVA, A., SHALAEV, V. M. et KILDISHEV, A. V. (2016). Enhanced graphene photodetector with fractal metasurface. *Nano Lett.*, 17(1):57–62.
- [Flauraud *et al.*, 2017] FLAURAUD, V., REYES, M., PANIAGUA-DOMÍNGUEZ, R., KUZNETSOV, A. I. et BRUGGER, J. (2017). Silicon Nanostructures for Bright Field Full Color Prints. *ACS Photonics*, 4(8):1913–1919.
- [García de Abajo et Kociak, 2008] GARCÍA DE ABAJO, F. et KOCIK, M. (2008). Probing the photonic local density of states with electron energy loss spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100(10):106804.
- [Gérard et Gray, 2015] GÉRARD, D. et GRAY, S. K. (2015). Aluminium plasmonics. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 48(18):184001.
- [Gottheim *et al.*, 2015] GOTTHEIM, S., ZHANG, H., GOVOROV, A. O. et HALAS, N. J. (2015). Fractal Nanoparticle Plasmonics : The Cayley Tree. *ACS Nano*, 9(3):3284–3292.
- [Graedel *et al.*, 2015] GRAEDEL, T. E., HARPER, E., NASSAR, N. T., NUSS, P. et RECK, B. K. (2015). Criticality of metals and metalloids. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 112(14):4257–4262.
- [Honda *et al.*, 2014] HONDA, M., KUMAMOTO, Y., TAGUCHI, A., SAITO, Y. et KAWATA, S. (2014). Plasmon-enhanced UV photocatalysis. *Appl. Phys. Lett.*, 104:061108.
- [Jha *et al.*, 2012] JHA, S. K., AHMED, Z., AGIO, M., EKINCI, Y. et LÖFFLER, J. F. (2012). Deep-UV surface-enhanced resonance Raman scattering of adenine on aluminum nanoparticle arrays. *J. Am. Chem. Soc.*, 134:1966–1969.
- [Jiao et Blair, 2012] JIAO, X. et BLAIR, S. (2012). Optical antenna design for fluorescence enhancement in the ultraviolet. *Opt. Express*, 20(28):29909–22.
- [Johnson et Christy, 1972] JOHNSON, P. B. et CHRISTY, R. W. (1972). Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B*, 6:4370–4379.
- [Khlopin, 2017] KHLOPIN, D. (2017). *Aluminum plasmonics for optical applications*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes.
- [Knight *et al.*, 2012] KNIGHT, M. W., LIU, L., WANG, Y., BROWN, L., MUKHERJEE, S., KING, N. S., EVERITTAND, H. O., NORDLANDER, P. et HALAS, N. J. (2012). Aluminum plasmonic nanoantennas. *Nano Lett.*, 12:6000–6004.
- [Kociak et Stéphan, 2014] KOCIK, M. et STÉPHAN, O. (2014). Mapping plasmons at the nanometer scale in an electron microscope. *Chem. Soc. Rev.*, 43(11):3865.
- [Langhammer *et al.*, 2008] LANGHAMMER, C., SCHWIND, M., KASEMOAND, B. et ZORIĆ, I. (2008). Localized surface plasmon resonances in aluminum nanodisks. *Nano Lett.*, 8:1461–1471.

- [Lawrie *et al.*, 2012] LAWRIE, B., KIM, K. W., NORTON, D. et HAGLUND, R. (2012). Plasmon-Exciton Hybridization in ZnO Quantum-Well Al Nanodisc Heterostructures. *Nano Lett.*, 12:6152–6157.
- [Lerond, 2015] LEROND, T. (2015). *Étude des interactions nanoparticule métallique - émetteurs quantiques*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes.
- [Losquin et Kociak, 2015] LOSQUIN, A. et KOCIAK, M. (2015). Link between cathodoluminescence and electron energy loss spectroscopy and the radiative and full electromagnetic local density of states. *ACS Photon.*, 2(11):1619–1627.
- [Losquin *et al.*, 2015] LOSQUIN, A., ZAGONEL, L. F., MYROSHNYCHENKO, V., RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, B., TENCÉ, M., SCARABELLI, L., FÖRSTNER, J., LIZ-MARZÁN, L. M., GARCIA DE ABAJO, F. J., STÉPHAN, O. et KOCIAK, M. (2015). Unveiling nanometer scale extinction and scattering phenomena through combined electron energy loss spectroscopy and cathodoluminescence measurements. *Nano Lett.*, 15(2):1229–1237.
- [Lozano *et al.*, 2013] LOZANO, G., LOUWERS, D. J., RODRÍGUEZ, S. R. K., MURAI, S., JANSEN, O. T. A., VERSCHUUREN, M. A. et GÓMEZ RIVAS, J. (2013). Plasmonics for solid-state lighting : enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources. *Light : Science & Applications*, 2(5):e66.
- [Lu *et al.*, 2018] LU, S., YU, H., GOTTHEIM, S., GAO, H., DESANTIS, C. J., CLARK, B. D., YANG, J., JACOBSON, C. R., LU, Z., NORDLANDER, P. *et al.* (2018). Polymer-Directed Growth of Plasmonic Aluminum Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 140(45):15412–15418.
- [Mahdavi et Blair, 2010] MAHDAVI, F. et BLAIR, S. (2010). Nanoaperture fluorescence enhancement in the ultraviolet. *Plasmonics*, 5(2):169–174.
- [Martin *et al.*, 2014] MARTIN, J., KOCIAK, M., MAHFOUD, Z., PROUST, J., GÉRARD, D. et PLAIN, J. (2014). High-Resolution Imaging and Spectroscopy of Multipolar Plasmonic Resonances in Aluminum Nanoantennas. *Nano Lett.*, 14:5517–23.
- [Martin et Plain, 2015] MARTIN, J. et PLAIN, J. (2015). Fabrication of aluminium nanostructures for plasmonics. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 48(18):184002.
- [Martin *et al.*, 2013] MARTIN, J., PROUST, J., GÉRARD, D. et PLAIN, J. (2013). Localized surface plasmon resonances in the ultraviolet from large scale nanostructured aluminum films. *Opt. Mater. Express*, 3(7):954–959.
- [McClain *et al.*, 2015] MCCLAIN, M. J., SCHLATHER, A. E., RINGE, E., KING, N. S., LIU, L., MANJAVACAS, A., KNIGHT, M. W., KUMAR, I., WHITMIRE, K. H., EVERITT, H. O., NORDLANDER, P. et HALAS, N. J. (2015). Aluminum Nanocrystals. *Nano Lett.*, 15(4):2751–2755.
- [Nelayah *et al.*, 2007] NELAYAH, J., KOCIAK, M., STÉPHAN, O., GARCÍA DE ABAJO, F. J., TENCÉ, M., HENRARD, L., TAVERNA, D., PASTORIZA-SANTOS, I., LIZ-MARZÁN, L. M. et COLLIEX, C. (2007). Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Phys.*, 3(5):348–353.
- [Plain *et al.*, 2009] PLAIN, J., SONNEFRAUD, Y., VISTE, P., LERONDEL, G., HUANT, S. et ROYER, P. (2009). Self-assembly drives quantum dot photoluminescence. *J. Fluoresc.*, 19(2):311–316.
- [Powell et Swan, 1959] POWELL, C. J. et SWAN, J. B. (1959). Origin of the characteristic electron energy losses in aluminum. *Phys. Rev.*, 115:869–875.
- [Rakic, 1995] RAKIC, A. D. (1995). Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films : application to aluminum. *Appl. Opt.*, 34:4755–4767.
- [Rigneault *et al.*, 2005] RIGNEAULT, H., CAPOULADE, J., DINTINGER, J., WENGER, J., BONOD, N., POPOV, E., EBBESEN, T. W. et LENNE, P. F. (2005). Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Detection in Subwavelength Apertures. *Phys. Rev. Lett.*, 95(11):117401.
- [Ritchie, 1957] RITCHIE, R. H. (1957). Plasma losses by fast electrons in thin films. *Phys. Rev.*, 106:874–881.
- [Rosa *et al.*, 2011] ROSA, L., SUN, K. et JUODKAZIS, S. (2011). Sierpiński fractal plasmonic nanoantennas. *Phys. Status Solidi (RRL)*, 5(5-6):175–177.
- [Schmidt *et al.*, 2012] SCHMIDT, F.-P., DITLBACHER, H., HOHENESTER, U., HOHENAU, A., HOFER, F. et KRENN, J. R. (2012). Dark Plasmonic Breathing Modes in Silver Nanodisks. *Nano Lett.*, 12(11):5780–5783.
- [Schmidt *et al.*, 2014] SCHMIDT, F.-P., DITLBACHER, H., HOHENESTER, U., HOHENAU, A., HOFER, F. et KRENN, J. R. (2014). Universal dispersion of surface plasmons in flat nanostructures. *Nat. Commun.*, 5:3604.

- [Sederberg et Elezzabi, 2011] SEDERBERG, S. et ELEZZABI, A. (2011). Sierpiński fractal plasmonic antenna : a fractal abstraction of the plasmonic bowtie antenna. *Opt. Express*, 19(11):10456–10461.
- [Swartz *et al.*, 2016] SWARTZ, M., RODRIGUEZ, M., QUAST, A. D., COOPER, C. T., BLAIR, S. et SHUMAKER-PARRY, J. S. (2016). Aluminum Nanocrescent Plasmonic Antennas Fabricated by Copper Mask Nanosphere Template Lithography. *J. Phys. Chem. C*, 120(37):20597–20603.
- [Tan *et al.*, 2014] TAN, S. J., ZHANG, L., ZHU, D., GOH, X. M., WANG, Y. M., KUMAR, K., QIU, C.-W. et YANG, J. K. W. (2014). Plasmonic color palettes for photorealistic printing with aluminum nanostructures. *Nano Lett.*, 14(7):4023–4029.
- [Volpe *et al.*, 2011] VOLPE, G., VOLPE, G. et QUIDANT, R. (2011). Fractal plasmonics : subdiffraction focusing and broadband spectral response by a Sierpinski nanocarpet. *Opt. Express*, 19(4):3612–3618.
- [Werner et Ganguly, 2003] WERNER, D. H. et GANGULY, S. (2003). An overview of fractal antenna engineering research. *IEEE Antennas Propag. Mag.*, 45(1):38–57.
- [West *et al.*, 2010] WEST, P., ISHII, S., NAIK, G., EMANI, N., SHALAEV, V. et BOLTASSEVA, A. (2010). Searching for better plasmonic materials. *Laser & Photon. Rev.*, 4(6):795–808.
- [Wiecha *et al.*, 2017] WIECHA, P. R., ARBOUET, A., GIRARD, C., LECESTRE, A., LARRIEU, G. et PAILLARD, V. (2017). Evolutionary multi-objective optimization of colour pixels based on dielectric nanoantennas. *Nat. Nanotechnol.*, 12(2):163.
- [Wysin, 2006] WYSIN, G. M. (2006). Electromagnetic modes in dielectric equilateral triangle resonators. *J. Opt. Soc. Am. B*, 23(8):1586–1599.
- [Zhang *et al.*, 2019] ZHANG, F., MARTIN, J. et PLAIN, J. (2019). Long-term stability of plasmonic resonances sustained by evaporated aluminum nanostructures. *Opt. Mat. Express*, 9(1):85–94.

Chapitre 4

Projets de recherche

Sommaire

4.1 Chiralité et chiralité artificielle	92
4.1.1 La chiralité : définition	92
4.1.2 Effets chiroptiques	93
4.1.3 La chiralité artificielle	93
4.1.4 Mesures de la chiralité	95
4.2 Plasmonique chirale dans l'ultraviolet	97
4.3 Sondes de la chiralité locale	99
4.3.1 Imagerie locale avec des photomoteurs moléculaires	99
4.3.2 Application à la caractérisation locale de la chiralité	101
4.3.3 Chiralité et EELS	104
4.4 Contrôle de la polarisation des vallées de dichalcogénures de métaux de transition	105
4.4.1 Les dichalcogénures de métaux de transition	105
4.4.2 Contrôle plasmonique de la luminescence issue de TMD	106
4.5 Conclusion	109
Bibliographie	110

Après cette présentation de mes activités de recherche passées, je vais maintenant aborder la question des pistes de recherche que je souhaite poursuivre dans les prochaines années. Ces pistes s'inscrivent bien entendu dans une certaine continuité : lors des travaux passés, j'ai principalement essayé d'améliorer la brillance d'émetteurs, autrement dit, le nombre de photons émis. Un point resté peu exploré dans ce qui précède est *l'état* de ces photons de fluorescence – et en particulier leur état de polarisation. Nous avons vu dans la Section 2.4.5 que l'utilisation de nanobâtonnets, c'est-à-dire de nanostructures plasmoniques anisotropes, permettait de polariser l'émission de nanocristaux de silicium. La géométrie des nanostructures permet donc d'influencer la polarisation de la lumière émise : des géométries anisotropes permettent ainsi de contrôler le degré de polarisation linéaire de la lumière émise. Mais pourrait-on accéder à d'autres états de polarisation, notamment les polarisations circulaires ? Un élément de réponse est donné par l'histoire de la découverte de la polarisation circulaire, qui est intimement liée à celle de la chiralité. Les structures présentant une géométrie chirale apparaissent ainsi comme des candidates naturelles pour la génération de photons de luminescence polarisés circulairement.

En conséquence, la première partie de mes projets de recherche concerne le développement de nanostructures plasmoniques chirales. Nous verrons comment concevoir de telles structures (notamment en considérant différentes mesures de la chiralité). L'aluminium fera une nouvelle apparition, puisque nous verrons qu'il est particulièrement adapté pour obtenir une chiralité artificielle dans l'ultraviolet. Je présenterai également une idée (et quelques résultats préliminaires) pour caractériser localement la chiralité à l'aide d'une sonde moléculaire. Dans un second temps,

je parlerai de mes projets pour coupler ces nanostructures plasmoniques chirales à des objets qui suscitent actuellement beaucoup d'intérêt, à savoir les matériaux 2D.

4.1 Chiralité et chiralité artificielle

Une structure est dite **chirale** si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir. La structure chirale archétypique, d'où le mot chiral tire d'ailleurs son étymologie, est la main. En effet, si nos mains droite et gauche sont des images miroirs l'une de l'autre, elles ne sont pas superposables. En chimie, une molécule est chirale si elle ne possède aucun élément de symétrie, par exemple si elle comporte un centre asymétrique. Les deux formes miroirs sont appelées énantiomorphes (ou énantiomères en chimie). Soulignons au passage que les deux énantiomères d'une molécule, bien qu'ils partagent la même formule chimique, peuvent présenter des propriétés différentes. C'est en particulier vrai pour certaines molécules à usage pharmaceutique, dont les effets cliniques peuvent varier grandement d'un énantiomère à l'autre : une forme peut ainsi présenter des effets cliniques bénéfiques là où l'autre sera toxique^[1]. Être capable de détecter et de séparer les énantiomères est donc un véritable enjeu, et ce sont des techniques optiques qui sont généralement utilisées pour cela.

4.1.1 La chiralité : définition

Les objets chiraux interagissent de façon particulière avec la lumière polarisée. L'observation de ces **effets chiroptiques** est en fait assez ancienne et mérite probablement une petite parenthèse historique. On pourrait dire que les premières observations sont françaises, avec les expériences d'Arago puis de Jean-Baptiste Biot dans les années 1810 sur la déviation du plan de polarisation de la lumière par des quartz, des solutions de sucre ou même des gaz (comme la vapeur d'essence de térébenthine). Biot parle de matériaux "lévogyres" ou "dextrogyres" selon qu'ils dévient le plan de polarisation vers la gauche ou la droite. Ces observations sont complétées par Augustin Fresnel, qui en utilisant la théorie ondulatoire de la lumière (dont il est l'un des fervents défenseurs), formule l'existence d'états de polarisation de la lumière et notamment de la polarisation circulaire^[2]. Il comprend, à partir des expériences de Biot, que la lumière polarisée circulairement peut-être décomposée comme deux polarisations linéaires. Fresnel écrit ainsi :

Ce sont des expériences qui m'ont fait reconnaître que la lumière ainsi modifiée pouvait être considérée comme composée de deux faisceaux qui suivent la même route, mais sont polarisés dans des directions rectangulaires et diffèrent dans leur marche d'un quart d'ondulation. [Fresnel, 1822]

Grâce à ce modèle, Fresnel a pu montrer comment les ondes polarisées circulaires gauche et droite ne se déplacent pas à la même vitesse dans un milieu chiral et ainsi formuler une loi sur l'effet observé par Biot, à savoir l'activité optique (également appelé biréfringence circulaire). On voit donc la relation qu'il y a entre la chiralité et la découverte des états de polarisation de la lumière. Pour autant, l'origine de ces propriétés chirales macroscopiques n'était pas encore élucidée. C'est Louis Pasteur qui montrera en 1848 dans une expérience décisive^[3] que la chiralité a une origine moléculaire, les cristaux d'acide tartrique conservant le sens de leur activité optique lorsqu'ils sont mis en solution (voir [Pasteur, 1848]). Autrement dit, ce sont les molécules elles-mêmes qui sont chirales, et non la façon dont elles sont organisées. Le mot chiral sera quant à lui introduit un peu plus tard par William Thompson (Lord Kelvin). La date à laquelle Kelvin a formulé

1. L'exemple le plus tragiquement célèbre est celui du Thalidomide, un médicament dont l'un des énantiomères est un anti-nauséeux prescrit chez la femme enceinte, tandis que l'autre est tératogène.

2. Pour une intéressante perspective sur les travaux de Fresnel concernant la biréfringence circulaire et leur lien avec ceux de Biot, on se reportera avec profit à [Crassous, 2012].

3. Pour mener cette expérience, Pasteur utilisera d'ailleurs ce qu'il appelle "l'appareil de polarisation de M. Biot" ([Pasteur, 1848]).

cette définition n'est pas très claire. On trouve souvent dans la littérature la date de 1884, date des *Baltimore Lectures* données par Kelvin⁴. Ces cours ne seront toutefois publiés qu'en 1904 dans [Lord Kelvin, 1904], après réécriture par Kelvin. La première définition *publiée* me semble être de [Lord Kelvin, 1894], issue d'une conférence donnée en 1893. À noter que dans ces deux références, la définition (rigoureusement identique) est donnée dans une simple note de bas de page. La voici :

I call any geometrical figure, or group of points, chiral, and say that it has chirality, if its image in a plane mirror, ideally realized, cannot be brought to coincide with itself.

[Lord Kelvin, 1894]

Cette définition est toujours utilisée aujourd'hui.

4.1.2 Effets chiroptiques

Il existe de nombreux effets chiroptiques, associés aux différentes façons que la lumière a d'interagir avec un milieu chiral. Les deux plus connus sont les deux effets liés à la propagation linéaire de la lumière polarisée circulairement.

- L'activité optique (ou biréfringence circulaire, ou rotation optique) désigne la rotation du plan de polarisation dans un milieu chiral. Cet effet est lié aux différentes vitesses de groupe auxquelles se propagent les composantes circulaire droite et circulaire gauche d'un faisceau lumineux. Il est donc lié à la partie réelle de l'indice de réfraction du milieu chiral.
- Le dichroïsme circulaire (que nous noterons *CD* pour *circular dichroism*) est quant à lui à la partie imaginaire de l'indice optique (l'extinction), à donc à l'absorption différente dans le milieu des composantes circulaire droite et circulaire gauche de la lumière. On peut l'exprimer soit sous la forme d'un différentiel d'absorbance, soit comme un angle (l'ellipticité θ)

Ces effets sont les plus couramment utilisés pour analyser des molécules chirales. Toutefois, il existe également d'autres effets chiroptiques, comme les effets non-linéaires, les effets magnétochiraux, ou encore les effets associés aux niveaux vibrationnels (activité optique Raman, dichroïsme circulaire vibrationnel).

4.1.3 La chiralité artificielle

Avec l'apparition de techniques de fabrication avancées liées au développement des nanotechnologies, il est devenu possible de fabriquer des nanostructures artificielles possédant une chiralité, qu'il s'agisse de nanostructures individuelles ou bien de métamatériaux (ou métasurfaces). Dans la suite du texte, je désignerai par **chiralité artificielle**, la chiralité présentée par des nanostructures fabriquées artificiellement⁵. Il s'agit d'un champ de recherche extrêmement actif à l'heure actuelle, et cela pour plusieurs raisons. Tout d'abord, des métasurfaces chirales permettent de concevoir des éléments polarisants large bande, comme démontré par exemple par [Gansel *et al.*, 2009], ou ultra-plats – telle la lame de phase proposée par [Gorodetski *et al.*, 2016]. De plus, la chiralité artificielle permet d'obtenir des effets chiroptiques particulièrement intenses, là où les effets naturels sont extrêmement faibles. Enfin, la chiralité artificielle est accordable, on peut donc créer des effets chiroptiques à des longueurs d'onde où ils n'apparaissent pas naturellement – la plupart des substances naturelles présentant une réponse chiroptique seulement dans l'ultraviolet. La recherche autour des structures présentant une chiralité artificielle est donc extrêmement active actuellement et un état de l'art complet du sujet prendrait de nombreuses pages. Plusieurs articles de revue existent pour avoir un panorama du sujet. Je recommanderais au lecteur curieux du sujet la lecture de la recension signée par [Collins *et al.*, 2017] qui

4. Voir par exemple [Barron, 2012] pour une discussion du rôle joué par Kelvin dans la découverte de la chiralité.

5. Même si, à strictement parler, ce n'est pas la chiralité elle-même qui est artificielle, la nanostructure ou le métamatériau qui la présente a bien été conçu artificiellement pour présenter cette chiralité.

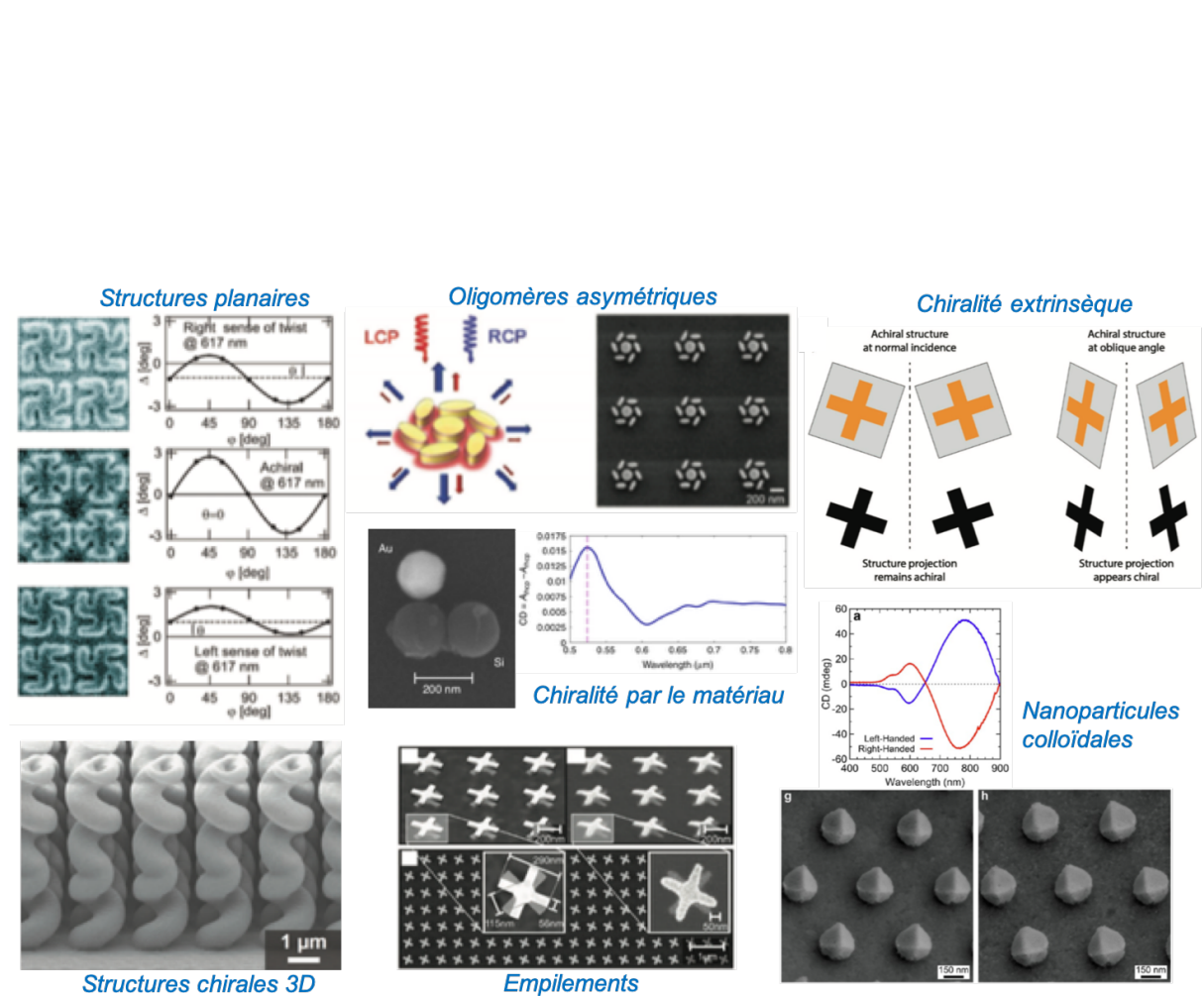


FIGURE 4.1 – Différentes approches pour obtenir une chiralité artificielle. Structures chirales planaires (gammadions) : réponse optique de structures 2D main droite, achirale, et main gauche (d'après [Kuwata-Gonokami et al., 2005](#)). Oligomères asymétriques : heptamère en or fabriqué par lithographie électronique (d'après [Zu et al., 2016](#)). Chiralité par hétérogénéité des matériaux : la structure est chirale car composée de deux matériaux différents (d'après [Banzer et al., 2016](#)). Structures chirales 3D : hélice en or pour la conversion de polarisation dans l'infrarouge. L'hélice est orientée main droite en bas et main gauche en haut (d'après [Kaschke et al., 2015](#)). Empilement 3D de nanostructures 2D (d'après [Decker et al., 2009](#)). Chiralité extrinsèque : une structure achirale apparaît comme chirale sous illumination oblique (adapté de [Collins et al., 2017](#)). Nanoparticules colloïdales chirales : colloïdes obtenus à partir d'une découpe de silicium, un dépôt d'or et mises en solution (d'après [McPeak et al., 2014](#)).

est particulièrement complète. J’ai sélectionné sur la Fig. 4.1 un certain nombre de structures chirales artificielles représentatives des différentes approches possibles. On peut déjà distinguer deux grandes familles. La première est la **chiralité intrinsèque** : la nanostructure est chirale par elle-même, avant même d’interagir avec la lumière. La seconde famille est celle de la **chiralité extrinsèque** : l’objet n’est pas chirale, mais c’est l’interaction avec la lumière qui brise la symétrie et permet d’observer des effets chiroptiques. Une façon simple de briser la symétrie est d’illuminer une structure plane sous incidence oblique (voir le schéma de principe sur la Fig. 4.1). Cette idée a été démontrée expérimentalement par [Verbiest *et al.*, 1996] et [Plum *et al.*, 2009], qui ont observé de l’activité optique dans une structure achirale. Une autre forme de chiralité extrinsèque peut apparaître sous illumination par une polarisation circulaire dans des structures supportant plusieurs modes. Sous certaines conditions, ces modes peuvent interférer et donner lieu à une chiralité locale. Cette forme de chiralité extrinsèque reste toutefois confinée au champ proche et aucun effet chiroptique n’est observé en champ lointain – ce qui explique que cet effet ait été baptisé “chiralité cachée” par [Zu *et al.*, 2018].

Une autre nuance d’importance concerne la notion de chiralité 2D (ou chiralité dans le plan). La “vraie” chiralité est en trois dimensions. En effet, un objet chirale dans le plan n’est chirale que dans un univers bidimensionnel. Placé dans un univers tridimensionnel, on peut faire tourner l’objet dans la troisième dimension pour le faire coïncider avec son image miroir. Cela a une conséquence très importante : un objet 3D chirale, comme par exemple une hélice, provoque des effets chiroptiques toujours dans le même sens, quelque soit la direction d’incidence de la lumière. C’est ce qui permet de comprendre l’expérience de Pasteur : bien que les molécules d’acide tartrique soient orientées aléatoirement dans la solution, c’est bien la chiralité de chacune des molécules qui impose la direction de rotation du plan de polarisation de lumière. Les choses sont très différentes pour les objets chiraux dans le plan (comme les gammadions de la Fig. 4.1). En effet, suivant la direction d’où on les regarde, *leur sens de rotation s’inverse*. En conséquence, le sens des effets chiroptiques doit lui aussi s’inverser lorsqu’on inverse la direction de propagation de la lumière – ce qui a pu être vérifié expérimentalement par [Papakostas *et al.*, 2003] et [Fedotov *et al.*, 2006]. L’affaire n’est toutefois pas si simple, puisque d’autres auteurs ont expliqué que cet effet pourrait avoir d’autres causes, par exemple que les structures ne sont pas parfaitement planes mais présentent des imperfections de fabrication qui produisent une asymétrie (voir [Arteaga *et al.*, 2016]), ou encore selon [Kuwata-Gonokami *et al.*, 2005] le rôle du substrat qui brise la symétrie permettant ainsi l’observation de cette “chiralité 2D”. Des expériences complémentaires seront probablement nécessaires pour trancher ce débat.

4.1.4 Mesures de la chiralité

Comment quantifier la chiralité ? La question se pose en effet de savoir si une molécule, un milieu ou une nanostructure est plus ou moins chirale qu’un autre. La façon commune est de faire un spectre de dichroïsme circulaire : on mesure l’absorbance A de l’échantillon sous une illumination polarisée circulaire droite puis circulaire gauche et on fait la différence des deux.

$$CD = A_{RCP} - A_{LCP} \quad (4.1)$$

où A_{RCP} et A_{LCP} désignent respectivement les absorbances sous illumination circulaire droite (RCP, *right circularly polarized*) et circulaire gauche (LCP, *left circularly polarized*). Cette valeur est souvent normalisée par la valeur moyenne de l’absorbance pour obtenir le facteur de dissymétrie g :

$$g = \frac{A_{RCP} - A_{LCP}}{\frac{1}{2}(A_{RCP} + A_{LCP})} \quad (4.2)$$

Tracer le spectre de dichroïsme circulaire ou de g permet ainsi d’obtenir les longueurs d’onde où se produisent les effets chiroptiques ainsi que leur amplitude.

Ces quantités sont des mesures en champ lointain de la chiralité. Les nanostructures présentant une chiralité artificielle étant souvent réalisées à partir de nanoparticules plasmoniques, on devine que la présence de ces résonances localisées va générer des effets importants dans le champ proche de la nanostructure. Par exemple, on devine qu'un nano-objet chiral devrait présenter une distribution spatiale du champ électrique différente selon que l'excitation est polarisée circulaire droite ou gauche. Une première figure de mérite que nous pourrions définir serait simplement une sorte de contraste optique, ou de facteur de visibilité V , entre les excitations RCP et LCP :

$$V = \frac{I_{RCP} - I_{LCP}}{I_{RCP} + I_{LCP}} \quad (4.3)$$

où I_{RCP} et I_{LCP} représentent les intensités du champ électrique dans le voisinage de la nanostructure pour les polarisations RCP et LCP, respectivement. Cette quantité mesure à quel point le champ proche optique est "orienté" au voisinage de la nanostructure, et peut s'obtenir par exemple via des simulations numériques du champ. Toutefois, c'est une définition un peu minimale. Puisque l'un des buts avoués de la chiralité artificielle est de concevoir des structures permettant d'exalter les interactions chiroptiques entre le champ électromagnétique et une molécule chirale, nous souhaiterions disposer d'une quantité qui nous permettrait de quantifier la force de ces interactions. Une telle quantité a été proposée par [Tang et Cohen, 2010] sous le nom de **chiralité optique** C et est définie par l'équation suivante :

$$C = \frac{\varepsilon}{2} \vec{E} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) + \frac{1}{2\mu} \vec{B} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{B}) \quad (4.4)$$

avec $\vec{E}$ et $\vec{B}$ les champs électriques et magnétiques, ε la permittivité diélectrique du matériau et μ sa perméabilité magnétique. Dans le cas de champs harmoniques, l'Eq. 4.4 se simplifie en :

$$C = -\frac{\varepsilon_0 \omega}{2} \Im [E(\vec{r}) \cdot B(\vec{r})] \quad (4.5)$$

où E et B sont les champs complexes. [Tang et Cohen, 2010] ont également montré que le dichroïsme circulaire d'une molécule est proportionnel à C (voir aussi [Collins et al., 2017]). De plus, pour une onde plane propagative, la valeur de C est bornée et est maximale (en valeur absolue) pour une onde polarisée circulairement. Sa valeur est alors :

$$C_{CPL} = \pm \frac{\varepsilon_0 \omega}{2c} |E|^2 \quad (4.6)$$

où le signe $+$ correspond à une polarisation main gauche (LCP) et le signe $-$ à une polarisation main droite (RCP). Comme proposé par [Schäferling et al., 2012a], il est pratique de normaliser la chiralité optique d'un champ électromagnétique quelconque par celle d'une onde polarisée circulairement. On obtient ainsi la densité de chiralité optique $\widehat{C}$:

$$\widehat{C}^{\pm} = \frac{C^{\pm}}{|C_{CPL}^{\pm}|} \quad (4.7)$$

où l'exposant $\pm$ réfère aux polarisations gauche ou droite⁶. Pour estimer l'exaltation locale de chiralité dans le cas de nanostructures, il suffit donc de faire deux calculs numériques, par exemple par FDTD. Tout d'abord, on illumine la structure avec une onde polarisée LCP (ou RCP) et on calcule la valeur de C à l'aide de l'Eq. 4.5. Ensuite, on fait un second calcul avec la même polarisation incidente mais sans la nanostructure de façon à obtenir la valeur de C_{CPL} , puis on normalise selon l'Eq. 4.7.

6. Si la structure est chirale, elle répondra différemment sous excitation LCP ou RCP et la densité optique de chiralité sera donc bien différente selon le sens de la polarisation circulaire.

4.2 Plasmonique chirale dans l'ultraviolet

Cette longue introduction était nécessaire pour bien présenter le contexte dans lequel je souhaite développer mon projet de recherche. Comme je l'ai déjà évoqué, la chiralité est un sujet très actif. Toutefois, l'essentiel des démonstrations de chiralité artificielle a lieu dans l'infrarouge ou le visible, alors que les effets chiroptiques naturels ont essentiellement lieu dans l'ultraviolet. De fait, très peu de travaux ont été capables de démontrer une chiralité artificielle dans la partie UV du spectre. La raison est liée d'une part à la difficulté de fabriquer des structures résonnantes dans l'UV (à cause des petites tailles que cela impose) et d'autre part au fait que beaucoup de structures sont réalisées en or. Nous avons vu au chapitre précédent que l'aluminium est un candidat naturel pour les effets plasmoniques dans l'ultraviolet. L'état de l'art est très pauvre à ce sujet. Citons les travaux de [McPeak *et al.*, 2015], qui ont fabriqué des nanostructures chirales 3D en aluminium à l'aide d'une approche *top-down*, avant de mettre les particules ainsi réalisées en solution. Ils observent un dichroïsme circulaire pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 400 nm. [Liu *et al.*, 2017] ont fabriqué des films de nanostructures chirales en évaporant de l'aluminium sous un angle élevé et en faisant tourner le substrat lors du dépôt (approche dite GLAD, pour *glancing angle deposition*). Ils obtiennent des nanoparticules d'Al chirales dont la chiralité dépend du sens de rotation lors du dépôt. Elles présentent une réponse chiroptique dans le bleu-UV.

Mon premier projet de recherche est de développer des structures chirales planes en aluminium présentant une réponse chiroptique dans l'ultraviolet. Je me propose d'utiliser différentes approches et d'explorer différentes applications. Un point commun à toutes ces études sera le développement d'un banc expérimental dédié à la mesure du dichroïsme circulaire, de l'UV au visible, sur des zones lithographiées de quelques dizaines de micromètres de côté. Sur le papier, le principe est simple : il suffit de faire deux mesures d'extinction polarisées gauche et droite et le tour est joué. En pratique, l'effet que l'on cherche à mesurer étant faible, il faut prendre soin à éviter tous les effets parasites qui pourraient provenir du dispositif de mesure lui-même. Une seconde difficulté provient du manque d'optiques polarisantes suffisamment large bande. Les premiers essais que nous avons réalisés, simplement en introduisant des éléments polarisants (polariseur linéaire + lame quart d'onde) dans un dispositif existant de spectroscopie d'extinction, ont montré une variabilité assez importante des résultats obtenus. Un nouveau banc d'extinction dédié à la plasmonique aluminium est en cours de développement et je vais installer dessus des éléments polarisants. La validité des mesures de dichroïsme circulaire sera vérifiée en comparant les résultats obtenus sur ce banc et sur un spectroscope de dichroïsme circulaire commercial. Un autre test de la robustesse d'une mesure est de faire tourner l'échantillon (dans le plan perpendiculaire à la direction de mesure) pour s'assurer que l'effet recherché est toujours présent quelque soit l'angle. Cette méthode de mesure permet de s'assurer que les différences observées sont bien dues à la chiralité intrinsèque de l'échantillon (voir [Collins *et al.*, 2018]).

Mon plan de travail est résumé ci-dessous.

- Une première approche, assez basique, sera fabriquer de “petites” nanostructures chirales et de voir jusqu'à quelle longueur d'onde nous pourrions faire descendre sa réponse chiroptique. Ce sera également l'occasion de vérifier les réponses en chiralité 2D, en fabriquant des structures symétriques (par exemple en évaporant une couche de silice sur la structure chirale pour supprimer la brisure de symétrie induite par le substrat) et en testant la réponse en dichroïsme circulaire de la structure ainsi fabriquée.
- La fabrication de structures chirales avec une réponse dans l'UV profond risque de se révéler délicate d'un point de vue technologique. Je me propose d'utiliser les concepts développés au chapitre précédent sur les structures plasmoniques fractales. Malgré leur grande taille, ces structures peuvent présenter des résonances d'ordre élevé pour de faibles longueurs d'onde. De plus, la chiralité peut facilement être introduite dans un arbre de Cayley : il suffit, à chaque itération, de faire tourner d'un angle défini les nouvelles branches générées. Ce principe est résumé sur la Fig. 4.2a pour un arbre de Cayley de dimension 3 avec différents

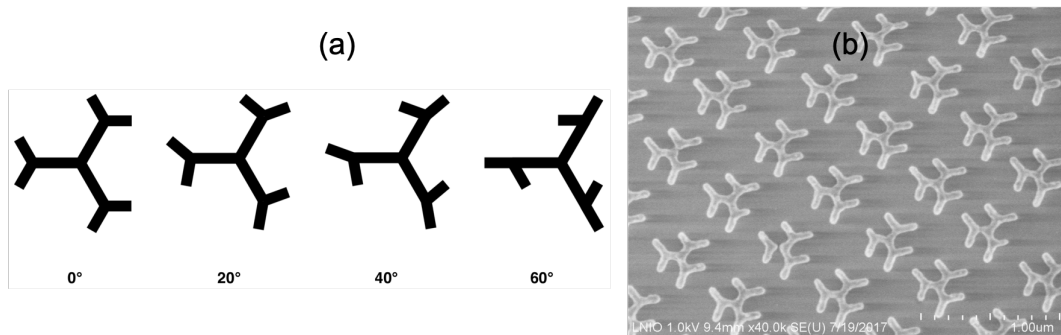


FIGURE 4.2 – Arbres de Cayley “tordus” pour la chiralité artificielle. (a) Principe de réalisation des structures fractales : chaque nouvelle génération de branches de l’arbre après la première a subi une rotation d’un angle θ . (b) Exemple de réalisation de telles fractales en aluminium pour $\theta = 20^\circ$. (d’après [Khlopin, 2017](#)).

angles de rotation. C’est une approche que nous avons eu l’occasion de tester pendant la thèse de Dmitry Khlopin. Ce dernier a fabriqué les premiers tests de fractales “tordues” en aluminium. Un exemple de réalisation est présenté sur la Fig. [4.2b](#) qui démontre la faisabilité de l’approche.

- Il sera également intéressant de coupler un matériau luminescent dans l’UV (comme le ZnO) avec une nanostructure chirale en aluminium. [Konishi et al., 2011](#) ont déjà démontré qu’il est possible d’obtenir une émission de fluorescence polarisée circulairement en couplant des émetteurs quantiques avec des nanostructures chirales 2D. Les fractales chirales apparaissent idéales pour obtenir un effet similaire avec un semi-conducteur en film mince : on aura ainsi à la fois la chiralité et un bon recouvrement de la surface permettant d’optimiser le recouvrement entre le mode plasmon et le milieu actif. Le couplage émetteur – nanostructure chirale est particulièrement intéressant à explorer, parce qu’il permet de s’interroger sur la nature de l’émission chirale. Une question est par exemple de savoir s’il est possible définir un équivalent chirale de la LDOS (autrement dit, une LDOS-gauche et une LDOS-droite) qui entrerait dans la règle d’or de Fermi gouvernant l’émission spontanée. Les expériences menées par [Meinzer et al., 2013](#) qui ont étudié cette question tendent à montrer qu’en réalité, la structure chirale serait plutôt une sorte de “filtre” qui sélectionnerait une polarisation plutôt qu’une autre. Toutefois, les expériences très récentes en cathodoluminescence menées par [Zu et al., 2019](#) ont réactivé ce concept de LDOS chirale. Il y a certainement matière à de nouvelles recherches.
- Si ces fractales sont déposées sous la forme d’un réseau périodique, un dernier effet est espéré. En effet, [Cotrufo et al., 2016](#) ont démontré qu’un réseau de nanoparticules supportant des modes de réseau exaltait la chiralité dans certaines directions privilégiées. En ajoutant à notre montage expérimental de mesure de fluorescence un système permettant de faire de l’analyse du plan de Fourier, il est possible de faire de la polarimétrie dans le plan de Fourier et de regarder si on peut obtenir une chiralité exaltée dans certaines directions.
- Un dernier aspect que je me propose d’explorer sera le développement de nanocapteurs pour l’énantiosélection – autrement dit de capteurs capables de distinguer les deux énantiomères d’une même molécule. L’idée serait finalement de coupler les capacités des nanocapteurs métalliques pour détecter de très faibles quantités de molécules avec l’énantiosélection. Pour cela, il faudra non seulement concevoir des nanostructures présentant une chiralité optique élevée, mais également être capable de déposer les molécules à détecter là où la chiralité est la plus forte. Cela implique d’être capable de caractériser la chiralité locale au voisinage d’une nanostructure. C’est précisément l’objectif de mon second axe de recherche.

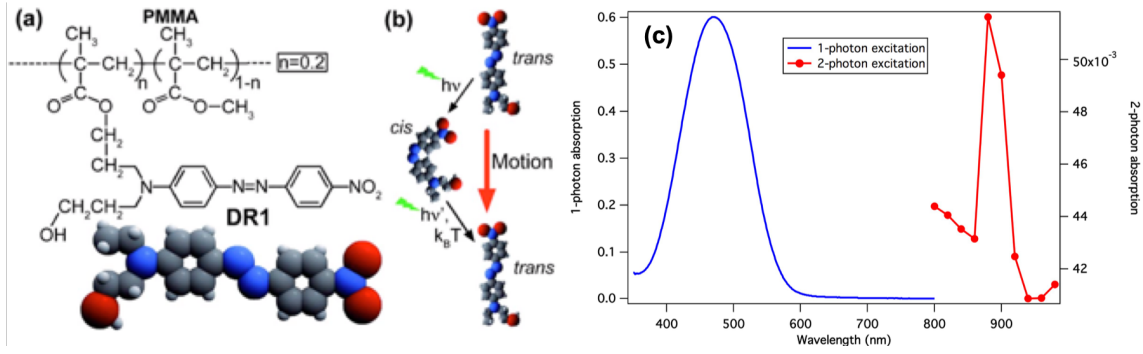


FIGURE 4.3 – Le PMMA-DR1 comme photomoteur moléculaire. (a) Structure moléculaire du PMMA-DR1. (b) Déplacement photo-induit via un cycle d'isomérisations *trans*-*cis*-*trans* (extrait de [Juan et al., 2008]). (c) Spectres d'absorption à un et deux photons du PMMA-DR1. Données issues de [Zhang, 2017].

4.3 Sondes de la chiralité locale

Le second aspect lié à la chiralité que je souhaite développer est relié à la caractérisation *locale* de la chiralité. Nous avons vu dans la Section 4.1.4 qu'il était possible de définir des quantités reflétant l'amplitude locale des effets chiroptiques – notamment la chiralité optique C . Cette quantité est toutefois confinée au champ proche et il n'est pas possible de la mesurer directement, sauf à travers le couplage qu'elle pourra avoir avec par exemple des molécules chirales – comme cela a été démontré par [Tang et Cohen, 2011]. D'autres approches reposent sur la microscopie optique en champ proche, permettant ainsi d'aller voir au plus près de la nanostructure. Cette approche a été principalement utilisée par le groupe d'Hiromi Okamoto au Japon, se reporter à [Narushima et Okamoto, 2013], [Hashiyada et al., 2014] et [Hashiyada et al., 2018]. Dans mon projet de recherche, je me propose d'utiliser une approche originale basée sur l'utilisation d'un polymère photo-actif à base d'azobenzènes.

4.3.1 Imagerie locale avec des photomoteurs moléculaires

Cette méthode d'imagerie du champ proche est développée au L2n depuis maintenant une quinzaine d'années, principalement par Renaud Bachelot. Ce dernier a pu démontrer son efficacité et son intérêt en analysant diverses nanostructures plasmoniques. Un excellent résumé des propriétés de ces matériaux peut être trouvé dans [Plain et al., 2013], mais je vais en résumer l'essentiel ici-même. La technique d'imagerie repose sur l'utilisation d'une molécule appartenant à la famille des azobenzènes, un colorant appelé le DR1 (*disperse red one*). Cette molécule est greffée sur une chaîne polymère (le PMMA), on obtient ainsi un polymère photosensible que nous désignerons sous le nom de PMMA-DR1, dont la structure moléculaire est représentée sur la Fig. 4.3a. Le DR1, comme l'ensemble des azobenzènes, présente deux conformations moléculaires *cis* et *trans*. Sous absorption d'un photon, il peut passer d'une conformation *trans* à *cis*, avant de se relaxer (soit thermiquement, soit par émission d'un photon) pour revenir dans sa forme *trans*. Il peut ensuite à nouveau absorber un photon et le cycle d'isomérisation ainsi induit (voir 4.3b) résulte en un mouvement de la molécule le long de son axe. Le DR1 va ainsi entraîner la chaîne polymère avec lui, créant un déplacement global de matière. Cette molécule peut donc être vue comme un photomoteur moléculaire.

Ces systèmes ont été utilisés assez tôt pour photo-inscrire des réseaux (voir par exemple [Natansohn et Rochon, 2002] pour une revue du sujet) mais l'application à l'imagerie des nanostructures est plus récente. L'idée est de déposer un film mince de PMMA-DR1 sur la nanostructure à étudier (une nanoparticule métallique, par exemple). Sous illumination à une longueur d'onde correspondant au spectre d'absorption du DR1 (présenté en Fig. 4.3c, courbe bleue), le

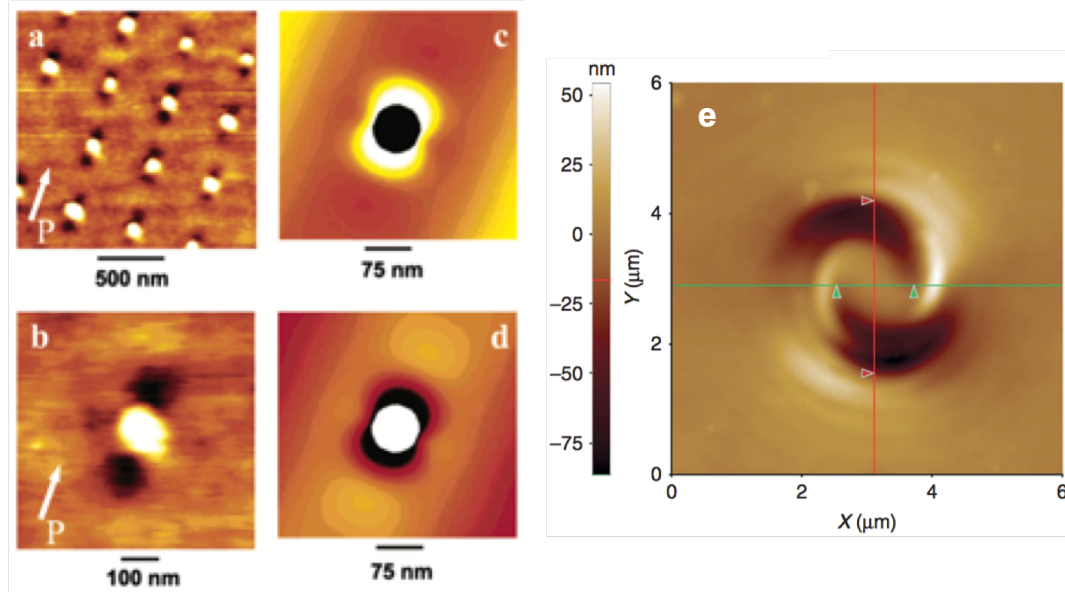


FIGURE 4.4 – Imagerie en utilisant un photomoteur moléculaire. (a-b) Images AFM après illumination à $\lambda = 532$ nm d'un réseau de nanoparticules d'argent (diamètre 75 nm, hauteur 50 nm, période 500 nm) couvertes d'un film mince de PMMA-DR1. La flèche blanche P indique la direction de polarisation de la lumière incidente. (c) Calcul par FDTD de la distribution de l'intensité du champ électrique au voisinage de la structure pour cette même longueur d'onde. (d) Négatif de l'image précédente. Extrait de [Hubert et al., 2005]. (e) Empreinte dans le polymère d'un faisceau vortex (faisceau de Laguerre-Gauss). D'après [Ambrosio et al., 2012].

champ proche généré au voisinage de la nanostructure va déclencher le mouvement photo-induit du PMMA-DR1. Ce mouvement pourra être suivi en faisant deux images par microscopie à force atomique (AFM) de la surface, une avant et une après illumination.

Un exemple, extrait de [Hubert et al., 2005], d'une telle imagerie est présenté sur le panneau de gauche de la Fig. 4.4. La structure plasmonique ici analysée consistait en un réseau carré de nanocylindres d'argent de 75 nm de diamètre. Une fois recouverts de PMMA-DR1 (dont l'indice de réfraction élevé décale vers le rouge la position de la résonance plasmon), il est possible en illuminant le système avec un laser à $\lambda = 532$ nm d'exciter simultanément la résonance plasmon des nanocylindres et le pic d'absorption du PMMA-DR1. Sur les Fig. 4.4a-b, la puissance d'excitation était de 50 mW/cm^2 et le temps d'exposition de 20 minutes. On peut voir que cette illumination provoque un déplacement de matière dans la direction de polarisation du champ incident, deux lobes "en creux" apparaissant à côté de chaque nanocylindre. En comparant avec des calculs FDTD (Fig. 4.4c) on constate que le déplacement de matière se produit là où le champ électrique est maximal. Pour s'en convaincre, on peut regarder la Fig. 4.4d qui est le négatif de la précédente et on observe un assez bon accord avec les images expérimentales : la matière "fuit" les zones de champ fort, laissant un creux dans la topographie de surface là où l'intensité du champ était la plus forte⁷. Une première interprétation des images obtenues avec ces photopolymères est donc de considérer que les images montrent un négatif de la structure du champ proche. C'est toutefois une vision incomplète, car en réalité le polymère est particulièrement sensible à la polarisation. En particulier, si les polarisations contenues dans le plan du film polymère provoquent bien un déplacement de matière de façon à s'échapper des zones de champ fort, les directions de polarisation hors-plan (par exemple dues à l'utilisation d'un objectif de microscope

7. Pour être tout à fait clair, précisons que même si la topographie photo-induite apparaît alignée avec la direction de polarisation du champ électrique, les molécules se déplacent *suivant leur axe* et non selon la direction de polarisation. La direction de la polarisation incidente définit une orientation de la distribution du champ autour de la particule, qui à son tour provoque le déplacement des molécules.

à grande ouverture numérique) ont l'effet opposé et provoquent une accumulation de matière là où le champ E_z (où la direction z est celle perpendiculaire au plan) est intense. Ces effets ont été étudiés dans plusieurs publications du L2n, notamment dans [Hubert *et al.*, 2008] et [Juan *et al.*, 2009]. Le PMMA-DR1 est donc sensible au caractère *vectoriel* du champ, ce qui le rend susceptible d'être sensible aux effets de chiralité. Un indice supplémentaire est fourni par les travaux de [Ambrosio *et al.*, 2012], qui ont montré que le PMMA-DR1 pouvait répondre à des polarisations complexes comme celles transportées par des faisceaux vortex, en l'occurrence un faisceau de Laguerre-Gauss. Comme on peut le constater sur la Fig. 4.4e, l'illumination du polymère par un tel faisceau résulte en l'apparition d'une topographie chirale ressemblant à une spirale. Ce système moléculaire apparaît donc prometteur pour l'imagerie de la chiralité locale.

Un dernier point qu'il convient de discuter est la bande spectrale d'utilisation du PMMA-DR1. A priori, l'utilisation de cette méthode de caractérisation apparaît limitée à la bande d'absorption du DR1, c'est-à-dire à une bande assez restreinte du spectre visible autour de $\lambda = 530$ nm. En réalité, il est possible d'élargir cette bande d'utilisation en utilisant l'absorption à deux photons. Une caractérisation de la réponse d'un film de PMMA-DR1 sous excitation par les impulsions femtoseconde issues d'un laser Ti:Sa a été réalisée par [Zhang, 2017]. Les résultats sont présentés sous la forme de la courbe rouge sur la Fig. 4.3b. Cette seconde bande d'absorption autour de 800 nm est bien adaptée pour la caractérisation de structures plasmoniques couplées, comme des oligomères. Nous avons ainsi pu dans [Zhang *et al.*, 2018] caractériser les "points chauds" dans les deux gaps d'un trimère de nanoparticules d'or.

4.3.2 Application à la caractérisation locale de la chiralité

Mon objectif est donc d'utiliser le PMMA-DR1 comme une sonde locale de la chiralité, de façon à imager la distribution spatiale de la chiralité locale avec une résolution nanométrique au voisinage de structures plasmoniques complexes. Les cartes issues du déplacement de matière photo-induit seront comparées non seulement aux cartes de l'intensité du champ, mais également aux cartes de chiralité optique, afin de voir si une corrélation peut être établie.

Résultats préliminaires

Afin de démontrer la faisabilité de cette approche, je voudrais présenter des résultats préliminaires qui ont été obtenus à la fin de la thèse de Yinping Zhang et que j'ai analysé avec mon postdoctorant Andreas Horrer. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la Fig. 4.5. La structure étudiée est représentée sur la Fig. 4.5a. Elle est formée de trois nanocylindres d'or de 140 nm de diamètre, arrangés sous la forme d'un triangle équilatéral, et séparés de 30 nm. Cette structure n'est pas chirale, elle est même fortement symétrique. On peut s'en assurer en calculant le spectre de diffusion de la structure pour une excitation circulaire droite ou gauche : on obtient le même spectre, représenté sur la Fig. 4.5b. Pourtant, les expériences révèlent un résultat étonnant. Après illumination par un laser femtoseconde à $\lambda = 790$ nm, on observe une nette différence entre les mouvements photo-induits par la polarisation circulaire gauche (Fig. 4.5c) et circulaire droite (Fig. 4.5d). Nous avons tout d'abord cru à un artefact expérimental : il n'y a aucune raison à première vue qu'une structure achirale soit sensible au sens de rotation du champ électrique. Pourtant, l'expérience est tout à fait reproductible, et ce sur des nanostructures différentes, ce qui semble indiquer que ce résultat n'est pas tout simplement dû à une imperfection de fabrication. De plus, des calculs FDTD de la distribution de l'intensité du champ électrique confirment ces résultats : la carte du champ proche change avec le sens de la polarisation circulaire (voir Fig. 4.5e-f). Si le champ au niveau des gaps n'est pas affecté, le champ autour de l'oligomère plasmonique semble "s'enrouler" dans une direction correspondant au sens de rotation du champ électrique.

L'apparition d'une chiralité dans le champ proche d'une nanostructure achirale est en fait

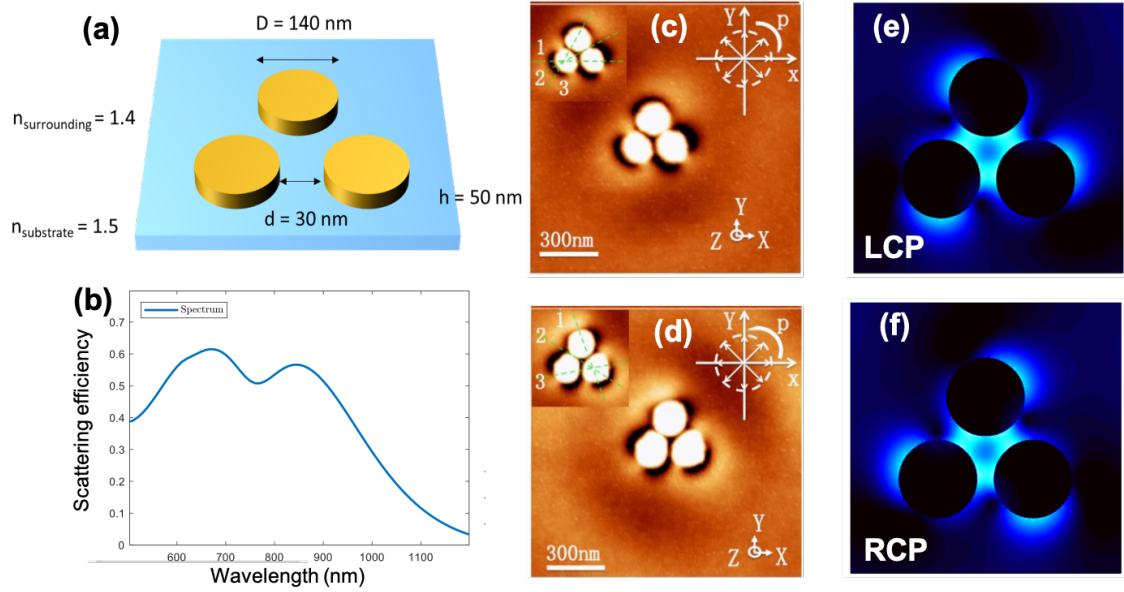


FIGURE 4.5 – Résultats préliminaires sur l'imagerie locale de la chiralité avec le PMMA-DR1. (a) Schéma de la structure étudiée : un oligomère plasmonique formé de trois nanocylindres d'or déposés sur un substrat. (b) Calcul par FDTD du spectre de diffusion de cette structure en LCP ou RCP. (c) Image AFM de la structure couverte de 15 nm de PMMA-DR1 après illumination par une onde polarisée circulaire gauche avec un laser Ti :Sa à $\lambda = 790$ nm. (d) Idem, pour un onde circulaire droite. (e-f) Calculs par FDTD de l'intensité du champ électrique en LCP et RCP. Expériences issues de [Zhang, 2017].

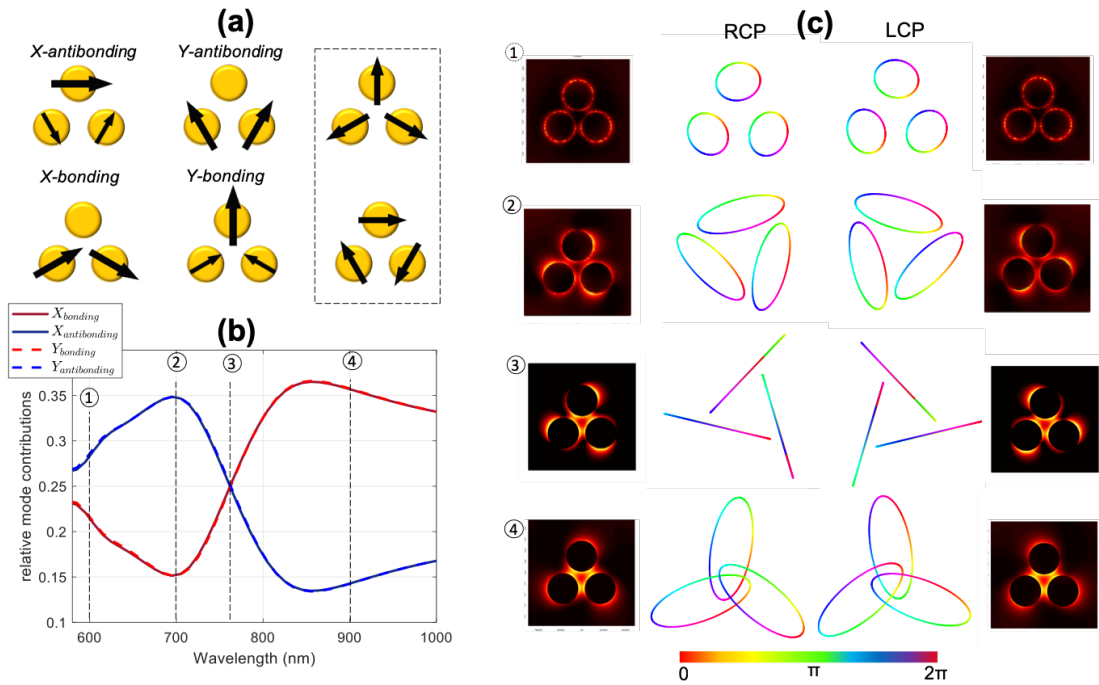


FIGURE 4.6 – Apparition d'une chiralité locale dans une structure achirale. (a) Base adaptée à la symétrie de l'oligomère. Les modes du haut sont des modes anti-liants, de plus haute énergie que les modes liants du dessous. (b) Poids relatifs des modes excités pour une illumination polarisée linéairement selon X (courbes rouges et vertes). La courbe en gris représente le déphasage relatif entre ces deux modes. Résultats non publiés.

possible. Ce qui n'est pas possible, c'est l'existence d'une chiralité en champ lointain (dichroïsme circulaire ou activité optique). L'apparition de champs chiraux autour d'une nanostructure symétrique a été prédite notamment par [Schäferling *et al.*, 2012b] et [Davis et Hendry, 2013]. Des observations expérimentales de ces effets ont été faites par microscopie optique en champ proche par [Hashiyada *et al.*, 2014] et plus récemment en cathodoluminescence par [Zu *et al.*, 2018] dans des structures plasmoniques en forme de "V". D'où provient donc cette chiralité en champ proche ? Une réponse est donnée par [Zu *et al.*, 2018], qui montrent dans leur article que cette dernière a pour origine l'existence dans la structure de deux modes orthogonaux qui peuvent être excités avec un certain déphasage. Lorsque ce déphasage atteint 90° , il vient s'ajouter aux $\pm 90^\circ$ qui existent entre les deux composantes linéaires de la polarisation circulaire et on observe ainsi une différence entre dans les cartes de champ associées aux polarisations circulaires droite et gauche. Nous sommes en train d'essayer d'adapter ce modèle à notre cas, ce qui implique de trouver une base de modes orthogonaux pour notre oligomère. Cette base a été déterminée par [Brandl *et al.*, 2006] à l'aide de la théorie des groupes – en négligeant l'effet du substrat et en considérant que l'oligomère appartient au groupe ponctuel D_{3h} . Les six modes dans le plan sont représentés sur la Fig. 4.6a et impliquent des excitations dipolaires portées par chacun des nanodisques. On peut remarquer que deux des modes (ceux qui sont encadrés sur la Fig. 4.6a) ne peuvent pas être excités par une excitation linéaire ou circulaire. Une fois cela connu on peut, comme suggéré par [Alegret *et al.*, 2008], projeter n'importe quelle excitation sur cette base et regarder les poids respectifs de chacun des modes. Le principe est de calculer la distribution spatiale des charges à partir des cartes de champ obtenues en FDTD. Ensuite, à partir des charges on peut déterminer le moment dipolaire porté par chaque nanodisque. Cette méthode nous a permis de tracer la courbe présentée en Fig. 4.6b, qui donne le poids relatif des modes excités pour une polarisation circulaire en fonction de la longueur d'onde incidente. On peut voir qu'il existe une longueur d'onde pour laquelle les poids relatifs des quatre modes excités sont égaux. C'est précisément à cette longueur d'onde que nous avons observé la chiralité en champ proche de la Fig. 4.5. Pour mieux comprendre, il faut examiner avec plus de détail le comportement du moment dipolaire porté par chaque nanoparticule au cours du temps. Pour le représenter, nous avons repris la méthode de visualisation proposée par [Raziman et Martin, 2016] et traçons le déplacement de la pointe du champ électrique autour du temps, sur une période (donc pour une phase comprise entre 0 et 2π). Ces cartes de la polarisation sont présentées sur la Fig. 4.6c, pour quatre longueurs d'ondes repérées par les numéros de 1 à 4 sur la Fig. 4.6b. Lorsqu'on est "loin" du point de croisement du poids relatif des modes (position 1), chaque particule apparaît porter une polarisation circulaire et les cartes de l'intensité optique associées aux excitations LCP et RCP sont les mêmes. Si on augmente la longueur d'onde (position 2), la polarisation commence à devenir elliptique. Au niveau du croisement (position 3), la polarisation portée par chaque nanoparticule est devenue quasiment linéaire et surtout ces excitations sont images miroirs l'une de l'autre suivant que l'excitation est LCP ou RCP : il en résulte des cartes de champ différentes.

Nous sommes donc bien dans un cas équivalent à celui étudié par [Zu *et al.*, 2018], sauf qu'ici la chiralité surgit de l'interférence entre les modes portés par un ensemble de nanoparticules, et non sur une nanoparticule unique. L'amplitude des effets chiroptiques (et de la chiralité locale) devrait donc pouvoir être contrôlée en changeant la largeur du gap séparant les nanocylindres. Un autre point qui mérite d'être souligné est qu'en imageant la chiralité locale, la structure qui était initialement achirale est devenue après interaction avec la lumière géométriquement chirale : *la chiralité transportée par la lumière polarisée s'est imprimée dans la structure.*

Perspectives

Ces résultats obtenus sur une structure achirale permettent d'apprécier le potentiel offert par le PMMA-DR1 comme outil d'analyse de la chiralité locale. Dans le cadre de la thèse de Thinhinane Aoudjit, qui vient de débiter, nous nous proposons d'appliquer la même méthode à l'analyse de nanostructures plasmoniques chirales.

- Nous commencerons par étudier des structures chirales 2D simples pour lesquelles il est possible de faire varier le degré de chiralité. Nous pensons utiliser pour cela des nanobâtonnets couplés et décalés l'un par rapport à l'autre, tels que ceux étudiés par [Meinzer *et al.*, 2013]. Lorsque les deux bâtonnets sont alignés, la structure est achirale, et la chiralité augmente lorsqu'on commence à les décaler. Il s'agira donc d'observer comment la réponse du photopolymère va évoluer à mesure que la chiralité optique C augmente. Les résultats expérimentaux seront comparés d'une part à des simulations FDTD du champ local et de C , et d'autre part à des mesures d'extinction (dichroïsme circulaire).
- Des structures achirales seront également étudiées, à la fois comme références et pour étudier dans quel cas une chiralité locale peut surgir. Des structures en "V" comme celles de [Zu *et al.*, 2018] seront étudiées, ainsi que des structures encore plus simples (nanobâtonnets uniques).
- Ces études seront de préférence menées en utilisant la bande d'absorption à 1 photon du PMMA-DR1, ce qui impliquera de fabriquer des structures résonant dans le vert (et par conséquent l'utilisation de l'aluminium et de l'argent de préférence à l'or). Lorsque cela ne sera pas possible, par exemple dans le cas de structures couplées où l'hybridation décale les résonances dans le rouge, l'excitation à 2 photons sera utilisée. Il sera intéressant de comparer les deux approches, afin de déterminer si elles sont équivalentes.
- Enfin, nous essaierons de fabriquer des structures chirales 3D. La technique de mesure par le PMMA-DR1 étant basée sur l'utilisation d'un film polymère, elle apparaît limitée à l'analyse de structures planaires. Toutefois, si la structure n'est pas "trop" 3D (autrement dit, si sa hauteur n'est pas trop importante) elle pourrait être applicable. Parmi les géométries possibles, les structures en forme de "rampes" telles qu'étudiées par [Rajaei *et al.*, 2019] apparaissent prometteuses. De telles géométries peuvent être obtenues en évaporant le métal avec un angle et en faisant tourner le porte-échantillon.

4.3.3 Chiralité et EELS

Une dernière perspective est celle de l'exploration de ces effets chiraux en utilisant les techniques de spectroscopie électronique comme le EELS. [Zu *et al.*, 2018] ont déjà montré que la cathodoluminescence permettait d'imager à haute résolution la chiralité locale. Dans leurs expériences, ces auteurs ont pu imager une chiralité en champ proche, qu'ils appellent (à mon avis un peu improprement) *hidden chirality*. L'analyse de la chiralité est possible dans une expérience de cathodoluminescence puisqu'il suffit d'introduire un polariseur circulaire sur la ligne de détection optique (voir le schéma expérimental de la Fig. 3.3a) et d'enregistrer une image pour les polarisations LCP et RCP. Une telle expérience serait-elle possible en EELS ? La validité théorique de l'approche a été suggérée théoriquement par [Asenjo-García et García de Abajo, 2014], qui ont démontré l'existence d'un dichroïsme dans les interactions entre un faisceau d'électrons transportant un moment angulaire orbital (un faisceau vortex) et une structure chirale. La première chose nécessaire pour une telle réalisation est d'être capable de polariser le faisceau d'électrons. C'est désormais chose possible grâce notamment aux avancées dans le domaine des lames de phase électroniques, qui permettent de contrôler spatialement la phase du faisceau d'électrons. Ces lames de phase sont des plaques conductrices auxquelles on applique un potentiel électrique au profil bien choisi. L'approche a été validée expérimentalement par [Guzzinati *et al.*, 2017], qui ont démontré la fabrication de faisceaux électroniques avec un profil de Hermite-Gauss.

Dans le cadre de la collaboration déjà bien établie avec Mathieu Kociak, je me propose d'explorer la chiralité optique avec des électrons. Mathieu est en train d'implémenter sur son STEM les lames de phases qui lui permettront d'obtenir des états de polarisation contrôlés dans son faisceau d'électrons. Les faisceaux électroniques mis en forme permettent de définir une nouvelle technique de mesure, le PSEELS (pour *phase-shaped EELS*). Son doctorant Hugo Lourenço-Martins a montré dans sa thèse ([Lourenço-Martins, 2018], chapitre 4) qu'un faisceau électronique de type Hermite-Gauss HG₁₀ (formé de deux lobes déphasés de π) reproduisait l'effet

d'un polariseur linéaire. En effet, lorsqu'on étudie l'interaction d'un tel faisceau électronique avec un nanobâtonnet métallique en fonction de l'angle entre la direction "de polarisation" du faisceau et l'axe du nanobâtonnet, on retrouve la loi de Malus. On peut donc ainsi "polariser" un faisceau d'électrons grâce à cette mise en forme de la phase. Mathieu et Hugo ont commencé à analyser l'interaction entre ce type de faisceau et une structure chirale afin de déterminer si le PSEELS pourrait mesurer le dichroïsme circulaire. Nous produirons à l'UTT des nanostructures chirales 2D et 3D sur membrane de façon à vérifier sous quelles conditions le PSEELS peut être une sonde de la chiralité locale. Si la fabrication de structures 2D ne pose aucune difficulté particulière, la fabrication de nanostructures 3D sur membrane risque d'être plus délicate. Une solution serait de lithographier deux structures planes décalées ou pivotées l'une par rapport à l'autre et séparées par un espaceur diélectrique. Alternativement, les structures 3D évoquées dans le paragraphe précédent pourront être envisagées.

4.4 Contrôle de la polarisation des vallées de dichalcogénures de métaux de transition

Dans cette section je voudrais présenter mes projets en lien avec le contrôle de la luminescence issue de monocouches de dichalcogénures de métaux de transition (TMD). Ces matériaux 2D possèdent des propriétés intéressantes qui leur permettent de conserver la polarisation circulaire à l'émission. Le contrôle de cette polarisation de la luminescence est possible via des nanostructures plasmoniques chirales. Ces idées forment le socle d'un projet dont je suis le porteur et qui a été financé par l'ANR. Le projet implique une collaboration internationale avec le groupe de Qihua Xiong à la Nanyang Technological University (NTU) à Singapour. Je vais présenter les idées maîtresses de ce projet dans la suite.

4.4.1 Les dichalcogénures de métaux de transition

Les dichalcogénures de métaux de transition (ou TMD, *transition metal dichalcogenides*) appartiennent à la famille des matériaux 2D qui sont apparus en force dans la littérature scientifique à la suite du graphène. Il est difficile de faire un état de l'art complet à ce sujet, tant la littérature scientifique concernant ces matériaux est abondante et tant les choses vont vite. Nous pouvons renvoyer le lecteur vers les articles de revue de [Mak et Shan, 2016] et [Manzeli *et al.*, 2017] pour un premier aperçu, mais essayons tout de même de donner leurs principales propriétés. Comme le graphène, les TMD se présentent sous la forme de couches atomiques faiblement liées entre elles par des interactions de Van der Waals, ce qui fait qu'il est facile de les "épilucher" par exemple avec du scotch – cette méthode est connue sous le nom d'exfoliation mécanique. La formule chimique la plus générale pour les TMD est MX_2 , où l'atome M est un métal de transition des groupes 4 à 6 de la table de Mendeleïev (par exemple W ou Mo) et où l'atome X est un chalcogène (S, Se ou Te). Les TMDs qui nous intéresseront le plus sont ainsi MoS_2 et WSe_2 . Une monocouche de TMD est représentée sur la Fig. 4.7a, avec la position des différents atomes.

Une propriété remarquable des TMD est qu'ils sont des semi-conducteurs à gap indirect dans leur forme massive, mais que leur gap devient direct lorsqu'ils se présentent sous la forme d'une monocouche atomique. La transition du gap indirect au gap direct se fait progressivement lorsqu'on réduit le nombre de couches dans la structure, comme montré sur les diagrammes de bandes de la Fig. 4.7b. Ainsi, un matériau comme le MoS_2 qui est un piètre émetteur de lumière sous sa forme massive devient photoluminescent sous forme de monocouche atomique. Cela nous amène à la propriété qui va nous intéresser au premier chef. En l'absence de centre d'inversion dans une couche de TMD (cf. Fig. 4.7a), sa structure de bande présente des vallées qui sont non-dégénérées en spin au niveau des points (non équivalents) K et K' de la première zone de Brillouin. Cela rend la luminescence de ces matériaux sensible au sens de la polarisation circulaire : l'une des transitions optiques est ainsi associée à une polarisation circulaire droite et l'autre

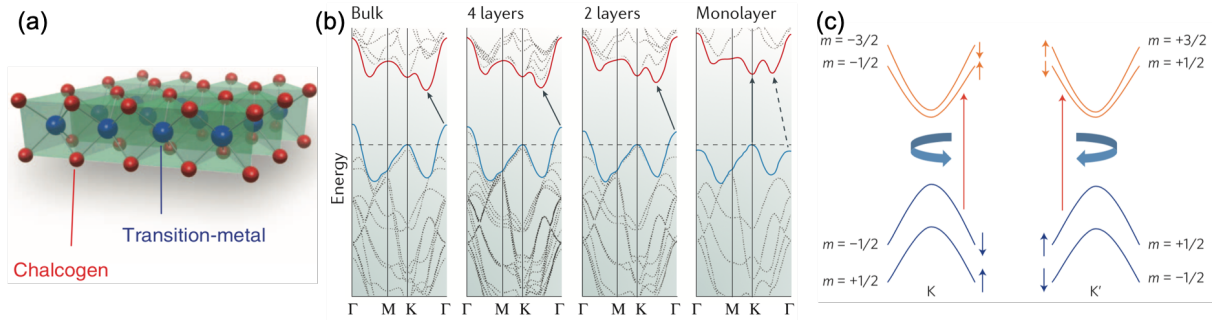


FIGURE 4.7 – (a) Structure d’une couche atomique de TMD. Adapté de [Zhang et al., 2014]. (b) Évolution des bandes d’énergie du MoS₂ lorsqu’on réduit le nombre de couches atomiques : on passe d’un gap indirect à un gap direct. Adapté de [Manzeli et al., 2017]. (c) Polarisation des vallées dans un TMD liée à la levée de dégénérescence du spin au niveau des points K et K’ de la zone de Brillouin. Les flèches bleues représentent le spin et m est le nombre quantique azimuthal. Adapté de [Mak et Shan, 2016].

à une circulaire gauche (voir la Fig. 4.7c). Une excitation optique polarisée circulairement va ainsi peupler préférentiellement l’une des vallées et la luminescence associée à la recombinaison des excitons sera ainsi porteuse de la même polarisation. Cette propriété de polarisation des vallées a donné naissance à un champ de recherche nommé “vallétronique” (*valleytronics*). Une application remarquable de cette polarisation des vallées a été démontrée par [Zhang et al., 2014], qui ont fabriqué un transistor basé sur une monocouche de WSe₂ émettant de la lumière polarisée circulairement avec un degré de polarisation circulaire de la lumière émise de 45%. Autrement dit, il s’agit d’une nanosource de lumière chirale pompée électriquement. Il y a toutefois une limite importante : la polarisation des vallées des TMD ne se maintient qu’à des températures cryogéniques – le transistor de [Zhang et al., 2014] fonctionne ainsi à 40 K. Plus généralement, [Zeng et al., 2012] ont mesuré le degré de polarisation de la luminescence émise par du MoS₂ en fonction de la température et montré qu’il s’effondrait au-delà de 150 K. Plus récemment, les mesures de [Lin et al., 2019] sur du WS₂ obtenu par CVD ont montré un taux de polarisation pouvant atteindre 60% à température ambiante, mais seulement sur certains domaines (grains) du matériau.

Ce constat forme la base du projet de recherche 2D-CHIRAL : **coupler ces TMD avec des nanostructures plasmoniques chirales de façon à obtenir une luminescence intense et polarisée circulairement à température ambiante.**

4.4.2 Contrôle plasmonique de la luminescence issue de TMD

L’idée est donc de coupler des monofeuillets de TMD avec des nanostructures métalliques réalisées par lithographie électronique. Pour les TMD, je me reposerai sur les compétences de mon partenaire singapourien, Qihua Xiong. Ce dernier possède le savoir-faire lui permettant de transférer de façon déterministe des flocons (*flakes*) de TMD obtenus par exfoliation mécanique sur un substrat – en utilisant par exemple le procédé décrit par [Castellanos-Gomez et al., 2014]. On peut ainsi nanostructurer le substrat, puis déposer sur la zone lithographiée des monocouches de TMD. Inversement, il est possible de déposer des feuillets et d’effectuer la lithographie électronique par dessus. Comme nous l’avons vu précédemment, il est essentiel lorsqu’on essaie d’exalter la fluorescence de contrôler soigneusement la distance émetteur–métal. Déposer directement des nanoparticules métalliques sur un TMD risquerait de conduire au *quenching* de l’émission et donc à l’inverse de ce qui est souhaité. Fort heureusement, les matériaux 2D nous apportent une solution directe : il est possible de coupler des matériaux 2D entre eux et de les empiler pour former ce qu’on appelle une **hétérostructure de van der Waals**. Le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est particulièrement approprié pour cela : aux longueurs d’onde qui nous intéressent,

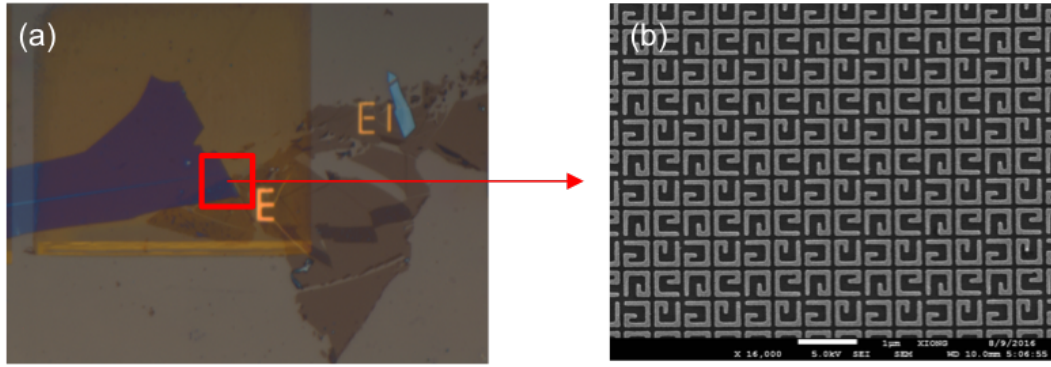


FIGURE 4.8 – Couplage de TMD obtenus par exfoliation mécanique avec des nanostructures lithographiées. (a) Image optique d'une structure hybride $\text{WSe}_2/\text{h-BN}/\text{métal}$. Les E sont des marqueurs métalliques repérant les zones où se trouvent les monofeuillets de WSe_2 . (b) Cliché MEB montrant la nanostructure plasmonique lithographiée sur l'hétérostructure de van der Waals $\text{WSe}_2/\text{h-BN}$. NTU, résultats non publiés.

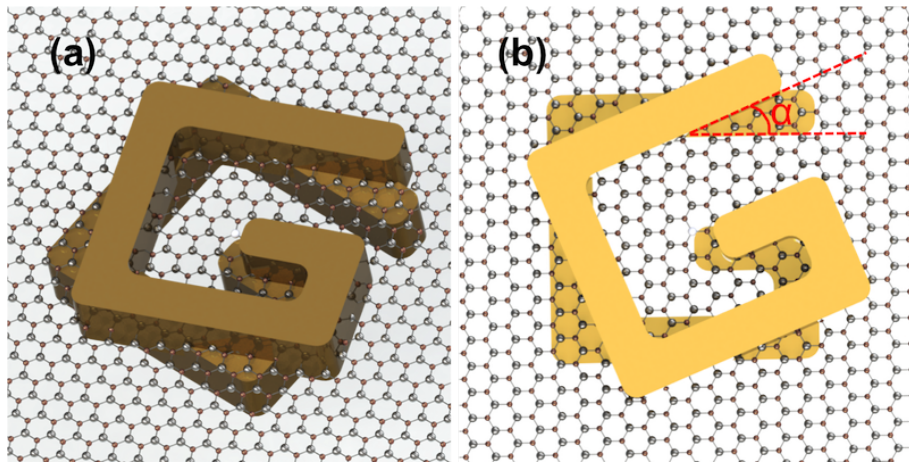


FIGURE 4.9 – Concept de structure chirale 3D hybride. (a) Vue de côté. (b) Vue de dessus, mettant en évidence l'angle de rotation α .

il se comporte essentiellement comme un diélectrique⁸ et peut être utilisé comme un espaceur pour contrôler la distance entre le TMD et le métal. Un exemple d'une telle structure hybride $\text{WSe}_2/\text{h-BN}/\text{métal}$ réalisée par nos partenaires à NTU est présenté sur la Fig. 4.8.

Deux effets principaux sont attendus du couplage plasmonique. Tout d'abord, on espère classiquement une augmentation de l'intensité de luminescence, comme nous l'avons vu pour d'autres émetteurs dans le Chapitre 2. Dans le cas spécifique des TMD, une exaltation plasmonique de l'émission de photoluminescence a été observée par [Najmaei *et al.*, 2014]. Un pas supplémentaire a été franchi par [Wang *et al.*, 2016] qui ont démontré un couplage fort à température ambiante entre un monofeuillet de WS_2 et des nanostructures plasmoniques (un réseau de nanotrous). Si de plus la structure est chirale, on peut espérer forcer l'émission dans une orientation préférentielle de la polarisation circulaire (LCP ou RCP). Un tel effet a été démontré expérimentalement par [Li *et al.*, 2017], qui ont couplé à un monofeuillet de MoS_2 des spirales métalliques s'enroulant vers la droite ou vers la gauche. Les zones couvertes de spirales gauches émettent ainsi préférentiellement en LCP et une augmentation du degré de polarisation circulaire est observée.

Dans le cadre du projet, nous souhaitons étudier des monofeuillets de MoS_2 ou WSe_2 couplés

8. Plus précisément, le h-BN est un semiconducteur à grand gap, présentant un gap indirect d'environ 6 eV (voir [Cassabois *et al.*, 2016]).

à des nanostructures en or. Ce métal est bien adapté à la longueur d'onde d'émission de ces matériaux ($\lambda = 660$ nm pour le MoS_2 , 750 nm pour le WSe_2).

- Tout d'abord, les monofeuillets de TMD seront couplés à des nanoparticules non-chirales et résonant dans le rouge. Les longueurs d'ondes d'émission et d'absorption pouvant être assez proches, il sera possible d'exalter à la fois l'excitation et l'émission de PL. Nous pourrions ainsi appliquer les méthodes expérimentales développées en [2.2.3](#) au cas d'un TMD, un travail qui à ma connaissance n'a pas encore été effectué. Ces expériences seront effectuées sur un banc expérimental désormais disponible au L2n couplant un microscope confocal avec un cryostat (AttoDry100 de chez Attocube). Ce système permet de contrôler la température et de descendre jusqu'à 4 K. L'objectif de ces expériences sera aussi de trouver une distance de couplage idéale (c'est-à-dire le nombre de feuillets de h-BN nécessaire) entre le TMD et la nanostructure métallique.
- Dans un second temps, nous couplerons ce même TMD avec des nanostructures chirales planes et mesureront à la fois l'intensité de luminescence et le degré de polarisation de la lumière émise. Il s'agira de voir si nous pouvons conserver un bon degré de polarisation même lorsque la température se rapproche de l'ambiante.
- La dernière étape sera le couplage avec des structures chirales 3D. Pour réaliser ces dernières, nous allons utiliser au maximum les possibilités offertes par l'utilisation de matériaux 2D. Le concept de la structure est présenté sur la Fig. [4.9](#) : il s'agit de deux structures chirales planes empilées, la seconde étant tournée par rapport à la première d'un angle α . Cette structure a un double intérêt : d'une part elle présente une chiralité en 3D, un peu comme une hélice, et d'autre part elle présente entre ses deux parties un gap plasmonique de taille nanométrique susceptible d'abriter des exaltations de champ importantes. Au sein du gap, la valeur de la chiralité optique C devrait donc être particulièrement élevée si la valeur de α est bien choisie. Un travail numérique préalable sera donc indispensable pour concevoir et dimensionner cette structure. La fabrication reposera sur deux lithographies électroniques consécutives (pour fabriquer chaque nanostructure). On voit qu'il s'agit d'une structure plus complexe (tant à concevoir qu'à fabriquer), mais on peut espérer y observer une chiralité bien plus importante.
- Dans tout ce qui précède, je me suis concentré sur l'émission excitonique des TMD. Ces matériaux présentent également des modes d'émission associés à des défauts, qui présentent l'intérêt d'être des sources de photons uniques (voir par exemple [He et al., 2015](#) et [Koperski et al., 2015](#)). Ces modes de défauts ont une énergie plus faible que le gap, sont spectralement étroits et sont également localisés en des points précis du TMD. Ils peuvent être identifiés grâce à une analyse spectrale. Comme il ne présentent pas de polarisation intrinsèque liée à la polarisation des vallées, il serait intéressant de les polariser par couplage plasmonique. Un nanosystème émettant des photons uniques polarisés circulairement pourrait trouver des applications pour les technologies quantiques – nous évoquerons à nouveau ce point en conclusion.

En résumé, je me propose d'explorer le couplage entre des matériaux 2D luminescents et des nanostructures plasmoniques chirales ou non. À l'époque où j'ai commencé à formuler ces idées (en 2014), il n'y avait aucun travail en ce sens dans la littérature. Le temps de transformer l'idée en projet et d'obtenir un financement, plusieurs années se sont écoulées. Sur un sujet aussi compétitif que les matériaux 2D, cela a suffi pour que plusieurs travaux basés sur des idées similaires soient publiés (notamment le très beau travail de [Li et al., 2017](#)). Il n'en reste pas moins qu'un aspect clé n'a pas du tout été étudié. Affirmer que l'intérêt majeur des matériaux 2D, c'est que leur épaisseur est faible constitue très certainement un truisme, mais il n'empêche que dans de nombreux travaux publiés les TMD sont utilisés comme de simples couches émettrices – qui à la limite pourraient être remplacées par une couche mince d'un émetteur organique chiral. C'est pourquoi les structures 3D présentant des gaps nanométriques, comme celle que

je propose sur la Fig. 4.9, me semblent présenter un intérêt tout particulier. Dans une telle géométrie, on peut réellement exploiter le caractère 2D des TMD et ainsi profiter des exaltations de champ très importantes qu'on trouve dans un gap nanométrique. L'impressionnant travail qui a été mené notamment au sein des groupes de Maiken Mikkelsen à Duke et de Jeremy Baumberg à Cambridge sur cette "nanophotonique extrême" au sein de nanocavités (se reporter à [Baumberg *et al.*, 2019] pour une revue) en a démontré tout le potentiel – en particulier pour l'exaltation de fluorescence. Des nanocavités métal/isolant/métal ont ainsi été utilisées pour exalter significativement la luminescence de monocouches de MoS₂ par [Akselrod *et al.*, 2015]. Une question à laquelle j'aimerais répondre est de savoir si on peut transposer une partie de ces concepts à la super-chiralité : une conception adaptée de la nanostructure permettrait-elle d'observer au sein du gap une exaltation géante de la chiralité optique C ? Comment cette dernière influera-t-elle l'émission du TMD situé dans le gap ? Il s'agit de questions que je compte explorer très prochainement.

4.5 Conclusion

Les nanoantennes optiques, qu'elles soient isolées ou arrangées sous forme de métasurface, offrent un grand contrôle sur la lumière. Leur utilité pour rediriger la lumière, la concentrer localement ou au contraire l'extraire d'un milieu sont désormais très bien établies. J'ai montré dans les deux chapitres précédents quelques exemples d'application, notamment en vue d'améliorer la brillance d'émetteurs luminescents. Même si les nanoantennes sont désormais un sujet bien balisé en nano-optique, il reste encore de nombreuses voies à explorer. Ce chapitre fut l'occasion de présenter deux de ces voies de recherche. Je voudrais maintenant résumer ce que j'ai exposé dans ce mémoire et essayer d'ouvrir la discussion aux applications potentielles de ces pistes de recherche.

Nanoantennes en aluminium

La première piste évoquée, dans ce chapitre et le précédent, est l'extension de la gamme spectrale de fonctionnement des nanoantennes optiques. La partie ultraviolette du spectre est particulièrement peu explorée en nano-optique. L'aluminium est le candidat idéal pour la réalisation de nanoantennes UV. De plus, son caractère métallique "large bande" permet d'envisager la réalisation de nanoantennes qui fonctionneraient sur plusieurs décades. Les géométries fractales que j'ai présentées me semblent particulièrement prometteuses à cet égard. De telles structures multiplement résonantes seraient intéressantes à plusieurs titres. Nous avons évoqué au Chapitre 2 l'utilité de structures doublement résonantes pour exalter l'émission de fluorescence à la fois à l'excitation et à l'émission. Toutefois, le champ d'application le plus intéressant me semble être celui de l'optique non-linéaire et de la génération d'harmoniques élevées : les fractales pourraient être pompées dans l'infrarouge pour générer de la lumière dans l'ultraviolet, par exemple. L'aluminium est particulièrement intéressant à cet égard car il dispose intrinsèquement de bonnes propriétés non-linéaires⁹. La génération d'harmoniques pourrait se faire directement dans la fractale, sans avoir besoin de la coupler avec un matériau non-linéaire. L'organisation de ces fractales sous forme de métasurface, en utilisant les couplages diffractifs de type modes de réseau, pourrait également permettre de diriger les harmoniques ainsi générées dans des directions choisies ([Keren-Zur *et al.*, 2018]). De plus, des calculs réalisés par [Huttunen *et al.*, 2019] ont montré que des structures multi-résonantes couplées à des modes de réseau pouvaient conduire à des exaltations géantes du rendement de conversion non-linéaire. Il s'agit donc d'une voie d'application potentiellement très intéressante pour ces structures.

9. Des effets du troisième ordre (génération de troisième harmonique) ont été démontrés notamment par [Melentiev *et al.*, 2013]. Concernant les effets du second ordre, il existe une certaine controverse dans la littérature, liée à l'influence du substrat sur les résultats observés en génération de seconde harmonique. Une brève revue de ces questions, incluant les valeurs des coefficients non-linéaires, se trouve dans [Gérard et Gray, 2015].

Nanoantennes chirales

La seconde voie de développement que j’entrevois pour les nanoantennes optiques est liée à la chiralité. La conception de nanoantennes chirales permet de générer en champ lointain une activité optique artificielle, par exemple du dichroïsme circulaire. En champ proche, une nanoantenne chirale génère dans son voisinage des champs électromagnétiques complexes – qui permettent notamment d’exalter les interactions chiroptiques. Quelles applications sont envisageables avec ces systèmes ? J’entrevois deux familles d’applications principales. La première est la génération contrôlée et efficace de photons polarisés circulairement, issus de nanobjets luminescents : émetteurs quantiques ou matériaux 2D. Ces nanosources hybrides de lumière polarisée pourraient servir de pixels dans un afficheur 3D. Il serait également désirable d’obtenir des photons *uniques* polarisés circulairement : ces derniers pourraient être obtenus en couplant des nanostructures plasmoniques chirales avec, par exemple, les modes de défaut de dichalcogénures de métaux de transition ou des centres colorés de nanodiamants. L’utilisation de nanoantennes permet d’envisager des sources efficaces de photons uniques polarisés (grâce à l’accélération de l’émission). On aurait alors une source de lumière intéressante pour les technologies quantiques, qui me semblent être un débouché important pour la nano-optique en général. Toutefois, pour ces applications quantiques, le point clé sera d’émettre des photons uniques indiscernables : cela implique d’avoir des résonances étroites, un point où les résonances collectives pourraient apporter leur aide.

La seconde famille d’applications nous ramène aux origines moléculaires de la chiralité : il s’agit des capteurs énantiosélectifs, c’est-à-dire des capteurs capables de distinguer entre les deux énantiomères d’une même molécule. L’énantioséparation est un enjeu clé en chimie : même si des synthèses dites “énantiopures” existent, il faut tout de même être capable de vérifier la qualité des produits. Pour ce faire, on mesure souvent le dichroïsme circulaire des molécules ainsi synthétisées, réponse qui se situe dans l’UV. Des nanocapteurs plasmoniques chiraux en aluminium, présentant une super-chiralité dans l’UV, pourraient répondre à ce besoin en étant capables de détecter des traces de l’énantiomère non désiré.

Bibliographie

- [Akselrod *et al.*, 2015] AKSELROD, G. M., MING, T., ARGYROPOULOS, C., HOANG, T. B., LIN, Y., LING, X., SMITH, D. R., KONG, J. et MIKKELSEN, M. H. (2015). Leveraging nanocavity harmonics for control of optical processes in 2D semiconductors. *Nano Lett.*, 15(5):3578–3584.
- [Alegret *et al.*, 2008] ALEGRET, J., RINDZEVICIUS, T., PAKIZEH, T., ALAVERDYAN, Y., GUNNARSSON, L. et KALL, M. (2008). Plasmonic properties of silver trimers with trigonal symmetry fabricated by electron-beam lithography. *J. Phys. Chem. C*, 112(37):14313–14317.
- [Ambrosio *et al.*, 2012] AMBROSIO, A., MARRUCCI, L., BORBONE, F., ROVIELLO, A. et MADDALENA, P. (2012). Light-induced spiral mass transport in azo-polymer films under vortex-beam illumination. *Nat. Commun.*, 3:989.
- [Arteaga *et al.*, 2016] ARTEAGA, O., SANCHO-PARRAMON, J., NICHOLS, S., MAOZ, B. M., CANILLAS, A., BOSCH, S., MARKOVICH, G. et KAHR, B. (2016). Relation between 2D/3D chirality and the appearance of chiroptical effects in real nanostructures. *Opt. Express*, 24(3):2242.
- [Asenjo-Garcia et García de Abajo, 2014] ASENJO-GARCIA, A. et GARCÍA DE ABAJO, F. (2014). Dichroism in the interaction between vortex electron beams, plasmons, and molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 113(6):066102.
- [Banzer *et al.*, 2016] BANZER, P., WOZNIK, P., MICK, U., DE LEON, I. et BOYD, R. W. (2016). Chiral optical response of planar and symmetric nanotrimers enabled by heteromaterial selection. *Nat. Commun.*, 7:13117.
- [Barron, 2012] BARRON, L. D. (2012). From cosmic chirality to protein structure : Lord Kelvin’s legacy. *Chirality*, 24(11):879–893.
- [Baumberg *et al.*, 2019] BAUMBERG, J. J., AIZPURUA, J., MIKKELSEN, M. H. et SMITH, D. R. (2019). Extreme nanophotonics from ultrathin metallic gaps. *Nat. Mater.*, 18(7):668–678.

- [Brandl *et al.*, 2006] BRANDL, D. W., MIRIN, N. A. et NORDLANDER, P. (2006). Plasmon modes of nanosphere trimers and quadrumers. *J. Phys. Chem. B*, 110(25):12302–12310.
- [Cassabois *et al.*, 2016] CASSABOIS, G., VALVIN, P. et GIL, B. (2016). Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nat. Photon.*, 10(4):262.
- [Castellanos-Gomez *et al.*, 2014] CASTELLANOS-GOMEZ, A., BUSCEMA, M., MOLENAAR, R., SINGH, V., JANSSEN, L., VAN DER ZANT, H. S. et STEELE, G. A. (2014). Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. *2D Materials*, 1(1):011002.
- [Collins *et al.*, 2018] COLLINS, J. T., HOOPER, D. C., MARK, A. G., KUPPE, C. et VALEV, V. K. (2018). Second-harmonic generation optical rotation solely attributable to chirality in plasmonic metasurfaces. *ACS Nano*, 12(6):5445–5451.
- [Collins *et al.*, 2017] COLLINS, J. T., KUPPE, C., HOOPER, D. C., SIBILIA, C., CENTINI, M. et VALEV, V. K. (2017). Chirality and Chiroptical Effects in Metal Nanostructures : Fundamentals and Current Trends. *Adv. Opt. Mater.*, 5(16):1700182.
- [Cotrufo *et al.*, 2016] COTRUFO, M., OSORIO, C. I. et KOENDERINK, A. F. (2016). Spin-Dependent Emission from Arrays of Planar Chiral Nanoantennas Due to Lattice and Localized Plasmon Resonances. *ACS Nano*, 10(3):3389–3397.
- [Crassous, 2012] CRASSOUS, J. (2012). Fresnel vu par les chimistes : la biréfringence circulaire dans les milieux optiquement actifs. In *Regards sur les textes fondateurs de la science*, volume 2. Editions Cassini.
- [Davis et Hendry, 2013] DAVIS, T. J. et HENDRY, E. (2013). Superchiral electromagnetic fields created by surface plasmons in nonchiral metallic nanostructures. *Phys. Rev. B*, 87(8):085405.
- [Decker *et al.*, 2009] DECKER, M., RUTHER, M., KRIEGLER, C., ZHOU, J., SOUKOULIS, C., LINDEN, S. et WEGENER, M. (2009). Strong optical activity from twisted-cross photonic metamaterials. *Opt. Lett.*, 34(16):2501–2503.
- [Fedotov *et al.*, 2006] FEDOTOV, V. A., MLADYONOV, P. L., PROSVIRNIN, S. L., ROGACHEVA, A. V., CHEN, Y. et ZHELUDEV, N. I. (2006). Asymmetric Propagation of Electromagnetic Waves through a Planar Chiral Structure. *Phys. Rev. Lett.*, 97(16):421.
- [Fresnel, 1822] FRESNEL, A. (1822). Mémoire sur la double réfraction que les rayons lumineux éprouvent en traversant les aiguilles de cristal de roche suivant les directions parallèles à l’axe.
- [Gansel *et al.*, 2009] GANSEL, J. K., THIEL, M., RILL, M. S., DECKER, M., BADE, K., SAILE, V., von FREYMAN, G., LINDEN, S. et WEGENER, M. (2009). Gold helix photonic metamaterial as broadband circular polarizer. *Science*, 325(5947):1513–1515.
- [Gérard et Gray, 2015] GÉRARD, D. et GRAY, S. K. (2015). Aluminium plasmonics. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 48(18):184001.
- [Gorodetski *et al.*, 2016] GORODETSKI, Y., GENET, C. et EBBESEN, T. W. (2016). Ultrathin plasmonic chiral phase plate. *Opt. Lett.*, 41(18):4390.
- [Guzzinati *et al.*, 2017] GUZZINATI, G., BÉCHÉ, A., LOURENÇO-MARTINS, H., MARTIN, J., KOCIK, M. et VERBEECK, J. (2017). Probing the symmetry of the potential of localized surface plasmon resonances with phase-shaped electron beams. *Nature Commun.*, 8:14999.
- [Hashiyada *et al.*, 2014] HASHIYADA, S., NARUSHIMA, T. et OKAMOTO, H. (2014). Local optical activity in achiral two-dimensional gold nanostructures. *J. Phys. Chem. C*, 118(38):22229–22233.
- [Hashiyada *et al.*, 2018] HASHIYADA, S., NARUSHIMA, T. et OKAMOTO, H. (2018). Imaging chirality of optical fields near achiral metal nanostructures excited with linearly polarized light. *ACS Photon.*, 5(4):1486–1492.
- [He *et al.*, 2015] HE, Y.-M., CLARK, G., SCHAIKLEY, J. R., HE, Y., CHEN, M.-C., WEI, Y.-J., DING, X., ZHANG, Q., YAO, W., XU, X. *et al.* (2015). Single quantum emitters in monolayer semiconductors. *Nat. Nanotechnol.*, 10(6):497.
- [Hubert *et al.*, 2008] HUBERT, C., BACHELOT, R., PLAIN, J., KOSTCHEEV, S., LERONDEL, G., JUAN, M., ROYER, P., ZOU, S., SCHATZ, G. C., WIEDERRECHT, G. P. et GRAY, S. K. (2008). Near-field polarization effects in molecular-motion-induced photochemical imaging. *J. Phys. Chem. C*, 112(11):4111–4116.
- [Hubert *et al.*, 2005] HUBERT, C., RUMYANTSEVA, A., LERONDEL, G., GRAND, J., KOSTCHEEV, S., BILLOT, L., VIAL, A., BACHELOT, R., ROYER, P., CHANG, S.-h., GRAY, S. K., WIEDERRECHT, G. P. et SCHATZ, G. C. (2005). Near-field photochemical imaging of noble metal nanostructures. *Nano Lett.*, 5(4):615–619.

- [Huttunen *et al.*, 2019] HUTTUNEN, M. J., RESHEF, O., STOLT, T., DOLGALEVA, K., BOYD, R. W. et KAURANEN, M. (2019). Efficient nonlinear metasurfaces by using multiresonant high- Q plasmonic arrays. *J. Opt. Soc. Am. B*, 36(7):E30–E35.
- [Juan *et al.*, 2008] JUAN, M., PLAIN, J., BACHELOT, R., ROYER, P., GRAY, S. et WIEDERRECHT, G. (2008). Stochastic model for photoinduced surface relief grating formation through molecular transport in polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 93(15):378.
- [Juan *et al.*, 2009] JUAN, M. L., PLAIN, J., BACHELOT, R., ROYER, P., GRAY, S. K. et WIEDERRECHT, G. P. (2009). Multiscale model for photoinduced molecular motion in azo polymers. *ACS Nano*, 3(6):1573–1579.
- [Kaschke *et al.*, 2015] KASCHKE, J., BLUME, L., WU, L., THIEL, M., BADE, K., YANG, Z. et WEGENER, M. (2015). A helical metamaterial for broadband circular polarization conversion. *Adv. Opt. Mater.*, 3(10):1411–1417.
- [Keren-Zur *et al.*, 2018] KEREN-ZUR, S., MICHAELI, L., SUCHOWSKI, H. et ELLENBOGEN, T. (2018). Shaping light with nonlinear metasurfaces. *Adv. Opt. Photon.*, 10(1):309–353.
- [Khlopin, 2017] KHLOPIN, D. (2017). *Aluminum plasmonics for optical applications*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes.
- [Konishi *et al.*, 2011] KONISHI, K., NOMURA, M., KUMAGAI, N., IWAMOTO, S., ARAKAWA, Y. et KUWATA-GONOKAMI, M. (2011). Circularly Polarized Light Emission from Semiconductor Planar Chiral Nanostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 106(5):312.
- [Koperski *et al.*, 2015] KOPERSKI, M., NOGAJEWSKI, K., ARORA, A., CHERKEZ, V., MALLET, P., VEUILLEN, J.-Y., MARCUS, J., KOSSACKI, P. et POTEMSKI, M. (2015). Single photon emitters in exfoliated WSe₂ structures. *Nat. Nanotechnol.*, 10(6):503.
- [Kuwata-Gonokami *et al.*, 2005] KUWATA-GONOKAMI, M., SAITO, N., INO, Y., KAURANEN, M., JEFIMOV, K., VALLIUS, T., TURUNEN, J. et SVIRKO, Y. (2005). Giant Optical Activity in Quasi-Two-Dimensional Planar Nanostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 95(22):735.
- [Li *et al.*, 2017] LI, Z., LI, Y., HAN, T., WANG, X., YU, Y., TAY, B., LIU, Z. et FANG, Z. (2017). Tailoring MoS₂ Exciton–Plasmon Interaction by Optical Spin–Orbit Coupling. *ACS Nano*, 11(2):1165–1171.
- [Lin *et al.*, 2019] LIN, W.-H., TSENG, W.-S., WENT, C. M., TEAGUE, M. L., ROSSMAN, G. R., ATWATER, H. A. et YEH, N.-C. (2019). Nearly 90% Circularly-Polarized Emission in Monolayer WS₂ Single Crystals by Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano*, xxxx(xxxx):xxxx–xxxx.
- [Liu *et al.*, 2017] LIU, J., YANG, L., ZHANG, H., WANG, J. et HUANG, Z. (2017). Ultraviolet-Visible Chiroptical Activity of Aluminum Nanostructures. *Small*, 13(39):1701112.
- [Lord Kelvin, 1894] LORD KELVIN (1894). *The molecular tactics of a crystal*. Clarendon Press, Oxford.
- [Lord Kelvin, 1904] LORD KELVIN (1904). *Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light*. CJ Clay & Sons, London.
- [Lourenço-Martins, 2018] LOURENÇO-MARTINS, H. (2018). *Experiment and theory of plasmon coupling physics, wave effects and their study by electron spectroscopies*. Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay.
- [Mak et Shan, 2016] MAK, K. F. et SHAN, J. (2016). Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides. *Nat. Photon.*, 10(4):216.
- [Manzeli *et al.*, 2017] MANZELI, S., OVCHINNIKOV, D., PASQUIER, D., YAZYEV, O. V. et KIS, A. (2017). 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, 2(8):17033.
- [McPeak *et al.*, 2015] MCPeAK, K. M., VAN ENGERS, C. D., BIANCHI, S., ROSSINELLI, A., POULIKAKOS, L. V., BERNARD, L., HERRMANN, S., KIM, D. K., BURGER, S., BLOME, M., JAYANTI, S. V. et NORRIS, D. J. (2015). Ultraviolet Plasmonic Chirality from Colloidal Aluminum Nanoparticles Exhibiting Charge-Selective Protein Detection. *Adv. Mater.*, 27(40):6244–6250.
- [McPeak *et al.*, 2014] MCPeAK, K. M., VAN ENGERS, C. D., BLOME, M., PARK, J. H., BURGER, S., GOSÁLVEZ, M. A., FARIDI, A., RIES, Y. R., SAHU, A. et NORRIS, D. J. (2014). Complex Chiral Colloids and Surfaces via High-Index Off-Cut Silicon. *Nano Lett.*, 14(5):2934–2940.
- [Meinzer *et al.*, 2013] MEINZER, N., HENDRY, E. et BARNES, W. L. (2013). Probing the chiral nature of electromagnetic fields surrounding plasmonic nanostructures. *Phys. Rev. B*, 88(4):041407.
- [Melentiev *et al.*, 2013] MELENTIEV, P. N., KONSTANTINOVA, T. V., AFANASIEV, A. E., KUZIN, A. A., BATURIN, A. S., TAUSENEV, A. V., KONYASCHENKO, A. V. et BALKIN, V. I. (2013). Single nano-hole as a new effective nonlinear element for third-harmonic generation. *Laser Phys. Lett.*, 10(7):075901.

- [Najmaei *et al.*, 2014] NAJMAEI, S., MLAYAH, A., ARBOUET, A., GIRARD, C., LÉOTIN, J. et LOU, J. (2014). Plasmonic pumping of excitonic photoluminescence in hybrid MoS₂-Au nanostructures. *ACS Nano*, 8(12):12682–12689.
- [Narushima et Okamoto, 2013] NARUSHIMA, T. et OKAMOTO, H. (2013). Strong nanoscale optical activity localized in two-dimensional chiral metal nanostructures. *J. Phys. Chem. C*, 117(45):23964–23969.
- [Natansohn et Rochon, 2002] NATANSOHN, A. et ROCHON, P. (2002). Photoinduced motions in azo-containing polymers. *Chem. Rev.*, 102(11):4139–4176.
- [Papakostas *et al.*, 2003] PAPAKOSTAS, A., POTTS, A., BAGNALL, D. M., PROSVIRNIN, S. L., COLES, H. J. et ZHELUDEV, N. I. (2003). Optical Manifestations of Planar Chirality. *Phys. Rev. Lett.*, 90(10):1459.
- [Pasteur, 1848] PASTEUR, L. (1848). Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire. *Ann. Chim. Phys.*, 24:442.
- [Plain *et al.*, 2013] PLAIN, J., WIEDERRECHT, G. P., GRAY, S. K., ROYER, P. et BACHELOT, R. (2013). Multiscale Optical Imaging of Complex Fields Based on the Use of Azobenzene Nanomotors. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4(13):2124–2132.
- [Plum *et al.*, 2009] PLUM, E., LIU, X.-X., FEDOTOV, V., CHEN, Y., TSAI, D. et ZHELUDEV, N. (2009). Metamaterials : optical activity without chirality. *Phys. Rev. Lett.*, 102(11):113902.
- [Rajaei *et al.*, 2019] RAJAEI, M., ZENG, J., ALBOOYEH, M., KAMANDI, M., HANIFEH, M., CAPOLINO, F. et WICKRAMASINGHE, H. K. (2019). Giant circular dichroism at visible frequencies enabled by plasmonic ramp-shaped nanostructures. *ACS Photon.*, 6(4):924–931.
- [Raziman et Martin, 2016] RAZIMAN, T. et MARTIN, O. (2016). Does the real part contain all the physical information? *J. Opt.*, 18(9):095002.
- [Schäferling *et al.*, 2012a] SCHÄFERLING, M., DREGELY, D., HENTSCHEL, M. et GIESSEN, H. (2012a). Tailoring Enhanced Optical Chirality : Design Principles for Chiral Plasmonic Nanostructures. *Phys. Rev. X*, 2(3):031010.
- [Schäferling *et al.*, 2012b] SCHÄFERLING, M., YIN, X. et GIESSEN, H. (2012b). Formation of chiral fields in a symmetric environment. *Opt. Express*, 20:26326–26336.
- [Tang et Cohen, 2010] TANG, Y. et COHEN, A. E. (2010). Optical Chirality and Its Interaction with Matter. *Phys. Rev. Lett.*, 104(16):163901.
- [Tang et Cohen, 2011] TANG, Y. et COHEN, A. E. (2011). Enhanced enantioselectivity in excitation of chiral molecules by superchiral light. *Science*, 332:333–336.
- [Verbiest *et al.*, 1996] VERBIEST, T., KAURANEN, M., VAN ROMPAEY, Y. et PERSOONS, A. (1996). Optical activity of anisotropic achiral surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 77:1456–1459.
- [Wang *et al.*, 2016] WANG, S., LI, S., CHERVY, T., SHALABNEY, A., AZZINI, S., ORGIU, E., HUTCHISON, J. A., GENET, C., SAMORÌ, P. et EBBESEN, T. W. (2016). Coherent coupling of WS₂ monolayers with metallic photonic nanostructures at room temperature. *Nano Lett.*, 16(7):4368–4374.
- [Zeng *et al.*, 2012] ZENG, H., DAI, J., YAO, W., XIAO, D. et CUI, X. (2012). Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping. *Nat. Nanotechnol.*, 7(8):490.
- [Zhang, 2017] ZHANG, Y. (2017). *Contribution to photochemical imaging of complex plasmonic fields*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes.
- [Zhang *et al.*, 2018] ZHANG, Y., DEMESY, G., HAGGUE, M., GÉRARD, D., BÉAL, J., DODSON, S., XIONG, Q., PLAIN, J., BONOD, N. et BACHELOT, R. (2018). Nanoscale Switching of Near-Infrared Hot Spots in Plasmonic Oligomers Probed by Two-Photon Absorption in Photopolymers. *ACS Photon.*, 5(3):918–928.
- [Zhang *et al.*, 2014] ZHANG, Y. J., OKA, T., SUZUKI, R., YE, J. T. et IWASA, Y. (2014). Electrically switchable chiral light-emitting transistor. *Science*, 344:725–728.
- [Zu *et al.*, 2016] ZU, S., BAO, Y. et FANG, Z. (2016). Planar plasmonic chiral nanostructures. *Nanoscale*, 8(7):3900–3905.
- [Zu *et al.*, 2018] ZU, S., HAN, T., JIANG, M., LIN, F., ZHU, X. et FANG, Z. (2018). Deep-Subwavelength Resolving and Manipulating of Hidden Chirality in Achiral Nanostructures. *ACS Nano*, 12(4):3908–3916.
- [Zu *et al.*, 2019] ZU, S., HAN, T., JIANG, M., LIU, Z., JIANG, Q., LIN, F., ZHU, X. et FANG, Z. (2019). Imaging of plasmonic chiral radiative local density of states with cathodoluminescence nanoscopy. *Nano Lett.*, 19(2):775–780.

Annexe A

Liste des publications

Cet annexe liste l'ensemble de mes publications scientifiques, à la fois dans les journaux scientifiques et les communications à des conférences.

Articles dans des revues internationales à comité de lecture

40. *Chiral plasmonics and enhanced chiral light-matter interactions*, W. Du, X. Wen, D. Gérard, C.W. Qiu, Q. Xiong, *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **63**, 442 (2020)
39. *Collective effects and coupling phenomena in resonant optical metasurfaces : introduction*, V. Babicheva, I. Staude, D. Gérard, *J. Opt. Soc. Am. B* **36**, CEC1–CEC3 (2019)
38. *Detecting a zeptogram of pyridine with a hybrid plasmonic-photonic nanosensor*, J. Proust, J. Martin, D. Gérard, J.-L. Bijeon, J. Plain, *ACS Sensors* **4**, 586–594 (2019)
37. *Nanoscale switching of near-infrared hot spots in plasmonic oligomers probed by two-photon absorption in photopolymers*, Y. Zhang, G. Demesy, M. Haggui, D. Gérard, J. Béal, S. Dodson, Q. Xiong, J. Plain, N. Bonod, R. Bachelot, *ACS Photon.* **5**, 918–928 (2018)
36. *Local field enhancement and thermoplasmonics in multimodal aluminum structures*, P. R. Wiecha, M-M. Mennemanteuil, D. Khlopin, J. Martin, A. Arbouet, D. Gérard, A. Bouhelier, J. Plain, A. Cuche, *Phys. Rev. B* **96**, 035440 (2017)
35. *Single Emitter Fluorescence Enhancement with Surface Lattice Resonances*, F. Laux, N. Bonod, D. Gérard, *J. Phys. Chem. C* **121**, 13280–13289 (2017)
34. *Plasmonic breathing and edge modes in aluminum nanotriangles*, A. Campos, A. Arbouet, J. Martin, D. Gérard, J. Proust, J. Plain, M. Kociak, *ACS Photon.* **4**, 1257–1263 (2017)
33. *Reduction of plasmon damping in aluminum nanoparticles with rapid thermal annealing*, F. Zhang, J. Proust, D. Gérard, J. Plain, J. Martin, *J. Phys. Chem. C* **121**, 7429–7434 (2017)
32. *Lattice modes and plasmonic linewidth engineering in gold and aluminum nanoparticle arrays*, D. Khlopin, F. Laux, W.P. Wardley, J. Martin, J. Plain, N. Bonod, A.V. Zayats, W. Dickson, D. Gérard, *J. Opt. Soc. Am. B* **34**, 691–700 (2017)
article sélectionné pour le "Spotlight on Optics" de l'OSA en mars 2017
31. *Synthesis and SERS Application of SiO₂@Au Nanoparticles*, A. Saini, T. Maurer, I. Izquierdo Lorenzo, A. Ribeiro Santos, J. Béal, J. Goffard, D. Gérard, A. Vial, J. Plain, *Plasmonics* **10**, 791–796 (2015)
30. *Special issue on aluminium plasmonics*, D. Gérard, S. K. Gray, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **48**, 180301 (2015)
29. *Aluminium plasmonics*, D. Gérard, S. K. Gray, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **48**, 184001 (2015).
28. *High-Resolution Imaging and Spectroscopy of Multipolar Plasmonic Resonances in Aluminum Nanoantennas*, J. Martin, M. Kociak, Z. Mahfoud, J. Proust, D. Gérard, J. Plain, *Nano Lett.* **14**, 5517–5523 (2014)
27. *Plasmonic engineering of spontaneous emission from silicon nanocrystals*, J. Goffard, D. Gérard, P. Miska, A-L. Baudrion, R. Deturche, J. Plain, *Sci. Rep.* **3**, 2672 (2013)
26. *Localized surface plasmon resonances in the ultraviolet from large scale nanostructured aluminum films*, J. Martin, J. Proust, D. Gérard, J. Plain, *Opt. Mater. Express* **3**, 954 (2013)

25. *Intense Bessel-like beams arising from pyramid-shaped microtips*, J. Martin, J. Proust, D. Gérard, J-L. Bijeon, J. Plain, Opt. Lett. **37**, 1274 (2012)
24. *Self-assembly of metallic nanoparticles into plasmonic rings*, T. Lerond, J. Proust, H. Yockell-Lelièvre, D. Gérard, J. Plain, Appl. Phys. Lett. **99**, 123110 (2011)
23. *Off-Resonant Optical Excitation of Gold Nanorods : Nanoscale Imprint of Polarization Surface Charge Distribution*, C. Deeb, X. Zhou, D. Gérard, A. Bouhelier, P. K Jain, J. Plain, O. Soppera, P. Royer, and R. Bachelot, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 7-11 (2011)
22. *Crucial Role of the Adhesion Layer on the Plasmonic Fluorescence Enhancement*, H. Aouani, J. Wenger, D. Gérard, H. Rigneault, E. Devaux, T. W. Ebbesen, F. Mahdavi, T. Xu, S. Blair, ACS Nano **3**, 2043-2048 (2009)
21. *Efficient excitation and collection of single-molecule fluorescence close to a dielectric microsphere*, D. Gérard, A. Devilez, H. Aouani, B. Stout, N. Bonod, J. Wenger, E. Popov and H. Rigneault, J. Opt. Soc. Am. B **26**, 1473-1478 (2009)
20. *Biophotonics applications of nanoapertures*, J. Wenger, D. Gérard, P.-F. Lenne, H. Rigneault, N. Bonod, E. Popov, D. Marguet, C. Nelep, and T.W. Ebbesen, Int. J. Materials and Product Technology **34**, 488-506 (2009)
19. *Three-dimensional subwavelength confinement of light with dielectric microspheres*, A. Devilez, N. Bonod, J. Wenger, D. Gérard, B. Stout, H. Rigneault, and E. Popov, Opt. Express **17**, 2089-2094 (2009)
18. *Nanoaperture-enhanced signal to noise ratio in fluorescence correlation spectroscopy*, J. Wenger, D. Gérard, H. Aouani, H. Rigneault, B. Lowder, S. Blair, E. Devaux and T.W. Ebbesen, Anal. Chem. **81**, 834-839 (2009).
17. *Strong electromagnetic confinement near dielectric microspheres to enhance single-molecule fluorescence*, D. Gérard, J. Wenger, A. Devilez, D. Gachet, B. Stout, N. Bonod, E. Popov, and H. Rigneault, Opt. Express **16**, 15297-15303 (2008)
16. *Disposable microscope objective lenses for fluorescence correlation spectroscopy using latex microspheres*, J. Wenger, D. Gérard, H. Aouani, and H. Rigneault, Anal. Chem. **80**, 6800-6804 (2008)
15. *Subwavelength focusing of surface acoustic waves generated by an annular interdigital transducer*, V. Laude, D. Gérard, N. Khelifaoui, C. F. Jerez-Hanckes, S. Betchabane, and A. Khelif, Appl. Phys. Lett. **92**, 094104 (2008)
14. *Emission and excitation contributions to enhanced single molecule fluorescence by gold nanometric apertures*, J. Wenger, D. Gérard, J. Dintinger, O. Mahboub, N. Bonod, E. Popov, T.W. Ebbesen, and H. Rigneault, Opt. Express **16**, 3008-3020 (2008)
13. *Field enhancement in a circular aperture surrounded by a single channel groove*, N. Bonod, E. Popov, D. Gérard, J. Wenger, and H. Rigneault, Opt. Express **16**, 2276-2287 (2008)
12. *Nanoaperture-enhanced fluorescence : towards higher detection rates with plasmonic metals*, D. Gérard, J. Wenger, N. Bonod, E. Popov, H. Rigneault, F. Mahdavi, S. Blair, J. Dintinger and T.W. Ebbesen, Phys. Rev. B **77**, 045413 (2008)
11. *Modulation of the extraordinary optical transmission by surface acoustic waves*, D. Gérard, V. Laude, B. Sadani, A. Khelif, D. Van Labeke, and B. Guizal, Phys. Rev. B **76**, 235427 (2007)
10. *Dual-color fluorescence cross-correlation spectroscopy in a single nanoaperture : towards rapid multicomponent screening at high concentrations*, J. Wenger, D. Gérard, P.-F. Lenne, H. Rigneault, J. Dintinger, T.W. Ebbesen, A. Boned, F. Conchonaud and D. Marguet, Opt. Express **14**, 12206-11216 (2006)
9. *An angle-independent frequency selective surface in the optical range*, D. Van Labeke, D. Gérard, B. Guizal, F.I. Baida, and L. Li, Opt. Express **14**, 11945-11951 (2006)
8. *Near-field observation of subwavelength confinement of photoluminescence by a photonic crystal microcavity*, N. Louvion, A. Rahmani, C. Seassal, S. Callard, D. Gérard and F. de Fornel, Opt. Lett. **31**, 2160-2162 (2006)
7. *Subwavelength imaging of field confinement in a waveguide-integrated photonic crystal cavity*, B. Cluzel, D. Gérard, E. Picard, T. Charvolin, F. de Fornel and E. Hadji, J. Appl. Phys. **98**, 086109 (2005)

-
6. *Local observation and spectroscopy of optical modes in active photonic crystal microcavity*, N. Louvion, D. Gérard, J. Mouette, F. de Fornel, C. Seassal, X. Letartre, A. Rahmani and S. Callard, Phys. Rev. Lett. **94**, 113907 (2005)
 5. *Suppression of radiative losses of surface polaritons on nanostructured thin metal films*, D. Gérard, L. Salomon, F. de Fornel and A. V. Zayats, Opt. Lett. **30**, 780-782 (2005)
 4. *Experimental demonstration of Bloch mode parity change in photonic crystal waveguide*, B. Cluzel, D. Gérard, E. Picard, T. Charvolin, V. Calvo, E. Hadji and F. de Fornel, Appl. Phys. Lett. **85**, 2682-2684 (2004)
 3. *The analysis of the Bloch mode spectra of surface polaritonic crystals in the weak and strong coupling regimes : grating-enhanced transmission at oblique incidence and suppression of SPP radiative losses on a structured film*, D. Gérard, L. Salomon, F. de Fornel and A. V. Zayats, Opt. Express **12**, 3652-3663 (2004)
 2. *Ridge-enhanced optical transmission through a continuous metal film*, D. Gérard, L. Salomon, F. de Fornel and A. V. Zayats, Phys. Rev. B **69**, 113405 (2004)
 1. *Near-field probing of active photonic crystal structures*, D. Gérard, L. Berguiga, F. de Fornel, L. Salomon, C. Seassal, X. Letartre, P. Rojo-Roméo and P. Viktorovitch, Opt. Lett. **27**, 173-175 (2002)

Article dans une revue nationale à comité de lecture

1. *Analyse du champ proche de structures réalisées à base de cristaux photoniques*, D. Gérard, B. Cluzel, N. Louvion, E. Picard, T. Charvolin, V. Calvo, E. Hadji, C. Seassal, X. Letartre, S. Callard, P. Rojo-Roméo, P. Viktorovitch, C. Dumas and F. de Fornel, Bulletin du BNM **126**, 5-10 (2004)

Conférences invitées

Ne sont listées ici que les conférences où j'étais le présentateur invité par le comité d'organisation.

5. *Probing optical chirality in the near-field of achiral nanostructures*, A. Horrer, Y. Zhang, T. Aoudjit, J. Béal, J. Plain, R. Bachelot, and D. Gérard, META 2019, The 10th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Lisbonne, Portugal, Juillet 2019.
4. *Enhanced fluorescence with surface lattice resonances*, F. Laux, N. Bonod, and D. Gérard, Workshop on Nano-Optics, Nano-Spectroscopy & Nano-Fabrication, Tübingen, Allemagne, Février 2019.
3. *Surface lattice resonances in arrays of plasmonic nanoparticles to enhance fluorescence emission*, F. Laux, N. Bonod, and D. Gérard, International Conference on Energy, Materials and Photonics EMP18, Montréal, Canada, Juillet 2018.
2. *Artificial chirality with fractal aluminum nanostructures*, D. Kholpin, J. Martin, and D. Gérard, META 2018, The 9th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics, Marseille, France, Juin 2018.
1. *Plasmonic enhancement of fluorescence in bottom-up and top-down systems*, D. Gérard, 1st US/french nano-optics workshop, Troyes, Novembre 2013

Séminaires

3. *Optical antennas : new materials and nanoscale characterization*, D. Gérard, International Iberian Nanotechnology Laboratory (INL), Braga, Portugal, Juillet 2019.
2. *Nanoantennes optiques : nouveaux matériaux et caractérisation locale*, D. Gérard, Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), Orsay, Février 2019.
1. *Bottom-up and top-down strategies for molecular plasmonics*, D. Gérard, King's College London, Décembre 2013.

Brevet

1. *Device and method for enhanced analysis of particle sample*, H. Rigneault, J. Wenger, D. Gérard (french patent FR0852487, WO Patent 2,009,133,302, 2009).

Actes de conférences à comité de lecture

9. *Designing surface lattice resonances to enhance the luminescence from silicon nanocrystals*, F. Laux, N. Bonod, and D. Gérard, Proceedings of SPIE, Nanophotonics VII **10672**, 106724B (2018)
8. *Aluminum nanostructures for ultraviolet plasmonics*, J. Martin, D. Khlopin, F. Zhang, S. Schuermans, J. Proust, T. Maurer, D. Gerard, J. Plain, UV and Higher Energy Photonics : From Materials to Applications, Proc. of SPIE **10351**, 103510D (2017)
7. *Ultra-sensitive plasmonic nanosensors for biochemical detection*, J. Martin, J. Proust, D. Gerard, J.-L. Bijeon, J. Plain, P. Royer, Plasmonics in Biology and Medicine VIII, Proc. of SPIE **7911**, 79110T (2011)
6. *Enhanced fluorescence from metal nanoapertures : physical characterizations and biophotonic applications*, J. Wenger, H. Aouani, D. Gérard, S. Blair, T. W. Ebbesen, and H. Rigneault, Proc. SPIE **7577**, 75770J (2010)
5. *Anisotropic Wave-Surface Shaped Annular Interdigital Transducer*, V. Laude, N. Khelifaoui, D. Gérard, C.F. Jerez-Hanckes, H. Moubchir, S. Benchabane, and A. Khelif, IEEE Ultrason. Symp., **1-6**, 2115-2118 (New York, 2007)
4. *Surface plasmon polaritons on nanostructured surfaces and thin films*, A. V. Zayats, S. A. Darmanyan, D. Gérard, L. Salomon and F. de Fornel, Proc. of the 10th International Conference on Mathematical Methods in Electromagnetic Theory (Dnipropetrovsk, Ukraine), IEEE, 73-78 (2004)
3. *Far- and near-field characterization of a photonic-crystal-based microcavity on silicon-on-insulator*, B. Cluzel, D. Gérard, E. Picard, T. Charvolin, V. Calvo, E. Hadji and F. de Fornel, Proc. SPIE **5450**, Photonic Crystal Materials and Nanostructures, doi : 10.1117/12.545764 (2004)
2. *Bloch mode coupling investigation in Silicon-On-Insulator W1 photonic crystal waveguide*, B. Cluzel, D. Gérard, E. Picard, T. Charvolin, V. Calvo, E. Hadji and F. de Fornel, Proc. SPIE **5450**, 344-352, doi : 10.1117/12.545735 (2004)
1. *Étude en champ proche optique de cristaux photoniques bidimensionnels sur membrane suspendue*, D Gérard, L Berguiga, F de Fornel, L Salomon, C Seassal, X Letartre, P Rojo-Romeo, P Viktorovitch, Journal de Physique IV, **12**, 293 (2002)

Communications dans des conférences internationales

L'auteur ayant présenté est souligné.

75. *Probing optical chirality in the near-field of plasmonic nanostructures with photosensitive azobenzene-containing polymers*, A. Horrer, Y. Zhang, T. Aoudjit, J. Béal, R. Bachelot, J. Plain, D. Gérard, 31st International Symposium on Chirality, Bordeaux, France (juin 2019).
74. *Nanoscale photoimaging of chiral nanostructures*, T. Aoudjit, A. Horrer, R. Bachelot, D. Gérard, J. Plain, 31st International Symposium on Chirality, Bordeaux, France (juin 2019).
73. *Near-field Chirality in Achiral Plasmonic Trimers*, A. Horrer, Y. Zhang, D. Gérard, J. Béal, J. Plain, R. Bachelot, Workshop Nano-Optics, Nano-Spectroscopy & Nano-Fabrication, Eberhard Karls University Tübingen, Germany (Février 2019).
72. *Chiral plasmonic effects probed at the single-nanoparticle level*, F. Perrier, C. Bonnet, M.-A. Lebeault, S. Hermelin, M. Pellarin, J. Lermé, J. Béal, D. Gérard, S. Jradi, A. Issa, A. Movsesyan, P.-M. Adam, R. Bachelot, E. Cottancin, International Workshop on Metallic Nano-Objects 2018 (MNO 2018), Lyon, France (novembre 2018).
71. *Designing surface lattice resonances to enhance the luminescence from silicon nanocrystals*, F. Laux, N. Bonod, D. Gérard, Photonics Europe, Strasbourg, France (avril 2018).
70. *Designing surface lattice resonances to enhance the luminescence from silicon nanocrystals*, F. Laux, N. Bonod, D. Gérard, Single Photons Single Spins (SPSS), Troyes, France (29 août-1er septembre 2017).
69. *Aluminum nanostructures for ultraviolet plasmonics*, J. Martin, D. Gérard, J. Plain, D. Khlopin, F. Zhang, J. Proust, S. Schuermans, T. Maurer, SPIE Photonics West, San Diego, USA (août 2017).
68. *Local electromagnetic flip-flop in plasmonic infrared trimer nanoantenna*, Y. Zhang, G. Demesy, D. Gérard, S.L. Dodson, Q. Xiong, J. Plain, N. Bonod, R. Bachelot, The 8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META'17), Incheon, South Korea (juillet 2017).

-
67. *Infrared plasmonic trimer nanoantenna as studied by molecular near-field probing*, Y. Zhang, G. Demesy, D. Gérard, S.L. Dodson, Q. Xiong, J. Plain, N. Bonod, R. Bachelot, International conference on Energy, Materials and Photonics (EMP17), Shenzhen, China (juin 2017).
 66. *Infrared plasmonic trimer nanoantenna as studied by molecular probing*, Y. Zhang, G. Demesy, D. Gérard, S.L. Dodson, Q. Xiong, J. Plain, N. Bonod, R. Bachelot, 13th Mediterranean Workshop and Topical Meeting "Novel Optical Materials and Applications", NOMA17, Cetraro, Italie (juin 2017).
 65. *Enhancement of photoluminescence of ZnO with aluminium nanoparticles*, D. Khlopin, F. Laux, D. Gérard, K. Nomenyo, J. Plain, G. Lerondel, J. Martin, 2nd Conference "Science of the Future", Kazan, Russie (septembre 2016).
 64. *Chemical synthesis of small aluminum nanoparticles*, J. Proust, S. Schuermans, J. Martin, D. Gérard, T. Maurer, J. Plain, XXV International Materials Research Congress, Cancun, Mexique (août 2016).
 63. *Metallo-dielectric sensor : toward zeptogram-scale colorimetric sensing*, J. Proust, J. Martin, D. Gérard, J-L. Bijeon, J. Plain, META'16, Malaga, Spain (juillet 2016).
 62. *Designing surface lattice resonances to enhance the luminescence from silicon nanocrystals*, F. Laux, N. Bonod, D. Gérard, International conference on Energy, Materials and Photonics (EMP 16), Troyes (juillet 2016).
 61. *Enhancement of photoluminescence of ZnO with aluminium nanoparticles*, D. Khlopin, F. Laux, D. Gérard, K. Nomenyo, J. Plain, G. Lerondel, J. Martin, International conference on Energy, Materials and Photonics (EMP 16), Troyes (juillet 2016).
 60. *Enhancement of photoluminescence of ZnO with aluminum nanoparticles*, D. Khlopin, F. Laux, D. Gérard, K. Nomenyo, J. Plain, G. Léronedel, J. Martin, International Conference on Plasmonics and NanoOptics (Nanoplasm), Cetraro, Italy (juin 2016).
 59. *Designing surface lattice resonances to enhance the luminescence from silicon nanocrystals*, F. Laux, N. Bonod, D. Gérard, International Conference on Plasmonics and NanoOptics (Nanoplasm), Cetraro, Italy (juin 2016).
 58. *Aluminum plasmonics for UV nanooptics*, J. Martin, D. Khlopin, F. Zhang, S. Schuermans, D. Gérard, J. Proust, J. Plain, Nanometrology 2016, Paris, France (juin 2016).
 57. *Aluminum nanostructures for UV plasmonics*, J. Proust, S. Schuermans, D. Khlopin, F. Zhang, J. Martin, D. Gerard, T. Maurer, J. Plain, Nanoscale assemblies of semiconductor nanocrystals, metal nanoparticles and single molecules : Theory, experiment and application (NANOSA), Dresden, Germany (août 2015).
 56. *Aluminum nanostructures for UV plasmonics*, J. Proust, S. Schuermans, D. Khlopin, F. Zhang, J. Martin, D. Gerard, T. Maurer, J. Plain, The 6th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META 15), New York City, USA (août 2015).
 55. *Lattice modes for aluminum plasmonics*, D. Khlopin, W.P. Wardley, D. Gérard, J. Plain, W. Dickson, G. Wurtz, A.V. Zayats, J. Martin, Science Camp 2015, Berkshire, UK (août 2015).
 54. *Multipolar plasmonic resonances in aluminum nanostructures revealed by Electron Energy Loss Spectroscopy*, J. Martin, J. Proust, D. Gérard, J. Plain, M. Kociak, 13th international conference of Near-field Optics and Nanophotonics (NFO13), Salt Lake City, USA (septembre 2014).
 53. *Tailoring the luminescence from silicon nanocrystals with plasmonic nanostructures*, J. Goffard, P. Miska, J. Plain, D. Gérard, 13th International Conference on Near-Field Optics, Nanophotonics and Related Techniques (NFO13), Salt Lake City, USA (septembre 2014).
 52. *High-order plasmonic modes on aluminum nanoantennas unveiled by electron energy loss spectroscopy*, J. Martin, M. Kociak, J. Proust, D. Gérard, J. Plain, Condensed Matter in Paris, Paris, France (août 2014).
 51. *Distance-dependent fluorescence in metal-dye core-shell systems*, T. Lerond, D. Gérard, Z. Mahfoud, M. Kociak, J. Plain, Condensed Matter in Paris, Paris, France (août 2014).
 50. *Synthesis of Aluminum Nano Particles for UV Plasmonics Applications*, J. Proust, S. Schuermans, J. Martin, D. Gerard, T. Maurer, J. Plain, MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, USA (avril 2014).
 49. *Tailoring the spontaneous emission from silicon nanocrystals with surface plasmons*, J. Goffard, D. Gérard, P. Miska, A-L. Baudrion, M. Vergnat, J. Plain, MRS Fall Meeting, Boston, USA (décembre 2013).

48. *Distance-dependent fluorescence in metal-dye core-shell systems*, T. Lerond, J. Plain, D. Gérard, Z. Mahfoud, M. Kociak, ICP 2013, Leuven, Belgique, Juillet 2013.
47. *Plasmon-enhanced luminescence from silicon nanocrystals*, J Goffard, D Gérard, P Miska, AL Baudrion, M Vergnat, J Plain, CLEO : QELS Fundamental Science, San Jose, USA (juin 2013).
46. *Synthesis of aluminum nanoparticles for UV plasmonics*, J. Proust, J. Martin, D. Gerard, T. Maurer, J. Plain, CLEO : QELS Fundamental Science, San Jose, USA (juin 2013).
45. *Integrated plasmonics : towards zeptogram-scale colorimetric sensing*, J. Proust, J. Martin, D. Gérard, J.-L. Bijeon, J. Plain, META'13, The 4th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals, and Plasmonics, Sharjah, March 2013.
44. *Enhancement of silicon nanocrystals luminescence by plasmonic structures for photovoltaic application*, J. Goffard, D. Gérard, P. Miska, A.-L. Baudrion, M. Vergnat and J. Plain, Optical Nanostructures and Advanced Materials for Photovoltaics, Eindhoven, Pays-Bas (nov. 2012)
43. *Plasmonic axicon micro-lenses for chemical sensing*, J. Proust, J. Martin, D. Gérard, JL Bijeon and J. Plain, NFO12, San-Sebastian, Espagne (sept. 2012).
42. *Nanooptical study of lithographed plasmonic nanoantennas*, Z. Mahfoud, A.-L. Baudrion, D. Gérard, L. Zagonel, O. Stephan, M. Kociak and J. Plain, NFO12, San-Sebastian, Espagne (sept. 2012).
41. *Plasmonic axicon micro-lenses for chemical sensing*, J. Proust, J. Martin, D. Gérard, J.-L. Bijeon and J. Plain, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), San Jose, USA (mai 2012).
40. *Self-assembled plasmonic nanorings*, T. Lerond, J. Proust, H. Yockell-Lelièvre, D. Gérard and J. Plain, Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), San Jose, USA (mai 2012).
39. *Silicon nanocrystals coupled with gold nanoparticles*, J. Goffard, D. Gérard, P. Miska, A.-L. Baudrion, M. Vergnat, J. Plain, EMRS, Strasbourg (mai 2012).
38. *Spontaneous light émission modification from silicon nanocrystals coupled with surface plasmon*, J. Goffard, D. Gerard, P. Miska, A.-L. Baudrion, M. Vergnat, J. Plain, META'12, Paris, France (2012).
37. *Spontaneous light emission modification from silicon nanocrystals coupled with surface plasmons*, J. Goffard, A.L. Baudrion, D. Gérard, P. Miska, M. Vergnat, et J. Plain, Summer School on Plasmonics SSOP2, Porquerolles, France (Octobre 2011).
36. *Self-assembled metal nanoparticles into rings : application to plasmonics*, T. Lerond, J. Proust, D. Gérard, H. Yockell-Lelièvre, D. Gérard et J. Plain, Summer School on Plasmonics SSOP2, Porquerolles, France (Octobre 2011).
35. *Highly sensitive plasmonic sensors for biochemical détection*, J. Proust, J. Martin, D. Gérard, J.-L. Bijeon et J. Plain, Summer School on Plasmonics SSOP2, Porquerolles, France (Octobre 2011).
34. *Metal nanoparticles illuminated out of their resonance : direct visulization of the surface charge spatial distribution*, C. Deeb, X. Zhou, D. Gérard, A. Bouhelier, P. K Jain, J. Plain, O. Soppera, P. Royer, and R. Bachelot, Molecular Plasmonics 2011, Jena, Allemagne (Mai 2011).
33. *Hybrid plasmonic nano-antennas for enhanced spectroscopies*, J. Martin, J. Proust, D. Gérard, J.-L. Bijeon et J. Plain, Molecular Plasmonics 2011, Jena, Allemagne (Mai 2011).
32. *Ultra-sensitive plasmonic nanosensors for biochemical détection*, J. Martin, J. Proust, D. Gérard, J.-L. Bijeon, J. Plain, P. Royer, SPIE Photonics West – Bios 2011, San Francisco, USA (janvier 2011).
31. *Metal Nanoparticles Illuminated Out of their Resonance : Direct Visualization of the Surface Charge Spatial Distribution*, C. Deeb, X. Zhou, D. Gérard, A. Bouhelier, P. K Jain, J. Plain, O. Soppera, P. Royer, and R. Bachelot, Workshop Nano-Spectroscopy – Nano-Optics, Lauterbad, Allemagne (décembre 2010).
30. *Nanoscale Signature of Surface Charge Density of Off-Resonance Excited Metal Nanoparticles*, C. Deeb, X. Zhou, D. Gérard, A. Bouhelier, P. K Jain, J. Plain, O. Soppera, P. Royer, and R. Bachelot, Workshop on Photonics, Near Field Optics, Imaging Topical Meeting : Towards New Horizons for Photonics in Random Systems, Lyon, France (Novembre 2010).
29. *Self-assembly of metallic nanorings for plasmonic applications*, T. Lerond, J. Proust, D. Gérard, J. Plain et P. Royer, 5th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (Nanosmat 5), Reims, France (octobre 2010).

28. *Modified polystyrene for WOLED applications : materials issues*, J. Rodière, J. Proust , D. Gérard, J. Plain et P. Royer, Eclairage 2010, Troyes, France (juillet 2010).
27. *Latex microspheres to enhance fluorescence correlation spectroscopy beyond the diffraction limit*, Gerard D., Wenger J., Devilez A., Aouani H., Bonod N., Stout B., Popov E., Rigneault H., 12th Carl Zeiss sponsored workshop on Fluorescence Correlation Spectroscopy and related methods, Cargèse, France (octobre 2009)
26. *Portable FCS setups with latex microspheres*, Aouani H., Deiss F., Gerard D., Ferrand P., Sojic N., Wenger J., Rigneault H., 12th Carl Zeiss sponsored workshop on Fluorescence Correlation Spectroscopy and related methods, Cargèse, France (octobre 2009).
25. *Nanophotonics structures to enhance single molecule spectroscopy*, Wenger J., Gérard D., Aouani H., Rigneault H., Devaux E., Ebbesen T.W., Blair S., 12th Carl Zeiss sponsored workshop on Fluorescence Correlation Spectroscopy and related methods, Cargèse, France (octobre 2009).
24. *Influence of the adhesion layer on the plasmonic fluorescence enhancement in gold nanoapertures*, Aouani H., Wenger J., Gérard D., Rigneault H., Devaux E., Ebbesen T.W., Mahdavi F., Blair S., Summer School on Plasmonics, Porquerolles, France (septembre 2009).
23. *Merging fluorescence correlation spectroscopy and plasmonics : characterizing nanostructures for high rate high efficiency single molecule detection*, Aouani H., Blair S., Bonod N., Devaux E., Ebbesen T.W., Gérard D., Mahdavi F., Popov E., Rigneault H., Wenger J., Fourth international conference on surface plasmon photonics SPP4, Amsterdam, Pays-Bas (juin 2009).
22. *Nanometric apertures to enhance single molecule fluorescence detection*, J. Wenger, H. Aouani, S. Blair, N. Bonod, E. Devaux, T.W. Ebbesen, D. Gérard, B. Lowder, F. Mahdavi, E. Popov, H. Rigneault, Molecular plasmonics 2009, Jena, Allemagne (mai 2009).
21. *Enhanced molecular fluorescence near dielectric microspheres*, D. Gérard, J. Wenger, H. Aouani, H. Rigneault, A. Devilez, B. Stout, N. Bonod, E. Popov, Molecular Plasmonics 2009, Jena, Allemagne (mai 2009).
20. *Enhanced fluorescence near dielectric microspheres*, D. Gérard, J. Wenger, H. Aouani, H. Rigneault, A. Devilez, B. Stout, N. Bonod, E. Popov, Meeting of the ERG Nanolum, Rome, Italie (octobre 2008).
19. *Single-molecule fluorescence in subwavelength nanoapertures : enhanced emission and photokinetics alteration*, D. Gérard, J. Wenger, N. Bonod, E. Popov, J. Dintinger, O. Mahboub, T.W. Ebbesen, H. Rigneault, EOS Annual Meeting 2008, Paris, France (septembre 2008).
18. *Dielectric microspheres to enhance single molecule fluorescence detection*, J. Wenger, D. Gérard, H. Aouani, A. Devilez, B. Stout, N. Bonod, E. Popov, H. Rigneault , EOS Annual Meeting 2008, Paris, France (septembre 2008).
17. *Single-molecule fluorescence in subwavelength apertures : enhanced emission and photokinetics alteration*, Wenger J., Gérard D., Devaux E., Mahboub O., Dintinger J., Bonod N., Popov E., Ebbesen T.W., Rigneault H., Franco-US Workshop on Nanophotonics, Paris, France (juin 2008).
16. *Nanometric apertures to enhance single molecule fluorescence detection*, Wenger J., Gérard D., Devaux E., Dintinger J., Mahboub O., Bonod N., Popov E., Ebbesen T.W., Rigneault H., Gordon Research Conference on Plasmonics, Tilton, NH, USA (juillet 2008).
15. *Dual-color fluorescence cross-correlation spectroscopy in a single nanoaperture*, Gérard D., Wenger J., Dintinger J., Conchonaud F., Lenne P.-F., Ebbesen T.W., Marguet D., Rigneault H., Workshop "Plasmonics in biology and in medicine", Paris, France (décembre 2007).
14. *Single nanometric apertures to enhance single molecule fluorescence analysis*, Wenger J., Gérard D., Bonod N., Dintinger J., Cluzel B., Popov E., Lenne P.-F., Ebbesen T.W., Rigneault H., SPP3 Third International Conference on Surface Plasmon Photonics, Dijon, France (juin 2007).
13. *Enhancement of single-molecule fluorescence emission by subwavelength apertures milled in gold films*, Gérard D., Wenger J., Dintinger J., Bonod N., Popov E., Ebbesen T.W., Rigneault H., SPP3 Third International Conference on Surface Plasmon Photonics, Dijon, France (juin 2007).
12. *Anisotropic Wave-Surface Shaped Annular Interdigital Transducer*, V. Laude, N. Khelifaoui, D. Gérard, C. Jerez-Hanckes, H. Moubchir, S. Benchabane, A. Khelif, IEEE Ultrasonics Symposium, New-York, USA (octobre 2007) .
11. *Anisotropic wave-surface shaped annular interdigital transducer*, N. Khelifaoui, D. Gérard, S. Benchabane, H. Moubchir, A. Khelif, V. Laude, International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter, Paris, France (juillet 2007).

10. *Single nanohole to simplify dual-color fluorescence correlation spectroscopy at high concentrations*, J. Wenger, D. Gérard, J. Dintinger, A. Boned, F. Conchonaud, P.-F. Lenne, T.W. Ebbesen, D. Marguet, H. Rigneault, 9th Carl Zeiss sponsored workshop on FCS and related methods, Stockholm, Suède (décembre 2006).
9. *Angular dependence of the transmission through Annular Aperture Arrays*, F.I. Baida, D. Van Laebeke, B. Guizal, D. Gérard, NFO9 : 9th International conference on near-field optics, nanophotonics and related techniques, Lausanne, Suisse (septembre 2006).
8. *Sub-Wavelength Imaging of Light Confinement and Propagation in SOI Based Photonic Crystal Devices*, Cluzel B., Lalouat L., Picard E., Gerard D., Charvolin T., de Fornel F., and Hadji E., Integrated Photonics Research and Applications/Nanophotonics, Uncasville, USA (avril 2006).
7. *Near-field imaging of light confinement and propagation in SOI based photonic crystal devices*, B. Cluzel, D. Gerard, E. Picard, T. Charvolin, F. de Fornel, E. Hadji, 12th conference on Integrated Optics ECIO'05, Grenoble, France (avril 2005).
6. *Bloch mode coupling in photonic crystal waveguides*, B. Cluzel, E. Picard, T. Charvolin, E. Hadji, D. Gérard, F. de Fornel, OSA conference on Nanophotonics for Information Systems NPIS, San Diego, USA (avril 2005).
5. *Direct Observation and Spectroscopy of Optical Modes in Photonic Crystal Microcavity*, N. Louvion, J. Mouette, C. Seassal, X. Letartre, A. Rahmani, S. Callard, D. Gérard, F. de Fornel, Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science and Photonic Applications Systems Technologies, Baltimore, USA (mai 2005).
4. *Surface plasmon polaritons on nanostructured surfaces and thin films*, A.V. Zayats, S. Darmanyan, D. Gerard, L. Salomon, F. de Fornel, 10th International Conference on Mathematical Methods in Electromagnetic Theory, Dnipropetrovsk, Ukraine (september 2004).
3. *Bloch mode coupling investigation in Silicon-On-Insulator W1 photonic crystal waveguide*, underline B. Cluzel, D. Gerard, E. Picard, T. Charvolin, V. Calvo, E. Hadji, F. de Fornel, Photonics Europe 2004, Strasbourg, France (avril 2004).
2. *Far- and near-field characterization of a photonic crystal based microcavity on Silicon-On- Insulator*, B. Cluzel, D. Gerard, E. Picard, T. Charvolin, V. Calvo, E. Hadji, F. de Fornel, Photonics Europe 2004, Strasbourg, France (avril 2004).
1. *Ridge enhanced optical transmission through an apertureless metal film*, D. Gérard, L. Salomon, F. de Fornel, A.V. Zayats, First international conference on electromagnetic near-field characterization ICONIC 2003, Rouen, France (juin 2003).

Communications dans des conférences nationales

L'auteur ayant présenté est souligné.

22. *Spontaneous emission and Purcell effect in an array of nanoparticles*, F. Laux, N. Bonod, and D. Gérard, Journées Plénières du GdR Plasmonique Moléculaire et Spectroscopies Exaltées (PMSE), Bordeaux, 7-9 novembre 2016.
21. *Exalter l'émission de nanocristaux de silicium*, D. Gérard, J. Goffard, P. Miska, J. Plain, Journées thématiques GT2-GT5 du GdR Ondes, Dispositifs Nanophotoniques : antennes optiques, résonateurs et forces optiques, Dijon, 12-13 janvier 2015.
20. *Couplage métal-émetteur dans des plasmophores : effet de la distance*, T. Lerond, Z. Mahfoud, D. Gérard, M. Kociak and J. Plain, Journées thématiques GT1-GT2 du GdR Ondes, Troyes, France (novembre 2012).
19. *Elaboration de nano-structures d'Aluminium pour la plasmonique UV*, J. Martin, J. Proust, S. Schuermans, J. Béal, D. Gérard, P.-M. Adam and J. Plain, Journées thématiques GT1-GT2 du GdR Ondes, Troyes, France (novembre 2012).
18. *Exaltation plasmonique de la luminescence de nanocristaux de silicium*, J. Goffard, D. Gérard, P. Miska, A.-L. Baudrion, M. Vergnat and J. Plain, Journées thématiques GT1-GT2 du GdR Ondes, Troyes, France (novembre 2012).
17. *Exaltation Plasmonique de la luminescence de nanocristaux de silicium*, J. Goffard, D. Gérard, P. Miska, A.-L. Baudrion, M. Vergnat and J. Plain, JMC13, Montpellier, France (Août 2012).
16. *Micro-lentilles Axiconiques et Plasmoniques pour la détection de molécules*, J. Proust, J. Martin, D. Gérard, JL Bijeon, and J. Plain, JMC13, Montpellier, France (Août 2012).

-
15. *Des axicons sub-microniques pour focaliser la lumière : fabrication, caractérisation et applications*, J. Proust, J. Martin, D. Gérard, JL Bijeon and J. Plain, Journées du GT2 du GdR Ondes, Dijon, France (février 2012).
 14. *Nano-anneaux auto-assemblés pour la plasmonique*, T. Lerond, J. Proust, D. Gérard, H. Yockell-Lelièvre, D. Gérard et J. Plain, Optique Marseille 2011, Marseille, France (Juillet 2011).
 13. *Nanoantennes plasmoniques hybrides : vers la détection de molécules uniques*, J. Martin, J. Proust, D. Gérard, J.-L. Bijeon et J. Plain, Journée Antennes et interaction de champ proche du GdR Ondes, Paris, France (mars 2011).
 12. *Structures nanométriques pour la détection exaltée de biomolécules*, H. Aouani, D. Gérard, J. Wenger, H. Rigneault, 5e journée scientifique BCP, Marseille, France (décembre 2008).
 11. *Ultrafocusing with latex microspheres : applications to enhanced single-molecule fluorescence detection*, A. Devilez, N. Bonod, B. Stout, E. Popov, D. Gérard, H. Aouani, J. Wenger, H. Rigneault, Journée thématique GT2 GdR Ondes "Nouvelles micro et nanostructures pour l'ingénierie photonique", Lyon, France (décembre 2008).
 10. *Single nanohole for dual-color fluorescence correlation spectroscopy*, D. Gérard, J. Wenger, J. Dintinger, F. Conchonaud, P.-F. Lenne, T.W. Ebbesen, D. Marguet, H. Rigneault, 4e Journée BCP, Marseille, France (décembre 2007).
 9. *Exaltation de l'émission de fluorescence dans des nanoouvertures percées dans des films d'or*, D. Gérard, J. Wenger, J. Dintinger, N. Bonod, E. Popov, T.W. Ebbesen, H. Rigneault, Optique Grenoble 2007, France (2007).
 8. *Corrélation croisée de fluorescence à deux couleurs dans un nanopuits*, D. Gérard, A. Boned, J. Dintinger, F. Conchonaud, P.-F. Lenne, D. Marguet, H. Rigneault, T.W. Ebbesen, J. Wenger, Réunion thématique GT2 du GdR Ondes, Marseille, France (décembre 2006).
 7. *Corrélation croisée de fluorescence à deux couleurs dans une nanoouverture*, D. Gérard, J. Wenger, A. Boned, J. Dintinger, F. Conchonaud, P.-F. Lenne, T.W. Ebbesen, D. Marguet, H. Rigneault, Journée SFO du club Photonique et Sciences du Vivant, Paris, France (novembre 2006).
 6. *Transmission exaltée à travers des réseaux de trous coaxiaux : étude des processus sous-jacents*, B. Guizal, D. Van Labeke, D. Gerard, F. Baida, Réunion générale du GDR Ondes "Interférences d'ondes", Besançon, France (novembre 2005).
 5. *Réfraction négative dans un cristal photonique métallique formé de tubes métalliques continus ou discontinus*, D. Gérard, F. Gadot, E. Akmansoy, A. de Lustrac, réunion générale du GdR Ondes, Besançon, France (novembre 2005).
 4. *Observation en champ proche de modes confinés dans des microcavités à cristal photonique*, D. Gérard, N. Louvion, C. Seassal, X. Letartre, A. Rahmani, F. de Fornel, réunion des GT5 et 6 du GdR Ondes, Paris, France (juin 2004).
 3. *Analyse en champ proche optique de réseaux métalliques unidimensionnels en transmission*, D. Gérard, L. Salomon, F. de Fornel, G. Lérondel, S. Kostcheev, A.V. Zayats, réunion du GT2 du GdR Ondes, Orsay, France (décembre 2002).
 2. *Observation en champ proche de structures actives à cristaux photoniques*, D. Gerard, L. Berguiga, F. de Fornel, L. Salomon, C. Seassal, X. Letartre, P. Rojo-Romeo, P. Viktorovitch, réunion du GdR Microcavités et cristaux photoniques, Montpellier, France (décembre 2001).
 1. *Etude en champ proche optique de cristaux photoniques bidimensionnels sur membrane suspendue*, D. Gérard, L. Berguiga, F. de Fornel, L. Salomon, C. Seassal, X. Letartre, P. Rojo-Romeo, P. Viktorovitch, 7eme Conférence sur les Lasers et l'Optique Quantique COLOQ 7, Rennes, France (septembre 2001).