



Contrôle de la fluorescence par des nanoantennes plasmoniques

Benjamin Habert

► To cite this version:

Benjamin Habert. Contrôle de la fluorescence par des nanoantennes plasmoniques. Optique [physics.optics]. Institut d'Optique Graduate School, 2014. Français. NNT : 2014IOTA0003 . pastel-01023199

HAL Id: pastel-01023199

<https://pastel.hal.science/pastel-01023199>

Submitted on 11 Jul 2014

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.

INSTITUT D'OPTIQUE GRADUATE SCHOOL
ÉCOLE DOCTORALE ONDES ET MATIERE

DISCIPLINE : Physique

THÈSE

**pour l'obtention du grade de Docteur en science de l'Institut d'Optique
Graduate School**

préparée au Laboratoire Charles Fabry

soutenue le 02/04/2014

par

Benjamin HABERT

Contrôle de la fluorescence par des nanoantennes
plasmoniques

Directeur de thèse : Jean-Jacques GREFFET – Institut d'Optique
Co-encadrant de thèse : François MARQUIER – Institut d'Optique

Composition du jury :

Président du Jury : Rémi CARMINATI – Ecole Supérieure de Physique et de Chimie
Industrielle de la ville de Paris
Rapporteurs : Jean-Pierre HERMIER – Université de Versailles S^t Quentin
Angela VASANELLI – Université Paris Diderot
Examineurs : Agnès MAÎTRE – Université Pierre et Marie Curie

Remerciements

Le monde de la recherche permet et favorise les interactions, les discussions et le travail collaboratif. Contrastant avec l'abstraction du travail effectué, cet aspect humain m'a été plus que bénéfique : indispensable. Je tiens donc à remercier les différentes personnes qui m'ont permis, chacune à leur manière, de mener à bien le travail de thèse présenté ici.

Tout d'abord, je tiens à souligner la nature pluridisciplinaire des différents sujets abordés et à remercier les équipes avec lesquelles j'ai eu la chance de collaborer. Je remercie donc le groupe d'Agnès Maître (INSP) et celui de Pascale Senellart (LPN) ainsi que Chérif Bélacel qui a été un interlocuteur précieux. Grâce à eux, j'ai beaucoup appris, dès le début de mon doctorat, sur la fabrication et l'observation d'objets fluorescents uniques. Je remercie également Benoît Dubertret et son équipe (LPEM) avec qui j'ai pu collaborer dans le cadre de deux projets. Je pense que cette collaboration a été un très bon exemple de la complémentarité de différentes disciplines. J'ai également beaucoup interagité avec Raffaele Colombelli et son équipe (IEF), en particulier avec Daniele Costantini. Je leur suis reconnaissant d'avoir partagé leur expérience des dispositifs semi-conducteurs. Enfin je remercie Guang-Hua Duan et Jean Decobert (III-V Lab) qui ont fabriqué la structure semi-conductrice sur laquelle j'ai pu travailler pendant ma thèse.

Je suis conscient de la chance que j'ai eu de réaliser mon travail de thèse à l'Institut d'Optique. En plus de conditions matérielles favorables, j'ai été particulièrement bien entouré. Je remercie Anne-Lise Coutrot qui m'a fait découvrir les mystères de la vie en salle blanche ainsi que Thierry Avignon et Lionel Jacubowicz qui ont partagé leur savoir-faire expérimental. Je remercie également l'équipe NAPHEL dans son ensemble pour toutes les discussions caféinées. En particulier, je salue l'aide précieuse de Henri Benisty et Jean-Paul Hugonin qui m'ont consacré plus de temps qu'ils n'auraient dû. Je remercie les thésards de l'équipe pour le partage : que ce soit celui d'une bonne blague ou d'une petite frustration. Merci à Simon, Alexandre, Anthony, Mathieu, Florian, Marie-Christine et Nick. Je suis particulièrement reconnaissant pour la qualité de l'encadrement dont j'ai bénéficié. Je remercie Jean-Jacques Greffet : son ouverture aux opinions des autres m'a permis de développer rapidement un esprit critique. Je remercie enfin François Marquier qui a été un soutien à la fois scientifique et moral. Son pragmatisme m'a appris à gagner en efficacité, à moins me perdre dans les détails. Son amitié et son humanité ont été indispensables.

Je remercie également ma famille qui m'a soutenu dans les moments de doutes.

Enfin je remercie les membres de mon jury de thèse pour leur écoute et la pertinence de leurs questions. Après trois années de travail, ce moment était presque trop court.

Table des matières

Introduction	5
1 Dispositif De Microscopie de fluorescence	9
1.1 Structure Etudiée	9
1.1.1 Cahier des charges du dispositif expérimental	9
1.1.2 Puits quantiques contraints	10
1.2 Montage expérimental	12
1.2.1 Description générale	12
1.2.2 Excitation et collection locale de la photoluminescence	12
1.2.3 Imagerie du plan de Fourier	16
1.2.4 Analyse spectrale	19
1.2.5 Positionnement de l'échantillon	21
1.2.6 Bilan - Reconstruction d'une image	22
2 Outils numériques et théoriques	23
2.1 Introduction et objectifs	23
2.2 Définition et calcul du facteur de Purcell	24
2.2.1 Facteur de Purcell pour un système non dissipatif	24
2.2.2 Facteur de Purcell en présence de pertes	27
2.2.3 Calcul du facteur de Purcell	27
2.3 Etude d'une structure multicouche	27
2.3.1 Interface simple métal-diélectrique	28
2.3.2 Système multicouche métal-isolant-métal	34
2.4 Première approche de l'antenne patch	37
2.4.1 Modes plasmons confinés	38
2.4.2 Géométrie et facteur de Purcell	38
2.5 Calcul numérique exact de l'antenne patch	40
2.5.1 Résumé de l'approche utilisée	40
2.5.2 Détails de la méthode	40
2.5.3 Facteur de Purcell et directions d'émission	44
2.6 Conclusion	45
3 Contrôle de la photoluminescence de structures semi-conductrices	47
3.1 Fabrication de l'échantillon	48
3.1.1 Structure réalisée par épitaxie	49
3.1.2 Barrière Schottky et photoluminescence	50
3.1.3 Wafer-Bonding	53
3.1.4 Lithographie des nanostructures	55

TABLE DES MATIÈRES

3.2	Modification théorique de la photoluminescence par la structure plasmonique	56
3.2.1	Modes de la structure unidimensionnelle	57
3.2.2	Puits quantique comme source de gain pour le mode plasmonique .	58
3.2.3	Extraction de la lumière par une antenne patch	59
3.3	Emission de photoluminescence de puits quantiques contraints	65
3.4	Résultats expérimentaux	70
3.4.1	Mesure des taux d'émission	71
3.4.2	Exploitation de la diffusion des porteurs	73
3.4.3	Cartographie de photoluminescence	73
4	Nano-antenne plasmonique pour l'émission de photons uniques	79
4.1	Enjeux du travail réalisé	79
4.2	Facteur de Purcell et diagramme de rayonnement d'un dipôle couplé à l'antenne patch	81
4.2.1	Facteur de Purcell	81
4.2.2	Analyse du rendement radiatif	83
4.2.3	Diagramme de Rayonnement	84
4.3	Procédé de fabrication	85
4.3.1	Emetteurs utilisés	85
4.3.2	Procédé de lithographie optique in-situ	86
4.3.3	Limitations de la technique utilisée	90
4.4	Résultats expérimentaux	90
4.4.1	Réduction du temps de vie de fluorescence	90
4.4.2	Contrôle de la directionnalité de l'émission	96
4.4.3	Bilan et perspectives	98
5	Coquille plasmonique pour la fluorescence de nanocristaux colloïdaux	103
5.1	Introduction	103
5.1.1	Emetteur fluorescent utilisé: nanocristal CdSe/CdS	105
5.1.2	Etapes de fabrication	106
5.2	Modélisation du nanoshell plasmonique	107
5.2.1	Théorie de Mie	107
5.2.2	Paramètres physiques de la modélisation	108
5.2.3	Bilan	115
5.3	Amélioration des propriétés de fluorescence par la coquille plasmonique . .	118
5.3.1	Accélération de l'émission spontanée par la nanostructure plasmonique	118
5.3.2	Augmentation de l'efficacité de fluorescence et de la brillance	120
5.3.3	Suppression du scintillement de la fluorescence	123
5.3.4	Perspective: structure plasmonique accordable	126
5.4	Conclusion	131
A	Signal de fluorescence en excitation impulsionnelle	133
A.0.1	Excitation continue	134
A.0.2	Impulsion brève	135
A.0.3	Taux de répétition faible	135
	Conclusion	137

Introduction

L'objet de cette thèse est l'étude de nanoantennes plasmoniques pour la modification des propriétés de fluorescence d'un ou plusieurs émetteurs. Le concept de nanoantenne optique apparait il y a une dizaine d'années dans le contexte de l'amélioration de sources de photons uniques qui sont un composant élémentaire du traitement de l'information quantique. Ces sources sont souvent des émetteurs fluorescents, molécules (Kimble et al., 1977), centres colorés dans le diamant (Kurtsiefer et al., 2000) ou boîtes quantiques (Michler et al., 2000). Pour maximiser les capacités d'un réseau de traitement de l'information, des émetteurs rapides et efficaces sont nécessaires. C'est-à-dire que la cadence d'émission fluorescente doit être élevée et que la probabilité d'émettre et détecter un photon après chaque excitation doit être la plus grande. Les nanoantennes sont un outil qui permet à la fois d'accélérer l'émission fluorescente et de contrôler les directions d'émission (Greffet, 2005; Thomas et al., 2004).

Le contrôle de l'émission spontanée est d'abord réalisé à l'aide de microcavités composées de matériaux diélectriques sans pertes : micropiliers (Gérard et al., 1998; Pelton et al., 2002), microdisques (Kiraz et al., 2001) ou défauts dans des cristaux photoniques (Englund et al., 2005). Ces microcavités sont caractérisées par des facteurs de qualité élevés de l'ordre de 10^3 à 10^4 (Gerard and Gayral, 1999), c'est-à-dire des résonances fines spectralement. A température ambiante, la plupart des émetteurs fluorescents ont des résonances plus larges, dont les facteurs de qualité sont compris entre 10 et 100. Pour maximiser l'influence de la cavité sur l'émetteur, il est souhaitable d'avoir un accord spectral entre les deux. La communauté s'est donc dirigée vers des nanoantennes de facteur de qualité plus faible mais permettant toujours une forte modification des propriétés de fluorescence. Les nanostructures métalliques supportent des modes plasmoniques qui résultent du couplage entre une onde de lumière et une excitation collective des électrons du métal. La dissipation d'énergie dans le métal absorbant fait de ces structures plasmoniques des résonateurs de faible facteur de qualité au spectre large. Plusieurs études ont d'ores et déjà montré la capacité de ces antennes métalliques à modifier les propriétés d'émission d'objets fluorescents (on trouvera une revue dans Novotny and van Hulst (2011)).

Plusieurs critères sont utilisées pour caractériser l'influence d'une nanoantenne sur une source fluorescente. Ces critères correspondent à la traduction dans le domaine optique des notions de gain et de directivité utilisées pour les antennes radiofréquence.

Un émetteur fluorescent est caractérisé par une durée de vie τ ou un taux d'émission $\Gamma = 1/\tau$. Ce temps caractéristique n'est pas une propriété intrinsèque de l'émetteur mais dépend de son environnement comme l'a démontré Edward Purcell (Purcell, 1946). La modification de la durée de vie de l'émetteur par l'antenne est donc appelée facteur de Purcell et c'est l'un des critères principaux dans l'étude des performances des nanoan-

tennes. Pour comprendre comment une structure modifie la durée de vie de fluorescence, il faut savoir que le taux d'émission τ est proportionnel à la densité locale d'états optiques (LDOS) (Novotny and Hecht, 2012). Cette quantité décrit le nombre de modes optiques par unité de volumes qui sont disponibles pour la désexcitation fluorescente de l'émetteur. Une manière d'obtenir une forte densité de modes est d'utiliser un mode fortement confiné spatialement. Plusieurs démonstrations expérimentales ont montré que les structures plasmoniques ont la capacité de confiner fortement le champ électromagnétique et de réduire la durée de vie de fluorescence (Jun et al., 2008; Kühn et al., 2006; Anger et al., 2006a).

Les émetteurs fluorescents sont souvent des objets très petits devant la longueur d'onde de la lumière émise. Par conséquent, la structure angulaire de leur émission est celle d'un dipôle ponctuel. Une nanoantenne peut modifier la structure angulaire de l'émission fluorescente. La manière dont une antenne rayonne vers le champ lointain dépend de la structure spatiale de son (ses) mode(s). En modifiant la géométrie de l'antenne, il est possible de modifier la structure des modes et donc le diagramme angulaire de l'émission vers le champ lointain. Par exemple, en créant un diagramme de rayonnement plus directionnel, l'antenne maximise l'efficacité de collection par un objectif de microscope. Des expériences récentes ont montré comment des nanoantennes diélectriques (Claudon et al., 2010; Lee et al., 2011; Lund-Hansen et al., 2008) ou plasmoniques (Curto et al., 2010a) peuvent modifier le diagramme de rayonnement d'émetteurs fluorescents.

Nous avons jusqu'à présent introduit les nanoantennes plasmoniques dans la perspective de l'optimisation de sources de photons uniques. Le couplage entre l'émetteur et un mode plasmonique fortement confiné (et donc intense) permet de manière plus général d'améliorer les propriétés d'émission ou d'absorption d'un ensemble d'émetteurs. Les applications des nanoantennes plasmoniques sont donc variées.

En biologie par exemple, l'imagerie optique des milieux vivants est confrontée au problème du manque de contraste entre les différentes parties de l'objet étudié (une cellule). Le marquage fluorescent de certaines régions d'une cellule à l'aide de boîtes quantiques colloïdales permet d'obtenir des images de grand contraste (Michalet et al., 2005). Dans ce contexte, l'amélioration des propriétés de fluorescence des marqueurs est un enjeu important. En réduisant la durée de vie de fluorescence, les nanoantennes plasmoniques permettent d'obtenir des marqueurs plus brillants. En créant un couplage efficace entre le champ proche et le champ lointain, les antennes plasmoniques permettent également d'augmenter la section efficace d'absorption d'un système fluorophore-nanoantenne. Expérimentalement, cela correspond à une puissance de pompe plus faible pour un signal de fluorescence équivalent. La structure résonnante constituant la nanoantenne peut aussi être utilisée seule. Ses propriétés d'absorption peuvent alors être exploitées pour chauffer localement des tissus vivants. Cette méthode est envisagée pour le traitement de tumeurs (Hirsch et al., 2003).

Un autre grand domaine d'application des nanoantennes métalliques est la possibilité de créer de nouveaux dispositifs optoélectroniques. Les antennes plasmoniques sont en effet des candidates intéressantes pour jouer le rôle de cavités optiques. Le concept de *spaser* (pour Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation), introduit et développé dans le courant des années 2000 (Bergman and Stockman, 2003; Stockman, 2008, 2011; Zheludev et al., 2008; Berini and De Leon, 2011), permet d'envisager la créa-

tion de nouvelles sources de lumière cohérente intégrables sur puce. Les milieux à gain utilisés peuvent être des solutions de molécules fluorescentes (Noginov et al., 2009a) ou des milieux semi-conducteurs (Oulton et al., 2008, 2009; Ma et al., 2010; Hill et al., 2007). La présence d'un milieu à gain à proximité de structures métalliques permet la compensation des pertes lors de la propagation des plasmons (Alam et al., 2007; Grandidier et al., 2009; De Leon and Berini, 2010). Malgré la qualité de ces travaux, la possibilité de fabriquer un laser dont le mode optique est confiné dans les trois dimensions de l'espace reste un sujet controversé (Khurgin and Sun, 2012).

Notre travail se focalise sur deux catégories de structures plasmoniques. La première catégorie est celle des nanoantennes *patch* : il s'agit d'une structure plane composée d'une surface d'or et d'un fin disque d'or séparés par une couche diélectrique dans laquelle sont présents des émetteurs fluorescents (Esteban et al., 2010). La deuxième catégorie est celle des *nanoshell* : une coquille d'or entoure un cœur diélectrique au sein duquel est placé un unique nanocristal fluorescent.

Nous allons dans un premier temps présenter les outils expérimentaux et théoriques qui nous permettent de caractériser ces structures et leur influence sur l'émission fluorescente. Dans le chapitre 1 nous décrivons un dispositif de cartographie de fluorescence utilisé pour la caractérisation d'antennes plasmoniques dans le proche infra-rouge. Nous présentons également la méthode d'imagerie du plan de Fourier qui permet de mesurer le diagramme de rayonnement d'émetteurs fluorescents. Dans le chapitre 2 nous introduisons les différents concepts théoriques qui seront utilisés dans le reste du manuscrit. En particulier, nous précisons la définition du facteur de Purcell et la manière de le calculer numériquement. Nous développons également une approche simplifiée des structures planaires de type *patch* qui repose sur l'identification des modes propagatifs dans une structure unidimensionnelle. Nous présentons enfin la méthode numérique qui permet la description complète des structures plasmoniques.

Dans les chapitres 3 et 4 nous étudions numériquement et expérimentalement des structures plasmoniques de type *patch*. Ces antennes sont utilisées dans le chapitre 3 pour contrôler l'émission de photoluminescence de puits quantiques émettant autour de $1.3 \mu\text{m}$. Nous modéliserons l'émission de ces puits spécialement conçus pour l'excitation de mode plasmoniques. Nous présenterons la méthode de fabrication de ces structures et nous caractériserons l'augmentation du signal de fluorescence par les nanoantennes. La même géométrie d'antenne est utilisée dans le chapitre 4 pour contrôler l'émission de nanocristaux fluorescents émettant de la lumière visible. Nous mesurerons la *réduction de la durée de vie de fluorescence* et nous caractériserons comment l'antenne *modifie le diagramme de rayonnement* de ces émetteurs.

Le chapitre 5 sera consacré à la structure *nanoshell* composée d'un cœur diélectrique et d'une coquille métallique. L'émetteur fluorescent est dans ce cas un nanocristal fluorescent ($\lambda = 670 \text{ nm}$) placé au centre de cette géométrie sphérique. Nous montrerons qu'une modélisation fine de cette structure plasmonique permet une prédiction exacte du facteur de Purcell mesuré. Nous présenterons également les atouts de cette structure en tant que marqueur de fluorescence : *modification de la section efficace d'absorption, suppression du scintillement de la fluorescence*.

Chapitre 1

Dispositif De Microscopie de fluorescence

Table des matières

1.1	Structure Etudiée	9
1.1.1	Cahier des charges du dispositif expérimental	9
1.1.2	Puits quantiques contraints	10
1.2	Montage expérimental	12
1.2.1	Description générale	12
1.2.2	Excitation et collection locale de la photoluminescence	12
1.2.3	Imagerie du plan de Fourier	16
1.2.4	Analyse spectrale	19
1.2.5	Positionnement de l'échantillon	21
1.2.6	Bilan - Reconstruction d'une image	22

1.1 Structure Etudiée

1.1.1 Cahier des charges du dispositif expérimental

Les échantillons que nous souhaitons caractériser sont des structures multicouches de semi-conducteurs sur lesquelles sont fabriquées par lithographie électronique des nano-antennes métalliques. La structure multicouche réalisée par épitaxie au III-V Lab (Decobert et al., 2004) contient en particulier des alternances de barrières et puits quantiques en AlGaInAs émettant à des longueurs d'onde comprises entre 1100nm et 1350nm. La structure est schématisée sur la figure 1.1. Nous voulons étudier comment les nano-antennes modifient l'émission de lumière par les puits quantiques. Le système de microscopie de fluorescence qui doit répondre aux contraintes suivantes.

- L'excitation des paires électron-trou dans les puits quantiques doit être réalisée par pompage optique. Le laser de pompe ne doit pas être absorbé dans les couches d'InP existant dans la structure. En outre il est utile de pouvoir choisir la taille de la zone pompée en modifiant la focalisation du faisceau laser incident.

- La collection doit être localisée. Les structures en or nanofabriquées sur les puits quantiques ont des diamètres caractéristiques de quelques centaines de nanomètres. On veut pouvoir isoler la lumière émise par l'antenne du signal de fond des puits quantiques.
- On veut mesurer le spectre ainsi que la direction dans laquelle la lumière est rayonnée. Le spectre ne comporte pas a priori de motifs fins. Les pics ont des largeurs spectrales de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Pour la caractérisation de la directivité de l'émission, on veut pouvoir résoudre des angles de quelques degrés.
- L'échantillon est une surface photoluminescente sur laquelle des antennes sont disposées périodiquement. Pour analyser quantitativement les propriétés des antennes il faut comparer le signal qu'elles émettent au signal provenant des puits nus. Pour cela il est nécessaire de disposer d'une système de cartographie dans lequel les propriétés de la surface sont mesurées point par point. La résolution spatiale doit être de l'ordre de la taille des plus petites antennes étudiées soit environ 500nm.

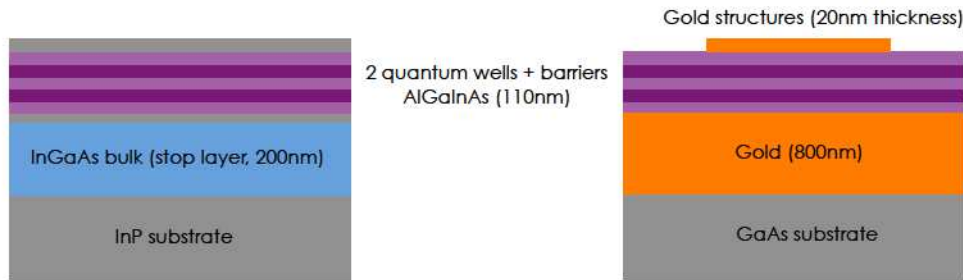


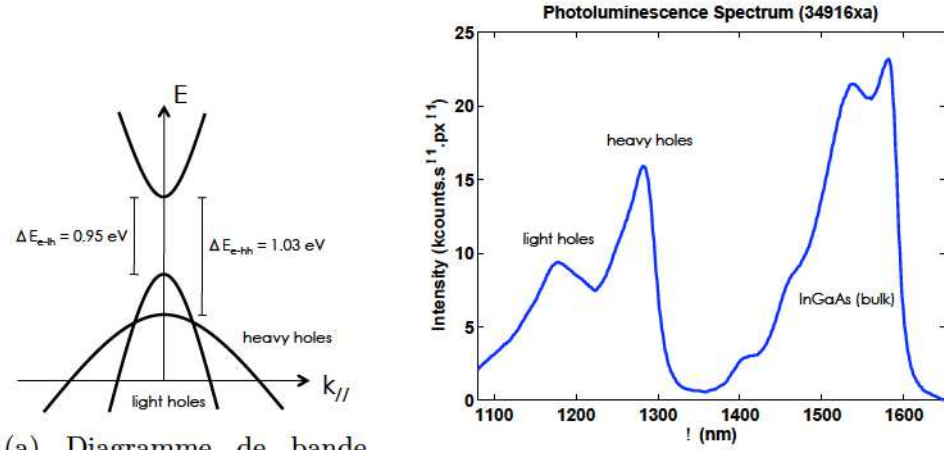
FIGURE 1.1 – Exemples de structures étudiées. Gauche : structure en sortie d'épitaxie, avant le processus de fabrication des nano-antennes. Droite : structure en fin de processus de fabrication. Les deux puits quantiques représentés en violet sont alors sur une surface d'or. Des nanostructures (typiquement des disques d'or de quelques centaines de nanomètres de diamètre) sont déposés en surface. Les détails de fabrication sont donnés en chapitre 3.

Remarquons que la structure avant le processus de fabrication des nano-antennes (Figure 1.1) contient en plus des puits quantiques une couche d'arrêt en InGaAs de 200nm d'épaisseur. Cette couche possède également des propriétés de photoluminescence et son émission est centrée autour de 1600nm. Cette propriété sera utile pour des vérifications au cours des différentes étapes du processus de fabrication : elle servira de référence à laquelle comparer la photoluminescence des puits quantiques.

1.1.2 Puits quantiques contraints

La structure utilisée est constituée de deux puits quantiques dont l'émission est particulièrement adaptée à l'excitation de plasmons. Lors d'une recombinaison électron-trou, l'orientation du moment dipolaire de transition est déterminée par les fonctions enveloppes de l'électron et du trou. Le moment dipolaire peut être orienté parallèlement à la

1.1 STRUCTURE ETUDIÉE



(a) Diagramme de bande simplifié des puits quantiques

(b) Spectre de photoluminescence mesuré avant la fabrication des nano-structures métalliques

FIGURE 1.2 – (a) La bande de valence des trous lourds est déplacée vers la bande de conduction. (b) Le spectre de photoluminescence comporte deux pics d'émission des puits autour de 1200 et 1300nm ainsi qu'un pic autour de 1600nm correspondant à l'émission de la couche d'arrêt en InGaAs. Notons que les oscillations d'intensité visibles entre 1400 et 1600nm sont dues à la variation de transmission d'un filtre interférentiel placé sur le trajet optique.

surface, ce qui permet d'exciter, dans un laser à puits quantique usuel, des modes guidés Transverse Electriques (TE). Une orientation perpendiculaire au plan des puits assure un bon couplage aux modes Transverse Magnétiques (TM) et aux modes plasmons de surface. En effet dans ces deux cas le champ électrique du mode est orthogonal à la surface et donc parallèle au moment dipolaire de transition.

Les puits quantiques possèdent a priori une bande de conduction et deux bandes de valence de courbures différentes. La bande de faible courbure correspond à des trous lourds et à une émission TE ; la bande de forte courbure correspond à des trous légers et à une émission TM et TE. Des deux bandes de valence, cette dernière bande de trous légers possède la densité d'états électroniques la plus faible. L'occupation des états électroniques est régie par une distribution de Fermi-Dirac. Dans une structure standard le sommet des deux bandes de valence est confondu. Par conséquent, pour une énergie donnée, les taux d'occupation des états des trous lourds et légers sont similaires. Avec un taux d'occupation des états électroniques égal mais une densité d'états différents, on comprend que le nombre total de trous lourds soit supérieur à celui de trous légers : l'émission est majoritairement TE.

La spécificité de la structure que nous utilisons est que les deux bandes de valence ne partagent pas le même sommet. Dans le diagramme de bande représenté dans la figure 1.2a, le sommet de la bande des trous légers est situé plus haut en énergie. Le taux d'oc-

cupation des états électroniques est donc plus grand dans la bande de trous légers.¹ Il y aura alors davantage de recombinaisons électron - trou léger c'est à dire une émission TM favorisée. Le décalage en énergie d'une bande de Valence par rapport à l'autre est une conséquence de contraintes mécaniques imposées à la structure au cours de la croissance des puits et des barrières. C'est une maîtrise fine des concentrations des composés gazeux au moment de l'épitaxie qui permet une légère variation du paramètre de maille et donc des contraintes mécaniques.

La structure de bande particulière de ces puits quantiques a bien sûr comme conséquence la modification du spectre de photoluminescence. Alors que la photoluminescence de puits standards comporte un seul pic, les puits quantiques que nous utilisons émettent selon deux pics distincts (Figure 1.2a). La transition électron-trou léger correspondant à une différence d'énergie entre la bande de Valence et la bande de conduction plus faible, la longueur d'onde d'émission est plus grande. Les caractéristiques d'émission sont finalement les suivantes :

- Trous légers : $\lambda_{lh} = 1300\text{nm}$ $\Delta E_{e \rightarrow lh} = 0.95\text{eV}$. Emission TE et TM
- Trous lourds : $\lambda_{hh} = 1200\text{nm}$ $\Delta E_{e \rightarrow hh} = 1.03\text{eV}$. Emission TE.

Remarquons que la largeur spectrale de ces pics est fonction de la température car la forme du spectre est déterminée par la densité d'états électronique et la fonction de Fermi-Dirac. Dans les conditions normales de mesure la largeur spectrale est de l'ordre de 40nm.

1.2 Montage expérimental

1.2.1 Description générale

Le dispositif que nous avons mis en place est schématisé sur la figure 1.3. Il repose sur les techniques standard de microscopie de fluorescence et est adapté aux longueurs d'onde étudiées. L'élément central est un microscope inversé dont l'objectif fixe permet à la fois l'excitation et la collection de la photoluminescence. L'échantillon est déplacé par une platine piezoélectrique de haute précision. La lumière émise par la structure semi-conductrice est analysée spectralement et angulairement à l'aide d'un spectromètre à réseau et d'une caméra infra-rouge conjuguée au plan de Fourier de l'objectif.

1.2.2 Excitation et collection locale de la photoluminescence

La source de photoluminescence dans la structure étudiée est une alternance de trois barrières et deux puits quantiques en AlGaInAs. Une couche de 200nm d'InGaAs

1. Dans notre cas la différence d'énergie entre les bandes de valence est de $\Delta E_{lh-hh} = 8\text{meV}$. Dans la limite de faible peuplement des états, le ratio de taux d'occupation devient :

$$\frac{n_{lh}}{n_{hh}} = e^{\frac{\Delta E_{lh-hh}}{k_B T}} \approx 25$$

Le taux d'occupation pour les trous légers est donc 25 fois plus important que pour les trous lourds à température ambiante.

1.2 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

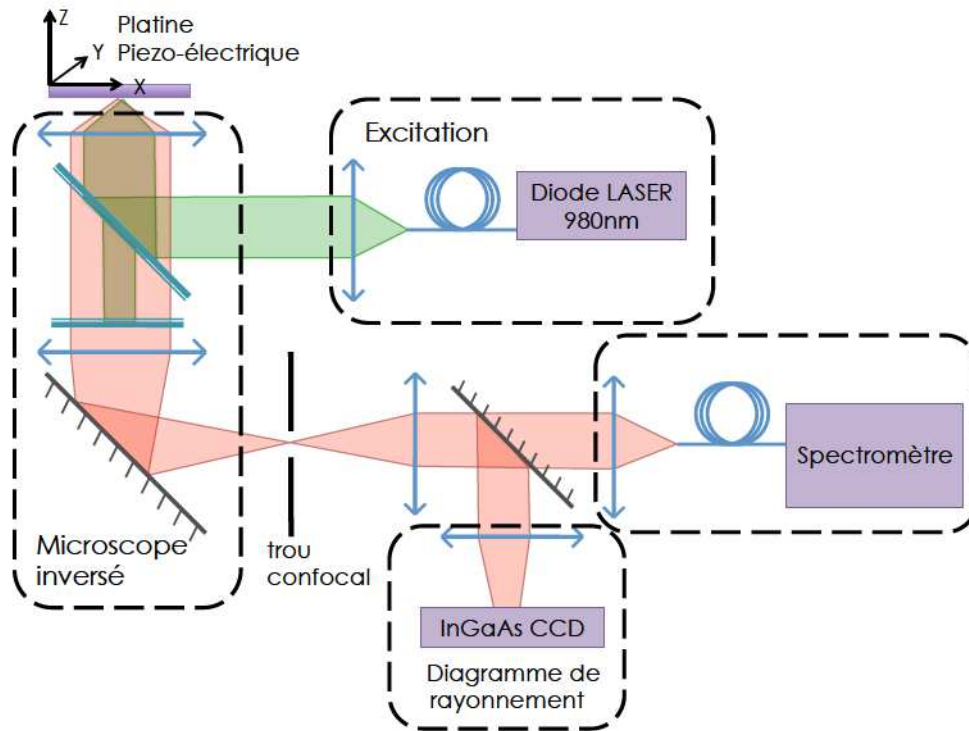


FIGURE 1.3 – Dispositif de microscopie de fluorescence

présente dans la structure en fin d'épitaxie est également susceptible d'émettre de la fluorescence. Les puits émettent entre 1100nm et 1350nm et la couche d'InGaAs émet autour de 1600nm. De plus certaines couches de la structure sont en InP qui absorbe les longueurs d'onde inférieures à 920nm à température ambiante. Il nous faut donc choisir pour exciter la photoluminescence une source émettant entre 920nm et 1100nm. Nous choisissons une diode laser fibrée émettant à 980nm.

a Caractéristique de la pompe

La diode fibrée utilisée émet une lumière polarisée rectilignement à 980nm. La diode est contrôlée en courant. Le seuil laser est atteint à 12mA et il est possible de l'alimenter jusqu'à 200mA pour atteindre une puissance lumineuse de 80mW en sortie de fibre. La diode n'est pas contrôlée en température.

b Excitation locale

La lumière de pompe est injectée dans l'objectif de microscope qui sert également à la collection. Cet objectif a été choisi car il satisfait plusieurs critères (grande ouverture numérique, grossissement important pour imager des objets dont la taille est de l'ordre du micron). De plus, cet objectif - à la différence d'un objectif Olympus similaire - est composé d'un moindre nombre de lentilles. Cette différence est importante pour de l'imagerie dans le proche infra-rouge. En effet les nombreuses lentilles d'un objectif standard introduisent des aberrations chromatiques qui ne sont corrigées que dans le domaine visible. Afin que le plan focal de l'objectif de microscope soit le même sur toute l'étendue spectrale du signal mesuré (1100nm - 1600nm), il était donc judicieux de choisir un objectif composé

de moins de lentilles.

Le couplage depuis la fibre vers l'espace libre est réalisé à l'aide d'un autre objectif (x10, NA=0.25) monté sur translation. Cette translation permet de déplacer la fibre relativement au point focal de l'objectif afin de faire varier la divergence du faisceau. Ce réglage permet de contrôler la taille du spot laser au niveau de l'échantillon. Lorsque le faisceau est parfaitement collimaté (rayons parallèles) le spot sera de taille minimale (diamètre d'environ $1\mu\text{m}$). Si par contre le faisceau est légèrement divergent, le spot sera plus large. Ce réglage peut être utile pour, par exemple, exciter la photoluminescence à la fois sous une antenne métallique et autour de l'antenne. Le filtrage entre la lumière de pompe et la lumière de photoluminescence est réalisée par deux filtres successifs :

- BeamSplitter 1050nm Long Pass (AHF F33-1050) positionné à 45° . Ce filtre dichroïque réfléchit le laser à 980nm vers l'objectif de microscope et transmet la lumière de photoluminescence. La nature interférentielle de ce filtrage introduit des oscillations dans le facteur de transmission pour des longueurs d'ondes plus grandes que 1400nm (visible pour la composante InGaAs (bulk) du spectre de photoluminescence de la figure 1.2b).
- Fluorescence Filter 1064 Long Pass (Semrock LP02-1064) perpendiculaire au trajet de la lumière. Ce filtre élimine la lumière laser résiduelle qui n'est pas réfléchiée par le beamsplitter et isole ainsi les systèmes de détection de l'excitation.

c Collection locale

Il serait faux de penser que la lumière de photoluminescence émise par l'échantillon ne provient que de la zone excitée par le laser de pompe. En effet, plusieurs phénomènes de transports peuvent expliquer que l'émission ait une localisation différente de l'excitation :

- Transport optique. Si une structure se comporte comme un guide d'onde (pour un plasmon par exemple), l'extrémité du guide est susceptible d'émettre sans être pompée.
- Transport de charge. Les électrons (et les trous) créés par le laser de pompe peuvent se déplacer latéralement avant de se recombiner. Ce phénomène sera décrit plus en détail dans la section suivante.

Pour ces différentes raisons, il est important de contrôler la zone depuis laquelle nous collectons l'émission de photoluminescence. Nous réalisons ce contrôle par l'ajout d'un trou confocal en sortie de microscope. Ce trou est positionné dans le plan focal de la lentille de tube du microscope qui est un plan conjugué à celui de l'échantillon. Un système de translation micrométrique permet de positionner le trou dans ce plan. Nous utilisons des diamètres de trou compris entre $30\mu\text{m}$ et $100\mu\text{m}$ (ce qui correspond sur l'échantillon à une zone variant de 600nm à $2\mu\text{m}$).

Il est fréquent qu'un montage de microscopie de fluorescence comporte un trou confocal conjugué à la surface de l'échantillon par un objectif de microscope à fort grossissement. Le trou utilisé est dans ce cas de l'ordre de $1\mu\text{m}$. L'utilisation d'un trou de petite taille et d'un fort grossissement permet en particulier un filtrage spatial dans la direction de l'axe optique. Ce dispositif est en général utilisé pour observer un échantillon épais pour lequel la fluorescence d'émetteurs situés en dehors du plan objet de l'objectif de

1.2 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

microscope parasiterait l'observation. Dans notre cas nous étudions la photoluminescence de puits quantiques dont l'épaisseur totale est de 80nm. Un filtrage dans la direction de l'axe optique n'est donc pas nécessaire ; il est suffisant ici d'utiliser des lentilles minces et un trou confocal de quelques dizaines de microns pour effectuer un filtrage spatial latéral.

d Diffusion des porteurs dans les puits quantiques

Comme nous l'avons expliqué précédemment, c'est la diffusion latérale des porteurs dans les puits quantique qui rend nécessaire la collection locale du signal de photoluminescence. Nous allons dans cette section détailler comment les porteurs sont distribués spatialement dans les puits quantiques lors d'un pompage optique localisé. Nous allons montrer que la diffusion conduit à une délocalisation latérale des porteurs sur une longueur caractéristique de $5\mu m$. Cette étude est développée plus en détail dans les ouvrages de référence ((Rosencher and Vinter, 2002) , section 11.1).

Les porteurs sont créés localement dans les puits quantiques par le spot du laser de pompe. Une fois dans la bande de conduction, un électron est susceptible de se déplacer dans le plan du puits. Dans un problème à une dimension, en dehors de la zone de pompe, l'équation de conservation du nombre d'électrons par unité de volume dans la bande de conduction n est :

$$\frac{dj_n}{dx} + \frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_n}, \quad (1.1)$$

où $-\frac{n}{\tau_n}$ correspond au taux de disparition d'électrons par recombinaison caractérisée par la durée de vie τ_n et j_n est la densité volumique de courant d'électrons (courant particulaire et non pas électrique). Cette densité de courant peut s'exprimer à l'aide d'une loi de diffusion (en négligeant le courant électrique dû à un champ interne) :

$$j_n = -D_n \frac{dn}{dx}, \quad (1.2)$$

avec D_n le coefficient de diffusion des électrons. Dans ces conditions et en régime stationnaire, n vérifie alors :

$$-\frac{n}{\tau_n} + D_n \frac{d^2n}{dx^2} = 0, \text{ donc :} \\ n(x) = A \exp^{-x/L_D}. \quad (1.3)$$

Avec $L_D = \sqrt{D_n \tau_n}$ la longueur caractéristique de diffusion des électrons. Nous avons évalué la valeur de L_D dans les puits quantiques utilisés. Nous nous aidons de la figure 1.4 pour décrire la mesure utilisée pour estimer L_D . Nous utilisons pour cette mesure une plaque en sortie d'épitaxie dont nous mesurons la photoluminescence à proximité d'un bord (*cleave*). Les paires électron-trou sont créées localement par le spot laser puis diffusent latéralement avant de se recombiner. Lorsque le spot laser est proche du bord de l'échantillon certains porteurs peuvent rencontrer la facette au cours de la diffusion. Il est possible que les porteurs subissent alors une recombinaison non radiative sur les défauts de la surface et ne participent alors plus au signal de photoluminescence. Le

signal de photoluminescence décroît donc lorsque la distance entre le spot laser et le bord de l'échantillon devient inférieure à la longueur de diffusion L_D .

Les figures 1.5 et 1.6 donnent les résultats de cette mesure (les traits noirs et rouges correspondent à deux itérations de la mesure à des positions différentes sur l'échantillon). On remarque dans la figure 1.6 que l'intensité de photoluminescence à 1300nm décroît progressivement lorsque la position de l'excitation s'approche du bord d'échantillon. En traçant la dérivée spatiale de ce signal on peut extraire une distance caractéristique de cette atténuation $L_D = 5\mu m$. La mesure de l'intensité de photoluminescence à 1600 nm (figure 1.5) ne présente pas la même caractéristique. Deux explications sont possibles : soit la longueur de diffusion des porteurs dans la couche d'InGaAs est plus courte, soit ces porteurs ne subissent pas de recombinaisons non-radiatives lorsqu'ils atteignent le bord de l'échantillon. Le signal de photoluminescence à 1600nm chute brusquement lorsque le spot laser dépasse le bord de l'échantillon et ne crée plus de porteurs. La dérivée spatiale révèle un pic d'une largeur d'environ $1\mu m$, ce qui correspond bien à la taille du spot d'excitation.

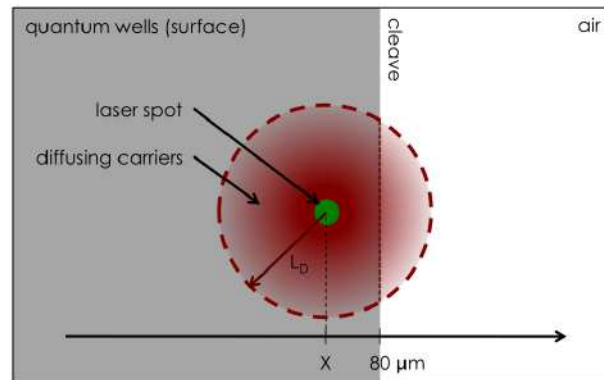


FIGURE 1.4 – Les paires électron-trou sont excitées localement par le spot laser mais peuvent diffuser avant de se recombiner radiativement. Quand la distance entre le spot et le bord de l'échantillon est inférieure à la longueur de diffusion des porteurs, ceux-ci peuvent se recombiner non-radiativement sur la facette. L'intensité de photoluminescence diminue.

1.2.3 Imagerie du plan de Fourier

L'un des rôles d'une antenne est le contrôle de la directivité de l'émission. Les nano-antennes métalliques que nous étudions peuvent modifier le diagramme de rayonnement d'un émetteur fluorescent. L'émission peut par exemple être rendue plus directive, la puissance émise étant contenue dans un angle solide plus fin.

La caractérisation de la direction d'émission peut être faite par l'analyse du plan de Fourier - ou *back-focal plane* - de l'objectif de microscope. Dans le montage expérimental, ce plan est conjugué avec une caméra infrarouge (Xenics Xeva) adaptée à la mesure de photoluminescence. Le capteur CCD de 1000x1000 pixels peut être refroidi par effet Peltier jusqu'à une température de $-50^{\circ}C$. La détectivité du capteur est optimale pour des longueurs d'onde comprises entre $0.9\mu m$ et $1.7\mu m$.

1.2 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

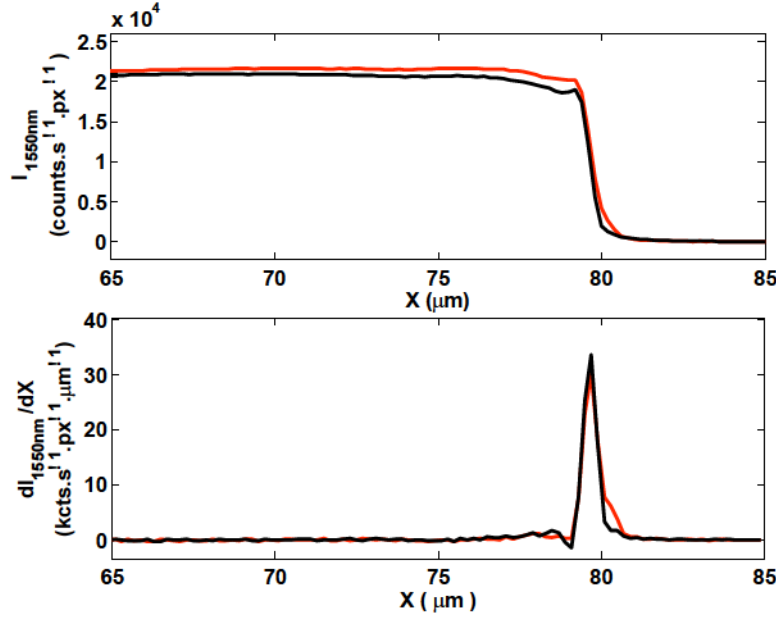


FIGURE 1.5 – Photoluminescence de la **couche d'arrêt (InGaAs bulk, $\lambda = 1600\text{nm}$)** en fonction de la position du spot laser sur l'échantillon (en haut). L'intensité du signal chute brusquement lorsque le spot atteint le bord de l'échantillon ($X = 80\mu\text{m}$). La dérivée de ce signal (en bas) permet d'estimer plus aisément la distance caractéristique de la variation du signal : ici environ $1\mu\text{m}$, ce qui correspond bien à la taille du spot.

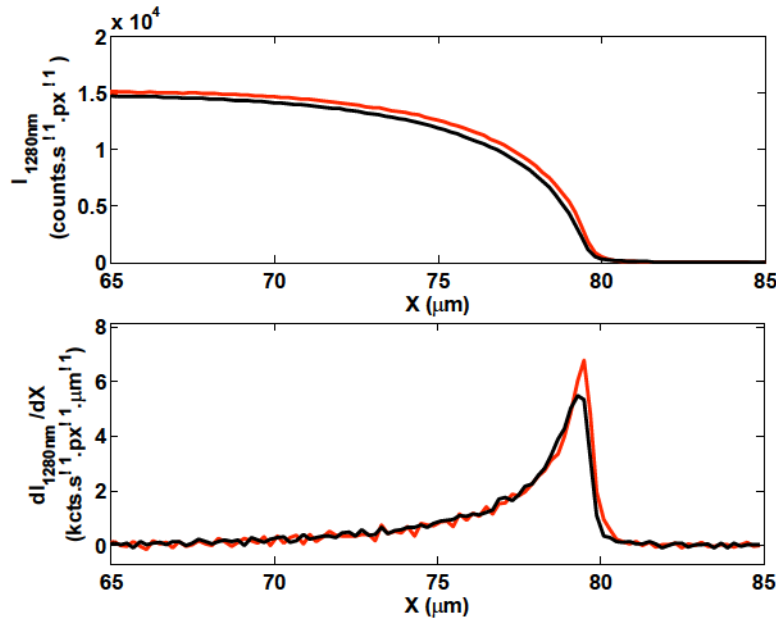


FIGURE 1.6 – Photoluminescence **des puits quantiques (trous lourds, $\lambda = 1300\text{nm}$)** en fonction de la position du spot laser sur l'échantillon (en haut). On remarque que l'intensité diminue progressivement de $X = 70\mu\text{m}$ à $X = 80\mu\text{m}$. La courbe dérivée permet d'estimer une longueur de diffusion des porteurs dans les puits $L_D \approx 5\mu\text{m}$.

DISPOSITIF DE MICROSCOPIE DE FLUORESCENCE

Nous allons détailler maintenant le principe de ce type d'imagerie angulaire et la méthode pour analyser les images obtenues.

a Principe de l'imagerie du plan de Fourier

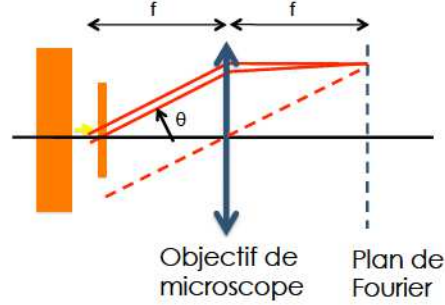


FIGURE 1.7 – Schéma de principe du plan de Fourier (ou *Back-Focal Plane*). C'est le plan focal image de l'objectif de microscope. Une direction d'émission correspond à un point dans le plan de Fourier.

Il est facile de visualiser le fonctionnement de ce type d'imagerie en utilisant les principes de l'optique géométrique. La figure 1.7 montre un objet placé dans le plan focal de l'objectif de microscope émettant une onde plane caractérisée par la direction θ par rapport à l'axe optique du système. Les rayons composant cette onde plane sont parallèles entre eux et focalisent dans le focal image de l'objectif. Ce plan focal image ne contient donc pas l'information géométrique de l'objet émetteur, mais l'information sur le diagramme d'émission. Chaque point dans ce plan correspond à un angle d'émission. Par contre le schéma utilisé ici est trompeur : lorsqu'on veut relier quantitativement l'angle θ à la position du point correspondant dans le plan de Fourier, une approche d'optique géométrique ne suffit plus.

b Analyse d'une image du plan de Fourier

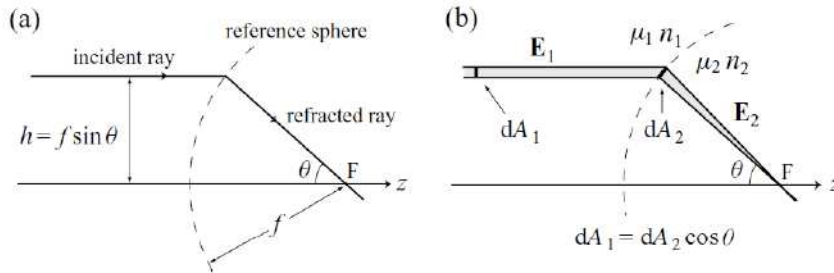


FIGURE 1.8 – Passage d'une surface d'onde sphérique (faisceau convergeant créé par l'objectif de microscope) à une surface d'onde plane (faisceau collimaté). Il faut prendre en compte l'angle θ dans le calcul de l'intensité : la puissance traversant les surfaces dA_1 et dA_2 est la même mais le ratio entre ces surfaces dépend de θ . (Figure extraite de *Principles of Nano-Optics* (Novotny and Hecht, 2012))

Nous présentons maintenant la méthode à utiliser pour convertir la mesure expérimentale en données exploitables. L'image du plan de Fourier nous permet de mesurer

1.2 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

l'intensité $I_{\text{Fourier}}(x, y) = \frac{dP_{\text{pixel}}}{dS_{\text{pixel}}}(x, y)$ en chaque pixel de la caméra (dP_{pixel} est la puissance reçue par un pixel et dS_{pixel} sa surface). L'information à extraire des données est le *diagramme de rayonnement* de l'objet, c'est à dire la puissance rayonnée par unité d'angle solide : $\frac{dP}{d\Omega}(\theta, \phi)$. Lors de la conversion depuis l'image vers le diagramme de rayonnement, il faut s'assurer de respecter la conservation de l'énergie lumineuse. Soit dP la puissance lumineuse contenue dans le faisceau représenté sur la figure 1.8 (b).

$$\begin{aligned} \frac{dP}{d\Omega} &= \frac{dP}{d\theta \sin \theta d\phi}, \\ I_{\text{Fourier}} &= \frac{dP}{dA_1} = \frac{dP}{h dh d\phi} = \frac{dP}{(f \sin \theta) \cdot (f \cos \theta d\theta) \cdot d\phi}, \text{ donc :} \\ I_{\text{Fourier}} &= \frac{1}{f^2 \cos \theta} \frac{dP}{d\Omega} \end{aligned} \quad (1.4a)$$

Nous constatons finalement que pour passer de l'image du plan de Fourier au diagramme de rayonnement il faut :

- faire le changement de coordonnées $h = f \sin \theta$
- s'assurer de la conservation de la puissance avec le terme d'appodisation $\frac{1}{\cos \theta}$

La figure 1.9 est un exemple d'image de plan de Fourier et de diagramme de rayonnement associé. L'échantillon mesuré est un ensemble de molécules de Rhodamine 6G émettant autour de 630nm placées sur une lamelle de verre. La fluorescence est collectée ici par un objectif à immersion (x100, NA 1.3) placé de l'autre côté de la lamelle de verre. Nous utilisons cet exemple car l'émission d'un émetteur proche d'une interface entre deux milieux d'indices optiques différents présente une caractéristique aisément identifiable. Le coefficient de réflexion sur une interface verre/air augmente brusquement lorsque l'angle de l'onde plane se propageant dans le verre dépasse l'angle critique de réflexion totale interne. Cette discontinuité dans le coefficient de réflexion se transpose sur le diagramme de rayonnement dans le verre d'un émetteur proche d'une interface verre/air. Ce type de diagramme de rayonnement est donc un bon choix pour le réglage du dispositif expérimental : il faut ajuster la conjugaison entre le plan de Fourier et la caméra en maximisant le contraste de la discontinuité. Une autre possibilité est d'utiliser simplement la réflexion d'une lumière blanche sur une interface verre/air avec un objectif à immersion.

La réalisation d'une interface graphique en Matlab a été nécessaire pour la conversion de l'image vers le diagramme de rayonnement. La première étape est de détecter le cercle correspondant à la pupille de l'objectif de microscope et le centre de ce cercle. L'angle correspondant est défini par l'ouverture numérique de l'objectif. Nous établissons donc une focale effective reliant le rayon sur la caméra en pixel et l'angle d'émission.

1.2.4 Analyse spectrale

Il est important de caractériser spectralement les propriétés de photoluminescence de l'échantillon. Au cours du processus de fabrication, cela nous permet de vérifier que les différents traitements (gravures, dépôts) n'altèrent pas l'émission des puits quantiques. A la fin de la fabrication cette caractérisation spectrale nous renseigne sur le comportement

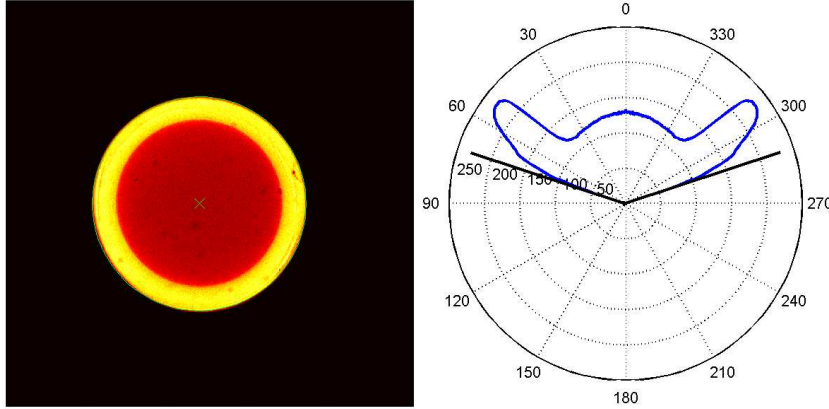


FIGURE 1.9 – Image du plan de Fourier et diagramme de rayonnement équivalent pour la fluorescence de molécules de Rhodamine 6G déposées sur une interface air/verre. Ce diagramme de rayonnement correspond à l'émission dans le substrat de verre et est collecté à l'aide d'un objectif de microscope à immersion (x100, NA=1.3). On remarque une discontinuité dans le diagramme de rayonnement qui correspond à l'angle de réflexion totale interne sur l'interface verre/air : $\theta_{lim} = \sin^{-1}(\frac{n_{air}}{n_{verre}}) \approx 45^\circ$.

optique des antennes métalliques réalisées.

Afin de mesurer le spectre de photoluminescence en chaque point, nous utilisons le dispositif suivant (fig. 1.3) :

- Le plan de l'échantillon est conjugué avec l'entrée d'une fibre optique multimode par un objectif de microscope (x40, NA=0.85). Il est important d'utiliser une fibre avec un coeur de grand diamètre (plusieurs centaines de microns) pour maximiser le couplage vers la fibre et garantir un facteur de transmission constant sur l'ensemble du spectre.
- La fibre est connectée à un spectromètre à réseau Jobin Yvon TRIAX 550 (les miroirs d'imagerie ont une distance focale de 550mm). Le réseau utilisé comporte 150 traits par millimètre. L'ouverture de la fente d'entrée est réglée entre 0.3mm et 0.5mm.
- Le spectromètre fait l'image de la fente sur un détecteur CCD linéaire en GaAs (OMA V, Princeton Instruments) dont l'efficacité quantique est supérieure à 80% pour des longueurs d'onde comprise entre $1\mu\text{m}$ et $1.55\mu\text{m}$. Le détecteur est maintenu à une température de -100°C grâce à un réservoir d'azote liquide. Le détecteur linéaire est composé de 512 pixels d'une largeur de $50\mu\text{m}$. Le temps d'intégration choisi est compris entre 100ms et 1s.

Dans ces conditions d'utilisation, la fenêtre spectrale du détecteur est de 300nm. Le spectre est convolué par la taille de la fente, ce qui correspond à une largeur $\Delta\lambda = 5\text{nm}$

1.2 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

dans le domaine spectral. Ceci est suffisant ici car les spectres que nous étudions n'ont pas de caractéristiques fines. Notons que la fenêtre spectrale de 300nm est suffisante pour analyser la photoluminescence des puits quantiques ($1.1\mu\text{m}$ - $1.35\mu\text{m}$), mais pas pour la comparer à la fluorescence de la couche d'InGaAs émettant autour de $1.6\mu\text{m}$. Pour réaliser cette comparaison il est nécessaire d'acquérir plusieurs spectres centrés sur des longueurs d'ondes différentes en modifiant l'angle du réseau.

Le spectromètre et le détecteur sont commandés à l'aide du logiciel WinSpec. Pendant la mesure, le logiciel est à son tour piloté par un programme Matlab.

1.2.5 Positionnement de l'échantillon

Lors d'une mesure, les différents composants optiques sont fixes. C'est donc l'échantillon qui se déplace par rapport à l'objectif de microscope pour réaliser une cartographie des propriétés de photoluminescence. Afin de déplacer l'échantillon, nous utilisons une platine de translation trois axes piézo-électrique de précision nano-métrique (P-545 3RC7, Physik Instrument) commandée par un contrôleur (E-545, Physik Instrument). Le contrôleur lui-même est interfacé en Matlab.

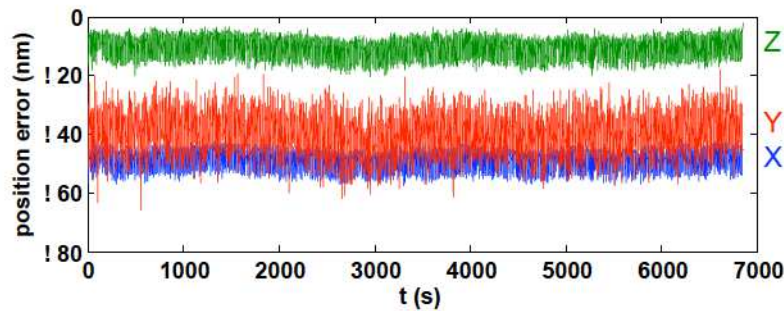


FIGURE 1.10 – La position des trois axes de la platine piezoélectrique est enregistrée en fonction du temps. On remarque une erreur systématique constante qu'on peut corriger numériquement ainsi qu'une dispersion d'environ 10-20nm autour de la position d'équilibre.

La platine piezoélectrique utilisée garantit un positionnement rapide et fiable. Le temps de réponse est inférieur à 50ms. La course maximale est de $200\mu\text{m}$. Nous mesurons (Figure 1.10) l'erreur de positionnement : une commande de position est envoyée au contrôleur et la position réelle est mesurée par les capteurs internes de la platine de déplacement. Ceci est répété pendant deux heures pour vérifier l'absence de déviation au cours du temps. On remarque une erreur constante de quelques dizaines de nanomètres. Il s'agit simplement d'un décalage par rapport à un zéro arbitraire. Cette erreur peut être compensée par un réglage fin du contrôleur, mais il est plus simple d'effectuer une correction logicielle en prenant en compte ce décalage systématique. Les fluctuations de position autour de la position de commande sont de l'ordre de 10nm. Nous considérons que cette précision est bien suffisante ; la résolution de la mesure est limitée par la diffraction soit environ 700nm.

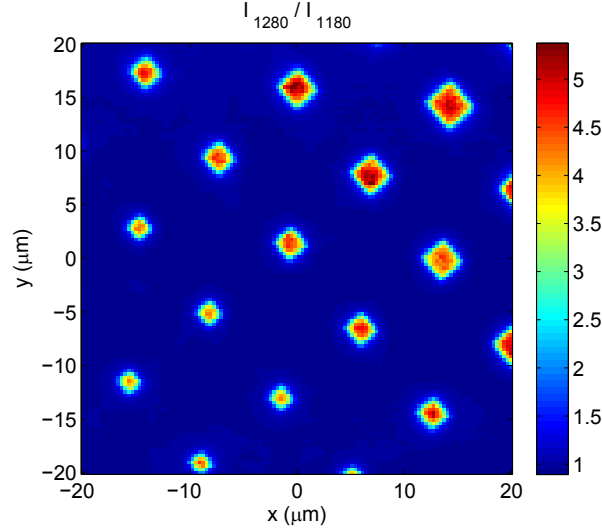


FIGURE 1.11 – Ratio entre l'intensité de la photoluminescence des trous lourds ($\lambda = 1280nm$) et des trous légers ($\lambda = 1180nm$). Sur la surface ont été créés par lithographie électronique des carrés en or (épaisseur $20nm$, largeur variant entre $0.5\mu m$ et $5\mu m$). Le système permet bien de reconstruire une image suffisamment résolue spatialement à partir de la mesure locale des spectres de photoluminescence.

1.2.6 Bilan - Reconstruction d'une image

Le rôle de ce dispositif expérimental est de réaliser des cartographies de photoluminescence. La platine piézoélectrique déplace l'échantillon par pas de quelques centaines de nanomètres. En chaque point le spectre de photoluminescence ainsi que le diagramme de rayonnement sont mesurés. Les paramètres usuels lors d'une mesure sont :

- Système pompé localement ($FWHM_{\text{laser}} = 700nm$) à $\lambda_{\text{laser}} = 980nm$ avec une puissance lumineuse de $\sim 10mW$ (intensité de l'ordre de $10^6 W.cm^{-1}$)
- Collection locale avec trou confocal permettant un filtrage spatial d'une zone de $600nm$ sur l'échantillon
- Mesure du spectre entre $1100nm$ et $1400nm$ avec une résolution de $5nm$ (limitée par la fente d'entrée ouverte de $0.3mm$).
- Déplacement latéral de l'échantillon avec une résolution de $0.5\mu m$ (bien qu'il soit possible de diminuer la résolution jusqu'à $10nm$). Le temps d'acquisition de chaque point est en général de une seconde. L'acquisition d'une image de $10 \times 10 \mu m$ nécessite alors un temps de 7 minutes.

Les données sont directement importées dans une structure Matlab pour être traitées ultérieurement. Il est par exemple possible d'extraire les contributions relatives des bandes de valence de trous lourds et légers au spectre de photoluminescence et d'afficher le ratio entre les deux sous la forme d'une carte (Figure 1.11). Le chapitre 3 abordera en détail les propriétés qui peuvent être extraites de ces mesures.

Chapitre 2

Outils numériques et théoriques

Table des matières

2.1	Introduction et objectifs	23
2.2	Définition et calcul du facteur de Purcell	24
2.2.1	Facteur de Purcell pour un système non dissipatif	24
2.2.2	Facteur de Purcell en présence de pertes	27
2.2.3	Calcul du facteur de Purcell	27
2.3	Etude d'une structure multicouche	27
2.3.1	Interface simple métal-diélectrique	28
2.3.2	Système multicouche métal-isolant-métal	34
2.4	Première approche de l'antenne patch	37
2.4.1	Modes plasmons confinés	38
2.4.2	Géométrie et facteur de Purcell	38
2.5	Calcul numérique exact de l'antenne patch	40
2.5.1	Résumé de l'approche utilisée	40
2.5.2	Détails de la méthode	40
2.5.3	Facteur de Purcell et directions d'émission	44
2.6	Conclusion	45

2.1 Introduction et objectifs

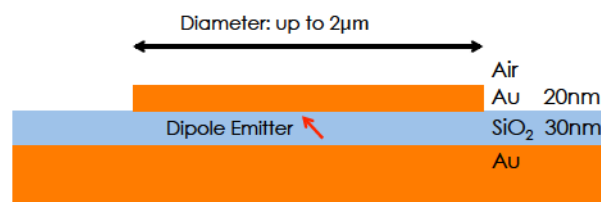


FIGURE 2.1 – Schéma de la structure patch. C'est une structure métal - isolant - métal. La fine couche d'or supérieure est structurée en forme de disque.

Une part conséquente du travail a été la simulation des structures métalliques et leur influence sur les propriétés d'émission de quantum dots fluorescents. Ce travail de

simulation a notamment joué un grand rôle dans la compréhension et l'interprétation des résultats. Dans cette partie, nous allons détailler, à partir des relations fondamentales de l'électromagnétisme, comment une structure métallique qui supporte des modes plasmoniques modifie l'émission d'un émetteur fluorescent. Nous commencerons par des structures simples pour arriver au cas de l'antenne patch métallique schématisée dans la figure 2.1 : un émetteur fluorescent est positionné dans une couche de silice entre une surface d'or et un fin film d'or nanostructuré. Les grandeurs caractéristiques de ce système sont :

- $\lambda_{\text{émetteur}} = 630\text{nm}$
- $h_{\text{silice}} = 30\text{nm}$
- $h_{\text{film,or}} = 20\text{nm}$, D_{antenne} est compris entre 100nm et quelques microns.

Les propriétés de fluorescence ne sont pas intrinsèques à l'émetteur mais dépendent également de son environnement. En particulier, le processus de désexcitation par émission spontanée est piloté par les modes optiques existant dans le système vers lesquels le photon est susceptible d'être émis. Une manière de résumer l'influence de l'environnement sur l'émetteur est d'utiliser la densité locale d'états optique (LDOS). Cette quantité scalaire contient l'information du couplage entre un émetteur et les modes du système. Nous allons conserver cette interprétation du processus d'émission spontanée dans la suite. Nous commencerons par définir dans un cadre général les notions de densité locale d'état et de facteur de Purcell. Ces notions sont nécessaires pour l'étude de la modification de l'émission fluorescente en présence d'un système photonique.

Les structures que nous étudions ont une géométrie plane : les épaisseurs sont très fines devant les dimensions latérales. Pour cette raison, nous étudierons dans un premier temps les modes des empilements multicouches à une dimension. Dans un deuxième temps nous considérerons une structure en deux dimensions dans laquelle les propriétés des différentes régions de l'espace dépendront de l'analyse 1D. Cette décomposition est une approximation du système complet. Nous allons donc terminer par la description d'une méthode de calcul numérique 3D que nous avons utilisée pour décrire sans approximation le système.

2.2 Définition et calcul du facteur de Purcell

2.2.1 Facteur de Purcell pour un système non dissipatif

Pour un émetteur fluorescent, le mécanisme d'émission spontanée d'un photon est caractérisé par un temps τ_{fluor} . C'est le temps moyen pendant lequel l'émetteur reste dans l'état excité avant de rejoindre l'état fondamental par émission spontanée. Il est important de comprendre que ce temps n'est pas une propriété intrinsèque de l'émetteur mais le résultat d'un couplage entre l'émetteur et son environnement. Nous allons présenter comment calculer la durée de vie de fluorescence d'un système à deux niveaux.

a Description classique : puissance émise par un dipôle oscillant

Avant de considérer le cas d'un émetteur réel modélisé par un système à deux niveaux, nous allons étudier l'émission d'un dipôle classique dans un système sans pertes.

2.2 DÉFINITION ET CALCUL DU FACTEUR DE PURCELL

La puissance émise par une distribution de courant est :

$$P = -\frac{1}{2} \int_V \operatorname{Re} \{ \mathbf{j}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r}^3. \quad (2.1)$$

Nous considérons que la source qui crée la distribution de courant $\mathbf{j}$ et le champ $\mathbf{E}$ est un dipôle ponctuel de moment dipolaire $\mathbf{p}$ oscillant à la fréquence ω_0 à la position $\mathbf{r}_0$. Alors

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -i\omega_0 \mathbf{p} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0), \quad (2.2)$$

$$P = \frac{\omega_0}{2} \operatorname{Im} \{ \mathbf{p}^* \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0) \}. \quad (2.3)$$

Nous choisissons d'utiliser le tenseur de Green $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ pour représenter le champ $\mathbf{E}$ généré par le dipôle et diffracté ou réfléchi par l'environnement (considéré non magnétique) :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{\omega_0^2}{c^2 \epsilon_0} \mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega_0) \mathbf{p}. \quad (2.4)$$

La puissance rayonnée peut alors se mettre sous la forme

$$P = \frac{\omega_0^3 |\mathbf{p}|^2}{2c^2 \epsilon_0} [\mathbf{n}_\mathbf{p} \cdot \operatorname{Im} (\mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega_0)) \cdot \mathbf{n}_\mathbf{p}] \quad (2.5)$$

où $\mathbf{n}_\mathbf{p}$ est un vecteur unitaire dans la direction de $\mathbf{p}$. Nous pouvons donc calculer la puissance émise par un dipôle source en évaluant le tenseur de Green du système à la position du dipôle. Nous allons revenir sur ce résultat dans la section suivante. Nous appellerons P_0 et $\mathbf{G}_0$ la puissance émise et le tenseur de Green pour un système de référence ; le plus souvent un milieu homogène.

b Description quantique : durée de vie d'un système à deux niveaux

Nous utilisons l'approche développée dans la littérature pour calculer la durée de vie d'un système à deux niveaux (Novotny and Hecht, 2012). De manière générale, la durée de vie τ d'un système à deux niveaux – ou son taux de désexcitation $\gamma = 1/\tau$ – peut être calculée à l'aide de la *Règle d'Or de Fermi* :

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f |\langle f | \hat{H} | i \rangle|^2 \delta(\omega_f - \omega_0). \quad (2.6)$$

Dans l'état initial $|i\rangle = |e, 0\rangle$, le système à deux niveaux est dans son état excité et aucun photon n'est présent dans les modes de l'environnement. Dans les états finaux $|f\rangle = |g, \{1_{\omega_k}\}\rangle$, le système à deux niveaux est retourné dans son état fondamental et un photon a été émis dans l'un des modes optiques de l'environnement identifié par l'indice k (qui ne représente pas un vecteur d'onde). La sommation sur les différents états finaux correspond donc à une sommation sur les différents modes optiques disponibles dans le système. Le passage de l'état initial à l'état final est possible si les fréquences de la transition ω_0 et du mode optique ω_f coïncident.

L'élément de matrice du couplage entre le système à deux niveaux et le champ peut être exprimé autrement. L'Hamiltonien d'interaction est $\hat{H} = -\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{E}}$ où $\hat{\mathbf{E}}$ est l'opérateur champ électrique et $\hat{\mathbf{p}}$ l'opérateur associé au moment dipolaire. Ces deux opérateurs s'écrivent :

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{E}} &= \sum_k \left[\mathbf{E}_k \hat{a}_k + \mathbf{E}_k^* \hat{a}_k^\dagger \right], \\ \hat{\mathbf{p}} &= \mathbf{p} [|e\rangle\langle g| + |g\rangle\langle e|].\end{aligned}\quad (2.7)$$

L'opérateur champ peut être défini à partir des opérateurs annihilation et création. Notons que l'opérateur $\hat{a}_k^\dagger$ correspond à la création d'un photon dans le mode k . $\mathbf{E}_k = \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ est donc l'amplitude (vectorielle et complexe) du champ du mode k évaluée à la position du système à deux niveaux. L'opérateur moment dipolaire est défini à partir de l'opérateur transition ($\hat{\pi} = |g\rangle\langle e|$ correspond à la transition de l'état excité vers l'état fondamental : $\hat{\pi}|e\rangle = |g\rangle$). $\mathbf{p}$ est la valeur réelle vectorielle du moment dipolaire de cette transition. En utilisant ces notations et en supposant l'orthonormalité des modes optiques ($\langle\{1_{\omega j}\}|\{1_{\omega k}\}\rangle = \delta_{jk}$) on obtient

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_k [\mathbf{p} \cdot (\mathbf{E}_k \otimes \mathbf{E}_k^*) \cdot \mathbf{p}] \delta(\omega_k - \omega_0). \quad (2.8)$$

Dans cette équation $\mathbf{E}_k \otimes \mathbf{E}_k^*$ désigne le produit tensoriel et $\mathbf{p} \cdot (\mathbf{E}_k \otimes \mathbf{E}_k^*) \cdot \mathbf{p}$ est alors un scalaire. Dans le cas d'un dipôle orienté suivant z ce double produit devient simplement $|\mathbf{p}|^2 |E_{k,z}|^2$. Le terme de couplage est donc proportionnel au carré du champ du mode. Cette formulation du taux de désexcitation par émission spontanée est riche de signification et potentiellement d'applications. C'est une interprétation purement modale de l'interaction entre le système à deux niveaux et son environnement. Cela permet de décrire finement comment chaque mode augmente ou diminue la durée de vie de l'émetteur.

Dans le cas d'un système non dissipatif que nous considérons ici, il est possible d'exprimer le tenseur de Green $\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega_0)$ en fonction du champ des modes du système : $\text{Im}(\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega)) = \frac{\pi c^2 \epsilon_0}{\hbar \omega^2} \sum_k \mathbf{E}_k \otimes \mathbf{E}_k^* \delta(\omega - \omega_k)$ (Novotny and Hecht, 2012). Ceci permet d'obtenir γ en fonction du tenseur de Green évalué à la position $\mathbf{r}_0$ du système à deux niveaux :

$$\gamma = \frac{\pi \omega_0}{3 \hbar \epsilon_0} |\mathbf{p}|^2 \rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_0, \omega_0), \quad (2.9)$$

$$\text{avec } \rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_0, \omega_0) = \frac{6 \omega_0}{\pi c^2} [\mathbf{n}_{\mathbf{p}} \cdot \text{Im}(\mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega_0)) \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{p}}], \quad (2.10)$$

Dans cette équation nous avons introduit la densité locale d'états optiques (LDOS) $\rho_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_0, \omega_0)$ qui dépend de l'orientation du moment dipolaire $\mathbf{p}$. La notion de densité locale d'états est largement utilisée dans la communauté de la photonique car c'est elle qui synthétise comment les systèmes photoniques influencent le processus d'émission spontanée. Le résultat le plus important pour nous est que le taux de désexcitation du système à deux niveaux peut être exprimé d'une manière analogue à la puissance émise dans le système par un dipôle classique. Nous appellerons γ_0 le taux d'émission du système à deux niveaux dans un milieu de référence. En comparant les équations 2.5 et 2.10, on peut en déduire une équivalence entre le traitement classique et quantique de l'émission :

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{[\mathbf{n}_{\mathbf{p}} \cdot \text{Im}(\mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega_0)) \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{p}}]}{[\mathbf{n}_{\mathbf{p}} \cdot \text{Im}(\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega_0)) \cdot \mathbf{n}_{\mathbf{p}}]} = \frac{P}{P_0} = F_P, \quad (2.11)$$

2.3 ETUDE D'UNE STRUCTURE MULTICOUCHE

La conséquence est la suivante : pour calculer comment une structure donnée modifie le taux d'émission d'un système à deux niveaux, il suffit de calculer comment le même environnement modifie la puissance émise par un dipôle classique. Ceci nous permet d'effectuer des simulations électromagnétiques pour prédire l'influence de structures photoniques sur l'émission d'objets réels (molécules, atomes, quantum dots). Nous appellerons dans la suite la modification du taux d'émission d'un émetteur par son environnement le facteur de Purcell F_P .

2.2.2 Facteur de Purcell en présence de pertes

L'équivalence faite dans la section précédente entre le calcul classique et quantique de la modification du taux d'émission repose sur l'existence de modes optiques $\mathbf{E}_k(\mathbf{r})$ qui respectent une condition d'orthonormalité. Cette condition n'est plus respectée dans le cas d'un système dissipatif. Il est alors nécessaire d'utiliser la notion de modes *quasi-normaux* (Sauvan et al., 2013).

Malgré la difficulté d'une décomposition modale, la conclusion de la section précédente reste valide. La durée de vie d'un système à deux niveaux est pilotée par la densité locale d'états optiques qui est une quantité classique et elle peut être calculée en présence de pertes (Wylie and Sipe, 1984; Joulain et al., 2003).

2.2.3 Calcul du facteur de Purcell

Nous ne calculerons pas directement la durée de vie d'un émetteur fluorescent dans un système. De manière équivalente, nous calculerons comment ce système modifie la puissance émise par un dipôle par rapport à une situation de référence : c'est le facteur de Purcell (eq. 5.3). Le plus souvent, la situation de référence est un dipôle unique dans un milieu homogène d'indice donné. Le calcul de la puissance émise peut être réalisé de deux manières :

- Dans le premier cas, on calcule uniquement le champ rayonné par le dipôle sur lui-même (équation 2.3), c'est-à-dire le tenseur de Green $\mathbf{G}$ évalué à la position du point source. Ceci a l'avantage de nécessiter peu de calcul.
- Dans le deuxième cas, on calcule séparément la puissance rayonnée en champ lointain par le couple (dipôle, système) et la puissance absorbée dans les sections absorbantes du système. Ce calcul nécessite le développement en ondes planes du champ et l'intégration de la puissance dissipée sur un grand volume. Le calcul est donc plus long mais permet de distinguer les pertes radiatives et non radiatives et donc d'évaluer le rendement radiatif du système.

Nous allons maintenant appliquer ces méthodes pour calculer le facteur de Purcell pour un émetteur dans la structure modèle de la figure 2.1. Comme nous l'avons vu dans la section 2.2.1b, l'influence du système sur l'émetteur peut être interprétée comme l'interaction entre les modes optiques du système et l'émetteur.

2.3 Etude d'une structure multicouche

Le système considéré (fig. 2.1) possède des dimensions latérales (quelques centaines de nanomètres) grandes devant les épaisseurs des couches (quelques dizaines de nano-

mètres). On peut donc en première approximation voir l'antenne patch comme un système multicouche à une dimension. Ce système va nous servir d'une part à introduire la notion de mode d'une structure, en particulier les modes de types plasmons de surface, et d'autre part à présenter les moyens numériques mis en œuvre pour trouver ces modes.

2.3.1 Interface simple métal-diélectrique



FIGURE 2.2 – Emetteur idéal (dipôle) à proximité d'une surface d'or.

Nous considérons ici la brique de base de notre empilement multicouche : une interface entre de l'or et de l'air, les deux milieux étant semi-infinis (fig.2.2). Les calculs seront réalisés à une longueur d'onde de 630nm, ce qui correspond à l'émission des quantum dots colloïdaux utilisés expérimentalement dans le chapitre 4. Le cas d'une simple interface métal-diélectrique va nous servir d'exemple pour expliquer la manière dont les modes de structures sont obtenus numériquement.

a Mode propre de la structure : le plasmon de surface

Un mode est une solution des équations de Maxwell en l'absence de source. Plus précisément, on cherche une solution à l'équation d'onde suivante :

$$\nabla \times \nabla \times E_j(r, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_j(r, \omega) E_j(r, \omega) = 0, \quad (2.12)$$

où $j = 1, 2$ désigne le milieu considéré. Cette équation peut être résolue analytiquement dans la cas simple que nous traitons ici. Nous cherchons une solution Transverse Magnétique (TM, ou p) de la forme

$$E_{x,1} = E_0 e^{ik_{\parallel} x - i\omega t} e^{+ik_{z,1} z} \quad (2.13)$$

$$E_{x,2} = E_0 e^{ik_{\parallel} x - i\omega t} e^{-ik_{z,2} z} \quad (2.14)$$

qui respecte la conservation de $k_{\parallel}$ dans le système. Puisque nous cherchons une solution sans source, les champs dans les deux demi-espaces correspondent à des ondes sortantes (en prenant $\text{Re}(k_{z,j}) > 0$). De plus, nous cherchons une solution transverse de sorte que $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$, c'est à dire $k_{\parallel} E_{x,j} + k_{z,j} E_{z,j} = 0$. On a donc :

$$E_{z,1} = -\frac{k_{\parallel} E_0}{k_{z,1}} e^{ik_{\parallel} x - i\omega t} e^{+ik_{z,1} z} \quad (2.15)$$

$$E_{z,2} = +\frac{k_{\parallel} E_0}{k_{z,2}} e^{ik_{\parallel} x - i\omega t} e^{-ik_{z,2} z}. \quad (2.16)$$

2.3 ETUDE D'UNE STRUCTURE MULTICOUCHE

On impose maintenant les conditions de continuité pour E_x et $D_\perp$:

$$E_{x,1} - E_{x,2} = 0 \quad (2.17)$$

$$\epsilon_1 E_{z,1} - \epsilon_2 E_{z,2} = 0. \quad (2.18)$$

En utilisant l'équation 2.18 et les relations 2.16, on obtient :

$$\epsilon_1 k_{z,2} + \epsilon_2 k_{z,1} = 0 \quad (2.19)$$

Pour ω fixé, cette équation est seulement fonction de $k_\parallel$. En effet, les composantes verticales du vecteur d'onde sont définies par $k_\parallel^2 + k_{z,j}^2 = \epsilon_j k_0^2$. Rappelons que le choix du signe de $k_{z,j}$ est imposé par le fait que nous considérons des ondes sortantes. Obtenir une solution $k_\parallel$ à l'équation 2.19 détermine donc entièrement le mode de la structure. Dans le cas où le milieu 1 est diélectrique et le milieu 2 métallique, il existe une solution qui correspond à une onde de surface appelée plasmon. Les propriétés de ce plasmon seront détaillées dans la section suivante.

b Recherche numérique d'un mode plasmon

Pour trouver numériquement le mode d'une structure, on cherche une résonance de la réponse du système à une excitation par une onde plane ou par une source (dipôle) dans son voisinage. En pratique, on cherche la valeur d'une variable dans le domaine complexe qui fait diverger une quantité physique. Par exemple, les quantités physiques dont on cherche les résonances peuvent être la valeur du champ électrique en un point, un coefficient de transmission ou de réflexion. La variable dont on cherche la valeur dans le domaine complexe peut être un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ ou la fréquence ω de la source. Trouver une divergence du champ électrique en présence d'une source est l'analogue numérique au fait d'obtenir une solution des équations de Maxwell sans source. Le choix de la variable complexe (ω ou $\mathbf{k}$) dépend de ce que l'on cherche étudier. Par exemple, dans le cas d'une structure unidimensionnelle, si l'on se place à fréquence réelle, on peut chercher la valeur complexe $\mathbf{k}_\parallel$ du mode, c'est à dire la projection le long de l'interface du vecteur d'onde du mode. La partie réelle de $\mathbf{k}_\parallel$ correspond alors au vecteur d'onde associé à ce mode, et sa partie imaginaire est reliée à la longueur d'atténuation de ce mode au cours de la propagation. Au contraire, si on se place à $\mathbf{k}_\parallel$ réel, on obtient une fréquence complexe. La partie réelle de ω est la fréquence du mode et sa partie imaginaire est reliée au temps d'atténuation du mode.

Appliquons ce formalisme au cas de l'interface entre l'or et l'air. Nous choisissons d'utiliser une fréquence réelle (correspondant à la longueur d'onde de 630nm) et un vecteur d'onde $\mathbf{k}_\parallel$ complexe. Nous allons chercher la résonance du facteur de réflexion de cette interface pour une onde polarisée transverse magnétique (TM, le champ électrique est dans le plan d'incidence). Dans ce cas le coefficient de réflexion ne dépend que de $k_\parallel$ et s'écrit :

$$r^{\text{TM}}(k_\parallel) = \frac{\epsilon_2 k_{z1} - \epsilon_1 k_{z2}}{\epsilon_2 k_{z1} + \epsilon_1 k_{z2}}, \quad (2.20)$$

$$k_{zi}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \mu_i \epsilon_i - k_\parallel^2 = n_i^2 k_0^2 - k_\parallel^2 \quad (2.21)$$

Trouver le pôle de ce coefficient de réflexion correspond à résoudre $\epsilon_2 k_{z1} + \epsilon_1 k_{z2} = 0$. La condition d'existence du mode est donc bien la même que dans le traitement analytique. Continuons notre approche entièrement numérique.

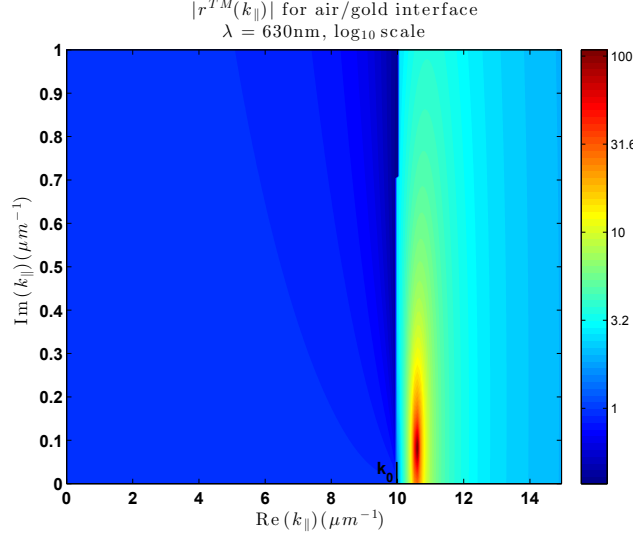


FIGURE 2.3 – Module du coefficient de réflexion $|r^{\text{TM}}|$ d’une interface or-air en fonction de $k_{\parallel}$, l’amplitude complexe du vecteur d’onde incident projeté sur l’interface. On remarque une divergence de $|r^{\text{TM}}|$ à laquelle on associe un mode : $k_{\parallel \text{mode}} = 10.6 + i0.082 \mu\text{m}^{-1}$. Signalons que ce coefficient de réflexion en amplitude est calculé pour des valeurs de $k_{\parallel}$ plus grandes que k_0 et peut alors prendre des valeurs supérieures à l’unité. Pour $\text{Re}(k_{\parallel}) < k_0$ on a bien $|r^{\text{TM}}| < 1$.

La figure 2.3 montre comment $|r^{\text{TM}}|$ varie quand $k_{\parallel}$ prend des valeurs dans le domaine complexe. On peut repérer la divergence du coefficient de réflexion en $k_{\parallel} = 10.6 + i0.082 \mu\text{m}^{-1}$ (pour $\lambda = 630\text{nm}$, $k_0 = 9.97 \mu\text{m}^{-1}$). Bien sûr dans le cas d’une recherche de mode il n’est pas nécessaire de calculer la valeur de $|r^{\text{TM}}|$ pour toutes les valeurs de $k_{\parallel}$ dans le plan complexe : il est possible de réaliser un calcul d’optimisation. Les méthodes d’optimisation habituelles peuvent être utilisées pour chercher la divergence ; nous utilisons une méthode du gradient.

La connaissance de $k_{\parallel}$ suffit à calculer, à une constante près, la valeur du champ électrique du mode dans ce système unidimensionnel (équations 2.13 à 2.16). Le champ du mode plasmon obtenu ici est représenté dans la figure 2.4. Signalons dès maintenant une propriété du mode qui aura son importance ultérieurement : l’amplitude de la composante perpendiculaire à l’interface ($|E_z|$) est plus grande que celle de la composante parallèle ($|E_x|$).

Notons que, en général, nous préférons utiliser les notions d’indice effectif et de longueur de propagation du mode plutôt que la valeur complexe $k_{\parallel}$:

$$n_{\text{eff}} = \frac{\text{Re}(k_{\parallel})}{k_0} = 1.06 \quad (2.22)$$

$$L_{\text{prop}} = \frac{1}{\text{Im}(k_{\parallel})} = 12 \mu\text{m} \quad (2.23)$$

2.3 ETUDE D'UNE STRUCTURE MULTICOUCHE

Remarquons que, définie ainsi, la longueur de propagation correspond à la distance pour laquelle l'amplitude du champ du mode est divisée par e . La longueur d'atténuation en intensité est deux fois plus courte.

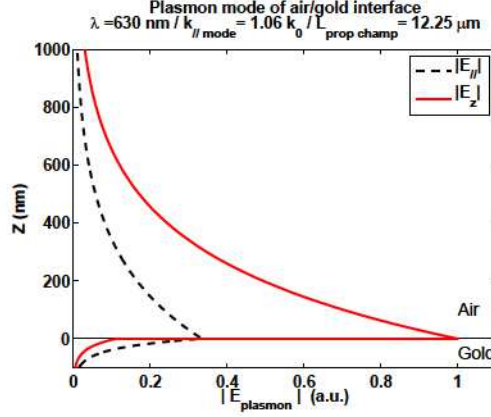


FIGURE 2.4 – Champ d'un plasmon de surface sur une interface or-air pour une longueur d'onde $\lambda = 630$ nm. Le champ est confiné à proximité de l'interface : les longueurs de pénétration sont de quelques centaines de nanomètres dans le milieu diélectrique et quelques dizaines de nanomètres dans le métal. La composante verticale du champ a l'amplitude la plus grande.

Il est fondamental de constater que l'indice effectif du mode est plus grand que l'indice du milieu diélectrique. Ceci nous conduit aux deux conséquences suivantes :

- Il n'est pas possible de coupler une onde plane incidente à ce mode. En effet pour qu'un couplage soit possible il faut respecter la condition de continuité $k_{\parallel \text{onde plane}} = \text{Re}(k_{\parallel \text{mode}}) = n_{\text{eff}} k_0$. Sachant que $k_{\parallel \text{onde plane}} = n_{\text{air}} k_0 \sin(\theta_{\text{inc}})$, il n'existe pas d'angle θ_{inc} satisfaisant cette condition.
- Le champ électrique du mode est évanescent dans le milieu diélectrique (fig. 2.4). La composante verticale du vecteur d'onde est complexe et vaut $k_{z, \text{air}}^2 = n_{\text{air}}^2 k_0^2 - k_{\parallel}^2 = -12.95 - 1.74i$ dans ce cas particulier. Par conséquent le champ peut s'écrire $\mathbf{E}(x, z) = \mathbf{E}_0(x) \exp(ik_z z) = \mathbf{E}_0(x) \exp(i(\text{Re}(k_z)z) \exp(-\text{Im}(k_z)z)$. On constate que $\frac{1}{\text{Im}(k_{z, \text{air}})} = 277 \text{ nm}$ est la longueur caractéristique de l'atténuation du mode dans l'air, c'est à dire du confinement du mode. Avec la relation 2.21 on comprend que plus l'indice effectif n_{eff} du mode est élevé, plus $\text{Im}(k_z)$ est grand et donc meilleur est le confinement du mode.

c Modification de la durée de vie d'un émetteur près de l'interface

Nous allons maintenant analyser la manière dont le mode plasmon de la structure modifie la durée de vie d'un émetteur. Pour cela, nous allons appliquer la méthode développée dans la section 2.2.2 : le calcul du facteur de Purcell peut être ramené au simple calcul du champ rayonné par un dipôle sur lui-même, après diffusion par l'environnement. Il est ici possible d'exprimer analytiquement le champ diffusé par le système et donc la modification de durée de vie. Ce traitement analytique va nous permettre de mettre en

évidence l'influence du mode plasmon sur la durée de vie. Nous profiterons de cet exemple pour aborder la notion de *quenching* de la fluorescence par un objet métallique.

Le système est le suivant : un émetteur dans l'air (ϵ_1) à une distance z_s d'une surface d'or (ϵ_2). Le moment dipolaire est (p_x, p_y, p_z) et la pulsation correspond à $\lambda_0 = 630\text{nm}$. Nous appelons γ_0 le taux de recombinaison et P_0 la puissance rayonnée dans le milieu de référence (air). En présence de l'interface, on peut exprimer la modification du taux d'émission γ et de la puissance émise P en utilisant la représentation angulaire du champ d'un dipôle (transformée de Fourier dans le plan (k_x, k_y)) (Novotny and Hecht, 2012) :

$$\begin{aligned} \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{P}{P_0} = 1 &+ \frac{3}{2} \frac{p_z^2}{\mathbf{p}^2} \int_{k_{\parallel}=0}^{\infty} \text{Re} \left[\frac{k_{\parallel}^3}{k_1^2 k_{z1}} r^{\text{TM}} e^{2ik_{z1}z_s} \right] dk_{\parallel} \\ &+ \frac{3}{4} \frac{p_{\parallel}^2}{\mathbf{p}^2} \int_{k_{\parallel}=0}^{\infty} \text{Re} \left[\frac{k_{\parallel}}{k_{z1}} \left(r^{\text{TE}} - \frac{k_{z1}^2}{k_1^2} r^{\text{TM}} \right) e^{2ik_{z1}z_s} \right] dk_{\parallel}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

r^{TM} et r^{TE} sont les coefficient de réflexion de Fresnel¹ pour les deux polarisations. La composante verticale du vecteur d'onde k_{z1} est définie dans l'équation 2.21 et ne dépend que de la projection horizontale du vecteur d'onde $k_{\parallel}$.

Dans un souci de simplicité, nous considérons séparément le cas d'un dipôle perpendiculaire puis parallèle à l'interface. La figure 2.5 représente l'intégrande de l'équation 2.24 en fonction de $k_{\parallel}$ pour trois distances z_s (à gauche) et la modification totale du taux de recombinaison en fonction de la distance entre la source et la surface (à droite).

Dans le cas d'un dipôle perpendiculaire à la surface, on peut distinguer, pour la modification de la durée de vie, trois régimes différents :

1. $z_{\text{source}} > 200\text{nm}$. Faibles oscillations de la puissance émise. Ces oscillations sont le résultat de la variation de la phase du champ réfléchi par la surface d'or lorsqu'il revient sur le dipôle source. On constate dans la courbe de gauche ($z_s = 500\text{nm}$, rouge) que seules contribuent les ondes propagatives $k_{\parallel} < k_0$. En effet, pour $k_{\parallel} > k_0$, $k_{z1} = \sqrt{k_1^2 - k_{\parallel}^2}$ devient complexe. Pour une distance suffisamment grande, on a alors $|e^{2ik_{z1}z_s}| \ll 1$: la contribution des ondes évanescentes devient donc négligeable.
2. $10\text{nm} < z_{\text{source}} < 200\text{nm}$. Dans ce régime, les ondes évanescentes $k_{\parallel} > k_0$ peuvent contribuer à la puissance émise. On remarque que la puissance émise dépend exponentiellement de la distance à l'interface, ce qui est caractéristique du mode plasmon de l'interface air/or identifié précédemment. On peut voir la contribution de ce mode dans la courbe de gauche ($z_s = 50\text{nm}$, vert) : un pic localisé autour de $k_{\parallel} = k_{\text{mode}}$.
3. $z_{\text{source}} < 10\text{nm}$. Le puissance émise diverge rapidement lorsque le dipôle s'approche de l'interface. En réalité la dépendance est $P/P_0 \propto (1/z_s)^3$ mais l'échelle ne permet pas de l'identifier clairement ici. Cette contribution importante à la puissance émise est ce que nous appellerons *quenching* de la fluorescence : le dipôle transfère son énergie au métal de manière non radiative via des interactions

1. r^{TM} est défini dans l'équation 2.21. $r^{\text{TE}} = \frac{\mu_2 k_{z1} - \mu_1 k_{z2}}{\mu_2 k_{z1} + \mu_1 k_{z2}}$

2.3 ETUDE D'UNE STRUCTURE MULTICOUCHE

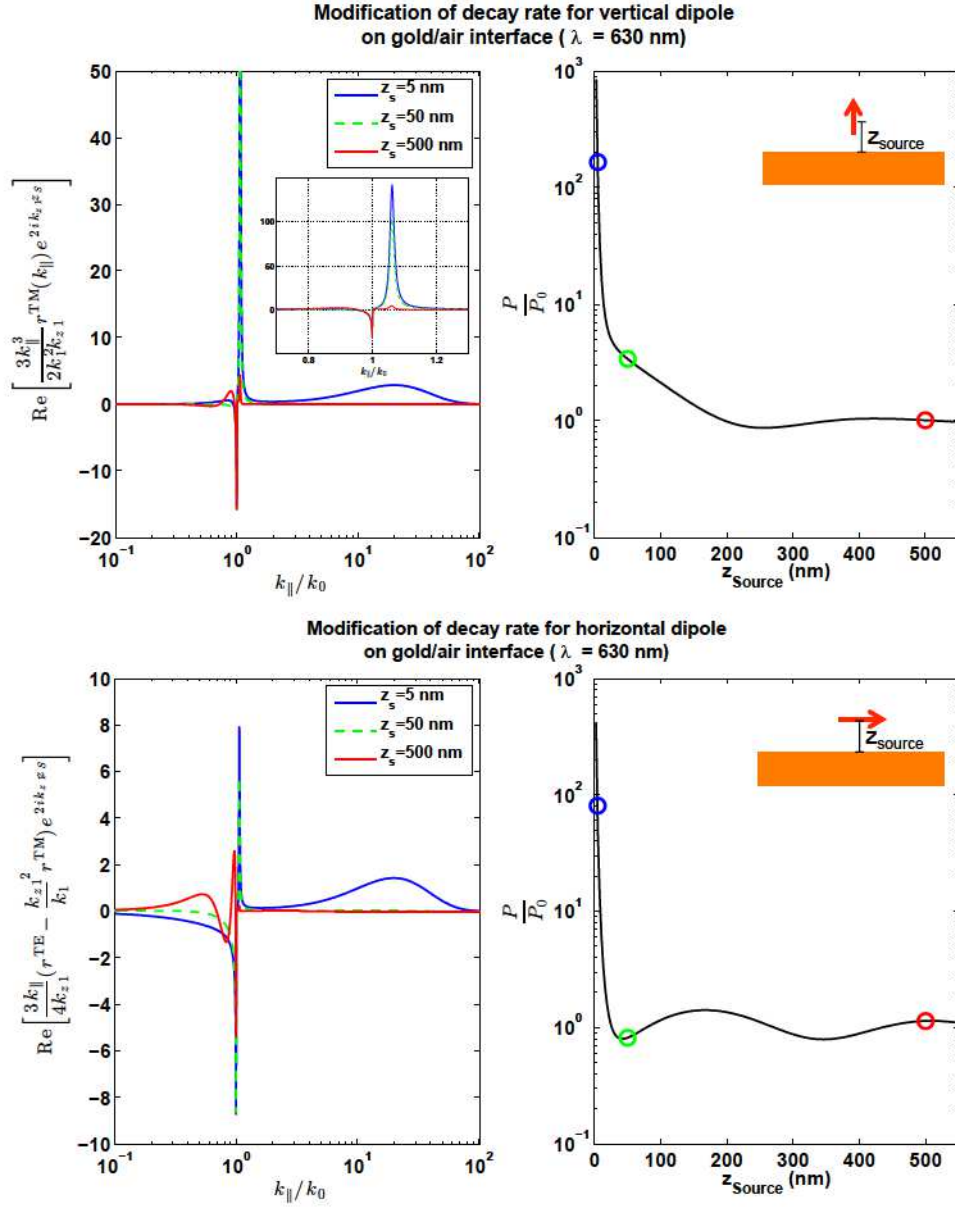


FIGURE 2.5 – Influence de la densité locale d'états sur la durée de vie d'un émetteur à proximité d'une surface métallique. Les courbes de gauches représentent les intégrandes de l'équation 2.24 en fonction de $k_{\parallel}$ pour trois distances émetteur-surface. On peut constater l'influence du mode plasmon (pic situé à $k_{\parallel} = 1.06k_0$) qui est particulièrement importante pour un dipôle perpendiculaire à la surface. On remarque également que l'effet du *quenching* (contribution des grands vecteurs d'onde $10k_0 < k_{\parallel} < 100k_0$) est similaire pour les deux orientations du dipôle. Les courbes de droite représente le facteur de Purcell en fonction de la distance émetteur-surface. Pour les distances faibles ($z_s < 10\text{nm}$) le quenching domine. Pour z_s compris entre 20 et 200nm, le mode plasmon domine pour l'émission d'un dipôle vertical : la décroissance exponentielle du facteur de Purcell correspond à l'amplitude du champ du mode plasmon qui décroît exponentiellement depuis la surface (voir fig. 2.4).

coulombiennes de courte portée. On remarque grâce à la courbe de gauche qu'il s'agit d'une contribution à grand vecteur d'onde ($5k_0 < k_{\parallel} < 100k_0$) c'est à dire très localisée spatialement. Le couplage à ces modes est purement non radiatif et sera toujours pour nous un phénomène à éviter. Dans les réalisations futures, il conviendra donc de s'assurer que la distance entre un émetteur fluorescent et un objet métallique soit plus grande que 10 nm.

La deuxième ligne de la figure 2.5 correspond à un dipôle parallèle à la surface d'or. Nous pouvons maintenant identifier seulement deux régimes : influence des ondes propagatives à longue distance et quenching de la fluorescence à courte distance. Le couplage au mode plasmon est beaucoup plus faible que dans le cas d'un émetteur vertical. Rappelons que le couplage d'un émetteur est proportionnel au carré du champ du mode. En utilisant la figure 2.4 représentant le champ du mode plasmon, nous pouvons estimer que $|E_z^{\text{plasmon}}|^2/|E_x^{\text{plasmon}}|^2 \approx 10$. Le couplage au mode plasmon est donc dix fois plus faible pour un dipôle parallèle à l'interface.

Synthèse :

Une structure 1D (empilement de couches planes) est susceptible de supporter des modes que l'on peut identifier par leur vecteur d'onde complexe $k_{\parallel}$ ou par leur indice effectif $n_{\text{eff}} = \text{Re}(k_{\parallel}/k_0)$ et leur distance de propagation $L_{\text{prop, champ}} = 1/\text{Im}(k_{\parallel})$. Pour trouver le vecteur d'onde caractéristique du mode on cherche une divergence - un pôle - d'une quantité physique que l'on peut calculer numériquement. Il est difficile de calculer explicitement l'influence d'un mode particulier sur la durée de vie d'un émetteur fluorescent (problème de la définition du volume modal). Cependant il est relativement aisé de calculer comment l'environnement dans son ensemble modifie la durée de vie. Il suffit en effet de calculer le champ diffusé par l'environnement à la position du dipôle source. Un tel calcul prend en compte non seulement le couplage aux ondes propagatives et aux modes de la structure (modes plasmoniques par exemple) mais aussi le couplage aux modes localisés responsables du quenching de la fluorescence (typiquement lorsqu'un émetteur est à moins de 10nm d'un objet métallique). Nous allons maintenant utiliser les outils numériques décrits dans cette section pour étudier des structures plus complexes.

2.3.2 Système multicouche métal-isolant-métal

a Structure étudiée et analyse des modes



FIGURE 2.6 – Schéma de la structure 1D. Sur un substrat d'or, un dipôle est placé au milieu d'une couche de silice surmontée d'une couche d'or de 20nm d'épaisseur.

La structure étudiée dans ce paragraphe est représentée sur la figure 2.6. Au dessus d'une surface d'or est déposée une couche diélectrique puis un film d'or de 20nm d'épais-

2.3 ETUDE D'UNE STRUCTURE MULTICOUCHE

seur. Un émetteur est placé au milieu de la couche diélectrique. Nous allons prendre l'exemple d'un système pour lequel le diélectrique est du verre (SiO_2) d'indice $n = 1.5$. La source émet à $\lambda = 630\text{nm}$. Pour comprendre quels sont les modes d'une structure de ce type nous allons faire varier l'épaisseur de silice.

La méthode décrite dans le paragraphe 2.3.1b est toujours valable ici. Nous pouvons donc procéder à la recherche des modes dans la structure de la même manière : nous cherchons dans le domaine complexe les valeurs de k correspondant à une divergence du facteur de réflexion. La figure 2.7 représente l'indice effectif et la longueur de propagation des modes Transverse Magnétique (TM) lorsque l'on modifie l'épaisseur de la couche de silice qui sépare les deux surfaces métalliques. Dans cette structure simple on peut distinguer deux catégories de modes à l'aide de cette représentation.

- **Modes de guide diélectrique** (courbe rouge). Ces modes sont caractérisés par un indice effectif compris entre celui du milieu diélectrique (1.5) et celui de l'air. Puisque $n_{\text{eff}} < n_{\text{SiO}_2}$, ces modes sont propagatifs dans le verre. $n_{\text{eff}} > n_{\text{air}}$ implique que le mode est évanescent dans l'air. Le mode est donc guidé dans la couche de diélectrique. On peut alors voir la structure comme un guide d'indice élevé utilisant la réflexion totale interne du mode pour le guider. Le guidage est possible tant que l'angle θ de propagation du mode est suffisamment rasant. La condition $\theta > \theta_c$ (avec $\sin(\theta) = \frac{k_{\parallel}}{n_{\text{SiO}_2} k_0}$ et $\sin(\theta_c) = \frac{n_{\text{air}}}{n_{\text{SiO}_2}}$) correspond à avoir $n_{\text{eff}} > n_{\text{air}}$. Notons que ces modes subissent des pertes au cours de leur propagation : une partie de l'énergie est absorbée par le métal.
- **Modes de guide diélectrique à fuites** (Vassallo, 1985) (courbes jaune et cyan). Ces modes ont un indice effectif inférieur à celui de l'air. L'onde qui se propage dans le guide se couple à une onde plane qui se propage dans le milieu extérieur. Le mode rayonne son énergie au cours de sa propagation : sa longueur de propagation est donc beaucoup plus courte.
- **Modes Plasmons** (courbes verte et bleue) Ces modes sont caractérisés par une faible distance de propagation et un indice effectif supérieur à l'indice du milieu diélectrique dans lequel ils sont localisés. Dans une structure multi-couche comme celle étudiée ici, la seule donnée de l'indice effectif n'est pas suffisante pour décider du caractère plasmonique d'un mode. Par exemple représenté en bleu est un mode plasmon dont l'indice effectif passe de 1.8 pour une épaisseur de silice de 500nm à 1.08 pour une épaisseur de 30nm. La représentation du champ du mode est un autre moyen de décider de la nature plasmonique d'un mode : dans ce cas le champ a des maxima aux interfaces métal-diélectrique. La figure 2.8 représente le champ des deux modes plasmon existant dans cette structure.

Pour une épaisseur de silice de 30nm (ce qui sera le cas de l'étude expérimentale du chapitre 4), on constate à l'aide de la figure 2.7 que les seuls modes qui existent dans la structure sont les deux modes plasmoniques. Ces modes sont représentés en figure 2.8. On peut constater que, dans la couche de silice, l'amplitude du champ est beaucoup plus faible pour le mode dont la longueur de propagation est la plus grande. La conséquence est qu'un émetteur placé au sein de la couche de silice verra son émission spontanée modifiée principalement par le mode *short-range* fortement confiné.

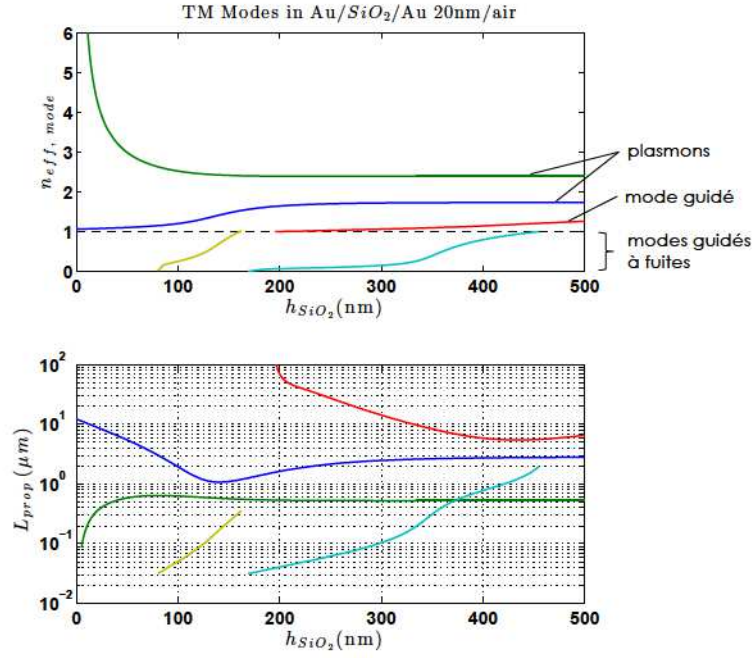


FIGURE 2.7 – Modes TM de la structure Air/ Au 20nm / SiO₂ / Au en fonction de l'épaisseur de la couche de silice. Les courbes bleue et verte correspondent à des modes plasmoniques. On constate que 200nm est l'épaisseur de coupure du mode guidé (courbe rouge).

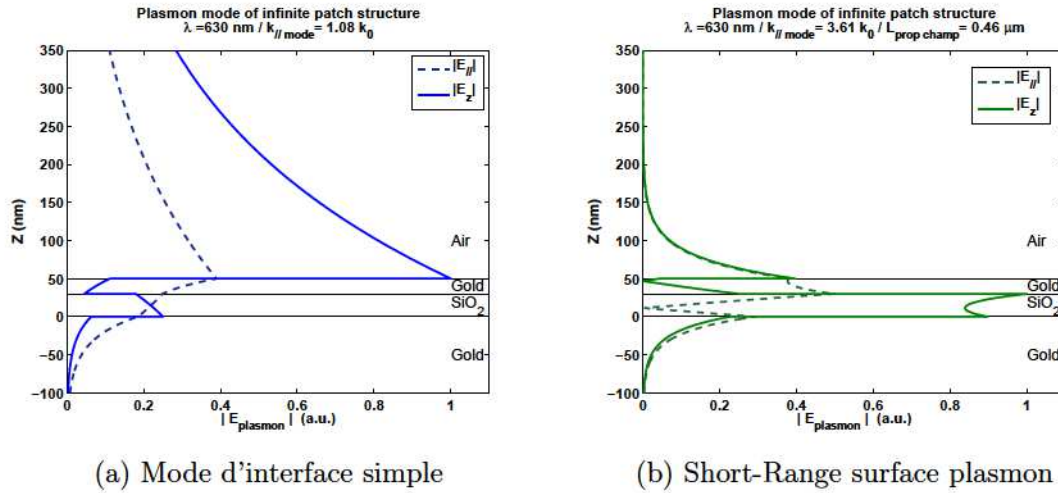


FIGURE 2.8 – Plusieurs modes plasmons existent dans la structure film. Le mode que nous exploitons est le *Short-Range Surface Plasmon* (b) caractérisé par une longueur de propagation faible et un indice effectif important. Ce mode est très confiné dans la couche diélectrique de 30nm et contribue donc de manière importante à la densité locale d'états optiques. L'autre mode peut être assimilé au mode plasmon d'une simple interface or/air présenté dans la figure 2.4

2.4 PREMIÈRE APPROCHE DE L'ANTENNE PATCH

b Quenching de fluorescence dans la structure

L'analyse modale qui vient d'être réalisée ne prend pas en compte la modification de l'émission spontanée par le *quenching* de la fluorescence. Comme nous l'avons expliqué dans la section 2.3.1c, cette contribution ne peut pas être attribuée à des modes plasmoniques. Cependant, il est possible d'inclure la contribution du quenching en calculant le champ rayonné par le dipôle, ce qui peut être fait analytiquement dans le cas d'une structure unidimensionnelle. Le facteur de Purcell pour un dipôle vertical placé dans la couche de silice de la structure 1D est donné en fonction de la position du dipôle dans la couche sur la figure 2.9. En effectuant un ajustement sur cette courbe, on peut extraire la contribution du quenching et vérifier que, pour un émetteur au centre de la couche de silice de 30nm d'épaisseur, le quenching de la fluorescence représente moins de 5% l'énergie perdue par l'émetteur. Finalement c'est bien le mode plasmon identifié précédemment qui pilote l'émission spontanée d'un émetteur situé dans la structure.

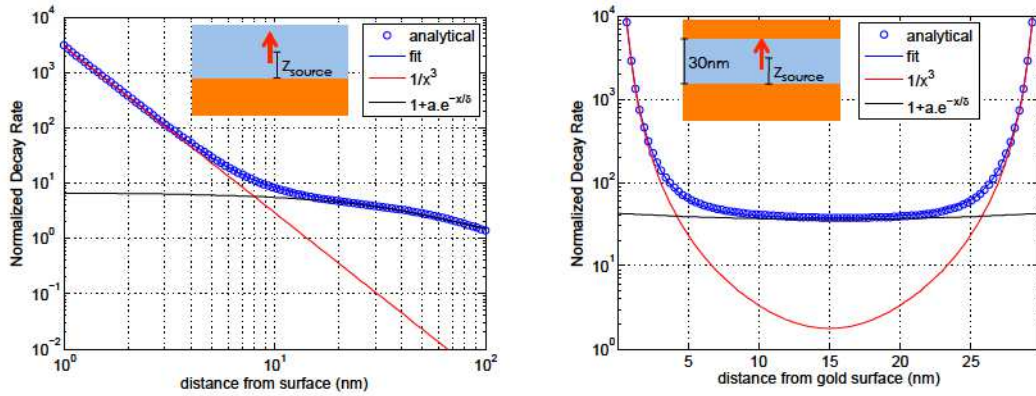


FIGURE 2.9 – **Gauche** : facteur de Purcell en fonction de la distance entre un émetteur vertical et une surface d'or. La contribution du quenching (ajustement en $d_{\text{émetteur-or}}^{-3}$) peut être clairement distinguée de celle de plasmon (ajustement exponentiel) et la transition se situe autour de $z_{\text{émetteur}} = 8\text{nm}$.

Droite : calcul du facteur de Purcell en fonction de la position d'un émetteur vertical dans la couche de silice. Lorsque l'émetteur est proche d'une surface d'or (en $z = 0\text{nm}$ ou en $z = 30\text{nm}$) le *quenching* fait diverger le facteur de Purcell. On effectue un ajustement de cette courbe en prenant une contribution du quenching en $d_{\text{émetteur-or}}^{-3}$ et deux exponentielles décroissantes depuis les surfaces pour la contribution du plasmon (voir la fig. 2.8b pour la distribution de champ dans la couche diélectrique). Cet ajustement montre que, lorsque l'émetteur est au centre du système, le quenching contribue pour moins de 5% au facteur de Purcell.

2.4 Première approche de l'antenne patch

L'objectif de cette section est de montrer que l'étude des modes dans la structure unidimensionnelle permet de comprendre qualitativement comment la structure finale 3D modifie l'émission fluorescente d'un émetteur. La modélisation quantitative de la structure complète sera menée dans la section 2.5.

2.4.1 Modes plasmons confinés

Nous avons identifié quels modes existaient dans la structure multicouche unidimensionnelle représentée dans la figure 2.6 et nous avons déterminé que le mode plasmon le plus confiné apportait la contribution principale à la modification de la durée de vie d'un émetteur fluorescent placé dans ce système. La propagation de ce mode peut être résumée par son vecteur d'onde complexe $\mathbf{k}_{\text{plasmon}}$ ou de manière équivalente par son indice effectif et sa longueur d'atténuation.

On considère maintenant la structure à trois dimensions représentée dans la figure 2.1 : le film d'or considéré dans la section précédente est maintenant limité latéralement pour obtenir un disque d'or sur la couche diélectrique. Nous allons mettre en place une méthode simple permettant de trouver les modes qui existent dans cette géométrie 3D. On considère pour cela la structure 3D (x, y, z) comme un système 2D (x, y) dans lequel les propriétés locales dépendent de l'étude 1D (z) réalisée plus tôt. La propagation du champ électrique dans la structure totale sera donc la propagation dans un système à deux dimensions des modes unidimensionnels obtenus dans la section 2.3.2. Pour une structure donnée, l'amplitude d'une composante $j = (x, y, z)$ du champ vérifie l'équation de Helmholtz :

$$\nabla^2 E_j(x, y) + k_{\text{mode 1D}}^2 E_j(x, y) = 0 \quad (2.25)$$

où ∇^2 est l'opérateur laplacien à deux dimensions d'espace. Le vecteur d'onde $k_{\text{mode 1D}}$ est déjà déterminé grâce à l'étude de la section précédente. Dans le cas où l'on est sous le disque d'or, la structure unidimensionnelle considérée est celle de la figure 2.6 et $k_{\text{mode 1D}}$ est l'amplitude du vecteur d'onde de l'un des modes identifié. Nous choisissons d'appliquer cette équation de propagation au mode plasmon le plus confiné (fig. 2.8b). Pour déterminer les modes de la structure 3D, il faut spécifier les conditions aux limites qui complètent l'équation 2.25. Celles-ci seront appliquées au bord du disque métallique de rayon r_d qui est la seule frontière existant dans le système 2D. Ceci est très complexe car le champ ne peut pas être représenté par les mêmes modes pour $r > r_d$. Une approche numérique complète reposant sur une description modale sera présentée plus loin. Pour l'instant, le but est d'obtenir une description qualitative. Nous utilisons donc les conditions aux limites les plus simples possibles :

$$E(r_d) = 0 \text{ (Neumann)}, \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial E}{\partial r}(r_d) = 0 \text{ (Dirichlet)}. \quad (2.27)$$

2.4.2 Géométrie et facteur de Purcell

Le fait que le système ait une symétrie cylindrique nous permet d'écrire la solution générale de l'équation 2.25 en séparant les contributions radiales et angulaires :

$$E(r, \theta) = J_m(k_{\text{plasmon}} r) e^{im\theta}, \quad (2.28)$$

où J_m est la m -ième fonction de Bessel. Les conditions aux limites deviennent alors respectivement :

2.4 PREMIÈRE APPROCHE DE L'ANTENNE PATCH

$$\begin{aligned} J_m(k_{\text{plasmon}} r_d) &= 0 \\ k_{\text{plasmon}} J_{m-1}(k_{\text{plasmon}} r_d) - m J_m(k_{\text{plasmon}} r_d) &= 0. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Puisque nous connaissons k_{plasmon} , la validité de ces conditions aux limites porte sur le rayon r_d . Nous allons donc, pour une épaisseur de silice donnée (et donc pour une valeur de k_{plasmon} déterminée), trouver les rayons r_d du disque qui permettent l'existence d'une solution - c'est à dire d'un mode de la structure.

Nous choisissons de restreindre le problème à un sous-ensemble des modes possibles : les modes correspondant à une fonction de Bessel d'ordre 0. Ce choix a un sens dans le système que nous considérons. En effet, l'émetteur est placé au centre du système $r = 0$. Or, seule la fonction de Bessel d'ordre 0 a une valeur non-nulle au centre : $J_m(r = 0) = 0$ si $m \neq 0$. En conclusion, même si de nombreux modes de moment angulaire m existent dans la structure, l'émetteur ne pourra se coupler qu'aux modes $m = 0$.

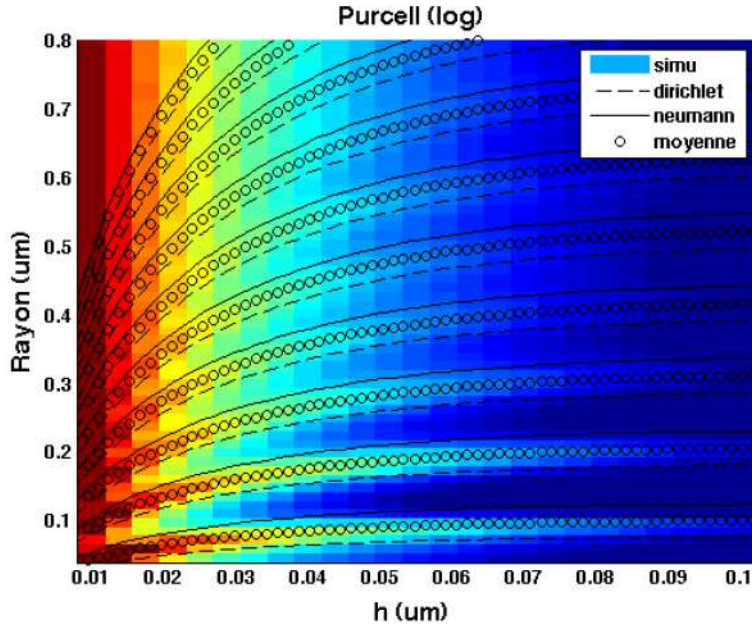


FIGURE 2.10 – Facteur de Purcell en fonction de l'épaisseur de la couche de silice et du rayon du disque d'or. On remarque des "branches" pour lesquelles le facteur de Purcell est élevé qui correspondent aux résonances de la structure 3D. En traits noirs sont représentés ces résonances d'après la décomposition 1D+2D. Cette approche ne permet pas de reproduire exactement les calculs 3D mais donne la bonne tendance.

La figure 2.10 est le résultat de l'approche développée dans les paragraphes précédents. D'une part, nous avons utilisé la méthode numérique exacte de la section suivante pour calculer le facteur de Purcell pour un émetteur vertical placé au centre de la structure en fonction de deux paramètres : le rayon r_d de silice et l'épaisseur de silice h_{SiO_2} . Le facteur de Purcell est élevé lorsque la géométrie supporte un mode à la longueur d'onde de l'émetteur ($\lambda_0 = 630\text{nm}$). On remarque que les zones de fort facteur de Purcell forment des *branches* dans cet espace de paramètres (r_d, h_{SiO_2}) . D'autre part, nous avons calculé

pour chaque épaisseur de silice les rayons des disques qui vérifient les équations aux limites 2.29 restreintes au cas des modes de moment angulaire m nul.

$$J_0(k_{\text{plasmon}}(h_{\text{SiO}_2})r_d) = 0 \quad (2.30)$$

$$J_{-1}(k_{\text{plasmon}}(h_{\text{SiO}_2})r_d) = 0 \quad (2.31)$$

On peut constater sur la figure 2.10 que les solutions de ces équations suivent la forme des branches observées dans la méthode de calcul 3D. Par contre, les positions de ces branches ne sont pas parfaitement reproduites.

L'approche que nous avons eue jusqu'ici permet une compréhension intuitive du système. Des modes 1D se propagent. On peut confiner ces modes propagatifs dans une géométrie 2D. On obtient les conditions de résonance d'une structure 3D qui reproduisent qualitativement les calculs complets. Cette méthode ne permet pas de prévoir complètement le comportement d'une structure, mais elle est très utile pour, par exemple, le dimensionnement rapide d'un système. Pour terminer, nous allons présenter la méthode numérique utilisée pour le calcul du champ dans les structures complètes (3D).

2.5 Calcul numérique exact de l'antenne patch

2.5.1 Résumé de l'approche utilisée

Nous allons maintenant expliquer brièvement comment nous réalisons les calculs électromagnétiques des structures complètes. Plusieurs méthodes ont été utilisées au cours du travail de thèse ; seulement une sera décrite ici.

- Le champ dans le système est exprimé en coordonnées cylindriques et représenté dans un espace réciproque pour les deux premières variables : $(r, \theta, z) \rightarrow (k_r, L, z)$. Pour cela on réalise une décomposition de Fourier et une transformation de Hankel.
- La décomposition choisie nous permet de traiter le système en strates horizontales.
- Avec le choix de représentation du champ, il est possible de calculer comment les composantes du champ (dans la base de Fourier-Hankel) se propagent à travers chaque couche.
- Des conditions de passage sont établies à l'interface entre les couches successives.
- On utilise des conditions initiales (champ source), les relations de passage et la propagation au sein d'une couche pour calculer le champ de proche en proche dans tout le système.

2.5.2 Détails de la méthode

Nous utilisons une approche conçue spécifiquement pour l'étude de structure possédant une symétrie cylindrique (Popov et al., 2000). L'implémentation de cette méthode a été réalisée dans notre groupe par Jean-Paul Hugonin. Le système est divisé en strates selon l'axe Oz , chacune des couches étant invariante dans la direction Oz .

2.5 CALCUL NUMÉRIQUE EXACT DE L'ANTENNE PATCH

Puisque le système est périodique par rotation de $\Delta\theta = 2\pi$, les composantes du champ seront également périodiques lorsqu'on les exprime dans une base cylindrique. On peut alors écrire le champ sous la forme d'une série de Fourier sur les ordres angulaires L . Par exemple :

$$\nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}) = i\omega\mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}) \text{ devient :} \quad (2.32)$$

$$\nabla \wedge \sum_{L=-\infty}^{\infty} \mathbf{E}_L(r, z) \exp(iL\theta) = i\omega\mu_0 \sum_{L=-\infty}^{\infty} \mathbf{H}_L(r, z) \exp(iL\theta). \quad (2.33)$$

En pratique, le calcul est toujours réalisé à L fixé. Dans de nombreux cas cela est suffisant pour décrire complètement le problème. Par exemple une source ponctuelle centrée sur l'axe de symétrie peut être décrite par un seul ordre ($L = 0$ pour une source orientée selon (Oz) , $L = +1$ pour une source polarisée circulairement dans le plan orthogonal à (Oz)). Si l'on cherche à décrire un système qui ne respecte pas la symétrie d'un seul moment angulaire L il faut faire la sommation de plusieurs L . C'est par exemple le cas si l'on place une source ponctuelle non centrée dans le système ou une source polarisée linéairement suivant (Ox) .

Dans l'équation 2.33, $\mathbf{E}_L(r, z)$ est la fonction à déterminer. On peut exprimer les solutions générales de cette équation à l'aide d'un développement sur les fonctions de Bessel (on réalise alors une transformation de Hankel). On peut montrer que les six composantes du champ peuvent être décrites par quatre fonctions scalaires $\{e^+, e^-, h^+, h^-\}$: ce sont les amplitudes des ondes entrantes pour le champ électrique $\{e^+, e^-\}$ et le champ magnétique $\{h^+, h^-\}$. Par exemple la composante radiale de l'ordre L du champ électrique s'écrit :

$$E_{r,L}(r, z) = i \int_{k_r=0}^{\infty} k_r [e_L^-(k_r, z) J_{L+1}(k_r r) - e_L^+(k_r, z) J_{L-1}(k_r r)] dk_r, \quad (2.34)$$

où $J_L(x)$ est la L -ième fonction de Bessel et k_r peut être interprété comme la composante radiale d'un vecteur d'onde. Bien sûr, cette intégration doit être discrétisée pour être traitée numériquement. On utilise donc un ensemble de valeurs discrètes $\{k_n\}$ comprises entre 0 et une borne k_{max} . Le nombre d'éléments N de l'ensemble des $\{k_n\}$ et la borne supérieure k_{max} doivent être choisis empiriquement pour chaque simulation : on vérifie la convergence du résultat de la simulation lorsqu'on augmente ces deux valeurs. On peut comprendre intuitivement la signification de ce paramètre : plus les $\{k_n\}$ prennent des grandes valeurs, plus l'espace réel peut être décrit avec une bonne résolution spatiale (de manière analogue à la transformation de Fourier). Puisque la variable k_r a été discrétisée, la fonction à deux variables $e_L^-(k_r, z)$ devient maintenant N fonctions d'une seule variable : $\{e_{L,n}^-(z)\}$.

Les inconnues à déterminer sont maintenant les $4N$ fonctions de z : $\{e_n^+, e_n^-, h_n^+, h_n^-\}$, $n \in [1, N]$. Afin de trouver ces fonctions, il faut établir une équation différentielle en z dans lesquelles elles apparaissent. En écrivant les dérivées par rapport à z des différentes composantes du champ en fonction des autres composantes, on peut obtenir l'équation différentielle 2.35 faisant intervenir les coefficients. Remarquons que cette équation est utilisée dans d'autres méthodes numériques que celle que nous développons ici. Par exemple la méthode RCWA (*Rigorous Coupled Wave Analysis*) aboutit à une équation de ce type. La technique de résolution que nous allons maintenant présenter est donc commune à plusieurs méthodes de simulation numérique.

$$\frac{d}{dz} \begin{pmatrix} \{e_n^+\} \\ \{e_n^-\} \\ \{h_n^+\} \\ \{h_n^-\} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & A \\ B & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \{e_n^+\} \\ \{e_n^-\} \\ \{h_n^+\} \\ \{h_n^-\} \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

Dans cette équation différentielle, les vecteurs colonnes contiennent les $4N$ fonctions de z et les matrices A et B sont de dimension $2N \times 2N$.

Nous allons ici tirer profit du fait que le système puisse être divisé en couches horizontales. L'équation 2.35 sera donc résolue dans chaque couche du système indépendamment. Pour chaque couche les matrices A et B sont calculées. Ce sont ces deux matrices qui contiennent toute l'information sur la structure ($\epsilon(r, z)$ et $\mu(r, z)$). Plus précisément, puisque nous avons exprimé le champ par un développement sur des fonctions de Bessel, la structure est elle aussi représentée par un tel développement. Les éléments des matrices A et B dépendent alors de ω , des $\{k_n\}$ et des éléments de la matrice inverse² $[\epsilon_L^{n,n'}]^{-1}$ (de taille $N \times N$). Les éléments de la matrice $[\epsilon_L^{n,n'}]$ sont définis par :

$$\epsilon_L^{n,n'} = \int_{r=0}^{\infty} \epsilon(r) J_L(k_n r) J_L(k_{n'} r) r dr. \quad (2.36)$$

Deux brèves remarques sont nécessaires à ce stade :

- $\epsilon(r)$ ne correspond pas uniquement à la structure réelle. Afin de mener à bien la simulation numérique il convient d'entourer le système par une couche fictive qui assure que seules des ondes sortantes puissent exister. Cette couche est appelée PML (*Perfectly Matched Layer*) et est couramment utilisée dans de nombreuses méthodes numériques.
- Dans cette définition on utilise $\epsilon(r)$ indépendant de z : au sein d'une couche la structure ne dépend plus de z . Une matrice similaire pour $\mu(r)$ est également définie.

Pour résoudre l'équation 2.35 il est nécessaire de diagonaliser³ la matrice $\begin{pmatrix} 0 & A \\ B & 0 \end{pmatrix}$. Ce calcul de diagonalisation revient d'une part à identifier des *modes*⁴ qui peuvent se propager verticalement dans la couche considérée et d'autre part les matrices de passage entre ces *modes* et les fonctions $\{e_n, h_n\}$. On obtient alors la matrice de transmission T qui permet de calculer la valeur des $\{e_n, h_n\}$ en toute position z de la couche à partir d'une valeur initiale. Si l'on considère la couche i comprise entre les épaisseurs z_i et z_{i+1} on a alors :

$$\begin{pmatrix} \{e_{n,i}^+\} \\ \{e_{n,i}^-\} \\ \{h_{n,i}^+\} \\ \{h_{n,i}^-\} \end{pmatrix} (z_{i+1}) = T_i(z_{i+1} - z_i) \begin{pmatrix} \{e_{n,i}^+\} \\ \{e_{n,i}^-\} \\ \{h_{n,i}^+\} \\ \{h_{n,i}^-\} \end{pmatrix} (z_i). \quad (2.37)$$

2. Notons que lorsqu'il existe des discontinuités dans la fonction $\epsilon(r)$ au sein d'une couche (ce qui est le cas ici), la définition de la matrice inverse est plus complexe. Les fondements théoriques de cette transformation sont détaillés dans la littérature (Li, 1996).

3. La forme particulière de cette matrice permet une diagonalisation à partir de la diagonalisation de (AB) dont la taille est plus faible. Puisque c'est cette diagonalisation qui est la plus longue durant un calcul, il est important de minimiser la taille de la matrice.

4. Attention : la notion de mode n'a pas la même signification que lors de la recherche de modes optiques d'une structure. Il s'agit ici de modes purement numériques.

2.5 CALCUL NUMÉRIQUE EXACT DE L'ANTENNE PATCH

On applique maintenant les conditions de continuité d'une couche i à une couche $i + 1$. La continuité des composantes tangentielles du champ électrique se traduit très simplement sur les amplitudes des fonctions $\{e_n(z), h_n(z)\}$: elles sont continues au passage d'une couche à la suivante, c'est à dire $e_{n,i}^+(z_{i+1}) = e_{n,i+1}^+(z_{i+1})$. La matrice T_i est finalement la matrice de transmission de la couche i qui permet de calculer l'amplitude des $\{e_n(z), h_n(z)\}$ au début de la couche $i + 1$ lorsqu'on connaît leurs valeurs dans la couche i :

$$\begin{pmatrix} \{e_{n,i+1}^+\} \\ \{e_{n,i+1}^-\} \\ \{h_{n,i+1}^+\} \\ \{h_{n,i+1}^-\} \end{pmatrix} (z_{i+1}) = T_i \begin{pmatrix} \{e_{n,i}^+\} \\ \{e_{n,i}^-\} \\ \{h_{n,i}^+\} \\ \{h_{n,i}^-\} \end{pmatrix} (z_i). \quad (2.38)$$

La puissance d'un tel formalisme apparaît maintenant : la matrice T_i est propre à chaque couche i et peut être calculée indépendamment du reste du système. La matrice de transmission du système complet est alors le produit des matrices T_i des couches qui le constitue. Il est en particulier possible de modifier la géométrie d'une couche du système sans avoir besoin de calculer à nouveau les propriétés des couches qui n'ont pas changé.

L'ensemble des matrices T_i décrit donc la propagation à travers le système. Pour calculer le champ il faut maintenant imposer des conditions aux limites. Nous prendrons l'exemple d'une source ponctuelle placée entre les couches i et $i + 1$ du système. Ceci se traduit par la modification de la relation de continuité au passage d'une couche à l'autre pour les coefficients : $e_{n,i}^+(z_{i+1}) = e_{n,i+1}^+(z_{i+1}) + e_{\text{source}}^+$. Dans le cas où la seule source est dans le système, il n'existe aucune onde incidente dans le milieu supérieur ou inférieur. Cette condition peut être exprimée dans les bases modales des couches extrêmes. Il faut pour cela identifier parmi les *modes* propres propagatifs des matrices $T_{i=1}$ et $T_{i=i_{\max}}$ ceux qui correspondent à une onde incidente sur le système. Lorsque cette correspondance est établie, on peut utiliser les matrices de passage pour imposer des valeurs aux coefficients $\{e_{n,i=1}, h_{n,i=1}\}$ et de $\{e_{n,i=i_{\max}}, h_{n,i=i_{\max}}\}$. Avec le terme source, les coefficients imposés dans les milieux extrêmes et les matrices de transmission T_i on peut calculer les coefficients de proche en proche et donc le champ dans tout le système.

En pratique il est impossible de travailler avec le formalisme des matrices de transmission T : le calcul numérique rend le résultat trop instable. La résolution de l'équation 2.35 utilise en réalité le formalisme des matrices S . Pour chaque couche i une matrice S_i est calculée. Cette matrice permet également d'exprimer les coefficients dans une couche connaissant ceux des autres couches. La relation de passage de l'équation 2.38 devient alors :

$$\begin{pmatrix} \{e_{n,i+1}^+(z_{i+1})\} \\ \{e_{n,i+1}^-(z_{i+1})\} \\ \{h_{n,i}^+(z_i)\} \\ \{h_{n,i}^-(z_i)\} \end{pmatrix} = S_i \begin{pmatrix} \{e_{n,i}^+(z_i)\} \\ \{e_{n,i}^-(z_i)\} \\ \{h_{n,i+1}^+(z_{i+1})\} \\ \{h_{n,i+1}^-(z_{i+1})\} \end{pmatrix}. \quad (2.39)$$

La relation de passage est plus complexe que pour les matrices de transmission puisque les vecteurs colonnes utilisés comprennent maintenant des coefficients de couches différentes. Néanmoins le calcul du champ dans l'ensemble de la structure se fait de manière analogue dans les deux formalismes : des coefficients sont imposés dans certaines

couches de la structure et les matrices S_i permettent de propager de strate en strate le calcul de tous les coefficients.

2.5.3 Facteur de Purcell et directions d'émission

La méthode numérique que nous venons de décrire permet de calculer le champ électrique en tout point de la structure lorsqu'une source est placée dans le système. Le calcul du champ est suffisant pour calculer d'une part l'accélération de l'émission fluorescente (facteur de Purcell) et d'autre part la directionnalité de l'émission.

Le calcul du facteur de Purcell peut être mené de deux manières différentes. Dans le premier cas, le champ est calculé en un point : à la position du dipôle source. Comme nous l'avons expliqué dans la section 2.2.2, ceci suffit à connaître la modification de densité locale d'états optique par rapport à une situation de référence. Dans le deuxième cas, on calcule la puissance totale émise par le dipôle dans son environnement. Il faut pour cela prendre en compte à la fois la puissance rayonnée en champ lointain et la puissance dissipée dans toutes les régions métalliques de la structure. Ce calcul nécessite donc une intégration sur un grand nombre de point.

Une manière usuelle de calculer le diagramme de rayonnement du couple { structure, émetteur } est de réaliser un développement en ondes planes du champ sur une surface infiniment étendue au dessus du système. Bien qu'il soit possible, dans certains cas, de limiter l'intégration à une surface grande devant les dimensions du système, ce n'est pas le cas ici. En effet, l'existence de modes qui se propagent sur la surface sur de grandes distances (les plasmons) limite la précision du calcul.

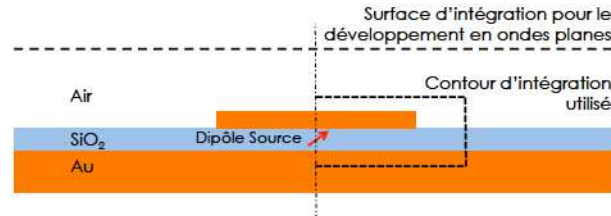


FIGURE 2.11 – Schématisation de deux méthodes de calcul du diagramme de rayonnement. Dans un cas le champ est calculé sur une surface supposée infinie à l'extérieur de l'empilement multicouche. Dans l'autre cas, le champ est calculé sur un contour qui contient la structure et traverse l'empilement multicouche. La première méthode est moins fiable numériquement : dans certains cas il est nécessaire de prendre une surface très étendue pour calculer précisément le développement en ondes planes.

Dans le cas présent, le champ est calculé sur une surface fermée qui entoure la source et la structure. Le fait que cette surface traverse les strates verticales n'est pas un problème. La seule contrainte est que la géométrie à l'extérieur de cette surface fermée soit uniquement unidimensionnelle (composée de couches horizontales). D'une part on calcule sur cette surface le champ généré par la source. D'autre part on calcule, sur la même surface, le champ engendré par une onde plane incidente caractérisée par (k_x, k_y)

2.6 CONCLUSION

en prenant en compte la structure plane multicouche. On calcule enfin le *produit scalaire* entre ces deux champs ce qui nous donne l'amplitude de l'onde plane (k_x, k_y) émise par la source ponctuelle en présence de la structure. Enfin, le calcul sur la surface fermé est simplifié par le fait que nous réalisons les calculs à moment angulaire L fixé. Par conséquent la variation orthoradiale du champ est connue. Il suffit donc de calculer le champ sur le demi-contour représenté sur la figure 2.11.

2.6 Conclusion

Nous avons dans cette section présenté les outils numériques utilisés dans ce travail de thèse. Ces outils seront appliqués au calcul des propriétés d'émetteurs fluorescent à proximité de structure métallique pouvant supporter des modes plasmoniques. Nous avons rappelé que le calcul de la modification de la durée de vie (facteur de Purcell) d'un émetteur par une structure pouvait être réalisé de deux manières différentes : soit en calculant le champ rayonné et dissipé, soit en calculant le champ rayonné par la source sur elle-même. Les calculs de champ seront effectués dans l'espace réciproque à l'aide de la méthode numérique décrite dans la section 2.5. Nous avons montré qu'une approche modale des structures permettait une bonne compréhension des phénomènes. En effet, il est fréquent qu'un unique mode de la structure soit la contribution majoritaire au facteur de Purcell et il est intéressant d'identifier ce mode. En particulier, les géométries que nous étudions sont particulièrement adaptées à une approche unidimensionnelle. Cette approche, bien que qualitative, s'est avérée très utile car le calcul des modes peut être réalisé rapidement. Elle nous a en particulier permis d'établir des critères qui permettent de distinguer, dans un calcul de facteur de Purcell, les contributions relatives des modes plasmoniques et du quenching de la fluorescence.

Chapitre 3

Contrôle de la photoluminescence de structures semi-conductrices

Table des matières

3.1	Fabrication de l'échantillon	48
3.1.1	Structure réalisée par épitaxie	49
3.1.2	Barrière Schottky et photoluminescence	50
3.1.3	Wafer-Bonding	53
3.1.4	Lithographie des nanostructures	55
3.2	Modification théorique de la photoluminescence par la structure plasmonique	56
3.2.1	Modes de la structure unidimensionnelle	57
3.2.2	Puits quantique comme source de gain pour le mode plasmonique	58
3.2.3	Extraction de la lumière par une antenne patch	59
3.3	Emission de photoluminescence de puits quantiques contraints	65
3.4	Résultats expérimentaux	70
3.4.1	Mesure des taux d'émission	71
3.4.2	Exploitation de la diffusion des porteurs	73
3.4.3	Cartographie de photoluminescence	73

Nous considérons dans ce chapitre la structure représentée sur la figure 3.1. Il s'agit de la structure d'antenne patch discutée dans le chapitre précédent couplée à un système de deux puits quantiques. Nous envisageons d'utiliser ces structures pour deux raisons : l'émission stimulée de plasmon et l'extraction de la lumière de photoluminescence dans l'air.

L'émission stimulée de plasmon de surface a été observée expérimentalement (Seidel et al., 2005). Il est possible d'exploiter l'émission spontanée pour compenser les pertes de propagation des plasmons de surface voire pour atteindre un régime laser. Pour cela, on utilise un milieu à gain qui peut être de plusieurs natures : molécules fluorescentes (De Leon and Berini, 2010), nanocristaux colloïdaux (Grandidier et al., 2009), semi-conducteur (Ma et al., 2010; Hill et al., 2007), puits quantiques (Alam et al., 2007). Un

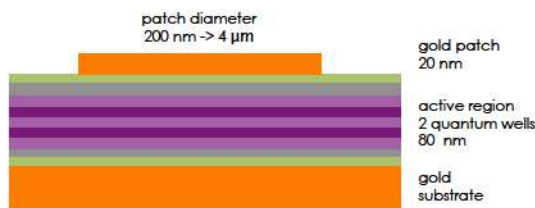


FIGURE 3.1 – Schématisation de la structure réalisée. Une antenne patch couplée à un système multicouche semi-conducteur comprenant deux puits quantiques

article de revue résume les progrès réalisés récemment dans cette perspective (Berini and De Leon, 2011). En particulier, il a été suggéré d'utiliser des structure métal - semi-conducteur - métal pour lesquelles le milieu à gain est un ensemble de puits quantiques. Nous montrerons qu'une telle configuration est difficilement envisageable pour la compensation des pertes des modes plasmons. Nous utiliserons pour cela une modélisation numérique des modes de la structure ainsi que des résultats expérimentaux (Costantini et al., 2013).

L'extraction vers l'air de la lumière émise par une structure semi-conductrice est un problème difficile à résoudre à cause de l'indice élevé du semi-conducteur (Benisty et al., 1998). Il a été montré en 2004 (Okamoto et al., 2004) qu'une interface métallique au contact d'une hétérostructure semi-conductrice permettait d'amplifier la photoluminescence dans le substrat. Comme nous le verrons dans ce chapitre et le chapitre suivant, une structure de type antenne patch peut être utilisée pour accélérer l'émission spontanée. Nous allons donc montrer comment ces antennes peuvent augmenter l'extraction de lumière vers l'espace libre. Pour maximiser le couplage entre les émetteurs et le mode plasmonique de l'antenne, nous utilisons des puits quantiques contraints (Berini and De Leon, 2011) dont l'émission est majoritairement transverse magnétique (Decobert et al., 2004).

Nous allons dans un premier temps décrire le procédé de fabrication de la structure hybride métal - puits quantiques - métal. Nous étudierons ensuite numériquement les modes optiques spécifiques à la géométrie choisie ainsi que leur influence sur les propriétés d'émission photoluminescente. Pour analyser quantitativement les spectres de photoluminescence expérimentaux, nous mettrons en place un modèle de l'émission par les puits quantiques contraints. Enfin, nous mesurerons, à partir d'images de cartographie de photoluminescence, le gain apporté par les antennes patch en terme d'extraction de lumière vers l'espace libre.

3.1 Fabrication de l'échantillon

L'ensemble du processus de fabrication conduisant à la réalisation d'une antenne patch couplée à des puits quantiques est schématisé sur la figure 3.5 et sera détaillé dans cette section. La première étape du procédé est la fabrication épitaxiale de puits quantiques adaptés à l'excitation de modes plasmoniques. La deuxième étape est de modifier la structure pour passer d'un milieu entièrement semi-conducteur à un échantillon mixte semi-conducteur/métal. Enfin nous pourrons fabriquer par lithographie électronique des structure plasmoniques sur les puits quantiques.

3.1 FABRICATION DE L'ÉCHANTILLON

3.1.1 Structure réalisée par épitaxie

L'épitaxie des puits quantiques a été réalisée par l'équipe de Jean Decobert au III-V Lab (Marcoussis) par une méthode LP-MOVPE (Low-Pressure MetalOrganic Vapor-Phase Epitaxy). La structure réalisée est particulièrement adaptée à l'excitation de modes plasmoniques. En effet, comme expliqué dans la section 3.3, les puits quantiques émettent habituellement un mode électromagnétique TE dont le champ électrique est parallèle à la surface. Pour exciter les modes plasmons des structures métalliques envisagées, il est nécessaire d'émettre avec un champ électrique perpendiculaire à la surface (TM). Une manière d'obtenir ce résultat est de favoriser l'émission par les trous légers devant l'émission des trous lourds. Les travaux de recherche de l'équipe du III-V Lab (Decobert et al., 2004) ont abouti à une structure ayant ce comportement.

Lors du processus d'épitaxie, les atomes qui composeront les différentes couches sont introduits en phase gazeuse. En variant la concentration des atomes dans le gaz, on modifie la composition du cristal, ce qui modifie les propriétés optiques et mécaniques de la couche en croissance. Plus précisément deux propriétés sont importantes pour nous : le paramètre de maille de la couche et la taille (en énergie) de la bande interdite dans le puits quantique. Lors d'une croissance épitaxiale, le paramètre de maille est en général imposé par le substrat choisi. Si les couches qui croissent sur ce substrat ont un paramètre de maille plus petit (plus grand), une forte tension (compression) est exercée sur la couche. Lorsque les forces mécaniques sont trop importantes, des dislocations peuvent apparaître.

Dans la structure que nous considérons le substrat est le phosphure d'indium (InP) et la couche active puits quantiques / barrières est composée d'un alliage quaternaire : $(\text{Al}_z\text{Ga}_{1-z})_u\text{In}_{1-u}\text{As}$. Le paramètre de maille (et donc la force exercée sur la couche) est contrôlé par le paramètre $1 - u$ tandis que la largeur de la bande interdite (c'est-à-dire la longueur d'onde d'émission) est contrôlée par z . Finalement, la région active est composée de puits quantiques de composition $\text{Al}_{0.064}\text{Ga}_{0.641}\text{In}_{0.295}\text{As}$ d'épaisseur 10nm. Le paramètre de maille résultant est 1.70% plus faible que InP et la couche est donc en tension. Cette tension est compensée par la barrière de composition $\text{Al}_{0.30}\text{Ga}_{0.08}\text{In}_{0.62}\text{As}$ d'épaisseur 20nm. Le paramètre de maille de la barrière est 0.69% plus grand que InP et la couche est en compression. L'alternance des couches en tension et en compression permet la stabilité mécanique du système total.

La région active obtenue possède les propriétés de photoluminescence souhaitées. L'émission commence à $\lambda = 1300\text{nm}$ et permet d'exciter efficacement des modes TM. C'est la mise en tension du puits quantique qui modifie la structure de bande et favorise l'émission TM. Les caractéristiques de la structure de bande sont détaillées dans la section 3.3.

La structure finale n'est pas composée uniquement du substrat et de la région active. L'ensemble des couches déposées dans le processus d'épitaxie est représenté en figure 3.2. L'optimisation d'un procédé de fabrication par épitaxie est un travail long et délicat. Les couches existant dans cette structure sont le résultat de l'optimisation du procédé de fabrication mené indépendamment par l'équipe de Jean Decobert. Les seuls degrés de liberté dans cette structure sont le nombre de puits quantiques et, dans une certaine mesure, les

CONTRÔLE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DE STRUCTURES SEMI-CONDUCTRICES

épaisseurs des couches. Nous avons choisi de minimiser l'épaisseur de toutes les couches ne participant pas à la photoluminescence (InP 20nm, InGaAsP 10nm, InP 10nm) pour maximiser le confinement du mode plasmonique dans la structure finale. L'épaisseur de la couche d'arrêt (InGaAs 300nm) n'est pas un problème pour le confinement : cette couche est supprimée dans la suite du procédé de fabrication. Notons que les couches d'InP entourant la structure sont dopées. Ce dopage apporte des pertes pour la structure photonique mais permet de modifier la structure pour rendre possible l'injection électrique. Pour cela une reprise d'épitaxie doit être réalisée. Dans notre cas le pompage sera seulement optique et le dopage ne sera finalement pas utile.

Type	Composition	strain	Thickness (nm)	doping
P-Cladding	InP		10	1e18 (Zn)
SCH	InGaAsP	Lattice matched	10	nid
Barrier +0.69%	AlGaInAs	0.69%	19.6	nid
Well	AlGaInAs	-1.7%	9.5	nid
Barrier +0.69%	AlGaInAs	0.69%	19.6	nid
Well	AlGaInAs	-1.7%	9.5	nid
Barrier +0.69%	AlGaInAs	0.69%	19.6	nid
N Contact layer	InP		20	3e18 (Si)
Etch Stop layer	InGaAs		300	Nid or n-doped
Buffer	InP		200	Nid or n-doped
InP substrat	InP			

FIGURE 3.2 – Structure réalisée par épitaxie. Les contraintes mécaniques s'annulent entre les puits et les barrières.

3.1.2 Barrière Schottky et photoluminescence

Nous avons maintenant à notre disposition la structure multicouche semi-conductrice présentée dans la figure 3.2 possédant deux puits quantiques dont l'émission à 1300nm est particulièrement adaptée à l'excitation de modes plasmoniques. Pour la fabrication des structures plasmoniques il sera nécessaire de déposer une couche d'or. Nous allons montrer maintenant qu'il n'est pas possible de déposer directement la couche d'or sur la structure semi-conductrice et nous présenterons la méthode utilisée pour contourner ce problème.

a Dépôt d'or sur la structure semi-conductrice

Nous utilisons la structure épitaxiée de la figure 3.2 sur laquelle est déposée une couche de 10nm d'or par évaporation far faisceau d'électrons. Nous utilisons le dispositif présenté dans le chapitre 1 pour mesurer localement les spectres de photoluminescence

3.1 FABRICATION DE L'ÉCHANTILLON

sous illumination à $\lambda_{\text{laser}} = 980\text{nm}$. On extrait dans les spectres obtenus deux composantes : celle des puits quantiques à 1300nm (fig. 3.4) et celle de la couche d'arrêt en InGaAs à 1600nm (fig 3.3).

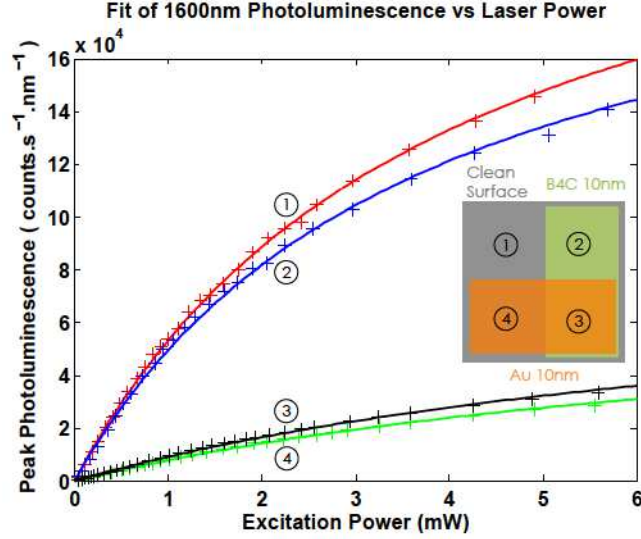


FIGURE 3.3 – Photoluminescence de la couche d'InGaAs ($\lambda_{\text{flu}} = 1600\text{nm}$) en fonction de la puissance incidente ($\lambda_{\text{laser}} = 980\text{nm}$) pour différents états de surface. On constate que le fait d'ajouter une couche d'or sur la surface ne supprime pas le signal de fluorescence. Ceci confirme que la distance entre la couche d'or et la couche émettrice est un paramètre critique.

On constate sur la figure 3.3 (courbes 1 et 4) que le signal de photoluminescence provenant de la couche d'arrêt est divisé par 5 à la même puissance de pompe lorsque la couche de 10nm d'or est déposée. Deux facteurs peuvent expliquer cette diminution :

- l'intensité de pompe au niveau de la couche d'arrêt est réduit car une fraction du faisceau laser est réfléchi par la couche d'or,
- le rendement radiatif vers l'air peut être réduit par la présence de l'or.

Nous pouvons prévoir par le calcul la diminution du signal induite par ces deux facteurs. Pour modéliser la diminution de l'intensité du faisceau de pompe, on calcule le champ dans le système lorsqu'il est illuminé perpendiculairement par onde plane polarisée linéairement suivant (Ox). On calcule dans la zone pompée $|E_x|^2$ et on compare les valeurs avec et sans couche d'or. Les résultats sont synthétisés dans le tableau 3.1 : le fait d'ajouter une couche d'or de 10nm divise l'intensité de pompe d'un facteur 4. Pour modéliser la réduction du rendement radiatif, on place une source ponctuelle idéale dans la structure et on calcule la fraction de l'énergie perdue par cette source qui est rayonnée vers l'air (tableau 3.2)

En multipliant la diminution du rendement radiatif vers l'air et la diminution de l'intensité de pompe, on obtient la diminution du signal de photoluminescence dans l'air par la couche d'arrêt. On compare cette valeur à la diminution observée expérimentalement (figure 3.3) :

$$\left[\frac{I_{1600\text{ nm}}^0}{I_{1600\text{ nm}}^{\text{Au } 10\text{ nm}}} \right]_{\text{theorique}} = 6.78, \text{ et nous avons } \left[\frac{I_{1600\text{ nm}}^0}{I_{1600\text{ nm}}^{\text{Au } 10\text{ nm}}} \right]_{\text{xp, P=1mW}} = 6.7. \quad (3.1)$$

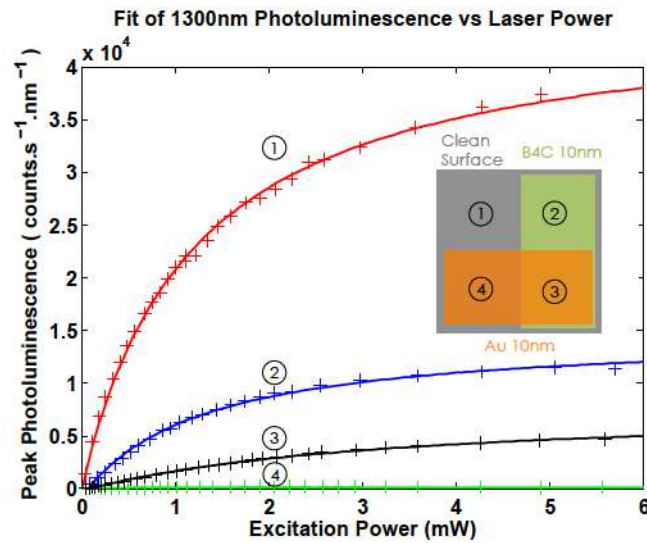


FIGURE 3.4 – Photoluminescence des trous légers ($\lambda_{\text{fluo}} = 1300\text{nm}$) en fonction de la puissance incidente ($\lambda_{\text{laser}} = 980\text{nm}$) pour différents états de surface. Lorsque l'or est déposé directement sur la surface nue, le signal de fluorescence disparaît complètement (courbes 1 et 4). Lorsque 10nm de B₄C sont déposés, l'ajout de la couche d'or divise le signal de fluorescence par 2 (courbes 2 et 3).

	sans B4C		B4C 10nm	
	sans Au	Au 10nm	sans Au	Au 10nm
couche d'arrêt (InGaAs)	1	0.27	1.01	0.25
puits quantiques	1	0.27	1.01	0.25

TABLE 3.1 – Comparaison de l'excitation en fonction des couches déposées sur la structure après épitaxie. On calcule $|E_x|^2$ dans la structure quand on éclaire par une onde plane à 980nm polarisée suivant (Ox) et on compare à la valeur obtenue sans dépôt d'or et de B₄C. On constate que le fait d'ajouter une couche d'or de 20nm divise l'intensité de pompe d'un facteur 4.

	sans B4C		B4C 10nm	
	sans Au	Au 10nm	sans Au	Au 10nm
couche d'arrêt (InGaAs) $\lambda = 1600\text{ nm}$	1.85%	1.01%	1.86%	0.96%
puits quantiques $\lambda = 1300\text{ nm}$	2.22%	0.76%	2.28%	0.82%

TABLE 3.2 – Rendement radiatif vers l'air. Fraction de l'énergie perdue par le dipôle source qui est rayonnée vers l'air.

Nous comprenons donc quantitativement la diminution de signal émis par la couche d'arrêt lorsque la couche d'or est ajoutée. Nous faisons la même analyse pour l'émission des puits quantiques à 1300 nm en utilisant les données de la figure 3.4 . Cette fois les diminutions de signal théorique et expérimentales sont les suivantes :

3.1 FABRICATION DE L'ÉCHANTILLON

$$\left[\frac{I_{1300 \text{ nm}}^0}{I_{\text{Au } 10\text{nm}}^0} \right]_{\text{theorique}} = 10.8, \text{ et expérimentalement : } \left[\frac{I_{1300 \text{ nm}}^0}{I_{\text{Au } 10\text{nm}}^0} \right]_{\text{xp, P=0.5mW}} = 240. \quad (3.2)$$

Dans ce cas la diminution de l'intensité de photoluminescence ne peut pas être reproduite par le calcul théorique. Nous en déduisons qu'il existe un autre phénomène qui n'est pas modélisé dans nos calculs.

b Barrière Schottky - Dépôt de B₄C

Nous attribuons la forte diminution de la photoluminescence lors du dépôt d'or à un autre phénomène : la modification de la structure de bande par le métal. Il peut se former à l'interface entre un métal et un semi-conducteur une *barrière Schottky* (Rosencher and Vinter, 2002). Cette barrière peut avoir pour effet de créer une zone de déplétion dans le matériau semi-conducteur. Les porteurs qui auraient été présents dans cette zone proche de l'interface migrent vers le métal et ne peuvent alors pas contribuer aux propriétés optiques du semi-conducteur. La taille de la zone de déplétion dépend de la température et du couple métal / semi-conducteur considéré.

Nous avons choisi de répondre au problème de la migration des porteurs vers le métal en ajoutant entre le métal et le semi-conducteur une couche isolante. Il s'agit d'une couche dont le gap est suffisamment grand pour éviter le passage des porteurs. Une deuxième contrainte sur le choix du matériau utilisé pour cette couche est l'indice optique : afin de conserver les propriétés optiques de la structure plasmonique, nous devons utiliser un matériau dont l'indice est proche de celui du semi-conducteur. Finalement, notre choix s'est porté sur le carbure de Bore B₄C dont l'indice optique est de 3.2 pour les longueurs d'ondes utilisées (Larruquert et al., 2012) et le gap d'environ 2.5 eV (Pascual et al., 1999).

Nous répétons les mesures de photoluminescence avec la structure modifiée. Sur le matériau semi-conducteur est d'abord déposé une couche de 10nm de B₄C puis une couche de 10nm d'or. Les résultats des mesures de photoluminescence correspondent aux courbes 2 et 3 des figures 3.3 et 3.4. On remarque que les résultats pour la couche d'arrêt d'InGaAs émettant à 1600nm sont très proches avec et sans le dépôt de B₄C. Cette similarité implique que l'épaisseur de la zone de déplétion induite par la barrière Schottky est plus faible que la distance entre l'or et la couche d'arrêt, soit 108nm. Par contre on constate que le résultat de la mesure pour la photoluminescence des puits quantiques est très différent avec le dépôt de B₄C. Cette fois, le fait de déposer la couche d'or de 10nm divise le signal par un facteur 4.1 (pour une puissance de pompe de 0.5mW). Cette diminution du signal est maintenant tout à fait compatible avec les simulations optiques. L'effet de la barrière Schottky a été supprimé.

Notons que nous n'expliquons pas la diminution du signal lors du dépôt de B₄C sur la structure semi-conductrice.

3.1.3 Wafer-Bonding

Nous voulons arriver à une structure finale dans laquelle le milieu à gain est placé entre deux surfaces d'or pour bénéficier de l'effet Purcell associé à un champ confiné. Bien sûr il n'est pas possible d'effectuer une croissance d'or lors de l'épitaxie : les puits quantiques sont fabriqués sur un substrat d'InP. Nous devons donc commencer par transférer les puits quantiques sur un substrat comprenant une couche d'or. Nous utiliserons pour

cela la méthode du wafer-bonding. Le processus est détaillé dans la figure 3.5.

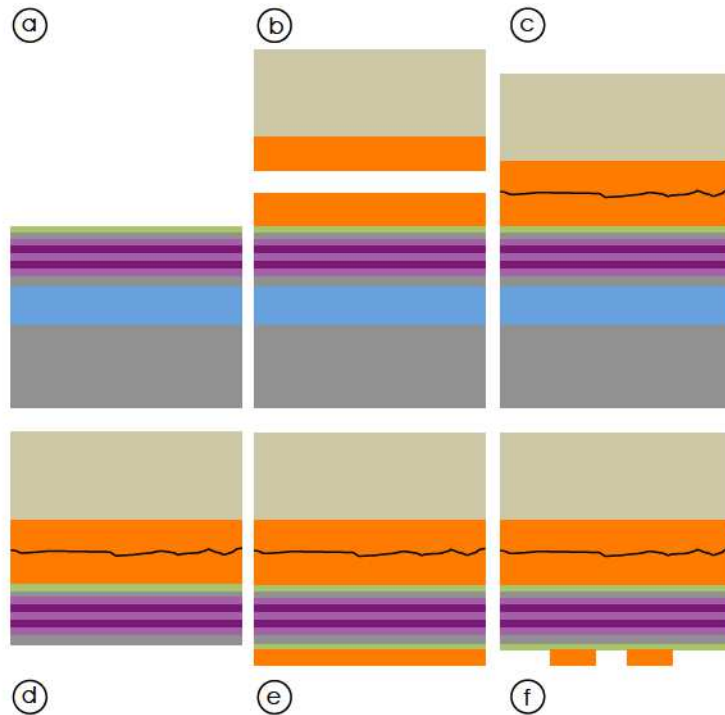


FIGURE 3.5 – Schématisation des étapes du procédé de fabrication :

- (a) dépôt de B₄C 10nm sur la structure épitaxiale
- (b) dépôt Au 400nm sur l'échantillon et sur un substrat de GaAs
- (c) *wafer-bonding*
- (d) gravure du substrat d'InP et de la couche d'InGaAs
- (e) dépôt B₄C 10nm, puis Au 20nm
- (f) lithographie électronique des structures

- a Nous déposons 10nm de B₄C sur la structure multicouche semi-conductrice réalisée par épitaxie. Ce dépôt est réalisé dans l'équipe SCOP-XUV au laboratoire Charles Fabry (Franck Delmotte, Arnaud Jérôme). La méthode de dépôt utilisée est une pulvérisation par faisceau d'ions Argon (IBS). Comme expliqué dans la section précédente, le rôle de cette couche est d'empêcher les porteurs créés dans les puits de migrer vers la couche métallique qui sera déposée ultérieurement.
- b Nous déposons 3nm de titane puis 400nm d'or sur la structure ainsi que sur un substrat de GaAs. Le dépôt est réalisé par évaporation par canon d'électrons dans la salle blanche de la Plateforme Technologique Commune (PTC) Thales/IOGS/X située dans les locaux de Thales Research and Technology (TRT).
- c Un wafer-bonding entre la structure avec les puits quantiques et le substrat de GaAs est réalisé par Adel Bousseksou (Institut d'Electronique Fondamentale). Les deux échantillons sont mis en contact au niveau du dépôt d'or. Puis une forte

3.1 FABRICATION DE L'ÉCHANTILLON

pression et une élévation en température permet de fusionner les deux couches métalliques. Les deux substrats sont maintenant solidaires.

- d Nous retirons le premier substrat d'InP. Pour cela trois étapes sont nécessaires. Dans un premier temps une gravure mécanique du substrat est réalisée pour réduire son épaisseur de $500\mu\text{m}$ à moins de $100\mu\text{m}$. Cette gravure est réalisée manuellement par polissage mécanique en utilisant des abrasifs de grain décroissant. Nous utilisons des grains allant de $30\mu\text{m}$ à $3\mu\text{m}$. Ensuite, une gravure chimique du substrat est réalisée dans une solution commerciale d'acide chlorhydrique (HCl 37%, 15min). En raison de sa grande sélectivité, la gravure s'arrête lorsque la couche d'arrêt d'InGaAs est atteinte et est donc aisément repérée. L'étape de gravure mécanique du substrat est nécessaire pour deux raisons. La première est que les puits quantiques peuvent être attaqués par cette première gravure chimique. Si l'épaisseur du substrat est réduite, la gravure chimique est plus rapide et les puits sont exposés moins longtemps à l'acide chlorhydrique. La deuxième raison est que les impuretés et les défauts dans le substrat d'InP peuvent induire des variations dans la vitesse de gravure. Enfin une seconde attaque chimique par une solution d'acide sulfurique, d'eau oxygénée et d'eau désionisée (H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O en proportions 1:3:8 durant 10 secondes) permet de graver la couche d'arrêt. Cette gravure s'arrête sur la couche d'InP de 20nm.
- e Une couche de B_4C de 10nm d'épaisseur est déposée en utilisant la méthode de l'étape a.
- f Nous réalisons des structures en or à l'aide d'une lithographie électronique. Ceci sera détaillé dans la section suivante.

3.1.4 Lithographie des nanostructures

Nous avons maintenant une structure très proche de la structure finale. Les puits quantiques sont entourés par une surface d'or considérée infinie (optiquement opaque) d'un côté et une couche d'or de 20nm d'épaisseur de l'autre. Nous fabriquons des structures dans cette couche d'or à l'aide d'un procédé de lithographie électronique. La lithographie est réalisée par Anne-Lise Coutrot dans la salle blanche de la Plateforme Technologique Commune (Thales TRT).

Dans un premier temps une résine électrosensible positive est déposée par *spin-coating* sur la surface de l'échantillon. La résine utilisée est le polyméthylacrylate de méthyle à 4% dans l'anisole (PMMA A4). L'épaisseur de la résine est de 280nm et le recuit est de 5 minutes à 170°C . Notons qu'il est nécessaire dans ce cas particulier d'utiliser un promoteur d'adhérence (AP300) en raison de la faible adhérence de la résine sur le B_4C .

Lors de l'utilisation d'une technique de lithographie électronique, il est important que les électrons déposés sur la structure soient évacués. Dans le cas contraire, l'accumulation des charges sur la surface crée un potentiel écran vu par les électrons du faisceau. Cet écrantage a pour conséquence la dégradation de la résolution spatiale. Dans notre cas, la couche de B_4C isolante empêche d'évacuer les électrons par le substrat de l'échantillon. Il a donc été nécessaire de déposer une couche d'or de 4nm d'épaisseur (évaporation par pulvérisation canon, 80W). Le contact électrique est pris sur cette fine couche conductrice.

L'étape d'écriture électronique est réalisée sur le nanomasqueur nBL₃ (Nanobeam Ltd) avec un potentiel de 80kV. Le courant d'écriture était fixé à 4.54 nA et la dose à 8.5

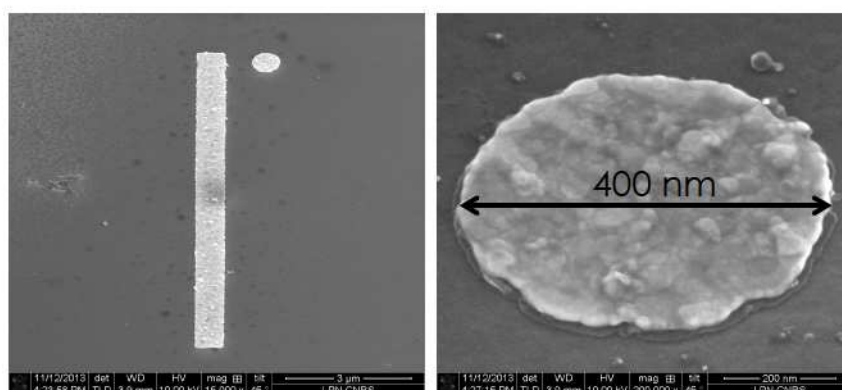


FIGURE 3.6 – Images de microscopie électronique à balayage de deux structures. Les images ont été réalisées par Christophe Dupuis au LPN.

C.m^{-2} . La résolution optimale de ce nanomasqueur est de l'ordre de 15 à 20 nm, ce qui est bien au delà de nos besoins.

Après l'écriture, la couche conductrice supérieure d'or est retirée par trempage de 5 à 10 secondes dans une solution d'iodure de potassium et de diiode puis rincée dans l'eau désionisée. Les motifs gravés dans la résine sont alors développés dans une solution de méthylisobutylcétone et d'isopropanol (MIBK :IPA en proportions 1 :3) pendant 1 min 10 s puis rincés dans l'isopropanol pendant 20 s. Les motifs sont alors définis ; on dépose donc le métal qui formera les structures. On réalise une évaporation de 3 nm de titane puis 20 nm d'or.

On retire ensuite la résine et l'or ne correspondant pas aux motifs à l'aide d'un *lift-off* dans l'acétone pendant quelques heures. Il faut noter que, généralement, le PMMA n'est pas idéal pour cette technique. Cependant, le différentiel d'épaisseur (280 nm de PMMA, 20 nm de métal) et les conditions de lithographie permettent d'obtenir des résultats satisfaisants (voir fig. 3.6 : pas de renflement métallique sur le bord de la structure). Plusieurs structures ont été réalisées lors du procédé de lithographie électronique mais nous nous focaliserons sur les motifs les plus simples : des antennes de type *patch* similaires à celles décrites dans le chapitre 4. Le diamètre des disques d'or est compris entre 200nm et $4\mu\text{m}$.

3.2 Modification théorique de la photoluminescence par la structure plasmonique

L'objectif de l'étude est de montrer qu'il est possible d'extraire plus de rayonnement du système de puits quantiques à l'aide d'une antenne patch plasmonique. Nous souhaitons également adresser la possibilité de la compensation des pertes de propagation de modes plasmoniques à l'aide du gain fournit par les transitions électroniques dans les puits quantiques.

Nous allons dans cette section étudier, à l'aide des outils de simulation à notre disposition, comment l'émission fluorescente des puits quantiques est modifiée par la structure plasmonique que nous fabriquons. Nous étudierons tout d'abord une structure unidimensionnelle pour nous familiariser avec les modes capables de se propager dans ces structures.

3.2 MODIFICATION THÉORIQUE DE LA PHOTOLUMINESCENCE PAR LA STRUCTURE PLASMONIQUE

Ensuite nous utiliserons une modélisation complète de la structure pour calculer l'exaltation de l'émission fluorescente.

3.2.1 Modes de la structure unidimensionnelle

Pour comprendre quels modes existent dans la structure finale, nous étudions les modes de la structure unidimensionnelles représentée dans la figure 3.7. Il s'agit de la structure qui existe dans l'échantillon mesuré. Nous utilisons pour cette modélisation les indices optiques indiqués dans la figure 3.2. La constante diélectrique de l'or est celle mesurée dans (Palik, 1985) et l'indice des couches de B4C (représenté en vert) est de 3 (Larruquert et al., 2012). L'ensemble des puits et des barrière sont représentés par une couche homogène d'indice $n_{\text{ActiveRegion}} = 3.487$ et d'épaisseur variable $h_{\text{ActiveRegion}}$. Nous calculons à l'aide de la méthode détaillée dans la section 2.3.2 l'indice effectif et la longueur de propagation des modes des structures (figure 3.7). La longueur de propagation calculée correspond à la distance pour laquelle le champ du modes est divisé par e (et non l'intensité).

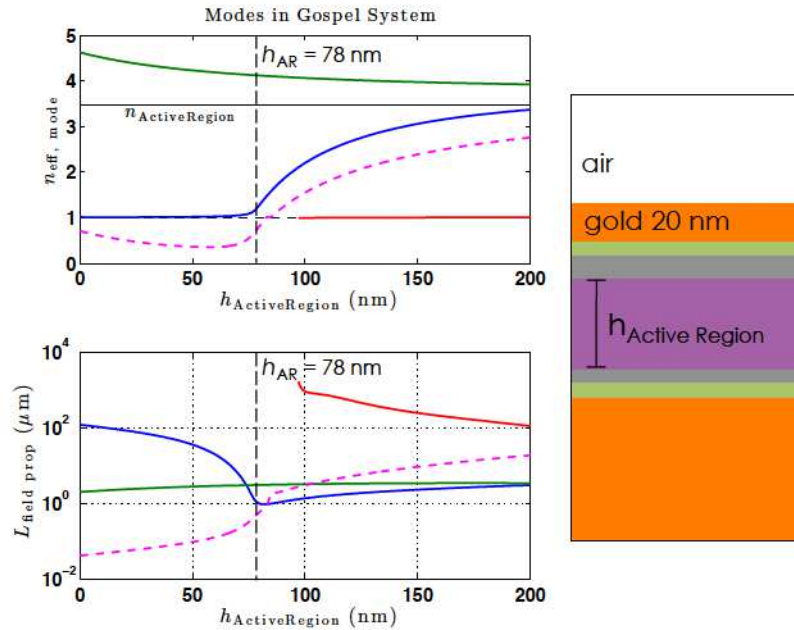


FIGURE 3.7 – Modes propagatifs existant dans la structure plane en fonction de l'épaisseur de la région active. En trait plein sont représentés des modes à caractère plasmonique et en pointillé un mode guidé transverse électrique. L'épaisseur de région active expérimentale est de 78 nm. Pour cette épaisseur, le mode TE n'est plus confiné dans la structure.

Nous avons mis en valeur dans la figure 2.3.2 l'épaisseur de région active de 78nm. Il s'agit en effet de l'épaisseur choisie dans la structure finale. Plusieurs modes existent dans cette structure ; les distributions du champ de ces modes sont représentées dans la figure 3.8. En vert est représenté un mode transverse magnétique (TM) fortement localisé dans la région active du système. Par conséquent, un dipôle vertical se couplera fortement à ce mode. Le mode représenté en bleu correspond à un deuxième mode TM, celui-ci est localisé

majoritairement à l'interface or / air. On constate que pour une épaisseur de région active, l'indice effectif de ce mode tend vers 1. Le mode correspond à ce moment à un plasmon d'interface. Le dernier mode, représenté en magenta, est transverse électrique. Remarquons que, pour une épaisseur inférieure à 80 nm, l'indice effectif du mode devient inférieur à 1. Ce mode est donc un mode guidé par la structure d'indice élevé et devient un mode à fuites pour des épaisseurs faibles. Nous avons choisi d'utiliser une région active composée de deux puits quantiques exactement pour cette raison. Notre but étant de favoriser l'émission de mode plasmoniques, il était souhaitable de supprimer les autres modes guidés de la structure. Dans la structure que nous utilisons, seul le mode représenté en vert prend des valeurs significatives dans la région active. C'est donc ce mode plasmonique qui va piloter les propriétés de fluorescence des puits quantiques.

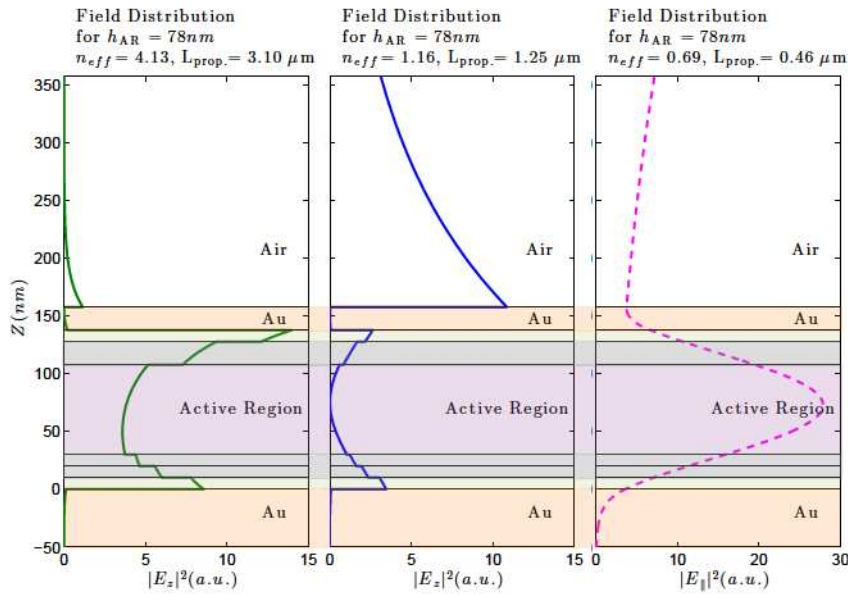


FIGURE 3.8 – Champ des modes identifiés dans la structures (les couleurs correspondent à la figure 3.7. De gauche à droite : mode plasmon fortement confiné dans la région active (vert), mode plasmon confiné à l'interface air / or (bleu), mode transverse électrique à fuite.

3.2.2 Puits quantique comme source de gain pour le mode plasmonique

Nous avons mentionné en introduction l'éventualité d'utiliser les puits quantiques comme un milieu à gain pour la compensation des pertes de propagation d'un mode plasmon d'une interface ou d'une antenne patch. Les calculs précédents nous ont permis de calculer les longueurs de propagation des modes. Le mode plasmon ayant la longueur de propagation la plus grande est celui qui a le meilleur recouvrement avec la région active. Le coefficient d'absorption de ce mode est d'environ 6000 cm^{-1} . Nous comparons cette valeur aux mesures réalisées par Daniele Costantini à l'Institut d'Electronique Fondamentale (Costantini et al., 2013) dans le cadre de notre collaboration. Ces mesures portent sur des structures similaires possédant neuf puits quantiques au lieu de deux (les puits

3.2 MODIFICATION THÉORIQUE DE LA PHOTOLUMINESCENCE PAR LA STRUCTURE PLASMONIQUE

utilisés résultent du même processus d'épitaxie). Ce milieu à gain, pompé électriquement et de manière impulsionnelle, a été utilisé pour l'amplification de différents modes plasmoniques¹. Le régime laser a pu être atteint pour des modes dont les pertes allaient jusqu'à 500 cm^{-1} . Il est donc inenvisageable de compenser des pertes de 6000 cm^{-1} avec seulement deux puits quantiques.

Si la structure présentée ici ne permet pas d'atteindre un régime laser pour le mode plasmonique localisé, d'autres réalisations expérimentales ont montré la viabilité d'une telle approche. D'une manière générale, l'utilisation d'une géométrie de type métal-semiconducteur-métal est favorable pour le confinement de la lumière (Zia et al., 2004) et donc la réalisation d'une source laser plus petite que la longueur d'onde. Plusieurs géométries proposées consistent à encapsuler un milieu à gain semi-conducteur dans un objet métallique (Hill et al., 2009), préférentiellement en argent (Hill et al., 2007) ou en aluminium (Nezhad et al., 2010) car ces métaux apportent moins de pertes optiques que l'or. Signalons que des sources laser ont été réalisées à l'aide de géométries très similaires à la structure patch présentée dans ce chapitre (Yu et al., 2010; Walther et al., 2010). La fabrication de sources cohérentes miniaturisées est donc en plein essor et nous pouvons espérer que ces développements se traduisent en nouvelles perspectives industrielles.

3.2.3 Extraction de la lumière par une antenne patch

L'extraction de la lumière de photoluminescence vers l'air est un problème pour les sources semi-conductrices. Le contraste d'indice optique élevé entre l'air et le substrat utilisé a pour conséquence que le coefficient de réflexion à l'interface semi-conducteur / air devient égal à 1 dès que l'angle d'incidence est supérieur à 16° environ (réflexion totale interne). Par conséquent, seule une faible fraction de l'émission fluorescente est rayonnée vers l'espace libre. Par exemple, pour la structure que nous étudions (étape initiale du procédé de fabrication représenté sur la figure 3.5), le rendement radiatif vers l'air est de 0.3%.

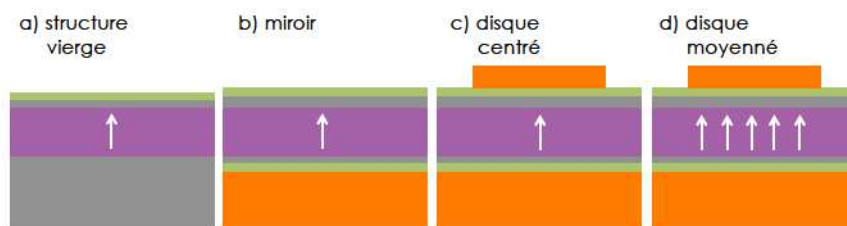


FIGURE 3.9 – Structures étudiées numériquement. (a) Echantillon au début du procédé de fabrication sur un substrat d'InP. (b) Les puits quantiques sont maintenant sur un substrat d'or. (c) et (d) Structure finale : antenne patch. Pour le cas de l'antenne patch nous considérerons le cas d'un unique dipôle au centre du disque ainsi que le cas d'un ensemble de dipôle répartis sous le disque.

Nous allons étudier numériquement comment les antennes patch fabriquées peuvent faciliter l'extraction de lumière depuis les puits quantiques vers l'air. Nous allons pour cela calculer le facteur de Purcell et le facteur de Purcell radiatif dans différentes situations ;

1. Les pertes propagatives de ces modes sont contrôlées par la configuration géométrique de la structure étudiée, en particulier la distance entre les puits quantiques et la surface métallique.

nous comparerons les valeurs obtenues pour quantifier l'augmentation de la puissance rayonnée dans l'air. Les situations étudiées sont représentées dans la figure 3.9 et correspondent à ce que nous pouvons étudier expérimentalement. L'émission sera modélisée par un ou plusieurs dipôle ponctuels placés au centre de la région active et émettant à $\lambda_0 = 1300nm$.

a Dipôle vertical centré sous le disque

Dans la figure 3.10, nous considérons un émetteur vertical placé au centre du disque. Nous utilisons la méthode numérique décrite dans la section 2.5 pour calculer le facteur de Purcell en fonction du rayon du disque. Nous constatons une série de résonances du facteur de Purcell espacées régulièrement. La distance entre deux résonances est $\Delta R_{\text{disque}} = 160 \text{ nm}$. Ces résonances correspondent à une condition d'existence d'une cavité pour un mode propagatif de la structure unidimensionnelle : $R_{\text{disque}} = p \frac{\lambda_{eff}}{2}$, où p est un entier et λ_{eff} la longueur d'onde effective de ce mode. On obtient alors $\lambda_{eff} = 2\Delta R_{\text{disque}} = 320nm$, soit $n_{eff} = \lambda_0/\lambda_{eff} = 4.06$. Le mode plasmon confiné dans la région active (en vert dans la figure 3.8) possède un indice effectif de 4.13. C'est donc bien ce mode plasmonique qui est responsable des résonances observées pour le facteur de Purcell.

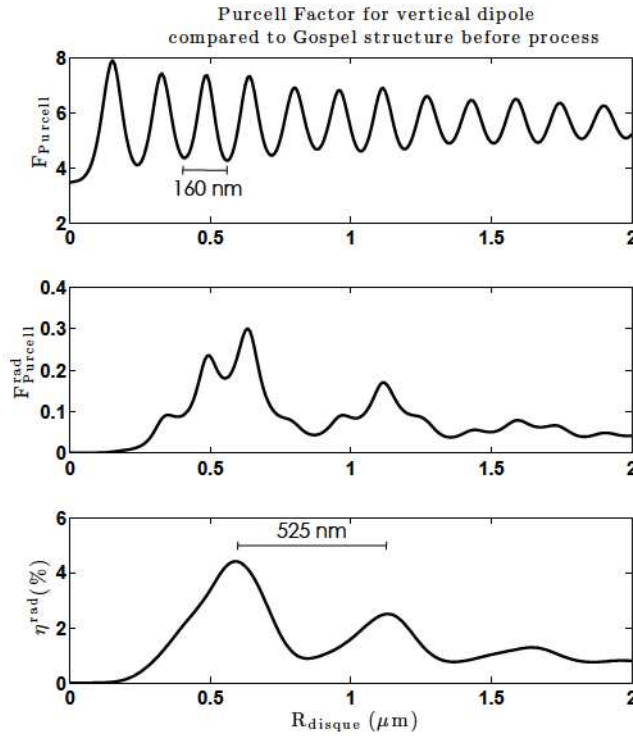


FIGURE 3.10 – Facteur de Purcell, facteur de Purcell radiatif et rendement radiatif pour un dipôle vertical placé au centre de la région active, sous le centre du disque métallique. La référence choisie est l'émission du même dipôle (vertical, $\lambda_0 = 1300nm$) placé dans la structure vierge (schéma (a) dans la figure 3.9).

Nous avons également calculé la partie radiative du facteur de Purcell. Nous nous focaliserons sur le rendement radiatif de l'émetteur dans cette structure. On peut observer

3.2 MODIFICATION THÉORIQUE DE LA PHOTOLUMINESCENCE PAR LA STRUCTURE PLASMONIQUE

également des résonances successives ; celles-ci sont séparées d'une distance $\Delta R_{\text{disque}} = 525$ nm. En utilisant la même analyse que précédemment, on obtient un indice effectif de 1.23, ce qui correspond cette fois au deuxième mode plasmonique de la structure d'indice effectif 1.25 (en bleu sur la figure 3.8).

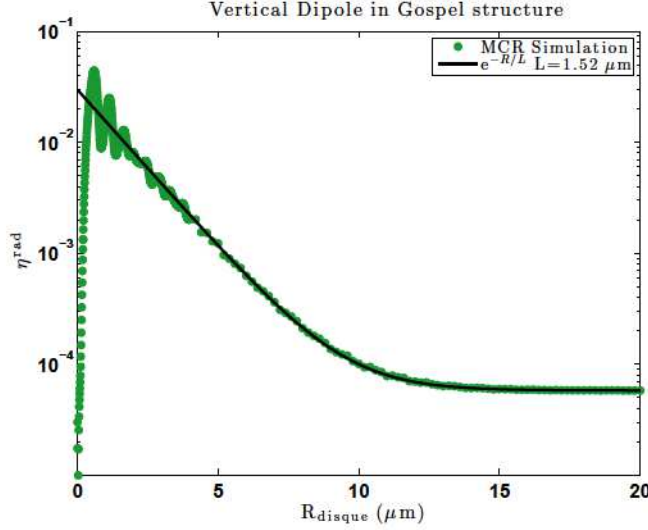


FIGURE 3.11 – Rendement radiatif pour un dipôle vertical placé sous l'antenne en fonction du rayon du disque. On constate une décroissance exponentielle du rendement radiatif avec le rayon du disque.

Allons plus loin avec la figure 3.11 qui représente le même rendement radiatif pour des disques plus grands. Nous remarquons que, en plus des résonances observées, le rendement radiatif décroît exponentiellement quand le rayon augmente. Nous avons ajusté cette courbe par un modèle simple :

$$\eta^{\text{rad}}(R) = \eta_{\infty}^{\text{rad}} + \eta_0^{\text{rad}} e^{-\frac{R}{L_c}}, \quad (3.3)$$

où $\eta_{\infty}^{\text{rad}}$ est calculé indépendamment, η_0^{rad} et L_c sont les paramètres d'ajustement. Nous obtenons une longueur caractéristique de l'atténuation du rendement $L_c = 1.52 \mu\text{m}$. Cette longueur peut être également reliée à une propriété du mode excité dans la structure : $2L_c = 3.04 \mu\text{m}$ et $L_{\text{prop}}^{\text{champ}} = 3.10 \mu\text{m}$. Nous interprétons le résultat de la manière suivante : pour que de la lumière soit rayonnée dans l'air, il faut qu'une onde stationnaire pour le mode plasmon propagatif s'installe dans la structure (un mode plasmon qui se propage sans être confiné ne rayonne pas dans l'espace libre). Si le rayon de l'antenne devient plus grand que la longueur de propagation du mode, celui-ci ne peut pas être réfléchi sur les bords du disque et il ne se forme pas d'onde stationnaire. Nous avons réalisé cette analyse pour différentes épaisseurs de région active et donc différentes constantes de propagation pour les modes. Nous obtenons toujours $2L_c \approx L_{\text{prop}}^{\text{champ}}$. C'est bien le mode plasmon le plus confiné qui est excité par le dipôle et qui pilote le processus d'émission.

b Dipôle vertical excentré

Nous considérons toujours la même structure : un disque d'or placé sur la structure multicouche. Maintenant le disque est de rayon fixe $R_{\text{disque}} = 630$ nm et nous varions la

position du dipôle source sous le disque. Etudions comment la position du dipôle influe sur le facteur de Purcell.

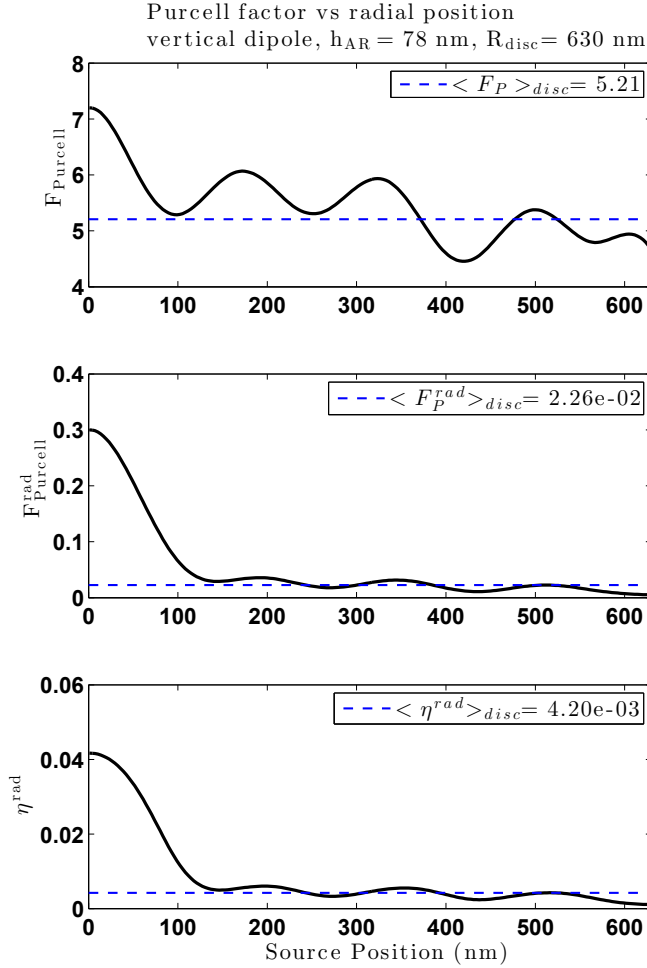


FIGURE 3.12 – Facteur de Purcell en fonction de la position radiale d’un dipôle vertical sous une antenne patch d’un rayon de 630 nm. On constate que le facteur de Purcell radiatif décroît rapidement lorsque le dipôle s’éloigne du centre de l’antenne. En bleu pointillé est représenté la moyenne des différentes quantité sur la surface du disque.

La figure 3.12 représente le facteur de Purcell et sa partie radiative pour un dipôle vertical placé à une distance r du centre du disque. La référence pour le calcul du facteur de Purcell est le même dipôle dans la structure semi-conductrice vierge (avant le procédé de fabrication). Nous constatons tout d’abord que le facteur de Purcell oscille en fonction de la position du dipôle source. La période de ces oscillations est à nouveau d’environ 160 nm et peut encore être expliquée à l’aide du mode plasmon confiné. Le facteur de Purcell est élevé lorsque le dipôle se couple à un maximum du champ de l’un des modes du disque. Ces modes correspondent à des ondes stationnaires du mode plasmon. Le champ est donc maximal à des intervalles $\lambda_{eff}^{plasmon}/2 = 160$ nm.

Le facteur de Purcell radiatif présente, en plus des oscillations à la même période, un maximum lorsque le dipôle est au centre du disque. En effet, les modes d’une structure

3.2 MODIFICATION THÉORIQUE DE LA PHOTOLUMINESCENCE PAR LA STRUCTURE PLASMONIQUE

à symétrie cylindrique sont caractérisés par leur ordre angulaire L et ont une variation angulaire en $e^{iL\theta}$. Seul l'ordre $L = 0$ est non nul au centre et c'est le mode dont le rendement radiatif est le meilleur. Quand le dipôle est proche du centre, le rendement radiatif de l'ensemble source + structure est donc meilleur.

Nous avons également représenté sur la figure 3.12 la moyenne du facteur de Purcell (tiret bleu). Il s'agit de la moyenne surfacique sur l'ensemble du disque.

c Dipôle horizontal

Nous effectuons la même analyse que précédemment pour un dipôle horizontal. Puisqu'il n'existe pas dans la structure de mode dont la composante transverse est importante (mode TE), nous attendons une faible influence de la structure métallique.

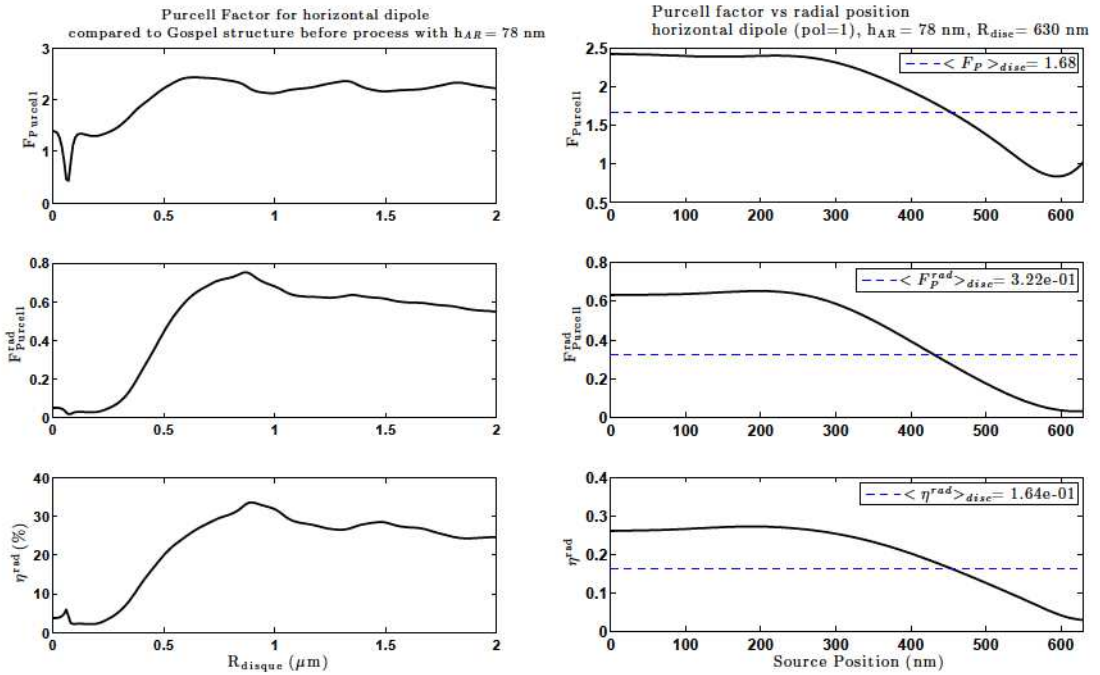


FIGURE 3.13 – Calcul du facteur de Purcell, du facteur de Purcell radiatif et du rendement radiatif pour un dipôle vertical au milieu de la région active. A gauche nous calculons ces quantités pour un dipôle centré et un rayon de disque variable. A droite nous calculons les mêmes quantités pour un rayon fixe (630 nm) en changeant la position du dipôle sous le disque. Pour les calculs de facteur de Purcell, la référence utilisée est l'émission d'un dipôle horizontal dans la structure vierge.

La figure 3.13 confirme nos suppositions. On remarque d'une part que le facteur de Purcell ne présente pas de résonances pour des rayons particuliers. D'autre part, lorsqu'on calcule le facteur de Purcell pour un dipôle excentré sous le disque, on n'observe pas d'oscillation caractéristique du couplage entre l'émetteur et une onde stationnaire.

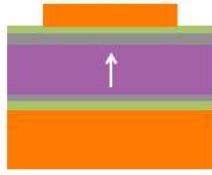
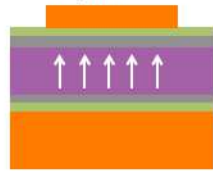
	a) structure vierge	b) miroir	c) disque centré	d) disque moyenné
				
F_P vertical	0.37	1.31	2.68	1.97
F_P horizontal	1.06	1.46	2.58	1.78
F_P^{rad} vertical	1.04×10^{-3}	2.27×10^{-5}	1.18×10^{-1}	8.52×10^{-3}
F_P^{rad} horizontal	2.34×10^{-2}	5.49×10^{-2}	6.74×10^{-1}	3.40×10^{-1}

TABLE 3.3 – Facteur de Purcell et facteur de Purcell radiatif calculé dans différentes situations pour un dipôle vertical ou horizontal au milieu de la région active. Pour comparer les cas d'un dipôle vertical et horizontal, nous utilisons la même référence pour calculer le facteur de Purcell : l'émission d'un dipôle dans un milieu homogène d'indice $n_{\text{ActiveRegion}}$.

d Bilan

Nous utilisons maintenant les calculs des sections précédentes pour prédire comment les structures plasmoniques peuvent modifier l'intensité de fluorescence total émise par les puits quantiques. Pour un nombre de porteur constant, la puissance rayonnée est proportionnelle à Γ^{rad} , donc à $F_{\text{Purcell}}^{\text{rad}}$. En prenant Γ_0 comme le taux d'émission d'un dipôle dans un milieu homogène d'indice $n_{\text{ActiveRegion}}$, nous calculons le facteur de Purcell (Γ/Γ_0) et le facteur de Purcell radiatif ($\Gamma_{\text{rad}}^{\text{espace libre}}/\Gamma_0$) dans plusieurs situations. Les résultats sont synthétisés dans le tableau 3.3.

Notre première constatation est que la durée de vie totale est peu modifiée d'une structure à l'autre. Cette remarque a son importance pour l'analyse des résultats expérimentaux dans la section 3.4.3 : on pourra considérer que le nombre de porteur est constant d'un point à l'autre dans la cartographie de photoluminescence.

Pour l'extraction de lumière vers l'air, nous comparons les valeurs de facteur de Purcell radiatif. Dans la structure vierge (a), une faible fraction de l'énergie est rayonnée vers l'air. C'est le problème classique de l'extraction depuis un milieu d'indice élevé (Benisty et al., 1998). Dans la structure de type miroir (b), on constate que le facteur de Purcell radiatif est du même ordre de grandeur pour un dipôle horizontal. Par contre, pour le dipôle vertical, il est plus faible de deux ordres de grandeur. Nous savons que le quenching peut être négligé dans cette situation : l'émetteur est suffisamment éloigné des surfaces métalliques (voir le chapitre 2). Si l'énergie perdue par le dipôle ne correspond pas à de l'émission vers l'air ni à du quenching, elle correspond au couplage vers un autre mode : c'est le mode plasmon qui se propage à l'interface or / semi-conducteur. Dans le cas d'un unique dipôle vertical placé au centre du disque métallique (c), on remarque une forte augmentation du facteur de Purcell radiatif : un facteur 100 par rapport à la structure vierge et un facteur 5000 par rapport à la structure miroir. Dans cette configuration, le mode excité par le dipôle est le mode plasmon confiné dans le système métal - semi-conducteur - métal. Ce mode est rayonné par l'antenne vers l'air. Notons que le rendement radiatif de l'antenne a été calculé dans la figure 3.10 et est d'environ 4%. Des travaux théoriques

3.3 EMISSION DE PHOTOLUMINESCENCE DE PUIITS QUANTIQUES CONTRAINTS

récents menés dans notre équipe montrent comment augmenter le rendement radiatif des antennes patch (Bigourdan et al., 2014). Si l'on prend enfin en compte la présence de dipôles verticaux sous toute la surface du disque (d), nous estimons une augmentation de l'extraction de lumière vers l'air d'un facteur 8 par rapport à la structure vierge et d'un facteur 370 par rapport à la structure miroir. Pour un ensemble de dipôles horizontaux placés sous le disque, les facteurs d'exaltation sont de 15 et 6 respectivement.

Nous mesurerons dans la section 3.4.3 le signal de photoluminescence collecté sur la structure miroir et sur les antennes patch. Mais, dans un premier temps, nous allons présenter une modélisation de l'émission photoluminescente par les puits quantiques contraints utilisés. Cette modélisation devrait nous permettre d'analyser quantitativement les spectres de photoluminescence expérimentaux.

3.3 Emission de photoluminescence de puits quantiques contraints

Nous allons dans cette section détailler comment modéliser l'émission de photoluminescence par les puits quantiques utilisés. La structure de bande de ces couches actives (fig. 3.14) est différente de celle d'un puits quantique usuel. Comme nous l'expliquerons dans la section suivante, des contraintes mécaniques sont appliquées sur les couches de la région active pour favoriser l'excitation des modes plasmoniques.

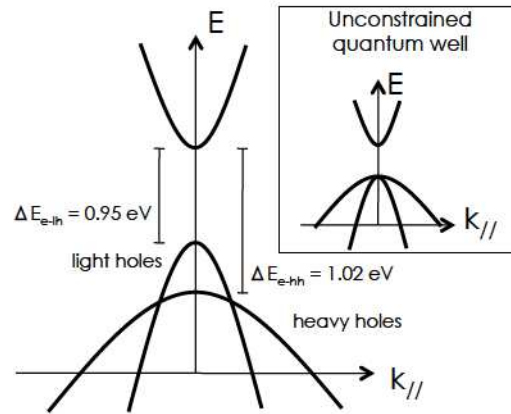


FIGURE 3.14 – Schéma de la structure de bande dans les puits quantiques. Dans un puits quantique sans contrainte (*inset*), le sommet des bandes de trous lourds et trous légers sont confondus. Dans un puits quantique contraint le sommet de la bande des trous légers est plus haut en énergie que le sommet de la bande des trous lourds.

Pour modéliser l'émission de photoluminescence, il faut procéder en plusieurs étapes. Nous allons d'abord déterminer les propriétés de la structure de bande. Ceci nous permet de savoir combien d'états électroniques existent dans la structure pour un niveau d'énergie donné. Ensuite nous allons calculer, pour un niveau d'excitation, combien de porteurs sont réellement disponibles pour effectuer une recombinaison radiative et participer au

signal de photoluminescence. Enfin nous effectuerons le passage entre les niveaux d'énergie des porteurs et la longueur d'onde des photons émis. Ce processus nous permettra de reconstruire le spectre de photoluminescence généré par les puits quantiques contraints.

Commençons par modéliser les bandes de valence et de conduction de ces puits. Les bandes seront considérées paraboliques et la courbure de la bande dans l'espace $(E, k_{\parallel})$ sera représentée par la masse effective du porteur. Les bandes seront donc représentées par seulement deux paramètres : le niveau d'énergie du sommet et la masse effective. Nous choisissons de placer le *zéro* d'énergie au sommet de la bande de valence des trous lourds (fig. 3.14). Les paramètres que nous utilisons dans la modélisation des bandes sont synthétisés dans le tableau 3.4. Les énergies de gap sont choisies pour correspondre aux spectres de photoluminescence mesurés et les masses effectives sont déduites de la composition des puits quantiques (Vurgaftman et al., 2000).

Bande	Energie	masse effective
conduction	$E_c = 1.021 \text{ eV}$	$m_c = 0.057 m_0$
trous légers	$E_{v, lh} = 0.063 \text{ eV}$	$m_{v, lh} = 0.070 m_0$
trous lourds	$E_{v, hh} = 0 \text{ eV}$	$m_{v, hh} = 0.62 m_0$

TABLE 3.4 – Paramètres utilisés dans la modélisation des bandes des puits quantiques contraints. m_0 est la masse d'un électron. On a choisi de placer le *zéro* d'énergie au sommet de la bande de valence des trous lourds.

A partir des paramètres de bande, nous pouvons calculer la densité surfacique d'états électroniques dans un puits quantique. Dans le cas d'une géométrie à deux dimensions le résultat est simplement

$$\rho_{2D} = \frac{m_{\text{porteur}}}{\pi \hbar^2} \quad (\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}) \quad (3.4)$$

où m_{porteur} désigne la masse effective du porteur dans la bande considérée. La figure 3.15 (haut) représente la densité d'états électronique dans un puits quantique. On remarque que le nombre d'états disponibles est beaucoup plus important dans la bande de valence des trous lourds (qui ne participent pas à l'émission TM et donc à l'excitation de modes plasmoniques) que dans celle des trous légers.

Nous allons maintenant calculer le nombre de porteurs disponibles à une énergie donnée en fonction du niveau d'excitation. Sans excitation, qu'elle soit optique ou électronique, le puits quantique est électriquement neutre. Le nombre de trous dans la bande de valence et d'électrons dans la bande de conduction est nul. Par conséquent le système va conserver cette neutralité et, à tout moment, le nombre total de trous sera égal au nombre total d'électrons dans la bande de conduction :

$$N_{\text{electron}} = N_{\text{trous}} = N \quad (\text{cm}^{-2}). \quad (3.5)$$

Ce nombre de porteurs disponibles par unité de surface correspond à l'équilibre dynamique entre l'excitation optique et les recombinaisons (radiatives ou non) de ces porteurs. Nous considérons pour l'instant N comme un paramètre d'ajustement du spectre de photoluminescence.

3.3 ÉMISSION DE PHOTOLUMINESCENCE DE PUIITS QUANTIQUES CONTRAINTS

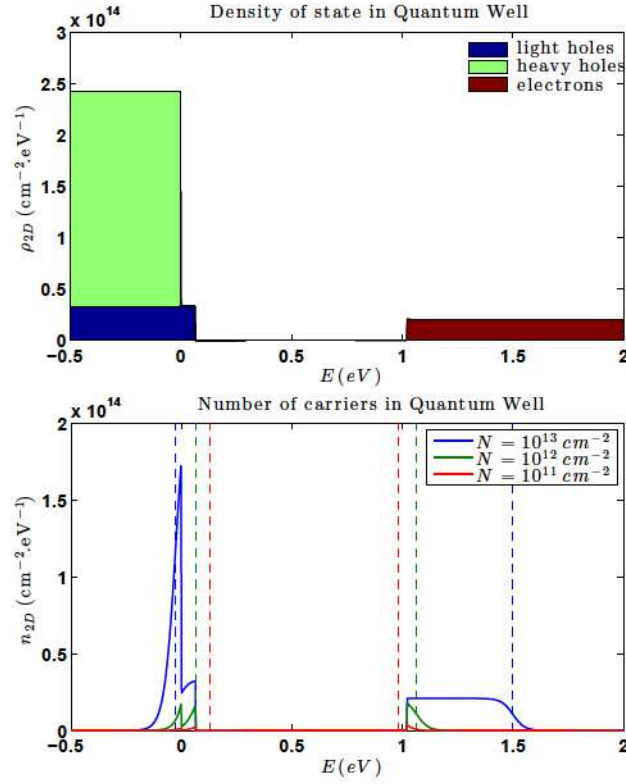


FIGURE 3.15 – (haut) Densité d'états électroniques dans le puits quantique contraint. On choisit de placer le zéro d'énergie au sommet de la bande des trous lourds. On constate que la bande de trous lourds contient beaucoup plus d'états que celle de trous légers. (bas) Répartition en énergie des porteurs pour différents niveaux de remplissage N . En pointillés sont représentés les *quasi-niveaux* de Fermi pour les électrons et pour les trous.

Pour calculer la distribution en énergie des porteurs dans les bandes, nous utilisons le fait qu'ils suivent une distribution de Fermi-Dirac. Le nombre de porteurs par unité de surface est alors le produit de la densité d'états par le taux d'occupation :

$$n_c(E) = \rho_{2D,c}(E) f_c(E) = \frac{m_c}{\pi \hbar^2} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{Fc}}{k_B T}\right)} \quad (\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}) \quad (3.6)$$

$$n_{v,lh}(E) = \rho_{2D,lh}(E) f_v(E) = \frac{m_{v,lh}}{\pi \hbar^2} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{Fv} - E_v}{k_B T}\right)} \quad (3.7)$$

$$n_{v,hh}(E) = \rho_{2D,hh}(E) f_v(E) = \frac{m_{v,hh}}{\pi \hbar^2} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{Fv} - E_v}{k_B T}\right)} \quad (3.8)$$

Dans ce calcul des densités de porteurs, il semble y avoir trois paramètres libres : la température T et les *quasi-niveaux* de Fermi E_{Fc} et E_{Fv} . Cependant il existe une relation

entre les quasi-niveaux de Fermi et le nombre total de porteurs N :

$$N = N_c = \int_{E=E_c}^{\infty} n_c(E) dE \quad (3.9)$$

$$= N_v = \int_{-\infty}^{E_{v,th}} n_{v,th}(E) dE + \int_{-\infty}^{E_{v,hh}} n_{v,hh}(E) dE. \quad (3.10)$$

En inversant ces relations, on détermine les deux quasi-niveaux de Fermi à partir de N . Les deux paramètres libres des équations 3.6 à 3.8 sont donc N et T . La relation 3.9 peut être inversée aisément. On obtient le quasi-niveau de Fermi pour la bande de conduction :

$$E_{Fc}(N) = E_c + k_B T \ln \left(e^{\frac{N}{\rho_{2D,c} k_B T}} - 1 \right) \quad (3.11)$$

La relation 3.10 est plus délicate à inverser. On choisit de réaliser numériquement le calcul de E_{Fv} . On réalise une optimisation sur ce paramètre dans la relation 3.10 jusqu'à obtenir $N = N_{cible}$. On peut donc maintenant déterminer les distributions de porteurs dans le puits quantique n_c , $n_v = n_{v,th} + n_{v,hh}$ en fonction de deux paramètres. En exemple sont représentées en figure 3.15 les distributions pour trois densités totale de porteur N à la température $T = 300K$. En pointillés sont affichés les quasi-niveau de Fermi des bandes de conduction et de valence. Nous insistons sur le fait qu'un seul quasi-niveau de Fermi a été utilisé dans la bande de valence pour le modèle que nous considérons ici. Nous considérons que des processus plus rapides que les recombinaisons équilibrent les populations de trous lourds et de trous légers jusqu'à ce que leur quasi-niveau de Fermi soit identique. Une conséquence de cette interprétation est que le modèle est indifférent à une éventuelle sélectivité de l'excitation d'une bande de trous par rapport à l'autre.

Nous pouvons maintenant modéliser la distribution en énergie des porteurs dans les bandes de valence et dans la bande de conduction en fonction de la densité surfacique totale de porteurs N et de la température T . Nous allons maintenant modéliser le spectre de photoluminescence résultant des recombinaisons de porteurs. L'impulsion du photon étant négligeable devant celle des porteurs, on considère que, lors d'une recombinaison de porteurs, $\mathbf{k}_{\parallel}$ est conservé. Soit λ la longueur d'onde du photon émis lors de la recombinaison. On a alors :

$$\begin{aligned} E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda} &= E_c(\mathbf{k}_{\parallel}) - E_{v,th}(\mathbf{k}_{\parallel}) \\ &= E_c + \frac{\hbar \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m_c} - \left(E_{v,th} - \frac{\hbar \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m_{v,th}} \right) \\ &= E_c - E_{v,th} + \frac{\hbar \mathbf{k}_{\parallel}^2}{2m_{r,th}}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Nous utilisons la masse réduite $m_{r,th} = \frac{1}{1/m_c + 1/m_{v,th}}$. Cette équation fournit le vecteur d'onde $\mathbf{k}_{\parallel}$ que doivent avoir les porteurs pour émettre un photon de longueur d'onde λ lors de la recombinaison. Nous définissons maintenant la densité d'états joints $\rho_{j,th}(\lambda)$ associée à la transition électron - trou léger. Nous choisissons de la calculer dans l'espace des λ car c'est ce qui est le plus représentatif du spectre mesuré. Le dénombrement des états est le suivant :

3.3 ÉMISSION DE PHOTOLUMINESCENCE DE PUIITS QUANTIQUES CONTRAINTS

$$\rho_{j,lh}(\lambda)d\lambda = \rho_{j,lh}(\mathbf{k}_{\parallel})d\mathbf{k}_{\parallel} = 2_{\text{spin}} \frac{2\pi \mathbf{k}_{\parallel} d\mathbf{k}_{\parallel}}{4\pi^2}. \quad (3.13)$$

En utilisant la relation 3.12, on obtient :

$$\rho_{j,lh}(\lambda) = \frac{2m_{r,lh}c}{\hbar\lambda^2} \quad (\text{cm}^{-2}.\text{nm}^{-1}) \quad (3.14)$$

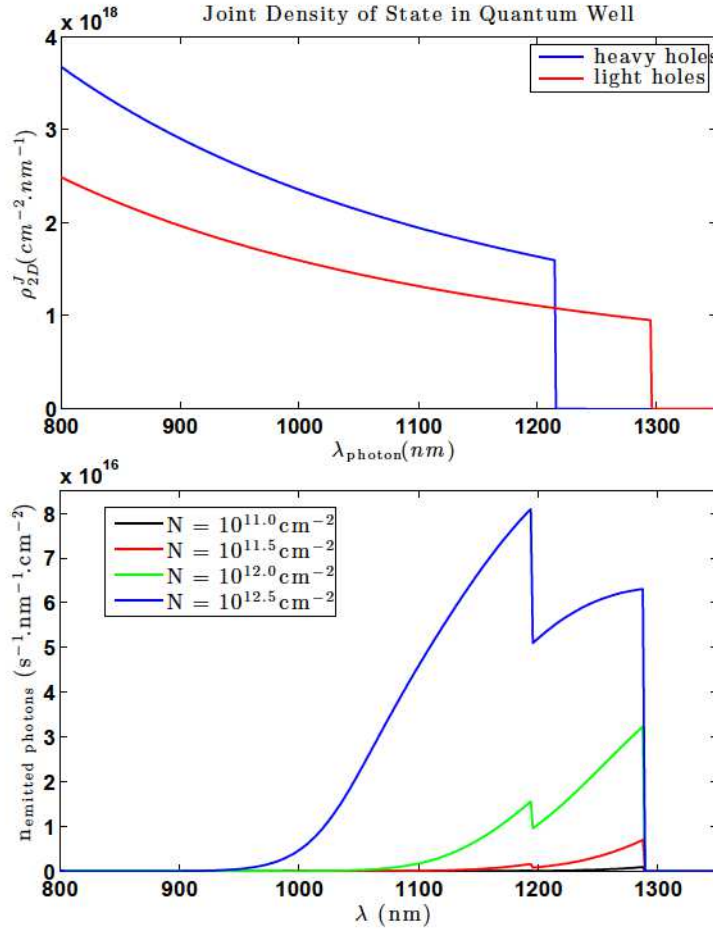


FIGURE 3.16 – (haut) Densité d'états joints dans le puits quantique. Nous représentons cette fois le nombre de porteurs par unité de surface et par nm, c'est à dire pour une largeur $\Delta\lambda_{\text{photon}} = 1\text{nm}$. Nous choisissons cette représentation car c'est celle qui correspond à un spectre expérimental.

(bas) Modélisation du spectre d'émission du puits quantique pour différents niveaux de remplissage N .

Les densités d'états joints sont représentées dans le domaine spectral sur la figure 3.16 (haut). Nous calculons maintenant le spectre d'émission de photoluminescence. Soit $\tau_{R,lh}$ le taux de recombinaison radiatif de la transition électron - trou léger. Le taux d'émission de photon à la longueur d'onde λ par la bande de trous légers est alors :

$$I_{\text{photolum},lh}(\lambda) = \frac{1}{\tau_{R,lh}} \rho_{j,lh}(\lambda) f_c(E_c(\lambda)) f_v(E_{v,lh}(\lambda)) \quad (\text{s}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{nm}^{-1}) \quad (3.15)$$

où les taux d'occupation $f_v(E)$ et $f_c(E)$ dans les bandes de valence et de conduction sont définis par les équations 3.6 à 3.8. Pour calculer le spectre complet, on additionne simplement la contribution des trous lourds et des trous légers. La courbe 3.16 (bas) représente cette intensité lumineuse émise pour différents niveaux d'excitation. Il est intéressant de constater que la forme du spectre dépend du nombre de porteurs N . En particulier, le ratio entre l'intensité émise à 1200 nm et à 1300 nm n'est pas constant.

La dernière étape dans la modélisation du spectre est de prendre en compte un élargissement spectral. L'effet de cet élargissement spectral est notamment d'adoucir les discontinuités dans le spectre autour de 1200 et 1300nm. Nous considérons qu'il existe un unique temps caractéristique τ_{broad} qui prend en compte l'ensemble des processus non dissipatifs qui entraînent un élargissement spectral. Pour cela, le spectre est convolué par une gaussienne dont la largeur correspond au temps τ_{broad} . Pour modéliser un élargissement constant sur l'ensemble du spectre, il faut effectuer cette convolution dans le domaine énergétique. C'est à dire que $I_{\text{photolum},lh}(E)$ ($\text{s}^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{eV}^{-1}$) est convolué par une gaussienne de largeur $\Delta E = 0.0103$ eV ce qui correspond à un temps $\tau_{\text{broad}} = 4 \times 10^{-13}$ s. On obtient alors le spectre représenté dans la figure 3.17

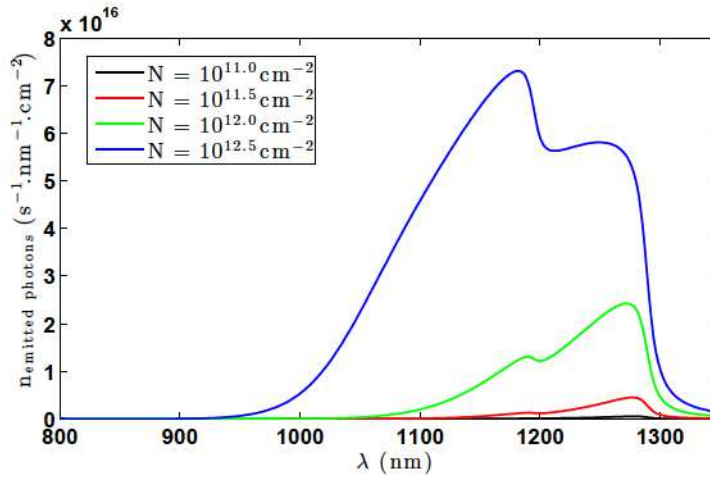


FIGURE 3.17 – Modélisation du spectre d'émission pour différentes densités de porteurs. Nous prenons en compte un élargissement spectral $\tau_{\text{broad}} = 4 \times 10^{-13}$ s.

Nous disposons maintenant d'un modèle pour calculer le spectre de photoluminescence des puits quantiques contraints étudiés. Ce modèle dépend de trois² paramètres : la densité surfacique de porteur N et les taux d'émission radiative $\tau_{R,lh}$ et $\tau_{R,hh}$ correspondant à la recombinaison des trous légers et des trous lourds.

3.4 Résultats expérimentaux

Nous allons présenter dans cette section quelques résultats obtenus à l'aide du dispositif de cartographie de fluorescence présenté dans le chapitre 1. Dans un premier temps, nous allons utiliser le modèle d'émission photoluminescente pour extraire la valeur des

2. La température, qui est a priori un paramètre libre du modèle, est fixée à 300 K.

3.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

taux d'émission radiative. Nous allons dans un deuxième temps mesurer comment l'intensité de fluorescence émise par les puits quantiques est modifiée en présence des disques métalliques.

3.4.1 Mesure des taux d'émission

Nous disposons d'un modèle théorique qui permet de calculer le spectre de photoluminescence des puits quantiques contraints. Certains paramètres de ce modèle ont été fixés dans la section 3.3 : énergie de gap, masses effectives. Le calcul d'un spectre d'émission est maintenant réduit à trois paramètres : les taux d'émission présents dans l'équation 3.15 $1/\tau_{R,lh}$ et $1/\tau_{R,hh}$ (s^{-1}) ainsi que la densité totale de porteurs N (cm^{-2}) qui détermine les taux d'occupation des bandes de valence et de conduction. Nous allons ajuster ces paramètres à l'aide de spectres de photoluminescence expérimentaux pour obtenir les taux d'émission. Bien qu'au nombre de trois, les paramètres sont trop nombreux pour être obtenus à partir d'un seul spectre. Nous réalisons donc la mesure suivante :

1. Nous faisons l'acquisition de 88 spectres de photoluminescence pour des puissances de pompe différentes (P_{laser} allant de 0.1 mW à 77 mW). L'échantillon choisi est de type "miroir" : puits quantiques sur surface d'or, sans disque d'or.
2. L'intensité mesurée ($coups.s^{-1}.pixel^{-1}$) est convertie en nombre de photons émis. Pour cela, nous réalisons une calibration du spectromètre à l'aide du laser : $1 coup.s^{-1}.pixel^{-1} = 6.1 \times 10^3 photons.s^{-1}.nm^{-1}$ en sortie du microscope.
3. Cette intensité est ramenée à la surface qui émet. Dans le cas présent on utilise un trou confocal d'un diamètre de $50 \mu m$ (donc $1 \mu m$ sur l'échantillon). $1 coup.s^{-1}.pixel^{-1}$ sur le détecteur correspond alors à $6.1 \times 10^3 \cdot 3.5 \times 10^8 photons.s^{-1}.nm^{-1}.cm^{-2}$ émis par l'échantillon. Le spectre mesuré a alors les mêmes unités que le spectre calculé théoriquement.
4. L'ensemble des 88 spectres expérimentaux est ajusté à l'aide de $88 + 2$ variables. Pour chaque spectre, on calcule la densité totale de porteurs N (88 paramètres). Les taux d'émission $1/\tau_{R,lh}$ et $1/\tau_{R,hh}$ sont communs à l'ensemble des spectres (2 paramètres).

Le résultat de l'ajustement fournit les valeurs suivantes :

$$\tau_{R,lh} = 65 \text{ ns}, \quad \tau_{R,hh} = 71 \text{ ns}. \quad (3.16)$$

La figure 3.18 montre que l'ajustement des paramètres est valable sur l'ensemble des spectres mesurés dont l'intensité varie sur quatre ordres de grandeur.

Nous pouvons également représenter, à partir de l'ajustement, la densité surfacique de porteur N en fonction de la puissance de pompe (figure 3.19 à gauche). On constate que la densité de porteur sature quand la puissance de pompe augmente. Cette interprétation peut être expliquée à l'aide du modèle mis en place. Nous traçons dans la figure 3.19 à droite le taux d'occupation en trou des bandes de valence f_v^{holes} pour une longueur d'onde³ de 980 nm. Nous constatons que la saturation de l'excitation correspond à l'augmentation

3. c'est à dire que nous calculons le taux d'occupation dans la bande de valence $f_v^{holes}(E_v(k_{||}))$ où $E_v(k_{||})$ est l'énergie que le trou doit avoir dans la bande de valence pour correspondre à une recombinaison à 980 nm. Puisque les bandes n'ont pas la même courbure, cette énergie est différente pour la bande de trous légers et pour la bande de trous lourds.

CONTRÔLE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DE STRUCTURES SEMI-CONDUCTRICES

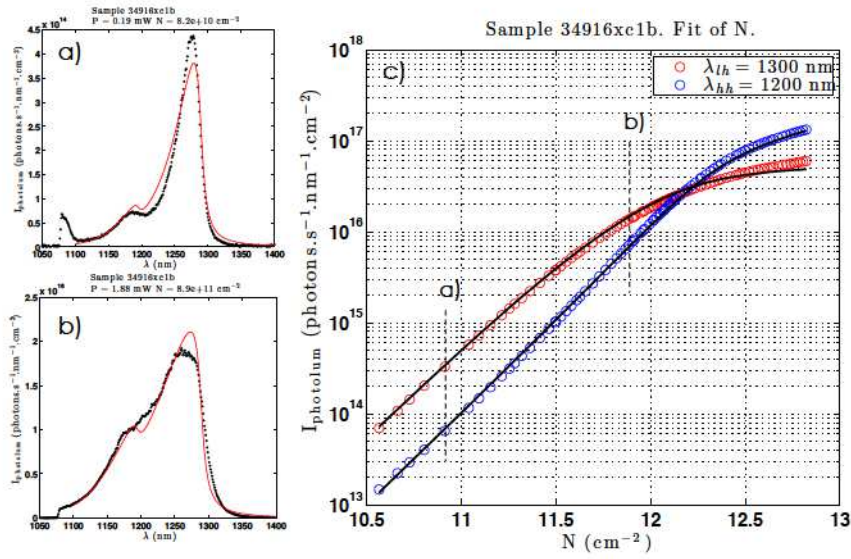


FIGURE 3.18 – Resultat de l’ajustement du modèle sur les spectres de photoluminescence expérimentaux. Pour chaque spectre on trouve la densité de porteur N . Les durées de vie radiatives obtenues sont : $\tau_{R,lh} = 65 \text{ ns}$ et $\tau_{R,hh} = 71 \text{ ns}$. A gauche le résultat de l’ajustement pour deux spectres à des puissances de pompe différentes. A droite, l’intensité du spectre à 1200 et 1300 nm en fonction de la densité de porteurs. On constate un bon ajustement entre les points expérimentaux (ronds bleus et rouges) et la courbe théorique (trait noir).

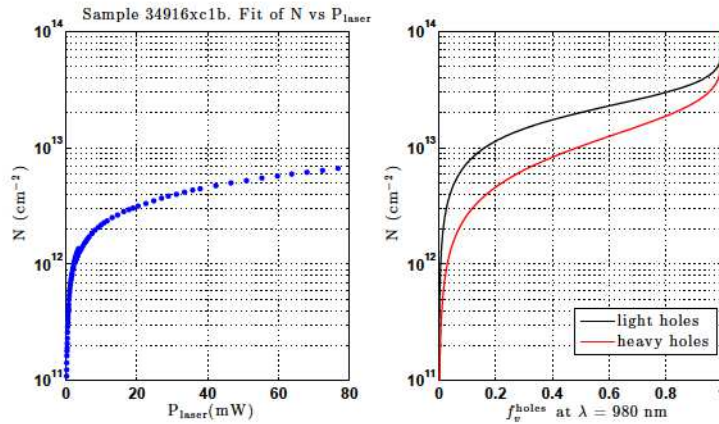


FIGURE 3.19 – Densité de porteurs en fonction de la puissance de pompe (à gauche). On constate un phénomène de saturation quand N atteint 10^{12} cm^{-2} . A droite, nous représentons le taux de trous (distribution de Fermi-Dirac) dans les bandes de valence pour la longueur d’onde de pompe. La saturation de l’excitation peut être expliquée par la diminution du nombre d’électrons disponibles dans les bandes de valence. La densité de porteurs maximale que l’on peut atteindre avec la longueur d’onde de pompe utilisée (980 nm) est d’environ 10^{13} cm^{-2} .

soudaine du taux de porteurs dans la bande de trous lourds. Pour des densités surfacique d’environ $\times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, le nombre d’électrons disponible pour le pompage des puits diminue

3.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

et l'efficacité de l'excitation diminue.

Nous allons maintenant présenter les mesures de cartographie de photoluminescence en présence des antennes plasmonique. Le modèle d'émission que nous avons mis en place devait permettre d'extraire les durée de vie radiatives en chaque point de la surface. Cependant, le modèle ne semble pas assez robuste et nous nous contenterons à regret dans la suite de mesurer l'intensité de photoluminescence à 1200 et 1300 nm.

3.4.2 Exploitation de la diffusion des porteurs

La mesure de cartographie correspond à déplacer l'échantillon par rapport au faisceau d'excitation et à mesurer en chaque point le spectre de fluorescence obtenu. Comme nous l'avons vu dans la section 3.3, le signal de fluorescence dépend d'une manière complexe du nombre de porteurs présents dans les puits, et donc de l'intensité de pompe. Nous cherchons donc à obtenir le signal pour une intensité de pompe constante. Cependant, lorsque le point d'excitation coïncide avec un disque métallique, une partie du faisceau de pompe est réfléchi par la couche d'or. Nous choisissons donc de séparer les lieux d'excitation et de collection comme représenté sur la figure 3.20. Nous utilisons un trou confocal en sortie du dispositif. L'image de ce trou sur l'échantillon correspond à un disque d'un diamètre de 600 nm décalé de $3\text{ }\mu\text{m}$ par rapport au lieu de l'excitation. Nous avons constaté (section 1.2.2.d) que les porteurs diffusent dans les puits quantiques sur une longueur caractéristique $L_{\text{diff}} = 5\text{ }\mu\text{m}$. En plaçant la zone de collection à $3\text{ }\mu\text{m}$ de la zone d'excitation, le phénomène de diffusion garantit que des recombinaisons ont lieu à l'intérieur du disque de collection.

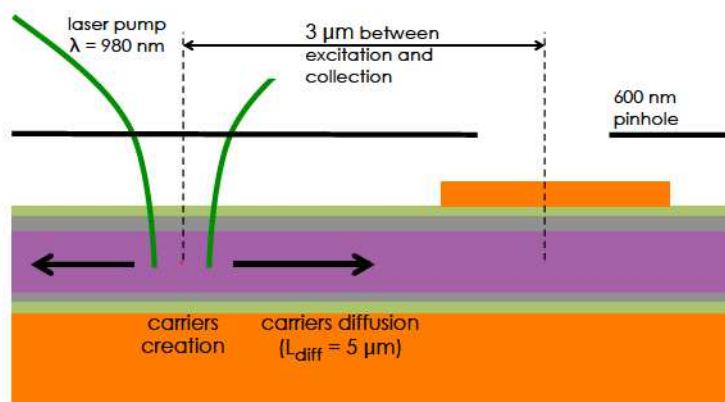


FIGURE 3.20

3.4.3 Cartographie de photoluminescence

Nous utilisons cette méthode pour collecter la photoluminescence de l'échantillon en chaque point de la surface. Pour chaque point nous mesurons le spectre dont nous extrayons l'intensité du signal à 1200 nm et à 1300 nm qui correspondent respectivement aux recombinaisons des trous lourds et des trous légers avec les électrons. La figure 3.21 représente la modification de l'intensité de photoluminescence par rapport à sa valeur moyenne sur l'échantillon pour les deux longueurs d'onde. L'échantillon correspond à un

ensemble de disques d'or dont les diamètres sont compris entre $1.2 \mu\text{m}$ et $1.6 \mu\text{m}$. En utilisant la cartographie à 1300 nm , on peut observer que le motif des disques métalliques est répété deux fois et correspondent à des maxima et des minima du signal collecté. Les zones pour lesquelles le signal diminue correspondent aux points pour lesquels la position de l'excitation coïncide avec la position d'un disque métallique. Les zones de surintensité du signal de fluorescence sont celles où le trou confocal de collection est situé sur le disque d'or. L'augmentation du signal de fluorescence pour ces points est synthétisé dans la figure 3.22

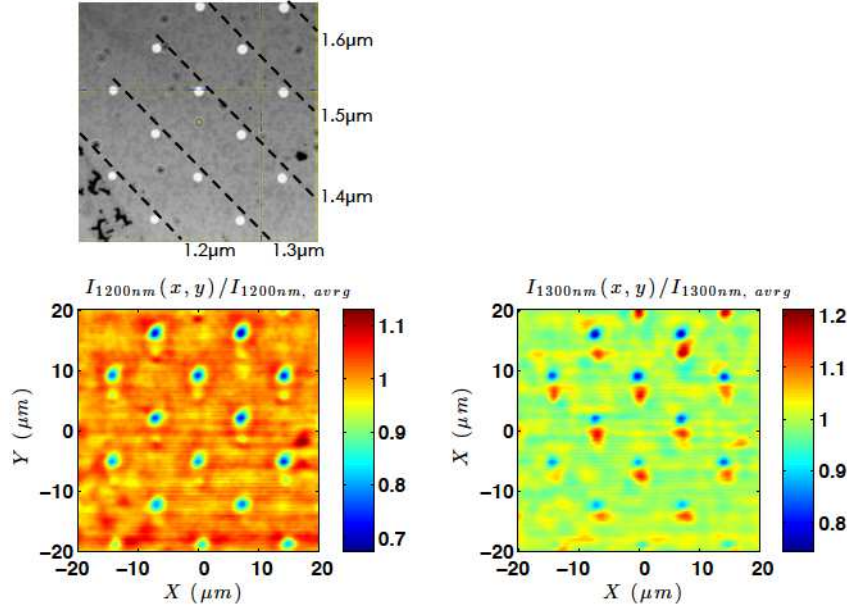


FIGURE 3.21 – Cartographie de photoluminescence. On représente $I(x, y)/I_{\text{average}}$. Lorsque le spot laser est sur un disque métallique, le signal diminue car une partie de la puissance de pompe est réfléchi. Lorsque le trou de collection est sur le disque d'or le signal augmente de 10 à 20% pour $\lambda = 1300 \text{ nm}$. L'image de microscopie optique (en haut) indique les diamètres des disques métalliques.

Dans la cartographie de photoluminescence à 1200 nm , on constate également une diminution du signal lorsque l'excitation est sur un disque métallique. Par contre, lorsque le trou de collection est situé au dessus du disque de métal, la variation du signal est très faible. En effet, comme nous l'avons vu dans la section 3.2.3.d, le disque métallique modifie fortement l'émission fluorescente d'un dipôle vertical, mais peu celle d'un dipôle horizontal. Le moment dipolaire de transition est différent pour la recombinaison trou lourd - électron et trou léger - électron (Rosencher and Vinter, 2002). On peut exprimer le dipôle $\mathbf{p}_{vc}$ à l'aide de l'élément de matrice de position $\mathbf{r}_{vc}$:

$$\mathbf{p}_{vc} = -\frac{E_g m_0}{i\hbar} \mathbf{r}_{vc}. \quad (3.17)$$

Les projections de $\mathbf{r}_{vc}$ sont imposées par les règles de transition pour les deux bandes de trous considérés (tableau 3.5). Alors que la transition trous lourds - électrons est entièrement TE, la transition trous légers - électrons possède une composante TM. Si l'on cherche à comparer, pour la bande de trous légers, la fraction d'énergie rayonnée par ces deux polarisations, on compare le carré de l'élément dipolaire de transition :

3.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

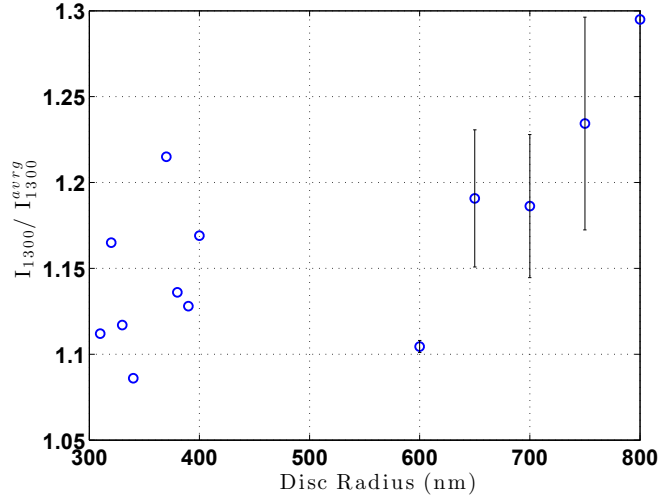


FIGURE 3.22 – Augmentation du signal de photoluminescence à 1300 nm par les antennes métalliques. Cette courbe est obtenue à partir de cartographies de photoluminescence (figure 3.21). Les antennes métalliques augmentent l'intensité rayonnée à 1300 nm de 10 à 30%.

transition	TM ($\mathbf{r}_{vc}^\perp / \mathbf{r}_{vc}^{bulk} $)	TE ($\mathbf{r}_{vc}^\parallel / \mathbf{r}_{vc}^{bulk} $)
trous lourds - électrons ($\lambda = 1200$ nm)	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
trous lourds - électrons ($\lambda = 1300$ nm)	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{6}}$

TABLE 3.5 – Dans un puits quantique, l'élément de matrice dipolaire est modifié par rapport au cas du semi-conducteur *bulk* par le facteur indiqué ici. Les projections de cet élément de matrice sur les directions orthogonale et parallèle au puits dépendent de la transition considérée. La recombinaison trous lourds - électron est entièrement TE tandis que la transition trous légers - électrons a un composante TM.

$$\text{TM} : \frac{|\mathbf{r}_{vc}^\perp|^2}{|\mathbf{r}_{vc}^\perp + \mathbf{r}_{vc}^\parallel|^2} = 80\%, \quad \text{TE} : \frac{|\mathbf{r}_{vc}^\parallel|^2}{|\mathbf{r}_{vc}^\perp + \mathbf{r}_{vc}^\parallel|^2} = 20\%. \quad (3.18)$$

Nous pouvons maintenant utiliser l'augmentation du signal de photoluminescence mesuré pour en déduire la modification de facteur de Purcell radiatif pour des émetteurs verticaux et horizontaux placés sous l'antenne patch. Tout d'abord, nous utilisons l'image de fluorescence à 1200 nm. On sait que cette longueur d'onde correspond à la recombinaison des trous lourds et donc à une émission entièrement TE. Puisque nous n'observons pas de modification par les antennes de l'intensité de photoluminescence, nous en déduisons le ratio expérimental :

$$\left[\frac{F_P^{\text{rad, antenne}}}{F_P^{\text{rad, miroir}}} \right]_{\text{TE, xp}} = 1. \quad (3.19)$$

Numériquement, nous avons obtenu une augmentation d'un facteur 6 pour cette situa-

tion. Pour extraire la modification du facteur de Purcell radiatif pour un dipôle vertical, nous utilisons l'image de fluorescence à 1300 nm. Pour cette longueur d'onde, les deux polarisations contribuent au signal de photoluminescence. Cependant, nous venons de montrer que les antennes n'augmentaient pas le signal de photoluminescence pour un dipôle horizontal. L'augmentation du signal observé à 1300 nm peut donc être attribué à une augmentation du taux d'émission radiatif pour les dipôles verticaux. Pour quantifier cette augmentation, il est nécessaire d'estimer la contribution des dipôles verticaux dans le signal de fluorescence sur l'échantillon sans antenne. Nous utilisons pour cela les facteurs de Purcell radiatifs obtenus dans la section 3.2.3.d. Si I_0 est l'intensité émise par un dipôle dans un milieu homogène d'indice $n_{\text{Active Region}}$, on a :

$$I_{\text{miroir}} = I_0 \left(20\% \cdot 5.5 \times 10^{-2} + 80\% \cdot 2.3 \times 10^{-5} \right). \quad (3.20)$$

En introduisant les ratios de facteur de Purcell radiatif avec et sans antenne, on obtient l'intensité :

$$I_{\text{antenne}} = I_0 \left(20\% \cdot 5.5 \times 10^{-2} \left[\frac{F_{\text{P}}^{\text{rad, antenne}}}{F_{\text{P}}^{\text{rad, miroir}}} \right]_{\text{TE}} + 80\% \cdot 2.3 \times 10^{-5} \left[\frac{F_{\text{P}}^{\text{rad, antenne}}}{F_{\text{P}}^{\text{rad, miroir}}} \right]_{\text{TM}} \right).$$

Nous prenons maintenant le rapport de ces intensités en utilisant le fait que, pour l'intensité émise sans antenne, la contribution des dipôles TM est majoritaires par trois ordres de grandeur. On a alors :

$$\frac{I_{\text{antenne}}}{I_{\text{miroir}}} = \left[\frac{F_{\text{P}}^{\text{rad, antenne}}}{F_{\text{P}}^{\text{rad, miroir}}} \right]_{\text{TE}} + \frac{80\% \cdot 2.3 \times 10^{-5}}{20\% \cdot 5.5 \times 10^{-2}} \left[\frac{F_{\text{P}}^{\text{rad, antenne}}}{F_{\text{P}}^{\text{rad, miroir}}} \right]_{\text{TM}}. \quad (3.21)$$

Le ratio des facteurs de Purcell radiatif pour les dipôles horizontaux a déjà été mesuré nous le considérons égal à 1. On a donc :

$$\frac{I_{\text{antenne}}}{I_{\text{miroir}}} \simeq 1 + 1.7 \times 10^{-3} \left[\frac{F_{\text{P}}^{\text{rad, antenne}}}{F_{\text{P}}^{\text{rad, miroir}}} \right]_{\text{TM}}. \quad (3.22)$$

C'est-à-dire que l'augmentation du facteur de Purcell des dipôles verticaux par l'antenne n'entraîne qu'une faible augmentation du signal de photoluminescence car ces dipôles représentent une part minoritaire de l'émission dans l'échantillon sans antenne. Nous mesurons sur les antennes une augmentation du signal de photoluminescence d'environ 20% (figure 3.22). En utilisant l'équation 3.22 nous obtenons le résultat suivant :

$$\left[\frac{F_{\text{P}}^{\text{rad, antenne}}}{F_{\text{P}}^{\text{rad, miroir}}} \right]_{\text{TM, xp}} \simeq 120. \quad (3.23)$$

Ce résultat est à comparer au facteur 370 calculé dans la section 3.2.3.d. Une piste permettant d'expliquer cette différence est la prise en compte des pertes introduites par l'absorption dans les puits quantiques. En effet, les mesures ont été réalisées pour une excitation faible. Le taux d'occupation de la bande de conduction est donc faible. Il reste des électrons dans la bande de valence susceptibles d'être excités par le plasmon qui se propage dans la structure métal - semi-conducteur - métal. Il serait possible de prendre en compte

3.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

ces pertes en ajoutant une partie imaginaire à la constante diélectrique de la région active.

Nos résultats confirment que les antennes augmentent l'extraction de lumière vers l'espace libre pour des dipôles verticaux au milieu de la région active. Nous avons pu comparer l'extraction pour deux structures : une structure miroir sans antenne et une structure métal - semi-conducteur - métal avec une antenne patch. Rappelons que le facteur limitant pour l'extraction de lumière est le rendement radiatif de la structure plasmonique patch. L'énergie des porteurs est rayonnée vers le mode plasmonique. Ce mode peut alors rayonner vers l'air ou être absorbé dans le métal. Bien que l'absorption soit majoritaire avec la structure actuelle, il existe des solutions pour augmenter le rendement radiatif des antennes (Bigourdan et al., 2014).

Les résultats ne permettent pas d'observer l'influence du rayon de l'antenne que nous calculons numériquement. Nous n'avons pas non plus comparé l'extraction entre la structure vierge et l'antenne patch. Nous espérons améliorer la robustesse du modèle d'émission photoluminescente pour réaliser une comparaison quantitative des taux d'émission radiative dans ces différentes structures.

CONTRÔLE DE LA PHOTOLUMINESCENCE DE STRUCTURES
SEMI-CONDUCTRICES

Chapitre 4

Nano-antenne plasmonique pour l'émission de photons uniques

Table des matières

4.1	Enjeux du travail réalisé	79
4.2	Facteur de Purcell et diagramme de rayonnement d'un dipôle couplé à l'antenne patch	81
4.2.1	Facteur de Purcell	81
4.2.2	Analyse du rendement radiatif	83
4.2.3	Diagramme de Rayonnement	84
4.3	Procédé de fabrication	85
4.3.1	Emetteurs utilisés	85
4.3.2	Procédé de lithographie optique in-situ	86
4.3.3	Limitations de la technique utilisée	90
4.4	Résultats expérimentaux	90
4.4.1	Réduction du temps de vie de fluorescence	90
4.4.2	Contrôle de la directionnalité de l'émission	96
4.4.3	Bilan et perspectives	98

4.1 Enjeux du travail réalisé

Le contrôle des propriétés d'un émetteur fluorescent est l'un des enjeux de la nanophotonique. Deux propriétés importantes sont la durée de vie de fluorescence et la directionnalité de la lumière émise. Dans le contexte de création de photons uniques, il est intéressant de réduire la durée de vie de l'émetteur pour augmenter le nombre de photons émis par unité de temps. Pour permettre une collection efficace de ces photons, la directivité doit être améliorée également. Plus précisément l'énergie lumineuse doit être émise dans l'angle solide le plus faible possible. Les structures métalliques, parce qu'elles servent de support à des modes plasmoniques, sont particulièrement adaptées pour ces applications. D'un côté le fort confinement apporté par la nature plasmonique des modes garantit en effet une diminution importante de la durée de vie de fluorescence. D'autre part ces structures métalliques servent d'antennes pour la lumière visible émise ; c'est donc

la géométrie (taille, forme) de la structure qui déterminera la directionnalité de l'émission.

De précédentes réalisations ont brillamment prouvé que les structures plasmoniques permettent le contrôle des propriétés de fluorescence. En 2006, les équipes de V. Sandoghdar (Kühn et al., 2006) et de L. Novotny (Anger et al., 2006b) ont indépendamment montré qu'il était possible de modifier l'intensité de fluorescence d'une molécule unique en approchant une nanoparticule d'or d'un diamètre de l'ordre de 100nm. Lorsque la distance entre la molécule fluorescente et la nanoparticule est inférieure à 50nm, le mode plasmonique de la nanoparticule modifie à la fois l'excitation et l'émission de la molécule. Il est alors possible d'observer soit une augmentation, soit une diminution du signal de fluorescence. La diminution du signal s'explique par le fait que les désexcitations non-radiatives (*quenching*) dominent lorsque la distance est inférieure à 10nm. En 2010, l'équipe de Niek van Hulst (Curto et al., 2010b) a démontré expérimentalement qu'il était possible de modifier la directionnalité de l'émission d'un unique quantum-dot à l'aide d'une nanostructure métallique. La structure utilisée est une antenne de type Yagi-Uda simplifiée : un quantum-dot se couple à plusieurs résonateurs en or qui rayonnent en champ lointain. Ces différentes contributions interfèrent pour former un diagramme de rayonnement asymétrique : le système émet préférentiellement dans une direction.

Dans les travaux que nous présentons ici, l'objectif a été de montrer qu'il était possible, avec une même structure, de contrôler de manière déterministe à la fois la durée de vie de fluorescence et la directionnalité de l'émission. L'un des points forts du travail réalisé est la conception et la fabrication d'un système dans lequel un émetteur fluorescent est positionné de manière contrôlée dans une structure plasmonique dont le rôle est d'exalter ses propriétés. Nous choisissons d'utiliser une géométrie de type *patch* (fig. 4.1) : les émetteurs sont placés entre une surface métallique et un disque métallique fin. Les avantages d'une telle structure ont été présentés dans une précédente publication (Esteban et al., 2010). D'une part, cette géométrie permet de contrôler la durée de vie de fluorescence en tirant profit du fort confinement du champ électrique entre les deux surfaces métalliques. D'autre part, la directionnalité est assurée par le diamètre du disque métallique. Ce type d'antenne est utilisé dans le domaine des radiocommunications car il présente l'avantage d'un faible encombrement vertical.

Ce chapitre présente les résultats d'un travail de collaboration entre plusieurs laboratoires de l'Île de France. Les compétences spécifiques de ces différentes équipes ont été nécessaires pour mener à bien ce projet. Je remercie les membres de ces différents groupes de recherche qui ont activement participé à ce travail.

- Les sources fluorescentes utilisées dans ce projet sont des nanocristaux colloïdaux synthétisés par l'équipe de Benoît Dubertret au LPEM (Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux), à l'ESPCI (Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de la ville de Paris).
- La fabrication des structures métalliques a été réalisée dans l'équipe de Pascale Senellart au LPN (Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, CNRS, Marcoussis).
- La mesure et l'analyse de la durée de vie des émetteurs en présence d'antennes métalliques a été faite dans le groupe de Agnès Maître à l'INSP (Institut des Nanosciences de Paris).

4.2 FACTEUR DE PURCELL ET DIAGRAMME DE RAYONNEMENT D'UN DIPÔLE COUPLÉ À L'ANTENNE PATCH

- Les mesures de diagrammes de rayonnement des antennes métalliques ainsi que les simulations numériques ont été réalisées au LCF (Laboratoire Charles Fabry à l'Institut d'Optique).

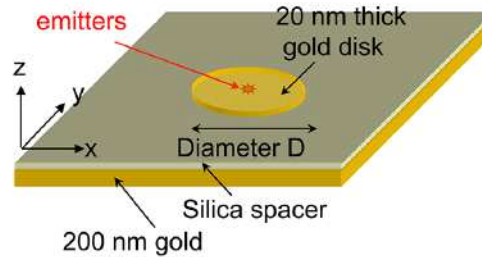


FIGURE 4.1 – Structure de l'antenne schématisée. Sur une surface d'or sont déposés une couche de silice de 30nm. Les émetteurs sont inclus dans la couche de silice. Puis un disque d'or de 20nm d'épaisseur est déposé de sorte qu'un émetteur soit exactement sous le centre du disque.

4.2 Facteur de Purcell et diagramme de rayonnement d'un dipôle couplé à l'antenne patch

4.2.1 Facteur de Purcell

Nous avons détaillé dans le chapitre 2 comment une structure de type antenne *patch* plasmonique peut modifier la durée de vie d'un émetteur fluorescent placé en son centre. Cette géométrie est rappelée dans la figure 4.1 : un disque en or de 20nm d'épaisseur et de diamètre variable est séparé d'une surface d'or par une couche de silice de 30nm d'épaisseur. Les émetteurs sont placés au centre de cette couche diélectrique. Cette géométrie supporte des modes plasmoniques pour lesquels le champ électrique est fortement confiné entre les deux surfaces métalliques. C'est le couplage entre l'émetteur et un mode plasmonique qui permet l'accélération de l'émission spontanée (effet Purcell).

La figure 4.2 est le résultat du calcul du facteur de Purcell en fonction du diamètre de l'antenne utilisée. Nous définissons ici le facteur de Purcell comme la diminution de la durée de vie totale du niveau excité d'un émetteur ($\lambda_0 = 630nm$) en présence de l'antenne par rapport à sa durée de vie en milieu homogène d'indice $n = 1.5$ (silice). Le calcul qui a été mené pour cette figure prend en compte la géométrie à 3 dimensions de la structure. La méthode numérique est détaillée dans la dernière section du chapitre 2. L'émetteur est, dans ce calcul, un dipôle idéal qui peut être parallèle ou perpendiculaire aux surfaces métalliques. Nous pouvons faire deux observations sur le résultat de cette simulation numérique.

Premièrement, ce calcul montre que la modification de la durée de vie dépend fortement de l'orientation du dipôle source utilisé. Un dipôle orienté parallèlement à la surface voit sa durée de vie réduite d'un facteur 4 avec une dépendance très faible au diamètre de l'antenne. Pour un dipôle orienté perpendiculairement à la surface, la durée de vie

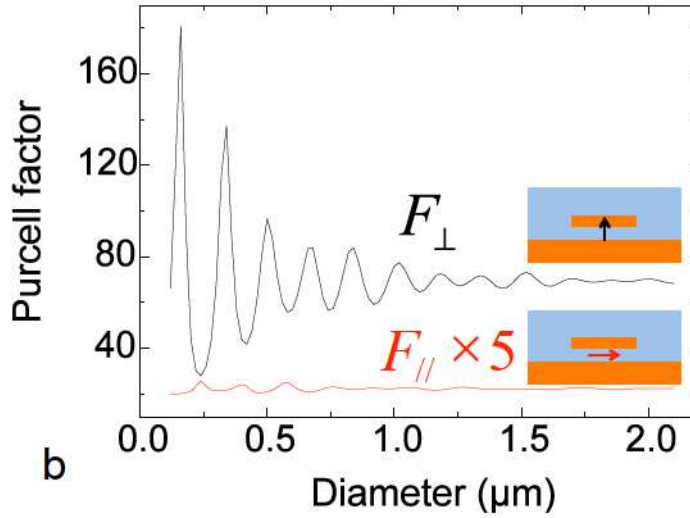


FIGURE 4.2 – Facteur de Purcell pour un dipôle vertical ($F_{\perp}$ en noir) et horizontal ($F_{\parallel}$ en rouge) placé dans une couche de silice de 30nm sous le milieu du disque d'or. Le dipôle vertical se couple aux résonances plasmoniques de la structure. Pour les grands disques le facteur de Purcell converge à 70.

est réduite d'un facteur pouvant aller de 20 à 80 en fonction du diamètre de l'antenne. Comme expliqué dans le chapitre 2 ceci est dû au fait que la composante verticale du champ électrique d'un mode plasmon est beaucoup plus importante que la composante horizontale.

Deuxièmement, on constate que le facteur de Purcell pour un dipôle perpendiculaire à la surface présente des résonances pour certains diamètres d'antennes. Pour simplifier, on peut dire qu'il y a une résonance lorsque le diamètre du disque est un multiple de $\lambda_{\text{plasmon}} = n_{\text{eff}} \lambda_0$ la longueur d'onde effective du mode plasmon supporté par la structure 1D métal / isolant / métal. En mesurant la différence de diamètre entre des résonances successives, on peut estimer $\lambda_{\text{plasmon}} = 167\text{nm}$ et donc $n_{\text{eff}} = 3.78$. Pour une épaisseur de silice de 30nm l'analyse 1D du chapitre 2 nous donne $n_{\text{eff}} = 3.6$. Cette différence s'explique par le fait que le résultat de la figure 4.2 prend en compte la structure complète et n'est pas une approximation. La figure 4.3 représente la distribution du champ électrique dans la structure pour les diamètres de disque correspondant aux trois premières résonances du facteur de Purcell sur la figure 4.2. On peut voir que pour ces diamètres le disque joue le rôle d'une cavité pour les plasmons. La résonance est obtenue lorsque le rayon du disque est un multiple de λ_{plasmon} .

4.2 FACTEUR DE PURCELL ET DIAGRAMME DE RAYONNEMENT D'UN DIPÔLE COUPLÉ À L'ANTENNE PATCH

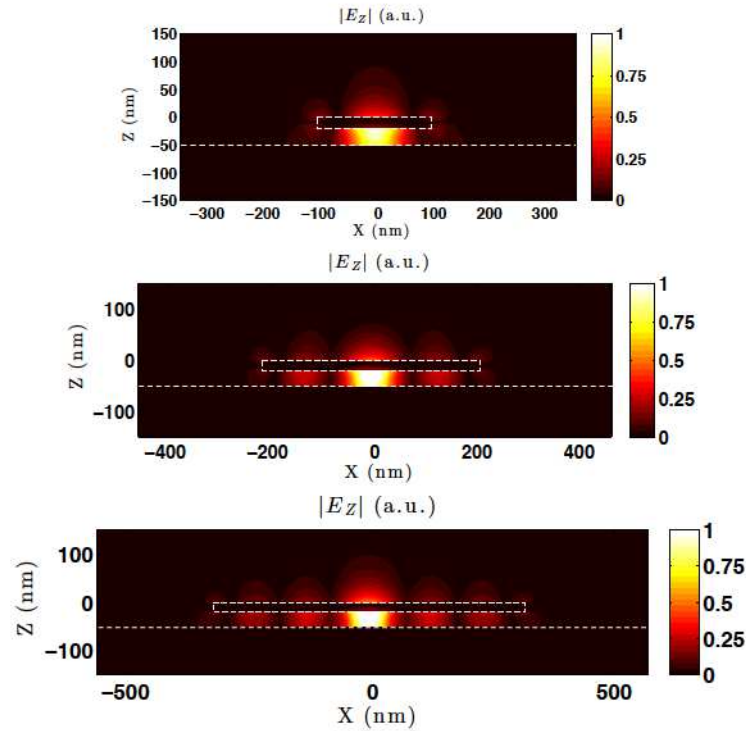


FIGURE 4.3 – Cartographie du champ ($|E_z|$) pour les trois premiers modes. Les pointillés blancs représentent les interfaces métalliques. Les modes peuvent être indicés par le nombre de maxima locaux entre le centre et le bord du disque.

4.2.2 Analyse du rendement radiatif

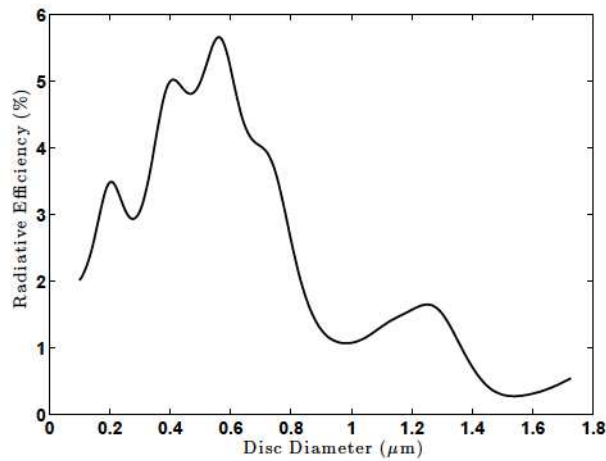


FIGURE 4.4 – Efficacité radiative de l'antenne patch

La figure 4.4 représente le rendement radiatif de la structure patch en fonction du diamètre du disque métallique. Les antennes réalisées expérimentalement ont des diamètres compris entre $1.5 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$ et le rendement radiatif est de l'ordre de 1% à 5%. Il

est important de comprendre pourquoi le rendement radiatif est si faible afin d'envisager des solutions d'amélioration.

Les pertes non-radiatives ont deux origines possibles : le quenching de la fluorescence lorsque l'émetteur est proche du métal et la dissipation dans le métal du mode plasmon excité par l'émetteur. En utilisant la méthode de la section 2.3.2 (figure 2.9), nous pouvons quantitativement distinguer ces deux contributions. Lorsque l'émetteur est placé au milieu d'un film de 30nm de silice entouré par deux surface d'or, le quenching contribue pour 5% au taux de désexcitation total. Le reste correspond au couplage au mode plasmon de l'antenne. Ces pourcentages sont reportés sur la figure 4.5. Une fois l'énergie transférée de l'émetteur au mode plasmon, deux solutions sont possibles : celle-ci peut être absorbée dans le métal ou rayonnée en champ lointain. Le rendement radiatif total de la structure est alors la probabilité de couplage au mode plasmon multiplié par le rendement radiatif de ce mode. Puisque la probabilité de quenching est faible devant la probabilité de couplage au mode plasmon, on obtient que le rendement radiatif total est identique au rendement radiatif du mode plasmon : 1%.

Le faible rendement radiatif de la structure peut donc être attribué au mauvais couplage entre le mode plasmon de l'antenne et les modes propagatifs de l'environnement. Heureusement, il est possible d'augmenter ce couplage en modifiant la géométrie de l'antenne. Nous verrons en conclusions les pistes envisagées pour améliorer les propriétés radiatives de l'antenne tout en conservant le fort couplage entre l'émetteur et le mode plasmon supporté par l'antenne.

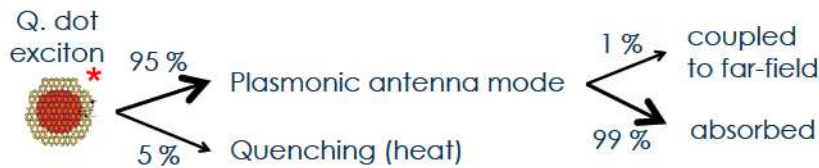


FIGURE 4.5 – Schématisation des voies de désexcitation radiatives et non-radiatives pour un émetteur dans l'antenne patch. Le faible rendement radiatif de la structure peut être attribué à un mauvais couplage entre le mode plasmon de l'antenne et les modes propagatifs. La contribution du quenching de la fluorescence est faible.

4.2.3 Diagramme de Rayonnement

En plus de modifier la durée de vie du niveau excité d'un émetteur fluorescent, une antenne modifie la directionnalité de l'émission. Lorsque l'émetteur se désexcite, l'énergie est transférée au mode plasmon qui peut exister dans la structure. Or, un mode plasmonique correspond à un couplage entre le champ électrique et les oscillations collectives de charges dans la structure métallique. Les électrons oscillants dans l'antenne rayonnent à leur tour en champ lointain. Les caractéristiques de cette émission sont définies par la géométrie (taille et forme) de l'antenne et la longueur d'onde effective du plasmon dans le système. La figure 4.6 montre une coupe du diagramme de rayonnement pour un dipôle vertical au centre de la structure d'antenne patch pour trois diamètres d'antenne différents. La source étant placée au centre, le système est symétrique par rotation autour de l'axe (O_Z). Le diagramme de rayonnement présente donc la même symétrie. On peut

4.3 PROCÉDÉ DE FABRICATION

constater que l'ouverture angulaire des pics d'émission diminue lorsque le diamètre de l'antenne augmente. Une bonne estimation de cette ouverture angulaire est donnée par la diffraction pour la géométrie circulaire :

$$\sin\left(\frac{\Delta\theta}{2}\right) = 1.22 \frac{\lambda_{\text{plasmon}}}{D_{\text{antenne}}}. \quad (4.1)$$

$\Delta\theta$ correspond à l'angle du premier zéro d'émission. En prenant $\lambda_{\text{plasmon}} = 167\text{nm}$ on obtient les ouvertures angulaires suivantes qui correspondent bien aux premières annulations observées sur la figure 4.6

Diamètre antenne (μm)	$\Delta\theta$ (degrés)
0.6	39.7
1	23.5
2	11.7

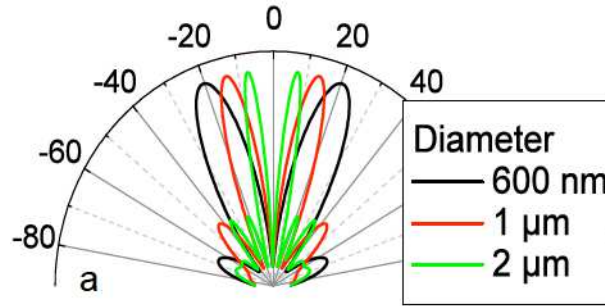


FIGURE 4.6 – Diagrammes de rayonnements pour des dipôles verticaux sous des antennes de taille différentes. Lorsque le diamètre de l'antenne augmente, l'émission se fait dans un angle solide plus faible. Les grandes antennes sont plus directives.

4.3 Procédé de fabrication

4.3.1 Emetteurs utilisés

Les sources fluorescentes utilisées dans la réalisation expérimentale sont des nanocristaux colloïdaux synthétisés par l'équipe de Benoît Dubertret au LPEM (fig. 4.7, (a)). Ces boîtes quantiques sont composées d'un coeur en CdSe d'un diamètre de 3nm et d'une coquille en CdS de 5nm d'épaisseur pour un diamètre total de 13nm. Le spectre de fluorescence (fig. 4.7, (b)) est centré à 630nm et a une largeur de 30nm. La durée de vie de fluorescence est d'environ 50ns (mesurée sur substrat de verre). L'intérêt de l'utilisation d'une coquille épaisse est la diminution du clignotement de l'émission de fluorescence et la maximisation du rendement quantique intrinsèque (Mahler et al., 2008; Spinicelli et al., 2009). Une émission caractéristique des nanocristaux émerge de la structure cristalline du CdSe (wurtzite) : un axe privilégié existe dans le cristal appelé *dark-axis*. L'émission par le cristal peut être modélisée par l'émission de deux dipôles orthogonaux incohérents entre eux situés dans le plan perpendiculaire au *dark-axis*. L'orientation de ces dipôles est donc

fixe par rapport au cristal lui-même. Par contre, lorsque les quantum-dots sont déposés sur une surface, l'orientation du *dark-axis* est aléatoire. Les dipôles seront donc aléatoirement orientés par rapport à la surface. Nous reviendrons en détail sur ces propriétés dans la description des résultats expérimentaux (section 4.4).

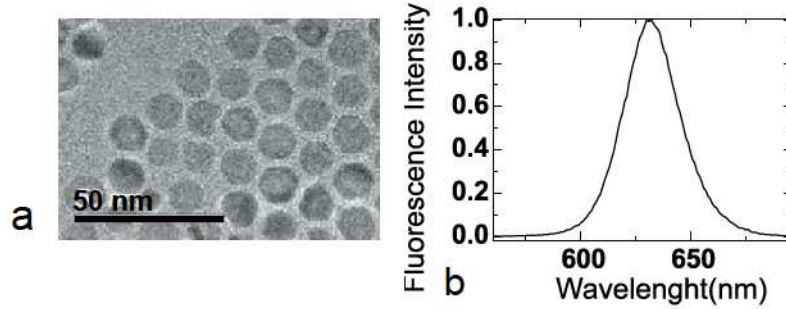


FIGURE 4.7 – Quantum Dots colloïdaux synthétisés au LPEM caractérisés par une émission de fluorescence d’une largeur de 30nm autour de 630nm et une durée de vie de 50ns. Les mesures de microscopie à force atomique (à droite) montrent que ces nanocristaux s’agglomèrent en formant des disques plats d’une centaine de nanomètre de diamètre.

4.3.2 Procédé de lithographie optique in-situ

Afin de créer un système photonique reposant sur l’utilisation d’un émetteur fluorescent (qu’il s’agisse d’une molécule fluorescente, un centre NV dans un nanocristal de diamant ou, dans notre cas, une boîte quantique colloïdale), il est nécessaire de contrôler précisément le positionnement de l’émetteur par rapport à la structure photonique. De manière générale, une structure photonique supporte des modes optiques et c’est le couplage de l’émetteur à ces modes qui permettra de modifier les propriétés d’émission de fluorescence. Pour maximiser ce couplage il faut notamment être capable de positionner l’émetteur dans une région où le champ du mode est maximal - c’est à dire un *ventre* du mode. Pour une structure photonique diélectrique, la précision de ce positionnement est de l’ordre d’une fraction de longueur d’onde ; quelques centaines de nanomètres pour de la lumière visible. Dans le cas d’une structure métallique, une plus grande précision est requise pour le positionnement de l’émetteur. Tout d’abord la longueur d’onde effective en en général bien plus faible ($\lambda_{\text{plasmon}} = 167\text{nm}$ pour $\lambda_0 = 630\text{nm}$ dans le vide). Ensuite, comme nous l’avons montré précédemment, un émetteur doit être suffisamment loin de l’objet métallique pour ne pas subir de *quenching* de fluorescence, mais assez proche pour se coupler aux modes plasmoniques de la structure. Typiquement, dans le régime considéré, il est idéal d’avoir une distance entre l’émetteur et l’antenne métallique comprise entre 10nm et 50nm.

Plusieurs solutions ont été retenues dans la communauté pour garantir un bon couplage entre un émetteur et une structure plasmonique. Les exemples suivants font partie des solutions possibles.

- Contrôle de la position à l’aide d’un ligand chimique (Curto et al., 2010b).
Lorsque la structure plasmonique (antenne Yagi-Uda dans ce cas) est fabriquée

4.3 PROCÉDÉ DE FABRICATION

sur une surface, il est possible de réaliser une étape de lithographie électronique supplémentaire à l'issue de laquelle une partie de la structure est exposée à l'air tandis que le reste est recouvert de résine. L'échantillon est mis en présence de quantum-dots recouverts de ligands spécifiques à l'or. Les quantum-dots sont alors localisés sur la seule partie de la structure préalablement exposée. Le désavantage de cette méthode est que la distance entre le quantum-dot et la structure métallique est très faible : c'est la longueur du ligand utilisé, c'est à dire quelques nanomètres. Dans ce cas l'émetteur subit un fort quenching de la fluorescence. De plus, cette distance est susceptible de fluctuer d'une structure à l'autre. Enfin, le nombre d'émetteurs fixés est difficile à contrôler. En n'exposant qu'une faible surface d'or lors de la lithographie électronique, on garantit que le nombre d'émetteurs est faible ; on ne garantit pas que l'émetteur soit unique.

- Contrôle de la distance avec une molécule d'ADN (Busson et al., 2012). Dans cet exemple une molécule fluorescente est fixée sur un brin d'ADN. Une nanoparticule métallique est attachée au bout du brin. La modification nombre de bases du brin d'ADN permet de contrôler très finement la distance molécule-nanoparticule.
- Contrôle de la distance à l'aide d'une couche de séparation (Noginov et al., 2009b). Le système est ici une nanoparticule d'or entourée d'une couche de résine contenant des molécules fluorescentes. Pour éviter que l'énergie soit perdue non radiativement par quenching, une couche de diélectrique est ajoutée entre la nanoparticule et la résine.
- Selection d'une molécule en solution à l'aide d'un mode localisé (Aouani et al., 2011). La structure plasmonique est un disque sur lequel est imprimé un réseau. Cette structure supporte un mode dont le champ électrique est fortement localisé. Dans cet exemple, des molécules fluorescentes sont libres de se déplacer en solution. Lorsque les molécules se trouvent dans la zone de champ confiné, elles se couplent fortement à la structure métallique qui rayonne à son tour en champ lointain. La lumière émise par le système provient donc majoritairement des molécules qui sont dans la zone de confinement.

La méthode que nous avons utilisée pour la fabrication des antennes a été développée par le groupe de Pascale Senellart au LPN. Cette technique de lithographie optique *in-situ* est un pas en avant dans la maîtrise des procédés de nano-fabrication car elle permet de positionner de manière déterministe un objet (antenne métallique, résonateur diélectrique...) à proximité d'un émetteur (quantum-dot, molécule fluorescente). Le procédé a été adapté à la fabrication du système considéré ici, mais a été initialement développé dans un autre contexte : le couplage de boîtes quantiques épitaxiales à des résonateurs diélectriques verticaux composés de deux miroirs de Bragg (Dousse et al., 2008). Nous allons détailler les différentes étapes de ce procédé de lithographie optique en nous appuyant sur les schémas de la figure 4.9.

a Préparation du substrat

La première étape consiste à préparer le substrat sur lequel seront fabriquées les antennes. Le résultat de cette première étape correspond au premier schéma de la figure 4.9.

NANO-ANTENNE PLASMONIQUE POUR L'ÉMISSION DE PHOTONS UNIQUES

1. Une couche d'or de 200nm d'épaisseur est déposée sur un substrat de Silicium. Cette couche est suffisamment épaisse pour la considérer infiniment épaisse/opaque d'un point de vue optique : l'épaisseur de peau dans l'or à la longueur d'onde de travail est de l'ordre de 30nm.
2. Une fine couche de silice de 15nm d'épaisseur est déposée sur la surface d'or.
3. Le substrat est trempé brièvement dans une solution d'hexane contenant les boîtes quantiques colloïdales. Une fois le substrat séché, les boîtes quantiques sont regroupées en agrégats contenant quelques dizaines de nanocristaux. Les propriétés de ces agglomérats de cristaux ont été étudiées à l'aide d'un microscope à force atomique (figure 4.8) : entre 10 et 25nm d'épaisseur et un diamètre compris entre 30 et 50nm. Les agrégats sont en moyenne distants les uns des autres de plusieurs microns. Il a été nécessaire d'utiliser des agrégats de nanocristaux et non des nanocristaux uniques. En effet dans l'étape de cartographie de fluorescence (section 4.3.2 b), il n'est pas possible de distinguer des quantum-dots uniques du fond de fluorescence généré par la résine photosensible.
4. Une seconde couche de silice de 15nm d'épaisseur est déposée. Les antennes d'or seront positionnées dans la troisième étape du processus sur cette couche de silice.
5. Enfin, une couche de résine photosensible positive est déposée par *spin-coating*.

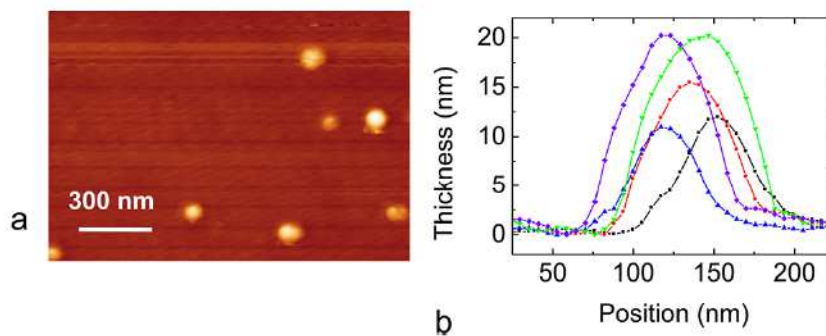


FIGURE 4.8 – Mesures de microscopie à force atomique qui montrent que les nanocristaux s'agglomèrent en formant des disques plats d'une centaine de nanomètre de diamètre.

La première étape est maintenant terminée. La distance entre les émetteurs et les surfaces d'or (15nm) est finement contrôlée par les deux dépôts de silice successifs. Cette distance a été choisie pour maximiser le couplage au mode plasmon tout en garantissant un faible *quenching* de la fluorescence (voir la figure 2.5). Par contre les émetteurs sont à des positions aléatoires sur la surface de l'échantillon. La prochaine étape consiste donc à repérer la position des émetteurs. Pour cela, une cartographie de fluorescence est réalisée.

b Cartographie de fluorescence

Un dispositif expérimental similaire à celui présenté dans le chapitre 1 est utilisé dans un domaine spectral différent. Un laser $\lambda = 532nm$ est focalisé par un objectif de microscope en un spot gaussien de $1\mu m$ de diamètre. L'échantillon sur lequel sont dispersés les nanocristaux est déplacé latéralement par une platine devant l'objectif de microscope.

4.3 PROCÉDÉ DE FABRICATION

L'intensité de fluorescence est collectée pour chaque position de la platine. Les quantum-dots sont excités avec une intensité plus faible que leur intensité de saturation : l'intensité de fluorescence est donc proportionnelle à l'intensité de pompe. Lorsqu'un agglomérat de nanocristaux est au centre du spot laser (et donc au maximum de la Gaussienne du spot), la fluorescence émise est maximale (voir *inset* de la figure 4.9). Ceci nous permet de repérer la position des agglomérats d'émetteurs avec une résolution de $\pm 25nm$. Bien sûr cette résolution ne correspond pas au pouvoir séparateur du dispositif : deux nanocristaux ne peuvent être distingués que si la distance entre eux est plus grande que la longueur d'onde utilisée. Notons que l'utilisation d'une faible puissance de pompe est également requise lors de cette étape pour ne pas insoler l'ensemble de la couche de résine photosensible déposée précédemment.

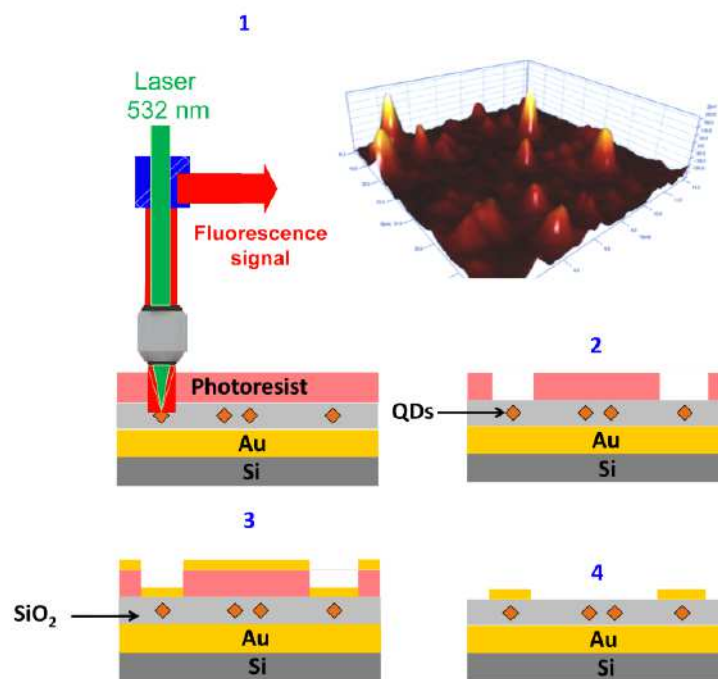


FIGURE 4.9 – Dispositif de lithographie optique *in-situ* utilisé pour la fabrication des antennes patch. Dans une première étape une cartographie de fluorescence est réalisée pour repérer la position (aléatoire) des émetteurs (1 et *inset* en haut à droite). Ensuite, en utilisant le même laser, la résine photosensible est exposée aux positions repérée . Enfin une attaque chimique (2), un dépôt d'or par évaporation (3) et un lift-off (4) permettent de créer les antennes au dessus des émetteurs. La forme de l'antenne est donc déterminée par celle de la tache focale du laser qui expose la résine.

c Création des antennes

Les agrégats de nanocristaux ont été repérés à l'aide de la cartographie de fluorescence. On souhaite maintenant fabriquer des disques métalliques au dessus de ces agrégats de manière à ce que les émetteurs se retrouvent au centre de l'antenne. Les étapes de fabrication sont résumées sur la figure 4.9.

1. Le même laser ($\lambda = 532nm$) est utilisé pour exposer la résine photosensible. Le spot laser est placé au dessus d'un émetteur repéré dans l'étape de cartographie. La puissance est augmentée jusqu'à atteindre le seuil d'exposition de la résine positive. La forme de la zone exposée est donc celle du spot laser. La taille peut être contrôlée en jouant sur l'intensité du laser et le temps d'exposition.
2. La résine exposée est dissoute.
3. Une couche de 20nm d'or est déposée par évaporation sur l'ensemble de la surface.
4. Un *lift-off* permet de supprimer la résine qui n'a pas été exposée. Il ne reste alors que les disques métalliques qui forment la partie supérieure des antennes.

Le procédé de fabrication est maintenant terminé. Cette méthode de lithographie optique *in-situ* permet le couplage déterministe des émetteurs aux modes optiques des antennes patch. Les dépôts successifs de silice permettent de placer les nanocristaux précisément à 15 nm des surfaces d'or. La cartographie de fluorescence et la méthode de lithographie permettent de réaliser des structures pour lesquelles les émetteurs sont parfaitement centrés sous le disque.

4.3.3 Limitations de la technique utilisée

La technique de lithographie optique *in-situ* décrite dans la section précédente est très adaptée pour la fabrication du système que nous étudions. Cependant toutes les structures ne peuvent pas être fabriquées de cette manière. Les principales limitations sont les suivantes :

- C'est le point focal du laser qui détermine la géométrie de la zone de résine exposée et donc de la structure métallique finale. Il est possible de créer des formes complexes en balayant le laser le long d'un trajet prédéfini. Par contre, la taille de la plus petite structure est déterminée par la largeur du point focal (environ 1 μm).
- Lorsque le laser expose la résine photosensible, l'émetteur placé sous la résine subit une forte illumination. Il convient donc d'utiliser un émetteur peu sensible au photo-blanchiment. En particulier il serait délicat d'utiliser cette procédure avec une molécule fluorescente unique.
- La plupart des résines photosensibles utilisées émettent de la lumière de fluorescence. Lors de l'étape de cartographie de fluorescence, la couche de résine crée donc un signal de fond. Si l'émetteur utilisé est de faible brillance, sa localisation peut être rendue délicate par cette perturbation. C'est pour cette raison que nous avons utilisé dans cette première démonstration des agrégats de nanocristaux et non des émetteurs uniques.

4.4 Résultats expérimentaux

4.4.1 Réduction du temps de vie de fluorescence

a Dispositif expérimental

La mesure de la réduction du temps de vie des émetteurs en présence des antennes est réalisée à l'INSP par un dispositif usuel de mesure *start-stop*. Un laser impulsif

4.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

($\lambda = 405\text{nm}$, 2.5MHz de taux de répétition, impulsion d'une durée de 80ps) est focalisé en un point de $1\mu\text{m}$ de diamètre à l'aide d'un objectif de microscope d'ouverture numérique $\text{NA}_{\text{objectif}} = 0.8$ pour exciter la fluorescence des quantum-dots. Les photons de fluorescence sont collectés par le même objectif de microscope et envoyés sur une photodiode à avalanche. L'intervalle de temps entre l'impulsion laser et la détection d'un photon sur la photodiode est mesuré avec une résolution de 500ps. Cette mesure d'intervalle de temps est accumulée pour former un histogramme (fig 4.12). C'est la pente de cet histogramme (appelé aussi *courbe de déclin*) qui permet d'extraire la durée de vie de l'émetteur dans les conditions de mesures. L'analyse de ces courbes de déclin est expliquée en détail dans la section suivante. Rappelons cependant que la durée de vie extraite d'une telle mesure est la durée de vie totale, pas uniquement la durée de vie radiative.

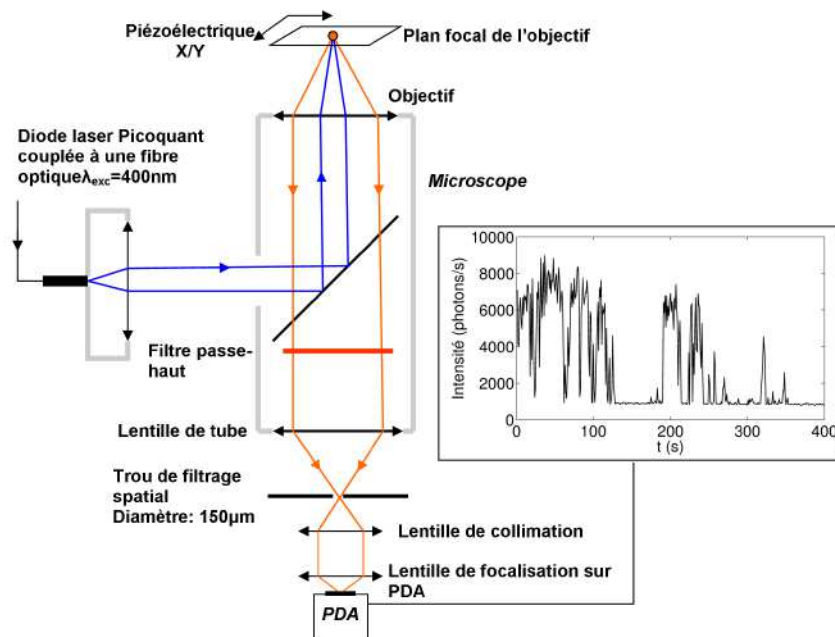


FIGURE 4.10 – Dispositif de mesure de durée de vie des objets uniques utilisés à l'INSP. Il est possible de mesurer l'intensité de fluorescence (*inset*) ou la durée de vie de fluorescence. Pour cela on mesure le délai entre un pulse laser d'excitation et la détection d'un photon sur la photodiode à avalanche (APD). En accumulant cette mesure on obtient des histogrammes semblables à ceux représentés en figure 4.12.

b Analyse des courbes de déclin

L'extraction de la durée de vie des émetteurs dans ce système expérimental est rendue particulièrement délicate par plusieurs facteurs :

- les émetteurs utilisés sont des agglomérats de nanocristaux et non des objets uniques,
- au sein d'un tel agglomérat, la durée de vie peut varier d'un nanocristal à l'autre,
- chaque émetteur peut être modélisé par deux dipôles orthogonaux dont l'orientation par rapport à la surface est aléatoire,
- la modification de la durée de vie par le système plasmonique est différente pour

un émetteur perpendiculaire à la surface et pour un émetteur parallèle à la surface (voir section 4.2).

Les mesures de déclin sur nos échantillons sont présentées sur la figure 4.12. On constate que l'histogramme des temps d'arrivée des photons ne correspond pas à une décroissance exponentielle et donc à une durée de vie unique. Afin de caractériser nos systèmes, nous devons donc attribuer une distribution de durées de vie à chaque antenne. Nous allons expliquer pas à pas, à partir de la mesure de la durée de vie d'un nanocrystal unique, comment sont mesurées les durées de vie des agrégats de nanocristaux en présence d'une antenne. Cette analyse statistique a été menée par Laurent Coolen à l'INSP.

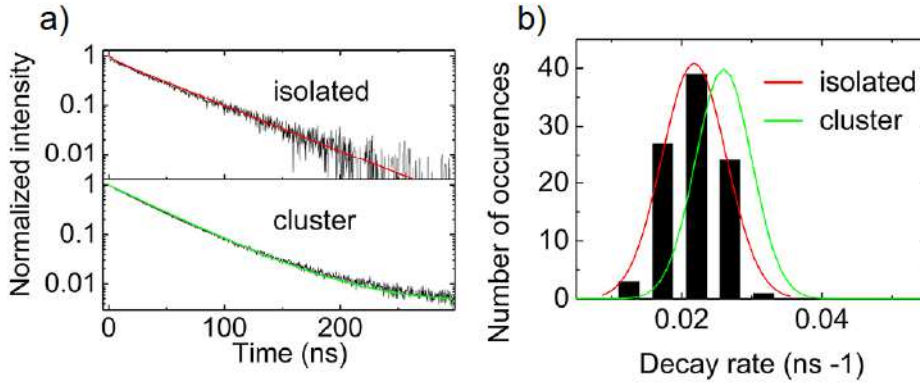


FIGURE 4.11 – Histogrammes de durée de vie des quantum-dots mesurés à l'aide du dispositif *start-stop*. Un ajustement mono-exponentiel reproduit bien la courbe de déclin pour un quantum-dot unique ((a) rouge). La distribution des durées de vie d'un ensemble de quantum-dots peut être représenté par une gaussienne ((b) rouge). Pour un agrégat de quantum-dot l'ajustement doit prendre en compte cette distribution de durées de vies et n'est plus composé d'une seule exponentielle ((a) et (b) vert).

La courbe de déclin de la figure 4.11 correspond à la mesure d'un quantum-dot unique déposé sur une interface de verre. La courbe rouge est un ajustement mono-exponentiel de cet histogramme de fluorescence :

$$I_{\text{unique}}(t) \propto \exp^{-\Gamma_{\text{QD}} t} \quad (4.2)$$

où le taux de désexcitation $\Gamma_{\text{QD}} = \frac{1}{\tau_{\text{QD}}}$ est le seul paramètre d'ajustement. Dans le cas présent l'ajustement nous donne $\Gamma_{\text{QD}} = 0.021 \text{ ns}^{-1}$ ($\tau_{\text{QD}} = 48 \text{ ns}$). La mesure du taux de désexcitation est répétée pour plusieurs quantum-dots (toujours mesurés individuellement). Le taux de désexcitation varie d'un quantum-dot à l'autre et la distribution finale est représentée sous la forme d'un histogramme à droite de la figure 4.11. On peut modéliser cette distribution par une gaussienne. Nous allons prendre ce résultat en compte pour l'analyse de la courbe de déclin d'un agrégat de quantum-dots.

L'histogramme des temps d'arrivée pour un agrégat de quantum-dots est également représenté sur la figure 4.11. La courbe verte est un ajustement à deux paramètres :

$$I_{\text{cluster}}(t) = \int_{\Gamma_{\text{QD}}=0}^{\infty} \pi_1(\Gamma_{\text{QD}}) \exp^{-\Gamma_{\text{QD}} t} d\Gamma_{\text{QD}} \quad (4.3)$$

4.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

où $\pi_1(\Gamma_{\text{QD}})$ est une densité de probabilité pour le taux de désexcitation pour laquelle nous utilisons un modèle gaussien :

$$\pi_1(\Gamma_{\text{QD}}) = \exp^{-\frac{(\Gamma_{\text{QD}} - \Gamma_C)^2}{2w_C}}. \quad (4.4)$$

Les deux paramètres de ce modèle sont donc Γ_C et w_C le taux de désexcitation moyen du agrégat et la largeur de la distribution. Le résultat de cet ajustement à deux paramètres est affiché en vert sur l'histogramme des taux de désexcitation (figure 4.11 à droite). On constate que la distribution des durées de vie dans un agrégat s'approche de la distribution des durées de vie d'un ensemble de nanocristaux individuels. La valeur moyenne du taux de désexcitation est cependant légèrement plus grande dans le cas de l'agrégat. Ceci peut être expliqué par le fait que l'environnement électromagnétique est légèrement différent entre des quantum-dots au sein d'un agrégat et des quantum-dots isolés.

Nous allons maintenant passer au cas d'un agrégat de nanocristaux en présence d'une antenne métallique. Nous utiliserons le fait que nous connaissons les propriétés (Γ_C et w_C) d'émission d'un agrégat sans antenne. Les résultats de la section 4.2 montrent que le taux de désexcitation d'un dipôle perpendiculaire à la surface est multiplié par facteur $F_\perp$ et celui d'un dipôle parallèle à la surface par un facteur $F_\parallel$. Ces deux facteurs de Purcell seront les deux paramètres d'ajustement des courbes de déclin en présence d'une antenne. Nous devons trouver comment exprimer la densité de probabilité $\pi_2(\Gamma_{\text{QD}})$ prenant en compte ces deux paramètres.

Chaque quantum-dot utilisé peut être modélisé d'un point de vue de l'émission par deux dipôles incohérents et orthogonaux entre eux. Ces deux dipôles sont dans le plan orthogonal au *dark-axis*. Appelons θ l'orientation de cet axe par rapport à la verticale. Le double-dipôle peut alors être décomposé en un dipôle parallèle à la surface et un dipôle faisant un angle $\frac{\pi}{2} - \theta$ par rapport à la verticale. Les projections de ce dipôle sont donc $\cos(\frac{\pi}{2} - \theta) = \sin(\theta)$ sur l'axe vertical et $\sin(\frac{\pi}{2} - \theta) = \cos(\theta)$ sur un axe horizontal. Les taux de désexcitation associés à ces dipôles seront alors $\Gamma_\parallel = \Gamma_{\text{QD}} F_\parallel$ et $\Gamma_{\frac{\pi}{2}-\theta} = \Gamma_{\text{QD}} (F_\perp \sin^2(\theta) + F_\parallel \cos^2(\theta))$. Le taux de désexcitation Γ d'un quantum-dot faisant un angle θ avec la verticale en présence d'une antenne est finalement la moyenne des deux dipôles :

$$\Gamma(\theta) = \frac{1}{2}(\Gamma_\parallel + \Gamma_{\frac{\pi}{2}-\theta}) = \frac{\Gamma_{\text{QD}}}{2} [F_\perp \sin^2(\theta) + F_\parallel (1 + \cos^2(\theta))] \quad (4.5)$$

$$= \frac{\Gamma_{\text{QD}}}{2} [F_\parallel + F_\perp + \cos^2(\theta)(F_\parallel - F_\perp)]. \quad (4.6)$$

Les deux cas extrêmes sont $\Gamma(\theta = 0) = \Gamma_{\text{QD}} F_\parallel$ (lorsque le *dark-axis* est perpendiculaire à la surface, les deux dipôles orthogonaux sont parallèles à la surface) et $\Gamma(\theta = \frac{\pi}{2}) = \Gamma_{\text{QD}} \frac{F_\parallel + F_\perp}{2}$ (lorsque le *dark-axis* est parallèle à la surface, l'un des dipôles est parallèle et l'autre est orthogonal à la surface).

Nous faisons maintenant la supposition que la distribution des orientations des quantum-dots au sein d'un agrégat est isotrope. Dans ce cas, la probabilité pour un quantum-dot de faire un angle compris en θ et $\theta + d\theta$ avec la verticale est $\sin(\theta)d\theta$. Considérons un quantum-dot au sein de cet agrégat dont le taux de désexcitation est Γ_{QD} dans un milieu homogène. Nommons $\pi(\Gamma, \Gamma_{\text{QD}})$ la densité de probabilité conditionnelle d'avoir

NANO-ANTENNE PLASMONIQUE POUR L'ÉMISSION DE PHOTONS UNIQUES

le taux de désexcitation Γ sachant que le taux en milieu homogène est Γ_{QD} . La probabilité que ce quantum-dot ait un taux compris entre $\Gamma(\theta)$ et $\Gamma(\theta) + d\Gamma = \Gamma(\theta + d\theta)$ est la même que la probabilité d'avoir un angle compris entre θ et $\theta + d\theta$:

$$\pi(\Gamma, \Gamma_{\text{QD}})d\Gamma = \sin(\theta)d\theta. \quad (4.7)$$

On obtient alors la densité de probabilité conditionnelle en dérivant l'expression 4.5 :

$$\pi(\Gamma, \Gamma_{\text{QD}}) = \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{d\Gamma(\theta)}{d\theta} \right]^{-1} \quad (4.8)$$

$$= [\Gamma_{\text{QD}} \cos(\theta)(F_{\perp} - F_{\parallel})]^{-1}. \quad (4.9)$$

On peut exprimer $\cos(\theta)$ à partir de la relation 4.6 :

$$\cos^2(\theta) = \left[F_{\perp} + F_{\parallel} - 2\frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{QD}}} \right] \frac{1}{F_{\perp} - F_{\parallel}}. \quad (4.10)$$

Remarquons que tous les termes de cette équation sont positifs. Comme indiqué précédemment, Γ est compris dans l'intervalle $\left[\Gamma_{\text{QD}}F_{\parallel}, \Gamma_{\text{QD}}\frac{F_{\parallel}+F_{\perp}}{2} \right]$. De plus, les simulations numériques réalisées montrent que $F_{\perp} > F_{\parallel}$. Finalement, la densité de probabilité conditionnelle est :

$$\pi(\Gamma, \Gamma_{\text{QD}}) = \left[\Gamma_{\text{QD}} \sqrt{F_{\perp} - F_{\parallel}} \sqrt{F_{\perp} + F_{\parallel} - 2\frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{QD}}}} \right]^{-1}. \quad (4.11)$$

On peut maintenant exprimer la densité de probabilité de taux de désexcitation au sein d'un agrégat de nanocristaux en présence de l'antenne. Il faut prendre en compte la distribution d'orientation à l'aide de la densité de probabilité conditionnelle $\pi(\Gamma, \Gamma_{\text{QD}})$ mais aussi la fluctuation de taux Γ_{QD} d'un quantum-dot à l'autre à l'aide d'une distribution gaussienne. Finalement :

$$I_{\text{cluster, antenne}}(t) = \int_{\Gamma=0}^{\infty} \pi_2(\Gamma) \exp^{-\Gamma t} d\Gamma, \quad (4.12)$$

avec :

$$\pi_2(\Gamma) = \int_{\Gamma_{\text{QD}}=0}^{\infty} \pi(\Gamma, \Gamma_{\text{QD}}) \pi_1(\Gamma_{\text{QD}}) d\Gamma_{\text{QD}}. \quad (4.13)$$

Dans cette équation $\pi_1(\Gamma_{\text{QD}})$ a été défini en 4.4 et correspond à la distribution gaussienne des taux de désexcitation au sein de l'agrégat. Les deux paramètres de cette fonction sont la valeur moyenne du taux et la largeur de la distribution dans le cas d'un agrégat sans antenne. Ils ont été mesurés indépendamment et sont donc fixés à $\Gamma_C = 0.055 \text{ ns}^{-1}$ et $\omega_C = 0.020 \text{ ns}^{-1}$. Finalement, les seuls paramètres d'ajustement de la fonction $I_{\text{cluster, antenne}}(t)$ sont les facteurs de Purcell $F_{\perp}$ et $F_{\parallel}$. La figure 4.12 montre les courbes de déclin expérimentales et les ajustements théoriques à l'aide de la fonction précédente. Les résultats de ces mesures seront détaillés dans la section suivante.

4.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

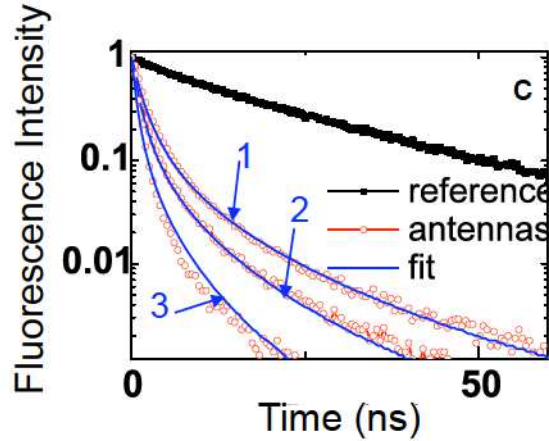


FIGURE 4.12 – Histogrammes de durée de vie des Quantum Dots mesurés à l’aide du dispositif *start-stop*. La durée de vie est plus courte dans le cas des émetteurs en présence d’une antenne patch. On remarque également que la courbe de déclin n’est pas purement exponentielle : l’émission ne peut pas être caractérisée par une durée de vie unique.

c Résultats et comparaison aux simulations

Pour chaque antenne plasmonique réalisée par lithographie optique *in-situ* nous mesurons les facteurs de Purcell $F_{\perp}$ et $F_{\parallel}$ à l’aide de la méthode décrite dans la section précédente. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la figure 4.13. On obtient des valeurs comprises entre 1 et 3 pour $F_{\parallel}$ et entre 20 et 80 pour $F_{\perp}$. Nous retrouvons les tendances théoriques représentées en figure 4.2. Dans la gamme de diamètre d’antenne que nous avons pu fabriquer avec la technique de lithographie optique (entre 1.5 et 2.1 μm), les facteurs de Purcell attendus sont $F_{\parallel} \approx 4$ et $F_{\perp} \approx 70$. Dans le calcul théorique, on peut remarquer des oscillations du facteur de Purcell en fonction du diamètre de l’antenne utilisée. Ces oscillations sont dues à l’existence de résonances à des diamètres spécifiques. L’amplitude de ces oscillations diminue progressivement lorsque le diamètre augmente pour atteindre une valeur constante à partir de $D = 1.5\mu\text{m}$.

Dans les mesures de facteur de Purcell, on observe une variation plus grande d’une antenne à l’autre que ce qui est prévu dans la simulation. Nous attribuons cette divergence à une légère variation d’épaisseur de la couche diélectrique placée entre les deux surfaces métalliques. En effet, la mesure AFM des dimensions caractéristiques des agrégats (fig. 4.7) révèle que leur épaisseur peut varier de 10nm à 30nm. Il en résulte que la distance entre les surfaces métalliques de l’antenne patch est susceptible de varier de 20nm d’une antenne à l’autre. Cette modification est localisée uniquement à la position de l’agrégat de nanoparticules. Pour le reste de l’antenne, la distance entre les surfaces métalliques est de 30nm et est déterminée par les dépôts de silice. Le fait d’augmenter - même localement - la distance entre le disque d’or et la surface d’or réduit le confinement du champ électromagnétique et donc le facteur de Purcell. Nous pensons que les antennes pour lesquelles un facteur de Purcell plus faible est mesuré correspond donc à des agrégats de quantum-dots plus épais. Il n’a malheureusement pas été possible de confirmer cette hypothèse par une mesure AFM après la fabrication des antennes.

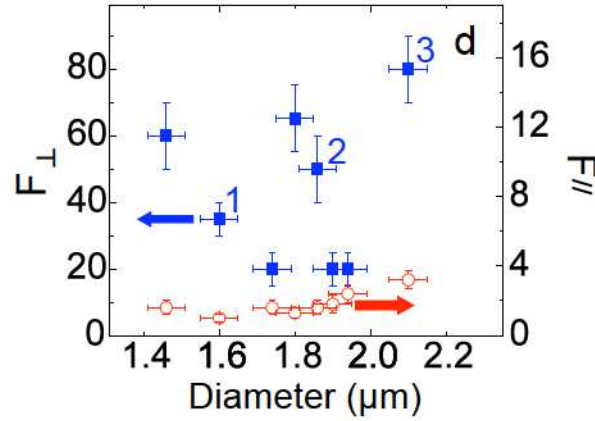


FIGURE 4.13 – Facteurs de Purcell extraits des courbes de déclin en présence des antennes. L'analyse des courbes permet de distinguer le temps de vie pour un émetteur perpendiculaire à la surface (en bleu) et parallèle à la surface (en rouge).

4.4.2 Contrôle de la directionnalité de l'émission

Nous avons étudié dans la section précédente comment les antennes métalliques accélèrent l'émission de fluorescence des quantum-dots. L'utilisation de ces antennes présente un deuxième avantage : le contrôle de la directionnalité de l'émission. On comprend facilement que dans le contexte d'une extraction efficace de photon depuis une source fluorescente il est utile de maîtriser la direction dans laquelle cette lumière est émise. Plus spécifiquement, si l'on utilise un émetteur de photons uniques, on souhaite collecter efficacement ces photons pour les injecter dans une fibre optique. Une solution pour maximiser le couplage vers la fibre optique est d'utiliser une source très directive : toute la puissance lumineuse est émise dans un petit angle solide.

La description théorique de l'affinement du diagramme de rayonnement à l'aide d'une antenne patch a été abordée dans la section 4.2. Nous allons maintenant détailler les résultats expérimentaux obtenus pour les antennes fabriquées.

a Diagrammes de rayonnement expérimentaux

La méthode utilisée pour l'acquisition des diagrammes de rayonnement est décrite dans la section 1.2.3. Nous utilisons un objectif à immersion à grande ouverture numérique ($\times 100$, $NA=1.4$) pour exciter localement la fluorescence d'un agrégat de quantum-dot ($\lambda_{\text{pompe}} = 532\text{nm}$, $\phi_{\text{spot}} \approx 1\mu\text{m}$). La lumière de fluorescence est collectée par le même objectif et envoyée vers une caméra (Andor iXon+, $T_{\text{integration}} = 1\text{s}$ refroidie à -70°C) conjuguée avec le plan de Fourier de l'objectif. L'image capturée par la caméra est ensuite traitée pour obtenir l'information angulaire : le diagramme de rayonnement. La figure 4.14 représente deux diagrammes de rayonnements expérimentaux. Le premier correspond au cas d'un agrégat et le deuxième à celui d'un agrégat en présence d'une antenne. Lors de la conversion de l'image en diagramme de rayonnement, nous avons choisi d'effectuer une moyenne sur l'angle azimutal pour exploiter la symétrie axiale du système. Un point dans le diagramme de rayonnement correspond donc à un cercle dans l'image acquise.

On peut observer le rétrécissement angulaire de l'émission que l'on peut attribuer à

4.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

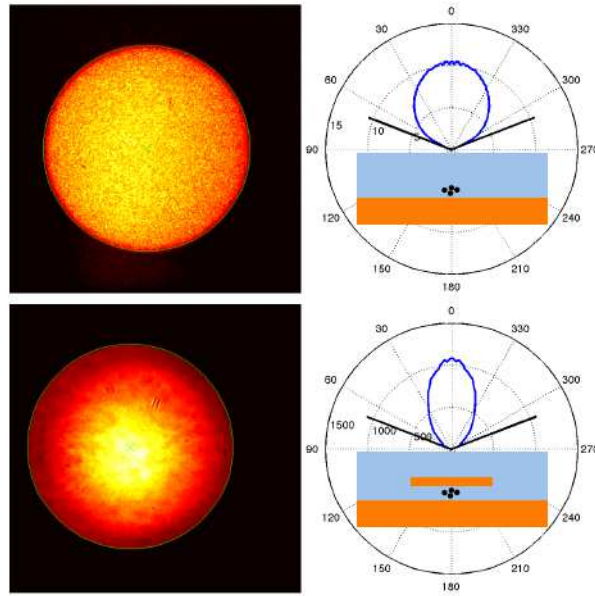


FIGURE 4.14 – Diagrammes de rayonnement expérimentaux de agrégats de quantum-dot avec (bas) et sans (haut) antenne métallique. Les images acquises par la caméra (à gauche) sont convertis en diagramme de rayonnement (à droite). Le trait noir dans le diagramme de rayonnement correspond à l’angle de collection maximal de l’objectif de microscope utilisé (x100, NA=1.4 à immersion).

la modification de taille de l’objet émetteur. Dans le premier cas c’est l’agrégat mesurant une centaine de nanomètres de diamètre qui émet. Dans le deuxième cas c’est l’antenne métallique d’un diamètre de $1.5\mu\text{m}$ qui rayonne en champ lointain.

b Contribution de plusieurs dipôles

Pour expliquer la différence entre les diagrammes de rayonnement expérimentaux et théoriques, nous devons prendre en compte la contribution d’un ensemble d’émetteurs correspondant à l’agrégat de quantum-dot positionné au centre de chaque antenne. Nous allons dans un premier temps expliquer comment la position d’un émetteur par rapport à l’antenne modifie le diagramme de rayonnement. Puis nous pourrions traiter le cas d’un ensemble d’émetteurs.

Comme mentionné dans la section 4.3.2 (fig. 4.7), les agrégats de nanoparticules forment des disques d’un diamètre compris entre 30 et 50 nm et sont centrés sous les antennes avec une précision de 25 nm. Nous avons étudié l’influence de l’excentrement d’un émetteur sur le diagramme de rayonnement. La figure 4.15 montre deux diagrammes de rayonnement théoriques pour un dipôle vertical placé sous une antenne de $1.6\mu\text{m}$ de diamètre. Dans le premier cas l’émetteur est exactement au centre du système. Dans le deuxième cas (courbe rouge) l’émetteur est excentré de 50 nm.

Avant de nous focaliser sur la différence entre ces diagrammes, remarquons d’abord qu’ils ont un point commun : l’ouverture angulaire des pics d’émission. Comme nous l’avons expliqué dans la section 4.2, la finesse des pics du diagramme de rayonnement est déterminée par la taille de l’objet qui émet la lumière. Dans les deux cas que nous

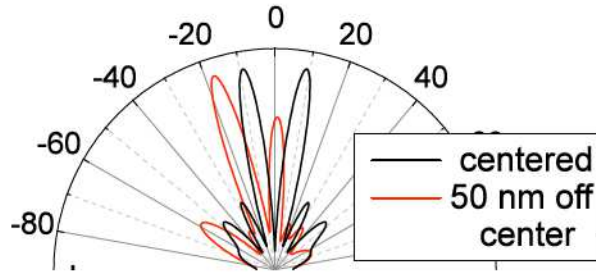


FIGURE 4.15 – Simulation du diagramme de rayonnement d'un émetteur vertical en présence d'une antenne de $1.6 \mu\text{m}$ de diamètre. Lorsque l'émetteur est au centre (noir) le diagramme de rayonnement est symétrique. La symétrie est perdue lorsque l'émetteur est excentré (en rouge). On remarque en particulier que, dans le cas d'un dipôle excentré, la direction verticale ne correspond plus à un zéro d'émission.

considérons ici c'est l'antenne métallique dans son ensemble qui rayonne. La taille de l'objet n'étant pas modifiée, l'ouverture angulaire des pics d'émission ne l'est pas non plus.

Par contre, les positions des différents pics d'émission sont modifiés, et ce malgré le fait que la distance d'excentrement de 50nm soit bien plus faible que la longueur d'onde dans le vide. En effet il faut comparer ces 50nm à la longueur d'onde effective du plasmon qui existe dans la structure 1D : $\lambda_{\text{plasmon}} = 167\text{nm}$. Puisque la largeur des *ventres* d'un mode est de $\frac{\lambda_{\text{plasmon}}}{2}$, cet excentrement est suffisant pour modifier les modes excités. Notons en particulier le changement pour la direction verticale. Dans le cas d'un dipôle centré cette direction correspond à un *zéro* d'émission ; dans le cas du dipôle excentré c'est un maximum local.

Le passage au calcul de l'émission par un ensemble d'émetteur est immédiat : puisque les émetteurs ne sont pas cohérents entre eux, il suffit de sommer les diagrammes de rayonnement calculés pour des émetteurs individuels. C'est le résultat de la figure 4.16. Ce calcul est le résultat d'une optimisation menée par Florian Bigourdan (LCF) sur le diagramme de rayonnement. Les émetteurs sont supposés répartis uniformément sur la surface d'un disque placé sous l'antenne patch. Le diamètre et la position du centre de ce disque sont les deux paramètres de l'optimisation. Le diagramme de rayonnement de cet ensemble d'émetteurs est calculé et comparé à un diagramme de rayonnement expérimental. Le résultat expérimental utilisé présente une légère asymétrie (la direction d'émission moyenne est à environ 7°). Les résultats de l'optimisation sont : $D_{\text{disque,emetteurs}} = 50\text{nm}$, $\Delta X_{\text{excentrement}} = 15\text{nm}$. Ces résultats sont cohérents avec les mesures AFM réalisées sur les agrégats de quantum-dots et la précision de la méthode de lithographie optique.

4.4.3 Bilan et perspectives

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il était possible de concevoir et réaliser des antennes plasmoniques pour améliorer les propriétés d'émission d'une source fluorescente.

Un point fort du travail réalisé est la méthode de fabrication. La technique de lithographie optique *in-situ* permet de positionner de manière déterministe un émetteur par rapport à une structure plasmonique, ce qui est fondamental dans la maîtrise des

4.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

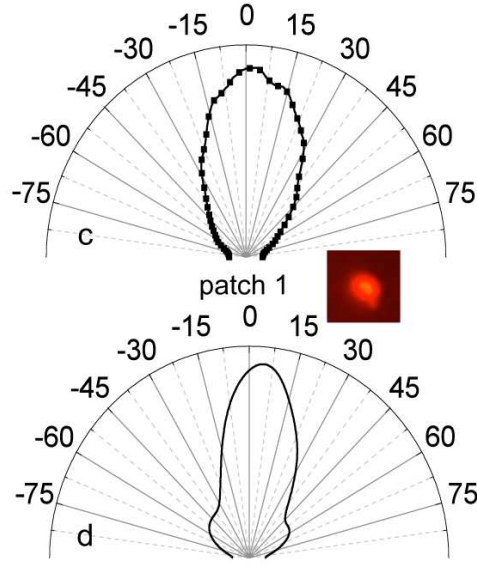


FIGURE 4.16 – Diagramme de rayonnement mesuré et simulé. Pour la simulation, un ensemble de dipôles répartis dans un disque de 100nm de diamètre est utilisé.

différents canaux de désexcitation (émission d'un plasmon, désexcitation non radiative par *quenching*).

L'objectif de ce projet était la caractérisation des structures plasmoniques de type *patch*. Nous avons mené à bien cette caractérisation à l'aide de deux approches parallèles : la simulation numérique et la caractérisation expérimentale de la fluorescence d'agrégats de quantum-dots couplés aux antennes.

Les méthodes numériques ont montré que l'influence de l'antenne est très dépendante de l'orientation d'un dipôle source : un dipôle parallèle à la surface verra son émission peu modifiée alors que la durée de vie d'un dipôle perpendiculaire à la surface sera réduite d'un facteur 80. L'utilisation d'ensemble de quantum-dots et non d'émetteurs uniques a permis de réaliser expérimentalement une moyenne sur l'orientation des nanocristaux et par conséquent de mesurer à la fois la modification de durée de vie pour des dipôles verticaux et horizontaux. Les résultats de ces mesures de durée de vie sont une accélération d'un facteur 3 pour des dipôles horizontaux et d'un facteur pouvant aller jusqu'à 80 pour des dipôles verticaux.

Nous avons également pu étudier l'influence de l'antenne métallique sur le diagramme de rayonnement des émetteurs. Les simulations montrent un fort rétrécissement du diagramme de rayonnement pour des antennes de diamètre $1\mu m$. Les mesures ne présentent pas de caractéristiques d'émission aussi fines angulairement que ce que nous prévoyons théoriquement. Nous avons attribué cette différence à la contribution de plusieurs émetteurs situés sur un disque d'un diamètre de 100nm positionné au centre de l'antenne métallique. Cette estimation provient d'un ajustement d'un calcul théorique sur une mesure de diagramme de rayonnement et est confirmée par une mesure AFM de la topologie des agrégats de quantum-dots utilisés.

Au cours de ce projet théorique et expérimental, nous avons progressé dans la com-

préhension du couplage entre un système plasmonique et un émetteur fluorescent. Cette compréhension nous permet d'envisager différentes perspectives d'évolution du système d'antenne *patch*.

- Nous avons compris à quel point l'orientation d'un émetteur par rapport à la structure plasmonique était un paramètre sensible. Lorsqu'ils sont déposés sur une surface, les nanocristaux fluorescents possèdent des orientations aléatoires. En utilisant des agrégats d'émetteurs on s'assure qu'une partie de l'émission correspond à celle d'un dipôle vertical. Il pourrait cependant être intéressant de travailler avec des sources dont on maîtrise complètement l'orientation du moment dipolaire.
- L'un des enjeux avancé dans ce projet est l'optimisation de sources de photons uniques. Une piste de développement évidente du projet est l'utilisation de sources uniques et non d'agrégats de quantum-dots. Nous mettons en garde le lecteur : ce passage de plusieurs émetteurs à un émetteur unique est délicat. Comme nous l'avons mentionné dans la section 4.3.3, beaucoup de résines photosensibles utilisées dans la méthode de lithographie optique *in-situ* émettent de la fluorescence. Il est alors difficile de repérer la position d'un émetteur unique au sein d'une résine fluorescente.
- Les dimensions des structures fabriquées ne sont pas optimales. La figure 4.2 prévoit des résonances dans le facteur de Purcell pour des diamètres d'antennes compris entre 200nm et 1 μ m. Ces dimensions ne peuvent pas être obtenues par la méthode de lithographie optique utilisée ici. Deux solutions sont possibles.

La première est de modifier la méthode de lithographie pour créer des antennes plus petites. Les équipes de Pascale Senellart d'Agnès Maître ont démarré un travail d'étalonnage d'une nouvelle technique de lithographie optique qui pourrait atteindre ces petites dimensions. Dans cette technique la résine n'est pas simplement insolée mais détruite par ablation thermique à l'aide d'une impulsion laser de forte intensité. Ce phénomène thermique est fortement non-linéaire. Il est donc possible de créer des effets de seuil : seule une fraction de la zone de résine exposée par le laser voit une intensité supérieur au seuil d'ablation thermique. Il est possible en tirant profit de ce processus non-linéaire de créer des antennes de quelques centaines de nanomètres de diamètres.

La deuxième solution est de modifier la longueur d'onde d'émission des sources fluorescentes. En effet c'est le ratio entre la longueur d'onde effective du mode plasmon sous l'antenne patch et le rayon de l'antenne patch qui détermine l'existence d'une résonance (voir le chapitre 2). Plutôt que de chercher à réduire les dimensions des antennes, on peut choisir d'utiliser des sources travaillant à des longueurs d'onde plus grandes. Un deuxième avantage de cette solution est que le rendement radiatif des structure plasmoniques est en général plus grand dans le proche infra-rouge que dans le visible. Par exemple, dans notre groupe de recherche, Florian Bigourdan a réalisé l'optimisation de la géométrie d'antennes patch pour une longueur d'onde de 1.55 μ m. Il est possible dans ce domaine d'at-

4.4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

teindre des facteur de Purcell de l'ordre de 150 tout en conservant un rendement radiatif de 60% (Bigourdan et al., 2014).

NANO-ANTENNE PLASMONIQUE POUR L'ÉMISSION DE PHOTONS UNIQUES

Chapitre 5

Coquille plasmonique pour la fluorescence de nanocristaux colloïdaux

Table des matières

5.1	Introduction	103
5.1.1	Emetteur fluorescent utilisé: nanocristal CdSe/CdS	105
5.1.2	Etapes de fabrication	106
5.2	Modélisation du nanoshell plasmonique	107
5.2.1	Théorie de Mie	107
5.2.2	Paramètres physiques de la modélisation	108
5.2.3	Bilan	115
5.3	Amélioration des propriétés de fluorescence par la coquille plasmonique	118
5.3.1	Accélération de l'émission spontanée par la nanostructure plasmonique	118
5.3.2	Augmentation de l'efficacité de fluorescence et de la brillance	120
5.3.3	Suppression du scintillement de la fluorescence	123
5.3.4	Perspective: structure plasmonique accordable	126
5.4	Conclusion	131

5.1 Introduction

Les nanocristaux colloïdaux (Bimberg et al., 1999; Leutwyler et al., 1996) sont utilisés en tant que marqueurs de fluorescence pour l'étude des processus intra-cellulaire au niveau de la molécule unique (Michalet et al., 2005; Dubertret et al., 2002). Ces marqueurs permettent par exemple le ciblage (Medintz et al., 2005; Chan and Nie, 1998) et le diagnostic de cellules cancéreuses ou l'observation sur des temps longs des mouvements au sein de la cellule. Cependant, le scintillement de fluorescence caractéristique de ces émetteurs ainsi que la forte toxicité (Derfus et al., 2004) des matériaux les composant restent des facteurs qui limitent leur utilisation dans un milieu vivant. De nombreux travaux visent à améliorer la photostabilité des nanocristaux fluorescents, notamment en supprimant l'effet Auger responsable de ce scintillement (Cragg and Efros, 2009; Javaux et al., 2013; Wang et al., 2009).

COQUILLE PLASMONIQUE POUR LA FLUORESCENCE DE NANOCRISTAUX COLLOÏDAUX

Les structures de type cœur / coquille (également appelées *nanoshell*) sont largement étudiées, en particulier en raison du caractère accordable de leur résonance plasmonique ; que ce soit en fonction des paramètres géométriques de la structure (Averitt et al., 1999; Oldenburg et al., 1998) ou des paramètres optiques du milieu environnant (Raschke et al., 2004). Cette accordabilité peut être interprétée théoriquement à l'aide d'un modèle d'hybridation des modes plasmons de deux structures sphériques comportant une seule interface métal / diélectrique : une sphère diélectrique dans un métal et une sphère de métal dans un diélectrique (Prodan et al., 2003). Les résonateurs plasmoniques formés par ces coquilles métalliques peuvent être utilisés expérimentalement pour le traitement thermique de tumeurs (Hirsch et al., 2003). Il est également possible de fonctionnaliser la surface de ces objets en or pour cibler un site biologique spécifique (Loo et al., 2005; Cai and Chen, 2007). Plusieurs travaux expérimentaux utilisent des nanostructures plasmoniques accordables couplées à des émetteurs fluorescents placés à leur périphérie. Ces émetteurs peuvent être des nanocristaux colloïdaux (Khanal et al., 2012) ou des molécules fluorescentes (Bardhan et al., 2009). Dans le cas de molécules possédant un grand moment dipolaire, il a été montré un couplage fort entre les émetteurs et le mode plasmonique d'une structure cœur / coquille (Djoumessi Lekeufack et al., 2010; Fofang et al., 2008).

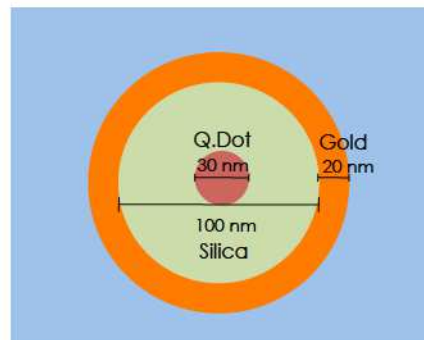


FIGURE 5.1 – Schématisation de la structure réalisée. Un nanocristal fluorescent au centre d'une bille de silice entourée d'une coquille d'or. Les dimensions indiquées sont un ordre de grandeur et varient d'une structure à l'autre.

Nous présentons ici les résultats d'une collaboration entre l'équipe de Benoît Dubertet au LPEM et notre groupe au LCF. Les travaux portent sur un émetteur fluorescent innovant qui associe un unique nanocristal colloïdal semi-conducteur placé au centre d'une structure plasmonique de type cœur / coquille (figure 5.1). Cette structure a été étudiée numériquement (Enderlein, 2002) mais nous allons ici la caractériser expérimentalement. Notons qu'une structure similaire a été précédemment synthétisée (Jin and Gao, 2009) sans que celle-ci exploite, d'après nous, toute la potentialité d'une résonance plasmonique. Nous expliquerons comment exploiter le caractère accordable de la structure plasmonique pour jouer sur la brillance, la section efficace d'absorption et le rendement de cet émetteur hybride. Nous montrerons également que la structure répond au problème du scintillement de la fluorescence. Enfin, le fait que l'émetteur soit placé à l'intérieur de la structure métallique et non à sa périphérie garantit que les matériaux toxiques composant le nanocristal ne seront pas en contact avec l'environnement.

5.1 INTRODUCTION

5.1.1 Emetteur fluorescent utilisé : nanocristal CdSe/CdS

Dans le travail expérimental que nous décrivons ici, les émetteurs fluorescents utilisés sont des nanocristaux colloïdaux synthétisés par l'équipe du LPEM. Les nanocristaux sont fréquemment utilisés comme marqueurs fluorescents, principalement en raison de deux caractéristiques qui les distinguent des émetteurs fluorescents organiques :

- **Photostabilité.** Les molécules fluorescentes sont connues pour se dégrader rapidement. Après une certaine durée d'utilisation (ou un certain nombre de cycles d'absorption - émission fluorescente), ces molécules cessent d'émettre. C'est le photoblanchiment. Bien qu'il soit possible d'éviter ce phénomène pour des molécules organiques (Jacques et al., 2008), il est préférable d'utiliser un émetteur qui ne possède pas cette caractéristique. C'est le cas des nanocristaux inorganiques que nous utilisons ici.
- **Choix de la longueur d'onde d'émission.** La longueur d'onde d'émission des nanocristaux inorganiques est déterminée à la fois par la largeur du gap du matériau semi-conducteur utilisé et par la dimension du puits de potentiel dans lequel sont piégés les électrons, c'est-à-dire la taille du nanocristal. Il est par conséquent possible de choisir la longueur d'onde d'émission fluorescente du nanocristal en modifiant la taille du cristal lors du processus de synthèse.

Une molécule ou un nanocristal ne sont pas non plus modélisés de la même manière. Pour une simulation électromagnétique, une molécule sera généralement considérée comme un objet ponctuel possédant un moment dipolaire $\mathbf{p}$ dont l'orientation correspond à celle de la molécule. Pour modéliser un nanocristal, nous prenons en compte d'une part sa taille, qui est comparable aux nanostructures étudiées (quelques dizaines de nanomètres). D'autre part, nous prenons en compte le fait que, d'un point de vue de l'émission, le nanocristal ne peut pas être modélisé comme un unique moment dipolaire. Nous avons vu dans le chapitre 4 que le cristal possède un *axe sombre* dont l'orientation est déterminée par la structure cristalline et l'émission est modélisée par deux dipôles formant un trièdre avec cet axe. Lorsque le nanocristal est placé au centre d'une structure à symétrie sphérique cette distinction n'a pas de conséquence. Mais lorsqu'un nanocristal est placé à proximité d'une interface plane, nous considérons les projections $\mathbf{p}_{\parallel}$ et $\mathbf{p}_{\perp}$ des dipôles d'émission.

Les nanocristaux synthétisés par le LPEM (Spinicelli et al., 2009) sont composés d'un cœur en sélénure de cadmium (CdSe) d'un diamètre de 5 nm et d'une coquille en sulfure de cadmium (CdS) d'une épaisseur d'environ 12 nm pour un diamètre total de 30 nm. Leur émission fluorescente est centrée autour de 670 nm avec une largeur à mi-hauteur de 40 nm. La durée de vie du niveau excité de ces systèmes est de l'ordre de la centaine de nanosecondes.

L'émission des nanocristaux semi-conducteurs est souvent caractérisé par un scintillement de la fluorescence : les émetteurs passent d'un état brillant à un état sombre avec une constante de temps bien plus grande que les processus d'émission (de l'ordre de la seconde). L'état brillant correspond à la recombinaison radiative d'un exciton avec un rendement quantique de 100% et l'état sombre à la recombinaison d'un état trion (chargé négativement ici) avec un rendement quantique plus faible (Javaux et al., 2013). Le na-

nocrystal est susceptible de passer de l'état neutre à un état chargé lors d'une excitation : l'un des porteur de l'exciton peut être piégé dans le milieu extérieur ou à la surface du nanocrystal (Kuno et al., 2001). Dans le cas de la structure considérée, le rendement quantique du trion à température ambiante est de 36%. Les durées de vie des deux états sont également différentes : les mesures de la section 5.3 indiquent une durée de vie de 125 ns pour l'état brillant et de 25 ns pour l'état sombre.

Le plus faible rendement quantique pour l'état trion s'explique grâce à la recombinaison Auger : lors de la recombinaison d'un électron et d'un trou, l'énergie n'est pas convertie en photon de fluorescence mais est transférée au troisième porteur constituant le trion (un électron ici) qui passe dans un état d'énergie plus élevée. L'énergie de la recombinaison est donc perdue d'un point de vue de l'émission.

5.1.2 Etapes de fabrication

Nous allons résumer très succinctement la méthode de synthèse qui a été développée et effectuée par l'équipe du LPEM. Néanmoins, l'explication qui suit permettra de comprendre où se situent les limites de cette structure plasmonique en terme d'amélioration de la fluorescence. Nous aborderons ces limites en fin de chapitre. Les différentes étapes

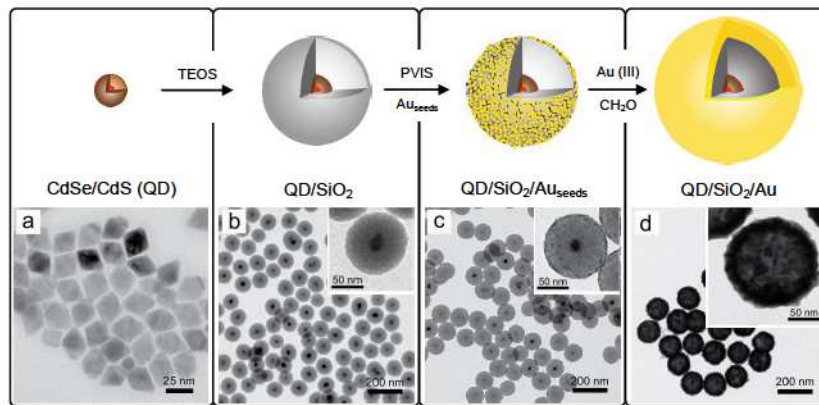


FIGURE 5.2 – Haut : étapes du procédé de synthèse. Bas : images de microscopie électronique à balayage correspondantes. a : nanocrystal seul. b : nanocrystal unique entouré d'une bille de silice. c : dépôt de nanoparticules d'or (2 nm) sur la surface de silice qui serviront de germes. d : croissance de la coquille d'or à partir des germes.

du procédé de fabrication sont regroupées dans la figure 5.2.

- a. L'étape de départ est la synthèse des nanocristaux fluorescents. Cette synthèse ne fait pas partie du cadre de l'étude menée ici. Les nanocristaux utilisés sont décrits dans la section précédente. Leur diamètre est d'environ 30nm.
- b. Chaque nanocrystal est enrobé d'une couche de silice selon la méthode de Stöber (Stöber et al., 1968). Les billes obtenues ont une surface très faiblement rugueuse (de l'ordre de 1 nm). Le diamètre de la bille est maîtrisé ; des diamètres de 60 nm à 130 nm ont pu être obtenus au cours des différentes synthèses. Ajoutons que la dispersion en taille est très faible pour une synthèse : de l'ordre de 3%.

5.2 MODÉLISATION DU NANOSHELL PLASMONIQUE

- c. La bille de silice est recouverte d'une grande quantité de nanoparticules d'or à l'aide de ligands (polymère PVIS). Ces nanoparticules ont un diamètre compris entre 2 et 3 nm et servent de germe de croissance pour l'étape suivante. Notons le fort taux de recouvrement de la surface obtenu à la fin de cette étape.
- d. La dernière étape est la croissance de la coquille d'or à partir des germes. L'étude du spectre d'extinction de la structure au cours de la croissance de la couche d'or permet d'estimer la qualité du dépôt. Ce spectre comporte une résonance dominante dont la position change au cours de la croissance. Au début de la croissance, lorsque la couche d'or n'est pas encore continue, la résonance se déplace vers les grandes longueurs d'onde et devient plus fine. Dans la suite de la croissance, la résonance se déplace vers les courtes longueurs d'ondes. Les simulations réalisées en section 5.3.4 confirment ce dernier comportement pour une couche continue. Empiriquement, le point de rebroussement de la résonance de la structure correspond au moment où la couche d'or obtenue est continue.

5.2 Modélisation du nanoshell plasmonique

5.2.1 Théorie de Mie

a Cas d'une particule isolée

Nous utilisons la théorie de Mie pour calculer comment les particules plasmoniques interagissent avec la lumière. Par conséquent nous considérons ces particules comme un empilement multicouche sphérique. Dans la théorie de Mie, le champ électromagnétique est exprimé dans une base d'harmoniques sphériques. Ces harmoniques permettent de décrire facilement la propagation du champ au sein d'un empilement de couches homogènes à symétrie sphérique. Des conditions de continuités sont appliquées à l'interface entre deux couches pour calculer le champ en tout point lorsqu'un terme source est imposé. La théorie de Mie est fréquemment utilisée pour calculer la diffusion d'une onde plane par une particule sphérique. Ces simulations correspondent aux calculs de section efficace d'extinction présentés dans la section 5.2.2. La méthode est ici généralisée au traitement d'une source dipolaire ponctuelle. Cette source peut être placée en un point quelconque, à l'extérieur comme à l'intérieur de la particule sphérique que nous considérons. Nous utiliserons cette méthode pour le calcul de la modification de la durée de vie du nanocristal fluorescent placé au centre de la structure plasmonique.

b Cas de plusieurs particules ou d'une particule sur une surface

Les cas d'une particule sphérique à proximité d'une surface plane et de deux particules sphériques ne correspondent pas à la théorie de Mie mais seront nécessaires pour l'analyse des résultats expérimentaux.

Nous introduisons une méthode qui est une extension de l'approximation dipolaire discrète. Cette approximation est utilisée pour calculer comment un ensemble de particules interagissent avec un champ incident. Pour cela il suffit de connaître la position de ces particules et de calculer leur polarisabilité. Les particules sont alors modélisées par des dipôles et l'amplitude de ces dipôles résulte d'un calcul auto-consistant : chaque objet diffuse le champ incident et donc perturbe le champ à la position des autres particules.

L'extension apportée par la méthode que nous utilisons peut être considérée comme le traitement d'un développement limité à des ordres supérieurs : chaque particule n'est plus représentée par une source dipolaire mais par un ensemble de sources multipolaires (ou multipôles). Pour chaque particule, plusieurs polarisabilités sont donc calculées, chacune correspondant à un multipôle au sens de la théorie de Mie. Notons que cette méthode prend également en compte la présence d'interfaces planes. En effet, le calcul du champ généré par une source multipolaire en présence d'une interface peut être réalisé analytiquement. Cette méthode permet de calculer avec une meilleure précision que l'approximation dipolaire discrète le champ à proximité d'une nanoparticule. Par conséquent cette méthode est nécessaire pour traiter le cas de deux nanostructures séparées par quelques nanomètres (section 5.2.2.c) ou celui d'une nanoparticule déposée sur une interface (section 5.3.2). La limitation de la méthode est que le milieu environnant ne peut pas être discontinu à la position d'une particule. Le paramètre de convergence de cette méthode numérique est le nombre de sources multipolaires utilisées. Il est fixé à 20 dans les simulations.

5.2.2 Paramètres physiques de la modélisation

Nous cherchons dans cette section un modèle permettant de décrire numériquement la structure coeur-coquille. Cette modélisation nous permettra dans la section 5.3 de calculer comment la structure plasmonique modifie l'émission fluorescente des nanocristaux. Pour valider la modélisation numérique et ajuster ses paramètres, nous utiliserons plusieurs données expérimentales :

- les paramètres géométriques de la structure mesurés à l'aide d'images de microscopie électronique à balayage acquises entre les différentes étapes du procédé de fabrication (fig. 5.2) :
 - diamètre du nanocristal fluorescent : 30 nm
 - diamètre de la bille de silice D_{core} : autour de 100 nm
 - épaisseur de la coquille métallique H_{shell} : entre 15 et 30 nm selon les échantillons
- le spectre d'extinction expérimental d'un ensemble de nano-objets. Les particules sont faiblement diluées dans de l'éthanol et le spectre est mesuré entre 300 et 1300 nm.

Dans la suite, nous appliquerons les différents modèles numériques à une réalisation expérimentale donnée : $D_{\text{core}} = 99.3$ nm, $H_{\text{shell}} = 17.8$ nm. Le spectre d'extinction correspondant est représenté en figure 5.3. La concentration en nanoparticules étant mal connue, le spectre est normalisé.

5.2 MODÉLISATION DU NANOSHELL PLASMONIQUE

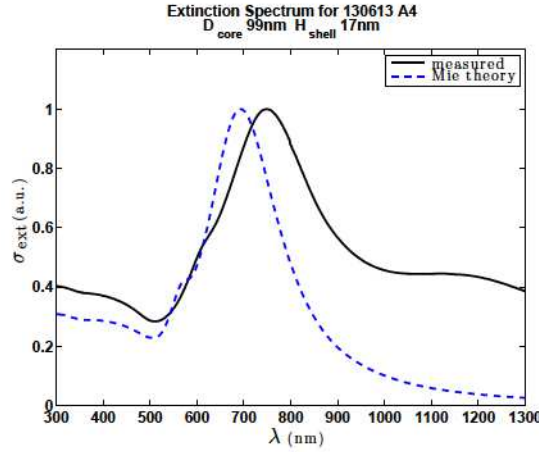


FIGURE 5.3 – En noir plein : spectre d’extinction expérimental d’un ensemble de nanoshell ($D_{\text{core}} = 99.3 \text{ nm}$, $H_{\text{shell}} = 17.8 \text{ nm}$) dispersés dans l’eau. En tirets bleus : spectre d’extinction calculé à l’aide d’une méthode de Mie et des paramètres précédents. On constate que la position et la largeur de la résonance principale ($\lambda = 750 \text{ nm}$) ne sont pas reproduits par la simulation.

La première modélisation représentée en bleu pointillé sur la figure 5.3 correspond à un calcul de section efficace d’extinction à l’aide de la théorie de Mie pour une nanoparticule unique. Dans cette simulation nous utilisons directement les paramètres géométriques expérimentaux. Nous choisissons d’utiliser l’indice de l’or mesuré dans (Johnson and Christy, 1972). L’indice du cœur de silice utilisé est $n_{\text{core}} = 1.475$, comme suggéré par la mesure de l’indice de billes de silices synthétisées par la méthode de Stöber (Khlebtsov et al., 2008). Le nanocristal est modélisé par une bille de diamètre 30 nm et d’indice $n_{\text{Q.Dot}} = 2.8$. Le fait de choisir un indice entièrement réel pour le nanocristal signifie que l’on néglige l’absorption par le cristal dans le spectre d’extinction. C’est-à-dire que le système à deux niveaux du cristal est négligé devant les quelques 30 millions d’électrons libres de la coquille métallique. On peut constater que nos hypothèses sont trop simplificatrices pour reproduire correctement les caractéristiques du spectre d’extinction. En particulier, la résonance principale dans la modélisation ne correspond ni en largeur ni en position à la résonance expérimentale ($\lambda = 750 \text{ nm}$). De plus, une deuxième résonance ($\lambda = 1200 \text{ nm}$) n’est pas non plus expliquée par cette modélisation. Nous devons donc chercher une modélisation plus aboutie du système. Plusieurs paramètres peuvent expliquer les différences observées entre simulation et expérience sur la figure 5.3. Nous allons dans la suite examiner ceux-ci et étudier comment ils peuvent agir sur la largeur et la position des résonances du système.

a Elargissement inhomogène de la résonance : dispersion en taille des nanoparticules

Une manière d’expliquer la largeur de la résonance observée dans le spectre d’extinction expérimental peut être la dispersion en taille des nanoparticules (Nehl et al., 2004). La mesure du spectre est en effet réalisée pour un ensemble d’objets en solution dont les dimensions peuvent varier légèrement. Nous allons maintenant vérifier l’hypothèse de cet élargissement inhomogène de la résonance.

COQUILLE PLASMONIQUE POUR LA FLUORESCENCE DE NANOCRISTAUX COLLOÏDAUX

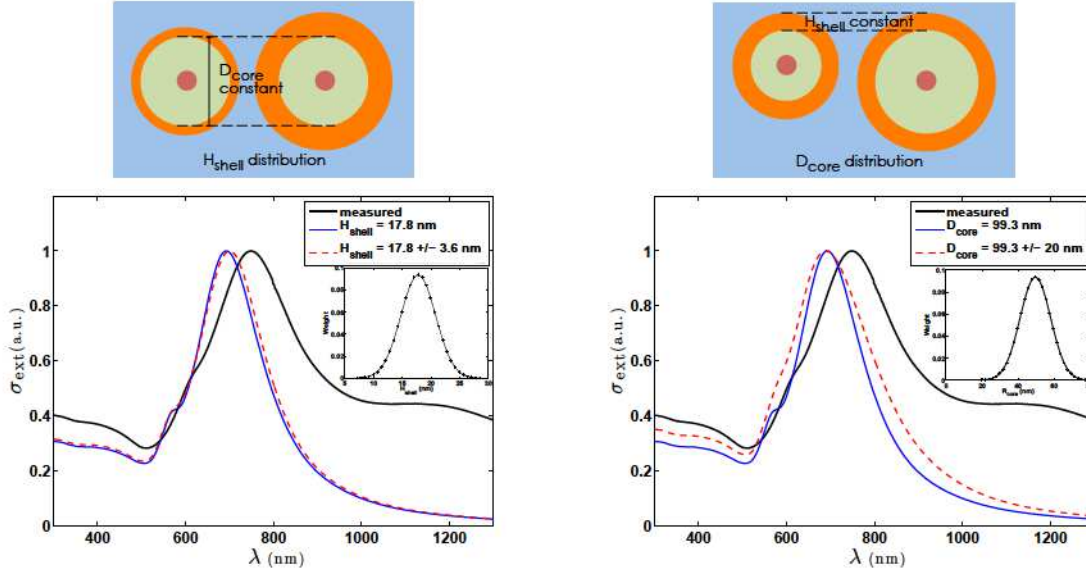


FIGURE 5.4 – Spectre d’extinction expérimental en noir. En rouge pointillé est représenté le résultat d’une dispersion en taille des billes de silice de 40% (à gauche : dispersion de H_{shell} , à droite : dispersion de D_{core}). En bleu le spectre d’extinction numérique sans dispersion. On peut conclure que la dispersion en taille n’est pas à l’origine de l’élargissement des résonances observé expérimentalement. En encart sont représentées les distributions des paramètres géométriques utilisés

Nous utilisons à nouveau les paramètres géométriques mesurés mais nous introduisons cette fois une dispersion de ces paramètres. Nous considérons tout d’abord le cas d’une variation du diamètre du cœur de silice D_{core} . Nous choisissons une loi de probabilité gaussienne dont la largeur (FWHM) est 40% de la valeur moyenne mesurée de 99.3 nm. Nous calculons le spectre d’extinction qui est maintenant la moyenne pondérée des spectres d’extinction associés aux particules de différents diamètres. La figure 5.4 (droite) représente le spectre expérimental et le spectre résultant de la modélisation de la dispersion en taille (rouge pontillé). En encart est représentée la densité de probabilité utilisée.

La même analyse est menée pour prendre en compte une dispersion de l’épaisseur de la coquille d’or de 40%. Le résultat est représenté à gauche dans la figure 5.4. On constate que la prise en compte d’une variation des paramètres géométriques dans une mesure d’ensemble ne peuvent introduire qu’une légère augmentation de la largeur de la résonance ainsi qu’une faible modification de la position de la résonance. Malgré la très grande dispersion utilisée dans cette modélisation, le spectre d’extinction expérimental n’est pas reproduit de manière satisfaisante. La dispersion en taille a été étudiée expérimentalement à l’aide d’une analyse systématique des images de microscopie électronique : l’écart-type relatif mesuré est de 3.7% pour le diamètre de la bille de silice et de 2.6% pour le diamètre de la nanoparticule coeur-coquille complète, ce qui est beaucoup plus faible que la largeur des distributions utilisées dans les simulations.

Conclusion : Dans notre cas, ni la largeur ni la position de la résonance dans le spectre expérimental ne peuvent être expliquées comme un élargissement inhomogène lié à la variation des paramètres géométriques d’une nanoparticule à l’autre. Nous allons

5.2 MODÉLISATION DU NANOSHELL PLASMONIQUE

maintenant étudier comment la couche d'or d'une seule nanoparticule peut être modélisée plus finement pour retrouver le spectre expérimental.

b Elargissement homogène : rugosité de la coquille d'or et prise en compte de la diffusion de surface des électrons

Largeur de la résonance

De manière générale, la largeur d'une résonance – ou son facteur de qualité – est liée aux pertes du résonateur. Les pertes dans le résonateur que nous considérons sont de deux natures : radiatives et non-radiatives.

Les pertes radiatives correspondent au couplage des oscillations électroniques dans la coquille métallique aux ondes planes se propageant dans le milieu environnant. Il est envisageable que ce couplage soit modifié par les défauts de la structure. Par exemple, si l'objet est légèrement ellipsoïdal au lieu d'être sphérique, il possèdera deux résonances voisines qui seront observées comme une résonance plus large. Il nous est malheureusement impossible de prendre en compte des géométries non sphériques dans le cadre de nos simulations (théorie de Mie).

Les pertes non-radiatives correspondent à la dissipation de l'énergie des électrons de la coquille au cours de leur oscillation. Dans un modèle de Drude de la constante diélectrique de l'or, le terme Γ_{bulk} , qui exprime le taux de collisions par seconde pour un électron, réunit de nombreux phénomènes : interactions électron-électron, électron-phonon, électron-impuretés. Un autre phénomène peut être pris en compte : l'interaction des électrons avec les interfaces (Westcott et al., 2002). Il peut s'agir d'une interface entre l'or et le milieu extérieur ou d'une interface entre deux cristaux d'or dont les axes cristallins ne sont pas alignés. Ce phénomène joue un rôle lorsque la distance entre deux interfaces est plus courte que le libre parcours moyen des électrons. Nous allons prendre en compte cette contribution en modifiant la valeur du taux de collision par une constante C_Γ qui sera le premier paramètre du modèle. La constante diélectrique devient alors :

$$\epsilon(\omega, C_\Gamma) = \epsilon_{\text{J\&C}}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_{\text{bulk}}} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega C_\Gamma \Gamma_{\text{bulk}}}, \quad (5.1)$$

où $\epsilon_{\text{J\&C}}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_{\text{bulk}}}$ correspond à la constante diélectrique expérimentale de l'or mesurée par Johnson et Christy à laquelle a été soustraite la contribution d'un modèle de Drude. On ajoute ensuite le même type de contribution mais, cette fois, le terme de perte a été modifié. Il est possible de faire le lien entre le paramètre C_Γ que nous avons introduit et la distance caractéristique d de l'interaction électron-interface (Averitt et al., 1999) :

$$\Gamma_{\text{total}} = C_\Gamma \times \Gamma_{\text{bulk}} = \Gamma_{\text{bulk}} + A \frac{v_F}{d}, \quad (5.2)$$

où v_F est la vitesse de Fermi des électrons et A un paramètre de forme que nous considérerons égal à 1. Les valeurs que nous utilisons sont les suivantes. Cette modification de la constante diélectrique de la coquille d'or va permettre d'expliquer la largeur de la résonance dans le spectre expérimental.

COQUILLE PLASMONIQUE POUR LA FLUORESCENCE DE NANOCRISTAUX COLLOÏDAUX

ω_p	$1.20 \times 10^{16} \text{ rad.s}^{-1}$
Γ_{bulk}	$2.09 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
v_F	$1.4 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$

TABLE 5.1 – Paramètres utilisés dans les équations 5.1 et 5.2. Les paramètres ω_p et Γ_{bulk} sont extraits d'un ajustement de $\epsilon_{\text{J\&C}}$ par un modèle de Drude entre 600 et 1000 nm. v_F correspond à une valeur classique de la littérature (Ashcroft et al., 1977).

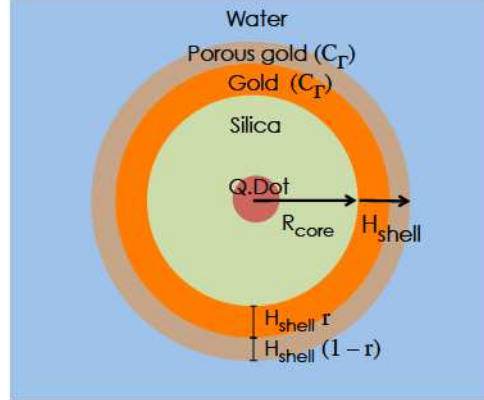


FIGURE 5.5 – Schéma de la structure coeur/coquille . La coquille métallique est séparée en deux couches d'indices optiques différents. La première, d'épaisseur $H_{\text{shell}} \times r$, est supposée en or. La deuxième, d'épaisseur $H_{\text{shell}} \times (1-r)$ est un mélange d'or et d'eau. Cette couche permet de prendre en compte la rugosité des dépôts expérimentaux. La valeur de la constante diélectrique de la coquille d'or dépend également du paramètre C_Γ qui prend en compte la diffusion de surface des électrons.

Position de la résonance

En examinant attentivement les images de microscopie électronique(fig. 5.2), nous pouvons constater que l'interface entre la coquille d'or et le milieu environnant possède une certaine rugosité. Nous allons prendre en compte cette rugosité en distinguant deux couches dans la coquille métallique. Ces deux couches sont représentées sur la figure 5.5 et leur épaisseur est fonction du ratio r qui constitue, après C_Γ , le deuxième paramètre de notre modèle.

- A proximité de la bille de silice, nous supposons que l'or forme une couche continue d'épaisseur $H_{\text{shell}} \times r$ et de constante diélectrique $\epsilon(\omega, C_\Gamma)$ (équation 5.1),
- à proximité du milieu extérieur, la couche d'or sera considérée comme poreuse : à cause de la rugosité de la surface, une partie du volume est occupée par le milieu environnant (de l'eau ici) et non pas par de l'or. L'épaisseur de cette couche sera $H_{\text{shell}} \times (1-r)$ et sa constante diélectrique sera ¹ $\epsilon_{\text{porous}}(\omega, C_\Gamma) = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{ext}} + \epsilon(\omega, C_\Gamma))$.

Du point de vue de la simulation, il serait également possible de modifier l'épaisseur to-

1. Dans la modélisation présente la constante diélectrique de la couche externe est la moyenne de ϵ_{ext} et $\epsilon(\omega, C_\Gamma)$. Nous avons également mis en place une modélisation plus fine : la couche externe est décomposée en un grand nombre de couches dont la constante diélectrique évolue progressivement depuis celle de l'or vers celle du milieu extérieur. L'objectif était de simuler un gradient de concentration en or. Nous avons finalement écarté cette approche car les résultats obtenus étaient très proches de ceux obtenus avec une seule couche.

5.2 MODÉLISATION DU NANOSHELL PLASMONIQUE

taille de la couche d'or, ou bien d'ajouter un paramètre multiplicatif à ω_p dans le modèle de Drude. Tous ces modèles permettent de modifier la position de la résonance dans le spectre d'extinction car ils correspondent tous au fait de diminuer le nombre total d'électrons présents dans la coquille d'or.

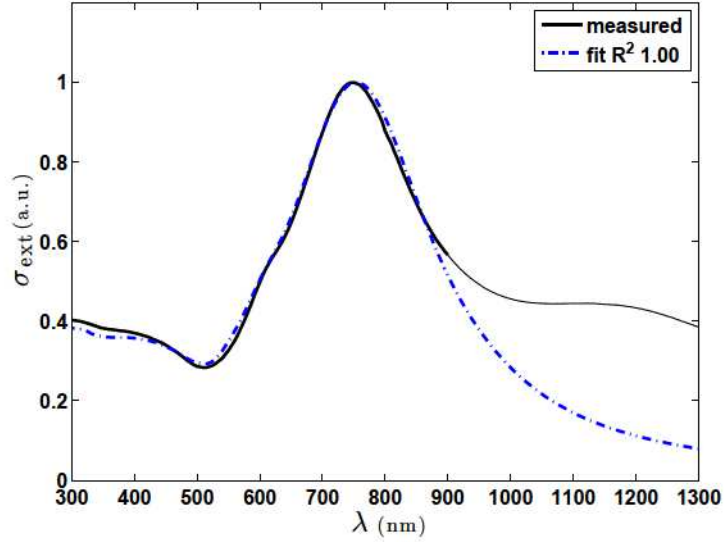


FIGURE 5.6 – Ajustement des paramètres de la modélisation de la structure coeur/coquille pour une réalisation expérimentale donnée : $D_{\text{core}} = 99.3$ nm, $H_{\text{shell}} = 17.8$ nm (échantillon 130613 A4). Les paramètres obtenus sont les suivants : $C_F = 5.41$ et $r = 0.65$, ce qui correspond à une épaisseur d'or continu de 11.6 nm et à une épaisseur d'or poreux de 6.2 nm. L'ajustement du modèle sur le spectre d'extinction expérimental a été réalisé entre 300 et 900 nm.

Conclusion :

Les deux paramètres du modèle C_F et r sont ajustés en comparant le spectre d'extinction expérimental au spectre d'extinction numérique (figure 5.6). L'ajustement porte sur la gamme 300 nm - 900 nm du spectre. En effet, on constate que le modèle ne permet pas de reproduire la résonance autour de 1200 nm. Par contre, on obtient un très bon accord pour la résonance principale de la structure autour de 750 nm et le reste du spectre. Le résultat de l'ajustement fournit les paramètres $C_F = 5.41$ et $r = 0.65$, ce qui correspond à une épaisseur d'or continu de 11.6 nm et à une épaisseur d'or poreux de 6.2 nm. Les intervalles de confiance à 95% sont $C_F \in [5.26, 5.55]$ et $r \in [0.636, 0.660]$. En utilisant l'équation 5.2, on calcule une distance caractéristique de l'interaction électron-interface $d = 15.7$ nm. Cette distance est bien de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la coquille d'or ($H_{\text{shell}} = 17.8$ nm).

c Prise en compte des dimères

Le modèle développé dans la section précédente reproduit fidèlement le spectre d'extinction expérimental dans la gamme 300 nm - 900 nm mais ne permet pas d'expliquer la présence d'une deuxième résonance autour de 1200 nm. Nous faisons l'hypothèse que cette résonance peut être attribuée à la présence de dimères dans la solution. L'analyse

COQUILLE PLASMONIQUE POUR LA FLUORESCENCE DE NANOCRISTAUX COLLOÏDAUX

des images de microscopie électronique révèle que certaines billes s'agglomèrent lors de la croissance du coeur de silice avec un taux de dimères final de l'ordre de 5%.

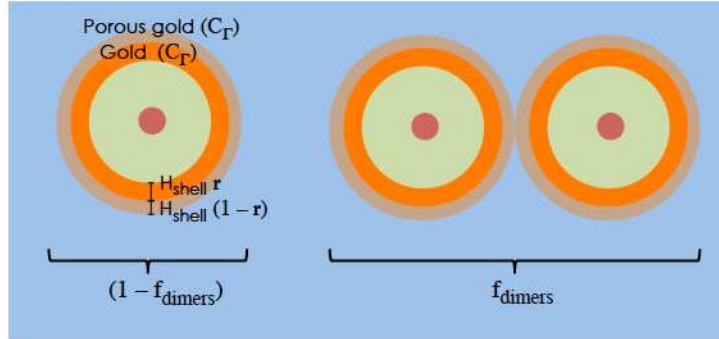


FIGURE 5.7 – Pour prendre en compte la présence de dimères dans la solution, nous conservons les deux paramètres r et C_r utilisés précédemment et nous ajoutons le paramètre f_{dimers} qui représente la fraction de dimères dans la solution. Numériquement, la distance entre les deux sphères composant le dimère est fixée à 2 nm.

Nous étendons par conséquent le modèle en ajoutant un troisième paramètre, le taux de dimères présents en solution f_{dimers} . Le spectre d'extinction du monomère et du dimère sont calculés séparément. Le spectre d'extinction du dimère est calculé à l'aide de la méthode décrite dans la section 5.2.1.b. Nous utilisons pour cela deux particules ayant les propriétés du monomère (paramètres r et C_r) séparées par une distance de 2 nm. Cette distance de séparation résulte d'un compromis numérique. Idéalement nous souhaitons modéliser deux sphères en contact. Plus la distance entre ces sphères est faible, plus la description du champ proche d'une particule doit être précise. Pour atteindre numériquement cet objectif, il faut augmenter le nombre de modes utilisés dans la méthode décrite en section 5.2.1.b. Une séparation de 2 nm correspond à la plus faible distance pour laquelle le calcul peut être mené en un temps raisonnable. Cependant, cette modélisation ne prend pas en compte le contact électrique entre les particules et n'est donc pas entièrement satisfaisante. À la différence d'une particule sphérique, le spectre d'extinction du dimère dépend de l'angle entre la direction d'incidence et l'axe du dimère. Nous réalisons une moyenne sur les angles incidence pour prendre en compte l'orientation aléatoire des dimères dans la solution. Le spectre d'extinction total est finalement la moyenne pondérée par f_{dimers} des spectres d'extinction du dimère et du monomère (fig. 5.7).

Conclusion :

Le résultat de l'ajustement de ce modèle à trois paramètres est donné en figure 5.8 et fournit les valeurs suivantes : $f_{\text{dimers}} = 50\%$, $C_r = 3.21$ et $r = 0.52$ (c'est à dire $H_{\text{shell, continuous}} = 9.26$ nm et $H_{\text{shell, porous}} = 8.54$ nm). On constate que ce modèle permet d'expliquer la présence d'une résonance supplémentaire vers les grandes longueurs d'ondes mais la position de cette résonance n'est pas expliquée quantitativement ($\lambda_{\text{xp}} = 1200$ nm, $\lambda_{\text{model}} = 1100$ nm). On remarque ensuite que le résultat de l'ajustement est peu modifié pour le paramètre d'épaisseur r mais que le paramètre C_r obtenu est plus faible que dans la modélisation avec monomère seul. Ceci semble indiquer que la présence de dimère peut être responsable en partie de l'élargissement spectral observé. Le taux de dimère f_{dimers}

5.2 MODÉLISATION DU NANOSHELL PLASMONIQUE

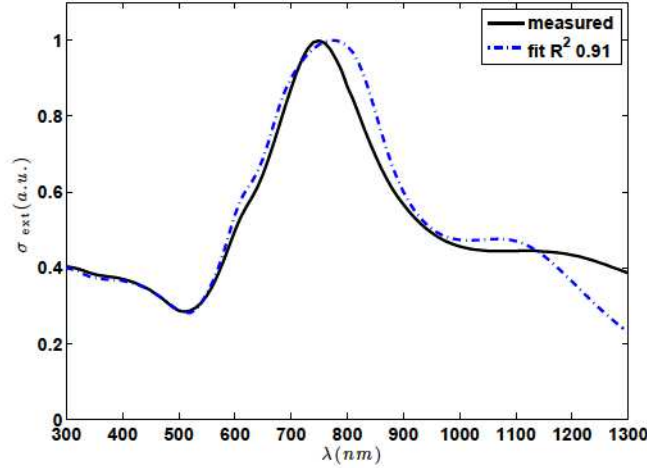


FIGURE 5.8 – En noir : spectre d’extinction expérimental. En bleu : résultat de l’ajustement à trois paramètres en prenant en compte la présence de dimères. Le résultat de l’ajustement est : $f_{\text{dimers}} = 50\%$, $C_{\Gamma} = 3.21$ et $r = 0.52$ (c’est à dire $H_{\text{shell, continuous}} = 9.26$ nm et $H_{\text{shell, porous}} = 8.54$ nm). La prise en compte des dimères introduit bien une résonance supplémentaire autour de $\lambda = 1200$ nm. Cependant, le résultat de l’ajustement ne permet pas de reproduire convenablement la résonance autour de $\lambda = 750$ nm. De plus, la fraction de dimères observée expérimentalement est bien inférieure à 50%.

de 50% est largement au delà de ce qui est observé expérimentalement. Avec ces constatations, nous considérons que ce modèle à trois paramètres n’est pas assez fiable pour être utilisé systématiquement dans la suite du chapitre. Notons que nous avons appliqué ce modèle en utilisant la valeur de f_{dimers} expérimentale et les valeurs de r et C_{Γ} obtenues grâce à l’ajustement du modèle à deux paramètres. Le résultat obtenu est un moins bon ajustement que celui de la figure 5.8

5.2.3 Bilan

Nous choisissons pour la suite de ne conserver que la modélisation à deux paramètres r et C_{Γ} du nano-objet unique. Le modèle fournit en effet un très bon accord entre 300 et 850 nm. En particulier, le modèle reproduit fidèlement la résonance principale de la structure autour de 750 nm. Les émetteurs que nous utilisons ont un spectre de fluorescence centré sur 670 nm. Nous choisissons donc d’avoir un bon modèle pour la partie du spectre qui sera sondée par l’émetteur fluorescent plutôt qu’un modèle prenant en compte les dimères mais fournissant un résultat approximatif pour l’ensemble du spectre. La figure 5.9 représente le spectre d’extinction expérimental et la modélisation pour un monomère et un dimère à l’aide de ce modèle. Nous représentons également le champ électrique pour les différentes résonances du spectre lorsque la structure est éclairée par une onde plane polarisée suivant (Ox).

Afin de vérifier la robustesse de notre modèle, il a été appliqué à un ensemble de spectres expérimentaux correspondants à des objets de dimensions différentes. Les résultats des ajustements sont rassemblés dans le tableau 5.2. Il est difficile de remarquer une tendance claire dans ces résultats expérimentaux. En particulier, le facteur multiplicateur C_{Γ} ne semble pas relié à l’épaisseur de la coquille métallique fabriquée. Nous utiliserons

COQUILLE PLASMONIQUE POUR LA FLUORESCENCE DE NANOCRISTAUX COLLOÏDAUX

dans la suite ces résultats pour modéliser comment les objets plasmoniques synthétisés modifient les propriétés de fluorescence d'un nanocrystal colloïdal émettant autour de 670 nm. Nous continuerons d'utiliser la structure choisie dans cette section ($D_{\text{core}} = 99.3$ nm, $H_{\text{shell}} = 17.8$ nm) comme exemple.

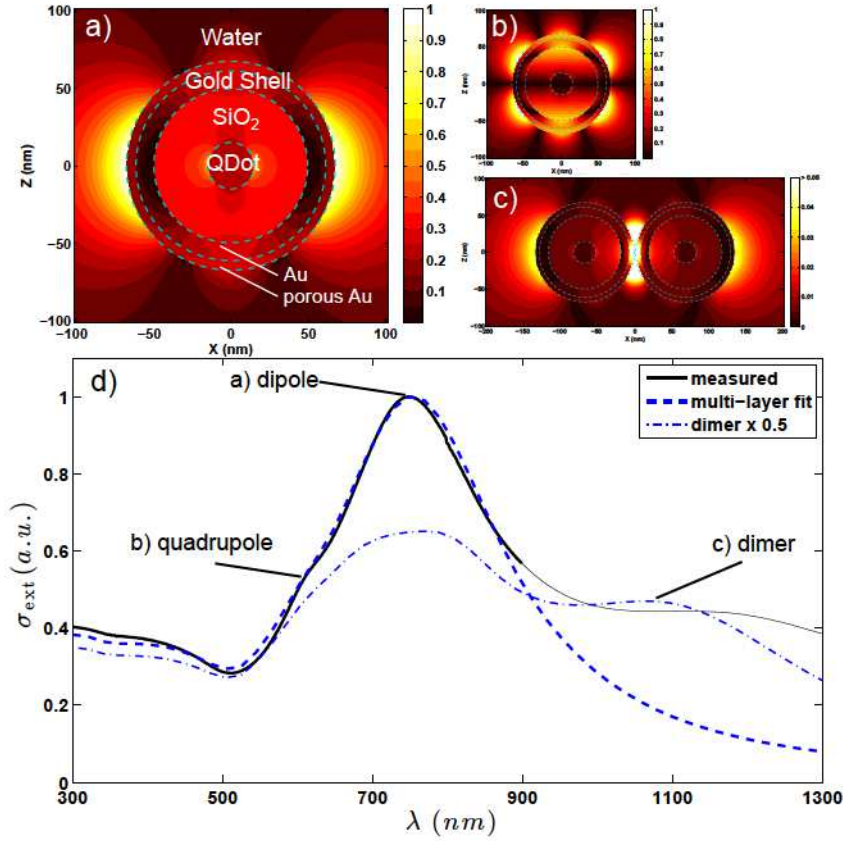


FIGURE 5.9 – Résultat de la modélisation finalement utilisée dans le reste de ce chapitre. On peut expliquer la présence de trois résonances dans le spectre d'extinction expérimental. Nous traçons pour chacune de ces résonances le champ du mode ($|E_x(\mathbf{r})|^2$) lorsque la structure est éclairée par une onde plane polarisée suivant (Ox). En particulier, nous constatons que la résonance autour de 1200 nm correspond bien à la présence des dimères. Cependant, nous choisissons de conserver un modèle à deux paramètres (r et C_T) sans dimères dans la suite. L'ajustement de ces paramètres sera fait sur la partie gauche de la courbe qui contient les résonances dipolaire et quadrupolaire du monomère.

5.2 MODÉLISATION DU NANOSHELL PLASMONIQUE

D _{core} (nm)	H _{shell} (nm)	C _Γ	<i>r</i>	R ²	H _{continuous} (nm)	H _{porous} (nm)	<i>d</i> _{e-interface} (nm)
86	15.1	8.86	0.706	0.99	10.6	4.43	8.82
	18.0	8.94	0.695	0.98	12.5	5.49	8.73
99.3	14.3	6.63	0.479	1.00	6.85	7.45	12.3
	17.8	5.41	0.648	1.00	11.6	6.32	15.7
	28.7	6.64	0.805	0.97	23.1	5.61	12.3
124.1	13.1	4.99	0.918	1.00	12.0	1.08	17.4
	18.3	3.83	0.743	1.00	13.6	4.70	24.5

TABLE 5.2 – Résultats de l’ajustement du modèle à deux paramètres (C_Γ et *r*) sur les spectres d’extinction expérimentaux de plusieurs structures. L’exemple utilisé précédemment correspond à D_{core} = 99.3 nm et H_{shell} = 17.8 nm.

5.3 Amélioration des propriétés de fluorescence par la coquille plasmonique

Nous allons étudier numériquement comment la structure plasmonique modifie les propriétés de fluorescence d'un émetteur placé en son centre. Certains résultats seront corroborés par des études expérimentales. Nous utilisons la structure étudiée jusqu'ici : $D_{\text{core}} = 99.3$ nm, $H_{\text{shell}} = 17.8$ nm. La modélisation de cette structure correspond à celle décrite dans la section 5.2.2 (fig. 5.5). Les deux paramètres de ce modèle ont été obtenus par l'ajustement du spectre d'extinction expérimental : $C_T = 5.41$ et $r = 0.65$.

5.3.1 Accélération de l'émission spontanée par la nanostructure plasmonique

a Analyse numérique de la modification de durée de vie

Une caractéristique élémentaire de l'émission fluorescente est la durée de vie de fluorescence τ ou son taux de désexcitation $\gamma = 1/\tau$. Nous allons étudier numériquement comment la structure plasmonique modifie cette durée de vie. Pour cela, nous utiliserons la méthode développée dans le chapitre 2 :

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{[\mathbf{n}_p \cdot \text{Im}(\mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega_0)) \cdot \mathbf{n}_p]}{[\mathbf{n}_p \cdot \text{Im}(\mathbf{G}_0(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega_0)) \cdot \mathbf{n}_p]} = \frac{P}{P_0} = F_{\text{Purcell}}. \quad (5.3)$$

C'est-à-dire que, pour calculer la modification de la durée de vie de l'émetteur fluorescent, nous pouvons calculer au choix :

- le champ rayonné sur lui-même par un dipôle placé à la position de l'émetteur fluorescent (ou de manière équivalente la valeur du tenseur de Green $\mathbf{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega_0)$),
- P la puissance totale rayonnée par ce même dipôle.

La situation de référence choisie est la suivante : le nanocristal fluorescent seul dans un milieu homogène (eau). La figure 5.10 (courbes de gauche) représente le facteur de Purcell en fonction de la longueur d'onde de l'émetteur. On remarque une résonance dans le facteur de Purcell qui correspond au mode dipolaire qui a été identifié dans la section 5.2.2. En choisissant une longueur d'onde d'émission optimale, cette structure plasmonique permet de réduire la durée de vie de fluorescence d'un facteur 10.

b Analyse expérimentale de la modification de durée de vie

La durée de vie des nanocristaux a été mesurée entre les différentes étapes du procédé de fabrication :

1. nanocristal entouré d'une bille de silice de 99 nm de diamètre, dans l'eau,
2. nanocristal entouré de la bille de silice et de la coquille d'or de 17.8 nm d'épaisseur, dans l'eau,
3. nanocristal entouré de la bille de silice et de la coquille d'or, mesuré sur une surface de verre. La structure est la même que dans l'étape précédente, mais la mesure est différente. La mesure sur une surface de verre correspond au cas le plus fréquent d'une mesure de durée de vie d'un émetteur unique à l'aide d'un dispositif de microscopie de fluorescence.

5.3 AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS DE FLUORESCENCE PAR LA COQUILLE PLASMONIQUE

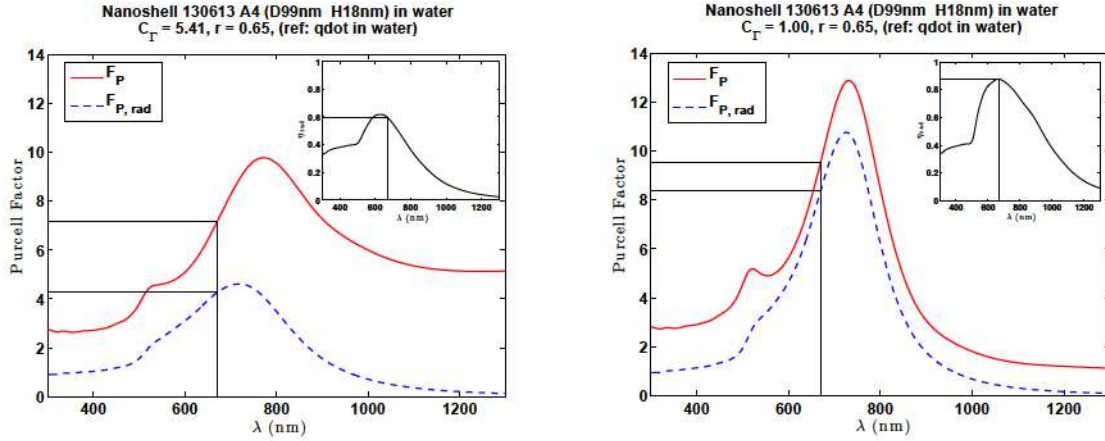


FIGURE 5.10 – Réduction de la durée de vie de fluorescence d'un nanocristal fluorescent par la structure plasmonique (facteur de Purcell). La structure de référence est un nanocristal de diamètre 30 nm dans l'eau. La structure considérée est celle étudiée dans la section 5.2.2 ($D_{\text{core}} = 99.3$ nm, $H_{\text{shell}} = 17.8$ nm), dans l'eau. En rouge est représenté le facteur de Purcell total, en bleu le facteur de Purcell radiatif. En encart est représenté le rendement radiatif de la structure. Les courbes de gauche correspondent à la modélisation de la structure à partir des paramètres $C_T = 5.41$ et $r = 0.65$. Nous ajoutons pour référence (courbes de droite) le résultat obtenu sans la prise en compte de l'augmentation des pertes dans la structure par la diffusion de surface des électrons : $C_T = 1$, c'est-à-dire $\epsilon_{\text{Au}}(\omega) = \epsilon_{\text{Au, bulk}}(\omega)$. Nous mettons en valeur la longueur d'onde d'émission des nanocristaux : $\lambda = 670$ nm. Pour cette longueur d'onde, la prise en compte de la diffusion de surface des électrons fait passer le rendement radiatif de 90% à 60%.

On mesure à l'aide d'un dispositif *start-stop* le temps d'arrivée des photons. L'analyse de l'histogramme obtenu (figure 5.11) permet d'extraire la durée de vie τ . On mesure en réalité deux durées de vie associées à deux processus d'émission : un temps τ_1 que nous associons à la recombinaison d'un exciton et un temps τ_2 correspondant à la recombinaison d'un trion. Le tableau 5.3 synthétise les différentes mesures de durée de vie réalisées. La durée de vie est également calculée à l'aide du modèle numérique dans les différentes situations expérimentales. Nous prenons pour cela comme référence la durée de vie du nanocristal fluorescent entouré d'un coeur de silice de 99nm, mesuré dans l'eau. Nous constatons que les durées de vie expérimentales en présence de la coquille métallique peuvent être entièrement expliquées par le calcul du facteur de Purcell que nous avons mené : la durée de vie de l'émetteur passe de 124 ns à 12 ns en présence de la coquille métallique.

Dans le cas du calcul en présence de la surface de verre, une remarque supplémentaire est nécessaire. La puissance rayonnée par un dipôle en présence d'une interface dépend de l'orientation du dipôle par rapport à la surface. Le résultat présenté ici correspond donc à une moyenne sur l'orientation du dipôle². De même, le résultat expérimental est

2. Comme nous l'avons mentionné en section 5.1.1, l'émission d'un nanocristal est modélisée par deux dipôles formant un trièdre avec l'axe sombre du nanocristal. Ces deux dipôles sont projetés sur la surface et orthogonalement à la surface pour calculer leur durée de vie. Puisque cette projection dépend de l'orientation de l'axe sombre du cristal, la moyenne est réalisée sur l'orientation de cet axe sombre

la moyenne d'une distribution de durées de vie mesurées sur des émetteurs uniques.

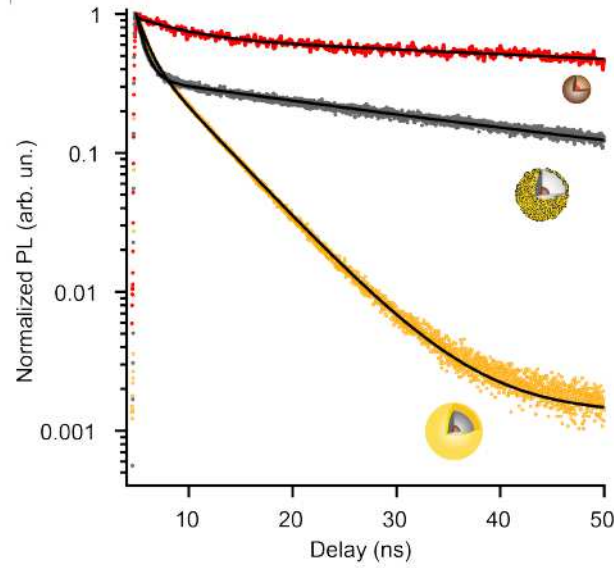


FIGURE 5.11 – Histogramme des temps d'arrivées pour la mesure de la durée de vie de fluorescence. On peut remarquer que la décroissance est caractérisée par deux durées de vies qui correspondent à deux états de charge du nanocrystal.

	$\tau_{1, \text{xp}}$ (ns)	$\tau_{1, \text{simu}}$ (ns)	$\tau_{2, \text{xp}}$ (ns)	$\tau_{2, \text{simu}}$ (ns)
Q.Dot + Core _{SiO₂} (dans l'eau)	124	124 (ref)	25	25 (ref)
Q.Dot + Core _{SiO₂} + Shell _{Au} (dans l'eau)	20	20.7	4	4.2
Q.Dot + Core + Shell (interface air/verre)	12	12.4	3	2.5

TABLE 5.3 – Durées de vie expérimentales et théoriques des nanocristaux fluorescent à différents étapes du processus expérimental. La modification des deux durées de vie (τ_1 pour l'émission d'un exciton, τ_2 pour l'émission du trion) est parfaitement expliquée par le calcul de facteur de Purcell.

5.3.2 Augmentation de l'efficacité de fluorescence et de la brillance

Nous appelons ici brillance d'un émetteur fluorescent le nombre maximal de photons qu'il est capable d'émettre par seconde, c'est à dire la nombre de photons émis en régime de saturation. Cette quantité est capitale dans la perspective d'une application de type marquage fluorescent. D'un point de vue théorique, l'augmentation de la brillance est exactement le facteur de Purcell radiatif calculé dans la figure 5.10. Pour la longueur d'onde choisie, la structure plasmonique permet donc d'augmenter la brillance d'un facteur 4.5.

L'augmentation de la brillance correspond au cas de l'utilisation de l'émetteur en régime de saturation. Une autre quantité essentielle pour la caractérisation d'un émetteur est son efficacité de fluorescence en dehors du régime de saturation : $\eta_{\text{flu}} = \frac{n_{\text{photons emis}}}{n_{\text{photons pompe}}}$.

5.3 AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS DE FLUORESCENCE PAR LA COQUILLE PLASMONIQUE

Attention, définie ainsi, cette efficacité est différente de la notion de rendement radiatif ou rendement quantique qui désigne le taux $\eta_{\text{rad}} = \frac{n_{\text{photons emis}}}{n_{\text{excitons crees}}}$. Pour calculer comment la structure modifie l'efficacité de fluorescence, il faut prendre en compte la modification de la section efficace d'absorption et du rendement radiatif :

$$\frac{\eta_{\text{fluo}}}{\eta_{\text{fluo}}^0} = \frac{|\mathbf{E}_{\text{pompe}}(\mathbf{r}_{\text{émetteur}}, \lambda_{\text{pompe}})|^2}{|\mathbf{E}_{\text{pompe}}^0(\mathbf{r}_{\text{émetteur}}, \lambda_{\text{pompe}})|^2} \times \frac{\eta_{\text{rad}}(\lambda_{\text{émetteur}})}{\eta_{\text{rad}}^0(\lambda_{\text{émetteur}})}, \quad (5.4)$$

où l'exposant 0 désigne la situation de référence : nanocristal seul dans l'eau. Dans cette équation, le premier terme désigne l'augmentation de l'intensité de pompe vue par le nanocristal : la structure plasmonique joue le rôle d'une antenne qui canalise le rayonnement incident vers l'émetteur. Ce terme est donc calculé à la longueur d'onde d'excitation λ_{pompe} . Cette quantité est représentée sur la figure 5.12. Un lecteur attentif remarquera que le résultat est le même que la partie radiative du facteur de Purcell (figure 5.10). Ce résultat est la conséquence de la symétrie sphérique de la structure étudiée³.

Le deuxième terme de l'équation 5.4 correspond à la modification par la structure plasmonique de la probabilité d'émettre un photon lorsqu'un exciton est créé dans le nanocristal. C'est le rendement radiatif calculé à la longueur d'onde d'émission $\lambda_{\text{émetteur}}$. La figure 5.13 représente la modification de l'efficacité de fluorescence par la structure plasmonique en fonction des longueurs d'onde d'émission et d'excitation. Cette représentation permet d'identifier les longueurs d'onde pour lesquelles cette structure particulière est le plus favorable. Pour cette figure, nous avons choisi de considérer⁴ $\eta_{\text{rad}}^0 = 1$. Dans cette figure, les lignes pointillées indiquent les zones exploitables : il faut a priori que la longueur d'onde d'excitation utilisée soit inférieure à la longueur d'onde d'émission du nanocristal. Nous avons également marqué d'une croix bleue les longueurs d'onde utilisées expérimentalement. Cette structure n'est donc pas idéale pour l'amplification du rendement de fluorescence d'un émetteur dans l'eau : seule une faible zone exploitable fournit un ratio $\frac{\eta_{\text{fluo}}}{\eta_{\text{fluo}}^0}$ supérieur à 1 (autour de $\lambda_{\text{émetteur}} = 800$ nm et $\lambda_{\text{pompe}} = 600$ nm).

3. Considérons deux émetteurs dans le vide, le premier à la position $\mathbf{r}=0$ et le deuxième à une distance r du centre. Le champ rayonné par le deuxième dipôle au centre est $\mathbf{E}_2(0) = G_0(\mathbf{r}, 0)\mathbf{p}_2$ et le champ rayonné par le premier dipôle est $\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = G_0(0, \mathbf{r})\mathbf{p}_1$. Considérons maintenant que le premier dipôle est entouré par la coquille métallique. Le champ au centre est maintenant $\mathbf{E}_2(0) = G_{\text{structure}}(\mathbf{r}, 0)\mathbf{p}_2 = KG_0(\mathbf{r}, 0)\mathbf{p}_2$. La constante K est indépendante de la position du deuxième émetteur car on considère le champ au centre d'un objet à symétrie sphérique. Le champ rayonné par le premier émetteur est $\mathbf{E}_1(0) = G_{\text{structure}}(0, \mathbf{r})\mathbf{p}_1$. Nous utilisons deux fois le principe de réciprocité : $G_{\text{structure}}(0, \mathbf{r}) = G_{\text{structure}}(\mathbf{r}, 0) = KG_0(\mathbf{r}, 0) = KG_0(0, \mathbf{r})$. On obtient que la structure sphérique multiplie l'intensité incidente et la puissance rayonnée par la même constante : $|K|^2$. L'amplification de l'excitation et le facteur de Purcell radiatif sont donc égaux dans cette situation.

4. Le rendement radiatif d'un nanocristal fluorescent isolé ne peut pas être exprimé comme une simple dépendance en longueur d'onde. Au contraire, ce rendement radiatif dépend de la réalisation expérimentale. Comme nous l'avons mentionné dans la section 5.1.1, l'équipe du LPEM a optimisé les techniques de croissance des nanocristaux colloïdaux pour obtenir des structures dont le rendement est proche de l'unité.

COQUILLE PLASMONIQUE POUR LA FLUORESCENCE DE NANOCRISTAUX COLLOÏDAUX

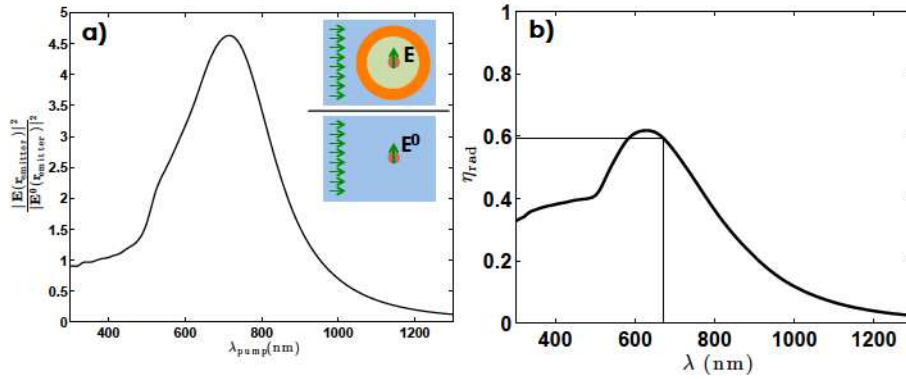


FIGURE 5.12 – a) Modification de l’excitation par la structure plasmonique en fonction de la longueur d’onde de pompe. On calcule l’amplitude du champ créé par une onde plane incidente à la position du nanocristal dans deux situations : pour le nanocristal seul dans l’eau et pour le nanocristal entouré de la structure plasmonique dans l’eau. b) Rendement radiatif en fonction de la longueur d’onde d’émission pour un dipôle au centre de la structure cœur / coquille.

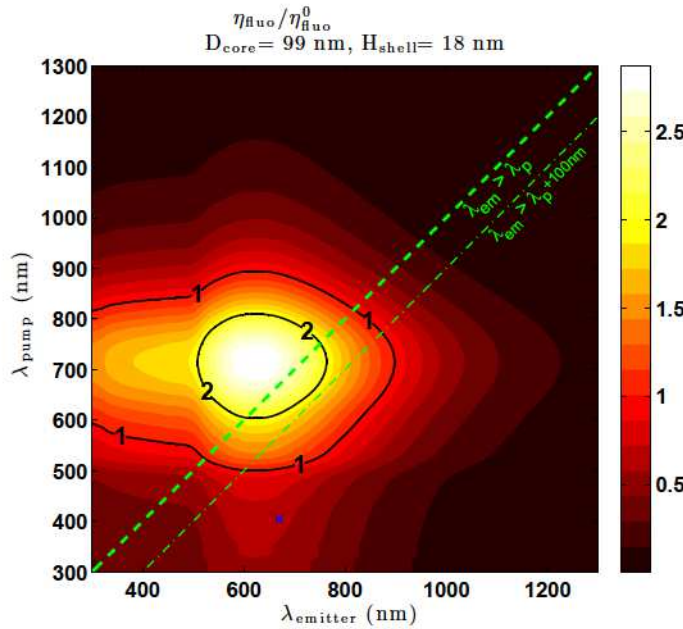


FIGURE 5.13 – Modification de l’efficacité de fluorescence en fonction des longueurs d’onde d’excitation et de fluorescence. La zone exploitable de cette figure correspond aux points se situant sous la ligne verte $\lambda_{\text{emitter}} > \lambda_{\text{pump}} + 100$. La croix bleue indique les longueurs d’onde utilisées expérimentalement.

5.3 AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS DE FLUORESCENCE PAR LA COQUILLE PLASMONIQUE

5.3.3 Suppression du scintillement de la fluorescence

La structure plasmonique qui a été fabriquée offre un avantage considérable : elle est capable d'atténuer, voire de supprimer le scintillement de la fluorescence des nanocristaux. C'est ce que montrent les mesures de traces de fluorescence présentées dans la figure 5.14.

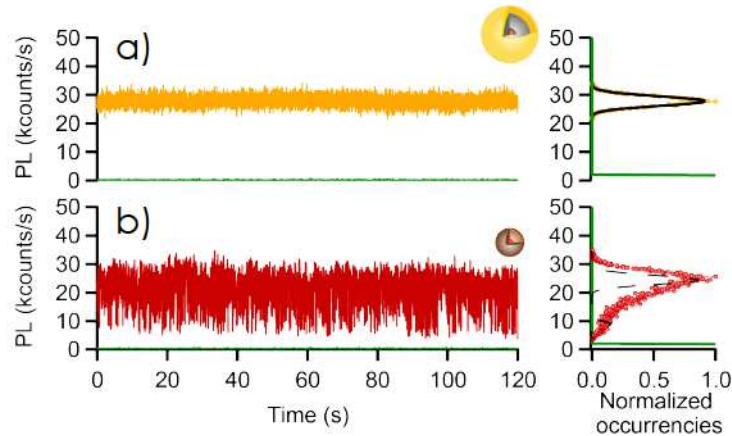


FIGURE 5.14 – Suppression du scintillement de la fluorescence par la structure plasmonique. Pour un nanocristal seul (b), l'état trion a un rendement radiatif plus faible que l'état neutre et signal de fluorescence est alors plus faible (8 kcounts.s^{-1} contre $25 \text{ kcounts.s}^{-1}$ pour l'état neutre). En présence de la structure plasmonique (a), les deux états ont un rendement radiatif équivalent : la transition d'un état à un autre n'est alors plus perceptible dans le signal de fluorescence.

a Scintillement du nanocristal seul

Revenons tout d'abord sur le phénomène de scintillement discuté brièvement dans la section 5.1.1. Le nanocristal utilisé est susceptible d'être dans deux états : neutre ou chargé négativement par un électron. La transition d'un état à l'autre dépasse le cadre de ce chapitre ; nous pouvons cependant préciser que cette transition a lieu sur des temps longs devant les temps de recombinaison que nous considérons (de l'ordre de la seconde contre la centaine de nanoseconde pour les recombinaisons). Les deux états du nanocristal ont un comportement différent du point de vue optique.

- **Etat neutre.** Lors d'une excitation optique, une paire électron-trou est formée dans le nanocristal. Cet exciton se recombine en émettant un photon de fluorescence. Le rendement quantique de ce processus de recombinaison est supérieur à 95% pour les nanocristaux utilisés, nous le considérerons égal à 1 dans la suite. Cet état est également appelé l'état *brillant* en raison de ce rendement quantique élevé.
- **Etat chargé négativement.** Après une excitation optique, il y a maintenant deux électrons et un trou dans le nanocristal. Ce trion possède principalement deux voies de désexcitation. La première est la recombinaison d'un électron et

d'un trou pour former un photon de fluorescence. Cette recombinaison est caractérisée par une durée de vie $1/k_\lambda$. La deuxième est la recombinaison d'un électron et d'un trou avec un transfert d'énergie vers le deuxième électron piégé dans le cristal. Ce dernier processus, appelé recombinaison Auger, est donc non radiatif et est caractérisé par la durée de vie $1/k_A$. Le rendement de fluorescence de l'état trion est alors $\eta_{\text{trion}}^0 = \frac{k_\lambda}{k_\lambda + k_A}$. Le rendement de fluorescence de l'état trion est souvent très faible et cet état est alors considéré comme *noir*, non radiatif. Une avancée majeure de l'équipe du LPEM a été le développement de nanocristaux pour lesquels l'état trion est *gris* : son rendement quantique peut atteindre 40%. Les deux états ne peuvent pas être distingués par une modification de la longueur d'onde d'émission.

Sous illumination constante, le signal de fluorescence d'un nanocristal fluctue au cours du temps. Le signal est élevé lorsque le cristal est dans l'état neutre, faible lorsqu'il est chargé. Ce phénomène de scintillement de la fluorescence est en général un inconvénient d'un point de vue expérimental. En étudiant la trace du signal de fluorescence (figure 5.14,b), on peut distinguer le passage d'un état à un autre. En réalisant l'histogramme de ce signal de fluorescence, les deux contributions peuvent être séparées. On obtient deux pics d'intensités différentes $I_{\text{neutre}} \sim 25 \text{ kc.s}^{-1}$ et $I_{\text{trion}} \sim 8 \text{ kc.s}^{-1}$. Si l'on suppose que le taux d'excitation du cristal est indépendant de son état de charge, on peut alors extraire le rendement radiatif de l'état trion. On considère pour cela que I_{neutre} est le signal obtenu pour un rendement quantique de 100% et on a, dans le régime de faible excitation utilisé, $\eta_{\text{trion}}^0 = \frac{I_{\text{trion}}}{I_{\text{neutre}}} \simeq 32\%$.

b Influence de la structure plasmonique sur le scintillement

Nous allons montrer comment l'émission fluorescente du nanocristal est modifiée pour les deux états de charge par la nanostructure plasmonique.

- **Etat neutre.** La présence de la coquille métallique perturbe l'émission. Le processus de désexcitation est le suivant : l'exciton se recombine en émettant un plasmon avec un rendement quantique de 100%. Ce plasmon peut ensuite être rayonné (un photon est émis) ou absorbé. On définit alors le rendement radiatif de la structure plasmonique η_{plasmon} . Dans notre cas, le rendement quantique du nanocristal est de 100%, η_{plasmon} est donc le rendement radiatif de l'ensemble du processus exciton $\rightarrow$ plasmon $\rightarrow$ photon. De plus, la durée de vie de l'exciton est réduite d'un facteur F_P , le facteur de Purcell.
- **Etat chargé négativement.** En présence d'un électron, l'exciton possède deux voies de désexcitation. La première est l'émission d'un plasmon. Cette émission est accélérée par effet Purcell et est donc caractérisée par la durée de vie $1/F_P k_\lambda$. Le plasmon est susceptible de rayonner (fraction η_{plasmon}) ou d'être absorbé ($1 - \eta_{\text{plasmon}}$). La deuxième voie de désexcitation est la recombinaison Auger dont nous supposons la durée de vie inchangée par la coquille métallique : $1/k_A$. Le taux de désexcitation peut finalement se décomposer comme suit :

$$k_{\text{trion}} = F_P \eta_{\text{plasmon}} k_\lambda + F_P (1 - \eta_{\text{plasmon}}) k_\lambda + k_A \quad (5.5)$$

5.3 AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS DE FLUORESCENCE PAR LA COQUILLE PLASMONIQUE

où seul le premier terme correspond à une désexcitation radiative. Le rendement radiatif en présence de la structure devient alors :

$$\eta_{\text{trion}}^* = \frac{F_P \eta_{\text{plasmon}} k_\lambda}{F_P k_\lambda + k_A}. \quad (5.6)$$

Si la structure plasmonique crée un facteur de Purcell important, on peut avoir $F_P k_\lambda \gg k_A$: le processus Auger devient plus lent que la désexcitation radiative. Dans ce cas, le rendement radiatif de l'état trion est celui de la structure plasmonique : $\eta_{\text{trion}}^* = \eta_{\text{plasmon}}$.

Nous constatons que, en présence d'une structure à fort facteur de Purcell, le rendement radiatif de l'état neutre et de l'état chargé deviennent identiques. Dans cette situation, le fait que le nanocristal passe d'un état à l'autre n'entraîne plus de variation du signal de fluorescence : **le scintillement disparaît**.

Nous allons maintenant quantifier l'analyse qui vient d'être faite à l'aide des données expérimentales disponibles. Les signaux de fluorescence de la figure 5.14 ont été obtenus en régime de faible illumination sur une lamelle de verre pour un nanocristal seul (a) et pour un nanocristal entouré de la structure plasmonique (b). La condition d'éclairement est la même dans les deux cas. Nous pouvons calculer la durée de vie de l'émetteur dans ces deux situations ; le rapport entre les durées de vie nous donne un facteur de Purcell $F_P = 23$. La durée de vie totale de l'état trion a été mesurée pour le nanocristal seul : $k_\lambda + k_A = (25\text{ns})^{-1}$. Nous connaissons le rendement quantique de l'état trion pour le nanocristal seul : 32%. Nous en déduisons $k_\lambda = (78\text{ns})^{-1}$ et $k_A = (37\text{ns})^{-1}$. Le rendement de la structure plasmonique sur la surface de verre est $\eta_{\text{plasmon}} = 35\%$. On obtient alors le rendement radiatif de l'état trion en présence de la nanostructure⁵ : $\eta_{\text{trion}}^* = 32\%$.

En présence de la nanostructure plasmonique, le rendement radiatif de l'état neutre est finalement de 35% et celui de l'état chargé de 32%. Les deux états émettent alors un signal de fluorescence comparable et l'effet du clignotement n'est plus perceptible, ce que nous pouvons observer sur la figure 5.14 (b).

Cependant, l'analyse n'est pas encore complète. En effet, le rendement radiatif pour l'état neutre a chuté de 100% pour le cristal seul à 35% en présence de la structure plasmonique. Cette diminution ne se retrouve pas dans les niveaux de signaux mesurés, malgré des conditions d'illumination identiques. L'explication réside dans la modification par la structure de la section efficace d'absorption. En reprenant l'analyse de la section 5.3.2, nous calculons le champ créé par une onde plane au centre du nanocristal déposé sur une surface de verre. Ce calcul est réalisé avec et sans la structure plasmonique. On obtient un ratio $\frac{|\mathbf{E}^*(\mathbf{r}_{\text{remetteur}}, \lambda_{\text{pompe}})|^2}{|\mathbf{E}^0(\mathbf{r}_{\text{remetteur}}, \lambda_{\text{pompe}})|^2} = 2.73$ pour une longueur de pompe de 405 nm. La modification de l'efficacité de fluorescence est donc $\frac{\eta_{\text{fluo}}^*}{\eta_{\text{fluo}}^0} = 2.73 \times 35\% = 0.96$. L'augmentation de la section efficace compense, par hasard, la diminution du rendement radiatif. L'intensité

5. Le résultat manque malheureusement de panache ici puisqu'on retrouve pour l'état trion le même rendement radiatif avec et sans la structure plasmonique. Le hasard fait que le rendement radiatif de l'état trion initial (32%) est très proche du rendement de la structure (35%). Pour référence, considérons le cas d'un état trion dont le rendement radiatif est plus faible : $\eta_{\text{trion}} = 10\%$. En conservant la valeur de durée de vie de 25 ns, le rendement en présence de la structure devient $\eta_{\text{trion}}^* = 25\%$.

du signal de fluorescence est donc similaire dans cette situation avec et sans la structure plasmonique.

5.3.4 Perspective : structure plasmonique accordable

Au cours du processus de fabrication présenté dans la section 5.1.2, les paramètres géométriques (taille du cœur de silice et épaisseur de la coquille d'or) peuvent être contrôlés par les durées de croissance et les concentrations utilisées. Le tableau 5.2 présente la liste des différentes structures réalisées expérimentalement. La modification de la géométrie de la structure s'accompagne d'un changement de ses propriétés optiques. Nous allons montrer qu'il est possible d'accorder la longueur d'onde de la résonance de la nanostructure plasmonique en modifiant les paramètres géométriques. Pour cela, nous allons modéliser la nanostructure en utilisant le modèle à deux paramètres développé dans la section 5.2.2.b.

L'analyse des structures expérimentales synthétisée dans le tableau 5.2 révèle une forte dispersion des paramètres de ce modèle. Le paramètre C_{Γ} , associé aux pertes, est compris entre 3.8 et 8.9 ; l'épaisseur de la section poreuse de la coquille d'or est comprise entre 1.1 nm et 7.5 nm. Nous choisissons pour la suite de prendre pour ces paramètres des valeurs optimistes mais réaliste : $C_{\Gamma} = 4$ et $H_{\text{porous}} = 2$ nm.

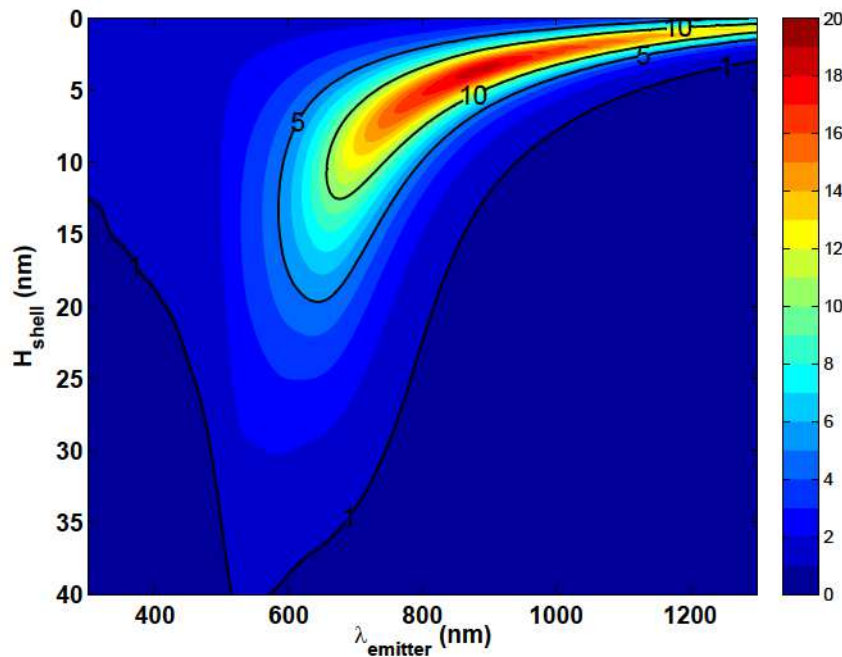


FIGURE 5.15 – **Facteur de Purcell radiatif** pour un nanocristal dans la structure plasmonique en prenant comme référence le même nanocristal dans l'eau. Les paramètres de la structure sont $D_{\text{core}} = 80$ nm, $C_{\Gamma} = 4$, $H_{\text{porous}} = 2$ nm. On constate que la modification d'un paramètre géométrique (ici l'épaisseur de la coquille d'or) modifie la position de la résonance de la structure. Pour des coquilles épaisses, la résonance se situe autour de 600nm et lorsque l'épaisseur diminue la résonance se déplace vers le proche infrarouge.

La figure 5.15 représente la partie radiative du facteur de Purcell associée à la présence de la structure plasmonique en fonction de la longueur d'onde de l'émetteur et de

5.3 AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS DE FLUORESCENCE PAR LA COQUILLE PLASMONIQUE

l'épaisseur de la couche continue de la coquille d'or. Le diamètre du cœur de silice est fixé à 80 nm pour cet exemple. On peut constater que la résonance dipolaire discutée dans la section 5.2.2 se déplace dans le spectre lorsque l'épaisseur de la coquille est modifiée. Pour des coquilles épaisses la résonance est située autour de 600 nm alors que des coquilles fines amènent la résonance dans le proche infrarouge. De la même manière, on peut montrer que la position de la résonance dépend du diamètre du cœur de silice utilisé. Il est donc possible d'accorder les paramètres géométriques de la structure en fonction de la longueur d'onde d'émission choisie.

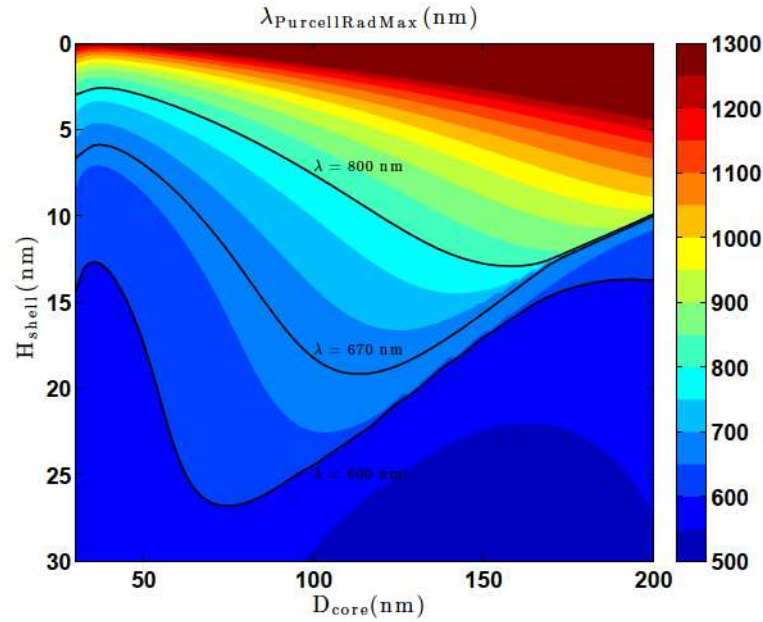


FIGURE 5.16 – **Longueur d'onde optimale (nm)** en fonction des paramètres géométriques. La longueur d'onde représentée correspond simplement à la position du maximum dans le spectre de facteur de Purcell radiatif. Ce graphique permet de choisir les paramètres géométriques en fonction de la longueur d'onde d'émission choisie.

Nous allons maintenant explorer l'espace des paramètres géométriques (R_{core} , H_{shell}) pour trouver les structures les plus prometteuses d'un point de vue de l'amélioration des propriétés de fluorescence d'un nanocristal. Chaque couple de paramètres correspond à une structure dont nous pouvons calculer les propriétés optiques (facteur de Purcell, facteur de Purcell radiatif, rendement de fluorescence...) pour toutes les longueurs d'onde d'émission. Afin de rendre cette analyse plus facile à exploiter, nous choisissons de représenter pour chaque couple (R_{core} , H_{shell}) la valeur des différentes propriétés optiques pour **une seule longueur d'onde adaptée** à la structure considérée. La longueur d'onde choisie correspond à la position du maximum dans le spectre de facteur de Purcell radiatif; il s'agit le plus souvent de la position de la résonance dipolaire de la structure plasmonique. La longueur d'onde adaptée à chaque structure est représentée sur la figure 5.16 qui peut servir d'abaque lors de la synthèse d'une structure plasmonique cœur-coquille. Si l'émetteur fluorescent est imposé, un expérimentateur peut utiliser les lignes d'iso-longueur d'onde de cette figure pour connaître un ensemble de paramètres (R_{core} , H_{shell})

COQUILLE PLASMONIQUE POUR LA FLUORESCENCE DE NANOCRISTAUX COLLOÏDAUX

qui seront adaptés à la longueur d'onde de l'émetteur. Nous avons représenté sur la figure la ligne d'iso-longueur d'onde $\lambda = 670$ nm qui correspond à l'émission des nanocristaux utilisés expérimentalement.

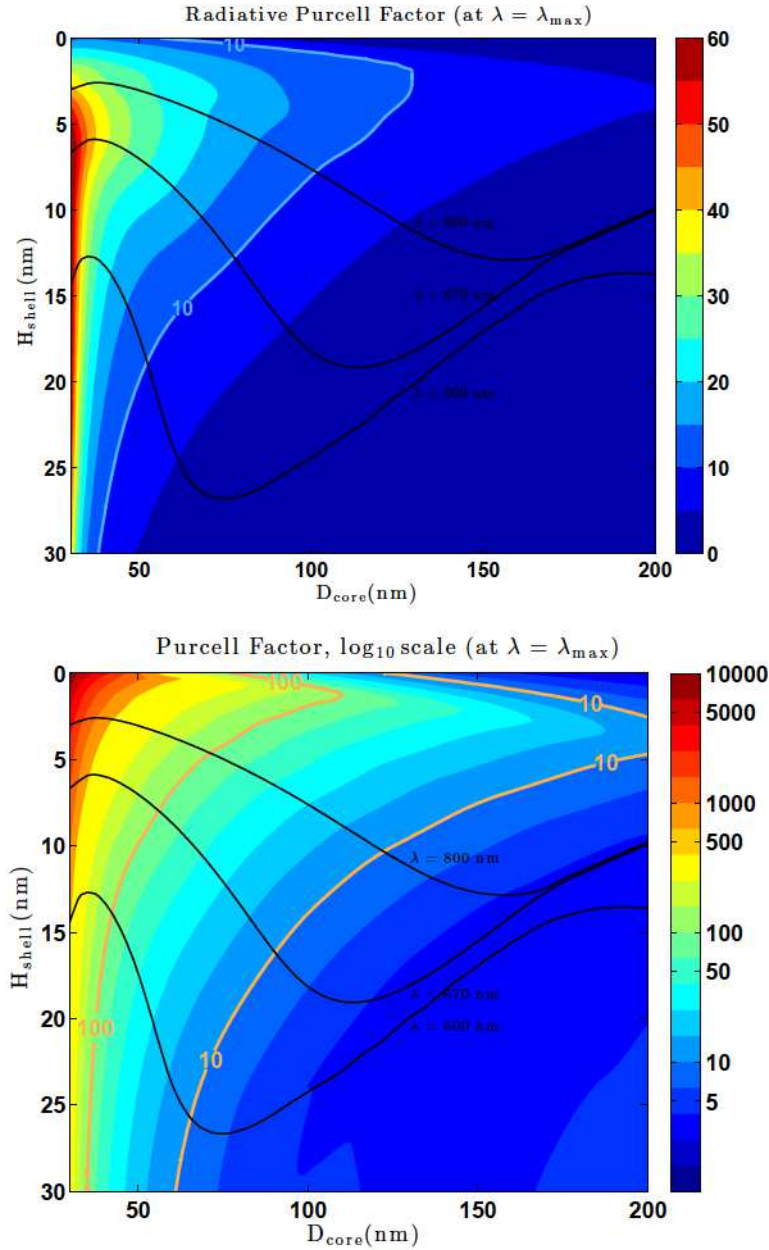


FIGURE 5.17 – **Haut** : Facteur de Purcell radiatif. En chaque point, la longueur d'onde d'émission est déterminée par la figure 5.16. Il est possible, pour des paramètres de structures atteignables par les méthodes actuelles, d'augmenter la brillance de l'émetteur d'un ordre de grandeur. **Bas** : Facteur de Purcell total (échelle de couleur logarithmique).

Nous pouvons maintenant calculer les propriétés optiques caractéristiques de chaque structure à la longueur d'onde adaptée. La figure 5.17 représente le facteur de Purcell radiatif en fonction des deux paramètres (R_{core} , H_{shell}). Nous pouvons constater que les

5.3 AMÉLIORATION DES PROPRIÉTÉS DE FLUORESCENCE PAR LA COQUILLE PLASMONIQUE

structures les plus prometteuses du point de vue de l'amplification de la fluorescence correspondent aux diamètres du cœur de silice les plus faibles pour lesquels le facteur de Purcell radiatif atteint des valeurs de l'ordre de 50. Pour la longueur d'onde utilisée expérimentalement, l'épaisseur de coquille d'or optimale est de l'ordre de 6 nm. Nous allons tout de suite aborder les défis technologiques que représentent ces paramètres de structure.

- **Épaisseur d'or inférieure à 10 nm.** Lors d'un dépôt d'or à l'aide des technologies de salle blanche (évaporation par pulvérisation d'électrons par exemple), l'épaisseur du dépôt est en général supérieure à 10 nm. Il est difficile d'obtenir une épaisseur plus faible : l'or a tendance à former des îlots isolés au cours du dépôt de la couche. Les propriétés d'une telle surface sont radicalement différentes de celles d'un film continu. Dans notre cas, la méthode de fabrication de la couche d'or est différente : des billes d'or de 2 nm de diamètre sont déposées sur la surface du cœur de silice. Le diamètre de ces billes augmente lors du dépôt d'or jusqu'à former un film continu. L'épaisseur d'or continue minimale obtenue expérimentalement (tableau 5.2) est de 10.6 nm.
- **Diamètre de silice inférieur à 50 nm.** Les simulations sont réalisées en supposant que le diamètre du nanocristal fluorescent est de 30 nm. En outre des éventuelles difficultés de fabrication, le fait de réduire le diamètre du cœur de silice peut poser problème. Nous avons vu dans le chapitre 3 que les propriétés de photoluminescence de puits quantiques étaient perdues lorsqu'une couche d'or était déposée sur la structure semi-conductrice. Nous avons attribué cette perte à la création d'une jonction Schottky qui empêche le confinement des porteurs dans les couches actives. Nous avons vérifié dans ce chapitre qu'une couche isolante de 10 nm d'épaisseur permettait de conserver le confinement. Nous ne prétendons pas généraliser le résultat obtenu sur les puits quantiques du chapitre 3 au cas du nanocristal étudié ici : composition, taille et dimensionnalité sont différentes. Nous souhaitons simplement avertir le lecteur que les propriétés calculées ici sont entièrement optiques et ne prennent pas en compte l'influence de la coquille métallique d'un point de vue électronique.

Nous calculons maintenant (figure 5.18) le rendement radiatif de la structure plasmonique. De même que précédemment, le calcul est réalisé, pour chaque couple de paramètres (R_{core} , H_{shell}), à la longueur d'onde optimale définie dans la figure 5.16. Nous constatons que, malheureusement, les zones pour lesquelles le facteur de Purcell radiatif est maximal correspondent à un minimum du rendement radiatif. Les structures réalisées expérimentalement ont un rendement radiatif de l'ordre de 50%.

Nous pouvons enfin calculer (figure 5.19) la modification du rendement de fluorescence défini dans la section 5.3.2 pour différentes longueurs d'onde d'excitation. Nous choisissons deux longueurs d'onde d'excitation susceptibles d'être utilisées expérimentalement : 405 nm et 532 nm. Pour une longueur d'onde d'excitation de 405 nm, ce qui est notre cas pour les caractérisations expérimentales, aucun choix de paramètres géométriques ne permet d'obtenir un meilleur rendement de fluorescence que le nanocristal seul. En effet, la longueur d'onde de résonance de la structure plasmonique est toujours bien supérieure à 405 nm. Rappelons que la figure 5.13 montre également que, pour une structure donnée, le rendement de fluorescence est plus faible avec la structure plasmonique pour des lon-

COQUILLE PLASMONIQUE POUR LA FLUORESCENCE DE NANOCRISTAUX COLLOÏDAUX

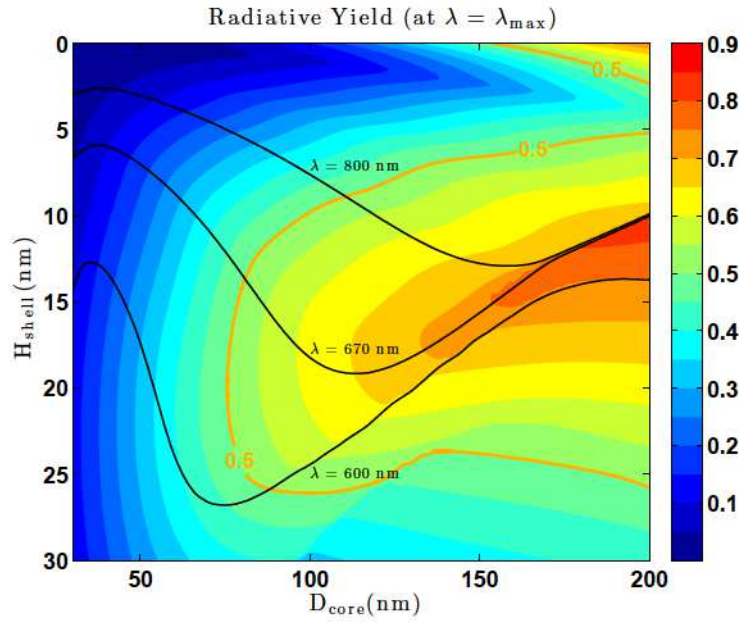


FIGURE 5.18 – Rendement radiatif de la structure plasmonique dans l’eau. Les zones pour lesquelles la résonance due au plasmon joue un rôle correspondent à un faible rendement. La qualité du dépôt métallique (paramètre C_Γ) joue un rôle crucial pour l’amélioration du rendement radiatif.

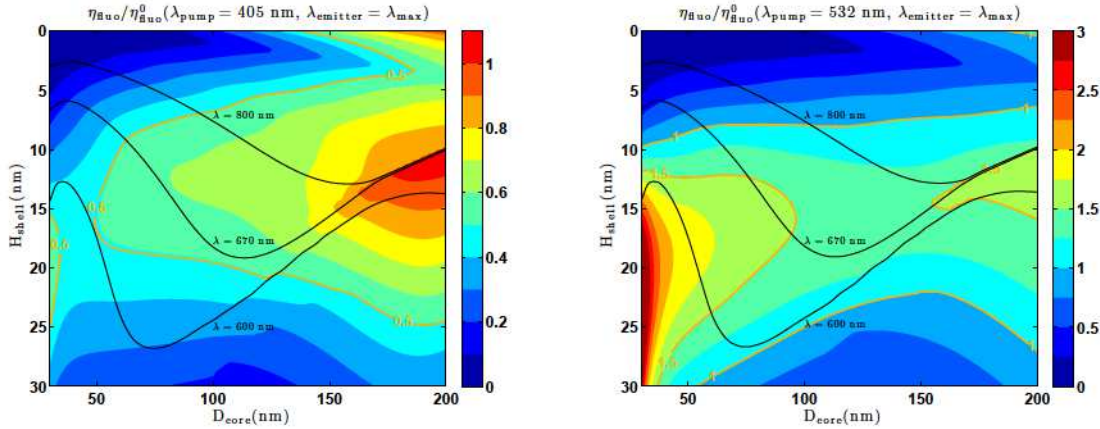


FIGURE 5.19 – Modification du rendement de fluorescence par la structure plasmonique. En chaque point, la longueur d’onde d’émission est déterminée par la figure 5.16. La longueur d’onde d’excitation est de 405 nm pour la figure de gauche et de 532 nm pour la figure de droite.

guez d’onde d’excitation inférieures à 500 nm. L’utilisation d’un métal différent pour la coquille métallique (argent en particulier) pourrait permettre d’obtenir une structure plus favorable pour cette longueur d’onde courte. Pour une longueur d’onde d’excitation de 532 nm, de nombreuses structures accessibles expérimentalement ($D_{\text{core}} > 50$ nm, $H_{\text{shell}} > 10$ nm) permettent un gain de fluorescence d’environ 50%. Si la fabrication de structures à petits diamètre de coeur est possible, un gain d’un facteur 3 est attendu.

5.4 Conclusion

Nous avons développé un modèle numérique à deux paramètres qui permet de reproduire fidèlement les propriétés optiques des structures expérimentales synthétisées par l'équipe de Benoit Dubertret au LPEM. En ajustant les paramètres C_Γ et H_{porous} du modèle sur les spectres d'extinction expérimentaux, nous pouvons prédire **quantitativement** comment la structure plasmonique modifie l'émission fluorescente du nanocristal. Les résultats expérimentaux et les simulations réalisées montrent que la structure réalisée présente de nombreux avantages par rapport au nanocristal fluorescent seul.

- **Augmentation de la brillance.** L'intensité de fluorescence maximale émise par le nanocristal est augmentée. C'est le facteur de Purcell radiatif qui contrôle cette augmentation. Avec les réalisations expérimentales disponibles il est possible de multiplier par 10 la brillance du nanocristal.
- **Modification de l'efficacité de fluorescence.** La structure plasmonique modifie à la fois la section efficace d'absorption et le rendement radiatif de l'émetteur. En maximisant ces deux quantités on peut obtenir des structures plus efficaces et gagner ainsi sur le rapport signal sur bruit expérimental. Pour un émetteur dans l'eau, l'augmentation est de l'ordre de 50%. Pour un émetteur sur une lamelle de verre on peut gagner un facteur 3 (section 5.3.3).
- **Suppression du scintillement de la fluorescence.** Pour une structure plasmonique dont le facteur de Purcell total est élevé, le rendement radiatif des deux états du nanocristal (exciton et trion) deviennent équivalents. Dans cette situation le scintillement disparaît.

Une structure donnée n'apporte pas toujours un gain sur ces trois propriétés. Nous recommandons de tirer profit du caractère ajustable de cette structure plasmonique. Nous avons résumé comment les différentes propriétés optiques varient pour toutes les structures possibles. Ces résultats permettent d'ajuster la structure synthétisée à l'application souhaitée.

Enfin, la structure réalisée présente d'autres avantages qui ne correspondent pas à des propriétés optiques. Le fait que le nanocristal soit maintenant encapsulé dans un objet métallique est intéressant pour deux raisons. Tout d'abord, pour des applications *in vivo*, il est préférable que le milieu vivant soit en contact avec l'or, un matériau inerte, plutôt qu'avec le nanocristal semi-conducteur en sulfure de cadmium. Ensuite, d'un point de vue expérimental, il est plus facile de fonctionnaliser chimiquement la coquille d'or.

Nous pensons que les nombreux avantages de la structure présentée ici en font une solution prometteuse pour de nombreuses applications. L'obtention d'une structure *idéale* reste un défi technologique. En effet les structures les plus avantageuses sont les plus difficiles à synthétiser : petit diamètre de cœur, coquille d'or fine et très homogène.

COQUILLE PLASMONIQUE POUR LA FLUORESCENCE DE NANOCRISTAUX COLLOÏDAUX

Annexe A

Signal de fluorescence en excitation impulsionnelle

Nous exprimons dans cette annexe un modèle de l'intensité de fluorescence collectée lorsqu'un émetteur est excité de manière impulsionnelle. Nous faisons l'hypothèse ergodique et considérons donc un ensemble d'émetteurs. Nous utilisons les équations de population d'un ensemble de N_0 émetteurs considérés comme des systèmes à deux niveaux. Le taux de désexcitation comprend une partie radiative et une partie non-radiative : $\Gamma = \Gamma_R + \Gamma_{NR}$. Les émetteurs sont également caractérisés par leur section efficace d'absorption σ_{abs} .

L'excitation de la fluorescence est réalisée à la pulsation ω_{inc} par un signal périodique (période T) impulsionnel (durée de l'impulsion δt). L'intensité de pompe ϕ_{inc} est considérée constante pour $t \in [-\delta t, 0]$ et nulle pour $t \in [0, T - \delta t]$.

Le nombre $N_e(t)$ d'émetteur dans l'état excité obéit à deux équations de population sur l'intervalle $[-\delta t, T - \delta t]$:

$$\begin{aligned} t < 0 : \quad \frac{dN_e}{dt} &= \frac{\sigma_{\text{abs}}\phi_{\text{inc}}}{\hbar\omega_{\text{inc}}} (N_0 - N_e(t)) - \Gamma N_e(t), \\ t > 0 : \quad \frac{dN_e}{dt} &= -\Gamma N_e(t). \end{aligned}$$

En utilisant la continuité ($N_e(0^-) = N_e(0^+)$) et la périodicité ($N_e(-\delta t) = N_e(T - \delta t)$), on obtient :

$$\begin{aligned} t < 0 : \quad N_e(t) &= \tilde{N}_e - (\tilde{N}_e - N_e(0))e^{-(\Gamma_{\text{pompe}} + \Gamma)t} \\ t > 0 : \quad N_e(t) &= N_e(0)e^{-\Gamma t} \end{aligned}$$

où nous utilisons les notations suivantes :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{pompe}} &= \frac{\sigma_{\text{abs}}\phi_{\text{inc}}}{\hbar\omega_{\text{inc}}} \\ \tilde{N}_e &= \frac{1}{1 + \Gamma/\Gamma_{\text{pompe}}} N_0 \\ N_e(0) &= \tilde{N}_e \frac{1 - e^{-(\Gamma_{\text{pompe}} + \Gamma)\delta t}}{1 - e^{-\Gamma T - \Gamma_{\text{pompe}}\delta t}} \end{aligned}$$

Le taux de pompage des émetteurs vers l'état excité est appelé Γ_{pompe} . $\tilde{N}_e$ correspond à la population d'équilibre en présence d'une excitation continue et dépend donc des taux

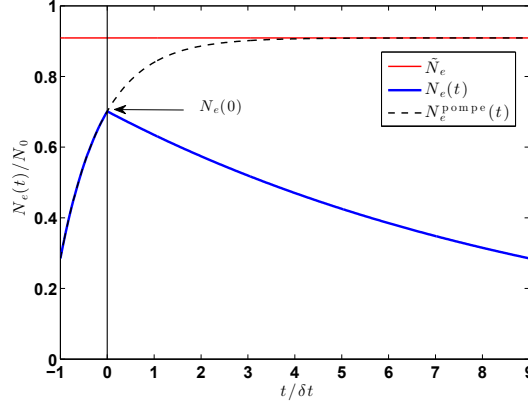


FIGURE A.1 – Evolution du nombre d'émetteurs excités en fonction du temps. Pour cet exemple nous avons choisi $T = \frac{1}{\Gamma} = 10\delta t$ et $\Gamma_{\text{pompe}} = 10\Gamma$.

de pompage et de désexcitation. $N_e(0)$ est le nombre d'émetteurs dans l'état excité après une impulsion. Nous pouvons constater que ce terme résulte de deux phénomènes de saturation. Le premier est représenté par $\tilde{N}_e$ et dépend de $\Gamma/\Gamma_{\text{pompe}}$. Le deuxième dépend de $\Gamma_{\text{pompe}}\delta t$: ce terme détermine si la durée de l'excitation est suffisamment longue pour atteindre la population d'équilibre $\tilde{N}_e$.

Nous pouvons maintenant calculer l'intensité de fluorescence collectée. Les émetteurs dans l'état excité émettent des photons avec un taux Γ_R . Ces photons sont collectés avec une efficacité f_{coll} . Nous calculons l'intensité de fluorescence (en photons par secondes) comme la moyenne de l'intensité collectée au cours d'une période T :

$$I = \frac{1}{T} \int_{-\delta t}^T \Gamma_R f_{\text{coll}} N_e(t) dt \quad (\text{A.1})$$

$$I = \frac{\Gamma_R f_{\text{coll}}}{T} \left[\tilde{N}_e \delta t - (\tilde{N}_e - N_e(0)) \frac{e^{+(\Gamma_{\text{pompe}} + \Gamma)\delta t} - 1}{\Gamma_{\text{pompe}} + \Gamma} + N_e(0) \frac{1 - e^{-\Gamma(T - \delta t)}}{\Gamma} \right] \quad (\text{A.2})$$

Parmi ces trois termes, seul le dernier correspond à l'émission de relaxation, c'est à dire lorsque l'intensité de pompe est nulle. Nous allons maintenant simplifier l'expression obtenue dans le cas de différents régimes.

A.0.1 Excitation continue

En régime d'excitation continue ($\delta t = T$), seul le premier terme de l'équation A.2 est non nul. Nous obtenons alors :

$$I = \Gamma_R f_{\text{coll}} \tilde{N}_e = \Gamma_R f_{\text{coll}} N_0 \frac{1}{1 + \phi_{\text{sat}}/\phi_{\text{inc}}} \quad (\text{A.3})$$

$$\phi_{\text{sat}} = \frac{\Gamma \hbar \omega_{\text{inc}}}{\sigma_{\text{abs}}} \quad (\text{A.4})$$

Cette expression peut être encore simplifiée en régime de faible et de forte excitation :

$$\begin{aligned}\phi_{\text{inc}} \ll \phi_{\text{sat}} : \quad I &= \Gamma_R f_{\text{coll}} N_0 \frac{\phi_{\text{inc}}}{\phi_{\text{sat}}} = \frac{\Gamma_R}{\Gamma} f_{\text{coll}} N_0 \frac{\sigma_{\text{abs}}}{\hbar \omega_{\text{inc}}} \phi_{\text{inc}}, \\ \phi_{\text{inc}} \gg \phi_{\text{sat}} : \quad I &= \Gamma_R f_{\text{coll}} N_0.\end{aligned}$$

Notons qu'en régime de faible excitation, l'intensité de fluorescence est proportionnelle au rendement radiatif de l'émetteur tandis qu'en régime de forte excitation, l'intensité collectée est proportionnelle au taux de désexcitation radiative.

A.0.2 Impulsion brève

Dans un dispositif expérimental d'excitation impulsionnelle, il est fréquent que la durée de l'impulsion soit bien plus courte (dizaine de femtosecondes) devant la durée de vie du système et la période du signal excitateur (dizaine de nanosecondes). Dans ces conditions ($\delta t \ll 1/\Gamma, T$), les deux premiers termes de l'équations A.2 peuvent être négligés : seul le troisième correspond à l'émission de relaxation. L'intensité de fluorescence dans ces conditions devient :

$$I = \frac{\Gamma_R f_{\text{coll}}}{T} N_e(0) \frac{1 - e^{-\Gamma T}}{\Gamma} \quad (\text{A.5})$$

$$= \frac{\Gamma_R f_{\text{coll}}}{T} \tilde{N}_e \frac{1 - e^{-\Gamma_{\text{pompe}} \delta t}}{1 - e^{-\Gamma T} e^{-\Gamma_{\text{pompe}} \delta t}} \frac{1 - e^{-\Gamma T}}{\Gamma}. \quad (\text{A.6})$$

Nous simplifions à nouveau cette expression. En régime de faible excitation, nous considérons $\Gamma_{\text{pompe}} \ll \Gamma \ll 1/\delta t$. En régime de forte excitation, nous supposons $\Gamma \ll 1/\delta t \ll \Gamma_{\text{pompe}}$. L'intensité de fluorescence peut alors s'écrire :

$$\text{faible excitation} : \quad I = \frac{\Gamma_R f_{\text{coll}}}{\Gamma T} N_0 \Gamma_{\text{pompe}} \delta t, \quad (\text{A.7})$$

$$\text{forte excitation} : \quad I = \frac{\Gamma_R f_{\text{coll}}}{\Gamma T} N_0 (1 - e^{-\Gamma T}). \quad (\text{A.8})$$

A.0.3 Taux de répétition faible

Nous supposons maintenant que la période T du signal de pompe est grande devant la durée de vie du système à deux niveaux et devant la durée de l'impulsion. On peut dans ces conditions écrire l'intensité de fluorescence de la manière suivante :

$$I = \frac{\Gamma_R f_{\text{coll}}}{T} \tilde{N}_e \left[\delta t + (1 - e^{-(\Gamma_{\text{pompe}} + \Gamma) \delta t}) \left(\frac{1}{\Gamma} - \frac{1}{\Gamma_{\text{pompe}} + \Gamma} \right) \right]. \quad (\text{A.9})$$

Les expressions simplifiées dans les régimes asymptotiques sont maintenant :

$$\text{faible excitation} : \quad I = \frac{\Gamma_R f_{\text{coll}}}{\Gamma T} N_0 \Gamma_{\text{pompe}} \delta t, \quad (\text{A.10})$$

$$\text{forte excitation} : \quad I = \frac{\Gamma_R f_{\text{coll}}}{T} N_0 \left(\delta t + \frac{1}{\Gamma} \right). \quad (\text{A.11})$$

Notons que l'intensité de fluorescence en régime de faible excitation a la même expression dans le cas d'une impulsion brève et d'un taux de répétition faible. Dans cette expression

SIGNAL DE FLUORESCENCE EN EXCITATION IMPULSIONELLE

apparaît le terme $\Gamma_{\text{pompe}}\delta t$ qui représente la probabilité (petite devant l'unité dans ce régime) pour un émetteur de se trouver dans l'état excité à la fin de l'impulsion excitatrice. Remarquons également que les expressions obtenues en régime de forte excitation sont compatibles si l'on considère à la fois une impulsion brève et un taux de répétition faible.

Conclusion

Nous avons étudié dans ce travail de thèse différentes configurations qui permettent de contrôler l'émission de sources fluorescentes. Nous proposons ici de synthétiser les propriétés explorées. Tout d'abord nous allons rappeler quels outils ont été utilisés, aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique. Ensuite, nous reviendrons sur les structures plasmoniques étudiées. Dans un premier temps, nous avons étudié des antennes planaires de type *patch* pour la photoluminescence de puits quantique dans le proche infra-rouge et pour la fluorescence de nanocristaux émettant dans le visible. Enfin, nous avons analysé les propriétés de structures plasmoniques cœur / coquille couplées à des nanocristaux fluorescents.

Dans les chapitres 1 et 2, nous avons présenté les différents outils utilisés pour l'étude expérimentale et la modélisation des structures plasmoniques.

Nous avons consacré le chapitre 1 à la description des dispositifs de caractérisation optique mis en place durant le travail de thèse. Nous avons tout d'abord utilisé un dispositif d'imagerie du plan de Fourier pour la lumière visible. Ce dispositif permet de caractériser angulairement l'émission d'une source fluorescente. Nous avons ensuite décrit un montage permettant de réaliser une cartographie de photoluminescence dans le proche infra-rouge (ou imagerie hyperspectrale). Ce dispositif est composé d'un microscope optique, d'une platine de déplacement nanométrique et d'un spectromètre à réseau. Un laser est utilisé pour pomper localement des puits quantiques ; leur signal de photoluminescence est filtré par un trou confocal. Nous avons également développé un logiciel qui permet de contrôler les différents éléments de ce montage afin de rendre automatique l'acquisition d'une image hyperspectrale. Ce dispositif a été utilisé pour caractériser augmentation de photoluminescence par des antennes patch (chapitre 3) mais il peut également servir à étudier les phénomènes de transport optique dans un système plan.

Nous avons présenté dans le chapitre 2 les méthodes numériques que nous utilisons pour calculer les modes optiques d'antennes patch et nous les avons utilisées dans les chapitres 3 et 4. Nous avons présenté dans ce chapitre une méthode numérique, développée au sein du groupe NanoPhotonique et Electromagnétisme de l'Institut d'Optique, qui permet de traiter de manière exacte des systèmes à symétrie cylindrique. Cette méthode permet, en cherchant une divergence du champ pour une fréquence complexe, de trouver les différents modes de la structure. On obtient alors la fréquence du mode, son facteur de qualité et la distribution spatiale du champ électrique. Le fait de dénombrer et de qualifier les modes d'une antenne nous permet d'interpréter l'influence de l'antenne sur le processus d'émission fluorescente. Ce dénombrement peut être rapide : pour des petites structures il est fréquent qu'un seul mode constitue la contribution principale à la densité locale d'états optiques. En particulier, pour les antennes patch, nous avons montré qu'il

était possible d'interpréter les propriétés d'émission en utilisant un unique mode optique du système multi-couches métal-isolant-métal. En imposant des conditions aux limites à ce mode propagatif¹, nous pouvons qualitativement prédire les conditions de résonance des antennes patch. Le raisonnement est analogue par exemple à l'utilisation des ondes planes dans la décomposition du champ pour une cavité Fabry-Perot. L'étude du système multi-couche plan dans l'espace réciproque ($k_{\parallel}$) a permis de distinguer la contribution des modes plasmon et du quenching au facteur de Purcell. Nous optimisons ainsi la distance entre l'émetteur et les surfaces métalliques pour maximiser le facteur de Purcell en minimisant la contribution du quenching.

Dans le chapitre 3, nous avons étudié le couplage entre des puits quantiques contraints émettant dans le proche infra-rouge et des antennes patch.

Nous avons présenté le procédé de fabrication qui a permis la réalisation de ces structures hybrides. Nos premières mesures ont montré une disparition totale du signal de photoluminescence. Notre interprétation est que, en présence du métal, les porteurs ne sont plus confinés dans le puits quantique et ne peuvent alors plus se recombinaison radiativement. En effet, le métal génère une zone de déplétion de charge : les porteurs sont piégés par le métal. Nous avons constaté que l'utilisation d'une fine couche isolante entre la surface métallique et la structure semi-conductrice permettait de conserver les propriétés d'émission des puits. Cette couche doit avoir un indice optique élevé afin de ne pas modifier le mode optique de la structure métal - semi-conducteur - métal.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'extraction vers l'espace libre de la lumière fluorescente émise par les puits quantiques. Nos simulations montrent que le *patch* plasmonique permet d'augmenter l'extraction pour un émetteur vertical d'un facteur 100 mais uniquement d'un facteur 10 pour un ensemble d'émetteurs verticaux. Les mesures réalisées à l'aide du dispositif de cartographie de fluorescence ont confirmé l'influence de l'antenne sur l'émission des dipôles verticaux. Le facteur d'exaltation de l'extraction est limité principalement par le rendement radiatif des structures plasmoniques utilisées. En effet, toute l'énergie perdue par le dipôle source est rayonnée vers le mode plasmonique de l'antenne patch mais le rendement radiatif de ce mode est faible : de l'ordre de 1%. Les travaux menés dans notre équipe (Bigourdan et al., 2014) montrent qu'en modifiant le design des antennes *patch*, il est possible d'atteindre des rendements radiatifs de l'ordre de 70%. Un gain d'un à deux ordres de grandeur supplémentaire est donc possible pour l'extraction de la lumière émise par les puits quantiques.

Dans le chapitre 4, nous continuons l'étude des antennes patch mais nous les couplons cette fois à des agrégats de nanocristaux fluorescents émettant dans le visible. Nous avons présenté la méthode de fabrication de ces structures (lithographie optique *in situ*) développée par l'équipe de Pascale Senellart au LPN. Cette méthode permet de positionner précisément les émetteurs au centre du disque métallique constituant l'antenne patch.

Nous avons calculé la durée de vie des nanocristaux fluorescents en présence des antennes. Le facteur de Purcell déduit de ces simulations est de l'ordre de 80 pour un

1. Le mode se propage le long des interface mais est atténué au cours de la propagation.

dipôle orienté verticalement. Ces résultats ont été confirmés par des mesures de durée de vie effectuées à l'INSP dans le cadre de notre collaboration. Les simulations nous permettent d'extraire la contribution radiative du facteur de Purcell : le rendement radiatif des structures fabriquées est de l'ordre de quelques pourcents. Rappelons que le rendement radiatif peut être augmenté en améliorant la géométrie de la structure (figure 4.5 et perspectives du chapitre 4 : Bigourdan et al. (2014)). Avec une structure optimisée de la sorte ils sera possible d'accélérer d'un facteur 100 le taux de répétition d'un nanocrystal fluorescent en tant que source de photons uniques.

Nous avons également utilisé le dispositif d'imagerie du plan de Fourier du chapitre 1 pour caractériser la directivité de l'émission fluorescente des nanocristaux avec et sans antenne. Nos mesures montrent une augmentation de la directivité en présence de l'antenne. Pour interpréter cette augmentation, nous considérons que le nanocrystal se désexcite en transférant son énergie au mode plasmonique de la structure patch. Dans un deuxième temps, les électrons du métal oscillent collectivement (mode plasmon) et rayonnent vers l'espace libre. Le diagramme de rayonnement est donc entièrement expliqué par la géométrie de l'antenne. Nous avons reproduit numériquement les diagrammes de rayonnements expérimentaux en prenant en compte un ensemble de dipôles placés dans une zone de 100 nm autour du centre de l'antenne. Nous espérons maintenant reproduire ces résultats en utilisant des nanocristaux uniques (et non des agrégats) couplés à des antennes plus efficaces.

Le chapitre 5 a été consacré à l'étude d'une structure innovante synthétisée par l'équipe de Benoit Dubertret au LPEM. Il s'agit d'une structure composée d'une fine coquille métallique entourant une bille de silice d'une centaine de nanomètres de diamètre. Un unique nanocrystal fluorescent émettant dans le visible est placé au centre de cette structure sphérique.

Nous avons établi un modèle numérique pour décrire le comportement optique des structures plasmoniques cœur / coquille. Nous avons ajusté le modèle à l'aide de mesures d'extinction réalisées par l'équipe du LPEM. En utilisant ce modèle ajusté, nous avons pu calculer la durée de vie d'un nanocrystal fluorescent en présence d'une structure cœur / coquille sur une surface de verre. La réduction de la durée de vie d'un facteur 10 par rapport au nanocrystal seul correspond exactement au facteur de Purcell mesuré. Nous calculons pour cette structure un rendement radiatif de l'ordre de 50%. Le système émetteur-*nanoshell* est donc un bon candidat en tant que marqueur de fluorescence : il est cinq fois plus lumineux qu'un nanocrystal seul. Nous avons en outre fourni un ensemble de résultats numériques qui permettent de prédire comment les paramètres géométriques de la coquille plasmonique (diamètre du cœur, épaisseur de la coquille) influencent différentes propriétés de fluorescence : durée de vie, rendement radiatif, efficacité de fluorescence.

Nous avons également montré comment le facteur de Purcell induit par la structure plasmonique pouvait contrôler les mécanismes d'émission du nanocrystal. Dans une situation où le facteur de Purcell est élevé, le temps caractéristique de l'émission spontanée devient faible devant les temps caractéristiques des autres processus de désexcitation, en particulier des recombinaisons non radiatives. Dans cette situation, on peut négliger l'existence de ces canaux non radiatifs. Le rendement radiatif de l'ensemble émetteur - structure devient alors égal au rendement radiatif de la structure plasmonique seule. D'une part, ce mécanisme peut être exploité pour augmenter le signal de fluorescence pour un

émetteur possédant initialement un rendement quantique faible (Aouani et al., 2011). D'autre part, ceci permet de supprimer le scintillement de la fluorescence des nanocristaux. Le signal de fluorescence d'un nanocristal fluctue car celui-ci passe d'un état brillant (mono-excitonique) à un état gris (trion). Les calculs menés montrent que la structure plasmonique cœur / coquille impose à ces deux états un rendement radiatif équivalent. Les mesures de traces de fluorescence effectuées par l'équipe du LPEM confirment la disparition du scintillement pour un nanocristal couplé à une structure plasmonique.

Soumis à une excitation constante, un ensemble de nanocristaux voit son signal de fluorescence décroître lentement (durée caractéristique de plusieurs heures). L'équipe du LPEM a constaté une augmentation de la photostabilité pour des nanocristaux couplés aux coquilles plasmoniques. Pour une molécule fluorescente, un processus de photoblanchiment possible est le suivant (Jacques et al., 2008) : la molécule excitée a une faible probabilité de passer dans un état triplet. Lorsque la molécule est dans cet état, elle peut être photo-oxydée par le champ exciteur et perd alors ses propriétés de fluorescence. En accélérant la transition vers l'état fondamental il est possible de diminuer la probabilité de transition vers l'état triplet et donc la disparition de la fluorescence. Un gain de photostabilité a été démontré expérimentalement pour des molécules fluorescentes (Dyba and Hell, 2003) : le retour à l'état fondamental est dans ce cas accéléré par l'émission stimulée dans une configuration STED (stimulated emission depletion). Nous espérons montrer prochainement que l'amélioration de la photostabilité des nanocristaux en présence des structures plasmoniques peut être expliquée par l'accélération de l'émission spontanée par effet Purcell.

Pour finir, résumons le message principal de ce travail de thèse. Les modes plasmoniques d'une nanostructure métallique sont fortement confinés ; ils contribuent donc pour une part importante (voire majoritaire) à la densité locale d'états optiques. Un émetteur fluorescent placé à proximité de la structure transfère alors efficacement son énergie au mode plasmonique. Une fois que l'énergie est dans le mode, on peut contrôler son devenir avec la géométrie de l'antenne. On peut par exemple accélérer le rayonnement vers l'espace libre tout en contrôlant la directivité de l'émission. D'autre part, le mode de la structure, parce qu'il est efficacement couplé aux sources, peut être utilisé comme vecteur d'interaction entre plusieurs émetteurs. Notre équipe explore, en collaboration avec le groupe d'Optique Quantique de l'Institut d'Optique, l'éventualité d'émission collective (subradiance ou superradiance) par des boîtes quantiques couplées à une structure plasmonique.

Bibliographie

- Muhammad Z Alam, Joachim Meier, JS Aitchison, and Mohammad Mojahedi. Gain assisted surface plasmon polariton in quantum wells structures. Opt. Express, 15(1) : 176–182, 2007.
- Pascal Anger, Palash Bharadwaj, and Lukas Novotny. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. Physical review letters, 96(11) :113002, 2006a.
- Pascal Anger, Palash Bharadwaj, and Lukas Novotny. Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. Physical review letters, 96(11) :113002, 2006b.
- Heykel Aouani, Oussama Mahboub, Nicolas Bonod, Eloïse Devaux, Evgeny Popov, Hervé Rigneault, Thomas W Ebbesen, and Jérôme Wenger. Bright unidirectional fluorescence emission of molecules in a nanoaperture with plasmonic corrugations. Nano letters, 11 (2) :637–644, 2011.
- Neil W Ashcroft, N David Mermin, and R Smoluchowski. Solid state physics. Physics Today, 30 :61, 1977.
- Richard D Averitt, Sarah L Westcott, and Naomi J Halas. Linear optical properties of gold nanoshells. JOSA B, 16(10) :1824–1832, 1999.
- Rizia Bardhan, Nathaniel K Grady, Joseph R Cole, Amit Joshi, and Naomi J Halas. Fluorescence enhancement by au nanostructures : nanoshells and nanorods. Acs Nano, 3(3) :744–752, 2009.
- H Benisty, Hans De Neve, and Cl Weisbuch. Impact of planar microcavity effects on light extraction-part i : Basic concepts and analytical trends. Quantum Electronics, IEEE Journal of, 34(9) :1612–1631, 1998.
- David J. Bergman and Mark I. Stockman. Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation : Quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems. Phys. Rev. Lett., 90 :027402, Jan 2003. doi : 10.1103/PhysRevLett.90.027402. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.027402>.
- Pierre Berini and Israel De Leon. Surface plasmon-polariton amplifiers and lasers. Nature Photonics, 6(1) :16–24, 2011.
- F Bigourdan, F Marquier, J-P Hugonin, and J-J Greffet. Design of highly efficient metallo-dielectric patch antennas for single-photon emission. Optics Express, 22(3) :2337–2347, 2014.

BIBLIOGRAPHIE

- Dieter Bimberg, Marius Grundmann, Nikolai N Ledentsov, et al. Quantum dot heterostructures, volume 471973882. John Wiley Chichester, 1999.
- Mickaël P Busson, Brice Rolly, Brian Stout, Nicolas Bonod, and Sébastien Bidault. Accelerated single photon emission from dye molecule-driven nanoantennas assembled on dna. Nature Communications, 3 :962, 2012.
- Weibo Cai and Xiaoyuan Chen. Nanoplatfroms for targeted molecular imaging in living subjects. Small, 3(11) :1840–1854, 2007.
- Warren CW Chan and Shuming Nie. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. Science, 281(5385) :2016–2018, 1998.
- Julien Claudon, Joel Bleuse, Nitin Singh Malik, Maela Bazin, Périne Jaffrennou, Niels Gregersen, Christophe Sauvan, Philippe Lalanne, and Jean-Michel Gerard. A highly efficient single-photon source based on a quantum dot in a photonic nanowire. Nature Photonics, 4(3) :174–177, 2010.
- Daniele Costantini, Léo Greusard, Adel Bousseksou, Yannick De Wilde, Benjamin Habert, François Marquier, J-J Greffet, F Lelarge, J Decobert, G-H Duan, et al. A hybrid plasmonic semiconductor laser. Applied Physics Letters, 102(10) :101106–101106, 2013.
- George E Cragg and Alexander L Efros. Suppression of auger processes in confined structures. Nano letters, 10(1) :313–317, 2009.
- Alberto G Curto, Giorgio Volpe, Tim H Taminiau, Mark P Kreuzer, Romain Quidant, and Niek F van Hulst. Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. Science, 329(5994) :930–933, 2010a.
- Alberto G Curto, Giorgio Volpe, Tim H Taminiau, Mark P Kreuzer, Romain Quidant, and Niek F van Hulst. Unidirectional emission of a quantum dot coupled to a nanoantenna. Science, 329(5994) :930–933, 2010b.
- Israel De Leon and Pierre Berini. Amplification of long-range surface plasmons by a dipolar gain medium. Nature Photonics, 4(6) :382–387, 2010.
- J Decobert, N Lagay, C Cuisin, B Dagens, B Thedrez, and F Laruelle. MOVPE growth of AlGaInAs-inp highly tensile-strained MQWs for 1.3 μm low-threshold lasers. Journal of crystal growth, 272(1) :543–548, 2004.
- Austin M Derfus, Warren CW Chan, and Sangeeta N Bhatia. Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots. Nano letters, 4(1) :11–18, 2004.
- Diane Djoumessi Lekeufack, Arnaud Brioude, Anthony W Coleman, Philippe Miele, Joel Bellessa, Li De Zeng, and Pierre Stadelmann. Core-shell gold j-aggregate nanoparticles for highly efficient strong coupling applications. Applied Physics Letters, 96(25) :253107–253107, 2010.
- A Dousse, L Lanco, J Suffczyński, E Semenova, A Miard, A Lemaître, I Sagnes, C Roblin, J Bloch, and P Senellart. Controlled light-matter coupling for a single quantum dot embedded in a pillar microcavity using far-field optical lithography. Physical review letters, 101(26) :267404, 2008.

BIBLIOGRAPHIE

- Benoit Dubertret, Paris Skourides, David J Norris, Vincent Noireaux, Ali H Brivanlou, and Albert Libchaber. In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phospholipid micelles. Science, 298(5599) :1759–1762, 2002.
- Marcus Dyba and Stefan W Hell. Photostability of a fluorescent marker under pulsed excited-state depletion through stimulated emission. Applied optics, 42(25) :5123–5129, 2003.
- Jorg Enderlein. Theoretical study of single molecule fluorescence in a metallic nanocavity. Applied physics letters, 80(2) :315–317, 2002.
- Dirk Englund, David Fattal, Edo Waks, Glenn Solomon, Bingyang Zhang, Toshihiro Nakaoka, Yasuhiko Arakawa, Yoshihisa Yamamoto, and Jelena Vučković. Controlling the spontaneous emission rate of single quantum dots in a two-dimensional photonic crystal. Phys. Rev. Lett., 95 :013904, Jul 2005. doi : 10.1103/PhysRevLett.95.013904. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.013904>.
- Ruben Esteban, Tatiana V Teperik, and Jean-Jacques Greffet. Optical patch antennas for single photon emission using surface plasmon resonances. Physical review letters, 104(2) :026802, 2010.
- Nche T Fofang, Tae-Ho Park, Oara Neumann, Nikolay A Mirin, Peter Nordlander, and Naomi J Halas. Plexcitonic nanoparticles : Plasmon- exciton coupling in nanoshell-j-aggregate complexes. Nano letters, 8(10) :3481–3487, 2008.
- J. M. Gérard, B. Sermage, B. Gayral, B. Legrand, E. Costard, and V. Thierry-Mieg. Enhanced spontaneous emission by quantum boxes in a monolithic optical microcavity. Phys. Rev. Lett., 81 :1110–1113, Aug 1998. doi : 10.1103/PhysRevLett.81.1110. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.1110>.
- Jean-Michel Gerard and Bruno Gayral. Strong purcell effect for inas quantum boxes in three-dimensional solid-state microcavities. J. Lightwave Technol., 17(11) :2089, Nov 1999. URL <http://jlt.osa.org/abstract.cfm?URI=jlt-17-11-2089>.
- Jonathan Grandidier, Gérard Colas Des Francs, Sébastien Massenot, Alexandre Bouhelier, Laurent Markey, Jean-Claude Weeber, Christophe Finot, and Alain Dereux. Gain-assisted propagation in a plasmonic waveguide at telecom wavelength. Nano letters, 9 (8) :2935–2939, 2009.
- Jean-Jacques Greffet. Nanoantennas for light emission. Science, 308(5728) :1561–1563, 2005.
- Martin T Hill, Yok-Siang Oei, Barry Smalbrugge, Youcai Zhu, Tjibbe De Vries, Peter J Van Veldhoven, Frank WM Van Otten, Tom J Eijkemans, et al. Lasing in metallic-coated nanocavities. Nature Photonics, 1(10) :589–594, 2007.
- Martin T Hill, Milan Marell, Eunice SP Leong, Barry Smalbrugge, Youcai Zhu, Minghua Sun, Peter J van Veldhoven, E Jan Geluk, Fouad Karouta, Yok-Siang Oei, et al. Lasing in metal-insulator-metal sub-wavelength plasmonic waveguides. Opt. Express, 17(13) : 11107–11112, 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- LR Hirsch, RJ Stafford, JA Bankson, SR Sershen, B Rivera, RE Price, JD Hazle, NJ Halas, and JL West. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. Proceedings of the National Academy of Sciences, 100 (23) :13549–13554, 2003.
- Vincent Jacques, JD Murray, François Marquier, Dominique Chauvat, Frédéric Groschans, François Treussart, and J-F Roch. Enhancing single-molecule photostability by optical feedback from quantum jump detection. Applied Physics Letters, 93(20) : 203307–203307, 2008.
- C Javaux, B Mahler, B Dubertret, Andrew Shabaev, AV Rodina, Al L Efros, DR Yakovlev, F Liu, M Bayer, G Camps, et al. Thermal activation of non-radiative auger recombination in charged colloidal nanocrystals. Nature nanotechnology, 2013.
- Yongdong Jin and Xiaohu Gao. Plasmonic fluorescent quantum dots. Nature nanotechnology, 4(9) :571–576, 2009.
- Peter B Johnson and R-W Christy. Optical constants of the noble metals. Physical Review B, 6(12) :4370, 1972.
- K. Joulain, R. Carminati, J.-P. Mulet, and J.-J. Greffet. Definition and measurement of the local density of electromagnetic states close to an interface. Phys. Rev. B, 68 : 245405, 2003.
- Y. C. Jun, R. D. Kekatpure, J. S. White, and M. L. Brongersma. Nonresonant enhancement of spontaneous emission in metal-dielectric-metal plasmon waveguide structures. Phys. Rev. B, 78 :153111, Oct 2008. doi : 10.1103/PhysRevB.78.153111. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.153111>.
- Bishnu P Khanal, Anshu Pandey, Liang Li, Qianglu Lin, Wan Ki Bae, Hongmei Luo, Victor I Klimov, and Jeffrey M Pietryga. Generalized synthesis of hybrid metal–semiconductor nanostructures tunable from the visible to the infrared. ACS nano, 6(5) :3832–3840, 2012.
- Boris N Khlebtsov, Vitaly A Khanadeev, and Nikolai G Khlebtsov. Determination of the size, concentration, and refractive index of silica nanoparticles from turbidity spectra. Langmuir, 24(16) :8964–8970, 2008.
- Jacob B Khurgin and Greg Sun. Practicality of compensating the loss in the plasmonic waveguides using semiconductor gain medium. Applied Physics Letters, 100(1) :011105–011105, 2012.
- H. J. Kimble, M. Dagenais, and L. Mandel. Photon antibunching in resonance fluorescence. Phys. Rev. Lett., 39 :691–695, Sep 1977. doi : 10.1103/PhysRevLett.39.691. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.39.691>.
- A. Kiraz, P. Michler, C. Becher, B. Gayral, A. Imamoglu, Lidong Zhang, E. Hu, W. V. Schoenfeld, and P. M. Petroff. Cavity-quantum electrodynamics using a single inas quantum dot in a microdisk structure. Applied Physics Letters, 78(25) :3932–3934, 2001. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.1379987>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/78/25/10.1063/1.1379987>.

BIBLIOGRAPHIE

- Sergei Kühn, Ulf Håkanson, Lavinia Rogobete, and Vahid Sandoghdar. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. Phys. Rev. Lett., 97 :017402, Jul 2006. doi : 10.1103/PhysRevLett.97.017402. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.017402>.
- Sergei Kühn, Ulf Håkanson, Lavinia Rogobete, and Vahid Sandoghdar. Enhancement of single-molecule fluorescence using a gold nanoparticle as an optical nanoantenna. Physical review letters, 97(1) :017402, 2006.
- M Kuno, DP Fromm, HF Hamann, A Gallagher, and DJ Nesbitt. “on”/“off” fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. The Journal of Chemical Physics, 115 :1028, 2001.
- Christian Kurtsiefer, Sonja Mayer, Patrick Zarda, and Harald Weinfurter. Stable solid-state source of single photons. Phys. Rev. Lett., 85 :290–293, Jul 2000. doi : 10.1103/PhysRevLett.85.290. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.290>.
- Juan I Larruquert, Antonio P Pérez-Marín, Sergio García-Cortés, Luis Rodríguez-de Marcos, José A Aznárez, and José A Méndez. Self-consistent optical constants of sputter-deposited $\text{b} < \text{sub} > 4 < \text{sub} > \text{c}$ thin films. JOSA A, 29(1) :117–123, 2012.
- KG Lee, XW Chen, Hadi Eghlidi, P Kukura, R Lettow, A Renn, V Sandoghdar, and S Götzinger. A planar dielectric antenna for directional single-photon emission and near-unity collection efficiency. Nature Photonics, 5(3) :166–169, 2011.
- W Klopper Leutwyler, S Leutwyler Bürgi, and HB Burgl. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. Science, 271(5251) :933–937, 1996.
- Lifeng Li. Use of fourier series in the analysis of discontinuous periodic structures. JOSA A, 13(9) :1870–1876, 1996.
- Christopher Loo, Amanda Lowery, Naomi Halas, Jennifer West, and Rebekah Drezek. Immunotargeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy. Nano letters, 5(4) :709–711, 2005.
- T. Lund-Hansen, S. Stobbe, B. Julsgaard, H. Thyrrestrup, T. Sünner, M. Kamp, A. Forchel, and P. Lodahl. Experimental realization of highly efficient broadband coupling of single quantum dots to a photonic crystal waveguide. Phys. Rev. Lett., 101 :113903, Sep 2008. doi : 10.1103/PhysRevLett.101.113903. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.113903>.
- Ren-Min Ma, Rupert F Oulton, Volker J Sorger, Guy Bartal, and Xiang Zhang. Room-temperature sub-diffraction-limited plasmon laser by total internal reflection. Nature materials, 10(2) :110–113, 2010.
- Benoit Mahler, Piernicola Spinicelli, Stephanie Buil, Xavier Quelin, Jean-Pierre Hermier, and Benoit Dubertret. Towards non-blinking colloidal quantum dots. Nature materials, 7(8) :659–664, 2008.

BIBLIOGRAPHIE

- Igor L Medintz, H Tetsuo Uyeda, Ellen R Goldman, and Hedi Mattoussi. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. Nature materials, 4(6) :435–446, 2005.
- X Michalet, FF Pinaud, LA Bentolila, JM Tsay, S Doose, JJ Li, G Sundaresan, AM Wu, SS Gambhir, and S Weiss. Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. Science, 307(5709) :538–544, 2005.
- P. Michler, A. Imamoglu, M.D. Mason, P.J. carson, G.F. Strouse, and S.K. Buratto. Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature. Nature, 406(6799) :968–970, 2000.
- Colleen L Nehl, Nathaniel K Grady, Glenn P Goodrich, Felicia Tam, Naomi J Halas, and Jason H Hafner. Scattering spectra of single gold nanoshells. Nano Letters, 4(12) : 2355–2359, 2004.
- Maziar P Nezhad, Aleksandar Simic, Olesya Bondarenko, Boris Slutsky, Amit Mizrahi, Liang Feng, Vitaliy Lomakin, and Yeshaiah Fainman. Room-temperature subwavelength metallo-dielectric lasers. Nature Photonics, 4(6) :395–399, 2010.
- MA Noginov, G Zhu, AM Belgrave, Reuben Bakker, VM Shalaev, EE Narimanov, S Stout, E Herz, T Suteewong, and U Wiesner. Demonstration of a spaser-based nanolaser. Nature, 460(7259) :1110–1112, 2009a.
- MA Noginov, G Zhu, AM Belgrave, Reuben Bakker, VM Shalaev, EE Narimanov, S Stout, E Herz, T Suteewong, and U Wiesner. Demonstration of a spaser-based nanolaser. Nature, 460(7259) :1110–1112, 2009b.
- Lukas Novotny and Bert Hecht. Principles of nano-optics. Cambridge university press, 2012.
- Lukas Novotny and Niek van Hulst. Antennas for light. Nature Photonics, 5(2) :83–90, 2011.
- Koichi Okamoto, Isamu Niki, Alexander Shvartser, Yukio Narukawa, Takashi Mukai, and Axel Scherer. Surface-plasmon-enhanced light emitters based on ingan quantum wells. Nature materials, 3(9) :601–605, 2004.
- SJ Oldenburg, RD Averitt, SL Westcott, and NJ Halas. Nanoengineering of optical resonances. Chemical Physics Letters, 288(2) :243–247, 1998.
- Rupert F Oulton, Volker J Sorger, DA Genov, DFP Pile, and X Zhang. A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation. Nature Photonics, 2(8) :496–500, 2008.
- Rupert F Oulton, Volker J Sorger, Thomas Zentgraf, Ren-Min Ma, Christopher Gladden, Lun Dai, Guy Bartal, and Xiang Zhang. Plasmon lasers at deep subwavelength scale. Nature, 461(7264) :629–632, 2009.
- E. D. Palik. Handbook of Optical Constants of Solids. Academic press inc., San Diego, 1985.

BIBLIOGRAPHIE

- E Pascual, E Martnez, J Esteve, and A Lousa. Boron carbide thin films deposited by tuned-substrate rf magnetron sputtering. Diamond and related materials, 8(2) :402–405, 1999.
- Matthew Pelton, Charles Santori, Jelena Vuc̃ković, Bingyang Zhang, Glenn S. Solomon, Jocelyn Plant, and Yoshihisa Yamamoto. Efficient source of single photons : A single quantum dot in a micropost microcavity. Phys. Rev. Lett., 89 :233602, Nov 2002. doi : 10.1103/PhysRevLett.89.233602. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.233602>.
- E. Popov, M. Nevière, S. Enoch, and R. Reinisch. Theory of light transmission through subwavelength periodic hole arrays. Phys. Rev. B, 62 :16100–16108, 2000.
- E Prodan, C Radloff, NJ Halas, and P Nordlander. A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures. Science, 302(5644) :419–422, 2003.
- E.M. Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. Phys. Rev., 69 : 681, 1946.
- G Raschke, S Brogl, AS Susha, AL Rogach, TA Klar, J Feldmann, B Fieres, N Petkov, T Bein, A Nichtl, et al. Gold nanoshells improve single nanoparticle molecular sensors. Nano Letters, 4(10) :1853–1857, 2004.
- E Rosencher and B Vinter. Optoélectronique, Dunod. Paris, 2002.
- C Sauvan, JP Hugonin, IS Maksymov, and P Lalanne. Theory of the spontaneous optical emission of nanosize photonic and plasmon resonators. Physical Review Letters, 110 (23) :237401, 2013.
- J Seidel, S Graftstrom, and L Eng. Stimulated emission of surface plasmons at the interface between a silver film and and optically pumped dye solution. PRL, 94 :177401, 2005.
- P Spinicelli, S Buil, X Quelin, B Mahler, B Dubertret, and J-P Hermier. Bright and grey states in cdse-cds nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking. Physical review letters, 102(13) :136801, 2009.
- Werner Stöber, Arthur Fink, and Ernst Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. Journal of colloid and interface science, 26(1) :62–69, 1968.
- Mark I Stockman. Spasers explained. Nature Photonics, 2(6) :327–329, 2008.
- Mark I Stockman. Spaser action, loss compensation, and stability in plasmonic systems with gain. Physical review letters, 106(15) :156802, 2011.
- Marjorie Thomas, J-J Greffet, R Carminati, and JR Arias-Gonzalez. Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures. Applied physics letters, 85 (17) :3863–3865, 2004.
- C. Vassallo. Théorie des guides d’ondes électromagnétiques. Eyrolles, Paris, 1985.

BIBLIOGRAPHIE

- I Vurgaftman, J R Meyer, and Ram-Mohan L R. Band parameters for iii-v compound semiconductors and their alloys. Journal of Applied Physics, 89(11) :5815, 2000.
- Christoph Walther, Giacomo Scalari, Maria Ines Amanti, Mattias Beck, and Jérôme Faist. Microcavity laser oscillating in a circuit-based resonator. Science, 327(5972) :1495–1497, 2010.
- Xiaoyong Wang, Xiaofan Ren, Keith Kahen, Megan A Hahn, Manju Rajeswaran, Sara Maccagnano-Zacher, John Silcox, George E Cragg, Alexander L Efros, and Todd D Krauss. Non-blinking semiconductor nanocrystals. Nature, 459(7247) :686–689, 2009.
- SL Westcott, JB Jackson, C Radloff, and NJ Halas. Relative contributions to the plasmon line shape of metal nanoshells. Physical Review B, 66(15) :155431, 2002.
- John Mckenty Wylie and JE Sipe. Quantum electrodynamics near an interface. Physical Review A, 30(3) :1185, 1984.
- Kyoungsik Yu, Amit Lakhani, and Ming C Wu. Subwavelength metal-optic semiconductor nanopatch lasers. Optics express, 18(9) :8790–8799, 2010.
- Nikolay I Zheludev, SL Prosvirnin, N Papasimakis, and VA Fedotov. Lasing spaser. Nature Photonics, 2(6) :351–354, 2008.
- Rashid Zia, Mark D Selker, Peter B Catrysse, and Mark L Brongersma. Geometries and materials for subwavelength surface plasmon modes. JOSA A, 21(12) :2442–2446, 2004.