THESE DE DOCTORAT de l'Université Pierre et Marie Curie
Spécialité
La physique, de la particule à la matière condensée

Présentée par

Clotilde Lethiec

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

Emission polarisée de nanoémetteurs ; excitation de plasmons sur une surface métallique

---

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

soutenance prévue le 26 Juin 2014

devant le jury composé de :

Renaud BACHELOT (Rapporteur)
Sophie BRASSELET (Rapporteur)
Ludovic DOUILLARD
Benoît DUBERTRET
Nicolas TREPS
Laurent COOLEN
Agnès MAÎTRE (Directrice de thèse)

Introduction

Contexte scientifique

Le rôle de l'environnement optique sur les propriétés des processus d'interactions entre lumière et matière à l'échelle nanométrique font l'objet de nombreuses études fondamentales. Diverses réalisations expérimentales mettant en jeu le processus de couplage entre modes photoniques et modes plasmoniques ont ainsi vu le jour avec des applications dans des domaines très différents, de l'optoélectronique à la photovoltaïque et la biodétection. Ces réalisations expérimentales tirent profit des structures plasmoniques ou photoniques organisées à l'échelle nanométrique, pour optimiser l'émission ou l'absorption de photons. En effet, les propriétés d'émission d'un émetteur individuel au sein d'une nanostructure sont intimement liées à la structure de l'environnement [FW84, BCHD05, MTF+07], ainsi qu'à la position et l'orientation de son dipôle [MTHB96].

La détermination de l'orientation d'un émetteur fluorescent à l'échelle individuelle est donc critique pour l'optimisation de ce type de couplage. Il s'agit par conséquent d'une question majeure depuis plusieurs années, et en particulier depuis les premières études menées sur des molécules uniques [Axe79, HEC+96, NCZ94, TM96, BC93, OB90]. Les développements des techniques de détection de nanoémetteurs [BE03a] ont permis une meilleure compréhension des propriétés d'émission à l'échelle nanométrique, en constituant un moyen intéressant de caractérisation des mécanismes de distorsion dans les polymères par exemple [TRH+00] ou encore pour l'étude du comportement de molécules dans des environnements biologiques [FQS+03, TES+06].

Les propriétés d'émission d'un nanoémetteur dépendent crucialement de son environnement local. On peut modifier l'émission des photons en plaçant la source à proximité d'une nanostructure présentant des caractéristiques intéressantes, comme un résonateur optique ou une surface métallique périodique, par exemple. Ainsi, la collection de photons, l'efficacité d'excitation ainsi que le taux d'émission spontanée (effet Purcell), peuvent être exaltés en réalisant un couplage efficace entre une source et son environnement [BBG+02]. Au cours des dernières années, suite au développement de différentes techniques de détection de molécules à l'échelle unique [AGMK94, FPO+99, VLvV+99], d'importants efforts ont été mis en oeuvre afin de coupler de façon déterministe des émetteurs à l'échelle unique à des nanostructures photoniques. Le positionnement spatial d'un émetteur [BHA+05, GdVG+11], l'accord spectral de son émission aux modes de cavité considérés [HHBI06] par des méthodes déterministes, ainsi que l'excitation sélective de molécules au sein d'une cavité plasmonique [BB14], ont été réalisés avec succès. Cependant, le couplage d'un émetteur à une nanostructure photonique [QPG+10, PQS+10] ou plasmonique [BEH+05, MTHB96, VSC+10], comme une antenne métallique par exemple [BDN09, BHB+13], n'est efficace que si l'orientation du dipôle est optimale par rapport aux propriétés électromagnétiques du champ des modes excités. Mesurer l'orientation de dipôles reste donc un défi expérimental. De nombreuses expériences reposent sur la réalisation d'un grand nombre d'échantillons dans le but d'aboutir à une structure couplée à un dipôle aligné suivant la direction désirée. Afin d'éviter de recourir à des réalisations basées sur des statistiques, la connaissance de l'orientation du dipôle considéré est cruciale pour assurer une approche déterministe.

Position du problème

Le groupe Nanophotonique et optique quantique de l'INSP, dans lequel j'ai réalisé ma thèse, s'intéresse en particulier au couplage entre des émetteurs fluorescents, à l'échelle individuelle et collective, et des nanostructures comme des antennes patch plasmoniques, des opales artificielles ou encore des réseaux métalliques bidimensionnels, qui présentent une organisation à l'échelle nanométrique. Mon travail de thèse a permis de sonder ces deux aspects différents requis pour effectuer un couplage efficace, à la fois par l'étude de l'orientation d'un dipôle d'émission et par l'exemple de la distribution des modes plasmons de surface sur un réseau métallique bidimensionnel.

J'ai donc, dans un premier temps, étudié et développé le formalisme théorique permettant de décrire la réponse en polarisation de l'émission d'un dipôle individuel en fonction de son orientation. Le lien entre la réponse en polarisation mesurée et l'orientation (Θ,Φ) du dipôle est donné par les formules analytiques issues du modèle que j'ai développé, qui pourront être reprises pour une large gamme de situations expérimentales. J'ai montré qu'il est possible de déterminer l'orientation complète d'un dipôle émetteur individuel, repérée par les angles (Θ,Φ), par une mesure de l'intensité détectée en fonction de l'angle de la polarisation d'analyse. Une partie de mon travail a porté sur la question de savoir si une géométrie de nanoémetteurs donnée peut effectivement être décrite par un dipôle linéaire (ou bien éventuellement par une superposition de deux dipôles). J'ai ensuite appliqué expérimentalement la méthode mise en place sur des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs coeur-coquille qui sont d'une part, des nanocristaux de forme sphérique de CdSe/ZnS et de CdSe/CdS, et d'autre part des dot-in-rods de CdSe/CdS, avec une coquille allongée.

Dans un deuxième temps, j'ai investigué le couplage de la lumière à des modes plasmons de surface grâce à des réseaux périodiques métalliques auto-assemblés. Après avoir synthétisé des réseaux d'or bidimensionnels par voie chimique, je me suis intéressée aux manifestations du couplage par des mesures optiques. Des études de microscopie électronique par photo-émission (PEEM) ont ensuite été menées sur ces échantillons. Cette technique fournit une cartographie du champ électrique généré à la surface d'un échantillon métallique par un faisceau lumineux incident. Le dispositif d'imagerie étant de nature électronique, il fournit une résolution spatiale d'une vingtaine de nanomètres. Ces mesures de photo-émission à la surface du métal corrugué ont permis d'étudier le couplage de la lumière aux modes plasmons de surface propagatifs et localisés par une visualisation des modes excités, en fonction de la polarisation et de la longueur d'onde d'excitation. Des mesures réalisées par Hugo Frederich dans sa thèse [Fre12] ont, par ailleurs, montré qu'un couplage en polarisation p entre des modes SPP et des émetteurs fluorescents déposés, à l'échelle collective, à la surface d'un métal corrugué permet d'augmenter l'émission de photons, par diffraction des plasmons par le réseau, d'un facteur atteignant 20% à 600 nm dans le cas d'une surface d'or corruguée. L'une des perspectives des mesures de PEEM est donc d'optimiser la ré-émission en maximisant le couplage entre l'émission de nanoémetteurs déposés à proximité de la surface du cristal, et les plasmons de surface.

Plan du manuscrit

Le manuscrit est organisé suivant trois chapitres.

Le premier chapitre décrit les mesures de couplage de la lumière à des modes plasmons

de surface. Après avoir rappelé les propriétés optiques de ces ondes électromagnétiques, nous présentons les réseaux métalliques utilisés pour réaliser le couplage à des modes photoniques. Deux expériences différentes, basées respectivement sur des mesures de réflectivé spéculaire et de microscopie électronique par photo-émission, permettent ensuite de mettre en évidence l'excitation des plasmons par la lumière, rendue possible grâce à la périodicité du réseau. Les mesures de PEEM ont permis d'observer différents types de signature d'un couplage de la lumière aux modes plasmons de surface propagatifs et localisés, sous forme de franges et de points chauds.

Les deux chapitres suivants sont consacrés à la détermination de l'orientation d'un dipôle émetteur.

Le deuxième chapitre développe tout d'abord le cadre théorique de l'émission d'un dipôle en fonction de son environnement et des paramètres d'observation. Nous proposons une modélisation analytique permettant d'écrire les expressions du champ électrique émis par un dipôle en différents points du montage expérimental, et plus particulièrement l'intensité détectée, correspondant au champ électrique à travers un polariseur d'analyse. Nous traitons de façon détaillée le cas d'un dipôle linéaire et d'une superposition de deux dipôles dégénérés. Nous en déduisons une méthode analytique permettant, à partir d'une étude en polarimétrie, de déterminer l'orientation tridimensionnelle du dipôle d'émission d'un nanocristal individuel.

Le troisième chapitre est une réalisation expérimentale de cette méthode. On mesure l'orientation de différents dipôles par une analyse de la polarisation d'émission, à l'aide d'un dispositif de micro-photoluminescence. Les émetteurs étudiés présentent des propriétés géométriques différentes : nanocristaux sphériques, nanobâtonnets allongés. Les propriétés d'émission d'un dipôle caractérisent la "nature" de ce dipôle, qui correspond à un dipôle simple (linéaire) ou dégénéré (somme incohérente de deux dipôles linéaires). L'analyse en polarisation permet, d'une part, de caractériser les dipôles (simples ou dégénérés) et, dans un deuxième temps, de déterminer l'orientation d'un dipôle donné. L'exploitation de ces mesures permet ensuite de conclure quant à une éventuelle orientation privilégiée des dipôles sur le substrat, et de faire le lien avec la forme géométrique des nanoémetteurs (sphère, bâtonnet), ainsi qu'avec l'environnement local du dipôle (émetteur dans un cristal liquide).

Table des matières

1 Couplage de la lumière à des cristaux plasmoniques **9**

1.1 Coupler la lumière à des plasmons polaritons de surface . . . 11

1.1.1 Les modes plasmons polaritons de surface pour une surface métallique plane . . . 11

1.1.2 Relation d'accord de phase . . . 14

1.1.3 Couplage par un réseau 2D . . . 15

1.2 Présentation des échantillons et mesures optiques . . . 19

1.2.1 Principe de préparation des échantillons . . . 19

1.2.2 Les échantillons étudiés . . . 21

1.2.3 Mesures optiques au goniomètre . . . 24

1.2.4 Principe de la mesure de réflectivité . . . 25

1.2.5 Etude de l'échantillon 1 . . . 25

1.2.6 Etude de l'échantillon 2 . . . 29

1.2.7 Etude des échantillons 3 et 4 . . . 29

1.3 Mesures par photo-émission (PEEM/LEEM) . . . 31

1.3.1 La microscopie électronique par photoémission (PEEM) . . . 32

1.3.2 Microscopie électronique de basse énergie (LEEM) . . . 35

1.4 Mesures de PEEM sur l'échantillon 1 . . . 36

1.4.1 Dépendance en longueur d'onde . . . 36

1.4.2 Dépendance en polarisation . . . 39

1.4.3 Petites franges perpendiculaires au faisceau du laser . . . 41

1.4.4 Petites franges inclinées de 60° par rapport au faisceau du laser . . . 42

1.4.5 Grandes franges perpendiculaires au faisceau du laser . . . 43

1.5 Mesures de PEEM sur l'échantillon 4 . . . 51

1.5.1 Dépendance en longueur d'onde en polarisation p . . . 51

1.5.2 Dépendance en longueur d'onde en polarisation s . . . 54

1.6 Mesures de PEEM et de LEEM sur l'échantillon 2 56
1.6.1 Dépendance en longueur d'onde en polarisation p 57
1.6.2 Dépendance en polarisation 58
1.6.3 Mesures PEEM/LEEM 61
1.7 Premiers résultats d'une mesure de LEEM sur l'échantillon 3 63
1.8 Conclusion 63

2 Modélisation des mesures de polarisation 67
2.1 Le dipôle d'excitation 68
2.1.1 Orientation du dipôle d'excitation 68
2.1.2 Dipôle d'excitation et dipôle d'émission 71
2.2 Mesure de l'orientation d'un dipôle d'émission par différentes méthodes expérimentales 72
2.2.1 L'imagerie défocalisée 72
2.2.2 Principe de la méthode d'analyse en polarisation 74
2.2.3 L'analyse en polarisation 78
2.2.4 Un exemple de méthode hybride 79
2.3 Rôle de l'environnement 80
2.3.1 Cas (i) 81
2.3.2 Cas (ii) et (iii) 82
2.3.3 Cas (iv) et (v) 82
2.4 Cas (i) : dipôle dans un milieu homogène 83
2.4.1 Expression du champ électrique dans le milieu 1 83
2.4.2 Polarisations s et p 84
2.4.3 Expression du champ électrique au passage de l'objectif 85
2.4.4 Expression de la puissance après le passage du polariseur 87
2.4.5 Calcul analytique de la puissance après le passage du polariseur 87
2.4.6 Le degré de polarisation linéaire 88
2.4.7 Rôle de l'ouverture numérique sur le degré de polarisation 89
2.5 Cas (ii) et (iii) : réflexion à l'interface 90
2.5.1 Coefficients de réflexion de Fresnel 90
2.5.2 Expression du champ électrique avant passage par l'objectif 91
2.5.3 Expression du champ électrique au passage de l'objectif 92
2.5.4 Expression de la puissance après le passage du polariseur 92

2.5.5 Degré de polarisation linéaire . . . 92
2.6 Cas (iv) : transmission à l'interface avec $n_1 > n_2$ . . . 94
2.6.1 Expression du champ électrique dans le milieu 1 . . . 94
2.6.2 Expression du champ électrique dans le milieu 2 . . . 95
2.6.3 Expression du champ électrique au passage de l'objectif . . . 96
2.6.4 Expression de la puissance après le passage du polariseur . . . 96
2.6.5 Expression de la puissance après le polariseur en fonction de l'angle θ_1 . . . 97
2.6.6 Degré de polarisation linéaire . . . 97
2.7 Cas (v) : transmission à l'interface avec $n_1 < n_2$ . . . 98
2.7.1 Des angles sous-critiques et super-critiques . . . 98
2.7.2 Etude du champ électrique dans le milieu 2 pour les angles super-critiques 99
2.7.3 Expression du champ électrique au passage de l'objectif . . . 103
2.7.4 Expression de la puissance après le passage du polariseur . . . 104
2.7.5 Degré de polarisation linéaire . . . 105
2.8 Dipôle dégénéré . . . 106
2.8.1 Une question de niveaux . . . 106
2.8.2 Orientation d'un dipôle 2D . . . 106
2.8.3 Degré de polarisation linéaire d'un dipôle 2D . . . 107
2.8.4 Degré de polarisation linéaire et orientation d'un dipôle 2D . . . 108
2.8.5 Rôle de l'ouverture numérique sur le degré de polarisation . . . 108
2.8.6 La nature d'un dipôle . . . 109
2.9 Evolution du degré de polarisation en fonction des paramètres expérimentaux . . . 109
2.9.1 Influence de l'ouverture numérique sur les courbes $\delta = f(\Theta)$ . . . 110
2.9.2 Courbes $\delta = f(\Theta)$ pour les différentes configurations expérimentales . . . 111
2.9.3 Influence de la distance du dipôle à l'interface sur les courbes $\delta = f(\Theta)$ . . . 112
2.9.4 Courbes $\delta = f(\Theta)$ pour le cas (ii) . . . 114

3 Détermination expérimentale de l'orientation 3D de dipôles de nanoémetteurs fluorescents 117

3.1 Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs . . . 118
3.1.1 Présentation . . . 118
3.1.2 Présentation des émetteurs étudiés . . . 120
3.1.3 Dispositif expérimental . . . 121
3.1.4 Propriétés d'émission des nanocristaux colloïdaux . . . 123

3.2 Comportement en polarisation du dispositif expérimental 138
3.2.1 Optiques du microscope 138
3.2.2 Optiques de la sortie vers les photodiodes 139
3.3 Analyse en polarisation des nanocristaux sphériques de CdSe/ZnS et CdSe/CdS 140
3.3.1 Détermination de la nature des dipôles 141
3.3.2 Mesure de l'orientation du dipôle émetteur par rotation de la polarisation d'analyse 147
3.3.3 Emetteur à proximité d'une surface d'or 152
3.3.4 Etude du dipôle d'excitation 154
3.4 Analyse en polarisation des dot-in-rods de CdSe/CdS 157
3.4.1 Mesure de l'orientation du dipôle émetteur par rotation de la polarisation d'analyse 158
3.4.2 Analyse en polarisation sur une statistique plus importante 163
3.4.3 Imagerie défocalisée 165
3.4.4 Etude de la polarisation de la transition dipolaire 167
3.4.5 Etude du dipôle d'excitation 169
3.4.6 Analyse de l'orientation des dot-in-rods dans un cristal liquide 170

Chapitre 1

Couplage de la lumière à des cristaux plasmoniques

Sommaire

1.1 Coupler la lumière à des plasmons polaritons de surface 11
1.2 Présentation des échantillons et mesures optiques 19
1.3 Mesures par photo-émission (PEEM/LEEM) 31
1.4 Mesures de PEEM sur l'échantillon 1 36
1.5 Mesures de PEEM sur l'échantillon 4 51
1.6 Mesures de PEEM et de LEEM sur l'échantillon 2 56
1.7 Premiers résultats d'une mesure de LEEM sur l'échantillon 3 . . 63
1.8 Conclusion 63

Introduction

Le couplage de la lumière à des modes plasmons de surface donnait leurs couleurs aux vases de l'Antiquité et aux vitraux du Moyen-Age. En 1902, Robert W. Wood obtient des résultats inexpliqués lors de mesures de réflectivité optique sur des réseaux métalliques [Woo02]. C'est la première observation scientifique de l'excitation des plasmons de surface. Les théories pionnières, qui ont ensuite formalisé la résonance de plasmons au début du XXème siècle, ont été développées peu de temps après cette découverte, avec le formalisme de Maxwell-Garnett (1904) et de Mie (1908), décrivant la diffusion de la lumière par des nanoparticules métalliques sphériques.

Le terme de "plasmon" correspond à un quantum d'énergie associé à une oscillation couplée de charges mobiles et du champ électromagnétique. On distingue les plasmons de volume, qui correspondent des ondes longitudinales dans des solides ou des gaz (plasma), des plasmons polaritons de surface (SPP), ondes transversales associées à un mode de peau, à la surface d'un métal, issu du couplage entre un mode photonique et plasmonique. Les SPP sont des ondes propagatives, définies par un vecteur d'onde $\vec{k}_{SPP}$. Dans le cas d'une particule métallique de taille très inférieure à la longueur d'onde, un couplage résonant entre une onde photonique et

un champ électrique oscillant au sein de la nanoparticule peut apparaître, on parle alors de mode plasmon localisé.

Ces oscillations collectives de charges, qui apparaissent à l'interface entre un métal et un diélectrique, ont des propriétés électromagnétiques très intéressantes. Depuis 1990, la plasmonique constituent par conséquent un sujet d'intérêt croissant pour la communauté scientifique. Les progrès des techniques de nanofabrication ont en effet permis d'importantes avancées dans la compréhension des résonances plasmons [KB07]. Les nombreux travaux dans le domaine de la plasmonique ont longtemps eu pour principale visée différentes applications en biodétection. Cependant, le début des années 2000 a vu se développer la possibilité de contrôler les propriétés de propagation de la lumière dans des nanostructures métalliques, notamment dans les équipes de Thomas Ebbesen et John Pendry, en utilisant les propriétés des modes plasmons. La remarquable capacité des modes plasmoniques à concentrer le champ électrique dans différents types de nanostructures a notamment été mise en évidence [SBC+10]. Ces découvertes ont considérablement élargi le champ d'applications de la plasmonique. On s'intéresse notamment aux propriétés quantiques des plasmons, comme en témoignent ces travaux très récents, qui rapportent une mesure d'interférence entre deux plasmons de surface uniques [FLKA14], illustrant la dualité onde/corpuscule des SPP. La concentration du champ électrique sur des échelles sub-longueur d'onde permet également d'exalter le couplage émetteur-photons en régime de couplage fort [BBPM04] et faible, ouvrant la voie à des applications mettant en jeu l'absorption ou l'émission de lumière. Cependant, les SPP ne sont pas couplé aux photons dans le cas d'une surface métallique plane. Une possibilité, afin de réaliser le couplage, est alors d'introduire une corrugation. En particulier, les travaux de Harry Atwater, à Caltech [AP10] ont ainsi ouvert la voie à l'utilisation des SPP pour piéger la lumière dans les cellules solaires, tandis que l'équipe de Jelena Vuckovic, à Stanford, a développé des diodes électro-luminescentes dont les propriétés d'émission sont considérablement améliorées par le couplage aux modes SPP [VLS00].

Nous expliquons, dans ce chapitre, les mécanismes à l'origine du couplage de la lumière à des plasmons de surface sur des réseaux métalliques. Ces structures auto-organisées, fabriquées au laboratoire, sont périodiques sur une centaine de nanomètres. Ce travail s'inscrit dans la continuité de la thèse de Hugo Frederich, qui a mis en place le protocole de fabrication des structures métalliques et réalisé des études optiques de réflectivité au goniomètre, interprétées par un modèle de couplage aux plasmons. Le chapitre est organisé comme suit :

- Nous introduisons, dans un premier temps, les propriétés des modes plasmons polaritons de surface, ainsi que les conditions de leur couplage à des modes photoniques. Nous expliquons notamment comment une structure périodique permet l'excitation des plasmons, en faisant appel au calcul des relations de dispersion.
- Dans une deuxième partie, nous détaillons la méthode employée afin de synthétiser les échantillons étudiés, ainsi que leurs propriétés structurelles. Nous présentons les différents échantillons obtenus. Nous réalisons des mesures de réflectivité spéculaire sur nos différents échantillons, afin de mettre en évidence le couplage.
- Nous présentons dans une troisième partie le principe des expériences de microscopie électronique par photo-émission (PEEM) et par excitation électronique de basse énergie (LEEM).
- Nous appliquons ensuite des mesures de PEEM à l'échantillon 1, afin de mettre en évidence certains aspects du couplage de la lumière aux modes SPP, complétant les mesures optiques.

– Dans une dernière partie, nous étudions, par des mesures PEEM et LEEM, le couplage de la lumière aux plasmons de surface sur les échantillons 2, 3 et 4. La signature du couplage sur ces échantillons est différente des observations réalisées sur l'échantillon 1.

1.1 Coupler la lumière à des plasmons polaritons de surface

Dans le cas d'une surface métallique plane, il n'est pas possible d'exciter les modes SPP par une onde lumineuse. Dans ce cas, les SPP créés n'aboutiront pas à des photons émis en champ lointain et les SPP n'absorberont pas les photons incidents. Le rôle de la corrugation est de permettre le couplage des SPP aux photons. Dans cette partie, nous rapelons tout d'abord la description des propriétés des modes SPP dans le cas d'une surface plane. Nous décrivons ensuite le rôle de la corrugation, traité à des ordres croissants de perturbation.

1.1.1 Les modes plasmons polaritons de surface pour une surface métallique plane

Les SPP (pour "Surface Plasmon Polaritons", en anglais) sont des modes électromagnétiques susceptibles de se propager à la surface d'un métal et évanescents suivant la direction normale à l'interface. Les plasmons de surface correspondent à des quasi-particules, qui transportent un multiple d'un quantum d'énergie $\hbar\omega$, avec $\hbar$ la constante de Planck et ω la pulsation de l'onde. Ainsi, un mode plasmon polariton de surface correspond à une oscillation collective des électrons confinés dans la bande de conduction d'un métal, qui se propage à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique et confiné dans la direction perpendiculaire à l'interface.

Les équations de Maxwell

L'expression de la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu est donnée par les équations de Maxwell. En l'absence de charges externes et de densité de courant, on peut écrire l'équation d'onde du champ électrique **E** sous la forme :

$$\Delta\mathbf{E} - \frac{\epsilon}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \tag{1.1}$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide. ϵ correspond à la constante diélectrique du milieu considéré. On note ϵ_m et ϵ_d les constantes diélectriques du métal et du diélectrique respectivement.

En exprimant le champ $\mathbf{E(r,t)}$ sous la forme $\mathbf{E(r)}e^{-i\omega t}$, on peut écrire l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial z^2} + (k_0^2\epsilon - k_{mx,dx}^2)\vec{E}(z) \tag{1.2}$$

avec $k_0 = \frac{\omega}{c}$ la norme du vecteur d'onde d'un photon de pulsation ω.

Les SPP sont des ondes évanescentes dans la direction z, se propageant potentiellment dans les deux directions de l'espace x et y, à l'interface d'un métal avec un milieu diélectrique. Les modes SPP sont donc du type (si x est la direction de propagation) :

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

et

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

avec $\kappa_{d,m} = \sqrt{k_{dx,mx}^2 - \epsilon_{d,m}\frac{\omega^2}{c^2}}$ d'après l'équation (1.2). Le terme $e^{\kappa_{m,d}z}$ traduit le caractère évanescent dans la direction z de l'onde, par ailleurs propagative dans les directions x et y.

Propagation des modes SPP

Les modes SPP sont polarisés transverses magnétiques (TM), c'est-à-dire que le champ magnétique qui leur est associé est parallèle à l'interface métallique (normal au plan d'incidence), alors que le champ électrique est dans le plan d'incidence. Les modes SPP sont donc des modes transverses (contrairement aux modes plasmons de volume qui sont longitudinaux). La figure 1.1 a) illustre les lignes de champ des SPP à l'interface métal-diélectrique. Le caractère évanescent des modes SPP se traduit par la faible épaisseur de peau dans le métal, donnée par $\delta_m = \frac{1}{|\kappa_m|}$. L'épaisseur de peau des SPP est d'environ 30 nm dans l'or pour une longueur d'onde de 600 nm. On définit également l'épaisseur de peau dans l'air, $\delta_d = \frac{1}{|\kappa_d|}$, qui est d'environ 250 nm pour une longueur d'onde de 600 nm.

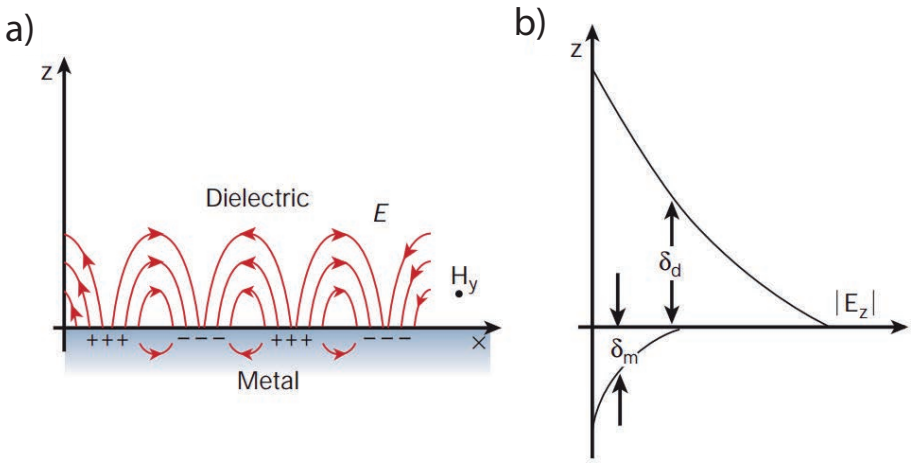

Figure 1.1: a) Schéma de la propagation des SPP à la surface d'un métal. Le champ électrique est perpendiculaire à l'interface et évanescent dans la direction z. b) Norme de la composante E_z du champ électrique en fonction de la distance z à l'interface. δ_d et δ_m représentent la profondeur de peau du mode SPP dans le diélectrique et le métal respectivement. Figures extraites de la référence [BDE03].

En combinant l'équation (1.2) avec les conditions aux limites du système, qui impliquent l'égalité $\frac{\epsilon_m}{\kappa_m} = \frac{\epsilon_d}{\kappa_d}$, on peut exprimer la norme du vecteur d'onde des SPP comme suit :

$$k_{\mathrm{SPP}} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \tag{1.5}$$

On définit la longueur de propagation L des SPP dans un métal comme $L = \frac{1}{2Im(k_{SPP})}$ [Mai07]. La distance L dépend donc de la longueur d'onde ainsi que de la constante diélectrique du métal considéré. Dans l'or, qui absorbe la lumière pour des longueurs d'onde inférieures à 500 nm, la longueur de propagation des SPP est d'environ 3 μm à 600 nm. Pour un métal moins absorbant à ces longueurs d'ondes, comme l'argent, la partie imaginaire de k_{SPP} est plus faible. Par conséquent les SPP se propagent sur des distances plus importantes, atteignant une vingtaine de microns à 600 nm.

Relations de dispersion

On représente sur la figure 1.2 a) la relation de dispersion de la lumière dans le vide, c'est-à-dire la ligne de lumière $k_0 = \frac{\omega}{c}$ (en rouge), et des SPP sur une surface d'or plan (en bleu). Cette figure illustre la valeur de la fréquence ω en fonction de la norme du vecteur d'onde parallèle à l'interface $k_{\parallel}$.[1] Le cône de lumière correspond à l'aire rosée et représente les relations de dispersion de la lumière $k_{\parallel,\mathrm{photon}} = \frac{\omega}{c} \sin\theta$, pour toutes les valeurs possibles de θ l'angle d'incidence du faisceau lumineux.

D'après la relation (1.5), on a toujours $k_{\mathrm{SPP}} > k_0 \geq k_{\parallel,\mathrm{photon}}$. Par conséquent, il n'y a pas de croisement entre la ligne de lumière et la relation de dispersion des SPP. Il n'y a donc pas de couplage possible respectant la conservation de l'énergie $\hbar\omega$ et l'accord de phase $\vec{k}_{\parallel,\mathrm{photon}} = \vec{k}_{\mathrm{SPP}}$.

Dans le cas général, il n'est donc pas possible d'exciter les modes SPP par des photons puisqu'il n'y a pas d'intersection entre les relations de dispersion de ces deux modes électromagnétiques. La raison fondamentale de l'impossibilité de ce couplage tient au fait que les plasmons sont des ondes évanescentes (la composante en z du vecteur d'onde est imaginaire), alors que la lumière est propagative (composante k_z réelle). Autrement dit, il n'existe pas de couple (ω, k) qui permette de respecter la relation d'accord de phase entre ces deux modes électromagnétiques. Sur une surface d'or plan, les faisceaux lumineux sont donc simplement réfléchis à la surface du métal, sans couplage possible avec les modes SPP (voir encart).

Différentes méthodes ont été mises en oeuvre pour réaliser le couplage de la lumière aux modes SPP [ZSM05]. On peut citer par exemple les configurations Kretschmann [KR68,LGLL09] et Otto [Ott68], qui mettent en jeu un prisme de verre (indice $n > 1$). La ligne de lumière dans le diélectrique est alors modifiée par rapport au cas d'une propagation dans le vide, permettant le couplage aux SPP.

On peut également réaliser le couplage entre un mode photonique et plasmonique en utilisant la composante en champ proche du champ électrique de la lumière. Par exemple, les vecteurs d'ondes d'un faisceau lumineux diffracté par une fente, ou encore le champ proche de l'émission d'un dipôle, sont constitués d'une multitude de vecteurs d'onde $\vec{k}$. Certains de ces vecteurs sont

1. La fonction diélectrique complexe de l'or utilisée pour tracer l'ensemble des relations de dispersion théoriques de ce chapitre est celle utilisée par Hugo Frederich dans sa thèse. Cette fonction a été déterminée expérimentalement par une mesure d'ellipsométrie sur un échantillon d'or de référence, présentant les mêmes caractéristiques que l'échantillon 1 présenté plus bas par Nicolas Guth et Bruno Gallas de l'INSP.

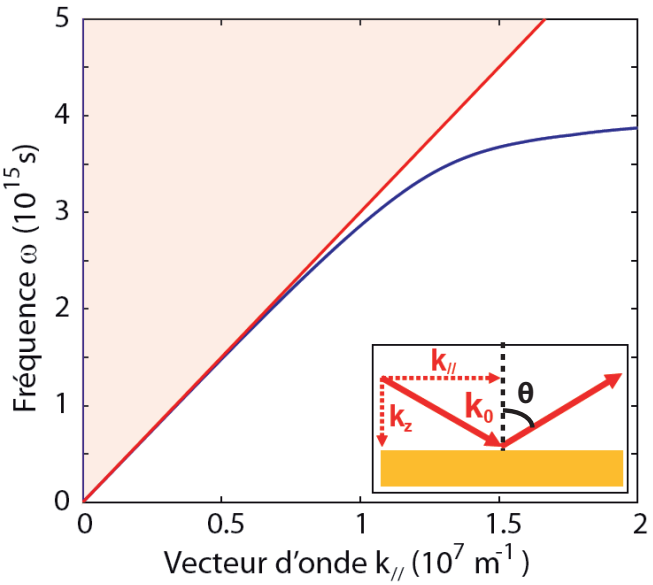

Figure 1.2: a) Relation de dispersion des SPP (en bleu) et ligne de lumière (en rouge). En variant l'angle θ d'incidence du faisceau lumineux, la relation de dispersion de la lumière peut décrire tout le cône de lumière (en rose). Encart : il n'y a pas de couplage possible entre le vecteur d'onde de la lumière, k_0, et les modes SPP dans le cas d'une surface d'or plan. Le vecteur k_0 est réfléchi à la surface. Figure extraite de la référence [Fre12].

supérieurs, en norme, à k_0 et sont donc susceptibles de réaliser l'accord de phase avec le vecteur d'onde des SPP.

Une autre manière de réaliser le couplage entre modes photoniques et plasmoniques consiste à utiliser un réseau métallique. Il a en effet été montré dès le début des années 1900 [Woo02] qu'une absorption partielle, voire totale, de la lumière incidente survenait lorsque l'on éclaire une surface périodique métallisée. Ce phénomène a fait l'objet de différentes études au cours des dernières années [PMM+08] et constitue le sujet principal de la thèse de Hugo Frederich [Fre12]. Dans ce manuscrit, nous réalisons le couplage de la lumière aux SPP en utilisant des réseaux périodiques bidimensionnels [FWL+11], réalisés au laboratoire, dont les propriétés de synthèse sont décrites dans la section suivante.

1.1.2 Relation d'accord de phase

Il est possible de réaliser l'accord de phase entre le vecteur d'onde de la lumière et celui des SPP en introduisant une périodicité dans la surface métallique sur laquelle se propagent les SPP. Dans ce cas, les solutions de l'équation 1.1 peuvent s'exprimer dans le formalisme des fonctions de Bloch.

Considérons un réseau 1D de paramètre de maille a. La norme du vecteur de base dans l'espace réciproque est donné par $|\vec{G}| = \frac{2\pi}{a}$. On peut alors définir la première zone de Brillouin du système, dans l'espace réciproque, dans laquelle toutes les solutions peuvent être exprimées, du fait de la périodicité du système. La figure 1.3 a) représente la relation de dispersion des SPP (en bleu) dans le cas d'une propagation sur une surface périodique. Les bandes d'énergie peuvent être repliées dans la première zone de Brillouin, indiquée par les pointillés roses, du

fait de la symétrie du système. La ligne de lumière est tracée en rouge.

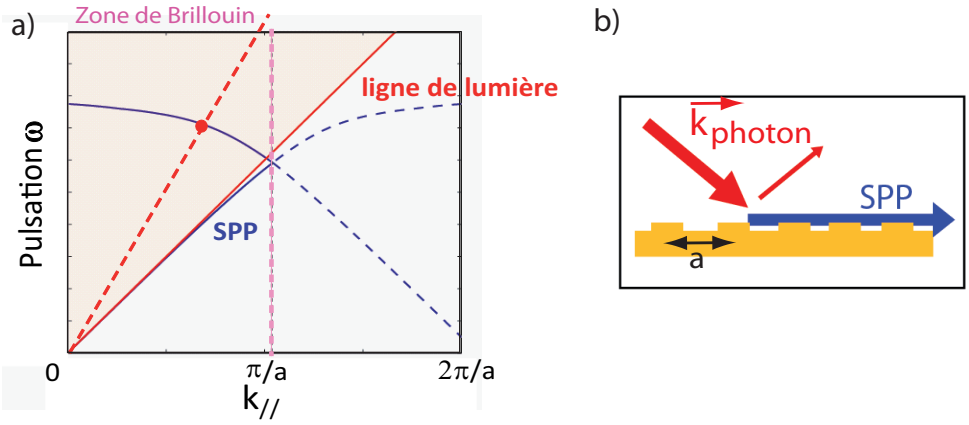

Figure 1.3: a) Relations de dispersion des SPP et de la lumière dans le cas d'une propagation à la surface d'un métal corrugué. La périodicité du réseau permet de ramener toutes les solutions dans la 1ère zone de Brillouin, autorisant ainsi le couplage de la lumière aux SPP pour toute la branche de la relation de dispersion contenue dans le cône de lumière. b) Schéma du couplage de l'onde lumineuse aux modes SPP. Un réseau périodique permet de coupler une partie de la lumière incidente (en rouge) aux modes SPP (en bleu). Une partie de la lumière est absorbée et le reste est réfléchi à la surface de l'or.

La période du réseau permet de coupler une partie du champ incident aux modes SPP, comme illustré sur la figure 1.3 b).

La condition de couplage de la lumière aux SPP correspond à la relation d'accord de phase entre les vecteurs d'onde des deux modes électromagnétiques. Pour un réseau 1D de période a, cette relation s'écrit :

$$k_{\parallel} = \underbrace{k_{SPP}^{\text{plan}} + \frac{2\pi}{a}}_{k_{SPP}} \tag{1.6}$$

On voit donc que, les modes SPP étant des modes TM, ils seront couplés à la lumière en polarisation p.

1.1.3 Couplage par un réseau 2D

Nous avons décrit le couplage des photons aux SPP par le biais d'un réseau 1D. L'accord de phase entre les vecteurs d'onde peut également être réalisée avec une structure bidimensionnelle. Les structures utilisés dans le cadre de cette étude sont des réseaux bidimensionnels de structure hexagonale, dont la synthèse et les propriétés sont décrites dans la deuxième partie de ce chapitre. Décrivons les conditions de couplage de la lumière aux modes SPP pour un réseau 2D hexagonal.

Relation d'accord de phase

On appelle θ l'angle d'incidence du faisceau lumineux sur la surface périodique et ϕ son angle dans le plan, par rapport à la direction de haute symétrie ΓM de la première zone de Brillouin. Dans le cas d'un réseau 2D, la condition d'accord de phase, impliquant un vecteur $\vec{G}_i$ du réseau réciproque, s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} = \sqrt{(|k_\parallel|(\omega)\cos\phi + G_{ix}) - ((|k_\parallel|(\omega)\sin\phi + G_{iy})} \tag{1.7}$$

avec $k_{\parallel,\text{photon}} = k_0 \sin\theta$ la composante dans le plan du faisceau lumineux incident. Cette relation est établie en supposant que $\vec{k}_{SPP} = \vec{k}_{SPP}^{\text{plan}} + \vec{G}_i$ et $\left\|\vec{k}_{SPP}^{\text{plan}}\right\| = k_0\sqrt{\frac{\epsilon_m\epsilon_d}{\epsilon_m+\epsilon_d}}$.

Modes plasmoniques et structure de bandes

Nous utilisons des opales recouvertes d'or, dont la synthèse est décrite dans la partie suivante, comme réseaux périodiques bidimensionnels afin de réaliser l'accord de phase entre la lumière et les modes SPP. Ce sont des réseaux triangulaires, dont la maille primitive est définie, dans l'espace réel, par les vecteurs de base $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$, qui s'expriment de la façon suivante dans la base (x,y) :

$$\vec{a}_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\vec{x} - \frac{a}{2}\vec{y} \qquad \text{et} \qquad \vec{a}_2 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\vec{x} + \frac{a}{2}\vec{y} \tag{1.8}$$

La norme de ces vecteurs est a, qui correspond au diamètre des billes de silice constituant l'opale.

Le réseau réciproque d'un réseau de maille hexagonale est également hexagonal. Il est décrit par les vecteurs de base $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$, définis dans l'espace réciproque par la relation $\vec{a}_i.\vec{b}_j = 2\pi\delta_{i,j}$. On peut alors exprimer $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ comme suit :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\vec{x} - \frac{2\pi}{a}\vec{y} \qquad \text{et} \qquad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}}\vec{x} + \frac{2\pi}{a}\vec{y} \tag{1.9}$$

La figure 1.4 illustre le réseau direct et réciproque associé à une structure de type opale.

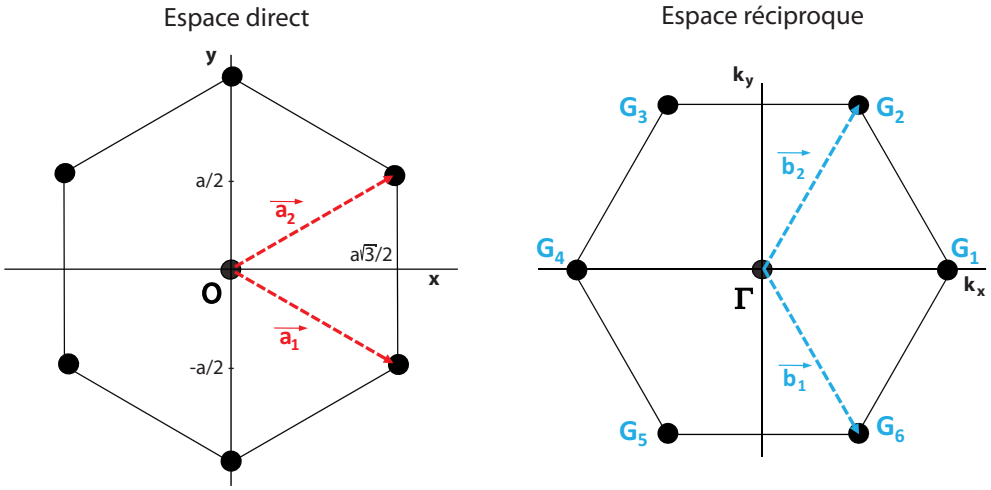

Figure 1.4: Réseau direct et réciproque d'une maille primitive d'un réseau hexagonal [Fre12].

La norme du vecteur de base $\vec{G}$ vaut donc $\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$.

Couplage

On trace sur la figure 1.5 a) la première zone de Brillouin associée à un réseau hexagonal avec le vecteur d'onde de la lumière (en rouge) et d'un mode SPP (en gris) orientés dans le même sens. Les six noeuds du réseau réciproque sont appelés G_1 à G_6. On appelle $\vec{G_i}$ les vecteurs $\Gamma\vec{G_i}$. Ils sont générés par les différentes combinaisons linéaires des vecteurs $\vec{b_1}$ et $\vec{b_2}$.

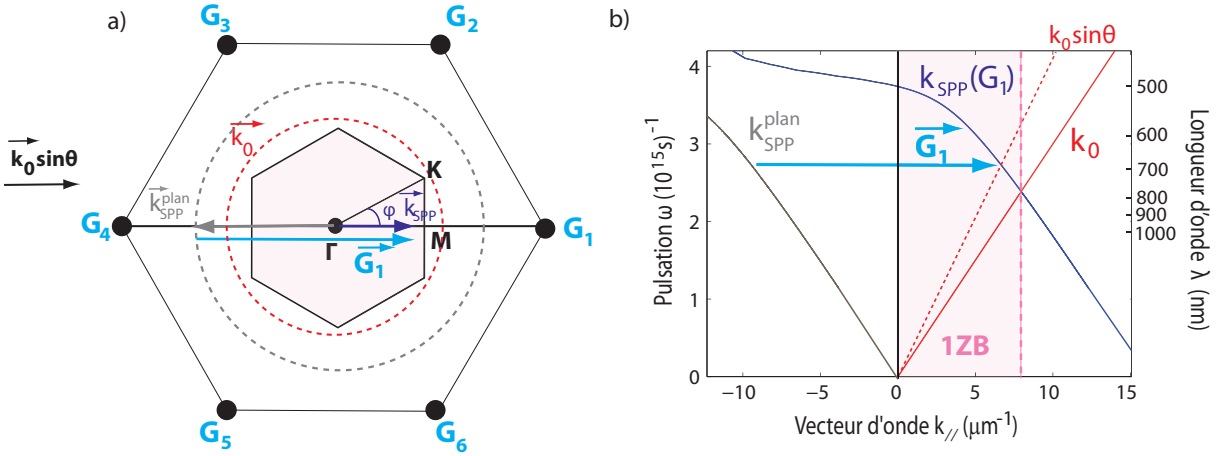

Figure 1.5: a) Première zone de Brillouin d'un réseau hexagonal. Le point central Γ ainsi que les points M et K sont les points de haute symétrie de l'espace réciproque, qui définissent la zone de Brillouin irréductible. Les points G_i correspondent aux six premiers noeuds du réseau réciproque. La ligne de lumière correspond au cercle en pointillés rouges. On couple dans cet exemple le mode SPP à la lumière grâce au mode G_1 du réseau. b) Relations de dispersion des différents modes considérés en a). On voit que l'ajout de G_1 à la relation de k_{SPP}^{plan} permet de "ramener" un mode SPP équivalent dans la première zone de Brillouin (1ZB).

On s'intéresse à un mode plasmonique de vecteur d'onde $\vec{k}_{SPP}^{\text{plan}}$ dont la direction est dans le sens opposé au faisceau lumineux incident $\vec{k_0}\sin\theta$, avec $\phi = 0°$. Cette configuration est

représentée sur la figure 1.5 a) ci-dessous. Le couplage entre ces deux ondes n'est pas possible puisque, la norme des vecteurs $\vec{k}_{SPP}^{\text{plan}}$ n'étant jamais dans le cône de lumière, il n'y a jamais d'accord de phase. La présence d'un réseau périodique de vecteur de base $\vec{G}$ permet de réaliser l'accord de phase entre $\vec{k}_0 \sin\theta$ et $\vec{k}_{SPP} = \vec{k}_{SPP}^{\text{plan}} + \vec{G}_i$. En ajoutant le vecteur $\vec{G}_1$ à $\vec{k}_{SPP}^{\text{plan}}$, on peut en effet réaliser le couplage entre la lumière et le mode SPP équivalent $\vec{k}_{SPP}$ dont la norme est alors inférieure à la distance ΓM. Dans cet exemple, le mode SPP excité se déplace dans le même sens que l'onde lumineuse. La figure 1.5 b) constitue une autre représentation de ce que nous venons d'expliquer. Le mode SPP initial $\vec{k}_{SPP}^{\text{plan}}$ a une direction opposée à celle de la lumière puisque cette relation de dispersion est tracée pour k ≤ 0. En ajoutant G_1 au mode SPP $\vec{k}_{SPP}^{\text{plan}}$, on trace la relation de dispersion d'un mode SPP identique, donnée par $\vec{k}_{SPP}^{\text{plan}}$, dans la 1ère zone de Brillouin. Ceci s'apparente à un repliement de la bande de k_{SPP}^{plan} dans la première zone de Brillouin. Le couplage avec la lumière devient alors possible pour ce mode $\vec{k}_{SPP}^{\text{plan}}$, qu'on appellera par extension G_1. On remarque sur ce graphique que la vitesse de groupe du photon et celle du mode SPP, donnée par la pente de la courbe de dispersion, sont de signes opposés. Cela signifie que l'énergie associée à ces deux ondes se propage dans des sens opposés, alors que leurs vecteurs d'onde sont dans le même sens (puisque $k \geq 0$). Par abus de langage, on appelle G_1 le mode SPP excité par le mode $\vec{G}_1$.

Diagramme de bandes

On trace sur la figure 1.6 le diagramme de bandes de la lumière et des SPP dans les différentes directions de l'espace réciproque.

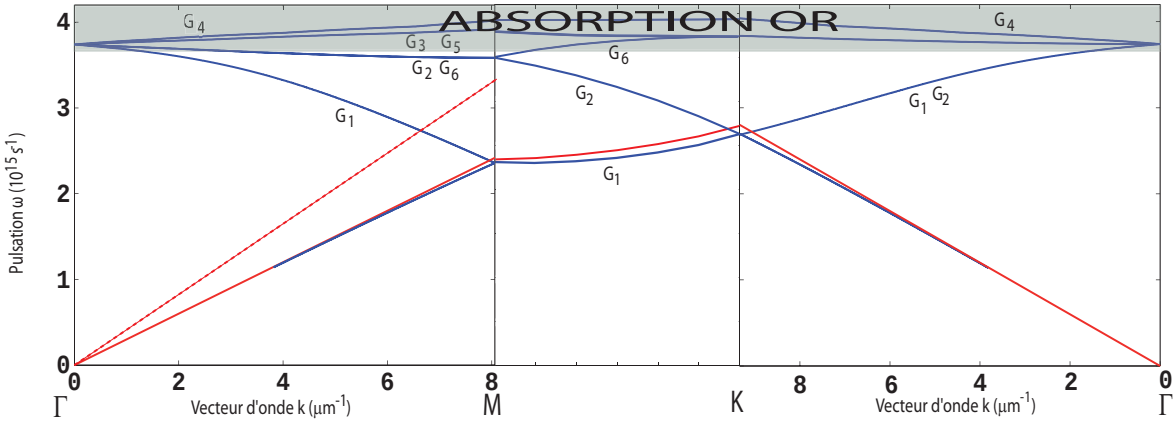

Figure 1.6: Diagramme de bandes d'énergie sur un cristal 2D de paramètre de maille $a = 450nm$, dans les différentes directions de la 1ère zone de Brillouin irréductible : à gauche, direction (Γ,M), soit $\phi = 0°$; au centre direction (M,K), soit ϕ variant de 0° à 30° ; à droite direction (Γ,K), soit $\phi = 30°$. La ligne de lumière est tracée en rouge. La zone grisée correspond aux fréquences d'absorption de l'or.

La ligne de lumière, définie par $k_0 = \frac{\omega}{c}$, est tracée en rouge. Le premier cadrant, à gauche, représente la direction $\phi = 0°$. La ligne en pointillés rouges illustre la droite de lumière $k_0 = \frac{\omega}{c}\sin\theta$, pour un angle d'incidence θ quelconque. Dans cette direction, il est possible de coupler la lumière aux SPP grâce aux modes G_1, G_2 et G_6 (à différentes fréquences d'excitation). Les

autres modes sont à des fréquences trop élevées pour exister, ils sont complètement absorbés par l'or. Dans les autres directions de l'espace réciproque (cadrants du milieu et de droite), le couplage de la lumière aux SPP est permis par les modes G_1 et G_2. Les modes G_3, G_5 et G_6 correspondent, dans toutes les directions, à des fréquences trop élevées pour permettre un couplage aux SPP dans l'or.

1.2 Présentation des échantillons et mesures optiques

1.2.1 Principe de préparation des échantillons

Nous utiliserons comme support des opales, dont la synthèse et les propriétés optiques sont bien connues dans l'équipe [Vio09, Fre12]. Les opales existent à l'état naturel et sont alors considérées comme des pierres semi-précieuses. Il est également possible de les synthétiser de manière artificielle. Il s'agit d'un empilement périodique de billes diélectriques (silice, polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [WW07, ADP+12], polystyrène [GLPLCML03],...) de diamètre de quelques centaines de nanomètres. Le type d'empilement d'une opale artificielle forme en général un système cubique-faces-centrées. Ces objets sont des cristaux photoniques à trois dimensions, qui constituent depuis quelques années un sujet de recherche très actif. Les opales en tant que cristaux photoniques trouvent différentes applications, notamment pour la détection biologique [GZS+12] et chimique [GFM+11].

Le principe consiste, dans notre cas, à recouvrir les opales d'une couche d'or optiquement épaisse, afin de créer un réseau plasmonique en tirant parti de l'auto-organisation des billes de silice.

Synthèse des opales

La synthèse de cristaux photoniques 3D peut être réalisée par d'autres procédés, comme la lithographie électronique [LFH+98], ou des procédés holographiques [MMB+03]. La synthèse d'opales par voie chimique d'auto-organisation de billes de dimensions nanométriques présente l'avantage de faire appel à des conditions de fabrication moins exigentes. Par ailleurs, les échantillons macroscopiques obtenus peuvent être combinés avec des techniques de physico-chimie, donnant lieu par exemple à des applications en biodétection.

Parmi les différentes méthodes d'auto-assemblage, on peut citer la sédimentation [Phi89], la convection [VBSN01] et les dépôts de Langmuir-Blodgett [KSW+02, RR03], mais aussi d'autres méthodes de dépôt plus ou moins sophistiquées, dont on pourra trouver une description dans les références [FEG+02, SHSE04, YGS+08, STZ+10] et la revue [GLIS+11].

L'ensemble des opales synthétisées dans l'équipe dans le cadre de ce manuscrit ont été réalisée par convection de billes de silice. Afin de faire varier le pas du réseau, nous avons utilisé des billes de silice de deux diamètres différents : des billes de 450 nm de diamètre, synthétisées par Phan Ngoc Hong à l'occasion de son travail de thèse sous la direction de Catherine Schwob [Hon13], et des billes de 500 nm de diamètre, achetées auprès de la société Microspheres-nanospheres. Ces billes de silice sont conservées en solution d'éthanol. Les caractérisations des échantillons ont été réalisées par microscopie électroniqe à balayage (MEB) avec Dominique Demaille, et par AFM (Atomic Force Microscopy) avec Emmanuelle Lacaze.

La méthode de synthèse par convection a été développée la première fois en 1999 [JBWC99]. Cette technique consiste à introduire un substrat (par exemple une lame de verre), vertical ou incliné, dans un bécher rempli d'une solution de billes. L'évaporation lente du solvant va créer un flux de liquide sur le substrat. Les billes se sédimentent alors de manière ordonnée au niveau du ménisque, entre le substrat et la suspension de colloïdes, par l'action des forces de Van der Waals. Le mécanisme du sédimentation attire les billes vers le fond du bécher. On introduit donc un mouvement de convection, qui s'oppose au processus de sédimentation des billes, en chauffant le système. Cela permet d'introduire un flux continu de particules au niveau du ménisque. On obtient finalement une opale constituée de plusieurs dizaines de couches de billes. Cette technique de synthèse est schématisée sur la figure 1.7 a). Le substrat de verre utilisé pour le dépôt des billes soit être préalablement nettoyé suivant le protocole décrit dans la référence [YZZ05], afin de rendre la surface hydrophile. Pour synthétiser nos opales, le substrat de verre est incliné d'un angle de 30° par rapport à l'axe vertical et l'on chauffe pendant 24 heures à 25°C. Un exemple d'opale obtenue par la méthode de convection est illustré sur la figure 1.7 b).

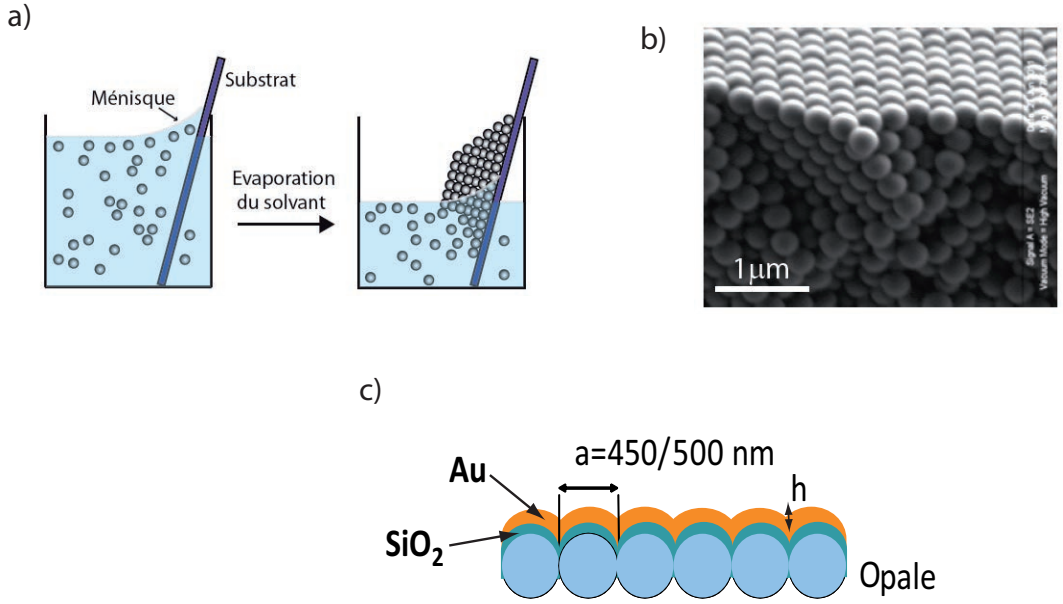

Figure 1.7: a) Schéma de la méthode de synthèse d'une opale par convection. Le dépôt de la couche de billes a lieu au niveau du ménisque. b) Image MEB d'une opale obtenue par convection (image Dominique Demaille et Phan Ngoc Hong, INSP). c) Schéma d'une opale recouverte d'or. On appelle a le pas du réseau et h la profondeur de corrugation.

Surface des opales

La surface des opales constitue donc un réseau 2D hexagonal de taille centimétrique. Les opales métallisées constituent des objets intéressants en terme d'excitation de modes plasmoniques et sont étudiées depuis plusieurs années, notamment pour les expériences de spectroscopie Raman (SERS), pour lesquelles d'importantes exaltations de l'émission ont été démontrées [SGTS03, LSL+09, FA10, MHC+11]. Par ailleurs, ces objets ont démontré des propriétés de transmission spectrale intéressantes lorsque l'on dépose une fine couche d'or à la surface du réseau opalique ("transmission extraordinaire") [FGVA12]. Dans ce cas, l'épaisseur

métallique permet la co-existence de modes photoniques et plasmoniques, qui peuvent par exemple être couplés à l'émission de nanocristaux de semi-conducteurs [UKC+13]. Ces structures hybrides métal-diélectrique ont notamment été développées dans les équipes de Serguei Romanov [DPK+10] et de Francisco Garcia-Vidal [LBB+09] et permettent une avancée dans le contrôle de la propagation de la lumière dans les matériaux à bande interdite. Ces modes hybrides ont également montré, sur des cristaux photoniques 2D de type opales, des propriétés intéressantes en termes d'augmentation et de redirection de l'émission de photons [LGGLB+10]. Cependant, la littérature ne fournit pas, à notre connaissance, d'étude détaillée des propriétés optiques de ce type d'échantillon. Le modèle proposé dans ce manuscrit, accompagné de plusieurs types d'expériences menées sur des échantillons dont le procédé de fabrication est optimisé, permettent d'apporter une description et de caractériser les phénomènes de couplage qui ont lieu à la surface de ces échantillons.

Le protocole de fabrication des échantillons décrit ci-dessous a été mis en place par Hugo Frederich. Dans un premier temps, les échantillons sont recouverts d'une couche de silice d'une centaine de nanomètres d'épaisseur. Cette couche de silice a pour objectif de lisser le relief des billes. La couche de silice est déposée, sous atmosphère d'azote (10^{-3} mbar), par la méthode de pulvérisation cathodique. Cette technique de dépôt de couches minces repose sur l'application d'un fort potentiel négatif sur une cible de silice. L'azote devient alors ionisé et les ions sont attirés vers la cible (cathode), avec laquelle ils entrent en collision. Les atomes de silice sont alors pulvérisés dans la chambre et se condensent sur le substrat. On recouvre ensuite la surface de silice pulvérisée d'une couche d'or optiquement épaisse, c'est-à-dire dont l'épaisseur est élevée devant l'épaisseur de peau des photons et des SPP. Le dépôt d'or est réalisé par évaporation, en salle blanche. On dépose l'échantillon dans une chambre à vide (10^{-5} mbar) et on évapore de l'or dans la chambre en chauffant un creuset qui contient le métal. En plaçant l'opale dans le chemin du jet de vapeur d'or, le métal se dépose à la surface. On contrôle ainsi l'épaisseur déposée avec une précision de l'ordre du nanomètre. Un schéma d'opale recouverte est illustré sur la figure 1.7 c).

L'épaisseur de la couche d'or masque complètement les billes de silice constituant le cristal photonique. Les propriétés optiques des opales ne jouent par conséquent aucun rôle ici. Les billes servent uniquement à imposer une structure périodique à la couche métallique. La qualité du réseau obtenu dépend beaucoup de la dispersion en taille des billes. La profondeur de corrugation du réseau, notée h, est mesurée par AFM.

1.2.2 Les échantillons étudiés

Nous avons utilisé quatre opales recouvertes différentes au cours de l'étude qui suit. Nous les appelerons échantillon 1, 2, 3 et 4, respectivement. Leurs caractéristiques sont rassemblées ci-dessous sous la forme d'un tableau. Les raisons des différents paramètres choisis pour la fabrication de ces échantillons seront expliquées dans la suite du manuscrit.

N°	Dimensions (mm)	Diamètre moyen a (nm)	Epaisseur d'or (nm)	Epaisseur de silice (nm)	h (nm)
1	10 x 20	450	250	150	90
2	8 x 8	500	270	-	200
3	8 x 8	450	250	150	100
4	8 x 8	500	250	150	100

Echantillon 1

Une image de microscopie à balayage (MEB) ainsi qu'une image de microscopie à force atomique (AFM) de l'échantillon 1 (à l'origine l'échantillon N°9 de la thèse d'Hugo Frederich [Fre12]) sont illustrées sur la figure 1.8.

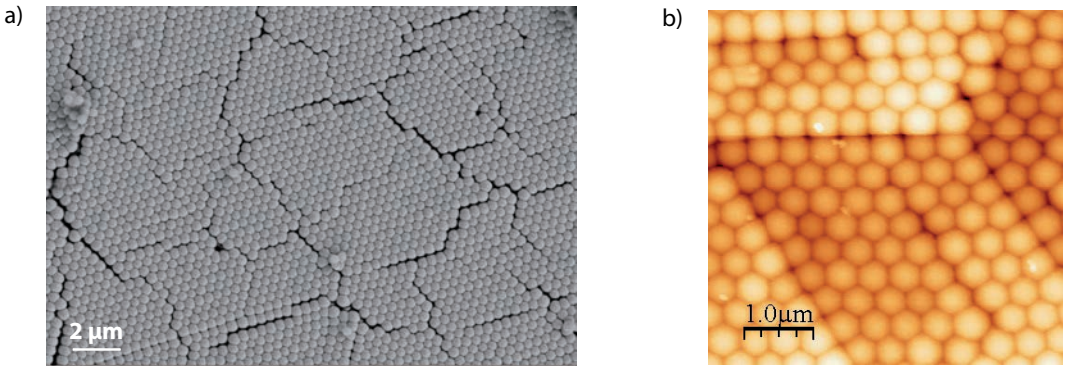

Figure 1.8: a) et b) Images par MEB et AFM de l'échantillon 1 après dépôt d'or. On observe des craquelures à la surface de l'opale recouverte.

On voit sur ces images que la surface de l'opale recouverte forme un réseau ordonné hexagonal. La dispersion en taille des billes est d'environ 3%. La surface est organisée en domaines d'environ 10 μm de côté, séparés les uns des autres par des craquelures, appelées joints de grains, d'environ 700 nm de large. L'orientation du réseau est conservée d'un domaine à l'autre. On n'observe pas de marches ni de creux, la surface est assez lisse et compacte au sein d'un domaine. Les crevasses observées sur ces images apparaissent lors du séchage des billes de silice, de façon toutefois non systématique. On attribue la création de ces crevasses aux conditions de séchage des billes de silice, liées notamment au taux d'humidité et à la température lors de la synthèse. On représente sur la figure 1.9 ci-dessous une image par AFM de cet échantillon ainsi que le profil de surface associé, qui permet de déterminer la valeur de la profondeur de corrugation h (90 nm ici).

Echantillon 2

La figure 1.10 représente une image par MEB (a) et AFM (b) de l'échantillon 2.

Sur cet échantillon, on observe quelques défauts ponctuels, ainsi que des craquelures localisées assez étroites, d'une largeur d'environ 100 nm. On n'observe pas de domaines, comme sur l'échantillon 1.

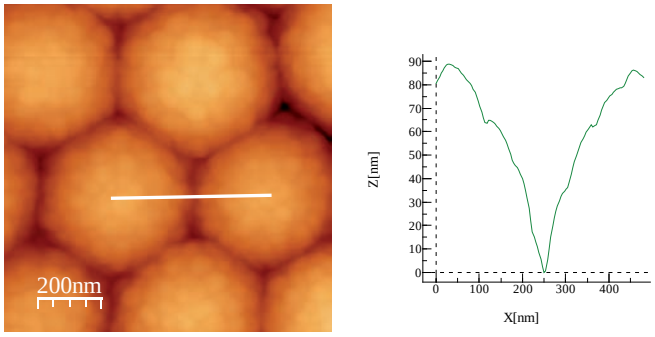

Figure 1.9: Images par AFM de la surface de l'échantillon 1. Le profil de surface correspondant à la ligne blanche est également tracé (à droite) et donne la valeur du relief h.

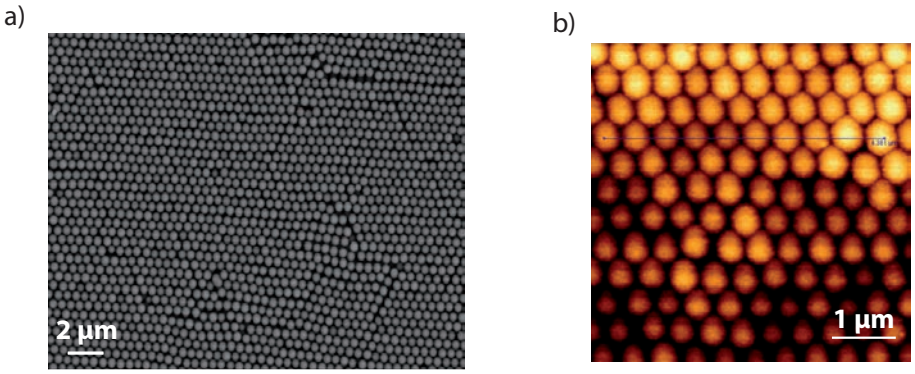

Figure 1.10: a) et b) Images MEB (avant dépôt d'or) et AFM (après dépôt d'or) de l'échantillon 2.

Echantillons 3 et 4

La figure 1.11 représente une image par MEB (a et b) et AFM (c et d) des échantillons 3 et 4.

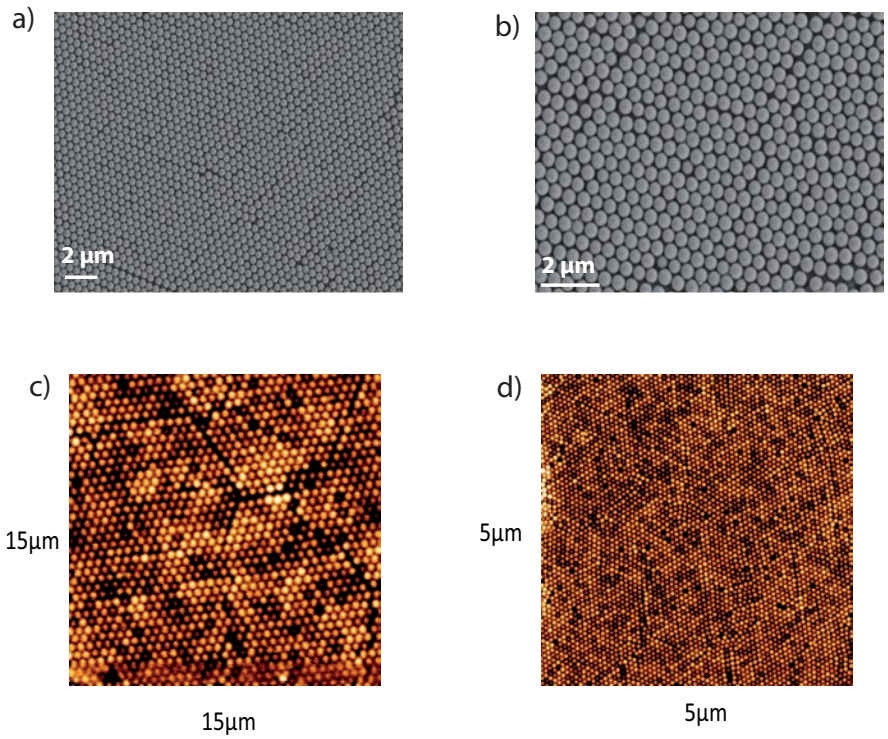

Figure 1.11: Images MEB (avant dépôt d'or) de l'échantillon 3 en a) et 4 en b). Images AFM (après dépôt d'or) de l'échantillon 3 en c) et 4 en d).

Là encore, on n'observe pas de crevasses à la surface des opales.

1.2.3 Mesures optiques au goniomètre

Nous allons à présent caractériser optiquement le couplage des photons aux modes SPP. Une manifestation directe de l'absorption de la lumière par les SPP est observée en changeant l'angle d'incidence d'illumination d'une opale recouverte d'or. La surface de l'opale change de couleur en fonction de la direction d'illumination, comme on peut le voir sur la figure 1.12 ci-dessous, qui représente un même échantillon, photographié sous trois angles différents.

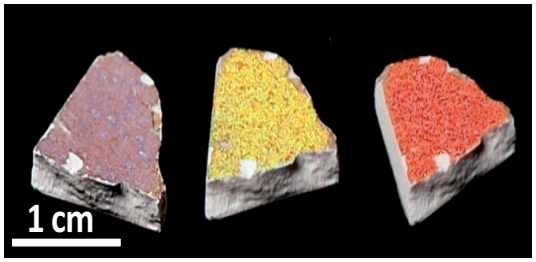

Figure 1.12: Photographies d'une opale recouverte d'or observée suivant trois directions d'illumination différentes, c'est-à-dire trois valeurs de l'angle d'incidence θ.

1.2.4 Principe de la mesure de réflectivité

On définit l'axe $\phi = 0°$ comme la direction de croissance de l'opale, comme illustré sur la figure 1.13 a).

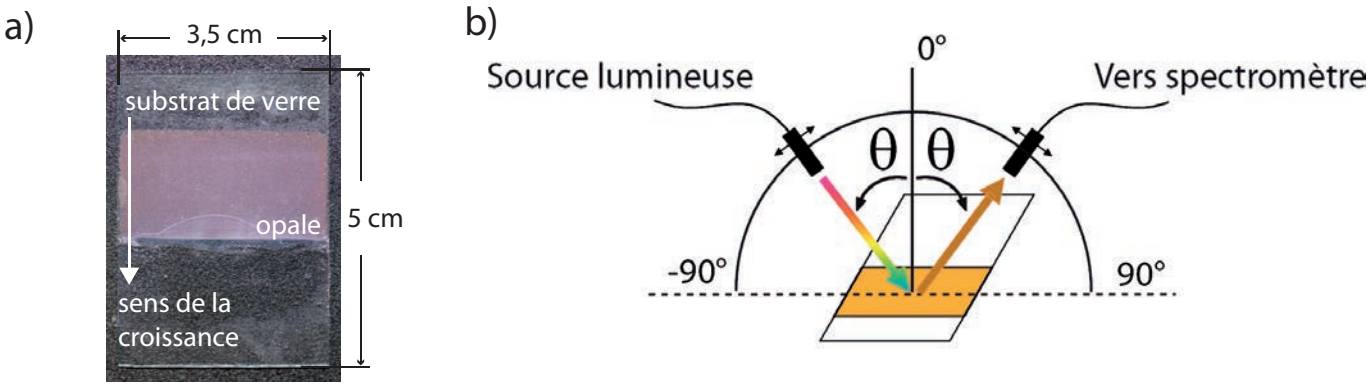

Figure 1.13: a) Photographie d'une opale réalisée par convection sur un substrat de verre. L'axe $\phi = 0$ correspond à l'axe de croissance de l'échantillon. Figure extraite de [Fre12]. b) Schéma du dispositif goniométrique utilisé en réflection spéculaire. Une source fibrée (laser ou lampe) excite la surface d'or corruguée à un angle d'incidence θ. On collecte le signal réfléchi sur l'échantillon sur un spectromètre, au même angle θ. L'axe $\phi = 0°$ correspond à l'axe perpendiculaire au plan des billes de silice.

La surface de l'échantillon est excitée soit par une lampe halogène, soit par un laser à supercontinuum, en régime impulsionnel (2.5 MHz), qui correspond à un continuum de longueurs d'ondes, dans la gamme du visible à l'infrarouge. La zone illuminée par la lampe est de 1.5 mm et celle illuminée par le laser a un diamètre de 700 μm. La polarisation du faisceau d'excitation est fixée suivant la direction s ou p, en plaçant un polariseur dans le faisceau. On mesure la réflectivité de la surface à différents angles d'incidence θ. Toutes les mesures rapportées dans ce manuscrit sont réalisées en réflectivité spéculaire : la collection du faisceau réfléchi à la surface de l'échantillon est réalisée en plaçant le détecteur du spectromètre au même angle θ.

On réalise des mesures optiques au goniomètre (et à l'ellipsomètre pour l'échantillon 2) sur les différents échantillons 1 à 4 présentés plus haut.

1.2.5 Etude de l'échantillon 1

Nous nous intéressons dans un premier temps à l'échantillon 1. On mesure dans ce chapitre la réflectivité spéculaire aux angles $\phi = 0°$ uniquement. On pourra se référer à la thèse de Hugo Frederich pour une étude de la dépendance en ϕ du couplage. On représente les différentes courbes obtenues sur la figure 1.14. L'excitation est réalisée ici avec la lampe halogène dans les polarisations s et p, respectivement. Les courbes sont normalisées par la ligne de transmission directe dans chacune des polarisations.

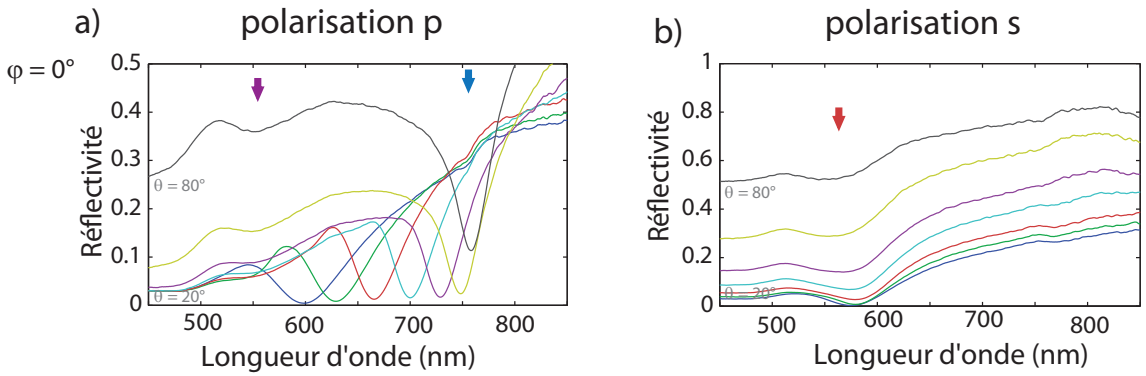

Figure 1.14: Spectres de réflectivité mesurés sur l'échantillon 1, avec une polarisation d'excitation s (a) et p (b), à $\phi = 0°$, pour des angles d'incidence θ compris entre 20° et 80°. Figure extraite de la thèse de Hugo Frederich.

On s'intéresse dans un premier temps aux spectres obtenus en polarisation p, tracés sur la figure 1.14 a). On rappelle que les modes SPP sont polarisés p. On s'attend par conséquent à ce que le couplage d'un faisceau de photons avec des plasmons de surface apparaisse uniquement pour une lumière polarisée p. L'ensemble des spectres de réflectivité présentent un creux d'absorption en polarisation p. Le pic d'absorption le plus marqué, repéré par une flèche bleue, correspond au couplage de la lumière à un mode SPP. Autrement dit, la longueur d'onde du creux d'absorption à $\phi = 0°$ correspond au point de croisement de la ligne de lumière à un angle θ donné avec la relation de dispersion G_1 sur le panneau de gauche de la figure 1.6. A résonance, il y a un couplage entre les photons et les modes SPP. Lorsque l'angle θ diminue, on voit sur la figure 1.6 que la fréquence de couplage augmente, c'est-à-dire que la longueur d'onde de couplage diminue. En faisant varier l'angle θ d'incidence, on parcourt alors l'ensemble de la branche SPP. La longueur d'onde de couplage dépend donc de l'angle θ. C'est également l'évolution de longueur d'onde de couplage observée, lorsque θ diminue, sur les spectres de réflectivité à $\phi = 0°$ en polarisation p tracés sur la figure 1.14 a). Il s'agit d'un couplage très efficace car l'absorption est proche de 100% pour la plupart des angles (excepté 80°). Ceci explique les changements de couleur observés lorsque l'on regarde la surface d'une opale recouverte sous différents angles.

Un pic d'absorption moins marqué, repéré par la flèche violette, apparaît également sur la figure 1.14 a). La nature de ce mode a été attribué soit à un couplage aux SPP (mode G_2), soit à des modes d'excitation localisés. La longueur d'onde d'excitation de ce mode n'est pas dans une gamme de longueurs d'onde qui sera sondée par les mesures de PEEM (voir dernière section de ce chapitre).

On trace de la même façon, sur la figure 1.14 b), les spectres de réflectivité mesurés sur l'échantillon 1 avec une excitation en polarisation s. On observe des creux d'absorption, moins marqués qu'en polarisation p. Ce phénomène est là encore attribué à un couplage à des SPP, qui serait permis en polarisation s du fait de la structure du réseau, ou à des modes localisés. Le couplage en polarisation s est, de façon générale, moins marqué qu'en p. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où les SPP sont des modes électromagnétiques polarisés TM.

Sur la figure 1.15 a), on représente en rouge la ligne de lumière donnée par $k_0 = \frac{\omega}{c} \sin 73°$ et en bleu foncé la relation de dispersion théorique du mode SPP à l'interface or-air, donnée par la relation $k_{SPP} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}$. Sur le même graphique, on représente en bleu clair la re-

lation de dispersion expérimentale, obtenue par les mesures au goniomètre en polarisation p. Les points expérimentaux sont tracés en appliquant la relation d'accord de phase 1.7 avec la longueur d'onde de couplage mesurée à chaque angle θ d'incidence. La courbe tracée en vert sera commentée plus loin.

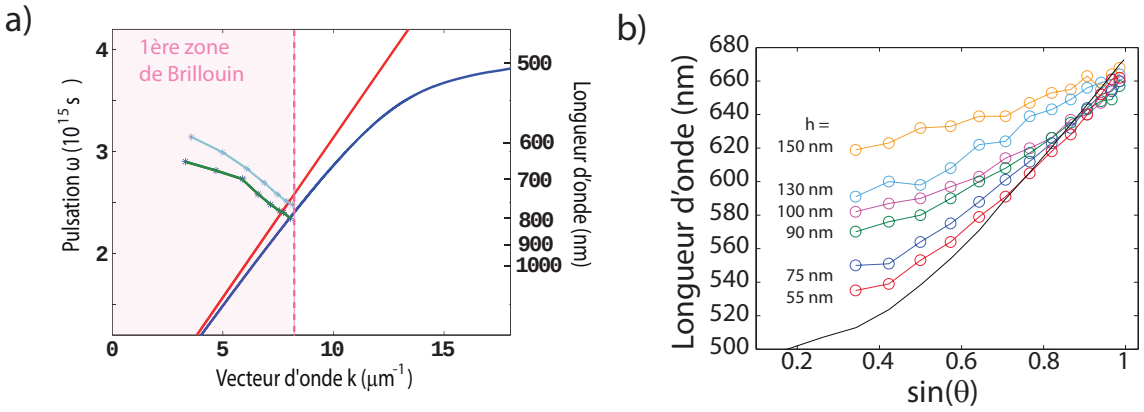

Figure 1.15: a) Ligne de lumière (en rouge), relation de dispersion théorique (en bleu foncé) et expérimentale (en bleu clair) des SPP à l'interface or-air. b) Longueurs d'onde de couplage obtenues par des mesures de réflectivité sur différents échantillons en fonction du sinus de l'angle θ. La profondeur de corrugation h de chaque opale recouverte est notée en face de la courbe correspondante. La courbe noire traduit la relation d'accord de phase théorique donnée par l'équation (1.7) pour une distribution de cristaux plasmoniques isotrope en ϕ et gaussienne en a. Figure extraite de la référence [Fre12].

En comparant les relations de dispersion théoriques des différents modes SPP G_i, tracées sur le diagramme 1.6, avec la branche expérimentale issue des mesures au goniomètre, on peut en déduire que le mode SPP sondé par les mesures optiques est le mode G_1. La correspondance entre les relations de dispersion théorique et expérimentale des SPP montre que le modèle d'accord de phase à l'ordre zéro en h développé dans cette étude permet une description satisfaisante du couplage de la lumière aux modes SPP dans le cas d'une faible corrugation h.

Illustration de l'ouverture d'une bande interdite en $k = 0$

L'expression d'accord de phase donnée par l'équation (1.7) qui permet de coupler la lumière aux modes SPP ne prend pas en compte la profondeur h du relief à la surface des échantillons. Afin d'estimer la capacité de ce modèle à décrire les données expérimentales, nous mesurons les spectres de réflectivité sur plusieurs échantillons de profondeur de corrugation croissante, comprise entre 55 nm et 150 nm. Ces mesures ont été réalisées par Hugo Frederich dans le cadre de sa thèse. On trace sur la figure 1.15 b) un graphique représentant la longueur d'onde de couplage obtenue expérimentalement en fonction du sinus de l'angle d'incidence θ. On observe sur cette figure l'ouverture d'une bande interdite d'énergie en $k = 0$, dont la largeur augmente avec la valeur de h.

Découpe et nouveaux spectres

Les dimensions de l'échantillon 1 étaient, à l'origine, d'environ 1 cm x 2 cm. Cependant, l'expérience de photo-émission, présentée dans la section suivante, requiert, du fait de la taille du porte-échantillon, des échantillons de 8 mm x 8 mm. Afin d'étudier l'échantillon 1, il a donc fallu le découper afin de lui donner les dimensions escomptées. Nous avons réalisé le découpage à la scie à diamant. Dans un premier temps, afin de protéger la surface d'or lors de la découpe, l'échantillon 1 a été recouvert d'une couche de PMMA. Une fois découpé, nous l'avons ensuite laissé pendant 24 heures dans une solution d'acétone, afin de dissoudre le PMMA.

Suite aux manipulations (découpe + dépôt de PMMA) subies par l'échantillon 1 nécessaires afin de pouvoir poursuivre notre étude, nous réitérons la mesure optique au goniomètre une fois les mesures PEEM terminées. Les spectres de réflectivité dans les polarisations s et p sont illustrés sur la figure 1.16.

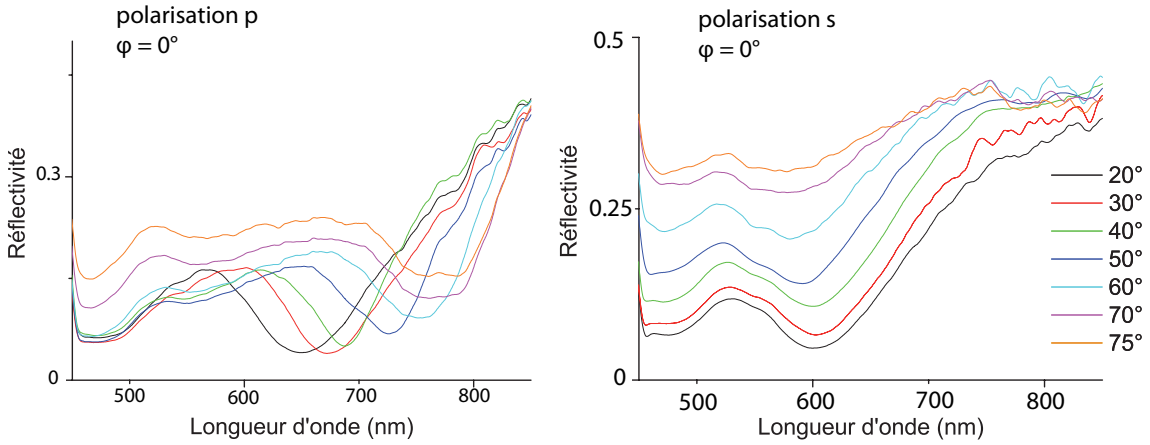

Figure 1.16: Spectres de réflectivité mesurés sur l'échantillon 1 après sa sortie du PEEM. L'excitation est polarisée p en (a) et s en (b). Les creux d'absorption sont décalés vers le rouge par rapport aux courbes de réflectivité mesurées antérieurement à la mesure PEEM (voir figure 1.14).

En comparant ces spectres avec ceux de la figure 1.14, acquis avant le découpage de l'échantillon 1, on remarque que les longueurs d'onde de couplage sont décalées vers le rouge. Ceci peut être dû au fait que le PMMA n'a pas été complètement dissous et qu'il en reste une fine couche à la surface. Or, comme l'a montré Hugo Frederich dans sa thèse [Fre12], l'ajout d'une couche de diélectrique en surface modifie la constante diélectrique du milieu supérieur dans lequel se propagent les SPP. Il en découle que les longueurs d'onde de couplage, correspondant aux creux d'absorption de la lumière incidente, sont décalées vers le rouge. On peut aussi penser que l'état de surface de l'échantillon a été modifié lors de son passage dans le PEEM (du fait de l'échauffement thermique par le laser par exemple).

Le décalage vers le rouge du couplage aux SPP se traduit sur la relation de dispersion mesurée après le découpage par un décalage décalée vers les basses fréquences par rapport à la mesure optique originale sur l'échantillon 1. Cette relation de dispersion est tracée en vert sur la figure 1.15 b).

1.2.6 Etude de l'échantillon 2

Les mesures de réflectivité sur cet échantillon ont été réalisées, pour des raisons d'indisponibilité du goniomètre, à l'ellipsomètre. Le principe de la mesure est le même qu'avec un goniomètre, à l'exception du fait que le bras de détection est polarisé. [2]

Les courbes mesurées sur l'échantillon 2 sont illustrées sur la figure 1.17.

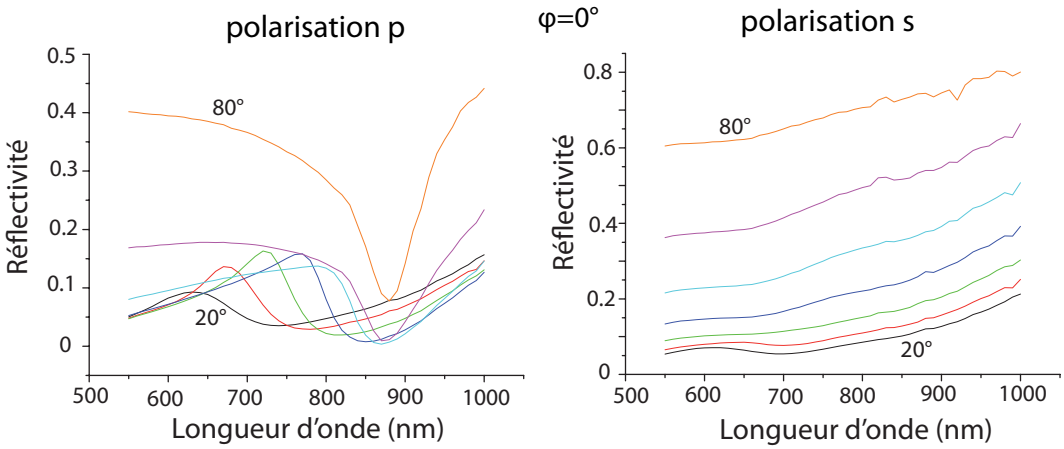

Figure 1.17: Spectres de réflectivité de l'échantillon 2 en polarisation s et p d'excitation et à $\phi = 0°$, mesurés à l'ellipsomètre avec la collaboration de Bruno Gallas à l'INSP.

Les spectres de réflectivité mesurés en polarisation p sur l'échantillon 2 présentent des pics d'absorption marqués et légèrement décalés vers le rouge par rapport aux mesures réalisées sur l'échantillon 1. Par exemple, la longueur d'onde de couplage pour un angle d'incidence θ de 70° est de 840 nm alors qu'elle était de 750 nm pour l'échantillon 1. Le décalage observé est dû au fait que les billes ont ici un diamètre plus important, modifiant la norme du mode G_1 qui permet le couplage. En polarisation s, on n'observe pas de creux d'absorption.

1.2.7 Etude des échantillons 3 et 4

Nous nous tournons à présent vers l'étude optique des échantillons 3 et 4, dont les billes ont un diamètre de 450 nm et 500 nm respectivement. Les mesures de réflectivité sur ces échantillons ont été réalisées au goniomètre. La source utilisée est le laser à supercontinuum. On trace sur la figure 1.18 a) et b) les spectres de réflectivité obtenus sur ces deux échantillons, en polarisation p et s.

2. Il s'agit du modèle d'ellipsomètre V-VASE, du manufacturier J. A. Woollam. Mesure réalisée avec l'aide de Bruno Gallas à l'INSP. Cette mesure est également réalisée en réflection spéculaire et sonde les mêmes propriétés de réflectivité de l'échantillon qu'une mesure au goniomètre. La taille du spot d'excitation est de 260 μm. De la même manière qu'avec le goniomètre, on réalise une mesure de réflectivité spéculaire en polarisant le faisceau d'excitation en s ou en p. La source est une lampe au xénon associée à un monochromateur. L'analyseur placé dans le bras de détection est utilisé ici dans la même polarisation que la polarisation d'excitation (i.e. excitation en polarisation s, analyseur en polarisation s). La détection se compose d'une photodiode, complétée par un dispositif de détection synchrone qui permet de s'affranchir de l'influence de la lumière ambiante.

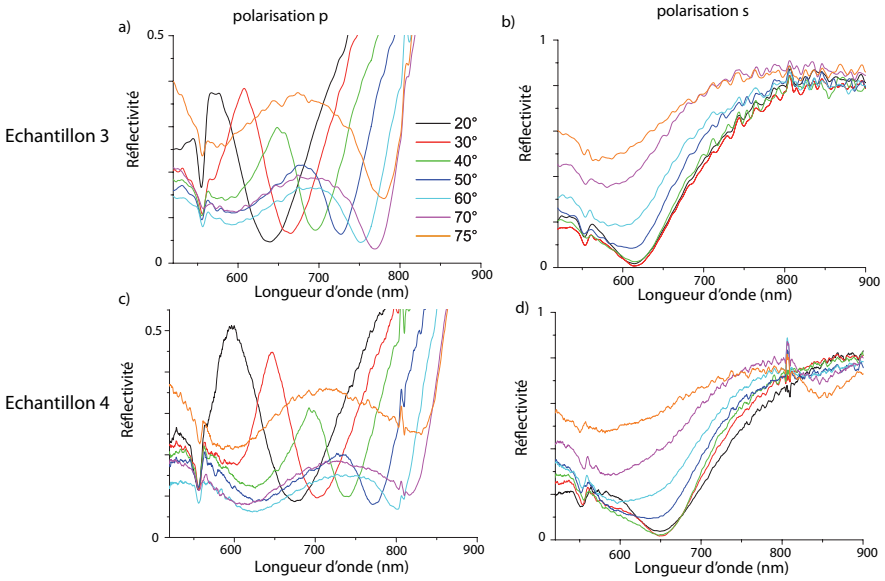

Figure 1.18: Spectres de réflectivité de l'échantillon 3 (a) et 4 (b) dans les polarisations p et s. La mesure est réalisée à $\phi = 0°$.

Les spectres de réflectivité de l'échantillon 3 sont similaires à ceux obtenus sur l'échantillon 1. Ce résultat est cohérent avec le fait que ces deux échantillons ont été réalisés dans des conditions expérimentales similaires. L'échantillon 4 ayant des billes de diamètre plus important ($a = 500nm$), on observe, comme précédemment pour l'échantillon 2, un décalage des creux d'absorption vers le rouge dans les deux polarisations. En polarisation p, on observe un creux d'absorption important et la longueur d'onde de couplage est très différente suivant l'angle θ d'incidence, pour les deux échantillons. On attribue ce pic à un couplage au mode G_1. En polarisation s, les creux d'absorption sont également assez marqués et ils présentent également une dépendance en θ, plus faible qu'en p.

On trace sur la figure 1.19 les longueurs d'onde de couplage SPP-lumière en polarisation p, en fonction du sinus de l'angle d'incidence, en $\phi = 0°$. Les courbes théoriques correspondant aux modes G_1 et G_2 sont tracées en bleu foncé pour un pas de réseau $a = 500$ nm en a) et 450 nm en b). Les points expérimentaux correspondant aux mesures réalisées sur les échantillons 2 et 4 sont représentés en a) au ceux de l'échantillon 3 sur la figure b).

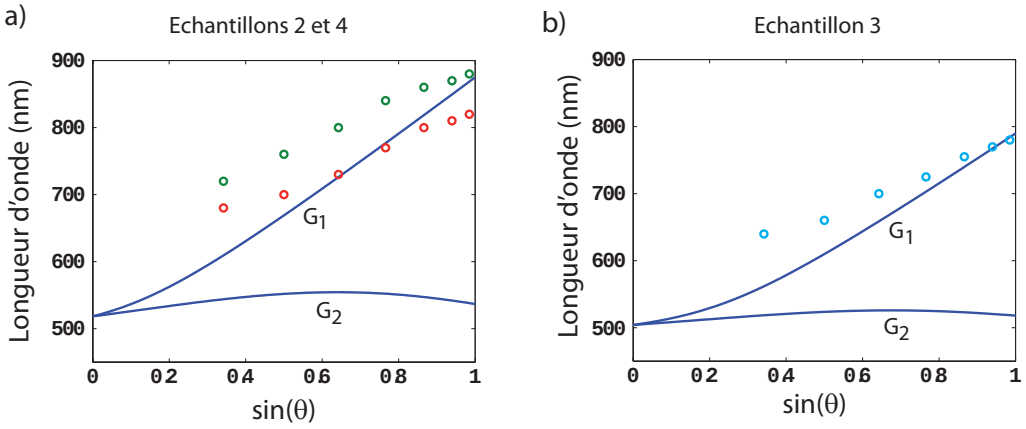

Figure 1.19: a) Relation expérimentale du couplage des échantillons 2 et 4. Cercles : Longueurs d'onde correspondant aux creux d'absorption des figures 1.17 (en vert) et 1.18 (en rouge) en fonction du sinus de l'angle d'incidence. Lignes continues : Relations de dispersion théoriques des modes G_1 et G_2 en $\phi = 0°$ pour un réseau de période 500 nm. b) Relation expérimentale du couplage de l'échantillon 3. Cercles : Longueurs d'onde correspondant aux creux d'absorption de la figures 1.17 en fonction du sinus de l'angle d'incidence. Lignes continues : Relations de dispersion théoriques des modes G_1 et G_2 en $\phi = 0°$ pour un réseau de période 450 nm.

L'évolution expérimentale et théorique de l'ensemble de ces échantillons de la longueur d'onde de couplage en fonction de l'angle d'incidence sont en accord. Ce résultat montre qu'il s'agit d'un couplage de la lumière au mode G_1

Le couplage des photons aux SPP est réalisé grâce à un réseau périodique. Le relief de la structure ouvre deux bandes interdites d'énergie. La première, située au niveau du bord de la première zone de Brillouin, est dans la gamme de longueurs d'onde sondée par les mesures de PEEM (voir section 1.32), alors que la deuxième, en $\vec{k} = \vec{0}$ et très sensible à la valeur de h, se situe à des fréquences trop élevées pour être atteintes par nos mesures.

1.3 Mesures par photo-émission (PEEM/LEEM)

Après avoir caractérisé le couplage des SPP à la lumière par des mesures optiques, nous avons voulu décrire plus précisément les mécanismes de couplage des différents modes, et en particulier sonder le rôle des défauts de surface, ainsi que le caractère localisé ou propagatif des modes excités. La technique de microscopie électronique par photo-émission (PEEM, pour Photo-Emission Electron Microscopy) est bien adaptée pour compléter l'étude de couplage aux SPP, puisqu'elle permet de sonder directement le champ électrique à la surface d'un réseau métallique [DC11]. Les premières réalisations de microscopie utilisant la détection d'électrons photo-émis datent des années 1930 [BJ32] (la référence [GKGK02] constitue une revue intéressante sur le sujet). Cette technique permet d'exciter optiquement des modes et de détecter les électrons photo-émis, qui forment une cartographie de la surface avec une résolution latérale de 25 nm (cette résolution a récemment atteint quelques nanomètres, grâce à une récente méthode de correction des aberrations [Tro11]), bien supérieure à la résolution obtenue avec une détection optique, puisque ce sont les aberrations de l'imagerie électronique et, en dernier lieu, la longueur d'onde des électrons, qui limitent la résolution. Cette méthode est très utilisée

depuis quelques années, en particulier avec le développement des expériences de rayonnement synchrotron [SFZ+97]. Cet outil trouve de nombreuses applications en physique des surfaces, par exemple pour l'étude des réaction chimiques [NVRE93], la diffusion de surface [RNVE92] ou les processus de croissance [HRT01]. Des mesures de PEEM ont permis, plus récemment, de mettre en évidence le couplage de la lumière à des modes plasmons, localisés ou propagatifs, sur différents types de nanostructures, comme des nano-étoiles d'or [HSR+11], des nanorods d'or [DCK+08], des réseaux carrés de nanoparticules d'or [DCF07] ou encore des couches minces de cuivre [LAB+12] et d'or [ABC+12]. Cependant, c'est la première fois, à notre connaissance, qu'une cartographie des modes SPP est réalisée à la surface d'un réseau métallique triangulaire. Cette étude est d'autant plus intéressante que la mesure de PEEM peut être simultanément accompagnée d'une information topographique sur la surface, grâce à l'excitation de l'échantillon, en parallèle, par un faisceau d'électrons lents (LEEM, pour Low-Energy Electron Microscopy). La combinaison de ces deux instruments est assez rare et permet une étude de l'excitation de certains modes plasmoniques en fonction de la topographie locale du réseau. La résolution spatiale élevée, ainsi que l'observation directe de la distribution de champ et de la topographie de l'échantillon, rendues possibles par les mesures de PEEM/LEEM, nous permettent donc d'étudier le couplage entre les modes photoniques et plasmoniques de façon plus détaillée que par des mesures optiques.

- Dans un premier temps, nous expliquons le principe des techniques de microscopie électronique par photo-émission (PEEM) et par excitation d'électron lents (LEEM).
- Nous présentons ensuite les images obtenues sur l'échantillon 1 par l'imagerie PEEM/LEEM, réalisées au CEA-Saclay en collaboration avec l'équipe de Ludovic Douillard et Fabrice Charra. Au regard des images obtenues, nous nous appuyons sur les caractéristiques de la surface pour établir un modèle de couplage de la lumière aux modes SPP.
- Nous nous intéressons ensuite aux échantillons 2, 3 et 4, dont les résultats obtenus sont comparables et concernent principalement les modes plasmoniques localisés.

1.3.1 La microscopie électronique par photoémission (PEEM)

Le PEEM est une méthode de microscopie plein-champ, qui repose sur la collection d'électrons photo-émis par la surface excitée. Le processus de photo-émission peut ainsi augmenter fortement lors de l'excitation de plasmons de surface. Le schéma de principe du montage est illustré sur la figure 1.20. Contrairement à la microscopie électronique à balayage (MEB), il n'y a pas de faisceau électronique qui scanne la surface de l'échantillon. La surface est illuminé de façon homogène par un laser Titane :Saphir, à un angle d'incidence de $\theta = 73°$. Le laser est accordable entre 690 nm et 1100 nm. On place une lame demi-onde dans le faisceau du laser, afin de pouvoir changer la polarisation d'excitation. On peut donc faire varier la longueur d'onde et la polarisation d'excitation du laser. La durée d'impulsion du laser est de 140 fs et le spot a un diamètre de 300 μm. L'excitation par un laser impulsionnel est imposée par le fait que le processus de photoémission est très non-linéaire. En effet, l'énergie de trois photons est nécessaire pour extraire un électron. Ceci est dû au fait que le travail de sortie des électrons dans l'or est proche de 4.5 eV et que les énergies lumineuses utilisées dans le cadre de cette étude sont de l'ordre de 1.5 eV. Le signal détecté correspond donc à la puissance six du champ électrique local. Une lentille électrostatique, qui produit un champ électrique à symétrie de révolution, permet ensuite de focaliser le faisceau d'électrons photo-émis. Un champ électrique statique de 20 000 V est appliqué entre l'échantillon, monté sur une platine piézoélectrique,

et l'objectif (distance de 4 mm). Ce champ permet d'accélérer le faisceau d'électrons émis et d'augmenter ainsi la résolution latérale (les aberrations chromatiques de la lentille objective engendrent une répartition large de l'énergie cinétique des électrons). Le faisceau d'électrons traverse ensuite différentes optiques, comme illustré sur la figure 1.20. L'élément appelé "multi-channelplate" permet d'intensifier le signal électronique détecté, par un fonctionnement basé sur l'émission secondaire, proche de celui d'un multiplicateur d'électrons. Les canaux multiples de cette optique permettent de réaliser une mesure résolue spatialement. L'écran YAG (Yttrium-Aluminum-Garnet), placé juste avant la caméra CCD, est un écran fluorescent qui permet la conversion des électrons en photons avec une bonne eficacité. On obtient finalement, par le biais des électrons détectés, une cartographie du champ à la surface de l'échantillon. L'image est donc construite sur le courant de photo-émission.

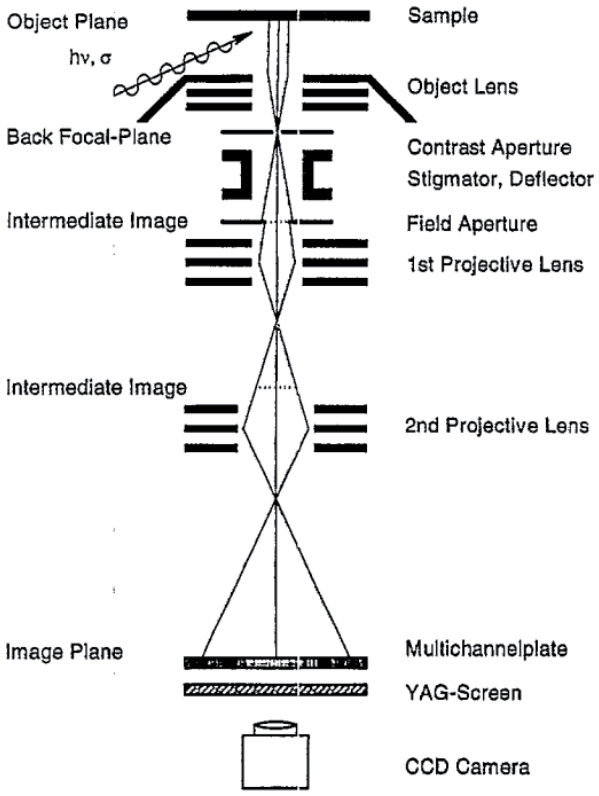

Figure 1.20: Schéma de principe de la configuration d'un PEEM. Figure extraite de la référence [SFZ+97].

A l'instar des autres techniques de microscopie électronique, les mesures de PEEM sont réalisées sous ultra-vide (10^{-10} mbar). Le dispositif de PEEM utilisé comporte trois niveaux de vide successifs : le niveau primaire (10^{-2} mbar), secondaire (10^{-8} mbar) et ionique (10^{-10} mbar). Une atmosphère sous ultra-vide est en effet nécessaire pour deux raisons principales. Tout d'abord, le vide assure la propreté de la surface de l'échantillon lors de la prise de données. A titre d'exemple, on peut noter que, sous une atmosphère de 10^{-6} mbar, pour un taux de collage égal à l'unité (c'est-à-dire que toute particule atteignant la surface y reste), une monocouche atomique se dépose toutes les secondes sur un échantillon quelconque. A 10^{-10} mbar, la vitesse de dépôt est réduite à une monocouche toutes les 10^4 s. Par ailleurs, le taux de collage sur l'or est de 0.1. Par conséquent, la surface de l'échantillon reste propre pendant environ 24 heures. Une excitation sous vide est également nécessaire pour assurer un libre parcours moyen

des électrons qui soit supérieur à la longueur du bras de détection (environ 3 m), en limitant l'interaction avec des atomes parasites. Le libre parcours moyen sous une atmosphère de 10^{-10} mbar est d'environ 50 m.

La mise sous ultra-vide du dispositif expérimental dure plusieurs jours. Les échantillons 1 à 4 ont chacun fait l'objet d'une campagne de PEEM d'environ une semaine.

Image de PEEM

La détection de l'intensité de photo-émission est réalisée par une caméra CCD, qui image une zone circulaire de la surface, comme illustré sur la figure 1.21. Le champ de vue correspond au diamètre du cercle de la surface imagée. La valeur du champ de vue, liée au grandissement, est fixée par un jeu de paramètres de sept lentilles électrostatiques situées dans la colonne image. Dans l'exemple de la figure 1.21, b) le champ de vue est de 25 μm. L'excitation est ici réalisée à 700 nm.

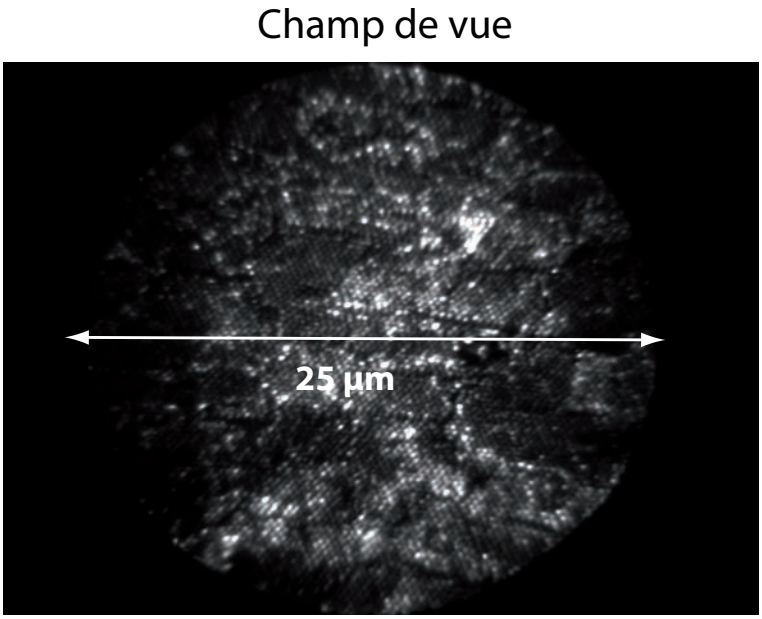

Figure 1.21: a) Image en PEEM d'une zone circulaire de 25 μm de diamètre de la surface de l'échantillon 1. L'excitation se fait ici en polarisation p, à une longueur d'onde de 700 nm.

Les billes qui constituent le réseau métallique sont visibles sur l'image 1.21. Les zones les plus brillantes (blanches) correspondent à une photo-émission importante, c'est-à-dire aux zones où le champ électrique est intense du fait d'un couplage élevé entre la lumière et les plasmons. Pour toutes les mesures de PEEM réalisées dans cette étude, les images enregistrées présentent un champ de vue compris entre 5 μm et 200 μm.

En faisant varier la longueur d'onde ou la polarisation d'excitation, on obtient des séries d'images successives, sur lesquelles on peut observer les caractéristiques du couplage en fonction des paramètres d'excitation, via la distribution du champ électrique. Il est important de noter qu'au sein d'un jeu de paramètres, c'est-à-dire au sein d'une série d'images, il n'y a pas de réajustement du contraste d'une image à l'autre. Il est donc possible de comparer les intensités observées entre images. L'excitation par le laser a lieu à une puissance de l'ordre de quelques

dizaines de milliwatts. La prise de mesure sur une zone de l'échantillon dure plusieurs minutes. Le faisceau d'excitation entraîne alors un chauffage local qui induit une légère dérive de l'échantillon. Il est donc nécessaire, pour le traitement des images à posteriori, de corriger ce décalage d'une image sur l'autre au sein d'une série. En effet, il faut que toutes les images d'une séries soient superposables si l'on veut traiter une zone donnée (par exemple mesurer l'intensité d'un point chaud en fonction de la longueur d'onde d'excitation) de façon systématique.

Le nombre de paramètres qu'on peut faire varier au cours de cette mesure est donc important (polarisation, longueur d'onde, puissance d'excitation, champ de vue, etc). Cela permet de sonder différents aspects du couplage. De nombreuses séries d'images ont ainsi été réalisées. Nous présentons ici les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

1.3.2 Microscopie électronique de basse énergie (LEEM)

On peut compléter la mesure de PEEM, qui correspond à une excitation photonique, par une excitation électronique de la surface, appelée LEEM (Low-Energy Electron Microscopy). Cet instrument a été développé pour la première fois en 1962, par Ernst Bauer. Un canon à électrons lents peut, en même temps que le laser du PEEM, exciter la surface de l'échantillon. La surface est illuminée en incidence normale par un faisceau d'électrons, correspondant à une tâche gaussienne d'environ 250 μm sur 1 cm, d'une énergie d'environ 1 eV (valeur réglable en fonction de la tension appliquée) lors de l'interaction avec l'échantillon. Les électrons réfléchis de manière élastique fournissent ensuite une visualisation de la topographie de la surface avec une très haute résolution spatiale (de l'ordre de quelques nanomètres). L'image obtenue est dans ce cas construite sur les électrons rétrodiffusés. A l'arrivée sur la surface, les électrons possèdent une incidence normale au plan de l'échantillon. Après rétrodiffusion à la surface, la distribution angulaire électronique est large. Avec une excitation électronique, on observe l'image du champ en surface modifié par la topographie du réseau, qui présente donc la symétrie de ce réseau. Cela revient donc à observer la topographie de l'échantillon. On peut ainsi en déduire, dans le cas d'une opale recouverte, la position des billes qui constituent le réseau hexagonal. La figure 1.22 représente une image LEEM de l'échantillon 2. Les cercles brillants correspondent au contour des billes recouvertes d'or.

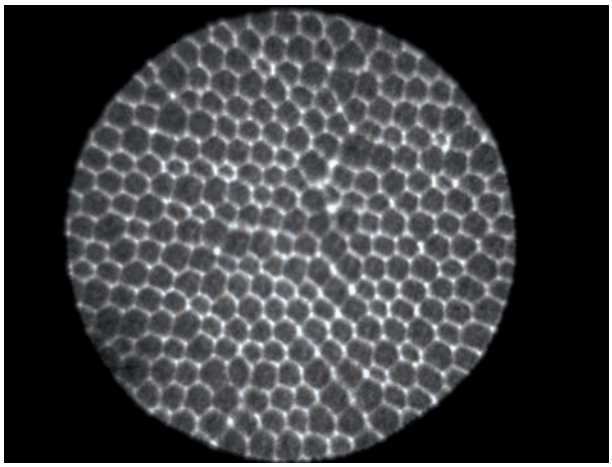

Figure 1.22: Image de LEEM de la surface de l'échantillon 2. Le champ de vue est de 5 μm. Le contour des billes correspond aux zones de champ plus intense (en blanc).

1.4 Mesures de PEEM sur l'échantillon 1

La première campagne de mesures réalisée en PEEM/LEEM porte sur l'échantillon 1. Comme nous l'avons souligné précédemment, la surface de cet échantillon présente des domaines d'une dizaine de microns de côté, séparés par des joints de grains (craquelures) dont la largeur est de l'ordre de 1 μm, comme l'attestent les images de MEB, illustrées sur les figures 1.8 et 1.34 b).

Dans cette section, nous caractérisons le couplage de la lumière aux modes plasmons par des mesures de PEEM. Les images de PEEM constituent une cartographie du champ électrique sur la surface de l'échantillon observé. Afin d'éviter d'échauffer thermiquement le film d'or en surface, on refroidit, à l'aide d'un cryostat, l'ensemble du dispositif expérimental jusqu'à la température de 125 K pour les mesures réalisées sur l'échantillon 1. Les images de PEEM font apparaître, dans le cas de l'échantillon 1, différents types de signature d'un couplage de la lumière aux modes plasmons :

- On observe, d'une part, des franges, qui traduisent la présence d'ondes propagatives à la surface de l'échantillon, attribuées à l'excitation de modes SPP qui sont à l'origine d'interférences. Ces interférences ont lieu soit entre des modes SPP seuls, soit entre des modes SPP et des modes photoniques. Il est à noter que les mesures de PEEM fournissent des informations sur des phénomènes stationnaires (du fait du temps d'intégration des images). On ne voit pas, par conséquent, la propagation de l'onde, mais un contraste entre les zones d'intensité du signal de photo-émission. Les processus d'excitation des franges observées font l'objet d'une étude détaillée dans cette section.

- D'autre part, des points chauds sont présents à la surface de l'échantillon, traduisant une sur-intensité locale du champ électrique constituant la signature de plasmons localisés. Les mécanismes à l'origine de l'excitation des points chauds seront discutés dans les sections 1.5 et 1.6.

Dans un premier temps, nous fixons la polarisation du faisceau d'excitation en polarisation p et nous faisons varier la longueur d'onde d'excitation. Les images d'autocorrélation de la surface permettent d'obtenir des informations complémentaires sur le couplage éventuel entre modes photonique et plasmonique.

Dans une deuxième partie, nous sondons la réponse en polarisation du couplage en réalisant des mesures du champ électrique en surface à différents angles de polarisation d'excitation. Cette mesure est réalisée à différentes longueurs d'onde.

Les images expérimentales obtenues permettent, par l'observation de la distribution du champ électrique à la surface, de mettre en évidence différents types de franges, signature d'un couplage de la lumière incidente à des modes de surface. Au regard des propriétés de propagation des différents modes électromagnétiques mis en jeu, nous nous intéressons aux mécanismes à l'origine des différentes franges observées.

1.4.1 Dépendance en longueur d'onde

La première série de mesures est réalisée avec le laser en polarisation p, qui est la polarisation suivant laquelle on attend un couplage aux modes SPP. La puissance du laser est de 40 mW.

Le champ de vue est de 50 μm. On a fait varier la longueur d'onde d'excitation du laser entre 700 et 1100 nm, avec un pas de 10 nm. On représente sur la figure 1.23 les images d'une même zone pour trois longueurs d'onde d'excitation différentes : 720 nm (a), 840 nm (b) et 990 nm (c).

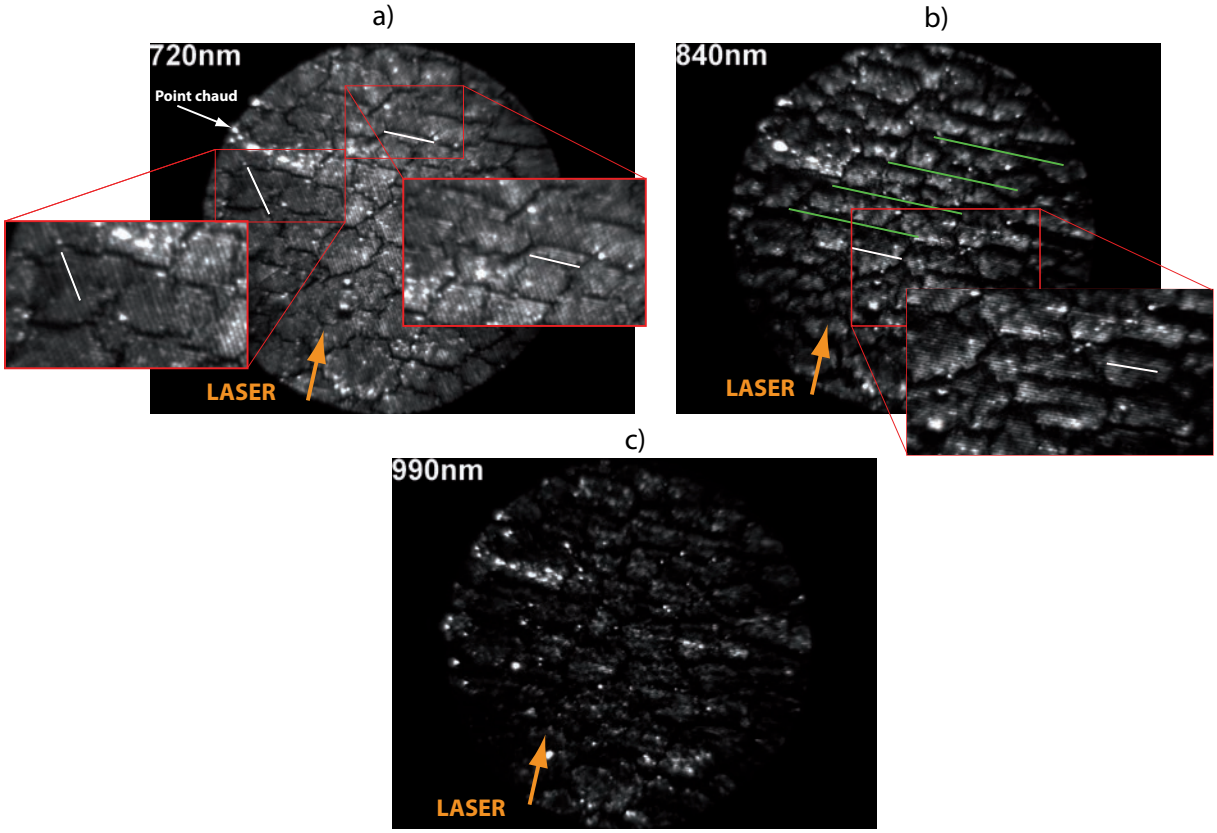

Figure 1.23: Images de PEEM mesurées en polarisation p sur l'échantillon 1 pour différentes longueurs d'onde d'excitation. La distribution du champ est fonction du couplage de la lumière aux SPP. Les domaines et les joints de grains (craquelures) de surface sont bien visibles. On observe des points chauds, très localisés, et des franges, plus ou moins marquées suivant la longueur d'onde.

La direction de propagation du laser, donnée par $\vec{k}_0 \sin\theta$, est représentée par une flèche orange sur la figure 1.23. On observe sur les figures a), b) et c) que la réponse du système dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation. Les joints de grains et les domaines sont bien visibles sur l'ensemble de ces images. On observe, et ce quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, des points chauds, très localisés et très brillants. L'un d'entre eux est repéré par une flèche blanche sur la figure a). Ces points chauds correspondent à un champ électrique très intense et sont situés aux mêmes endroits sur toute la série d'images. On les attribue à un couplage à des modes plasmons localisés. Leur excitation fera l'objet d'une étude plus détaillée dans les sections suivantes.

Sur la figure a), à 720 nm, on observe également des petites franges d'interférence, repérées par un trait rouge, dont la direction varie suivant le domaine considéré. Certaines de ces franges sont perpendiculaires à la direction de propagation du laser, d'autres sont inclinées d'un angle d'environ 60° par rapport à cette direction. Toutes ces franges ont en revanche la même période, qui vaut environ 450 nm, c'est-à-dire la période du réseau.

La figure b), à 840 nm, présente également de petites franges, de même période et beaucoup plus marquées qu'à 720 nm. Toutes ces franges sont orientées dans la même direction, perpendiculaire à la direction du laser. On distingue également la présence de franges de période plus importante (entre 3 et 5 μm), orientées dans la même direction que les petites franges et repérées par des lignes vertes.

La figure c) ne présente plus de franges. De nouveaux points chauds apparaissent mais l'image dans son ensemble est plus sombre que pour des longueurs d'onde plus basses.

Images d'autocorrélation

Afin d'obtenir une visualisation complémentaire de la distribution de champ à la surface du réseau plasmonique, nous traçons la fonction d'autocorrélation 2D de chacune des images de la figure 1.23. La fonction d'autocorrélation permet de mettre en évidence les périodicités éventuelles d'une image, parfois difficilement appréhendables à partir de la seule image originale. Ces images d'autocorrélation sont donc ici susceptibles de mettre en évidence les phénomènes de battements observés.

On calcule ici la fonction d'autocorrélation comme la transformée de Fourier inverse du produit de la transformée de Fourier de l'image avec son conjugué. Les fonctions d'autocorrélation correspondant aux cartes de la figure 1.23 sont tracées sur les figures 1.24 a), b) et c), respectivement. On trace également un agrandissement de ces images.

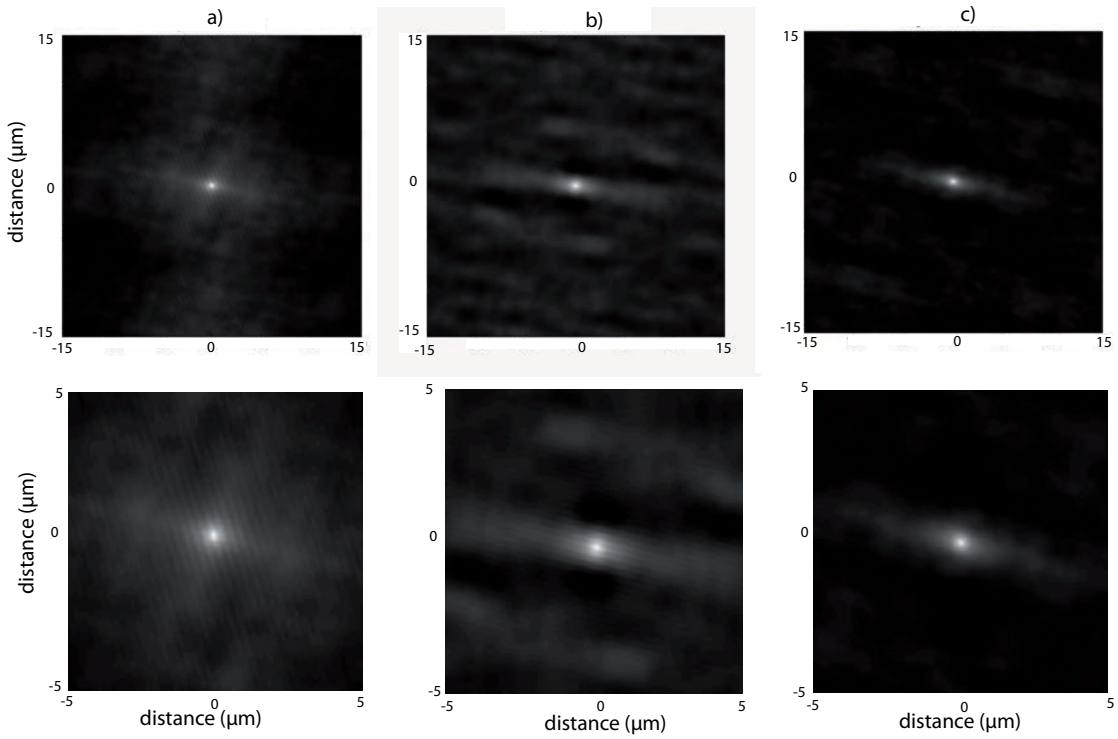

Figure 1.24: Images d'autocorrélation correspondant à une zone centrale de 30 μm de côté sur les images de la figure 1.23, pour une longueur d'onde de 720 nm en a), 840 nm en b) et 990 nm en c). Agrandissement de la zone centrale (10 μm de côté) est tracée sous chaque figure.

Ces images d'autocorrélation confirment la périodicité associée aux petites et grandes franges. Sur l'image a), on observe des franges de période 450 nm environ avec une inclinaison de 60° par rapport à l'orientation du laser. Bien que l'on observe différentes orientations de petites franges sur l'image 1.23 a), il semble donc que cette direction de 60° par rapport au faisceau incident soit privilégiée, puisque seules ces franges sont visibles sur l'image d'autocorrélation.

Sur l'image b), l'image d'autocorrélation fait apparaître des petites et des grandes franges, perpendiculaires au laser, que nous avions déjà remarquées sur l'image 1.23 b).

Sur l'image d'autocorrélation c), les grandes franges ne sont plus présentes, en accord avec ce que l'on observe sur l'image 1.23 c).

1.4.2 Dépendance en polarisation

Nous fixons maintenant la longueur d'onde d'excitation et nous faisons varier la polarisation d'excitation. Dans un premier temps, l'excitation est réalisée à une longueur d'onde de 725 nm, puis à 800 nm.

A 725 nm

La longueur d'onde d'excitation est fixée à 725 nm et le champ de vue est de 25 μm. La puissance d'excitation du laser est de 40 mW. Le courant dans la lentille objective vaut 1280.0 mA. Les images de PEEM mesurées dans les polarisations p et s sont illustrées sur la figure 1.25 a) et b) respectivement.

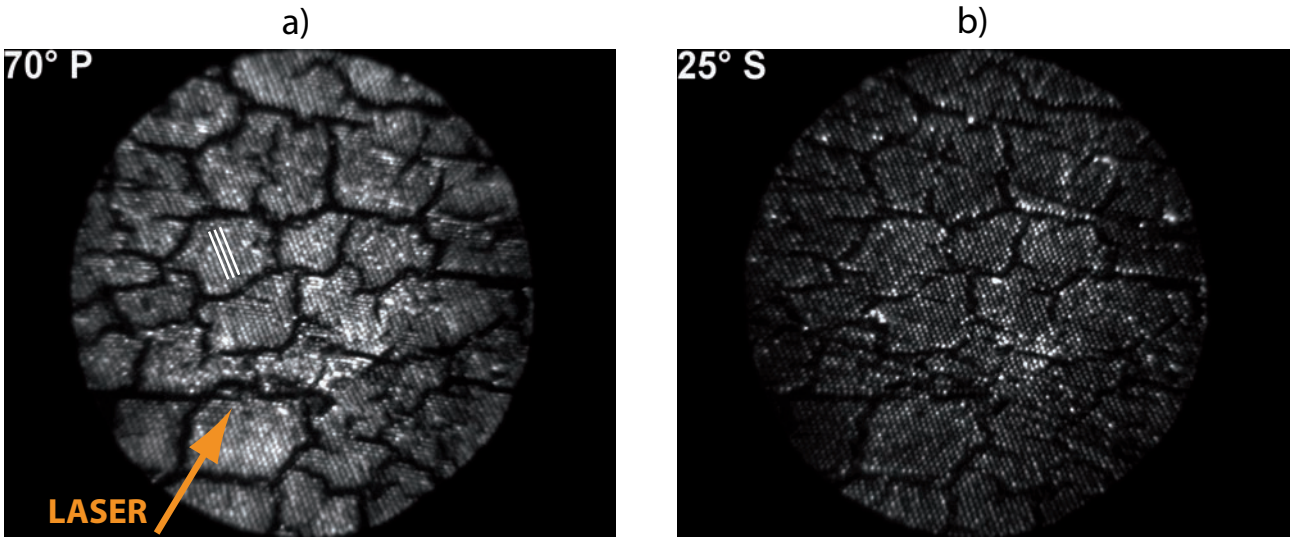

Figure 1.25: Images de PEEM de l'échantillon 1 à $\lambda = 725$ nm en polarisation p (a) et s (b). On n'observe plus de franges en polarisation p.

On observe des petites franges en polarisation p, repérées sur la figure 1.25 par trois traits blancs. La période de ces franges est proche de celle du réseau et elles sont inclinées de 60° par rapport à l'orientation du laser. Dans les deux polarisations, on observe clairement la structure du réseau (les billes, les joints de grains et les domaines).

Ce résultat indique que le champ électrique est plus intense en polarisation p. Il y a également quelques points chauds, légèrement plus nombreux en polarisation s qu'en polarisation p.

A 800 nm

Considérons à présent la même mesure de la réponse en polarisation, en excitant cette fois l'échantillon à une longueur d'onde $\lambda = 800$ nm. Le champ de vue correspond à 50 μm. La puissance d'excitation est de 40 mW et le courant traversant la lentille objective est de 1279.3 mA. On fait tourner une lame demi-onde dans le faisceau du laser afin de faire varier la polarisation d'excitation. Les figures 1.26 a) et b) ci-dessous illustrent la distribution du champ dans les polarisations p (a) et s (b) respectivement.

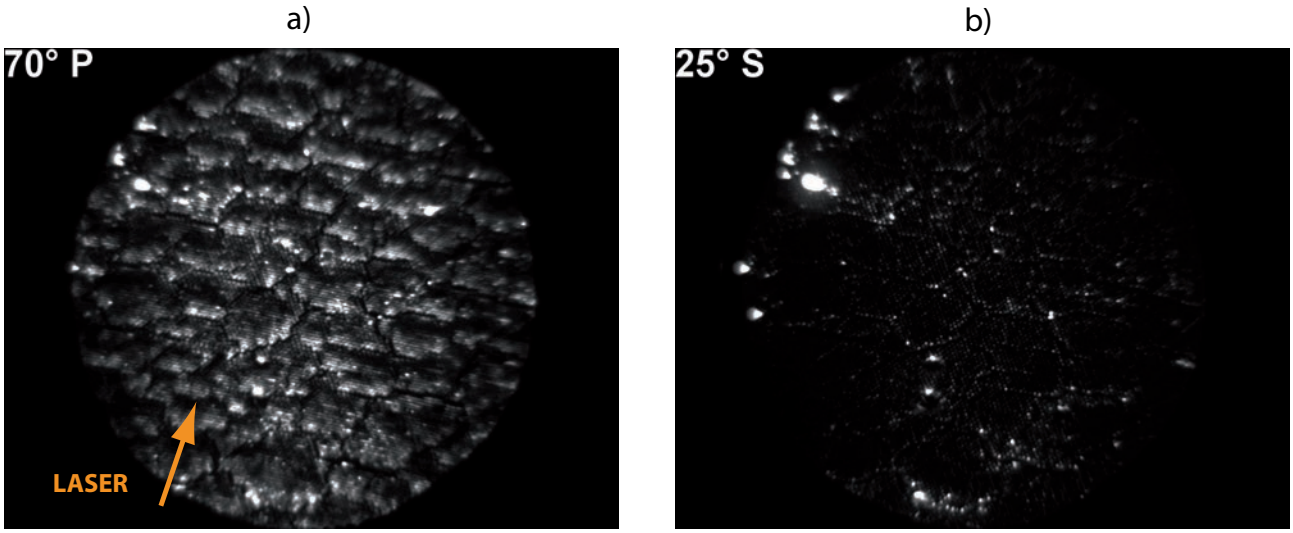

Figure 1.26: Images de PEEM de la surface de l'échantillon 1 excité à $\lambda = 800$ nm en polarisation p (a) et s (b). La nature du couplage dépend fortement de la polarisation d'excitation. Des franges sont visibles en polarisation p, alors qu'on n'observe que des points chauds en s.

La distribution d'intensité du champ électrique est très différente entre les figures 1.26 a) et b).

En polarisation p, l'ensemble de la surface est brillante, de manière assez homogène malgré la présence de quelques points chauds plus intenses et très localisés. Les joints de grains sont bien visibles. On observe également, en polarisation p, des petites et des grandes franges, perpendiculaires au réseau. Les petites franges sont plus marquées que celles qui apparaissent, inclinées de 60° par rapport au laser, à 725 nm en polarisation p (voir figure 1.25).

En polarisation s, l'image est beaucoup plus sombre, de la même façon que sur les images de la figure 1.25. Les billes constituant le réseau apparaissent assez clairement. Les points chauds repérés sur l'image a) sont également présents. Ils sont plus intenses en polarisation s qu'en polarisation p. On n'observe pas du tout de franges en polarisation s.

On observe donc différentes franges à la surface de l'échantillon suivant la longueur d'onde d'excitation :

– *entre 690 nm et 730 nm environ, on observe des petites franges (période de 450 nm*

environ), inclinées de 60° par rapport à l'orientation du laser,
- *entre 770 nm et 900 nm, on observe des petites franges (période de 450 nm environ), très marquées, perpendiculaires à l'orientation du laser,*
- *entre 820 nm et 1000 nm, on observe des grandes franges (période de 3 µm à 5 µm environ), perpendiculaires à l'orientation du laser.*

L'interfrange de ces deux types de franges est quasiment constant lorsque la longueur d'onde varie, en polarisation p.

Tournons-nous à présent vers l'étude des mécanismes de couplage entre la lumière et les plasmons qui permettent d'expliquer ces différentes observations.

1.4.3 Petites franges perpendiculaires au faisceau du laser

Les petites franges sont présentes sur une gamme continue de longueurs d'onde et leur période correspond à la période du réseau (450 nm). Or, d'après les mesures de réflectivité spéculaire (voir figure 1.16), le couplage entre la lumière et les SPP est permis par le réseau uniquement à une longueur d'onde d'excitation proche de 770 nm, pour une incidence de 73°.

L'apparition de petites franges sur un intervalle de longueurs d'onde plus important peut s'expliquer, d'une part, par la présence des joints de grains (fentes) à la surface de l'échantillon et, d'autre part, par la périodicité du réseau d'or :

- Le réseau périodique permet d'appliquer le théorème de Bloch qui indique que, pour un réseau de période G, les modes distants de G peuvent être excités. Les modes de Bloch excités sont donnés par $\vec{k}_{SPP} = \vec{k}_{SPP}^{\text{plan}} + q\vec{G}$, où q est un entier.

- Par ailleurs, lorsqu'ils sont éclairés par une onde plane, les joints de grains diffractent le faisceau lumineux incident, permettant de satisfaire l'accord de phase entre la lumière incidente et les modes SPP. Le nombre de modes excités dépend de la largeur des joints de grains (fentes). Plus une fente est étroite, plus elle s'apparente à une source ponctuelle et plus le nombre de modes de Bloch excités est important. Les joints de grains jouent le rôle de lanceurs de plasmons.

Ce phénomène d'excitation de SPP par des lanceurs est bien documenté dans la littérature [Mai07, LGB+14]. Le lanceur peut être une nanoparticule métallique [KDW+99], un défaut de surface [DEWD03, DKH+03], ou bien une craquelure (fente), comme dans notre exemple. On représente, sur la figure 1.27, le schéma d'un faisceau laser focalisé sur un défaut d'une surface d'argent.

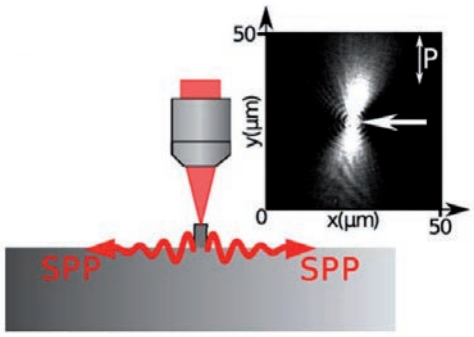

Figure 1.27: Schéma d'un laser focalisé sur un défaut de surface d'une couche d'argent. Encart : image dans l'espace réel du mode SPP généré. Figure extraite de la référence [LGB+14].

Dans notre cas, ce sont donc les joints de grains, entre les domaines, qui jouent le rôle de lanceurs de plasmons en permettant le couplage de la lumière aux SPP. L'observation d'un signal de photo-émission plus intense en bord de domaine (voir figure 1.23), c'est-à-dire près des craquelures, indique bien que les joints de grains jouent un rôle dans la formation des petites franges et confirme l'hypothèse selon laquelle ce sont les joints de grains qui permettent l'excitation des SPP. En effet, le SPP excité au bord du domaine est très intense, puis s'atténue en s'éloignant du bord, du fait de l'absorption de l'or.

L'excitation de modes SPP, dont la différence entre les vecteurs d'onde est un multiple de la norme du vecteur $\vec{G}$, explique l'apparition des petites franges observées sur les images de PEEM. Les petites franges étant perpendiculaires à la direction du faisceau du laser, on les attribue à un couplage de la lumière au mode SPP G_1 et aux autres modes de Bloch associés qui interfèrent entre eux.

La distribution du champ électrique à la surface de l'échantillon 1 sous la forme de petites franges perpendiculaires au faisceau du laser et de même période que le réseau plasmonique s'explique donc par la présence des joints de grains, qui, en jouant le rôle de lanceurs de plasmons, permettent d'exciter les modes SPP, solutions du théorème de Bloch, qui interfèrent entre eux.

1.4.4 Petites franges inclinées de 60° par rapport au faisceau du laser

Ces petites franges sont également de même période que le réseau. Elles apparaissent à basse longueur d'onde (entre 690 nm et 730 nm environ) et sont moins marquées que les petites franges perpendiculaires au laser . Leur direction laisse à penser qu'elles correspondent à la signature d'un couplage au mode SPP G_2. Cependant, elles sont peu visibles pour la gamme de longueurs d'onde où l'on travaille, qui est trop restreinte pour permettre d'observer l'évolution de l'intensité de ces franges. Les propriétés de couplage de ces franges sont donc difficilement accessibles à partir des données présentées ici. La mise en place d'un oscillateur paramétrique optique (OPO) dans le dispositif du PEEM permettra dans le futur de sonder des longueurs d'onde inférieures à 690 nm et d'étudier ce type de signature de façon plus détaillée.

1.4.5 Grandes franges perpendiculaires au faisceau du laser

Nous observons sur la figure 1.23 b) des grandes franges, de période d'environ 3-5 μm. Avant de s'intéresser au mécanisme de couplage à l'origine de ces franges, étudions plus précisément leur évolution en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Bord d'attaque et bord de fuite

L'échantillon 1 présente des domaines en surface, séparés par des joints de grains. La figure 1.28 schématise un joint de grains entre deux domaines. Le bord d'attaque et le bord de fuite d'un domaine sont les deux côtés d'un joint de grains. Ils sont définis en fonction de la direction du faisceau lumineux incident $\vec{k}_{\text{photon},\parallel}$: la direction du milieu d'un joint de grains vers le bord d'attaque correspond à la direction du vecteur $\vec{k}_{\text{photon},\parallel}$.

- Au niveau du bord d'attaque d'un domaine, l'onde lumineuse et l'onde SPP, générée par le joint de grains, se propagent dans la même direction.
- Sur le bord de fuite, en revanche, ces deux ondes sont contrapropagatives, comme l'illustre la figure 1.28.

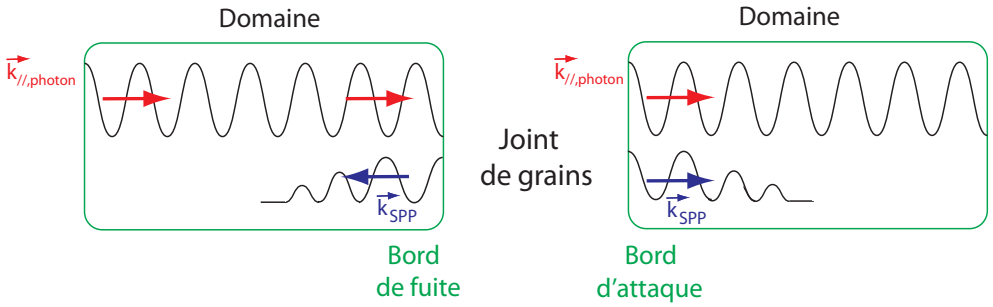

Figure 1.28: Schéma d'un joint de grains entre deux domaines. L'onde lumineuse se propage de gauche à droite. Les modes SPP sont excités de part et d'autre des domaines par les joints de grains.

Illustration d'une grande frange

La figure 1.29 a) est une image de PEEM de l'échantillon 1 excité en polarisation p à 880 nm. Le champ de vue est de 50 μm. On observe des petites et des grandes franges, perpendiculaires à l'orientation du laser. La zone entourée en bleu correspond au domaine dont le profil de ligne est illustré sur la figure 1.29 b), pour plusieurs longueurs d'onde d'excitation. On observe que la période des grandes franges est relativement constante (3.2 μm) quelle que soit la longueur d'onde. On remarque que le motif se déplace vers le centre du domaine lorsque la longueur d'onde augmente.

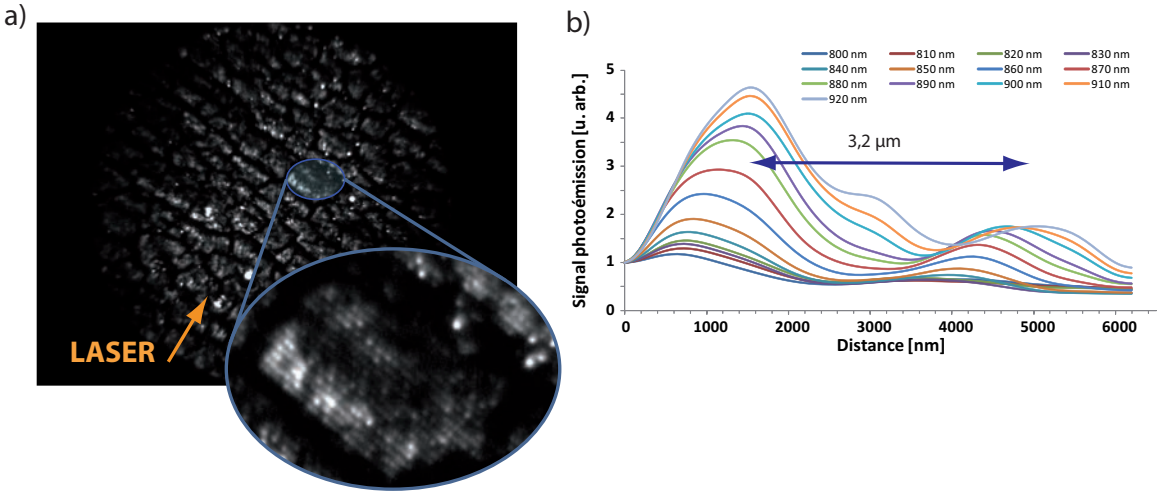

Figure 1.29: a) Image de PEEM de l'échantillon 1 en polarisation p, à 880 nm (champ de vue de 50 μm). La zone bleue correspond au domaine dont on trace le profil de surface en b). b) Evolution de l'intensité du signal de photo-émission en fonction de la distance au bord du domaine repéré en a), à différentes longueurs d'onde.

Le signal est plus élevé en bord d'attaque qu'en bord de fuite. Cela peut s'expliquer par une atténuation du couplage avec la distance parcourue (pour cette gamme de longueurs d'onde, la longueur d'atténuation des SPP est de quelques dizaines microns).

Afin d'apporter une explication à la formation des grandes franges perpendiculaires au faisceau du laser observées, étudions le mécanisme de couplage de la lumière aux modes SPP G_1.

Processus de couplage à l'origine des franges d'interférence

Un mécanisme de battements entre une onde lumineuse incidente et des modes plasmons de surface est décrit dans la référence [DC11]. La figure 1.30 a) illustre le mécanisme de couplage qui donne lieu à une figure d'interférence, de période de battement λ_{beat}. Cette figure est extraite de la référence [DC11] et schématise le couplage entre un champ électrique extérieur (photonique dans notre cas) et un champ électrique plasmonique, se propageant à la surface du métal périodique.

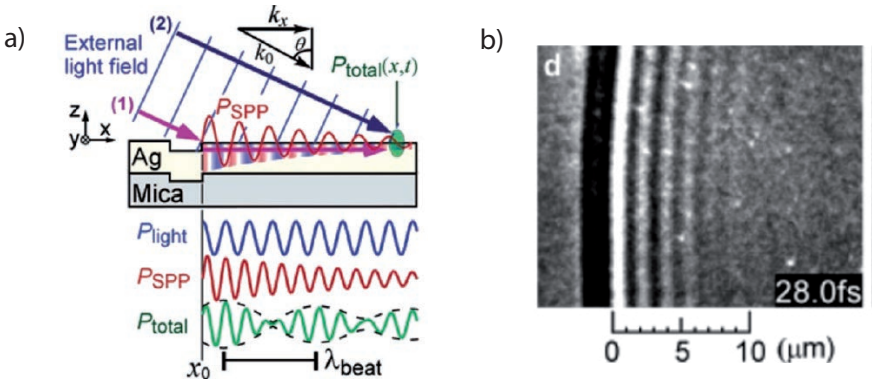

Figure 1.30: a) Schéma du couplage d'un champ électrique extérieur (laser) aux modes SPP à la surface d'un échantillon périodique en argent. La fonction enveloppe du champ résultant du couplage a une période λ_{beat}. b) Réalisation expérimentale du schéma de principe illustré en a). Image de PEEM du film d'argent excité par un faisceau pompe-sonde femtoseconde en polarisation p. Figures extraites de la référence [DC11].

La figure b) représente une figure de PEEM issue de l'application expérimentale du schéma de principe représenté en a). L'échantillon utilisé pour cet exemple est constitué d'un plot d'argent qui joue le rôle de lanceur de plasmons, qui se propagent sur une surface plane d'argent. Les franges observées correspondent au paquet d'onde se propageant dans l'argent le long de l'interface avec l'air et présentent une période λ_{beat}. Le processus de couplage entre une onde photonique, d'angle d'incidence θ, et plasmonique se traduit donc ici par une onde résultante de vecteur d'onde $\vec{k}_0 \sin\theta - \vec{k}_{SPP} = \overrightarrow{\Delta k}$.

Les grandes franges observées dans notre expérience sont attribuées à ce phénomène de battements, issu des interférences entre les modes SPP (préalablement excités par les vecteurs d'onde diffractés par les joints de grains) et le faisceau incident.

Période de battement

La différence de vitesse de phase entre l'onde lumineuse incidente et un mode SPP crée une figure d'interférence, sous la forme de franges, de longueur d'onde de battement $\lambda_b = \frac{2\pi}{\Delta k}$, où Δk est la norme du vecteur $\overrightarrow{\Delta k}$ qui vérifie :

$$\vec{k}_{\parallel,\text{photon}} = \vec{k}_{SPP} + \overrightarrow{\Delta k} \tag{1.10}$$

On observe ainsi des grandes franges d'interférences (de quelques microns dans notre cas). L'orientation de ces franges (perpendiculaires au laser) suggère que le couplage est réalisé avec le mode SPP G_1.

On trace sur la figure 1.31 les relations de dispersion calculées des différents modes SPP (en bleu) dans la première zone de Brillouin, ainsi que la relation de dispersion de la lumière (en rouge) à un angle d'incidence de 73°. Le point de croisement, que nous appellerons "point de fonctionnement", entre la ligne de lumière et la branche repliée du mode SPP G_1 se situe à une longueur d'onde de 773 nm, en accord avec les courbes de réflectivité illustrées sur la

figure 1.16. Ce point de fonctionnement représente la résonance, dans le sens où le couple (ω,k) correspondant permet l'accord de phase entre les deux ondes (photonique et plasmonique).

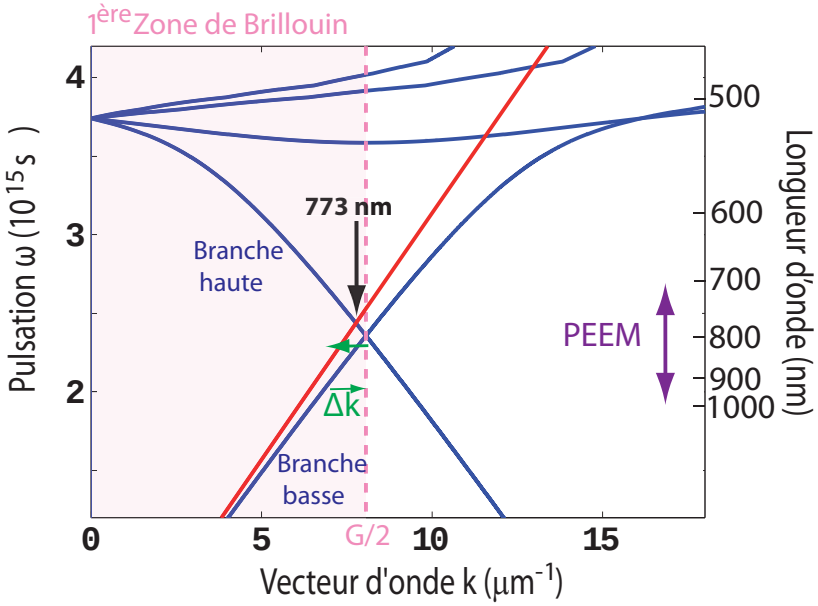

Figure 1.31: Relations de dispersion des SPP et de la lumière. La première zone de Brillouin correspond à la zone rosée. La ligne de lumière est tracée en rouge. Elle coupe la branche calculée de la relation de dispersion des SPP à $\lambda = 773$ nm.

On appelle branche basse la partie non repliée de la relation de dispersion des SPP (pulsations basses) et branche haute la partie repliée. On s'intéresse ici plus particulièrement aux battements du faisceau laser avec la branche basse, puisque les grandes franges apparaissent aux plus grandes longueurs d'onde.

On trace en vert le vecteur $\overrightarrow{\Delta k}$ qui correspond au battement entre l'onde lumineuse et la branche basse du mode SPP dans la première zone de Brillouin. La norme de ce vecteur varie en fonction de la longueur d'onde d'excitation. En effet, à basse longueur d'onde (pulsation élevée), la norme du vecteur $\overrightarrow{\Delta k}$ est plus importante que pour une grande longueur d'onde d'excitation (pulsation basse). La période $\lambda_b = \frac{2\pi}{\Delta k}$ issue du battement correspond à la période des franges d'interférence. Le calcul de λ_b en considérant la relation de dispersion du mode SPP G_1 comme représentée sur la figure 1.31 conduit à des valeurs de λ_b comprises entre 9 μm et 17 μm pour une longueur d'onde d'excitation de 700 nm et 1000 nm respectivement.

La période des grandes franges observées sur les images de PEEM est du même ordre de grandeur mais plus faible (entre 3 μm et 5 μm) que ces valeurs théoriques. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le calcul de la relation de dispersion des modes SPP est ici réalisé en considérant une surface plane. Etudions maintenant la relation de dispersion des SPP lorsque l'on tient compte du relief de l'échantillon.

Couplage par un réseau 2D : ouverture d'une bande interdite en $k = \frac{\pi}{a}$

Les relations obtenues en repliant la relation de la surface plane sont valables dans la limite où le relief périodique est très faible. La prise en compte de l'amplitude de ce relief, notée h,

est cependant nécessaire pour apporter une description plus précise des relations de dispersion. Nous utilisons pour cette description un modèle développé par W. L. Barnes dans la référence [BPKS96] pour un système 1D plasmonique périodiquement corrugué (sinusoïdal).

Pour $k = \frac{\pi}{a}$, c'est-à-dire pour une longueur d'onde égale à deux fois la période du réseau, l'introduction d'une corrugation à la surface de la surface métallique fait apparaître deux modes d'énergie stationnaires, avec une distribution de charges (creux et ventres) différente suivant le mode considéré, comme illustré sur la figure 1.32 a). L'énergie associée à ces deux modes n'est pas la même du fait de la courbure du champ différente dans les deux cas. Cela conduit à une levée de dégénérescence entre ces deux modes, en $k = \frac{\pi}{a}$, et à l'ouverture d'une bande interdite d'énergie. Ce raisonnement est similaire au phénomène d'ouverture d'une bande interdite d'énergie dans un cristal photonique diélectrique. De la même façon, les modes de propagation de la lumière de période deux fois la période du réseau sont associés à deux modes d'énergie différents. Les ventres de l'un des modes sont alors localisés dans le milieu d'indice le plus fort, et, pour l'autre mode, dans le milieu d'indice le plus faible, comme illustré sur la figure 1.32 b). Cela conduit à une levée de dégénérescence et à l'ouverture d'une bande interdite [Joa01].

Revenons au modèle de Barnes pour l'ouverture d'une bande interdite plasmonique. On appelle ω_+ et ω_- les fréquences de part et d'autre de la bande interdite. Il n'y a pas de modes plasmons propagatifs autorisés dans le système pour des fréquences ω telles que $\omega^- < \omega < \omega^+$.

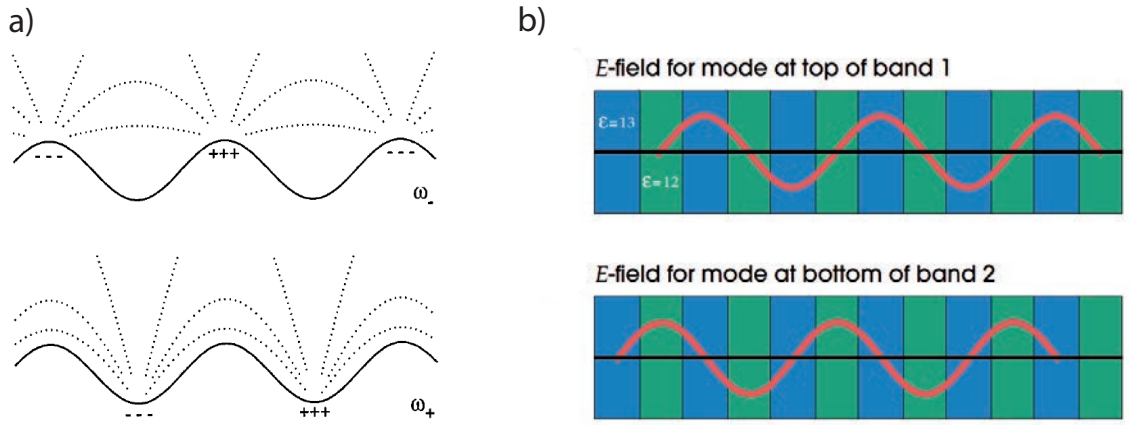

Figure 1.32: a) Représentation des modes de champ électrique aux basses (ω_-) et hautes fréquences (ω_+). Les lignes de champ sont davantage courbées dans le mode à haute fréquence, traduisant une plus grande énergie du champ. Figure extraite de la référence [BPKS96]. b) Champ électrique dans un cristal photonique constitué d'une multicouche de milieux d'indice élevé (en bleu) et faible (en vert). L'énergie des modes est concentré dans l'un ou l'autre milieu, suivant la bande d'énergie considérée. Figure extraite de la référence [Joa01].

Le modèle de Barnes prédit une largeur $\Delta\omega$ de la bande interdite, ainsi qu'une fréquence centrale $\overline{\omega}$ définies comme suit :

$$\Delta\omega^2 = \frac{4c^2\kappa^3 b}{\sqrt{-\epsilon_m\epsilon_d}}\Big(1 - \frac{7}{2}(\kappa b)^2\Big), \tag{1.11}$$

et

$$\overline{\omega}^2 = \omega_0^2(1 - (\kappa b)^2). \tag{1.12}$$

où $\kappa = \frac{\pi}{a}$, avec a le pas du réseau. b est l'amplitude de la composante harmonique du profil de surface, qui définit l'amplitude du relief de la structure. ω_0 correspond à la fréquence qu'aurait le mode SPP en l'absence de bande interdite. On remarque que, d'après ce modèle, la largeur de la bande interdite $\Delta\omega$ croît avec la racine de la profondeur du relief b. Par ailleurs, la fréquence moyenne de la bande interdite $\overline{\omega}$ diminue avec la profondeur b.

Nous indiquons les points $\omega^{\pm} = \overline{\omega} \pm \frac{\Delta\omega}{2}$, calculés d'après le modèle de Barnes, sur la figure 1.33, en prenant $b = 50$ nm.

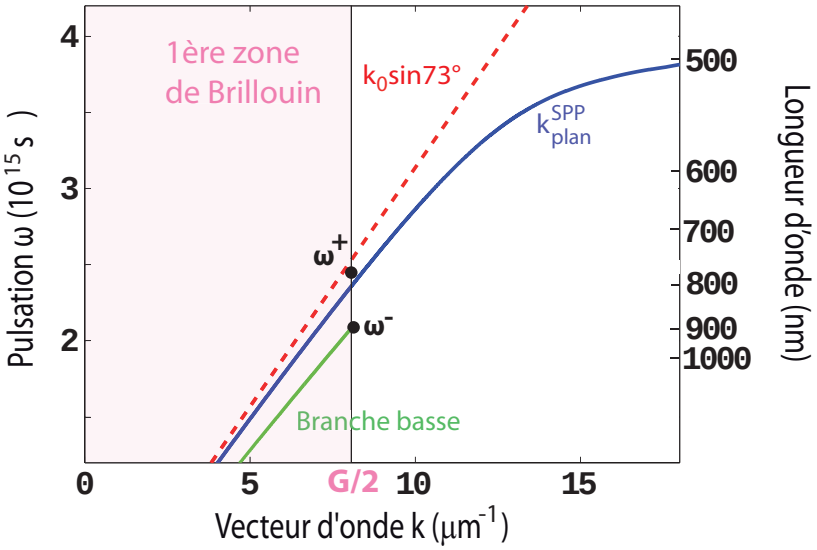

Figure 1.33: Relations de dispersion de la lumière à un angle $\theta = 73°$ d'incidence (en rouge) et du mode SPP sur une surface plane (en bleu). La première zone de Brillouin correspond à la zone rosée. La prise en compte de la corrugation de la surface entraîne l'ouverture d'une bande interdite au niveau du bord de la zone de Brillouin, associée aux fréquences ω^+ et ω^-.

Nous traçons, en vert sur la figure 1.33, la branche basse de la relation de dispersion des SPP. Pour cela, à partir de la valeur calculée de ω^- du modèle de Barnes [BPKS96], on fait l'hypothèse que la branche basse correspond à une homothétie de la relation de dispersion des SPP sur une surface plane k_{SPP}^{plan}, coupant ω_- au niveau du bord de la première zone de Brillouin.

La bande interdite obtenue d'après le modèle de Barnes s'étend sur une gamme de longueurs d'onde comprises entre 770 nm et 905 nm.

Les images expérimentales de PEEM correspondant à des longueurs d'onde comprises entre 730 nm et 760 nm environ ne font pas apparaître de franges. Ceci peut être dû au fait que ces longueurs d'onde correspondent à la bande interdite d'énergie de notre échantillon.

La bande interdite calculée par le modèle de Barnes ne correspond donc pas quantitativement à nos observations, puisque des franges d'interférence apparaissent entre 770 nm et 900 nm. Le modèle de Barnes ne constitue en effet qu'une approximation de la dégénérescence des modes dans notre système. Le possible désaccord entre la bande interdite de notre échantillon par rapport aux valeurs calculées en utilisant le modèle de Barnes peut trouver plusieurs explications. Tout d'abord, le calcul développé par Barnes est réalisé pour un réseau 1D, alors que nous travaillons sur des systèmes bidimensionnels. Ensuite, nos échantillons ne sont pas

parfaits et présentent un désordre en surface qui doit être pris en compte. L'incertitude sur la valeur de la profondeur de corrugation h, en particulier, n'est peut-être pas négligeable. Enfin, la température dans le PEEM, qui peut atteindre des valeurs élevées du fait de l'échauffement du laser, peut également modifier les propriétés de propagation à la surface du cristal (indice de l'or, recuit, ...).

On peut donc envisager que la bande interdite soit beaucoup plus étroite, ou bien décalée, permettant un couplage entre le faisceau lumineux incident et le mode SPP pour toutes les longueurs d'onde sondées au PEEM.

Toutefois, ce modèle constitue une approche intéressante de l'évolution qualitative de la période λ_b lorsque l'on considère une levée de dégénérescence des modes au niveau du bord de la première zone de Brillouin.

On trace sur la figure 1.34 a) la ligne de la lumière pour un angle d'incidence $\theta = 73°$, ainsi que la branche basse (par homothétie de la relation de dispersion des SPP sur l'or plan), de la relation de dispersion du mode SPP G_1 dans la première zone de Brillouin. Les relations de dispersion des différents modes SPP sur une surface corruguée sont également tracées (en bleu).

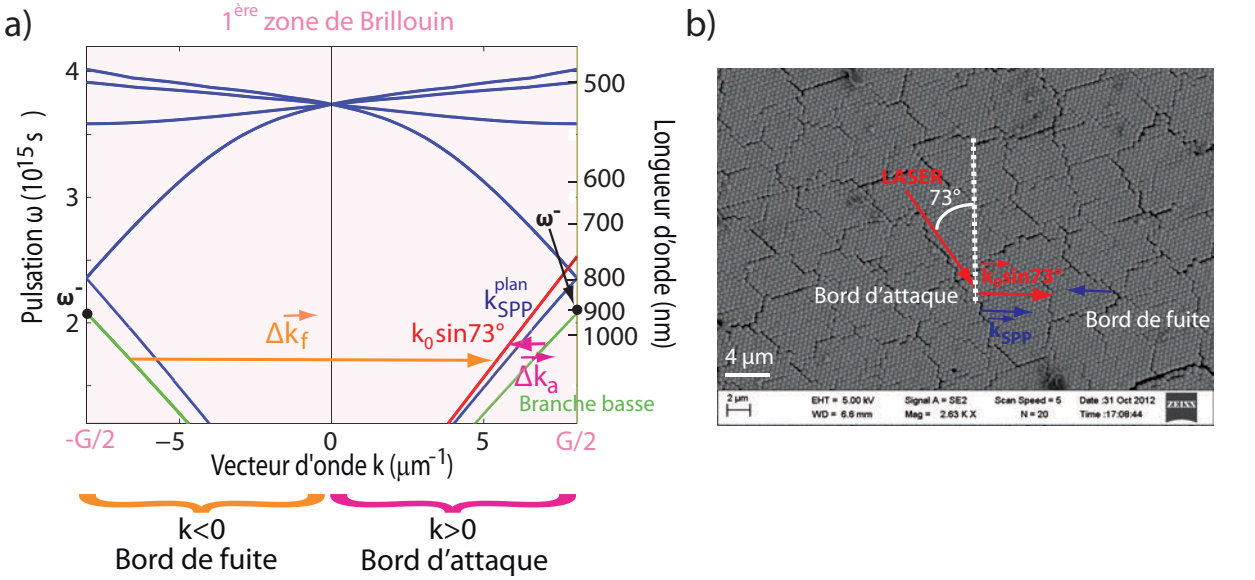

Figure 1.34: a) Relations de dispersion de la lumière, à un angle d'incidence de 73°, et des SPP à l'interface air-or en tenant compte de la bande interdite de Barnes. La périodicité du réseau permet de replier les bandes d'énergie des SPP dans la première zone de Brillouin. Le signe de k est fixé par la direction du laser. Le bord d'attaque correspond aux valeurs de k positives et le bord de fuite aux valeurs de k négatives. b) Image de MEB de l'échantillon 1. On représente le faisceau laser incident, qui fixe la direction positive de k. Au niveau du bord d'attaque, les SPP se propagent dans le même sens que la lumière. Au niveau du bord de fuite, les deux ondes sont contrapropagatives.

La première zone de Brillouin est représentée en rose. On trace en rouge la ligne de lumière pour une incidence de 73°. Les différentes branches d'énergie des SPP sont également tracées. La composante du vecteur d'onde de la lumière parallèle à la surface de l'échantillon est donnée par $k_0 \sin\theta$.

On rappelle que le bord d'attaque d'un domaine correspond à la zone du domaine où les SPP se propagent dans le même sens que la lumière. Le bord de fuite, au contraire, est caractérisé par des sens opposés des deux vecteurs d'onde, comme illustré sur la figure 1.34 b). On appelle $\overrightarrow{\Delta k}_a$ les vecteurs $\overrightarrow{\Delta k}$ issus de l'interférence entre la lumière et les modes SPP au niveau du bord d'attaque et $\overrightarrow{\Delta k}_f$ pour le bord de fuite. Comme on le voit sur le graphique de la figure 1.34 a), la norme de $\overrightarrow{\Delta k}$ varie en fonction de la bande d'énergie considérée, ainsi que de la valeur de pulsation ω considérée. Les battements sur les bords de fuite des domaines sont associés à des grandes valeurs de $\overrightarrow{\Delta k}$. On s'attend donc à ce que les battements de plus petit interfrange apparaissent sur les bords de fuite.

On attend donc, d'après la figure 1.34, deux types de franges, de période différentes, en accord, d'un point de vue qualitatif, avec les petites et grandes franges qu'on observe sur les images PEEM. Intéressons-nous maintenant à une estimation quantitative de la période des franges d'interférence afin de la comparer à nos valeurs expérimentales.

Calcul des périodes de battement

On représente sur la figure 1.35 les différentes périodes de battement associées aux vecteurs d'onde générés par les joints de grain en fonction de la longueur d'onde du laser incident.

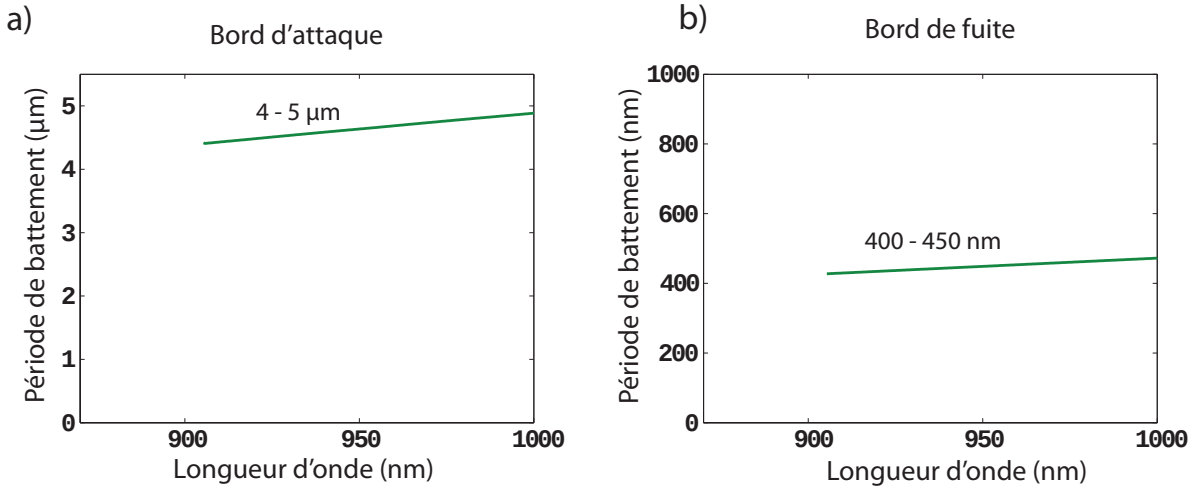

Figure 1.35: Période de battement entre la ligne de lumière $k_0 \sin 73°$ et la branches basse de la relation de dispersion des SPP sur le bord d'attaque (a) et de fuite (b).

La période de battement entre la ligne de lumière et la branche basse de la relation de dispersion des SPP, calculée d'après le modèle de Barnes, donnée par $\lambda_a = \frac{2\pi}{\Delta k_a}$, est tracée sur la figure 1.35 a). D'après cette courbe, la période de battement est d'environ 4 μm à 900 nm et atteint presque 5 μm à 1000 nm.

La figure 1.35 b) illustre, de la même façon, la période de battement $\lambda_f = \frac{2\pi}{\Delta k_f}$ associée au bord de fuite. Il s'agit du battement entre la ligne de lumière et la branche basse de la relation de dispersion du mode SPP G_1 se propageant dans le sens opposé à celui du laser, déduite du modèle de Barnes. Ce modèle prédit une période de battement comprise entre 400 et 450 nm environ sur une gamme de longueurs d'onde de 900 nm à 1000 nm. Cette période de battement

est plus petite que sur le bord d'attaque car la norme du vecteur $\overrightarrow{\Delta k}$ est dans ce cas beaucoup plus importante.

Le phénomène de battement entre la lumière et les SPP donne lieu à deux types de franges d'interférence. La période calculée pour les plus grandes de ces franges est en accord avec la période des grandes franges mesurées sur les images de PEEM. La période des petites franges issues du battement entre le faisceau du laser et les modes SPP est très proche de la période du réseau (450 nm). Cela rend difficile de distinguer les petites franges créées par ce mécanisme de battement des petites franges correspondant à l'excitation des modes de Bloch, par le phénomène explicité dans la section 1.4.3. Le modèle de Barnes constitue donc une approximation de l'ouverture de la bande interdite effective de notre système qui permet de décrire qualitativement les franges observées sur les images issues des mesures de PEEM.

L'excitation des grandes franges observées à la surface de l'échantillon 1 est donc attribuée à deux mécanismes. Dans un premier temps, les joints de grains excitent, par diffraction de la lumière incidente, des modes SPP. Ensuite, le faisceau du laser incident interfère avec ces modes SPP excités. Les grandes franges sont le résultat de l'interférence entre le mode photonique et le mode plasmonique.

Le modèle proposé ici pour expliquer la formation de franges d'interférence constitue donc une première approche des processus de couplage de la lumière aux modes SPP, qui nécessitera d'être approfondie afin de pouvoir décrire de façon plus complète les différentes manifestations des figures d'interférence du champ électrique en surface.

1.5 Mesures de PEEM sur l'échantillon 4

Comme nous l'avons souligné précédemment, et démontré par les mesures au goniomètre, le couplage optique entre le lumière et les plasmons de surface est décalé vers les grandes longueurs d'onde lorsque le diamètre des billes, c'est-à-dire le pas du réseau, augmente. Afin d'observer si un tel décalage est également observé par les mesures de PEEM lorsque la période du réseau augmente, on reprend les mesures de PEEM en utilisant les échantillons 2 et 4, dont le pas du réseau est de 500 nm. Contrairement à l'échantillon 1, *ces réseaux n'ont pas de joints de grains séparant des domaines, leur surface n'est pas craquelée.*

De la même façon que pour l'échantillon 1, nous étudions dans cette section le couplage du faisceau incident à des modes de surface en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation d'excitation dans le cas de l'échantillon 4.

La longueur d'onde de couplage issue des mesures de réflectivité spéculaire sur cet échantillon 4 est de 830 nm (voir figure 1.18) et la profondeur de corrugation h est d'environ 100 nm.

1.5.1 Dépendance en longueur d'onde en polarisation p

Pour la première mesure réalisée sur l'échantillon 4, nous fixons la polarisation d'excitation en p, avec une puissance du laser de 65 mW. Le champ de vue est de 50 μm et le courant dans la lentille objective est de 1411.5 mA. On représente sur les figure 1.36 a) et b) les images de PEEM obtenue avec une excitation de 700 nm et 840 nm respectivement.

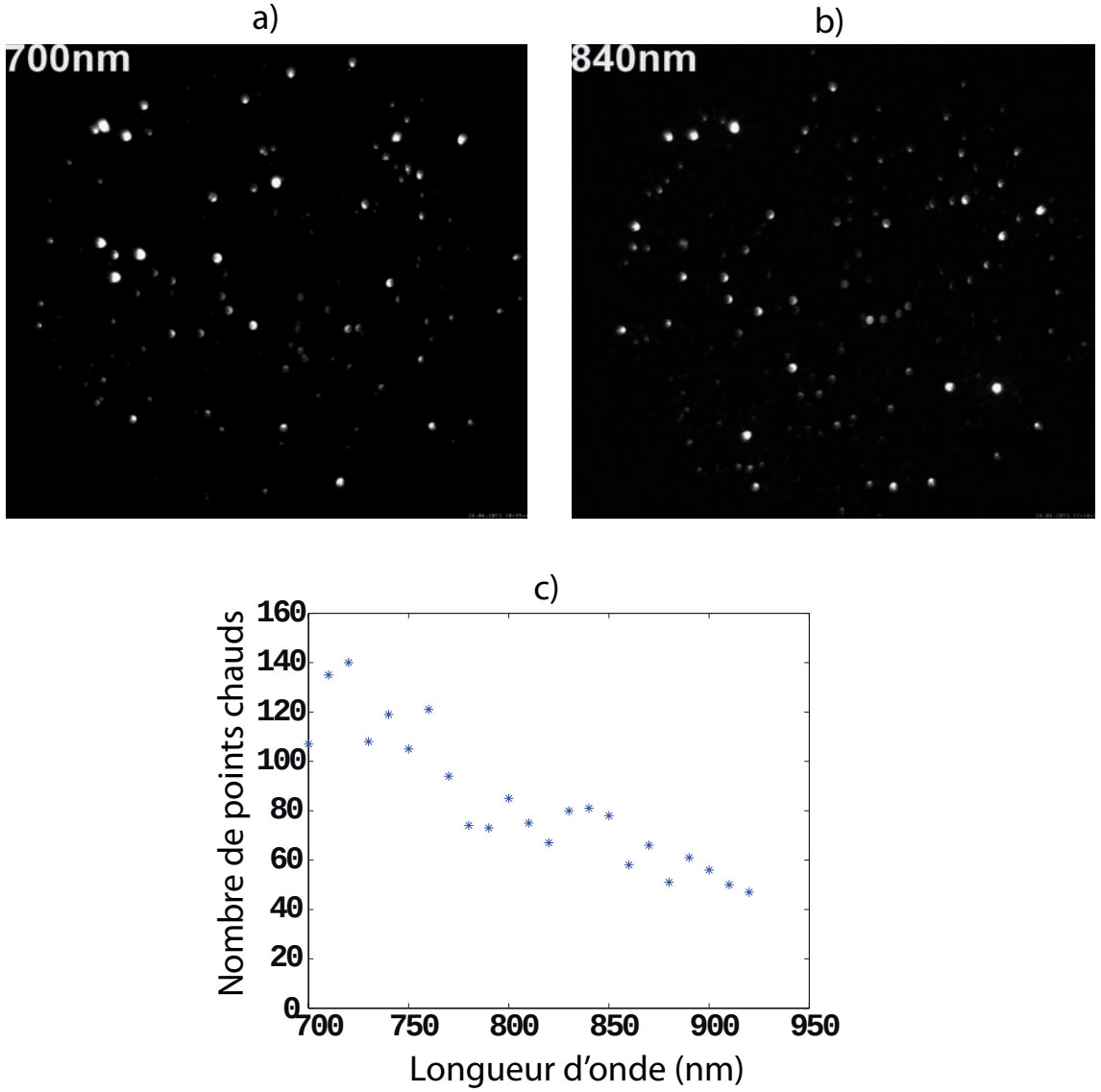

Figure 1.36: Images de PEEM **en polarisation p** de l'échantillon 4 (sans joints de grains) à 700 nm (a) et 840 nm (b). Seuls des points chauds sont visibles, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. c) Nombre de points chauds en fonction de la longueur d'onde d'excitation sur cette zone. Les points chauds sont toujours présents et plus nombreux à faible longueur d'onde.

La première observation sur ces images est l'absence complète de franges, contrairement au cas de l'échantillon 1. On observe ici uniquement des points chauds, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. On fait la même observation sur les images d'autocorrélation 2D (non présentées ici).

On pourrait envisager que les points chauds, dûs à une corrugation plus importante du réseau dans le cas présent, qui confinerait le champ électrique, à la puissance six (car il s'agit d'un processus à trois photons), dans l'entrefer des billes, masquerait la signature d'un couplage sous forme de franges. La raison de l'absence totale de franges serait donc due au processus dominant de couplage sous forme de points chauds. Deux arguments s'opposent cependant à cette possibilité :

- Le premier repose sur le fait que les mesures à l'AFM préalablement réalisées et exposées plus haut on montré, pour l'échantillon 4, une profondeur de corrugation d'environ 100 nm, qui est une valeur proche de la profondeur de corrugation de l'échantillon 1 (90 nm dans ce cas).
- Par ailleurs, nous avons observé en PEEM des zones de l'échantillon 4 sans points chauds. En augmentant peu à peu la puissance d'excitation, nous n'observons ni points chauds, ni franges. L'absence totale de franges dans ce cas suggère par conséquent que les joints de grains sont indispensables à une signature du couplage sous forme de périodicité du champ électrique.

L'absence totale de franges indique donc que les joints de grains (craquelures) sont nécessaires à leur création. Cela peut s'expliquer par le fait qu'un réseau périodique sans joint de grains permet l'excitation de modes SPP sur une gamme de longueur d'onde très restreinte (autour de la longueur d'onde de couplage obtenue par les mesures de réflectivité optique), afin de réaliser l'accord de phase. Lorsque le réseau présente des joints de grains, la diffraction permet le couplage entre la lumière et les SPP sur un intervalle de longueur d'onde beaucoup plus large. En effet, dans ce cas, les multiples vecteurs d'onde $\vec{k}$ diffractés permettent de satisfaire la condition d'accord de phase à différentes longueurs d'onde. Le couplage sous forme de franges d'interférences est alors possible.

Un traitement des images à l'aide des logiciels Imago, développé par Ludovic Douillard du CEA-Saclay, et Paint.NET permet, par un système de masques, de compter les points chauds sur une image ou encore de mesurer leur intensité respective.

On représente sur la figure 1.36 c) le nombre de points chauds observés en fonction de la longueur d'onde. Les points chauds sont présents à la surface quelle que soit la valeur de λ. En revanche, on remarque qu'ils sont trois fois plus nombreux à 700 nm qu'à 930 nm. On compare deux à deux les images de la surface excitée à 700 nm, 750 nm, 800 nm, 850 nm 900 nm afin de compter le nombre de points chauds communs à deux longueurs d'onde successives. La fraction de points chauds communs entre deux images est d'environ 30%. On n'observe pas de résonance du nombre de points chauds à une longueur d'onde particulière.

On s'intéresse maintenant à l'intensité de ces points chauds. Pour cela, on crée un masque qui repère la position des points chauds sur une image. En appliquant ce masque à toutes les images de la série, on peut connaître l'évolution de l'intensité de chaque point chaud en fonction de la longueur d'onde d'excitation. On fait attention à ne pas choisir uniquement les points chauds les plus brillants mais tous les points chauds, pour ne pas introduire de biais. De la même façon, la réalisation de masques à différentes longueurs d'onde permet d'éviter un biais statistique.

On réalise un masque de plusieurs dizaines de points chauds, repérés sur une zone donnée sur cinq images de la série présentées ci-dessus, correspondant aux longueurs d'onde d'excitation de 700 nm, 750 nm, 800 nm, 850 nm et 900 nm. Chacun des cinq masques indique la position des points chauds repérés à une longueur d'onde fixée. On trace ensuite l'intensité des points chauds, repérés par chaque masque respectivement, en fonction de la longueur d'onde. Ces courbes sont représentées sur la figure 1.37. Il est à noter que l'on peut comparer les intensités d'une image à l'autre, au sein d'une même série d'images.

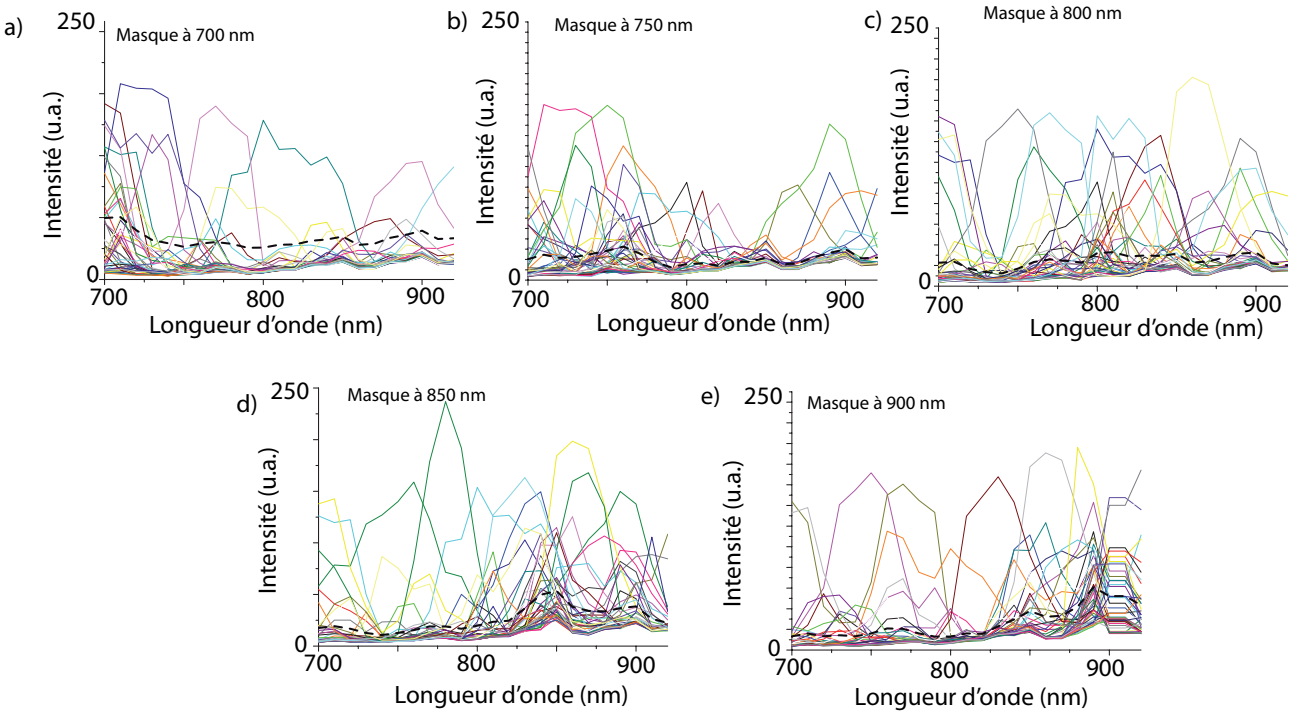

Figure 1.37: Evolution des points chauds repérés sur l'image de PEEM de l'échantillon 4 excité **en polarisation p** à 700 nm en a), 750 nm en b), 800 nm en c), 850 en d) et 900 nm en e). La courbe en pointillés représente le spectre moyen pour chacun des masques.

La largeur spectrale des points chauds est de l'ordre de 50 nm. On remarque que les points chauds sont, de manière générale, plus intenses à la longueur d'onde pour laquelle le masque a été réalisé. Cela traduit le fait que la prise en considération d'un seul de ces masques introduit un biais. L'observation des cinq masques, en revanche, montre que ces points chauds présentent toute sorte de résonances. Les différentes courbes observées indiquent que, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, des points chauds sont excités avec une intensité toujours assez élevée pour certains d'entre eux. Nous traçons en pointillés le spectre moyen associé à chaque masque. Les spectres moyens tracés pour les différents masques ne font pas clairement apparaître de longueur d'onde pour laquelle l'intensité des points chauds est plus importante. *Ce résultat suggère que les points chauds observés sont dûs à un couplage du faisceau lumineux incident à des modes plasmons localisés.*

1.5.2 Dépendance en longueur d'onde en polarisation s

Nous réalisons ensuite la même mesure en polarisation s. La zone considérée à la surface de l'échantillon est la même qu'en polarisation p. On diminue le temps d'intégration par rapport à la mesure en polarisation p (passant de 1 s à 0.25 s). Les figures 1.38 a) et b) illustrent la distribution du champ électrique pour une longueur d'onde d'excitation de 700 nm et de 840 nm respectivement.

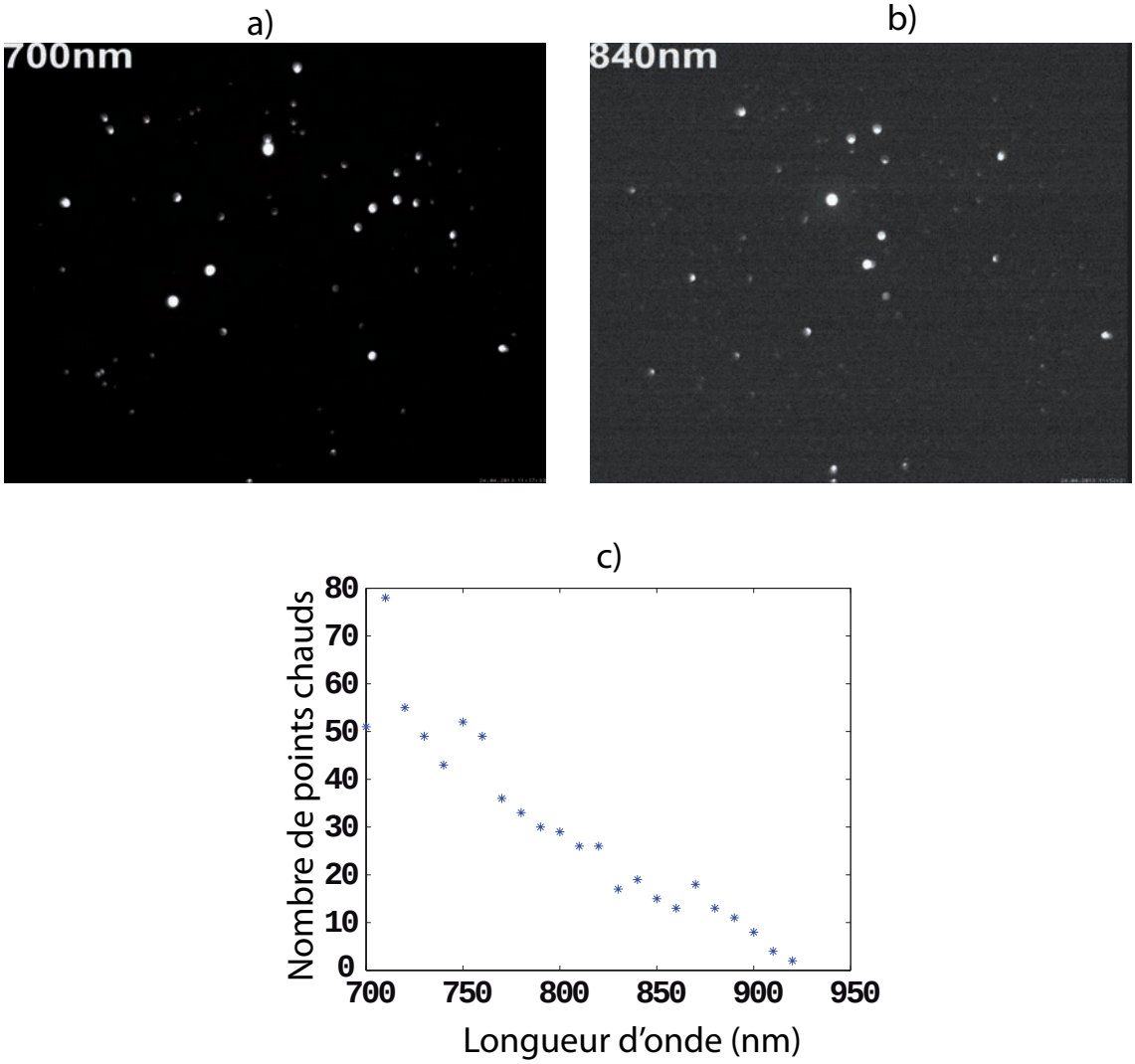

Figure 1.38: Images de PEEM sur l'échantillon 4 **en polarisation s** à 700 nm (a) et 840 nm (b). c) Nombre de points chauds en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

De la même manière que pour l'excitation en polarisation p, on observe uniquement des points chauds sur la surface métallique, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. La figure 1.38 c) illustre l'évolution du nombre de points chauds en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Le nombre de points chauds décroît avec la longueur d'onde, disparaissant presque complètement vers 920 nm. La fraction de points chauds communs entre les images correspondant aux couples de longueurs d'onde [700 nm - 750 nm], [750 nm - 800 nm], [800 nm - 850 nm] et [850 nm - 900 nm] est d'environ 50%. Les points chauds sont moins nombreux qu'en polarisation p et disparaissent totalement à 920 nm.

Comme pour la polarisation p, on réalise un masque des points chauds de la série d'images en polarisation s, à différentes longueurs d'onde (700 nm, 750 nm, 800 nm, 850 nm et 900 nm). On représente l'intensité de quelques dizaines de points chauds repérés par chaque masque respectivement en fonction de la longueur d'onde. Ces courbes sont représentées sur la figure 1.39.

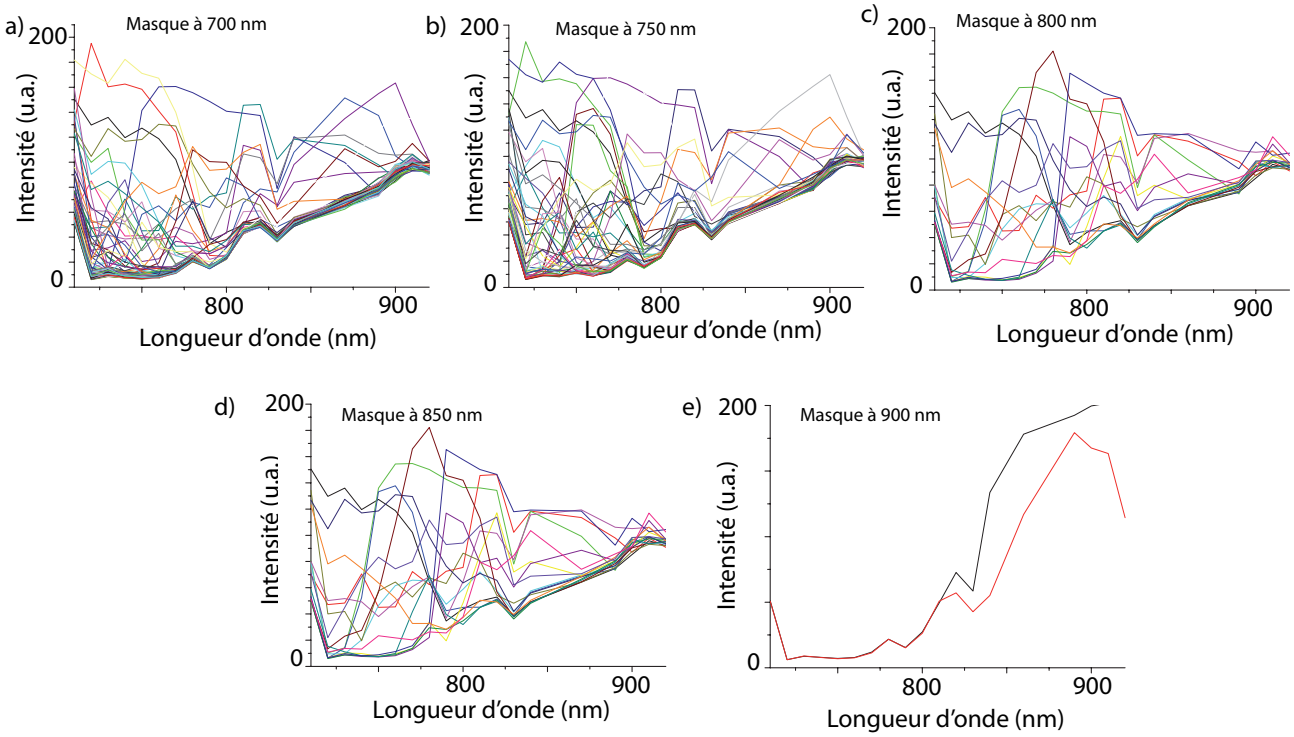

Figure 1.39: Evolution des points chauds repérés sur l'image de PEEM de l'échantillon 4 excité en polarisation s à 700 nm en a), 750 nm en b), 800 nm en c), 850 en d) et 900 nm en e).

L'augmentation constante du signal de photo-émission à partir d'une longueur d'onde de 800 nm, pour l'ensemble des points chauds, est probablement due à un artefact de mesure.

On n'observe pas de phénomène de résonance en termes d'intensité : des points chauds intenses sont excités quelle que soit la longueur d'onde à laquelle le masque a été réalisé (excepté pour les deux points chauds repérés par le masque à 900 nm, qui n'apparaissent qu'à partir de 850 nm).

L'échantillon 4 fait apparaître des points chauds uniquement. L'absence totale de franges sur cet échantillon peut s'expliquer par l'absence de joints de grains à la surface. Dans ce cas, un seul mode SPP peut être excité. Les interférences entre différents modes SPP (modes de Bloch), qui donnaient lieu à l'observation de franges dans le cas de l'échantillon 1, est donc impossible ici. Le nombre et l'intensité des points chauds varient en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ces points chauds sont présents à toutes les longueurs d'onde en polarisation p et disparaissent vers 920 nm en polarisation s et 1000 nm en polarisation p. On attribue leur présence à l'excitation de modes plasmons localisés.

1.6 Mesures de PEEM et de LEEM sur l'échantillon 2

Nous étudions à présent l'échantillon 2 par des mesures de PEEM et de LEEM. Le pas du réseau de cet échantillon est de 500 nm et la profondeur de corrugation h vaut 200 nm. La longueur d'onde de couplage entre le faisceau lumineux incident et les modes SPP se situe à 870 nm d'après les mesures de réflectivité spéculaire (voir figure 1.17).

Le nombre de points chauds est beaucoup plus important sur l'échantillon 2 que sur l'échantillon 4. Cette observation peut s'expliquer par le fait que la profondeur de corrugation h est plus élevée dans le cas de l'échantillon 2 ($h = 200$ nm) que pour l'échantillon 4 ($h = 100$ nm). Par conséquent, le champ électrique est plus confiné dans les entrefers entre les billes pour l'échantillon 2, menant à l'excitation d'un nombre plus important de points chauds.

1.6.1 Dépendance en longueur d'onde en polarisation p

Etudions dans un premier temps l'intensité des points chauds en fonction de la longueur d'onde d'excitation, au sein d'une série d'images de l'échantillon 2 excité en polarisation p. Commé précédemment, on trace sur la figure 1.40 l'intensité des points chauds repérés sur une zone de l'échantillon 2 en fonction de la longueur d'onde. Il y a 17 points chauds sur la zone considérée (champ de vue de 5μm).

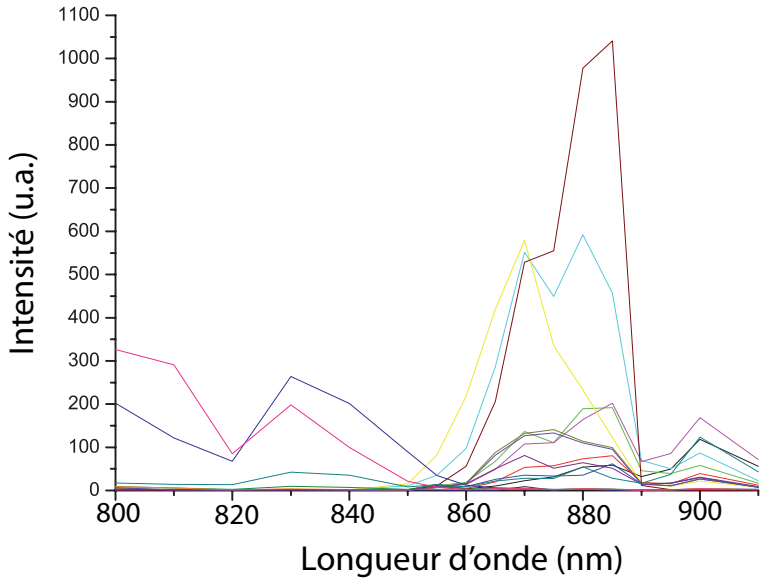

Figure 1.40: Evolution de l'intensité des points chauds, en polarisation p, en fonction de la longueur d'onde d'excitation sur l'échantillon 2.

Le pourcentage de points chauds communs entre les images à 800 nm et 850 nm, 850 nm et 900 nm est de 40%. Cette fraction de points chauds communs est de 20% entre l'image à 800 nm et l'image à 900 nm.

Les points chauds sont plus intenses à une longueur d'onde de 880 nm. Il y a donc une résonance des mesures PEEM à 880 nm, qui est une valeur proche de la longueur d'onde de couplage issue des mesures optiques (870 nm pour un angle d'incidence de 70° d'après la figure 1.17). *Ce résultat suggère que les points chauds observés correspondent à un couplage entre la lumière et les modes SPP. Contrairement au cas de l'échantillon 4, on observe donc une résonance du couplage de la lumière aux modes SPP à une longueur d'onde proche de la*

résonance de couplage issue des mesures de réflectivité. On observe également quelques points chauds assez brillants sur une gamme spectrale d'environ 30 nm de large autour de 820 nm. Ces points chauds, moins intenses qu'à 880 nm, sont attribués à un couplage à des modes localisés.

1.6.2 Dépendance en polarisation

Intéressons-nous à présent à l'évolution du nombre de points chauds en fonction de la polarisation d'excitation. Les figures 1.41 a) et b) illustrent les images de PEEM obtenues sur l'échantillon 2 en polarisation p et s respectivement, à une longueur d'onde de 870 nm. La puissance d'excitation est de 200 mW. Le champ de vue mesure 100 μm .

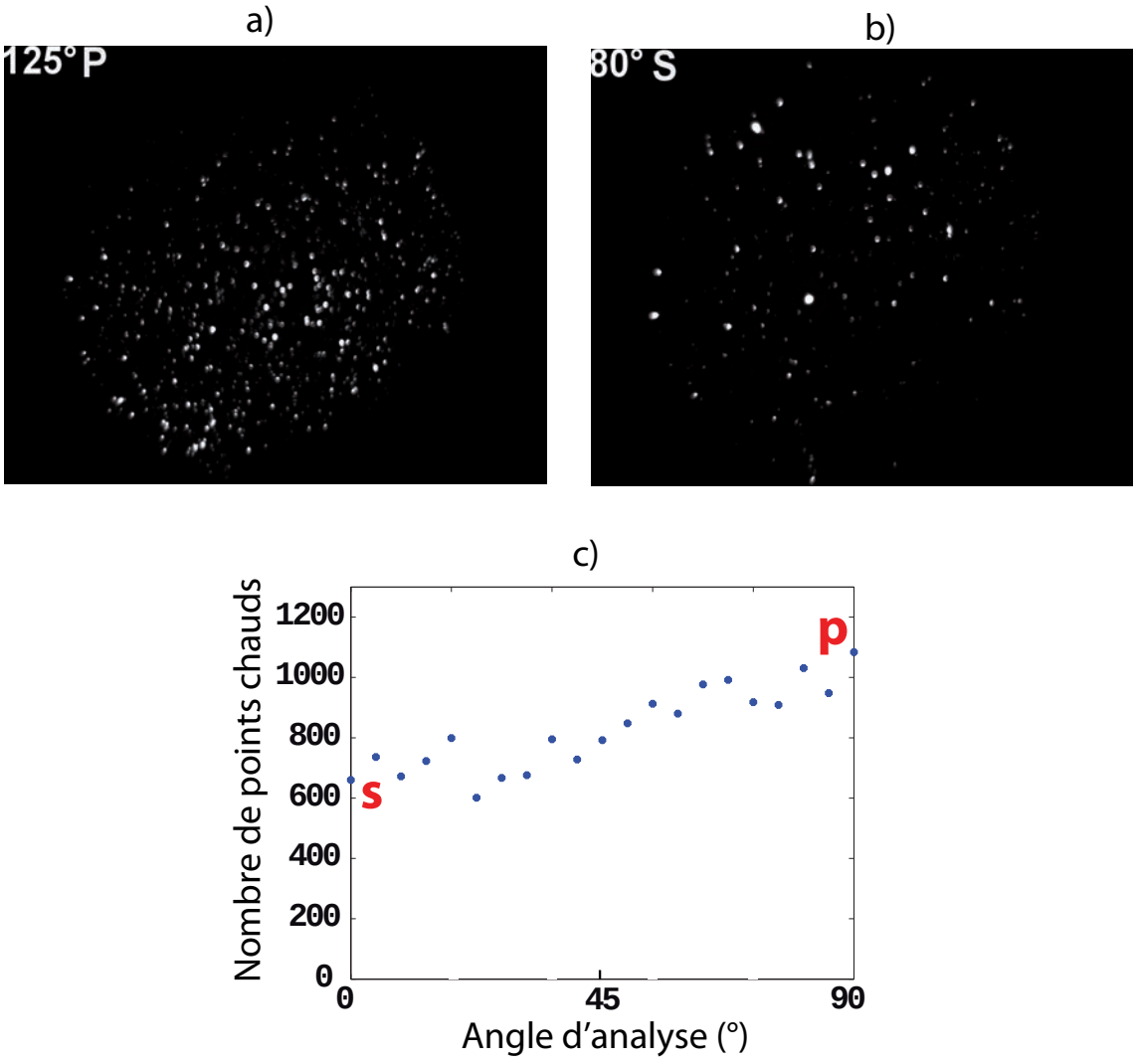

Figure 1.41: a) et b) : Images de PEEM de l'échantillon 2 excité à une longueur d'onde de 870 nm en polarisation p et s respectivement. c) Nombre de points chauds en fonction de la polarisation d'excitation. Les points chauds sont presque deux fois plus nombreux en polarisation p qu'en polarisation s.

La fraction de points chauds communs entre les images correspondant à un angle d'analyse [0° (s) - 45°], [45° - 90° (p)] et [0° (s) - 90° (p)] est assez faible (environ 5%).

Aucune signature de type franges n'est visible sur ces images. Le champ électrique à la surface n'apparaît que sous la forme de points chauds. En polarisation p, les points chauds sont beaucoup plus nombreux qu'en polarisation s, comme nous l'avions déjà remarqué sur l'échantillon 4. Le nombre de points chauds en fonction de l'angle de la lame demi-onde placée dans le faisceau d'excitation du laser, fixant la polarisation d'excitation, est tracé sur la figure 1.41 c). Le nombre de points chauds en p est presque deux fois supérieur que dans le cas d'une excitation en polarisation s. *Ce résultat peut suggérer que les points chauds constituent une signature du couplage de la lumière aux modes SPP propagatifs, qui excitent les points chauds, d'autant plus efficacement que le relief entre les billes est marqué. Il a été montré, dans le cas particulier d'un réseau 2D constitué de demi-sphères d'argent, que, du fait de la forme du réseau, des SPP peuvent, sous certaines conditions expérimentales, se dissiper sous la forme de plasmons localisés [MCHW08, FGVA12]. On peut alors envisager un phénomène de ce type dans le cas de nos mesures, indiquant finalement que les points chauds observés sont la signature à la fois d'une excitation directe de plasmons localisés par le faisceau lumineux incident et d'un couplage du faisceau incident à des SPP, qui excitent, à leur tour, des plasmons localisés. On peut enfin remarquer que seul l'échantillon 2 présente cette résonance observée sur les courbes de la figure 1.40, en polarisation p et à la longueur d'onde pour laquelle les expériences de réflectivité spéculaire ont montré un couplage maximum aux SPP. Rien de similaire n'a été observé avec l'échantillon 4. L'échantillon 2 a une profondeur de corrugation plus importante que l'échantillon 4, et des des singularités géométriques plus marquées. Cette géométrie va dans le sens d'une dissipation plus efficace des SPP en points chauds. Toutefois, des études complémentaires sur l'excitation des points chauds sont nécessaires afin de pouvoir confirmer cette interprétation.*

On réalise un masque des points chauds de la série d'images à une longueur d'onde d'excitation de 870 nm, à différents angles de la polarisation d'excitation (0° (s), 45° et 90° (p)). On représente l'intensité d'une soixantaine de points chauds, dont la distribution d'intensité est choisie de manière uniforme, repérés par chaque masque respectivement en fonction de la longueur d'onde. Ces courbes sont représentées sur les figures 1.42 a), b) et c). On trace également, pour chacun des trois masques, le spectre moyen d'intensité (en pointillés).

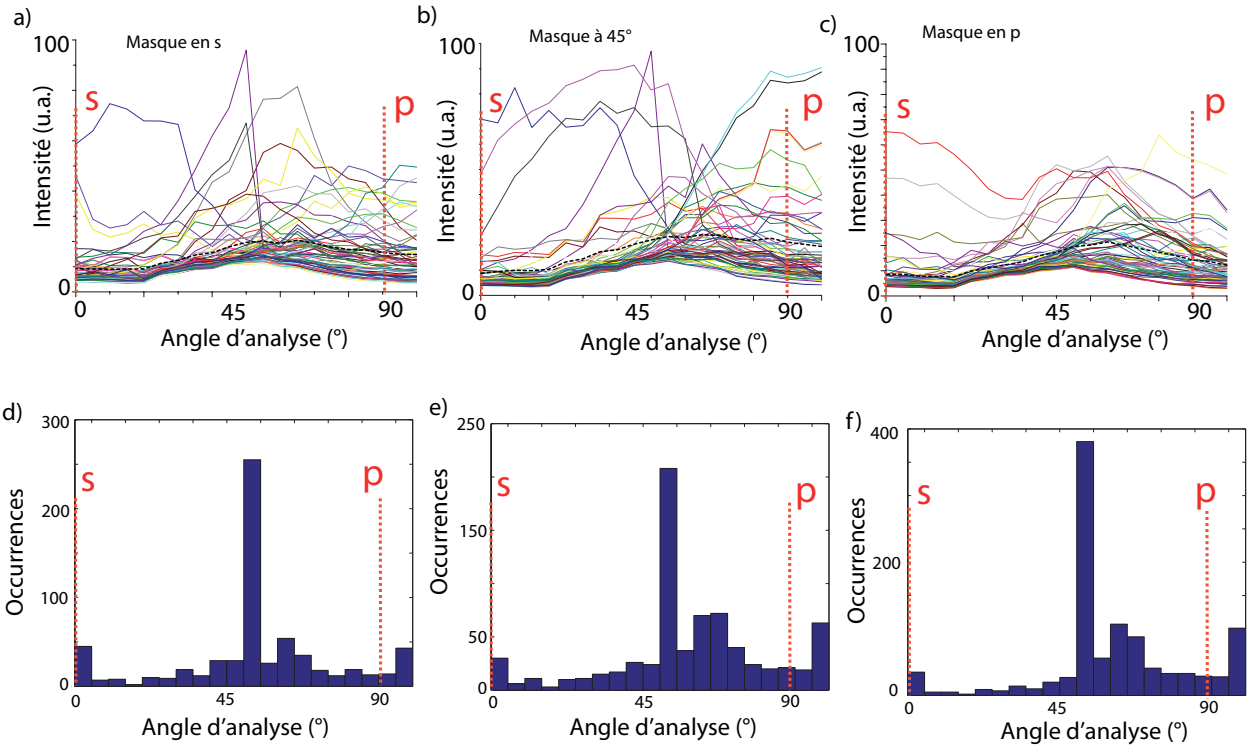

Figure 1.42: Evolution des points chauds repérés sur l'image de PEEM de l'échantillon 2 excité à 870 nm en polarisation s en a), avec un angle de polarisation de 45° en b) et en polarisation p en c). Le spectre d'intensité moyen de chaque masque est tracé en pointillés noir. Histogrammes des angles de polarisation correspondant au maximum d'intensité de chaque point chaud pour le masque réalisé à 0° (polarisation s) en d), à 45° en e) et à 90° (polarisation p) en f).

Les courbes d'intensité des différents points chauds observés sur les masques semblent faire apparaître un maximum d'intensité pour un angle d'analyse proche de 60°. Le spectre moyen présente également une légère sur-intensité pour un angle de 60°.

Afin de préciser cette observation, nous traçons, pour chaque masque, l'histogramme des valeurs de l'angle de polarisation correspondant au signal maximal de chaque point chaud sur les figures 1.42 d), e) et f). Ces histogrammes confirment le fait que les points chauds sont bien plus intenses pour un angle d'environ 60°. Par ailleurs, on remarque que les points chauds sont plus intenses en polarisation p qu'en polarisation s.

Les spectres d'intensité des points chauds réalisés sur l'échantillon 2 montrent, d'une part, qu'un angle de polarisation proche de 60° permet une excitation maximale des points chauds, en termes d'intensité. Ce résultat suggère que les modes localisés ont une géométrie qui permet de maximiser leur excitation pour une polarisation d'environ 60°. Cette observation peut s'expliquer par la direction cristallographique particulière associée à un angle de 60°, comme illustré sur la figure 1.43.

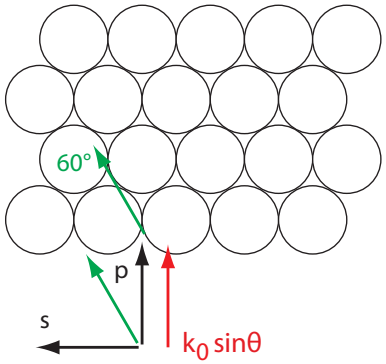

Figure 1.43: Vue du dessus de l'échantillon 2. Le vecteur d'onde du faisceau incident est représenté en rouge. La composante dans le plan de l'échantillon de la polarisation p est parallèle à $k_0 \sin\theta$. La direction de la polarisation à 60° est tracée en vert.

La direction de la polarisation à 60° est représentée en vert sur la figure 1.43. Il est envisageable que les interstices entre deux billes, ou entre trois billes, soient davantage excités du fait de cette direction particulière, donnant lieu à une intensité maximale des points chauds pour un angle de 60°. On peut donc considérer le processus suivant : les SPP sont excités lorsque l'onde excitatrice a une composante de polarisation verticale (polarisation p, mais aussi une polarisation intermédiaire entre s et p). L'onde SPP se propage le long de la surface. Lorsque la polarisation de l'onde est de 60°, cette direction particulière du champ électrique est perpendiculaire à un maximum de singularités géométriques de la surface, ce qui permet d'exciter plus efficacement les points chauds.

On observe uniquement des points chauds sur l'échantillon 2, dont le nombre et l'intensité varient en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation d'excitation. La distribution du champ électrique sous forme de points chauds est attribuée à un couplage à des plasmons localisés. Ceci est cohérent avec la présence des points chauds quelle que soit la polarisation d'excitation. La résonance de l'intensité des points chauds, sur l'échantillon 2, à une longueur d'onde proche de la résonance observée par les mesures de réflectivité spéculaire (870 nm), ainsi que le nombre plus important de points chauds en polarisation p qu'en polarisation s à 870 nm, suggèrent que les points chauds constituent, au moins en partie, une signature du couplage de la lumière à des modes SPP.

1.6.3 Mesures PEEM/LEEM

Le PEEM et le LEEM sont deux instruments qui peuvent fonctionner en parallèle, de façon simultanée, puisque les deux canaux d'excitation (photonique et électronique) sont indépendants l'un de l'autre. On peut alors choisir d'exciter l'échantillon soit avec le faisceau laser, soit avec le canon à électrons, soit avec ces deux sources en même temps. Dans ce dernier cas, les électrons détectés possèdent deux origines : photo-émission (PEEM) et diffusion élastique (LEEM). Il est possible d'imager les deux simultanément en raison de la proximité des énergies cinétiques des électrons issus de l'excitation par ces deux canaux. En effet, les électrons LEEM possèdent par définition une faible énergie cinétique, de l'ordre de 1 eV. Les photoélectrons possèdent également une faible énergie cinétique, égale à l'énergie de trois photons (puisque l'absorption de trois photons sont nécessaires à la photo-émission d'un électron) à laquelle il

faut soustraire le travail de sortie. Les énergies cinétiques de ces deux canaux étant proches, les paramètres de focalisation de la lentille objective le sont également et l'image finale est la combinaison d'une image LEEM et d'une image PEEM. En modifiant le niveau de courant du canon d'électrons, il est possible de modifier les poids relatifs de ces deux images. On obtient finalement deux images superposées, provenant d'une excitation photonique d'une part, et d'une excitation électronique d'autre part. Une zone de l'échantillon 2 imagée en LEEM et en PEEM/LEEM est représentée sur la figure 1.44 a) et b), respectivement.

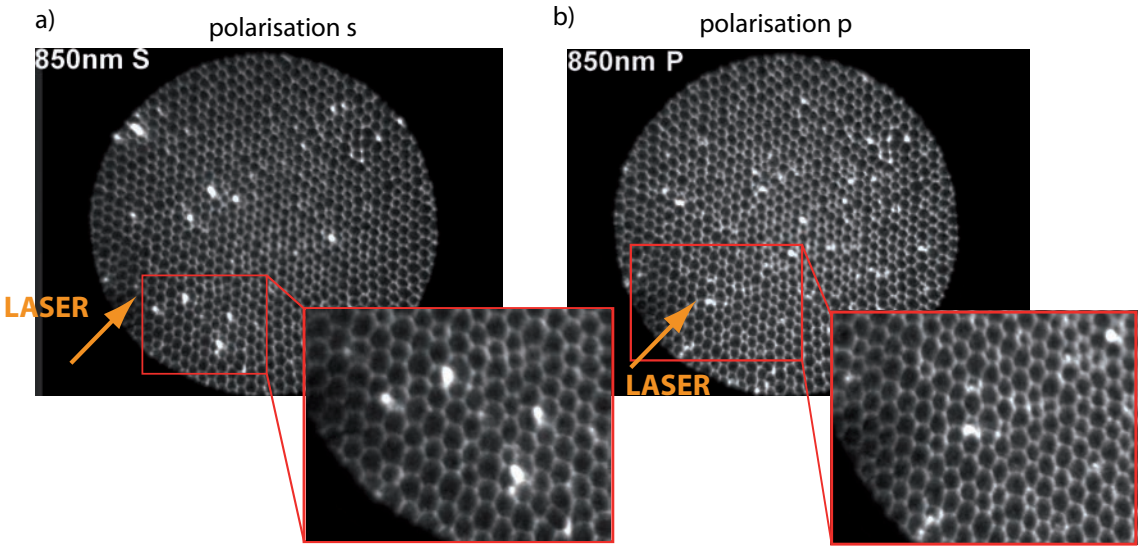

Figure 1.44: Image de la surface de l'échantillon 2 excité simultanément par les canaux PEEM et LEEM en polarisation s (a) et p (b). La longueur d'onde d'excitation est fixée à 850 nm. Le champ de vue est de 10 μm. On observe à la fois la topographie de la surface et la signature du couplage aux modes plasmoniques, sous forme de points chauds.

On distingue sur les figures 1.44 a) et b) le signal électronique issu de l'excitation en LEEM, qui correspond aux cercles brillants traduisant la topographie de la surface, du signal de photoémission, qui produit les points localisés très brillants (points chauds), correspondant à la distribution du champ électrique à la surface du métal corrugué. Les points chauds sont, comme nous l'avons déjà constaté précédemment, plus nombreux en polarisation p qu'en polarisation s. Ils apparaissent dans certains entrefers entre les billes, ainsi qu'au niveau des défauts de surface du réseau (lacune, par exemple). La position des points chauds n'est pas la même en polarisation s et en polarisation p.

Le dispositif PEEM/LEEM fournit une information sur le couplage du laser aux modes plasmons, corrélée à une investigation du profil de la surface sondée. Il est possible par conséquent de faire correspondre la position du maximum et du minimum de champ avec le profil de la surface, au cours d'une même mesure. Sur la figure 1.44, on observe que les points chauds sont toujours situés dans l'entrefer des billes ou au niveau des défauts du réseau, en polarisation s comme en polarisation p. Ce phénomène s'explique par le fait que les espaces entre les billes constituent des singularités géométriques, dans lesquelles le champ est très confiné, donnant lieu à un effet de pointe. L'excitation des points chauds est reliée aux propriétés locales du réseau, c'est pourquoi ils ne sont excités qu'au niveau de certains entrefers, dont la topologie est plus favorable à l'excitation de modes localisés.

1.7 Premiers résultats d'une mesure de LEEM sur l'échantillon 3

Nous avons réalisé des mesures de LEEM sur l'échantillon 3. Le pas du réseau de l'échantillon 3 vaut $a = 450$ nm et sa profondeur de corrugation h est d'environ 100 nm. Le champ de vue est de 5 μm et l'on fait varier sur cette série d'images le courant dans le lentille objective. Cela revient à modifier la distance focale de la lentille. On sonde dans ce cas différents plan de la surface de l'échantillon, mettant en évidence différents types de symétrie, comme on le voit sur la figure 1.45 ci-dessous.

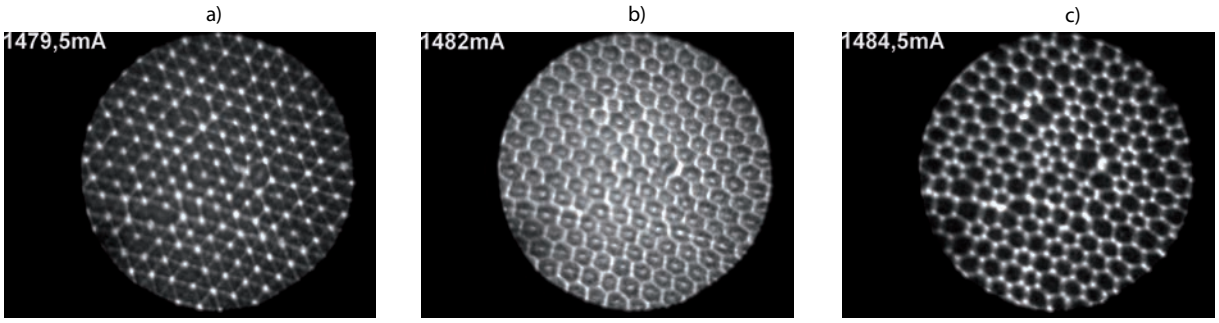

Figure 1.45: Images de LEEM de l'échantillon 3 pour différents courants de lentille objective : 1479.5 mA (a), 1482.0 mA (b) et 1484.5 mA (c). Champ de vue de l'ordre de 5 μm.

La figure 1.45 a), à faible courant, fait apparaître une symétrie triangulaire. Lorsque le courant augmente, l'image électronique obtenue tend vers une symétrie hexagonale. Ce phénomène peut s'expliquer en considérant la structure volumique de l'opale, sous la couche d'or. Ces images traduiraient une excitation locale du champ aux interstices entre les billes, sur les sites de nature tétrahédriques et octahédriques successivement. Cependant, cette hypothèse n'est valable que si l'on suppose l'épaisseur de la couche d'or suffisament fine pour que des électrons puissent la traverser.

Les premières images présentées ici constituent des résultats intéressants pour une étude topographique de l'échantillon, qui pourrait permettre de relier des propriétés de surface à l'excitation de modes propagatifs ou localisés à la surface de l'échantillon.

1.8 Conclusion

Nous avons illustré dans ce chapitre deux aspects du couplage de la lumière à des modes plasmoniques, localisés et propagatifs, grâce à des réseaux bidimensionnels de structure hexagonale synthétisés par voie chimique au laboratoire. Ce type de synthèse est rapide, ne requiert pas de centrale technologique et permet d'obtenir des réseaux de périodicité différente en changeant le diamètre des billes de silice. On peut ainsi moduler la longueur d'onde de couplage. Les mesures de réflectivité spéculaire font apparaître des creux d'absorption, que l'évolution en fonction de l'angle d'incidence permet d'attribuer à une excitation, par le faisceau lumineux incident, des SPP ou des résonances plasmons localisées. Le couplage aux SPP fait dans ce cas intervenir la relation d'accord de phase entre la composante parallèle du vecteur d'onde incident

et le plasmon excité et correspond au point de fonctionnement de la relation de dispersion de la lumière et des SPP respectivement. Les mesures par photoémission, réalisées en collaboration avec l'équipe de Ludovic Douillard et Fabrice Charra au CEA-Saclay, ont permis de mettre en évidence, grâce à une résolution spatiale bien supérieure à celle des mesures optiques, d'autres caractéristiques du couplage de la lumière aux modes plasmoniques. Par une cartographie de la distribution du champ électrique en surface des réseaux métalliques, cette technique permet une observation directe des phénomènes de couplage, sous la forme de franges d'interférences ou de points chauds. Ces derniers apparaissent quelle que soit la polarisation d'excitation. Ils sont brillants, très localisés et toujours situés à l'entrefer entre les billes. L'origine de ces points chauds est attribuée à l'excitation de modes plasmons localisés. Les différentes campagnes de mesures nous ont par ailleurs amenés à la conclusion que les joints de grains, qui forment des craquelures à la surface de l'échantillon, permettent, par leur rôle de lanceurs de plasmons, d'exciter de nombreux modes de Bloch et ainsi d'observer des franges d'interférence.

L'ensemble de ces mesures constituent des résultats originaux, mettant en jeu un certain nombre de processus de couplage complexes dont l'interprétation physique n'est pas encore complètement définie. Les difficultés rencontrées concernant la compréhension des phénomènes mis en jeu sont notamment dues au fait que les réseaux plasmoniques utilisés ne forment pas des structures à symétrie parfaite. En ce sens, des simulations de propagation photonique et plasmonique appliquées à des structures désordonnées sont actuellement en cours dans l'équipe, afin d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de couplage dans ce type de système.

Enfin, le recours à des matériaux permettant une propagation plus importante des modes SPP que dans l'or est envisagé. Ainsi, des mesures de couplage sur des opales recouvertes d'une couche d'argent vont être réalisées prochainement. La dissipation des modes SPP sera en effet moins importante, dans la gamme de longueur d'onde où l'on travaille, que dans le cas de l'or, puisque l'absorption dans l'argent a lieu pour des longueurs d'onde inférieures. On peut ainsi imaginer, à plus long terme, contrôler la réponse des points chauds, pour l'heure aléatoire, par des modulations du front d'onde d'excitation (à l'aide d'un SLM, par exemple).

D'autres travaux, à un stade encore trop peu avancé pour faire l'objet d'une étude détaillée dans ce manuscrit, ont été par ailleurs réalisés. Nous avons ainsi obtenu des premiers résultats de synthèse de pyramides d'or, synthétisés à partir d'une monocouche de billes de silice recouverte d'une couche d'or puis dispersées dans du chloroforme. Une image MEB d'un échantillon de pyramides est illustrée sur la figure 1.46.

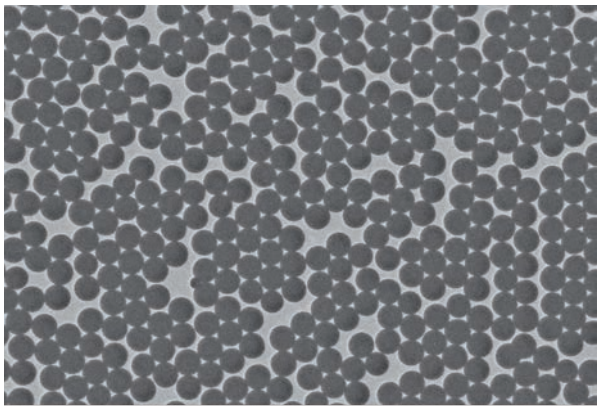

Figure 1.46: Image MEB d'un échantillon de pyramides d'or. Les cercles plus foncés correspondent à l'empreinte des billes, dispersées dans le chloroforme.

Certaines parties de l'échantillon présentent des zones ordonnées sur plusieurs microns. Ces résultats préliminaires constituent un premier pas vers les réalisations prometteuses issues des techniques de "nanosphere lithography" [MMT+08]. On peut notamment envisager de déposer des émetteurs, à l'échelle individuelle, entre deux pointes d'or afin d'augmenter l'émission. Des études portant sur ce type de systèmes font l'objet d'une thèse qui commence dans l'équipe.

Chapitre 2

Modélisation des mesures de polarisation

Sommaire

2.1 Le dipôle d'excitation 68
2.2 Mesure de l'orientation d'un dipôle d'émission par différentes méthodes expérimentales 72
2.3 Rôle de l'environnement 80
2.4 Cas (i) : dipôle dans un milieu homogène 83
2.5 Cas (ii) et (iii) : réflexion à l'interface 90
2.6 Cas (iv) : transmission à l'interface avec $n_1 > n_2$ 94
2.7 Cas (v) : transmission à l'interface avec $n_1 < n_2$ 98
2.8 Dipôle dégénéré 106
2.9 Evolution du degré de polarisation en fonction des paramètres expérimentaux 109

Introduction

Dans ce chapitre, l'émission d'un nanoémetteur en champ lointain est modélisée à partir des équations de Maxwell, c'est-à-dire par un traitement classique des équations de champ. Les dimensions des émetteurs dont le champ électrique et la puissance rayonnée sont calculés au cours de ce chapitre sont supposées très inférieures à la longueur d'onde. On peut par conséquent approximer l'émission d'un nanoémetteur par celle d'un dipôle oscillant.

La nature - linéaire ou dégénérée - du dipôle, son environnement, ainsi que la configuration expérimentale utilisée, modifient l'expression du champ rayonné. Le modèle que nous développons dans ce chapitre prend en compte ces différents paramètres ainsi que l'orientation du dipôle dans l'espace et permet de développer l'expression du champ électrique émis par un dipôle dans diverses configurations expérimentales. On montre notamment qu'une analyse en polarisation permet d'accéder à l'orientation complète d'un dipôle d'émission, permettant ainsi d'optimiser son couplage à une nanostructure photonique ou plasmonique.

- Dans une première partie, nous décrivons le principe et les réalisations expérimentales d'analyse en polarisation d'excitation, afin de montrer en quoi elles se distinguent et ne doivent pas être confondues avec les analyses en polarisation d'émission qui sont décrites dans cette thèse.
- Nous passons ensuite en revue les différentes techniques qui ont été rapportées, au cours des dernières années, pour déterminer l'orientation d'un dipôle émetteur. Nous situons dans ce contexte la méthode basée sur l'analyse polarimétrique que nous mettons en place au Chapitre 3.
- Dans une troisième partie, nous définissons la situation à modéliser. Nous détaillons les cinq configurations expérimentales qui sont étudiées au cours de ce chapitre (émetteur en milieu homogène, émetteur posé sur une lame de verre, objectif à air ou à immersion, etc).
  Les calculs du champ électrique et de l'intensité émise par un dipôle linéaire dans les différentes configurations expérimentales sont ensuite développés.
- La quatrième partie est consacrée au cas d'un dipôle en milieu homogène.
- Les cinquième, sixième et septième parties traitent des cas plus élaborés qui consistent à considérer une interface à proximité du dipôle.
- Dans la partie suivante, nousn considérons le cas où l'émetteur présente deux niveaux émetteurs dégénérés de polarisations orthogonales ("dipôle 2D"). Nous insistons en particulier sur l'importance de la prise en compte de la nature (1D ou 2D) du dipôle et de son environnement dans la construction du modèle.
- La dernière partie de ce chapitre présente et discute les résultats du modèle, et étudie l'influence des paramètres expérimentaux, tels que la présence d'une interface et l'ouverture numérique de l'objectif de microscope, sur l'interprétation de l'orientation d'un dipôle.

2.1 Le dipôle d'excitation

2.1.1 Orientation du dipôle d'excitation

Les premières mesures de polarimétrie menées sur des dipôles individuels portaient sur une étude du dipôle d'excitation [HLCW99] et consistaient à moduler la polarisation d'un faisceau laser d'excitation, excitant ainsi un dipôle individuel avec un faisceau dont la polarisation varie au cours du temps. L'intensité émise par le dipôle était alors enregistrée en fonction de l'angle de polarisation d'excitation.

Dans cette expérience cependant, l'orientation complète du dipôle d'excitation ne peut être déterminée. En effet, le champ électrique au point focal sonde principalement la composante azimuthale du dipôle d'excitation qui est dans le plan perpendiculaire à l'axe de propagation, repérée par l'angle Φ, cependant que sa composante orthoradiale hors plan, repérée par l'angle Θ, ne peut pas être déterminée [GCRW96].

Afin de préciser notre propos, détaillons le principe de cette mesure. Un montage expérimental typique d'analyse de la polarisation d'excitation est représenté sur la figure 2.3 a) ci-dessous. Ce montage comprend un polariseur placé dans le chemin du faisceau laser d'excitation, afin de fixer la polarisation de la source. Une lame demi-onde montée sur un moteur rotatif est placée juste après le polariseur et permet, en tournant, de tourner la polarisation d'excitation.

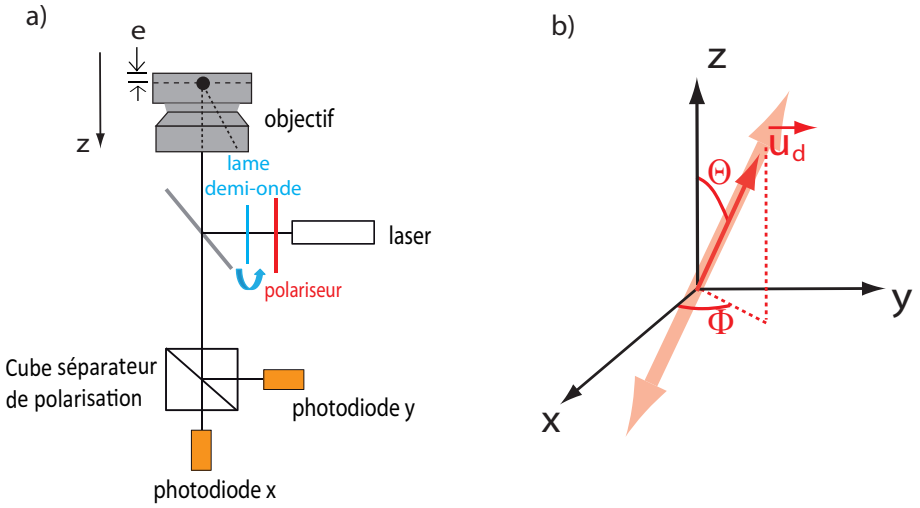

Figure 2.1: a) Montage expérimental pour sonder l'orientation du dipôle excité. Une lame demi-onde tourne de façon continue dans le faisceau laser d'excitation, dont la polarisation est fixée en amont par un polariseur. La polarisation d'excitation du dipôle est alors modulée. b) Le dipôle excité est aligné suivant $\vec{u}_d$. Son orientation est repérée par les angles (Θ,Φ).

Le laser excite un émetteur individuel pendant que la lame demi-onde tourne de façon continue, avec un angle $\frac{\alpha_{\text{exc}}}{2}$. L'orientation de la polarisation d'excitation est alignée suivant le vecteur $\vec{u}_{\alpha_{\text{exc}}}$.

Le vecteur $\vec{u}_{\alpha_{\text{exc}}}$ a pour expression :

$$\vec{u}_{\alpha_{\text{exc}}} = \begin{pmatrix} \cos\alpha_{\text{exc}} \\ \sin\alpha_{\text{exc}} \\ 0 \end{pmatrix} \tag{2.1}$$

On mesure l'intensité émise par le dipôle $I(\alpha_{\text{exc}})$ sur deux photodiodes situées de part et d'autre d'un cube séparateur de polarisation, comme illustré sur la figure (2.3) a). Le dipôle est orienté suivant le vecteur unitaire $\vec{u}_d$, orienté par les angles (Θ,Φ) (voir figure 2.3 b)).

On peut donc exprimer le vecteur $\vec{u}_d$ comme :

$$\vec{u}_d = \begin{pmatrix} \sin\Theta\cos\Phi \\ \sin\Theta\sin\Phi \\ \cos\Theta \end{pmatrix} \tag{2.2}$$

La référence [HLCW99] montre que l'orientation du champ électrique d'excitation $\vec{E}_{\text{exc}}$, *au niveau de l'émetteur* (focalisé par l'objectif), est très proche de l'orientation du vecteur unitaire $\vec{u}_{\alpha,\text{exc}}$, qui représente l'orientation de la polarisation du faisceau d'excitation (en entrée de l'objectif). Ce petit écart s'explique par le fait que la composante longitudinale du champ électrique est inexistante ou très faible, suivant la valeur de l'ouverture numérique de l'objectif utilisé, au niveau de l'émetteur considéré. A faible ouverture numérique, il n'y pas de composante longitudinale, le champ est dans le plan (x,y), normal au faisceau d'excitation. La composante longitudinale du champ croît avec l'ouverture numérique, mais la référence [HLCW99] montre

que, même pour une ouverture numérique de 1.4, cette composante peut être négligée au niveau du point focal, ou très près du point focal.

Par conséquent, on peut exprimer l'intensité émise par un dipôle linéaire dont on module la polarisation d'excitation comme :

$$I(\alpha_{\text{exc}}) \propto |\vec{u}_d.\vec{E}_{\text{exc}}|^2 \propto I_0|\vec{u}_d.\vec{u}_{\alpha_{\text{exc}}}|^2 \tag{2.3}$$

où I_0 représente l'intensité du faisceau d'excitation utilisé (si on excite en-dessous de la saturation, de sorte que l'émission soit proportionnelle au taux de pompage).

En calculant l'expression de $|\vec{u}_d.\vec{u}_{\alpha_{\text{exc}}}|$, il vient :

$$|\vec{u}_d.\vec{u}_{\alpha,\text{exc}}| = \cos(\Phi - \alpha_{\text{exc}}) \sin\Theta \tag{2.4}$$

On peut finalement exprimer l'intensité émise par le dipôle en fonction de l'angle de la polarisation d'excitation et de l'intensité d'excitation I_0 :

$$I(\alpha_{\text{exc}}) = \zeta I_0 \cos^2(\Phi - \alpha_{\text{exc}}) \sin^2\Theta \tag{2.5}$$

avec ζ un coefficient lié aux paramètres d'excitation et au dipôle.

Dans ce cas, comme il l'a été souligné dès les premiers travaux sur l'orientation de molécules uniques [HEC+96, MTHB96], l'angle Φ dans le plan d'un dipôle excité linéaire peut être déduit de l'angle α_{exc} qui maximise $I(\alpha_{\text{exc}})$.

Plusieurs auteurs appliquent une telle étude en polarisation afin d'analyser l'orientation dans le plan du dipôle d'excitation. Différents types d'émetteurs sont ainsi sondés en modulant la polarisation d'excitation, notamment, parmi les nanostructures de semi-conducteurs : des nanocristaux de CdSe [CSB03, ENB99], des nanocristaux coeur/coquille de CdSe/ZnS [CCK+11] ou encore des nanobâtonnets [REKB04].

Cependant, l'angle hors plan Θ du dipôle d'excitation ne peut pas être déterminé par cette méthode, puisque la valeur exacte du coefficient ζ n'est pas connue. Cette valeur dépend de plusieurs paramètres difficiles à quantifier, comme la puissance d'excitation localement au niveau de l'émetteur ainsi que la section efficace d'absorption et l'efficacité quantique du nanoémetteur. Par conséquent, l'intensité minimum émise, appelons-la I_{min}, vaut 0 (pour $\Phi = \alpha_{\text{exc}} + \frac{\pi}{2}$). L'intensité maximum, I_{max}, est égale à $\zeta I_0 \sin^2\Theta$. Par conséquent, le contraste de la courbe $I(\alpha_{\text{exc}})$ étant toujours de 100%, on ne peut pas en déduire l'angle hors plan Θ du dipôle. La raison est que le champ au niveau du dipôle étant dans le plan (x,y), il ne peut sonder la composante du dipôle suivant z.

Il faut alors recourir à d'autres méthodes expérimentales pour mesurer l'angle Θ [BC93, NBYB01, SHN00, INSK10, Par56, DJJ+04]. Ces différentes techniques permettent, par exemple en excitant les émetteurs par un faisceau de polarisation radiale, d'augmenter la composante hors plan du champ électrique d'excitation et ainsi de mesurer l'angle Θ du dipôle excité.

2.1.2 Dipôle d'excitation et dipôle d'émission

Il est important de souligner que l'orientation et la nature du dipôle excité ne sont pas nécessairement les mêmes que celles du dipôle émetteur, dans le sens où, considérant une photoluminescence hors résonance, ces deux dipôles mettent en jeu des transitions différentes.

Selon leur symétrie, certaines molécules présentent un dipôle d'excitation dans une toute autre direction que le dipôle d'émission. Il existe également des exemples de dipôle d'excitation parallèle [RVGPvH97] ou perpendiculaire au dipôle d'émission. Afin d'illustrer ce dernier cas, on peut citer l'exemple du pentacène [Par56]. Cette molécule de $C_{22}H_{14}$ est schématisée sur la figure 2.2 (extrait de la référence [HHG+07]).

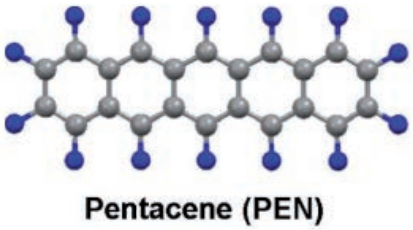

Figure 2.2: Schéma d'une molécule de pentacène ($C_{22}H_{14}$), extrait de [HHG+07].

La molécule de pentacène est constituée d'un niveau d'énergie dont la transition correspond à une longueur d'onde de 580 nm, et d'un niveau d'énergie plus basse, émettant à 680 nm [MlNO91], ces deux niveaux correspondant à des dipôles orthogonaux. La relaxation du niveau le plus élevé en énergie vers le niveau inférieur est plus rapide que la transition radiative vers le niveau fondamental. Le niveau supérieur relaxe donc rapidement vers le niveau inférieur, qui se désexcite ensuite de façon radiative. Il est ainsi possible d'exciter la molécule de pentacène sur sa transition d'énergie la plus importante et d'obtenir une émission vers la transition la moins énergétique. Le dipôle excité et le dipôle émetteur sont donc, dans cet exemple, d'orientations distinctes (et orthogonales).

Cette différence entre dipôles excité et émetteur se retrouve également pour les nanocristaux colloïdaux de semiconducteur. Ces émetteurs montrent une faible dépendance à la polarisation d'excitation [CCK+11], du fait de la densité du continuum des niveaux d'absorption lorsqu'on les excite au-dessus du bord de bande. Cependant, leur émission entre le niveau bas de la bande de valence et le niveau haut de la bande de conduction a lieu suivant des transitions bien déterminées et peut souvent être décrite comme la somme de deux dipôles incohérents et orthogonaux [ENB99, CSB03, BCDH04], et, par conséquent, est polarisée.

Cependant, il arrive que l'orientation des dipôles d'excitation et d'émission d'un émetteur soit la même. On peut citer par exemple la référence [LLX+12], qui établit une comparaison entre dipôle excité et émetteur sur des nanorods d'or. Les auteurs y réalisent une analyse de photoluminescence à deux photons, pour sonder l'orientation du dipôle excité, avant de réaliser des images en microscopie défocalisée afin de mesurer l'orientation du dipôle émetteur. Les auteurs montrent, dans ce cas, que l'orientation des dipôles d'excitation et d'émission est identique.

De manière générale, pour étudier un dipôle émetteur, ainsi que son couplage à l'environ-

nement, c'est l'orientation du dipôle émetteur qui doit être déterminée. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à la mesure de l'orientation (Θ,Φ) du dipôle d'émission de nanoémetteurs individuels. Nous présentons à présent différentes réalisations expérimentales, rapportées dans la littérature, mises en oeuvre afin de déterminer l'orientation d'un dipôle d'émission.

2.2 Mesure de l'orientation d'un dipôle d'émission par différentes méthodes expérimentales

Plusieurs méthodes ont été proposées au cours des dernières années pour mesurer l'orientation (Θ,Φ) d'un dipôle émetteur. Considérons un dipôle orienté suivant le vecteur unitaire $\vec{u}_d$, comme indiqué sur la figure 2.3. L'angle Θ représente l'inclinaison du dipôle par rapport à l'axe z et l'angle Φ est l'angle du dipôle dans le plan (xOy).

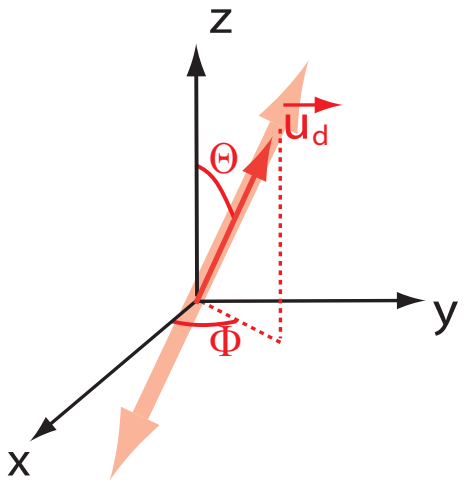

Figure 2.3: Schéma d'un dipôle linéaire orienté suivant le vecteur $\vec{u}_d$, repéré par les angles (Θ, Φ).

Des mesures d'orientation de dipôles émetteurs ont été réalisées à l'échelle collective, notamment basées sur des mesures de temps de vie [MMCP+11, PSKN12] et de diagramme d'émission [FGD+10]. Des mesures ont été également réalisées à l'échelle individuelle, en particulier sur des molécules par différentes techniques d'imagerie [LM01, DNM98]. Passons en revue différentes méthodes qui permettent de déterminer l'orientation (Θ, Φ) d'un dipôle.

2.2.1 L'imagerie défocalisée

La réalisation expérimentale la plus répandue pour déterminer l'orientation de dipôles émetteurs à l'échelle individuelle reste sans doute l'imagerie défocalisée [TES+06, BEH+05, JS97, BD99a, BE03b, SJKW97, PGE04, LZN04]. Cette technique présente l'avantage d'être mise en oeuvre assez facilement, en défocalisant légèrement l'objectif par rapport à l'échantillon, d'une distance δz (de l'ordre du micromètre), comme illustré sur la figure 2.4.

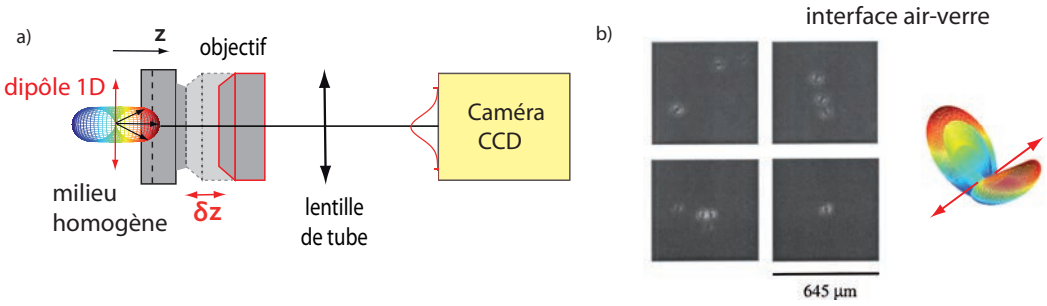

Figure 2.4: a) Schéma du montage expérimental de microscopie défocalisée. Un dipôle fluorescent émet un signal lumineux collecté par les optiques du microscope et imagé sur une caméra CCD. En défocalisant légèrement l'objectif de microscope, d'une distance δz d'environ 1 μm, dans la direction du dipôle, on obtient l'image défocalisée. b) Image défocalisée de $\delta z = 1\mu$m de molécules de Cy5 déposées sur un substrat de verre et observées dans l'air, issue de la référence [BE03b].

L'émission défocalisée permet, pour une valeur de δz assez grande devant la longueur d'onde, de basculer de l'espace réel (exprimé dans la base (x,y,z)) vers l'espace de Fourier, qui constitue l'espace des vecteurs d'onde $\vec{k}$. L'observation se fait alors en quasi-champ lointain et l'approximation de Fraunhofer permet de décrire l'émission du dipôle. Dans ce cas, l'image défocalisée observée, qui s'obtient avec le calcul développé dans ce chapitre, constitue une mesure du diagramme de rayonnement du dipôle. Dans la pratique, la distance de défocalisation δz est de l'ordre du micron, c'est-à-dire que δz n'est pas très grande devant λ et l'on observe un plan intermédiaire.

Dans l'exemple de la figure 2.4 a), on observe l'émission d'un dipôle linéaire situé dans un milieu homogène, dont le diagramme de rayonnement est un tore. L'image défocalisée illustre alors la puissance rayonnée dans une direction donnée de l'espace de Fourier. Le niveau de couleur de l'image traduit l'intensité émise dans chaque direction $\vec{k}$.

Le diagramme d'émission d'un dipôle dépend de l'orientation (Θ,Φ) du dipôle et de son environnement (ouverture numérique, interface éventuelle, indices de réfraction des différents milieux considérés). Les caractéristiques du diagramme d'émission observé sur l'image défocalisée fournissent par conséquent, moyennant une modélisation du diagramme de rayonnement prenant en compte les paramètres expérimentaux, des informations sur les angles Θ et Φ du dipôle observé.

La figure 2.4 b) illustre une image défocalisée de $\delta z = 1\mu$m obtenue sur des molécules de Cy5 déposées sur une lame de verre et observées dans l'air. Cette figure est extraite de la référence [BE03b]. Le milieu d'observation n'est pas homogène, par conséquent les images défocalisées ne correspondent pas à un diagramme d'émission de forme toroïdale. On observe des lobes, correspondant au diagramme d'émission des molécules et permettant de mesurer leur orientation Φ dans le plan et Θ hors plan. La technique de microscopie défocalisée constitue donc une méthode intéressante puisqu'elle permet de traiter plusieurs émetteurs simultanément. Il s'agit de plus d'une méthode rapide à implémenter et par conséquent très pratique.

Cependant, l'interprétation des images défocalisées dépend beaucoup des conditions expérimentales utilisées (environnement du dipôle, ouverture numérique de l'objectif), et notamment

de la distance δz de défocalisation. En effet, si l'objectif n'est pas suffisamment éloigné de l'échantillon (c'est-à-dire si la distance de défocalisation δz est trop faible), l'approximation de Fraunhofer n'est plus vérifiée et un calcul de diffraction de Fresnel, prenant en compte le champ rayonné par le dipôle à des distances de l'ordre de la longueur d'onde, est nécessaire [BE03b]. Dans ce cas, qui est celui utilisé en pratique car, pour $\delta z > 1\mu$m, le signal est dispersé sur un trop grand nombre de pixels et on ne distingue plus l'émetteur, l'image observée ne correspond pas à la simple projection du diagramme de rayonnement dans l'espace des vecteurs $\vec{k}$ puisque l'approximation en champ lointain n'est plus vraie.

Par ailleurs, la détermination précise de l'orientation d'un dipôle à partir d'une image défocalisée nécessite la dispersion du flux de photons émis sur un grand nombre de pixels de la caméra. Cette méthode reste donc réservée à des sources de photons très brillantes ou à des durées d'acquisition particulièrement longues.

Enfin, dans certaines configurations expérimentales, telles que l'interaction du dipôle considéré avec une surface plasmonique, le diagramme d'émission est très peu sensible à l'orientation du dipôle, rendant la mesure d'orientation encore plus délicate. Nous reviendrons sur ce point au chapitre suivant, lors de la détermination de l'orientation d'un dipôle à proximité d'une surface d'or.

Plus récemment, plusieurs auteurs ont étendu la technique de microscopie défocalisée à des expériences de super-résolution, dépassant ainsi la limite de diffraction [AGM+09, BLB+12]. D'autres méthodes ont été rapportées, afin d'éviter les limites imposées par la microscopie défocalisée. Elles tirent profit pour la plupart - à l'exception de [MTHB96] qui mesure des différences relatives de temps de vie - des aberrations, intrinsèques [DNM98] ou bien créées artificiellement [BD99b].

Tournons-nous à présent vers la méthode polarimétrique, développée dans ce manuscrit, qui, basée sur une analyse en polarisation, permet de déterminer les angles (Θ, Φ) d'un dipôle d'émission à l'échelle individuelle.

2.2.2 Principe de la méthode d'analyse en polarisation

Orientation et polarisation d'émission

Afin d'exprimer qualitativement le lien entre l'orientation d'un dipôle et sa polarisation, prenons l'exemple du cas simple d'un dipôle linéaire émettant dans un milieu homogène.

Le diagramme de rayonnement représente la puissance rayonnée par un dipôle par unité d'angle solide. Dans le cas d'un dipôle linéaire dans un milieu homogène, le diagramme de rayonnement est de forme toroïdale, comme illustré sur la figure 2.5 a).

Le dipôle linéaire est aligné suivant la double flèche rouge. Le champ électrique émis ainsi que la polarisation sont alignés suivant le vecteur $\vec{e}_\theta$ et la direction d'observation $\vec{u}_k$ est orientée suivant le vecteur unitaire $\vec{e}_r$, repéré par les angles (θ,ϕ).

La figure 2.5 b) illustre l'angle solide du diagramme de rayonnement collecté par l'objectif de microscope. La puissance détectée ainsi que la polarisation du signal émis sont très différents suivant l'orientation du dipôle.

On représente sur la figure 2.6 les deux cas extrêmes d'un dipôle vertical ($\Theta = 0°$) et

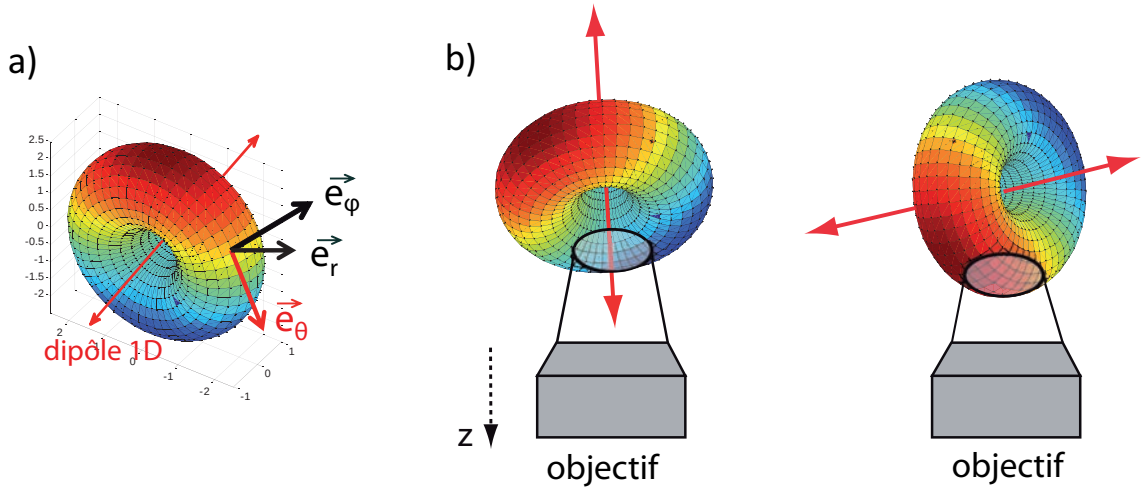

Figure 2.5: a) Diagramme d'émission d'un dipôle linéaire dans un milieu homogène. La polarisation d'émission est suivant le vecteur $\vec{e}_\theta$. b) Le signal collecté par l'objectif est plus ou moins polarisé suivant l'orientation du dipôle.

horizontal ($\Theta = 90°$).

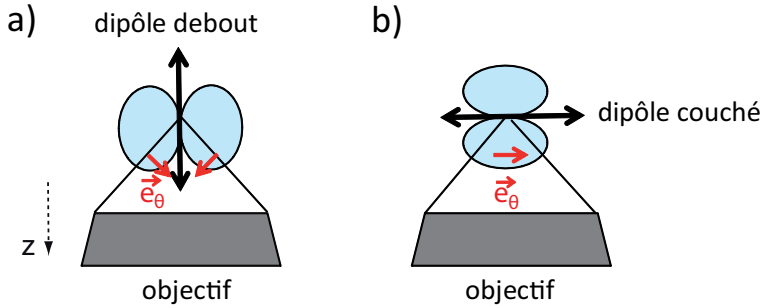

Figure 2.6: Schéma des deux cas extrêmes pour lesquels le dipôle est respectivement vertical (a) et horizontal (b). Le signal d'émission collecté par l'objectif n'est pas polarisé si le dipôle est vertical. Le signal est au contraire très fortement polarisé si le dipôle est horizontal.

Sur la figure 2.6, on observe que le signal collecté est très peu polarisé pour un dipôle vertical (a), puisque la collection correspond dans ce cas à la somme de plusieurs vecteurs $\vec{e}_\theta$ de directions différentes. Dans le cas d'un dipôle horizontal (b), au contraire, la direction des vecteurs $\vec{e}_\theta$ collectés varie très peu sur la zone du diagramme d'émission considérée. Dans ce cas, l'émission détectée est très fortement polarisée.

La polarisation du signal collecté dépend donc de l'orientation du dipôle. Des mesures réalisées à l'échelle collective sur des structures multicouches de boîtes quantiques épitaxiées d'InAs/GaAs, alignées suivant des plans empilés les uns sur les autres, ont par exemple montré une émission plus ou moins polarisée suivant les différents plans considérés, c'est-à-dire suivant les différentes orientations des boîtes [UIH+11].

Nous investiguons à présent l'influence de la valeur de l'ouverture numérique de l'objectif sur la polarisation du signal collecté.

Rôle de l'ouverture numérique

L'ouverture numérique de l'objectif joue également un rôle dans la polarisation du signal collecté, comme illustré sur la figure 2.7. La collection de l'émission d'un dipôle est limitée par l'ouverture numérique : seuls les angles inférieurs à asin $\left(\frac{ON}{n}\right)$, avec ON la valeur de l'ouverture numérique et n l'indice optique du milieu de collection, sont collectés par l'objectif.

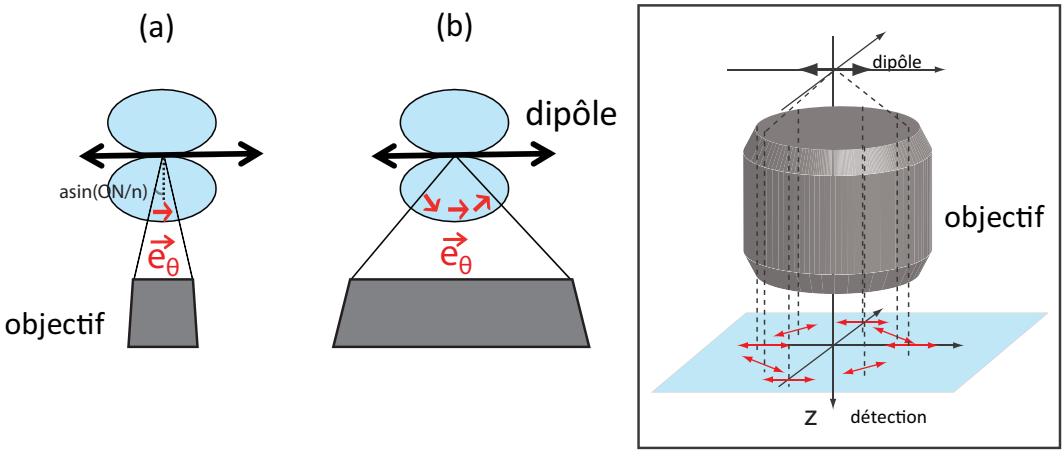

Figure 2.7: Schéma du diagramme d'émission d'un dipôle linéaire dans un milieu homogène. La collection se fait par un objectif de très faible ouverture numérique (a) et par une très grande ouverture numérique (b). Le signal collecté est alors plus ou moins polarisé selon l'angle de collection maximal asin $\left(\frac{ON}{n}\right)$. Encart : Dans le cas b) d'une grande ouverture numérique, on collecte plusieurs directions de polarisation (en rouge) du signal d'émission du dipôle, repéré par une flèche noire.

On remarque sur la figure 2.7 qu'une grande ouverture numérique (b) induit l'observation d'un signal moins polarisé, du fait de la variation importante de direction des vecteurs $\vec{e}_\theta$, que dans le cas d'une très faible ouverture numérique (a), qui permettra de collecter des vecteurs $\vec{e}_\theta$ quasiment tous parallèles entre eux. L'encart de la figure 2.7 b) illustre les différentes directions de polarisation du signal détecté par l'objectif, en fonction de la position considérée dans le repère (x,y). Dans les directions croisées, la direction de polarisation est décalée par rapport à l'orientation du dipôle, induisant une polarisation moindre du signal détecté. L'augmentation de l'ouverture numérique entraîne donc une diminution de la polarisation du signal. Une étude théorique de la dépolarisation du signal émis par un dipôle à forte ouverture numérique est rapportée dans la référence [End00].

Nous pouvons donc déduire de cet exemple d'un dipôle linéaire situé dans un milieu homogène que la polarisation de l'émission collectée dépend à la fois de l'orientation (Θ,Φ) du dipôle et des conditions expérimentales d'observation (ouverture numérique notamment).

Nous présentons maintenant le montage expérimental utilisé dans le Chapitre 3, qui permet de réaliser expérimentalement une analyse en polarisation afin de mesurer l'orientation d'un dipôle individuel.

Dispositif expérimental

La méthode expérimentale que nous avons développée pour déterminer l'orientation complète d'un émetteur repose sur une analyse de l'intensité d'émission en fonction de la polarisation d'analyse.

Le montage expérimental utilisé est illustré sur la figure 2.8 a) et consiste à faire tourner de façon continue une lame demi-onde, montée sur un moteur rotatif, d'un angle $\frac{\alpha}{2}$, située en amont d'un cube séparateur de polarisation dans le faisceau d'émission d'un nanoémetteur individuel. L'ensemble lame-demi onde rotative et cube polariseur se ramène à faire tourner un polariseur d'un angle α. La détection du signal est assurée par deux photodiodes à avalanches placées suivant deux voies de polarisation orthogonales.

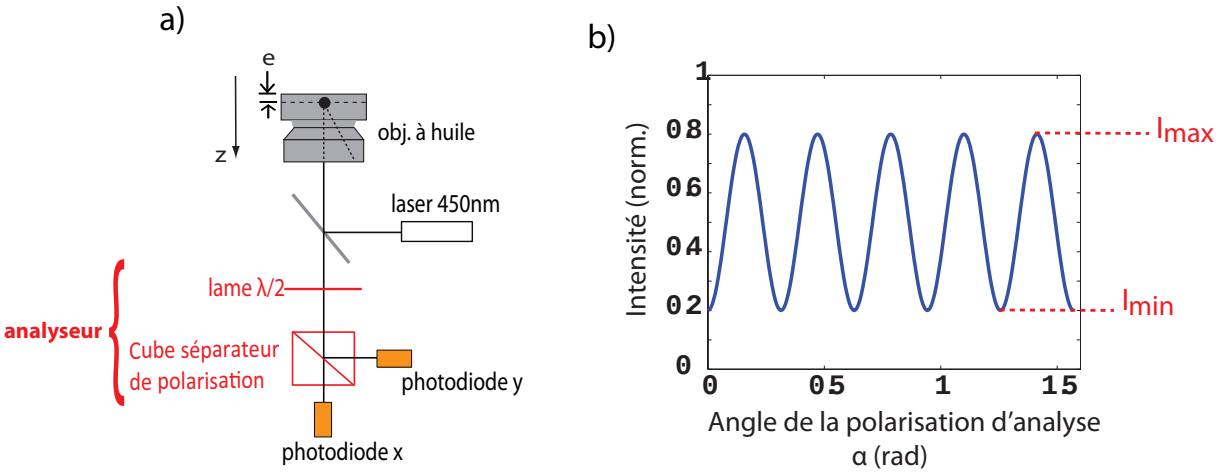

Figure 2.8: a) : Schéma de principe de l'expérience. On excite un émetteur individuel avec un laser à 450 nm, alors que la polarisation d'analyse tourne de façon continue, avec un angle α, dans le faisceau d'émission. Le signal est ensuite détecté par deux photodiodes à avalanches. b) Courbe typique d'intensité détectée sur une photodiode en fonction de l'angle α du polariseur. Cette intensité est normalisée par l'intensité totale reçue par les deux photodiodes. I_{min} et I_{max} représentent respectivement l'intensité minimale et maximale détectée.

Une courbe typique d'intensité détectée sur l'une des photodiodes, normalisée par l'intensité totale reçue par les deux photodiodes, en fonction de l'angle α de la polarisation d'analyse est représentée sur la figure 2.8 b). En faisant tourner la polarisation d'analyse d'un angle α dans le faisceau d'émission, comme illustré sur la figure 2.8 a), l'intensité I(α) reçue par les photodiodes présente donc une dépendance sinusoïdale. Nous verrons dans les sections suivantes que la courbe d'intensité en fonction de l'angle du polariseur d'analyse contient toute l'information sur l'orientation (Θ, Φ) du dipôle émetteur sondé.

Maintenant que nous avons explicité le principe de la méthode polarimétrique, intéressons-nous aux travaux qui utilisent ce dispositif rapportés jusqu'à présent dans la littérature.

2.2.3 L'analyse en polarisation

Comme nous l'avons souligné, l'analyse en polarisation du signal d'émission d'un dipôle permet de déterminer l'orientation (Θ,Φ) d'un dipôle émetteur. Pourtant, et malgré l'apparente simplicité du montage expérimental consistant à faire tourner un polariseur dans le faisceau d'émission d'un dipôle individuel, il existe à notre connaissance relativement peu d'études faisant appel à un traitement en polarisation pour déduire l'orientation d'un dipôle émetteur [ENB99]. Ce succès très relatif peut s'expliquer par une possible analogie avec le cas de l'analyse en polarisation d'un dipôle d'excitation, qui, comme nous l'avons expliqué au début de ce chapitre, ne permet pas de déterminer l'orientation du dipôle d'excitation.

Nous pouvons toutefois évoquer le modèle pionnier développé par Fourkas dans la référence [Fou01], proposé afin de déterminer l'orientation d'un dipôle émetteur dans un milieu diélectrique homogène grâce à une analyse en polarisation. Cette méthode a par la suite fait l'objet d'une réalisation expérimentale [OKI+12], décrite dans les paragraphes suivants et illustrée sur la figure (2.9).

La figure (2.9) A est issue de la référence [OKI+12] et illustre le montage expérimental utilisé par les auteurs. Les émetteurs considérés sont des molécules de myosin V. L'excitation d'un dipôle individuel orienté suivant les angles (Θ, Φ) est réalisée grâce à un laser à 532 nm polarisé circulairement. L'émission de fluorescence est ensuite séparée en deux par un miroir 50/50. Chaque faisceau est ensuite de nouveau scindé en deux par un prisme de Wollaston. Finalement, les quatre faisceaux détectés sur la caméra EMCCD présentent quatre états de polarisation différents : 0°, 45°, 90° et 135°. La figure (2.9) B illustre le signal d'un dipôle imagé sur la caméra EMCCD. Chaque tache lumineuse correspond à une polarisation, comme indiqué sur la figure.

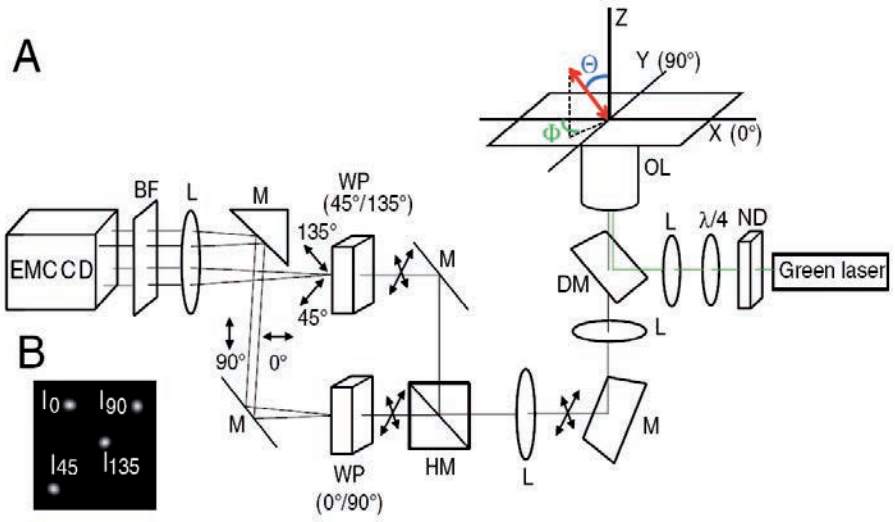

Figure 2.9: A. Montage expérimental pour sonder l'orientation du dipôle émetteur illustré dans la référence [OKI+12]. Deux prismes de Wollaston permettent d'observer simultanément sur une caméra EMCCD l'intensité émise par le dipôle suivant quatre polarisations différentes. B. Image détectée par la caméra EMCCD. Les quatre tâches lumineuses correspondent au signal d'émission d'un dipôle individuel à différents angles de polarisation.

Cette méthode repose donc sur la mesure, au même instant, de l'intensité émise suivant quatre angles spécifiques de l'analyseur. Ces intensités permettent de reconstruire une courbe sinusoïdale contenant les informations sur l'orientation du dipôle. Le nombre restreint de points expérimentaux rend cependant cette mesure particulièrement sensible aux fluctuations d'intensité et au bruit de fond.

Arrêtons-nous à présent sur la description d'une dernière méthode, qui, combinant plusieurs types de mesures, constitue une réalisation expérimentale intéressante.

2.2.4 Un exemple de méthode hybride

La référence [HH08] propose une méthode alternative originale afin de déterminer l'orientation hors plan du dipôle, basée à la fois sur une étude en polarisation et sur l'analyse du diagramme d'émission, obtenu en décomposant les différentes directions d'émission à l'aide d'une lame séparatrice annulaire. Cette lame doit être très précisément centrée sur l'axe formé par le nanoémetteur et la direction de collection. Les faisceaux transmis et réfléchis sur cette lame annulaire sont ensuite collectés sur trois photodiodes à avalanche. Le montage expérimental de la méthode développée dans la référence [HH08] est représenté sur la figure 2.10 a).

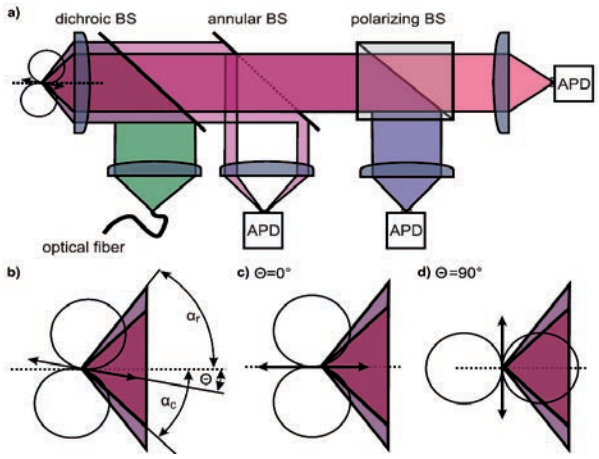

Figure 2.10: a) Schéma du montage expérimental extrait de la référence [HH08]. Un dipôle individuel est excité par un faisceau laser. Le signal de fluorescence est ensuite divisé en deux par une lame séparatrice annulaire, permettant d'observer séparément l'intensité émise aux petits et aux grands angles du diagramme d'émission. b), c) et d) Différentes orientations du dipôles (resp. Θ quelconque, $\Theta = 0°$ et $\Theta = 90°$). Une variation de l'angle Θ induit une distribution différente de l'intensité aux grands et aux petits angles.

Les émetteurs étudiés sont des billes de latex fluorescentes. Un nanoémetteur individuel est excité par un laser et son émission est divisée en deux faisceaux par une lame séparatrice annulaire, qui réfléchit l'émission aux grands angles sur une photodiode à avalanche. Les faisceaux aux petits angles sont quant à eux transmis à travers la lame annulaire. Les faisceaux correspondant aux petits angles sont ensuite encore une fois divisés en deux parties par un

cube séparateur de polarisation, avant d'être détectés par deux photodiodes à avalanche. Une analyse en polarisation sur les faisceaux aux petits angles fournit ensuite l'angle du dipôle dans le plan Φ.

Les figures 2.10 b), c) et d) illustrent le diagramme d'émission schématisé d'un dipôle linéaire pour trois valeurs différentes de l'angle hors plan Θ. Dans le cas b), Θ est quelconque, le dipôle est penché. Dans le cas c), $\Theta = 0°$ signifiant que le dipôle est vertical (parallèle à l'axe optique de l'objectif du microscope). Dans le cas d), $\Theta = 90°$ et le dipôle est horizontal (perpendiculaire à l'axe optique de l'objectif du microscope).

On remarque par exemple, sur les figures 2.10 b), c) et d), que l'intensité aux petits angles est beaucoup plus élevée pour un dipôle vertical ($\Theta = 90°$) que pour un dipôle horizontal ($\Theta = 0°$). Il apparaît alors que le ratio de l'intensité correspondant aux petits angles sur l'intensité aux grands angles dépend beaucoup de la valeur de l'angle Θ et donc de l'orientation du dipôle. Une mesure de ces intensités doit alors permettre de déterminer cette orientation.

Cette méthode s'avère relativement limitée par le fait qu'elle requiert un centrage particulièrement précis de la lame annulaire par rapport au faisceau d'émission. On montre par un modèle simple qu'un décalage de la lame d'une distance $a = 15\%$ de la valeur du diamètre de la tâche de diffraction de l'émetteur conduit à un changement de l'intensité normalisée d'un facteur de l'ordre de 30% en fonction de l'orientation Θ du dipôle. Ce calcul souligne donc une première limitation à la précision de cette expérience. Par ailleurs, comme précisé par les auteurs, la méthode proposée est huit fois dégénérée, c'est-à-dire qu'un résultat de mesure est compatible avec huit orientations différentes du dipôle. D'autres mesures préalables sont donc nécessaires pour définir précisément l'orientation du dipôle considéré.

A l'aune des diverses méthodes présentées, avec leurs avantages et leurs inconvénients, il nous a semblé intéressant de développer davantage l'analyse de la polarisation d'émission, qui semble finalement avoir été assez peu traitée et pourtant constituer une méthode intéressante. Dans ce manuscrit nous développons par conséquent une analyse polarimétrique de l'émission de dipôles individuels. Nous mesurons en particulier l'intensité détectée $I = |E|^2$, avec E le champ électrique émis par le dipôle, en fonction de l'angle α de la polarisation d'analyse.

Le champ électrique E dépend de l'environnement du dipôle. En effet, l'expression du champ est modifiée selon que l'on considère un dipôle dans un milieu homogène ou bien si l'on doit faire intervenir une interface à proximité du dipôle. Avant de calculer l'expression du champ électrique E, il est donc nécessaire de décrire les différentes configurations mises en jeu par le montage expérimental.

2.3 Rôle de l'environnement

On présente dans cette section cinq configurations expérimentales fréquemment rencontrées, en se limitant aux cas où l'émetteur est à proximité d'une interface horizontale. Une configuration expérimentale est caractérisée par le type d'interface entre le milieu contenant l'émetteur et le milieu de détection, par les indices de réfraction des milieux considérés, ainsi que par l'ouverture numérique de l'objectif de microscope.

La figure 2.11 représente les cinq configurations expérimentales, appelées cas (i) à (v), que

nous allons considérer dans ce chapitre. Le nanoémetteur, repéré par un petit rond noir, est toujours situé dans le milieu 1, d'indice de réfraction n_1.

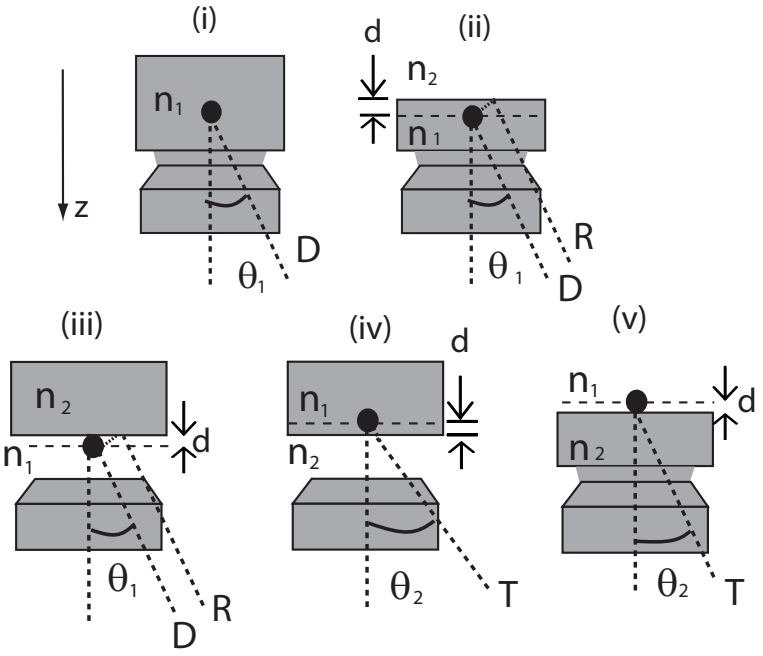

Figure 2.11: Les différentes configurations expérimentales considérées, notées (i) à (v).

2.3.1 Cas (i)

Le cas (i) constitue la situation la plus simple, pour laquelle l'émetteur est situé dans un milieu infini et homogène, d'indice de réfraction n_1. C'est le cas par exemple d'un émetteur déposé sur un substrat de verre, recouvert d'une épaisse couche de Polydiméthylsiloxane (PDMS) (d'épaisseur supérieure à la longueur d'onde) et observé avec un objectif à huile.

Ce cas de figure a été traité par Axelrod dans la référence [Axe79]. Le champ électrique rayonné par le dipôle est « direct », il n'y a pas de réflexion ou de transmission des faisceaux à considérer à une quelconque interface.

Le cas (i) constitue une configuration expérimentale très restrictive. En effet, dès lors que l'on introduit une interface dans le système observé, c'est-à-dire par exemple un changement d'indice optique entre le milieu contenant l'émetteur et le milieu de collection, il ne s'agit plus d'un milieu homogène et le cas (i) n'est pas valable. Il faut alors considérer les configurations expérimentales (ii) à (v) décrites ci-dessous.

Le milieu d'indice n_2 représente alors le milieu où l'émetteur ne se trouve pas, de l'autre côté de l'interface. La présence d'une interface dépend de l'objectif utilisé (à air ou à immersion), ainsi que de l'échantillon lui-même (une couche de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sur les émetteurs pour les protéger de l'oxydation par exemple). On se ramène donc dans les cas (ii) à (v)à un problème d'interface entre un milieu 1 et un milieu 2. On appelle d la distance entre l'émetteur et l'interface.

2.3.2 Cas (ii) et (iii)

Dans les cas (ii) et (iii), le champ émis par le dipôle est direct (D) et réfléchi (R) à l'interface avec le milieu n_2. Il faut faire intervenir les coefficients de réflexion de Fresnel. Ces faisceaux directs et réfléchis sont susceptibles d'interférer entre eux.

Le cas (ii) se retrouve par exemple dans le cas d'un substrat de verre sur lequel on a déposé des émetteurs recouverts d'une couche de PMMA, induisant une distance d de quelques dizaines de nanomètres entre le dipôle et l'interface. Le signal est collecté par un objectif à huile. Dans ce cas, le champ électrique détecté correspond à la fois à des faisceaux directs (D) et à des faisceaux réfléchis (R) à l'interface entre le PMMA et l'air, qui est le milieu au-dessus de l'échantillon.

Les mesures que nous avons réalisées sur des émetteurs fluorescents seront détaillées au chapitre suivant. Elles ont été réalisées dans la configuration expérimentale (ii). En effet, nous avons utilisé pour nos mesures un objectif à huile d'ouverture numérique 1.4 et de grossissement x100, afin d'observer des échantillons de nanocristaux recouverts d'une couche de 50 nm de PMMA, d'indice optique n_1=1.5. Il faut donc considérer dans ce cas, en plus de l'émission direct des dipôles, les faisceaux réfléchis à l'interface PMMA-air (d'indice optique n_2=1).

De la même façon, le cas (iii) correspond par exemple à des nanoémetteurs déposés sur une lame de verre (d=0), sans PMMA, et observés avec un objectif à air. Dans ce cas, il faut prendre en compte le champ direct et réfléchi à l'interface entre l'air et le verre sur lequel sont déposés les émetteurs.

2.3.3 Cas (iv) et (v)

Dans les cas (iv) et (v), le champ rayonné par le dipôle est transmis (T) à l'interface avec le milieu n_2. Dans ce cas, on doit prendre en compte les facteurs de transmission de Fresnel.

Le cas (iv) se retrouve par exemple lorsque l'on observe, à l'aide d'un objectif à air, un émetteur déposé sur une lame de verre et recouvert d'une couche de PMMA dont l'épaisseur est petite devant la longueur d'onde. Dans ce cas, les faisceaux émis dans le milieu 1 où se situe l'émetteur subissent une transmission à travers l'interface vers le milieu 2 de collection, moins réfringent que le milieu 1. L'émetteur se trouve dans ce cas à une distance d de quelques dizaines de nanomètres de l'interface entre le milieu 1 et le milieu 2. On considère la transmission du champ d'un milieu plus réfringent vers un milieu moins réfringent.

Dans le cas (v), l'émetteur est déposé sur une lame de verre (d=0), sans PMMA. On collecte son émission avec un objectif à huile. Il faut donc là encore considérer le champ transmis à travers l'interface, vers le milieu de collection dont l'indice de réfraction n_2 est supérieur à n_1. On considère la transmission du champ d'un milieu moins réfringent vers un milieu plus réfringent. Dans cette configuration (v), il faut tenir compte de la composante évanescente du champ proche du dipôle, qui, pour les angles super-critiques au passage de l'interface, se couple à des modes propagatifs dans le milieu d'indice n_2.

Ces différents cas de figure (i) à (v) ont été étudiés par Lukosz [Luk79, Luk81], en termes de puissance uniquement. Nous développons dans ce chapitre les expressions complètes du champ électrique dans les différents cas. Les expressions du champ développées ici permettent de calculer les diagrammes de rayonnement de dipôles 1D et 2D dans les différentes configurations

expérimentales.

Dans les sections suivantes, nous traitons de façon théorique les différentes situations expérimentales correspondant aux cas (i) à (v). Nous établissons dans chaque cas l'expression du champ électrique respectivement avant et après le passage de l'interface, après le passage de l'objectif et après le passage du polariseur d'analyse. Nous exprimons finalement la puissance P rayonnée par un dipôle individuel en fonction de l'angle α de polarisation d'analyse.

A partir de l'expression de la puissance après le passage par le polariseur d'analyse, il est ensuite possible d'appliquer expérimentalement cette étude et de déterminer l'orientation du dipôle dans n'importe laquelle des configurations expérimentales décrites ici. Cela fera l'objet du Chapitre 3.

Etablissons à présent les expressions du champ électrique dans les configurations expérimentales présentées plus haut. Nous commençons par établir les équations dans le cas (i), qui est le plus simple puisqu'il s'agit de la description d'un émetteur dans un milieu homogène. Nous traitons ensuite les cas plus élaborés pour lesquels une interface doit être prise en compte.

2.4 Cas (i) : dipôle dans un milieu homogène

2.4.1 Expression du champ électrique dans le milieu 1

Considérons tout d'abord le cas (i) d'un dipôle linéaire dans un milieu homogène d'indice n_1. Le dipôle est représenté par le vecteur unitaire $\vec{u}_d$, d'orientation (Θ, Φ), comme illustré sur la figure 2.12. Chaque direction d'émission est fixée par le vecteur unitaire $\vec{u}_k$, d'orientation (θ_1, ϕ). On appelle r la distance du dipôle au point central du repère (x,y,z).

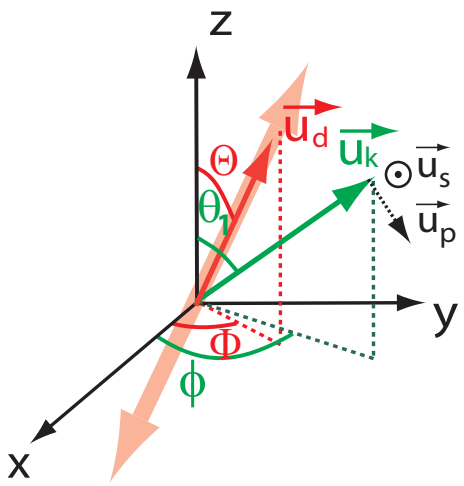

Figure 2.12: Schéma d'un dipôle linéaire orienté suivant $\vec{u}_d$, repéré par les angles (Θ,Φ). Le vecteur $\vec{u}_k$, repéré par les angles θ_1 et ϕ, représente la direction d'observation.

Dans le cas d'un dipôle dans un milieu homogène, on peut écrire le champ électrique rayonné par le dipôle en ondes sphériques sous la forme [BW02] :

$$\vec{E}(r,\theta_1,\phi) = \frac{D}{r}(\vec{u}_k \wedge \vec{u}_d \wedge \vec{u}_k)e^{i(kr-\omega t)}$$

avec $D = \frac{1}{4\pi c^2 \epsilon_0 \epsilon}$.

Le terme de phase $e^{i(kr-\omega t)}$ sera constamment omis dans la suite dans la mesure où l'on s'intéresse ici à l'intensité émise par le dipôle.

Les vecteurs unitaires $\vec{u}_d$ et $\vec{u}_k$ sont définis comme suit dans la base (x,y,z) :

$$\vec{u}_d = \begin{pmatrix} \sin\Theta\cos\Phi \\ \sin\Theta\sin\Phi \\ \cos\Theta \end{pmatrix} \qquad \text{et} \qquad \vec{u}_k = \frac{1}{k_1}\begin{pmatrix} k_{1_\parallel}\cos\phi \\ k_{1_\parallel}\sin\phi \\ k_{1_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta_1\cos\phi \\ \sin\theta_1\sin\phi \\ \cos\theta_1 \end{pmatrix} \tag{2.6}$$

En développant le calcul, on obtient :

$$\vec{E}(r,\theta_1,\phi) = \frac{D}{r}\begin{pmatrix} \cos^2\theta_1\sin\phi\cos\Theta - \sin\theta_1\cos\theta_1\cos\phi\cos\Theta - \sin^2\theta_1\sin\Theta\sin\phi\sin(\Phi-\phi) \\ \sin^2\theta_1\sin\Theta\cos\phi\sin(\Phi-\phi) - \sin\theta_1\cos\theta_1\sin\phi\cos\Theta + \cos^2\theta_1\sin\Theta\sin\Phi \\ \sin^2\theta_1\cos\Theta - \cos\theta_1\sin\theta_1\sin\Theta\cos(\Phi-\phi) \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

2.4.2 Polarisations s et p

Dans le cas d'un milieu homogène, il n'y a pas lieu de distinguer les polarisations s et p, qui n'apparaissent que lorsque l'on considère la réflexion ou la transmission à travers une interface.

Cependant, on introduit dès à présent ces deux polarisations dans le cadre du cas (i) afin de conserver une expression générale du champ électrique dans les différentes configurations expérimentales, notamment celles qui impliquent une interface.

Les vecteurs unitaires $\vec{u}_s$ et $\vec{u}_p$, dans les deux directions de polarisation s et p, sont perpendiculaires à la direction d'observation donnée par le vecteur $\vec{u}_k$. On définit $\vec{u}_s$ et $\vec{u}_p$ comme :

$$\vec{u}_s = \begin{pmatrix} -\sin\phi \\ \cos\phi \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \text{et} \qquad \vec{u}_p = \begin{pmatrix} \cos\theta_1\cos\phi \\ \cos\theta_1\sin\phi \\ -\sin\theta_1 \end{pmatrix} \tag{2.8}$$

Le vecteur $\vec{u}_p$ est dans le plan d'incidence, donné par le vecteur $\vec{u}_k$ et l'axe z. Le vecteur $\vec{u}_s$ est normal au plan d'incidence.

On peut alors réécrire l'expression (2.7) du champ électrique en fonction de $\vec{u}_s$ et $\vec{u}_p$:

$$\vec{E}(r,\theta_1,\phi) = \frac{D}{r}\Big(E_s(\theta_1,\phi)\vec{u}_s + E_p(\theta_1,\phi)\vec{u}_p\Big) \tag{2.9}$$

Les composantes du champ électrique dans les polarisations s et p sont exprimées respectivement par $E_s(\theta_1,\phi)$ et $E_p(\theta_1,\phi)$ définies ci-dessous :

$$E_s(\theta_1, \phi) = \sin\Theta \sin(\Phi - \phi) \tag{2.10}$$

$$E_p(\theta_1, \phi) = -\sin\theta_1 \cos\Theta + \cos\theta_1 \sin\Theta \cos(\Phi - \phi) \tag{2.11}$$

Le calcul du diagramme de rayonnement d'un dipôle linéaire s'obtient, à partir des équations ci-dessus, en calculant $|E(r, \theta_1, \phi)|^2 r^2$. Ce calcul permet de déterminer le rayonnement du dipôle dans chaque directon (θ_1,ϕ) en s'affranchissant de la dépendance en r. Ce calcul a été réalisé par Lukosz [Luk79] en calculant directement la puissance par unité d'angle solide $\frac{dP}{d\Omega}$.

Nous avons exprimé le champ électrique émis par le dipôle dans le milieu d'indice n_1, avant le passage par l'objectif du microscope. Etablissons à présent l'expression des composantes du champ électrique après la collection par l'objectif du microscope.

2.4.3 Expression du champ électrique au passage de l'objectif

Le dipôle est dans le même milieu 1 que le milieu de collection. Les faisceaux sont émis à l'angle θ_1 avant d'atteindre la lentille de l'objectif. La distance r entre le dipôle et la lentille est égale à la distance focale f de la lentille objective lorsque l'objectif est au point focal. Après le passage de la lentille, tous les faisceaux sont parallèles entre eux. Nous appelons ρ le rayon du faisceau en sortie de la lentille. On passe alors du repère sphérique (r, θ_1, ϕ) au repère cylindrique (ρ, ϕ, z). La figure 2.13 schématise la configuration expérimentale décrite.

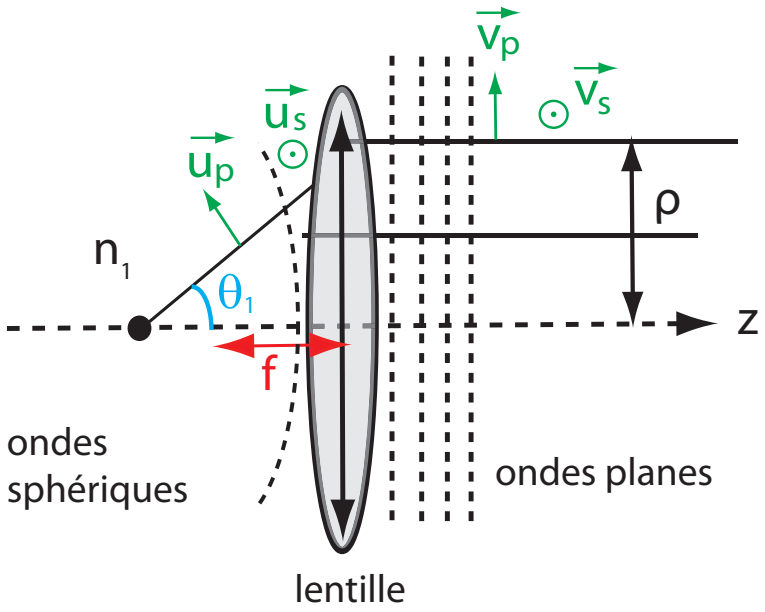

Figure 2.13: Schéma d'un émetteur situé dans le milieu de collection d'indice n_1. Le front d'onde sphérique se transforme en front d'onde plan au passage de l'objectif. Après passage de la lentille, le faisceau d'émission a un rayon égal à ρ. Les vecteurs unitaires $\vec{u}_s$ et $\vec{u}_p$ (en noir) deviennent $\vec{v}_s$ et $\vec{v}_p$ (en vert) au passage de l'objectif.

Les vecteurs $\vec{v}_s$ et $\vec{v}_p$ correspondent aux vecteurs $\vec{u}_s$ et $\vec{u}_p$ qui ont subi une rotation suite au passage de la lentille. On définit les vecteurs unitaires $\vec{v_s}$ et $\vec{v_p}$ comme suit :

$$\vec{v}_s = \vec{u}_s \qquad \text{et} \qquad \vec{v}_p = \begin{pmatrix} \cos\phi \\ \sin\phi \\ 0 \end{pmatrix}$$

Conservation de l'élément de surface

Un faisceau émis dans le milieu d'indice n_1 avec un angle θ_1 par rapport à l'axe z devient, après le passage par la lentille objective, parallèle à l'axe z et se propage à une distance ρ de celui-ci. La valeur de ρ est donnée par la condition d'Abbe [Hec12]. Il s'agit de la condition à remplir, pour une optique, pour transformer une onde sphérique, dont le centre est au foyer, en une onde plane. Cette condition doit être vérifiée dans un système d'imagerie pour limiter l'influence des aberrations.

Une optique parfaite (sans aberrations) vérifie donc la condition d'Abbe, qui s'écrit [Hec12] :

$$\rho = f \sin\theta_1 \tag{2.12}$$

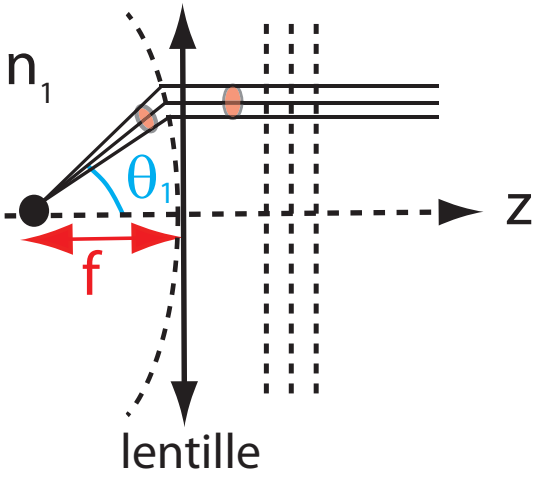

Figure 2.14: Au passage de l'objectif, le front d'onde sphérique de rayon f avant la lentille est transformé en un front d'onde plan après la lentille.

Expression du champ électrique après l'objectif

Le champ électrique après le passage de l'objectif dépend donc des variables ρ, ϕ et z et s'écrit dans la base cylindrique (ρ, ϕ, z). Déterminons l'expression du champ dans cette base.

La conservation de l'énergie par unité de surface de part et d'autre de l'objectif implique :

$$|E(\rho,\phi,z)|^2 \rho d\rho d\phi = n_1 |E(f,\theta_1,\phi)|^2 f^2 \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi \tag{2.13}$$

où $E(r,\theta_1,\phi)$ est l'expression du champ électrique avant la lentille et $E(\rho,\phi,z)$ celle après la lentille.

En réécrivant l'équation (2.13), avec $d\rho = f d\theta_1 \cos\theta_1$, on a donc la relation suivante entre l'expression du champ avant et après le passage de l'objectif :

$$|E(\rho,\phi,z)|^2 = \frac{n_1}{\cos\theta_1}|E(f,\theta_1,\phi)|^2 \tag{2.14}$$

Facteur d'apodisation

L'expression du champ électrique après l'objectif fait donc intervenir un facteur, dit "d'apodisation", dû au passage de la lentille, qui assure la conservation de l'énergie. L'expression du champ dans la base (ρ,ϕ,z) s'écrit donc sous la forme :

$$\begin{aligned} E(\rho,\phi,z) &= \sqrt{\frac{n_1}{\cos\theta_1}}E(f,\theta_1,\phi) \\ &= \sqrt{\frac{n_1}{\cos\theta_1}}\frac{D}{f}[E_s(\theta_1,\phi)\vec{v}_s + E_p(\theta_1,\phi)\vec{v}_p] \end{aligned} \tag{2.15}$$

Le terme $\sqrt{\frac{n_1}{\cos\theta_1}}$ est appelé "facteur d'apodisation" [NH12].

2.4.4 Expression de la puissance après le passage du polariseur

On considère à présent un polariseur dans le faisceau d'émission, aligné selon le vecteur unitaire $\vec{u}_\alpha$, où α est l'angle de la polarisation d'analyse.

Après le passage du polariseur, le champ électrique est projeté suivant la direction $\vec{u}_\alpha$. On considère donc la composante du champ électrique suivant l'axe du polariseur. La puissance après le polariseur sommée sur toute la section du faisceau s'écrit donc :

$$P(\alpha) = \int_{\rho=0}^{\rho_{max}}\int_{\phi=0}^{2\pi}|\vec{E}(\rho,\phi,z).\vec{u}_\alpha|^2\rho d\rho d\phi \tag{2.16}$$

Avec les équations (2.12) et (2.15), on peut effectuer le changement de variables de ρ en θ_1, afin de pouvoir calculer analytiquement la valeur de la puissance détectée. On peut alors écrire la puissance sous la forme :

$$P(\alpha) = \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}}\int_{\phi=0}^{2\pi} D^2 n_1 \left|[E_s(\theta_1,\phi)\vec{v}_s + E_p(\theta_1,\phi)\vec{v}_p].\vec{u}_\alpha\right|^2 \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi \tag{2.17}$$

2.4.5 Calcul analytique de la puissance après le passage du polariseur

On peut écrire la puissance détectée en fonction de l'angle α de polarisation d'analyse $P(\alpha)$ comme :

$$P(\alpha) = P_{min} + (P_{max} - P_{min})\cos^2(\Phi - \alpha) \tag{2.18}$$

avec :

$$P_{min} = A\sin^2\Theta + B\cos^2\Theta \tag{2.19}$$

$$P_{max} - P_{min} = C\sin^2\Theta \tag{2.20}$$

où P_{min} et P_{max} représentent la puissance rayonnée après le polariseur d'analyse respectivement minimum et maximum. La puissance détectée est maximale lorsque l'axe du polariseur est aligné avec l'axe du dipôle linéaire, c'est-à-dire quand $\alpha = \Phi$.

Les constantes A, B et C sont calculées à partir de l'équation (2.17) et définies telles que :

$$A = \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}} D^2\frac{\pi}{4}n_1|1-\cos\theta_1|^2\sin\theta_1 d\theta_1, \tag{2.21}$$

$$B = \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}} D^2\pi n_1\sin^3\theta_1 d\theta_1, \tag{2.22}$$

$$C = \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}} D^2\frac{\pi}{2}n_1|\cos\theta_1+1|^2\sin\theta_1 d\theta_1, \tag{2.23}$$

Ces facteurs dépendent de la valeur de l'angle θ_{1max} et donc également de l'ouverture numérique de l'objectif.

Les facteurs A, B et C peuvent être calculés analytiquement dans le cas d'un dipôle linéaire en milieu homogène :

$$A = D^2\frac{\pi}{4}n_1\frac{(1-\cos\theta_{1max})^3}{3} \tag{2.24}$$

$$B = D^2\pi n_1\left(\frac{2}{3} - \cos\theta_{1max} + \frac{\cos^3\theta_{1max}}{3}\right) \tag{2.25}$$

$$C = D^2\frac{\pi}{6}n_1\left(8 - (1+\cos\theta_{1max})^3\right) \tag{2.26}$$

Nous avons maintenant établi l'expression analytique de la puissance transmise par le polariseur d'analyse. Tournons-nous à présent vers la mesure de l'orientation (Θ,Φ) du dipôle d'émission sondé.

2.4.6 Le degré de polarisation linéaire

L'expression (2.18) permet donc, à partir de la mesure de la puissance d'émission d'un nanoémetteur en fonction de l'angle α du polariseur d'analyse, de déterminer l'angle du dipôle dans le plan Φ.

P_{max} et P_{min} sont deux quantités proportionnelles à la puissance totale émise et on peut définir le degré de polarisation linéaire $\delta(\Theta)$ comme :

$$\delta(\Theta) = \frac{P_{max} - P_{min}}{P_{max} + P_{min}} \tag{2.27}$$

Afin d'établir la relation entre le degré de polarisation d'un dipôle linéaire et son orientation, on injecte les équations (2.19) et (2.20) dans l'équation (2.18). Il vient alors :

$$\delta(\Theta) = \frac{C \sin^2 \Theta}{(2A - 2B + C)\sin^2 \Theta + 2B} \tag{2.28}$$

La mesure du degré de polarisation d'un dipôle émetteur permet donc de déterminer son angle Θ, c'est-à-dire son inclinaison par rapport à l'axe z. L'angle Φ peut quant à lui être déterminé à partir de la phase de l'équation (2.18), qui correspond à la puissance détectée.

L'expression de la puissance rayonnée dépend de l'angle θ_1 de collection, fixé par l'ouverture numérique de l'objectif. Etudions maintenant le rôle de l'ouverture numérique sur l'interprétation de l'orientation du dipôle.

2.4.7 Rôle de l'ouverture numérique sur le degré de polarisation

Les facteurs A, B et C s'expriment en fonction de l'angle θ_{1max}, fixé par l'ouverture numérique de l'objectif par la relation $\theta_{1max} = \text{asin}\,\frac{ON}{n}$, où ON correspond à la valeur de l'ouverture numérique et n à l'indice optique du milieu de collection. On en déduit que l'intervalle de valeurs accessibles pour le degré de polarisation δ dépend également de cette ouverture numérique.

Il est donc instructif de calculer l'influence de l'ouverture numérique sur la valeur de δ.

Forte ouverture numérique

Considérons dans un premier temps une ouverture numérique très élevée. On se place alors dans l'hypothèse $\theta_{1\text{max}} \to \pi/2$. L'équation (2.28) donne :

$$\delta(\Theta) \to \frac{7}{8}\sin^2 \Theta$$

A forte ouverture numérique, le degré de polarisation d'un dipôle linéaire peut donc prendre des valeurs comprises entre 0 et 0.875. Le degré de polarisation n'atteint donc jamais 1. Cela signifie que l'émission du dipôle n'est jamais complètement polarisée, et ce quelle que soit son orientation. Cette propriété est due à la valeur élevée de l'ouverture numérique. L'objectif collecte alors, dans tous les cas, plusieurs directions de polarisation $\vec{e}_\theta$.

Faible ouverture numérique

Si l'on considère maintenant le cas d'une ouverture numérique très faible, c'est-à-dire considérant $\theta_{1\text{max}} \to 0$, un développement limité au deuxième ordre de l'équation (2.28) donne :

$$\delta(\Theta) \to \frac{\sin^2 \Theta}{\frac{\theta_{1max}^2}{2} + (1 - \frac{\theta_{1max}^2}{2})\sin^2 \Theta}$$

A faible ouverture numérique, la valeur maximale de δ vaut 1. Quand $\theta_{1max} \approx 0$, c'est-à-dire pour une très faible ouverture numérique, $\delta = 1$, pour toutes les valeurs de l'angle Θ, sauf $\Theta = 0°$. Ceci s'explique par le fait que, pour $\Theta \neq 0°$, l'émission d'un dipôle 1D dans une direction particulière, sondée par une très faible ouverture numérique, est toujours polarisée à 100%. Dans le cas où le dipôle est vertical $\Theta = 0°$, le signal d'émission n'est pas du tout polarisé et par conséquent $\delta = 0$.

La figure 2.25 illustre l'évolution du degré de polarisation en fonction de l'angle Θ d'un dipôle linéaire dans les différents cas (i), (ii) et (v). On observe que le degré de polarisation, dans tous les cas et notamment dans le cas (i) d'un milieu homogène, représenté sur la figure 2.25 a), dépend fortement de la valeur de l'ouverture numérique.

Dans les sections suivantes, nous élargissons l'expression du champ électrique aux configurations expérimentales (ii) à (v), qui sont un peu plus compliquées que la cas (i) puisqu'elles font intervenir la présence d'une interface à proximité du dipôle émetteur. Nous exprimons dans les différents cas le champ électrique et la puissance émis en différents points du montage en fonction des paramètres expérimentaux (ouverture numérique, nature de l'interface et indices de réfraction des milieux considérés).

2.5 Cas (ii) et (iii) : réflexion à l'interface

Ces deux configurations mettent en jeu une interface entre les milieux d'indice n_1 (qui contient le dipôle) et n_2. Les faisceaux émis sont, en partie, réfléchis à l'interface. Ces deux configurations sont rappelées sur la figure 2.15.

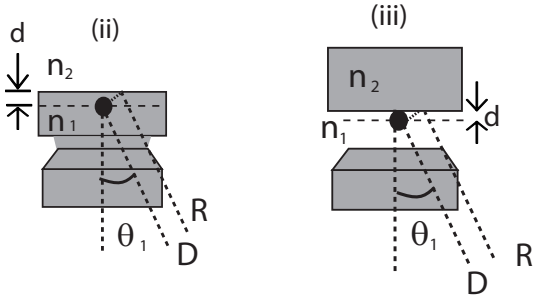

Figure 2.15: Schéma des configurations expérimentales (ii) et (iii). Le dipôle est situé dans le milieu de collection, d'indice n_1. On considère la réflexion du champ électrique à l'interface avec le milieu 2.

2.5.1 Coefficients de réflexion de Fresnel

Il faut faire intervenir, dans les expressions du champ électrique émis par le dipôle en milieu homogène exprimé dans le cas (i), les coefficients de réflexion de Fresnel r_s et r_p, définis par :

$$r_s = \frac{n_1 \cos\theta_1 - n_2 \cos\theta_2}{n_1 \cos\theta_1 + n_2 \cos\theta_2} \tag{2.29}$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos\theta_1 - n_1 \cos\theta_2}{n_1 \cos\theta_2 + n_2 \cos\theta_1} \tag{2.30}$$

2.5.2 Expression du champ électrique avant passage par l'objectif

La composante réfléchie du champ en polarisation p est inclinée, d'après la convention géométrique choisie, d'un angle $(\pi - \theta_1)$ par rapport à l'axe z, comme l'illustre la figure (2.33).

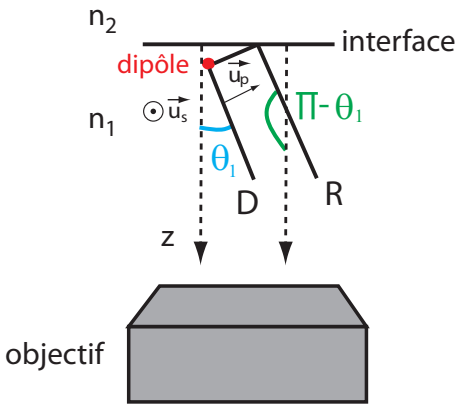

Figure 2.16: Les faisceaux directement émis (D) par le dipôle sont inclinés d'un angle θ_1 par rapport à l'axe z. Les faisceaux réfléchis (R) à l'interface sont inclinés d'un angle $(\pi - \theta_1)$.

L'expression du champ électrique dans le milieu d'indice n_1, avant le passage par l'objectif, correspond à la somme des faisceaux directs et réfléchis. Le champ s'écrit donc sous la forme :

$$\vec{E}(r,\theta_1,\phi) = \frac{D}{r}\left[(E_s(\theta_1,\phi)\left(1 + r_s e^{i\Delta}\right)\vec{u}_s + \left(E_p(\theta_1,\phi) + E_p(\pi-\theta_1,\phi) r_p e^{i\Delta}\right)\vec{u}_p\right] \tag{2.31}$$

où $\Delta = 2k_z d$ avec $k_z = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 \cos\theta_1$, λ étant la longueur d'onde d'émission du dipôle dans le vide. Les composantes $E_s(\theta_1,\phi)$ et $E_p(\theta_1,\phi)$ du champ électrique sont identiques aux expressions (2.10) et (2.11) définies pour le cas (i).

Afin de s'affranchir de la dépendance en $(\pi - \theta_1)$ de la composante p du champ dans l'équation (2.31), on décompose l'expression du champ dans la polarisation p, exprimé par l'équation (2.11), en deux termes notés $E_{p_a}(\theta_1,\phi)$ et $E_{p_b}(\theta_1,\phi)$. On définit les termes $E_{p_a}(\theta_1,\phi)$ et $E_{p_b}(\theta_1,\phi)$ comme suit :

$$E_{p_a}(\theta_1,\phi) = -\cos\Theta \sin\theta_1 \tag{2.32}$$

et :

$$E_{p_b}(\theta_1,\phi) = \sin\Theta \cos\theta_1 \cos(\Phi - \phi), \tag{2.33}$$

On peut alors écrire les égalités suivantes entre les composantes du champ en polarisation p :

$$E_{p_a}(\pi - \theta_1, \phi) = E_{p_a}(\theta_1, \phi) \tag{2.34}$$

et :

$$E_{p_b}(\pi - \theta_1, \phi) = -E_{p_b}(\theta_1, \phi), \tag{2.35}$$

On réécrit alors l'expression du champ (2.31) en fonction de $E_{p_a}(\theta_1, \phi)$ et $E_{p_b}(\theta_1, \phi)$:

$$\begin{aligned}\vec{E}(r, \theta_1, \phi) =& \frac{D}{r}\left[(E_s(\theta_1, \phi)(1 + r_s e^{i\Delta})\right]\vec{u}_s \\ &+ \frac{D}{r}\left[E_{p_a}(\theta_1, \phi)(1 + r_p e^{i\Delta}) + E_{p_b}(\theta_1, \phi)(1 - r_p e^{i\Delta})\right]\vec{u}_p\end{aligned} \tag{2.36}$$

2.5.3 Expression du champ électrique au passage de l'objectif

Etablissons à présent l'expression du champ électrique après le passage de l'objectif.

La collection du signal par l'objectif est limitée par l'ouverture numérique (ON). Les faisceaux directs collectés sont ceux dont l'angle θ_1 est inférieur à $\theta_{1max} = \text{asin}\,\frac{ON}{n}$, où n correspond à l'indice optique du milieu de collection. Les angles θ_2 correspondant sont données par la relation de Snell-Descartes : $n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$.

D'après la condition (2.15) de conservation d'énergie définie pour le cas (i), on peut écrire l'expression du champ électrique après le passage par l'objectif dans le repère cylindrique (ρ, ϕ, z) comme suit :

$$\vec{E}(\rho, \phi, z) = \frac{D}{f}\sqrt{\frac{n_1}{\cos\theta_1}}\left[E_s(\theta_1, \phi)(1 + r_s e^{i\Delta})\vec{v}_s + \left(E_{p_a}(\theta_1, \phi)(1 + r_p e^{i\Delta}) + E_{p_b}(\theta_1, \phi)(1 - r_p e^{i\Delta})\right)\vec{v}_p\right]$$

2.5.4 Expression de la puissance après le passage du polariseur

Finalement, comme dans le cas (i), la puissance émise après le polariseur placé en sortie de microscope s'écrit :

$$\begin{aligned}P(\alpha) &= \int_{\rho=0}^{\rho_{max}}\int_{\phi=0}^{2\pi} |E(\rho, \phi, z).\vec{u}_\alpha|^2 \rho d\rho d\phi \\ &= \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}}\int_{\phi=0}^{2\pi} D^2 n_1 \Big|E_s(\theta_1, \phi)(1 + r_s e^{i\Delta})\vec{v}_s.\vec{u}_\alpha + \\ &\left(E_{p_a}(\theta_1, \phi)(1 + r_p e^{i\Delta}) + E_{p_b}(\theta_1, \phi)(1 - r_p e^{i\Delta})\right)\vec{v}_p.\vec{u}_\alpha\Big|^2 \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi\end{aligned} \tag{2.37}$$

2.5.5 Degré de polarisation linéaire

Les facteurs A, B et C définis dans le cas d'un émetteur en milieu homogène sont modifiés par la présence de l'interface dans les cas (ii) et (iii). Il faut en effet tenir compte des facteurs de

Fresnel r_s et r_p. Dans ces deux configurations expérimentales, les facteurs A, B et C s'expriment suivant les équations suivantes :

$$A = \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}} D^2 \frac{\pi}{4} n_1 |(1 + r_s e^{i\Delta}) - \cos\theta_1 (1 - r_p e^{i\Delta})|^2 \sin\theta_1 d\theta_1 \tag{2.38}$$

$$B = \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}} D^2 \pi n_1 |1 + r_p e^{i\Delta}|^2 \sin^3\theta_1 d\theta_1 \tag{2.39}$$

$$C = \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}} D^2 \frac{\pi}{2} n_1 |\cos\theta_1 (1 - r_p e^{i\Delta}) + 1 + r_s e^{i\Delta}|^2 \sin\theta_1 d\theta_1 \tag{2.40}$$

L'expression du degré de polarisation linéaire δ en fonction de l'angle Θ du dipôle est inchangée par rapport à l'expression (2.28) établie dans le cas (i) :

$$\delta(\Theta) = \frac{C \sin^2\Theta}{(2A - 2B + C)\sin^2\Theta + 2B} \tag{2.41}$$

Les facteurs A, B et C dépendent de l'ouverture numérique de l'objectif, qui fixe la valeur de l'angle θ_{1max}, ainsi que de l'interface considérée, par le biais des coefficients de réflexion de Fresnel r_s et r_p.

La figure 2.17 représente la dépendance du degré de polarisation du signal d'émission pour les cas (i) (milieu homogène) et (ii) (proximité d'une interface), pour une ouverture numérique fixée à 1.4.

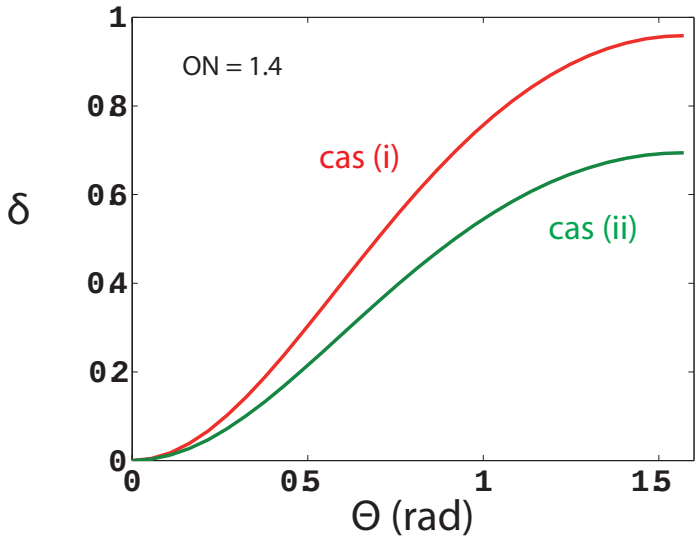

Figure 2.17: Courbes théoriques du degré de polarisation δ en fonction de l'angle Θ pour un dipôle 1D dans les cas (i) et (ii) ($d = 50$ nm), pour une ouverture numérique de 1.4.

Le degré de polarisation δ d'un dipôle linéaire parallèle au substrat ($\Theta = 90°$), dans un milieu homogène (en rouge) est proche de l'unité. Si l'on considère à présent la proximité d'une interface, par exemple une couche de PMMA déposée sur les émetteurs (en vert), la valeur de δ est d'environ 0.7, du fait des facteurs de réflexion r_s et r_p. Le degré de polarisation de

l'émission d'un dipôle est donc fonction non seulement de l'ouverture numérique de l'objectif, mais également de la configuration expérimentale considérée.

Nous venons de traiter le cas d'une réflexion du champ à l'interface entre un milieu 1 qui contient le dipôle et un milieu 2. Dans la section suivante, nous nous intéressons au cas d'une transmission du champ d'un milieu 1 vers un milieu 2 moins réfringent.

2.6 Cas (iv) : transmission à l'interface avec $n_1 > n_2$

Dans cette configuration expérimentale, le dipôle est situé dans le milieu d'indice de réfraction n_1, à une distance d d'une interface avec un milieu 2, d'indice n_2, moins réfringent. La collection se fait dans le milieu 2. Il faut donc considérer le champ électrique transmis à l'interface entre ces deux milieux. Le champ rayonné par le dipôle est émis à l'angle θ_1 dans le milieu 1 et est collecté sous l'angle θ_2 dans le milieu 2. La configuration expérimentale du cas (iv) est rappelée sur la figure 2.18 ci-dessous.

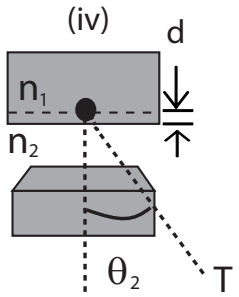

Figure 2.18: Le dipôle est situé dans le milieu 1 et on considère le champ transmis dans le milieu 2 de collection. Les indices de réfraction des deux milieux sont tels que $n_1 > n_2$.

Calculons l'expression du champ électrique à différents emplacements du montage expérimental, en commençant par le milieu 1 dans lequel se situe le dipôle.

2.6.1 Expression du champ électrique dans le milieu 1

L'expression du champ électrique dans le milieu 1, avant le passage de l'interface, est la même que l'expression du champ dans un milieu homogène, établie pour le cas (i). Le champ s'exprime dans le repère sphérique (r, θ_1, ϕ) comme :

$$\vec{E}_1(r_1, \theta_1, \phi) = \frac{D}{r_1} \left[E_s(\theta_1, \phi)\vec{u}_s + E_p(\theta_1, \phi)\vec{u}_p \right] \tag{2.42}$$

Le champ électrique est ensuite transmis à l'interface vers le milieu 2. Etablissons à présent son expression dans le milieu 2.

2.6.2 Expression du champ électrique dans le milieu 2

On considère la transmission du champ à travers l'interface du milieu 1 vers le milieu 2, comme illustré sur la figure (2.19), avec $n_1 > n_2$.

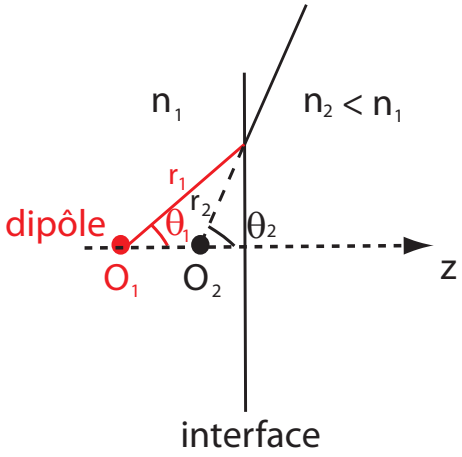

Figure 2.19: Schéma d'un émetteur situé dans le milieu d'indice n_1, près d'une interface avec le milieu de collection, d'indice n_2. Les faisceaux sont déviés au passage de l'interface vers le milieu moins réfringent.

O_1 représente la position du dipôle, dont les rayons émis font un angle θ_1 avec la normale à l'interface. Les faisceaux transmis à l'interface sont déviés et font, dans le milieu 2, un angle θ_2 avec l'axe z normal à l'interface. O_2 est un point virtuel qui correspondrait à la position du dipôle, étant donné l'angle θ_2, s'il n'y avait pas d'interface. Autrement dit, les ondes sphériques qui se propagent dans le milieu 2 seraient émises par un dipôle situé au point O_2 s'il n'y avait pas d'interface. r_1 et r_2 correspondent à la longueur des faisceaux issus des points O_1 et O_2 respectivement. A l'interface, on a $r_1 = r_{01}$ et $r_2 = r_{02}$.

Par construction géométrique, on déduit de la figure 2.19 l'égalité suivante :

$$\frac{r_{02}}{r_{01}} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{n_2}{n_1} \tag{2.43}$$

Les angles θ_2 sont compris entre 0 et $\pi/2$ dans le milieu 2 de collection. La relation de Snell-Descartes implique que les angles θ_1 correspondant sont compris entre 0 et asin $\frac{n_2}{n_1}$.

Coefficients de transmission de Fresnel

Suite à la transmission du signal à l'interface, il faut faire intervenir les coefficients de transmission Fresnel dans l'expression du champ. Ces coefficients sont définis ci-dessous, dans les deux polarisations s et p respectivement :

$$t_s = \frac{2n_1 \cos\theta_1}{n_1 \cos\theta_1 + n_2 \cos\theta_2}$$
$$t_p = \frac{2n_1 \cos\theta_1}{n_1 \cos\theta_2 + n_2 \cos\theta_1},$$

Expression du champ après transmission à l'interface

Le champ électrique transmis dans le milieu 2 est défini comme suit :

$$\vec{E}_2(r_2, \theta_2, \phi) = \frac{D_2}{r_2} \underbrace{[E_s(\theta_1, \phi) t_s \vec{u}_s + E_p(\theta_1, \phi)) t_p \vec{u}_p]}_{\vec{F}} \frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1} \tag{2.44}$$

avec $D_2 = \frac{n_2}{n_1} D$, du fait du passage de l'interface du milieu d'indice n_1 vers le milieu d'indice n_2. Le facteur $\frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1}$ est introduit d'après la référence [NH12]. Ce facteur apparaît lorsque l'on exprime le champ en ondes sphériques par transformée de Fourier.

Nous disposons à présent de l'expression du champ électrique dans le milieu 2. Déterminons son expression après le passage de l'objectif du microscope.

2.6.3 Expression du champ électrique au passage de l'objectif

La collection du signal a lieu dans le milieu 2. L'angle maximal de collection θ_{2max} est fixé par l'ouverture numérique de l'objectif par la relation $\theta_{2max} = \text{asin}\,\frac{ON}{n}$. La condition d'Abbe, déjà établie pour les cas (ii) et (iii) de réflexion à l'interface, s'écrit dans ce cas :

$$\rho = f \sin\theta_2 \tag{2.45}$$

De la même façon que nous avons établi la relation (2.15), on peut écrire le champ après le passage par l'objectif $\vec{E}(\rho, \phi, z)$ en fonction du champ $\vec{E}(r, \theta_2, \phi)$ avant l'objectif :

$$\vec{E}(\rho, \phi, z) = \sqrt{\frac{n_2}{\cos\theta_2}} \vec{E}_2(f, \theta_2, \phi), \tag{2.46}$$

Etablissons finalement l'expression de la puissance rayonnée à travers un polariseur d'angle α placé dans le faisceau d'émission.

2.6.4 Expression de la puissance après le passage du polariseur

On peut écrire l'expression de la puissance après le passage du polariseur sous la forme :

$$P(\alpha) = \int_{\rho=0}^{\rho_{max}} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\vec{E}(\rho, \phi, z).\vec{u}_\alpha|^2 \rho d\rho d\phi$$

Soit, avec les équations (2.44) et (2.46) :

$$P(\alpha) = \int_{\theta_2=0}^{\theta_{2max}} \int_{\phi=0}^{2\pi} D^2 \Big(\frac{n_2}{n_1}\Big)^2 |\vec{F}.\vec{u}_\alpha|^2 \Big(\frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1}\Big)^2 n_2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi \tag{2.47}$$

Nous avons donc exprimé la puissance émise après le polariseur en fonction de l'angle de polarisation d'analyse α. Le champ électrique s'exprime en fonction de l'angle θ_2. Exprimons à présent la puissance sommée sur les angles θ_1, correspondant à l'angle d'émission du dipôle dans le milieu 1.

2.6.5 Expression de la puissance après le polariseur en fonction de l'angle θ_1

Dans l'équation (2.47) de la puissance après le polariseur on effectue le changement de variable de θ_2 vers θ_1. On obtient finalement l'expression suivante :

$$P(\alpha) = \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}=\mathrm{asin}\,\frac{n_2}{n_1}} \int_{\phi=0}^{2\pi} D^2 |\vec{F}.\vec{u}_\alpha|^2 n_2 \frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1} \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi \tag{2.48}$$

2.6.6 Degré de polarisation linéaire

Les facteurs A, B et C définis dans le cas d'un émetteur en milieu homogène sont modifiés par la transmission du champ électrique à travers l'interface dans le cas (iv). Dans cette configuration expérimentale, ces facteurs dépendent des coefficients de transmission de Fresnel et sont définis comme suit :

$$A = \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}} D^2 \frac{\pi}{4} n_2 \frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1} |t_s - \cos\theta_1 t_p|^2 \sin\theta_1 d\theta_1 \tag{2.49}$$

$$B = \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}} D^2 \pi n_2 \frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1} |t_p|^2 \sin^3\theta_1 d\theta_1 \tag{2.50}$$

$$C = \int_{\theta_1=0}^{\theta_{1max}} D^2 \frac{\pi}{2} n_2 \frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1} |\cos\theta_1 t_p + t_s|^2 \sin\theta_1 d\theta_1 \tag{2.51}$$

L'expression du degré de polarisation linéaire δ en fonction de l'angle Θ du dipôle est inchangée par rapport à l'expression (2.28) établie dans le cas (i) :

$$\delta(\Theta) = \frac{C \sin^2\Theta}{(2A - 2B + C)\sin^2\Theta + 2B} \tag{2.52}$$

Le degré de polarisation dépend donc, dans ce cas, de l'interface considérée puisque les facteurs A, B et C s'écrivent en fonction des coefficients de réflexion de Fresnel t_s et t_p. δ dépend également de l'ouverture numérique du microscope, qui donne la valeur de l'angle θ_{1max}.

Nous avons traité, dans la configuration (iv), le cas d'une transmission du champ électrique émis par un dipôle vers un milieu moins réfringent. Traitons à présent le cas de la transmission du champ d'un milieu 1, contenant le dipôle, vers un milieu 2 qui, cette fois, est plus réfringent.

2.7 Cas (v) : transmission à l'interface avec $n_1 < n_2$

On considère la dernière configuration expérimentale présentée dans ce chapitre, appelée cas (v). Dans ce cas, le dipôle est situé dans le milieu 1, à proximité d'une interface avec un milieu 2 plus réfringent. Les indices des deux milieux sont donc tels que : $n_1 \leq n_2$. On considère le champ transmis à travers l'interface et collecté dans le milieu 2, comme illustré sur le schéma de rappel de la figure 2.20.

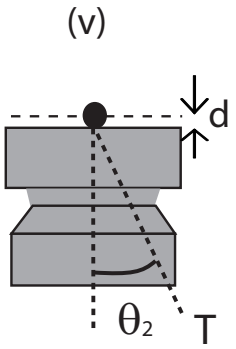

Figure 2.20: Le dipôle est situé dans le milieu d'indice de réfraction n_1. Le champ émis est transmis à l'interface et détecté dans le milieu plus réfringent d'indice n_2.

2.7.1 Des angles sous-critiques et super-critiques

Cette configuration est proche du cas (iv) précédemment traité, à la différence que le champ électrique est ici transmis d'un milieu moins réfringent vers un milieu plus réfringent ($n_1 \leq n_2$). Cette propriété a des conséquences importantes, qui n'apparaissent pas dans le cas (iv). En effet, dans le cas (iv), seul le signal émis avec des angles $\theta_1 \leq \text{asin}\,\frac{n_2}{n_1}$ dans le milieu 1 était transmis dans le milieu 2.

Dans le cas (v), tout le champ propagatif émis dans le milieu 1 est transmis dans le milieu 2. Cela signifie que tous les faisceaux émis par le dipôle à des angles θ_1 tels que $0 \leq \theta_1 \leq \frac{\pi}{2}$ sont transmis dans le milieu 2 à travers l'interface. Les angles θ_2 correspondant à ce champ transmis sont compris entre 0 et l'angle critique $\theta_{2c} = \text{asin}\,\frac{n_1}{n_2}$. On appelle ces angles θ_2 les angles "sous-critiques", comme illustré sur la figure 2.21.

On collecte également dans le milieu 2 des angles θ_2 supérieurs à l'angle critique θ_{2c}. On qualifie ces angles de" super-critiques". Le champ électrique collecté à ces angles θ_2 correspond dans le milieu 1 à des ondes évanescentes du champ proche du dipôle, dont le vecteur d'onde $\vec{k_1}$ est complexe. Ces ondes évanescentes se couplent à des modes propagatifs lors de la transmission du champ à l'interface vers le milieu 2 plus réfringent. Ce phénomène est possible si le dipôle est suffisamment proche de l'interface.

Le couplage de modes évanescents du champ proche du dipôle à des modes propagatifs au passage d'une interface présente notamment un intérêt pour l'imagerie en temps réel de processus biologiques dynamiques [Axe01,BBD+11]. La figure 2.22 a) est extraite de la référence [BBD+11] et représente le diagramme d'émission en coordonnées polaires d'un fluorophore situé à une interface verre-eau émettant de façon isotrope dans toutes les directions. Dans ce cas,

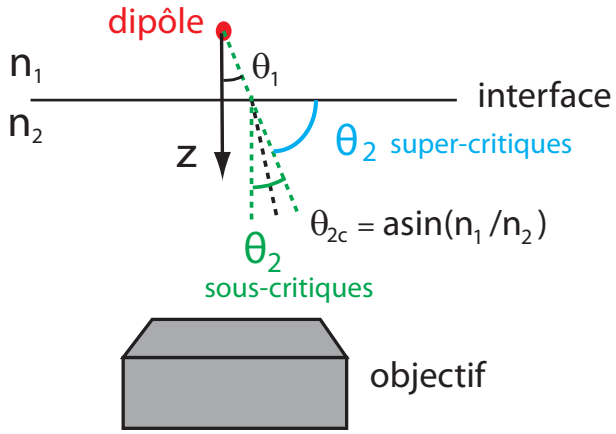

Figure 2.21: Le champ électrique émis par le dipôle dans le milieu 1 sous les angles θ_1 entre 0 et $\frac{\pi}{2}$ donnent lieu à des angles θ_2 sous-critiques (en vert) après la transmission à l'interface. Les angles θ_2 super-critiques (en bleu) sont compris entre asin $\frac{n_1}{n_2}$ et $\frac{\pi}{2}$. Ils correspondent à des modes propagatifs issus de la composante évanescente du champ proche du dipôle dans le milieu 1.

l'eau constitue le milieu 1 ($n_1 = 1.33$) et le verre le milieu 2 ($n_2 = 1.51$). Les acronymes UAF et SAF signifient respectivement "Undercritical Angle Fluorescence" et "Supercritical Angle Fluorescence", et font référence à la fluorescence associée aux angles sous-critiques et super-critiques. Les faisceaux émis à des angles θ compris entre 0 et l'angle critique θ_c (en bleu) correspondent au champ de fluorescence sous-critique. On collecte également la partie du champ qui correspond à de la fluorescence super-critique (en rouge sur la figure) et qui traduit le couplage de modes évanescents à des modes propagatifs du fait de la transmission du champ vers un milieu plus réfringent (ici le verre).

L'efficacité de détection moléculaire (MDE) aux angles super-critiques (en rouge), normalisée par l'efficacité maximum, en fonction de la distance entre le fluorophore et l'interface est simulée sur la figure 2.22 b). On observe que la quantité de signal détectée diminue très rapidement lorsque la distance entre le dipôle et l'interface augmente. Le signal transmis aux angles super-critiques devient très faible pour des distances supérieures à 0.2λ. Ceci s'explique par le fait que la partie évanescente du champ proche du dipôle s'atténue avant d'avoir atteint l'interface si le fluorophore en est trop éloigné. Les trois courbes noires en pointillés représentent l'efficacité de détection pour des mesures de réflexion totale interne de fluorescence (TIRF), auxquelles on ne s'intéresse pas ici.

Explicitons dans ce cas l'expression du champ électrique dans le milieu 2, après transmission à l'interface.

2.7.2 Etude du champ électrique dans le milieu 2 pour les angles super-critiques

Considérons à présent la partie du champ transmise qui correspond à des modes évanescents du champ proche du dipôle dans le milieu 1, couplée à des modes propagatifs dans le milieu 2.

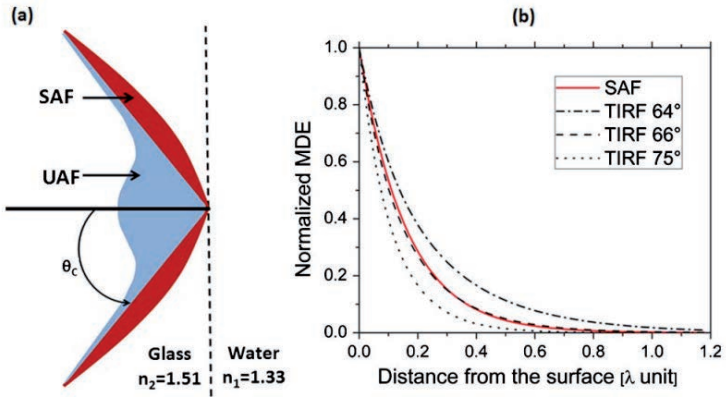

Figure 2.22: a) Diagramme polaire d'émission d'un émetteur isotrope situé à une interface verre-eau. La partie bleue du champ schématisé correspond à l'émission aux angles sous-critiques (UAF) et la partie rouge aux angles super-critiques (SAF). b) Simulation de l'efficacité de détection moléculaire (MDE) normalisée en fonction de la distance entre le fluorophore et l'interface verre-eau pour les angles super-critiques (SAF) en rouge et pour des mesures de réflexion totale interne (TIRF). Figure extraite de la référence [BBD+11].

Un mode évanescent de vecteur d'onde $k_1 = \sqrt{k_{1_\parallel}^2 + k_{1_z}^2} = \frac{\omega^2 n_1^2}{c^2}$, défini par $|k_{1_\parallel}| > k_1 = \frac{n_1 \omega}{c}$ et $k_{1_z} = i\kappa, \kappa \in \mathbb{R}$, peut se coupler à un mode propagatif de vecteur d'onde $k_2 = \sqrt{k_{2_\parallel} + k_{2_z}} = \frac{\omega^2 n_2^2}{c^2}$, défini par $k_{2_\parallel} = k_{1_\parallel}$ et $k_{2_z} = \sqrt{k_2^2 - k_{2_\parallel}^2}$.

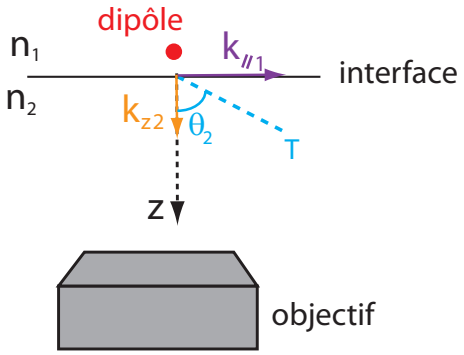

Figure 2.23: Schéma d'un faisceau transmis (T) dans le milieu 2 avec un angle θ_2 super-critique. La composante parallèle à l'interface du vecteur d'onde $\vec{k_1}$ et perpendiculaire à l'interface (suivant l'axe z) du vecteur d'onde $\vec{k_2}$ sont représentées.

Démontrons que ce couplage peut avoir lieu pour des angles θ_2 compris entre θ_{2c} et $\frac{\pi}{2}$.

Intervalles des angles θ_2 super-critiques

D'après la figure 2.23, on peut écrire la relation suivante entre l'angle θ_2 et les composantes $k_{\parallel 1}$ et $k_{\perp 2}$:

$$\tan\theta_2 = \frac{k_{1_\parallel}}{k_{2_z}} = \frac{k_{1_\parallel}}{\sqrt{k_2^2 - k_{2_\parallel}^2}}$$

En développant le calcul, et en connaissant la valeur de l'angle critique $\theta_{2c} = \text{asin}\,\frac{n_1}{n_2}$ correspondant, par la relation de Snell-Descartes, à l'angle $\theta_1 = \pi/2$, on trouve finalement l'intervalle des angles θ_2 correpondant au couplage à des modes propagatifs :

$$\theta_{2c} \leq \theta_2 \leq \pi/2$$

Donc les angles θ_2 qui correspondent au champ évanescent dans le milieu 1 couplé aux modes propagatifs dans le milieu 2 sont compris entre θ_{2c} et $\frac{\pi}{2}$, en accord avec la référence [NH12].

Des vecteurs d'onde complexes à l'origine du couplage

Les angles θ_2 super-critiques correspondent à des modes dont le vecteur d'onde $\vec{k}_1$ est complexe dans le milieu 1. Cela signifie que ces modes sont évanescents avant la transmission à l'interface.

La résolution des équations de Maxwell donne le vecteur d'onde $\vec{k_1}$ défini par :

$$k_{1_\parallel}^2 + k_{1_z}^2 = k_1^2,$$

avec $k_{1_z} = i\kappa, \kappa \in \mathbb{R}$.

On a donc l'expression suivante :

$$k_{1_\parallel}^2 - \kappa^2 = k_1^2 \tag{2.53}$$

On ne peut pas exprimer ici $k_{1_\parallel}$ et k_{1_z} en fonction de l'angle θ_1, comme on l'a fait dans l'équation (2.6), car le vecteur d'onde $\vec{k}_1$ est complexe.

On écrit alors les composantes $k_{1_\parallel}$ et k_{1_z} en fonction de l'angle θ_2, de façon à vérifier l'équation (2.53) :

$$\frac{k_{1_\parallel}}{k_1} = \cosh\beta \tag{2.54}$$

et :

$$\frac{\kappa}{k_1} = \sinh\beta \tag{2.55}$$

La composante κ traduit le couplage de modes évanescents à des modes propagatifs au passage de l'interface. Ce couplage a lieu pour des angles θ_2 compris entre θ_{2c} et $\frac{\pi}{2}$.

Expression générale du champ électrique super-critique dans le milieu 2

L'expression du champ électrique correspondant aux vecteurs d'onde évanescents dans le milieu 1 et couplés à des modes propagatifs dans le milieu 2 est donnée dans le milieu 2 par l'expression [Yeh05] :

$$\vec{E}_{\text{super}}(r_2, \theta_2, \phi) = \frac{D'}{r_2}\Big(\vec{u}_k \wedge \vec{u}_d \wedge \vec{u}_k\Big)e^{-\kappa d}$$

avec D' une constante, d la distance entre le dipôle et l'interface. κ étant un réel positif, le champ électrique décroît exponentiellement avec d. C'est la définition d'une onde évanescente.

Définissons les expressions des différents vecteurs unitaires mis en jeu dans l'expression du champ électrique ainsi que ses composantes dans les polarisations s et p.

Expression des vecteurs $\vec{u}_k$ et $\vec{u}_d$

Le vecteur $\vec{u}_k$ est défini par l'équation (2.6), rappelée ci-dessous :

$$\vec{u}_k = \frac{1}{k_1}\begin{pmatrix} k_{1_\parallel}\cos\phi \\ k_{1_\parallel}\sin\phi \\ k_{1_z} \end{pmatrix} \tag{2.56}$$

On peut alors réécrire le vecteur $\vec{u}_k$ en remplaçant l'expression de $\frac{k_{1_\parallel}}{k_1}$ et de $\frac{k_{1_z}}{k_1}$ par leurs expressions (2.54) et (2.55), en fonction de θ_2 :

$$\vec{u}_k = \begin{pmatrix} \cosh\beta\cos\phi \\ \cosh\beta\sin\phi \\ i\sinh\beta \end{pmatrix}$$

Les vecteurs $\vec{u}_d$ défini plus haut ne fait pas intervenir θ_1 et reste par conséquent inchangé par rapport à son expression (2.6) :

$$\vec{u}_d = \begin{pmatrix} \sin\Theta\cos\Phi \\ \sin\Theta\sin\Phi \\ \cos\Theta \end{pmatrix}$$

Expression des vecteurs $\vec{u}_s$ et $\vec{u}_p$

Le vecteur $\vec{u}_s$ défini au cas (i) reste inchangé par rapport à l'équation (2.8) établie plus haut :

$$\vec{u}_s = \begin{pmatrix} -\sin\phi \\ \cos\phi \\ 0 \end{pmatrix}$$

On réécrit le vecteur $\vec{u}_p$ défini par l'équation (2.8) en fonction de θ_2 :

$$\vec{u}_p = \begin{pmatrix} i\sinh\beta\cos\phi \\ i\sinh\beta\sin\phi \\ -\cosh\beta \end{pmatrix}$$

Expression des composantes s et p du champ électrique

Le facteur E_s ne dépend pas de l'angle θ_1, il n'est donc pas modifié par rapport au cas (i). La composante s du champ électrique avant l'interface est ici appelée $E_{s,super}$ et s'exprime sous la forme :

$$E_{\mathrm{s,super}}(\theta_2, \phi) = \sin\Theta \sin(\Phi - \phi) \tag{2.57}$$

On exprime la composante E_p du champ électrique avant l'interface en fonction de l'angle θ_2. Appelons cette composante $E_{p,super}(\theta_2, \phi)$:

$$E_{\mathrm{p,super}}(\theta_2, \phi) = -\cos\Theta \cosh\beta + i \sin\Theta \sinh\beta \cos(\Phi - \phi)$$

Coefficients de transmission de Fresnel

On peut alors exprimer le champ super-critique, noté $\vec{E}_{super}(r_2, \theta_2, \phi)$, dans le milieu 2 sous la forme :

$$\vec{E}_{\mathrm{super}}(r_2, \theta_2, \phi) = \frac{D_2'}{r_2}\Big(E_{\mathrm{s,super}}(\theta_2, \phi) t_{\mathrm{s,super}} \vec{v_s} + E_{\mathrm{p,super}}(\theta_2, \phi) t_{\mathrm{p,super}} \vec{v_p}\Big) e^{-\kappa d} \tag{2.58}$$

où $D_2' = \frac{n_2}{n_1} D'$ et avec les facteurs de transmission de Fresnel $t_{s,super}$ et $t_{p,super}$ définis comme suit :

$$t_{\mathrm{s,super}} = \frac{2 i n_1 \sinh\beta}{n_2 \cos\theta_2 + i n_1 \sinh\beta}$$
$$t_{\mathrm{p,super}} = \frac{2 i n_1 \sinh\beta}{n_1 \cos\theta_2 + i n_2 \sinh\beta}$$

L'expression du champ électrique établie dans cette section est en accord avec les équations (10.50) et (10.51) de la référence [NH12].

2.7.3 Expression du champ électrique au passage de l'objectif

Etablissons maintenant l'expression du champ électrique après le passage par l'objectif du microscope.

En utilisant la relation (2.15), on peut exprimer le champ correspondant aux angles sous-critiques et super-critiques après le passage par l'objectif du microscope sous la forme :

$$\vec{E}_{\mathrm{sous,super}}(\rho, \phi, z) = \sqrt{\frac{n_2}{\cos\theta_2}} \vec{E}_{sous,super}(f, \theta_2, \phi) \tag{2.59}$$

Le champ électrique total après le passage de l'objectif s'écrit donc comme la somme de la composante du champ correspondant aux valeurs sous-critiques de θ_2 et de la composante correspondant aux valeurs super-critiques de θ_2, données par l'équation (2.59) :

$$\begin{aligned}\vec{E}(\rho,\phi,z) = \frac{D'}{f}\sqrt{\frac{n_2}{\cos\theta_2}}\left[E_s(\theta_1,\phi)t_s\vec{v_s} + E_p(\theta_1,\phi)t_p)\vec{v_p}\right] + \\ \frac{D'}{f}\sqrt{\frac{n_2}{\cos\theta_2}}\Big(E_{\text{s,super}}(\theta_2,\phi)t_{\text{s,super}}\vec{v_s} + E_{\text{p,super}}(\theta_2,\phi)t_{\text{p,super}}\vec{v_p}\Big)e^{-\kappa d}\end{aligned} \tag{2.60}$$

2.7.4 Expression de la puissance après le passage du polariseur

Expression de la puissance pour les angles sous-critiques

Le champ correspondant aux angles θ_2 sous-critiques a la même expression que l'équation (2.48) établie pour le cas (iv). On écrit alors la puissance après le passage par le polariseur sous la forme :

$$P_{\text{sous}}(\alpha) = \int_{\theta_1=0}^{\frac{\pi}{2}}\int_{\phi=0}^{2\pi} D'^2|\vec{F}.\vec{u}_\alpha|^2 n_2\frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1}\sin\theta_1 d\theta_1 d\phi$$

On intègre sur l'intervalle des angles θ_1 compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$ qui correspond aux angles θ_2 sous-critiques.

Expression de la puissance pour les angles super-critiques

On peut exprimer la puissance $P_{\text{super}}(\alpha)$ après le passage par le polariseur correspondant aux modes évanescents dans le milieu 1 couplés à des modes propagatifs dans le milieu 2 sous la forme suivante :

$$P_{\text{super}}(\alpha) = \int_\rho\int_{\phi=0}^{2\pi} |\vec{E}_{\text{super}}(\rho,\phi,z).\vec{u}_\alpha|^2\rho d\rho d\phi$$

Rappelons que dans l'équation (2.44) du cas (iv), le facteur $\frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1}$ assurait la conservation de l'énergie lumineuse au passage de l'interface. Il faut tenir compte ici encore de ce facteur de conservation de l'énergie. On doit cependant remplacer, dans le cas (v), $\cos\theta_1$ par $\sinh\beta$ puisque l'angle θ_1 n'est pas défini pour les angles θ_2 super-critiques. Ce facteur s'écrit donc $\frac{\cos\theta_2}{\sinh\beta}$.

On peut ensuite écrire l'expression du champ dans le milieu 2 comme dans le cas (iv), pour les angles θ_2 compris entre 0 et asin $\frac{n_1}{n_2}$ et θ_{2max} :

$$\vec{E}_{\text{super}}(r_2,\theta_2,\phi) = \frac{D_2}{r_2}\underbrace{\Big(E_{\text{s,super}}(\theta_2,\phi)t_{\text{s,super}}\vec{v_s} + E_{\text{p,super}}(\theta_2,\phi)t_{\text{p,super}}\vec{v_p}\Big)e^{-\kappa d}}_{\vec{F}_{\text{super}}}\frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1} \tag{2.61}$$

L'expression de l'intensité détectée correspondant aux angles super-critiques s'exprime donc sous la forme :

$$P_{\text{super}}(\alpha) = \int_{\theta_{2c}=\text{asin}\,\frac{n_1}{n_2}}^{\theta_{2max}} \int_{\phi=0}^{2\pi} D'^2 \Big(\frac{n_2}{n_1}\Big)^2 |\vec{F}_{\text{super}}.\vec{u}_\alpha|^2 \Big(\frac{\cos\theta_2}{\sinh\beta}\Big)^2 n_2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi \tag{2.62}$$

On ne peut pas intégrer sur θ_1 car cet angle n'est pas défini pour les angles θ_2 super-critiques. L'expression de la puissance P_{super} correspondant aux angles super-critiques s'exprime donc comme une intégrale sur les angles θ_2.

Expression de la puissance totale après le polariseur

La puissance totale rayonnée après le polariseur s'écrit comme la somme de la puissance sous-critique P_{sous} et de la puissance super-critique P_{super} :

$$\begin{aligned} P(\alpha) = &\int_{\theta_1=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\phi=0}^{2\pi} D'^2 |\vec{F}.\vec{u}_\alpha|^2 n_2 \frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1} \sin\theta_1 d\theta_1 d\phi \\ &+ \int_{\theta_2=\theta_{2c}}^{\theta_{2max}} \int_{\phi=0}^{2\pi} D'^2 |\vec{F}_{\text{super}}.\vec{u}_\alpha|^2 \Big(\frac{\cos\theta_2}{\sinh\beta}\Big)^2 n_2 \Big(\frac{n_2}{n_1}\Big)^2 \sin\theta_2 d\theta_2 d\phi \end{aligned}$$

Etablissons l'expression du degré de polarisation linéaire δ dans le cas (v).

2.7.5 Degré de polarisation linéaire

On appelle A_{super}, B_{super} et C_{super} les facteurs A, B et C, définis par les équations (2.21) à (2.23), dans le cas où le vecteur d'onde $\vec{k}_1$ est complexe. On doit alors exprimer ces facteurs en fonction de l'angle θ_2 :

$$A_{\text{super}} = \int_{\theta_{2c}}^{\theta_{2max}} D'^2 \frac{\pi}{4} \Big(\frac{\cos\theta_2}{\sinh\beta}\Big)^2 n_2 \Big(\frac{n_2}{n_1}\Big)^2 |t_{\text{s,super}} e^{-\kappa d} - i \sinh\beta t_{\text{p,super}} e^{-\kappa d}|^2 \sin\theta_2 d\theta_2, \tag{2.63}$$

$$B_{\text{super}} = \int_{\theta_{2c}}^{\theta_{2max}} D'^2 \pi \Big(\frac{\cos\theta_2}{\sinh\beta}\Big)^2 n_2 \Big(\frac{n_2}{n_1}\Big)^2 |t_{\text{p,super}} e^{-\kappa d} \cosh\beta|^2 \sin\theta_2 d\theta_2, \tag{2.64}$$

$$C_{\text{super}} = \int_{\theta_{2c}}^{\theta_{2max}} D'^2 \frac{\pi}{2} \Big(\frac{\cos\theta_2}{\sinh\beta}\Big)^2 n_2 \Big(\frac{n_2}{n_1}\Big)^2 |i \sinh\beta t_{\text{p,super}} e^{-\kappa d} + t_{\text{s,super}} e^{-\kappa d}|^2 \sin\theta_2 d\theta_2. \tag{2.65}$$

Les facteurs A_{super}, B_{super} et C_{super} dépendent des coefficients de réflexion de Fresnel r_s et r_p.

L'expression du degré de polarisation linéaire δ en fonction de l'angle Θ du dipôle est inchangée par rapport à l'expression (2.28) établie dans le cas (i). On doit cependant additionner les facteurs A, B et C pour les angles sous-critiques aux facteurs A_{super}, B_{super} et C_{super} associés aux angles super-critiques, :

$$\delta(\Theta) = \frac{(C + C_{\text{super}})\sin^2\Theta}{(2(A + A_{\text{super}}) - 2(B + B_{\text{super}}) + (C + C_{\text{super}}))\sin^2\Theta + 2(B + B_{\text{super}})} \tag{2.66}$$

δ s'exprime en fonction des facteurs A_{super}, B_{super} et C_{super}. Par conséquent, le degré de polarisation d'un dipôle dépend des coefficients de transmission de Fresnel, et par conséquent de la nature des milieux 1 et 2.

Nous avons établi l'expression du champ électrique et de la puissance rayonnée par un dipôle linéaire dans diverses configurations expérimentales. Intéressons-nous maintenant à l'émission de dipôles dégénérés.

2.8 Dipôle dégénéré

Nous avons considéré jusqu'à présent le cas d'un dipôle linéaire standard, que nous appelons « dipôle 1D ». Certaines molécules, les centres colorés NE8 [MGM+11], ainsi que la plupart des dot-in-rods [PML+10, LPC+13] sont des exemples de dipôles linéaires.

2.8.1 Une question de niveaux

Cependant, dans de nombreux cas, l'émission provient de deux niveaux d'énergie dégénérés, correspondant à la somme incohérente de deux dipôles linéaires orthogonaux. On parle dans ce cas de « dipôle 2D ». Les transitions autorisées $|\pm 1^L>$ sont associées dans ce cas à des niveaux d'énergie dégénérés, traduisant la nature 2D du dipôle. Les photons émis sont polarisés respectivement σ^+ et σ^- (circulaire gauche ou droite), autrement dit, la polarisation de l'émission correspond à la somme incohérente des composantes σ^+ et σ^-. Les niveaux $|\pm 1^L>$ peuvent, de façon équivalente, être décomposés suivant les deux états de polarisation $|+1^L> + i|-1^L>$ et $|+1^L> - i|-1^L>$, polarisés linéairement. De telles situations ont été rapportées par exemple pour certaines molécules, comme le benzène [Par56], pour certains types de centres NV [EMKA05] ainsi que pour des nanocristaux colloïdaux de CdSe/ZnS à basse température [ENB99] et à température ambiante [LLV+13, CSB03, BCDH04, VSC+10]. Une démonstration, basée sur des mesures d'imagerie défocalisée, a également été réalisée par Xavier Brokmann, dans sa thèse [Bro04] ainsi que dans la référence [BCDH04]. Il a ainsi montré la nature 2D des nanocristaux de CdSe. Cette méthode reste cependant assez difficile à implémenter.

2.8.2 Orientation d'un dipôle 2D

L'orientation (Θ,Φ) mesurée par une analyse en polarisation de l'émission d'un dipôle, n'a pas la même signification s'il s'agit d'un dipôle 1D ou 2D. En particulier, l'expression du degré de polarisation linéaire ne s'exprime pas de la même façon suivant la nature du dipôle. La relation $\delta = f(\Theta)$ pour un dipôle linéaire est donnée par l'équation (2.28). Nous établissons dans cette section la relation entre δ et Θ dans le cas d'un dipôle dégénéré.

L'orientation d'un dipôle linéaire correspond à l'orientation (Θ,Φ) du dipôle lui-même. L'axe du dipôle se réfère au dipôle lui-même dans ce cas. Dans le cas d'un dipôle 2D, la situation est un peu différente. On appelle "axe du dipôle" l'axe normal au plan formé par les deux dipôles linéaires dégénérés. L'orientation mesurée correspond à l'orientation de l'axe du dipôle, comme indiqué sur la figure 2.24 b). Dans ce cas, le dipôle est composé de la somme de deux dipôles 1D d'orientation respective (Θ′=π/2, Φ′=Φ+π/2) et (Θ″=π/2-Θ, Φ″=Φ+π), avec (Θ, Φ) les angles correspondant à l'orientation de l'axe du dipôle.

La figure 2.24 schématise l'orientation d'un dipôle 1D (a) et d'un dipôle 2D (b).

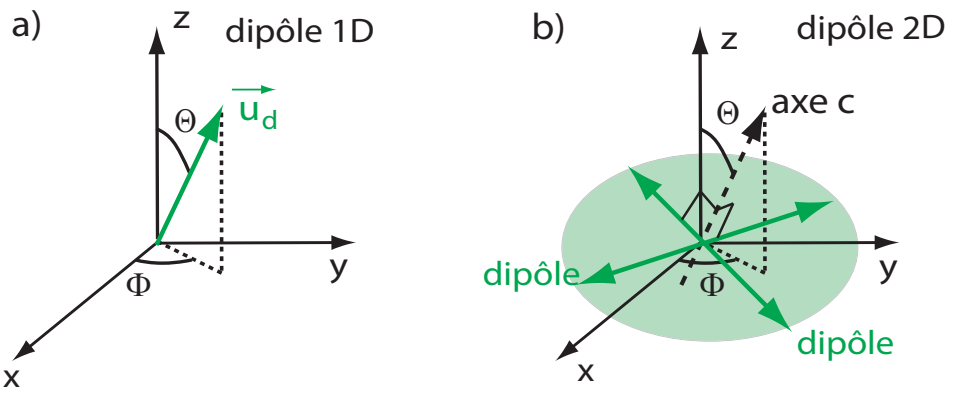

Figure 2.24: Orientation d'un dipôle dans un repère (x,y,z). Un dipôle 1D (a) est aligné selon le vecteur $\vec{u}_d$ orienté suivant les angles (Θ,Φ). Pour un dipôle 2D (b), les angles (Θ,Φ) font référence à l'orientation de la normale au plan formé par les deux dipôles linéaires.

2.8.3 Degré de polarisation linéaire d'un dipôle 2D

De la même façon que l'expression 2.18 exprime la puissance rayonnée par un dipôle 1D, la puissance rayonnée par un dipôle dégénéré s'exprime par la relation suivante :

$$P_{2D}(\alpha) = P_{min} + (P_{max} - P_{min})\cos^2(\Phi' - \alpha) \tag{2.67}$$

avec P_{min} et P_{max} la puissance rayonnée respectivement minimum et maximum et $\Phi' = \Phi + \frac{\pi}{2}$. Pour un dipôle 2D, contrairement au cas du dipôle 1D, la puissance atteint sa valeur *minimale* lorsque l'angle de polarisation d'analyse α est égal à Φ puisque, dans ce cas, l'angle Φ se réfère à l'axe normal au plan formé par les deux dipôles dégénérés.

On définit les expressions de la puissance minimale et maximale détectées, P_{min} et P_{max}, pour un dipôle 2D en fonction des facteurs A, B et C définis dans les différents cas expérimentaux (i) à (v) pour un dipôle linéaire :

$$P_{min} = A + B + (A - B + C)\cos^2\Theta \tag{2.68}$$

$$P_{max} - P_{min} = C\sin^2\Theta \tag{2.69}$$

Comme dans le cas d'un dipôle 1D, on définit le degré de polarisation linéaire d'un dipôle 2D, noté δ_{2D}, par la relation :

$$\delta_{2D} = \frac{P_{max} - P_{min}}{P_{max} + P_{min}} \tag{2.70}$$

2.8.4 Degré de polarisation linéaire et orientation d'un dipôle 2D

On peut, comme pour le cas d'un dipôle 1D, expliciter pour un dipôle 2D la relation entre le degré de polarisation δ et l'angle Θ :

$$\delta_{2D}(\Theta) = \frac{C \sin^2 \Theta}{-(2A - 2B + C)\sin^2 \Theta + 4A + 2C} \tag{2.71}$$

δ_{2D} dépend de l'ouverture numérique de l'objectif et de la configuration expérimentale considérée (interface), puisque les facteurs A, B et C dépendent de ces paramètres.

L'expression du degré de polarisation linéaire en fonction de l'angle Θ est différente suivant qu'on considère un dipôle 1D ou 2D. Le cas particulier $\Theta = 0°$ mène à $\delta = 0$ pour un dipôle 1D et pour un dipôle 2D. En effet, dans ce cas, le dipôle présente une symétrie de révolution : un dipôle 1D est vertical et un dipôle 2D a ses deux dipôles dégénérés dans le plan perpendiculaire à l'axe z. Pour $\Theta \neq 0°$, le degré de polarisation linéaire est sensible à la nature 1D ou 2D du dipôle. Le degré de polarisation d'un dipôle dégénéré sera en effet plus faible que celui d'un dipôle linéaire. Cela traduit le fait que l'émission d'un dipôle 2D est moins polarisée que l'émission d'un dipôle 1D, dans le sens où un tel dipôle correspond à la somme incohérente de deux dipôles linéaires orthogonaux.

En connaissant de la nature du dipôle considéré, on peut donc, en mesurant son degré de polarisation linéaire, en déduire son orientation Θ en utilisant la relation (2.28) s'il s'agit d'un dipôle linéaire ou (2.71) s'il s'agit d'un dipôle dégénéré.

Comme nous l'avons fait pour le cas d'un dipôle linéaire, étudions à présent l'influence de la valeur de l'ouverture numérique sur la polarisation du signal collecté.

2.8.5 Rôle de l'ouverture numérique sur le degré de polarisation

Considérons, comme pour le cas d'un dipôle 1D, la valeur maximale de δ_{2D} dans les cas limites de très grande et très petite ouverture numérique.

Forte ouverture numérique

Dans le cas d'un très forte ouverture numérique ($\theta_{1\text{max}} \to \frac{\pi}{2}$), l'équation 2.71 donne :

$$\delta_{2D}(\Theta) \to \frac{7}{16} \sin^2 \Theta$$

A forte ouverture numérique, le degré de polarisation d'un dipôle 2D a une valeur maximale de $\frac{7}{16}$, c'est-à-dire la moitié de la valeur maximale atteinte pour le degré de polarisation d'un dipôle 1D dans la même configuration. Ce constat n'est pas surprenant dans la mesure où, un

dipôle 2D correspondant à la somme de deux dipôles linéaires, on s'attend à ce que son émission soit moins polarisée que celle d'un dipôle 1D.

Faible ouverture numérique

A très faible ouverture numérique ($\theta_{1\max} \to 0$), on calcule de la même façon :

$$\delta_{2D}(\Theta) \to \frac{\sin^2\Theta}{2-(1-\frac{\theta_{1max}^2}{2}\sin^2\Theta)}$$

Pour une très faible ouverture numérique, dans le cas d'un dipôle 2D, δ n'est jamais égal à 1, contrairement au cas 1D, et ce même en considérant $\theta_{1max} \approx 0$ (sauf pour le cas $\Theta = 90°$, pour lequel l'axe du dipôle est horizontal). Cela signifie que, même si l'on sonde une direction très particulière d'émission, le signal d'un dipôle 2D n'est jamais complètement polarisé (puisqu'il s'agit de la somme incohérente de deux dipôles 1D avec des orientations différentes), à moins que l'axe du dipôle 2D soit horizontal (c'est-à-dire que l'un des deux dipôles linéaires est horizontal et l'autre est vertical).

2.8.6 La nature d'un dipôle

La nature 1D, 2D ou 3D du dipôle est donc une notion générale, qui concerne tout type de dipôle. La nature d'un dipôle doit être déterminée au préalable, sur une large satistique de dipôles individuels par exemple, afin de pouvoir ensuite extraire l'orientation Θ d'un dipôle individuel à partir de la mesure du degré de polarisation linéaire δ.

L'angle du dipôle, quelle que soit sa nature, dans le plan Φ est déduit de la phase de la courbe d'intensité $I(\alpha)$ détectée après le polariseur d'angle α. L'interprétation de cette courbe et la détermination de l'orientation de l'émetteur requièrent de connaître la nature du dipôle.

Avant de passer, dans le chapitre suivant, à la réalisation expérimentale du modèle présenté ici et à la mesure de l'orientation (Θ,Φ) de dipôles d'émission, nous terminons ce chapitre par une étude de l'évolution du degré de polarisation, et de sa signification en terme d'orientation, en fonction des paramètres expérimentaux considérés.

2.9 Evolution du degré de polarisation en fonction des paramètres expérimentaux

Nous nous intéressons dans la dernière section de ce chapitre au comportement du degré de polarisation linéaire δ en fonction de la configuration utilisée. Tout d'abord, nous simulons l'influence de l'ouverture numérique sur le degré de polarisation, pour différentes configurations données. Nous étudions ensuite la correspondance entre δ et l'angle Θ dans les différents cas expérimentaux (i) à (v). Enfin, dans le cadre de la configuration expérimentale (ii) qui sera utilisée au Chapitre 3, nous traçons l'évolution du degré de polarisation δ en fonction de l'angle Θ pour différentes distances d entre le dipôle (1D et 2D) et une interface air-diélectrique. Nous

comparons également, pour le cas (ii), la valeur du degré de polarisation δ en fonction de l'angle Θ pour un dipôle 1D et 2D.

2.9.1 Influence de l'ouverture numérique sur les courbes $\delta = f(\Theta)$

Afin de considérer de façon plus détaillée l'influence de l'ouverture numérique sur la correspondance entre le degré de polarisation linéaire et l'angle Θ, on trace sur la figure 2.25 ci-dessous les courbes théoriques $\delta = f(\Theta)$ correspondant à un dipôle 1D observé avec six ouvertures numériques différentes : 1.4, 1.2, 0.95, 0.7, 0.4 et 0.1, dans les cas (i), (ii) et (v). L'indice du milieu le plus réfringent est fixé à 1.5 et à 1 pour le milieu le moins réfringent.

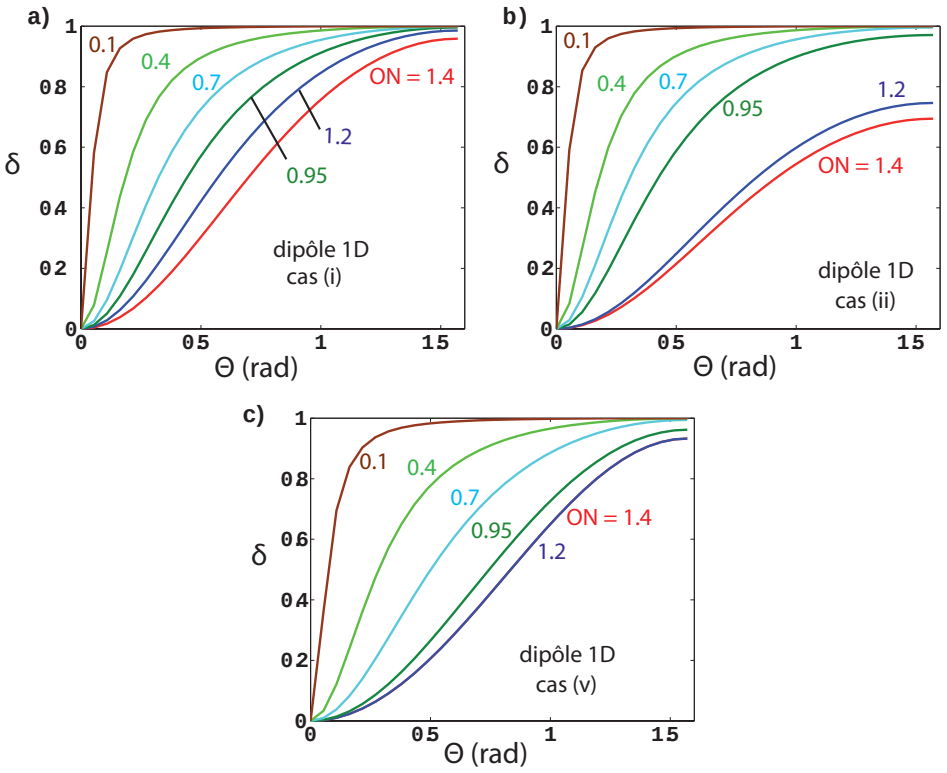

Figure 2.25: Courbes théoriques du degré de polarisation δ en fonction de l'angle Θ pour différentes valeurs de l'ouverture numérique pour un dipôle 1D dans les cas (i) en a), (ii) ($d = 50$ nm) en b) et (v) ($d = 0$) en c).

Dans les cas (i) et (ii), le comportement de la courbe $\delta = f(\Theta)$ en fonction de l'ouverture numérique est le même : une valeur de δ donnée correspond à un angle Θ d'autant plus petit que l'ouverture numérique est faible.

Dans le cas extrême d'une ouverture numérique de 0.1, δ croît très rapidement, quelle que soit la configuration expérimentale considérée, avec l'angle Θ : les valeurs de δ comprises entre 0 et 0.9 correspondent à des valeurs très proches de Θ. Par ailleurs, on ne peut pas déduire une valeur précise de Θ dans l'hypothèse où l'on mesure une valeur de δ comprise entre 0.9 et 1.

A l'opposé, la courbe δ en fonction de Θ est beaucoup plus « étalée » pour une ouverture numérique de 1.4, permettant une correspondance beaucoup plus précise entre δ et Θ.

Ce phénomène est dû au fait qu'une très faible ouverture numérique collecte les faisceaux d'une très petite partie du diagramme d'émission (voir figure 2.7), qui correspond, dans le cas extrême, à une seule direction du vecteur $\vec{e}_\theta$. Quelle que soit l'orientation du dipôle, l'émission sera donc toujours quasiment complètement polarisée, c'est-à-dire que δ sera très proche de 1. Ceci est toujours vérifié, excepté dans le cas d'un dipôle presque vertical, avec $\Theta \approx 0$. Dans ce cas, comme on le voit sur les figures 2.25 a) et b), le degré de polarisation est faible. Il augmente ensuite très rapidement lorsque le dipôle quitte la position verticale.

Ceci montre que, pour les configurations expérimentales considérées, une trop faible ouverture numérique n'est pas adaptée pour la détermination de l'orientation d'un dipôle car une mesure du degré de polarisation ne permet pas d'extraire précisément l'angle Θ du dipôle.

Nous traçons à présent la fonction $\delta = f(\Theta)$ dans les cinq cas expérimentaux développés au cours de ce chapitre.

2.9.2 Courbes $\delta = f(\Theta)$ pour les différentes configurations expérimentales

On trace sur la figure 2.26 ci-dessous les courbes théoriques de correspondance entre le degré de polarisation linéaire δ et l'angle hors plan du dipôle Θ calculées à partir des équations (2.28) et (2.71) pour un dipôle 1D et 2D respectivement, dans les différentes conditions expérimentales des cas notés (i) à (v) décrits plus haut. L'indice du milieu le plus réfringent est fixé à 1.5 et à 1 pour le milieu le moins réfringent.

Sur la figure 2.26, on remarque que la dépendance de δ en Θ est très différente suivant la configuration expérimentale considérée, c'est-à-dire suivant le type d'interface à proximité de l'émetteur ainsi que suivant l'ouverture numérique de l'objectif.

On note sur les courbes de la figure 2.26 b) correspondant à un dipôle 1D, que le δ maximal est quasiment égal à 1 dans toutes les situations pour une ouverture numérique de 0.7. Pour une ouverture numérique de 1.4, sur la figure 2.26 a), les valeurs maximales de δ sont comprises entre 0.7 et 0.97, en fonction de la configuration expérimentale considérée. Ceci explicite quantitativement l'illustration qualitative de la figure 2.5 : avec une faible ouverture numérique, on ne collecte quasiment qu'une seule direction de $\vec{u}_\theta$ et donc l'émission est très polarisée. En revanche, avec une grande ouverture numérique, différentes directions du vecteur $\vec{u_\theta}$ sont collectées, et on observe une dépolarisation du signal.

Pour un dipôle 2D, on observe le même phénomène : comme on le voit sur la figure 2.26 c), à forte ouverture numérique , le degré de polarisation atteint des valeurs moins importantes que pour une ouverture numérique plus faible (voir figure 2.26 d)), et ce quelle que soit la configuration expérimentale.

Nous nous intéressons maintenant plus particulièrement à l'évolution du degré de polarisation dans le cas expérimental (ii), qui constitue la configuration utilisé pour les mesures réalisées au chapitre suivant.

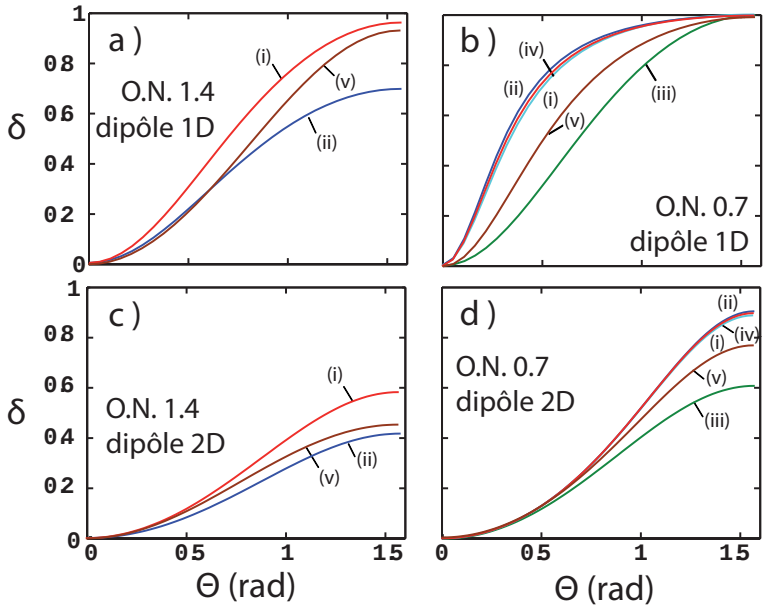

Figure 2.26: Courbes théoriques du degré de polarisation δ en fonction de l'angle Θ pour un dipôle 1D (a) et c)) et pour un dipôle 2D (b) et d)) observé avec un objectif d'ouverture numérique 1.4 (a) et b)) et 0.7 (c) et d)). Ces courbes sont calculées pour les cas (i), (ii) et (v) en a) et c), et pour les cas (i) à (v) en b) et d). Le dipôle est considéré à une distance $d = 50$ nm de l'interface dans ls cas (ii) et (iv) et $d = 0$ dans les cas (iii) et (v). La longueur d'onde d'émission est de $\lambda = 620$ nm. O.N. : ouverture numérique de l'objectif.

2.9.3 Influence de la distance du dipôle à l'interface sur les courbes $\delta = f(\Theta)$

Dans le chapitre suivant nous effectuons une réalisation expérimentale de la mesure de l'orientation (Θ,Φ) de dipôles individuels. Nous observons avec un objectif à huile des émetteurs déposés sur une lame de verre et recouverts d'une couche de PMMA de 50 nm d'épaisseur. La configuration utilisée est donc celle du cas (ii). Le dipôle est situé dans un milieu 1 d'indice optique n_1=1.5 à d=50 nm d'une interface avec un milieu 2 d'indice n_2=1. L'ouverture numérique de l'objectif à huile utilisé est de 1.4.

Il est donc particulièrement intéressant d'étudier, pour cette configuration (ii), la variation d'angle Θ correspondant à une valeur de δ donnée suivant la distance du dipôle à l'interface.

On trace sur la figure 2.27 les courbes correspondant à une distance d de 5, 10, 25, 30 et 50 nm.

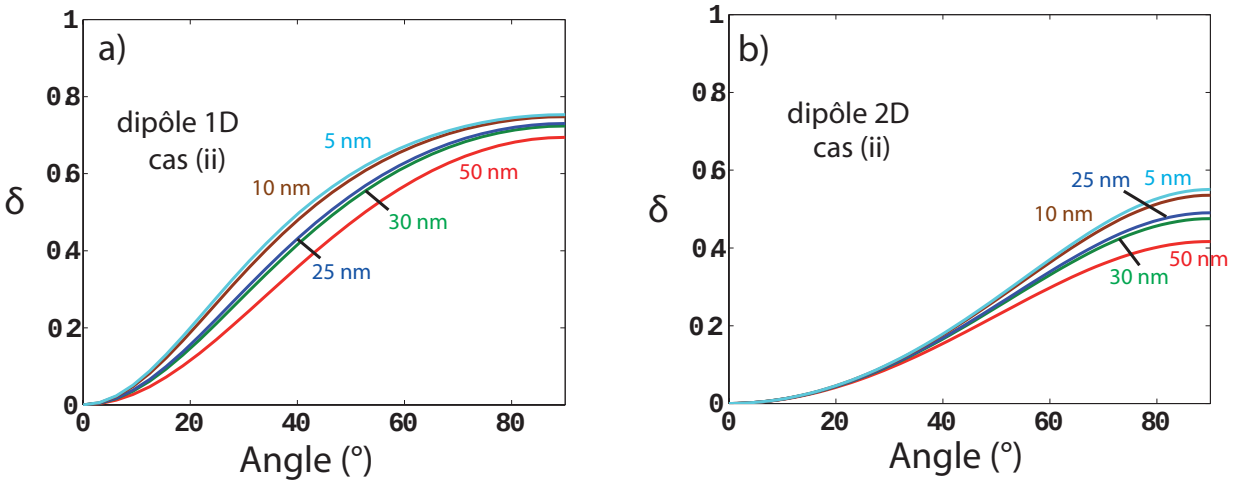

Figure 2.27: Courbes théoriques du degré de polarisation δ en fonction de l'angle Θ pour différentes valeurs de la distance d entre le dipôle et l'interface dans le cas (ii) pour un dipôle 1D en a) et 2D en b).

Pour les deux types de dipôles, le degré de polarisation δ augmente, à un angle Θ donné, lorsque la distance d entre le dipôle et l'interface diminue.

Pour un dipôle 1D (a), les courbes sont similaires aux valeurs extrêmes de Θ (0° et 90°), quelle que soit la valeur de la distance d considérée. L'écart le plus important sur la valeur déduite de Θ apparaît pour $\delta = 50\%$ Dans ce cas, une erreur de 25% sur d (entre 30 et 50 nm) implique une erreur de 6% environ sur Θ (de 50° à 57°).

Pour un dipôle 2D (b), toutes les courbes sont superposées pour Θ entre 0 et 45°. Elles divergent pour des angles $\Theta \geq 45°$. L'écart le plus important en Θ entre les courbes a lieu pour $\delta \approx 41\%$. Dans ce cas, une erreur de 25% sur d (entre 30 et 50 nm) conduit à une erreur sur Θ de 12% (de 70° à 90°)

Cette faible dépendance des courbes en fonction de la distance d entre l'émetteur et l'interface est due au fait que d est très petit devant la longueur d'onde d'émission considérée. Ceci implique qu'une très grande précision expérimentale sur la distance d entre le dipôle et l'interface n'est pas nécessaire pour déduire précisément l'angle Θ d'une mesure du degré de polarisation.

On représente sur la figure 2.28 la courbe de δ en fonction de l'angle Θ pour un dipôle 1D (a) et 2D (b) situé à l'interface ($d = 0$) dans les cas (ii) et (v), avec une ouverture numérique de 1.4. La longueur d'onde d'émission considérée est de 620 nm.

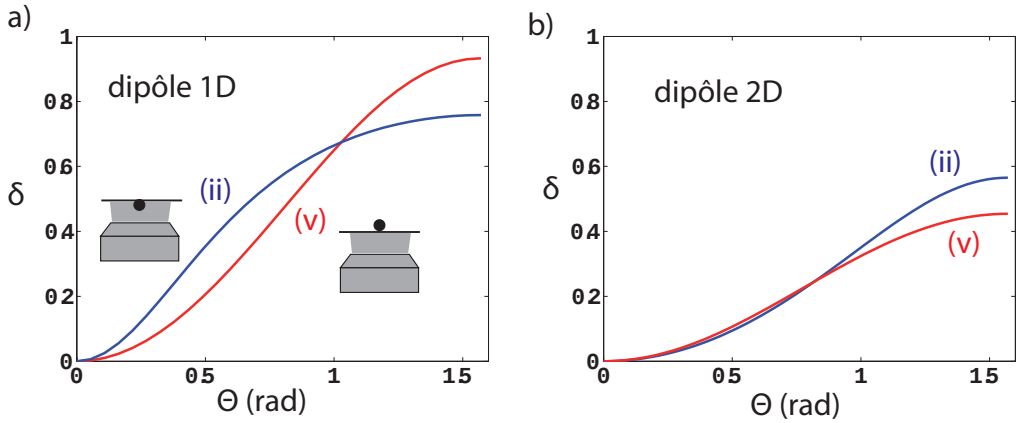

Figure 2.28: Evolution du degré de polarisation δ en fonction de l'angle Θ pour un dipôle 1D (a) et 2D (b) à l'interface air-verre ($d = 0$) dans les cas (ii) et (v).

δ ne varie pas exactement de la même façon dans les cas (ii) et (v) pour $d = 0$. Ce résultat suggère que l'émission d'un dipôle dans le cas (v), qui implique à la fois le champ proche et le champ lointain du dipôle, est différent du mécanisme impliqué dans le cas (ii), qui ne fait intervenir que les champs lointains et leur réflexion à l'interface.

Traçons enfin, toujours pour la configuration (ii), l'évolution du degré de polarisation linéaire en fonction de l'angle Θ pour un dipôle 1D et 2D.

2.9.4 Courbes $\delta = f(\Theta)$ pour le cas (ii)

On trace, pour la configuration expérimentale (ii) mise en oeuvre au Chapitre 3 et avec les paramètres décrits plus haut, les courbes de correspondance entre le degré de polarisation et l'angle hors plan Θ du dipôle, en utilisant les équations (2.28) et(2.71). Ces courbes sont illustrées sur la figure 2.29 ci-dessous, dans le cas d'un dipôle 1D (en bleu) et 2D (en rouge) respectivement, dans la configuration expérimentale utilisée (cas (ii)).

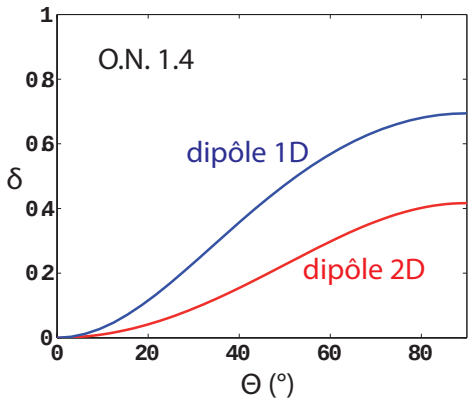

Figure 2.29: Valeur théorique de δ en fonction de l'angle Θ hors plan du dipôle calculée pour un dipôle 1D (en bleu) et 2D (en rouge) avec les conditions expérimentales de l'expérience : ouverture numérique de 1.4, n_1=1.5, n_2=1, d=50 nm.

De la même manière qu'il a été souligné plus haut, la figure 2.29 illustre, dans cette configuration expérimentale correspondant au cas (ii), que la correspondance entre le degré de polarisation linéaire δ et l'angle du dipôle hors du plan Θ dépend de la nature 1D ou 2D du dipôle.

Le cas Θ=0° correspond soit à un dipôle 1D vertical soit à un dipôle 2D horizontal (deux dipôles dégénérés horizontaux), qui, dans les deux cas présente une symétrie de révolution.

Par conséquent, pour Θ=0°, le degré de polarisation δ est nul dans les deux cas. La valeur de δ croît ensuite avec l'angle Θ, jusqu'à une valeur maximale qui dépend de la nature 1D ou 2D du dipôle, de l'ouverture numérique de l'objectif et de la présence d'une interface entre deux milieux d'indices optiques différents. La valeur maximale du degré de polarisation linéaire δ, atteint pour $\Theta = 90°$, est plus élevée pour un dipôle 1D que pour un dipôle 2D (ici respectivement 70% et 40% pour un dipôle situé à 50 nm d'une interface air-PMMA avec une ouverture numérique de NA=1.4). L'émission est donc moins polarisée pour un dipôle 2D. Ceci s'explique par le fait qu'il s'agit de la somme incohérente de deux dipôles linéaires. Il est intéressant de remarquer que, dans cette configuration expérimentale, même dans le cas idéal d'un dipôle linéaire parfait,une analyse de la polarisation d'émission ne conduit pas à $\delta = 100\%$.

La relation, bijective, entre l'angle Θ et le degré de polarisation δ permet de déterminer l'orientation d'un dipôle individuel de nature 1D ou 2D préalablement connue.

Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que l'environnement du dipôle considéré, défini par les paramètres expérimentaux tels que la présence d'une interface et l'ouverture numérique de l'objectif de microscope utilisé, ainsi que la nature et l'orientation du dipôle modifient de manière significative la polarisation d'émission. Une analyse en polarisation de l'émission du dipôle permet donc, en utilisant un modèle approprié prenant en compte la configuration expérimentale ainsi que la nature 1D ou 2D du dipôle, de déterminer avec une bonne précision l'orientation (Θ,Φ) d'un dipôle individuel.

Nous avons donc développé une modélisation, par une approche classique, de l'émission d'un dipôle linéaire et dégénéré dans différentes configurations expérimentales.

Une mesure du degré de polarisation δ permet, à partir des simulations que nous avons réalisées à partir de la modélisation proposée, d'extraire l'angle du dipôle hors plan Θ. L'angle dans le plan Φ correspond quant à lui à la phase de la courbe d'intensité en fonction de l'angle de l'analyseur, exprimée par les équations (2.28) et (2.71).

L'orientation complète d'un dipôle peut donc être déterminée, une fois la nature du dipôle connue, à partir de la mesure de l'intensité $I(\alpha)$ détectée en tournant un polariseur d'analyse d'un angle α.

Dans le chapitre suivant, nous appliquons expérimentalement cette méthode à des nanocristaux colloïdaux de semiconducteur. Par différents types de mesures, nous réalisons une étude des propriétés optiques dipôle d'émission et d'excitation de ces nanoémetteurs.

Chapitre 3

Détermination expérimentale de l'orientation 3D de dipôles de nanoémetteurs fluorescents

Sommaire

3.1 Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs 118
3.2 Comportement en polarisation du dispositif expérimental 138
3.3 Analyse en polarisation des nanocristaux sphériques de CdSe/ZnS et CdSe/CdS 140
3.4 Analyse en polarisation des dot-in-rods de CdSe/CdS 157

Introduction

En s'appuyant sur la modélisation développée au Chapitre 2, nous analysons ici expérimentalement différents types de nanoémetteurs afin de déterminer la nature et l'orientation de leur dipôle d'émission.

Les nanoémetteurs considérés pour cette étude sont des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs. Les récents progrès dans la fabrication de sources de photons uniques [GS08, RPL09] ont permis le développement et l'amélioration de la synthèse par voie chimique de nanocristaux colloïdaux robustes présentant un scintillement réduit, voire supprimé [WRK+09, CVH+08, MSB+08, SBQ+09]. Ces émetteurs sont brillants et stables à température ambiante et constituent par conséquent des candidats intéressants pour un couplage de leur émission à des nanostructures photoniques et plasmoniques. Afin d'optimiser ce type de couplage, il est crucial de connaître les propriétés d'émission des sources à accorder. Nous proposons dans ce chapitre une illustration de la méthode proposée dans le chapitre précédent pour déterminer l'orientation d'un nanocristal individuel par une analyse en polarisation de l'émission.

– La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des propriétés optiques des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs. Nous présentons également le dispositif de micro-photoluminescence résolu en polarisation utilisé pour caractériser les propriétés d'émission des nanoémetteurs.

– Nous étudions, dans la deuxième partie, le comportement du montage de microscopie utilisé, afin de s'assurer qu'il est bien adapté à une analyse en polarisation.
– La troisième partie du chapitre est consacrée à la mise en oeuvre expérimentale de l'analyse de la nature et de l'orientation des dipôles associés à des nanocristaux sphériques de CdSe/ ZnS et de CdSe/CdS. Après avoir déterminé la nature du dipôle d'émission associé à ces émetteurs, nous étudions l'orientation du dipôle grâce une analyse de la polarisation d'émission. Nous montrons par ailleurs que, dans le cas d'un dipôle à proximité d'une surface plasmonique, l'analyse polarimétrique est probablement la méthode la plus adaptée pour la mesure de l'orientation du dipôle.
– Nous analysons, dans la quatrième partie, les propriétés optiques des dipôles associés à deux types de dot-in-rods de CdSe/CdS, qui sont des nanocristaux de forme allongée. Nous déterminons d'abord la nature du dipôle d'émission associé à des dot-in-rods individuels par des mesures du degré de polarisation δ. Connaissant la nature du dipôle, nous pouvons ensuite mesurer leur orientation (Θ,Φ). La technique de microscopie défocalisée est également mise en oeuvre afin de comparer les résultats obtenus par les différentes méthodes. Nous analysons par ailleurs le dipôle d'excitation de plusieurs dot-in-rods. Enfin, nous présentons les premiers résultats d'une étude réalisée en collaboration avec les équipes d'Emmanuelle Lacaze, à l'INSP, et d'Alberto Bramati, au Laboratoire Kastler Brossel (LKB), basée sur l'analyse de l'orientation de dots-in-rods dans des cristaux liquides.

3.1 Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs

3.1.1 Présentation

Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs sont des nanostructures sphériques, synthétisées par voie chimique à partir de précurseurs organo-métalliques, formant des objets cristallins composés typiquement de 1000 à 10000 atomes. Ces nanocristaux sont très utilisés pour leurs propriétés d'absorption et de fluorescence, tant à l'échelle collective qu'individuelle. Ces émetteurs sont photostables à température ambiante, c'est-à-dire d'une part qu'ils ne photoblanchissent pas, et d'autre part qu'ils peuvent présenter aujourd'hui un scintillement réduit, voire supprimé [MSB+08]. Leur longueur d'onde d'émission peut être accordée dans tout le spectre visible, jusqu'au proche infrarouge [CPB+10], en jouant sur les propriétés de taille et de forme des émetteurs [PMY+00, TKG+03]. Les interactions exciton-exciton au sein d'un nanocristal sont par ailleurs à l'origine de l'émission de photons uniques. Enfin, des valeurs élevées (>80 %) du rendement quantique, y compris à température ambiante, ont été mesurées sur ces nanocristaux [SBQ+09].

Ces émetteurs aux propriétés remarquables ont par conséquent fait l'objet de nombreuses recherches au cours des vingt dernières années. Les premières synthèses organo-métalliques de nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs ont été réalisées dans les années 80 [EO84] puis au début des années 1990, notamment dans les groupes de Paul Alivisatos à Berkeley, de Moungi Bawendi au MIT et de Philippe Guyot-Sionnest à Chicago. Ces nanocristaux étaient pour la plupart composés de CdSe. Des protocoles de synthèse de plus en plus performants ont alors été mis en place, permettant l'ajustement du diamètre du coeur et de la coquille entre 2 et 10 nm avec une dispersion faible (de l'ordre de 5% [TRK+01]). La maîtrise des procédés de synthèse

par voie chimique a permis, par un contrôle de leurs dimensions, d'accorder la longueur d'onde d'émission des nanocristaux. Des nanocristaux constitués d'un coeur de CdSe, un matériau dont la synthèse est bien maîtrisée, et qui présente les meilleures caractéristiques en termes de photostabilité et d'efficacité quantique.

Des nanocristaux constitués d'un coeur de CdSe et d'une coquille de ZnS ont ensuite vu le jour en 1996 [HGS96]. L'ajout d'une coquille de ZnS confère aux nanocristaux une meilleure photo-stabilité et augmente leur efficacité quantique, qui passe de 10% pour les CdSe à 50% pour les CdSe/ZnS [Lhu10].

Des nanocristaux sphériques constitués d'un coeur de CdSe et d'une coquille de CdS ont ensuite été synthétisés. Ces nanocristaux ont l'avantage de scintiller beaucoup moins que leurs prédecésseurs de CdSe/ZnS, comme nous l'expliquerons au cours de ce chapitre. Ces émetteurs possèdent également de bonnes propriétés de fluorescence, puisqu'ils sont très brillants, photostables et présentent une efficacité quantique élevée à température ambiante [KBH+99].

L'anisotropie de forme de la coquille est susceptible de modifier les propriétés d'émission des nanocristaux de semi-conducteurs [ER93]. L'une des perspectives est alors d'utiliser les propriétés de forme pour fabriquer des émetteurs plus polarisés que les nanocristaux sphériques. En particulier, les structures de type dot-in-rod sont des nanocristaux colloïdaux constitués d'un coeur sphérique enrobé dans une coquille allongée, en forme de bâtonnet. Si les nanocristaux sphériques sont soumis à un confinement dans les trois directions de l'espace, le confinement est différent pour le trou et l'électron pour ce type d'émetteurs en forme de bâtonnet : le trou, dans le coeur, est confiné dans les trois dimensions de l'espace, alors que l'électron, délocalisé dans la coquille de forme allongée dans une direction, subit un confinement suivant deux dimensions uniquement. Il apparaît alors intéressant d'étudier les propriétés d'émission de ces systèmes à dimensionnalité mixte. Des valeurs de degré de polarisation linéaire élevées (jusqu'à 90%) ont été obtenues pour ce type de nanoémetteur [CNG+01, PMS+10, SSMB11, HHS+13]. Ce degré de polarisation est en général directement relié au caractère plus ou moins "purement 1D" du dipôle émetteur. Certains auteurs mentionnent que l'ouverture numérique du microscope peut jouer un rôle, mais la configuration expérimentale utilisée n'est pas toujours clairement présentée. Ces données méritent par conséquent d'être interprétées au regard du cadre théorique développé au chapitre précédent. Plusieurs études ont par ailleurs rapporté une mesure du rendement quantique estimé à 75% [DQL+09]. Les nanoémetteurs de type dot-in-rods montrent une dépendance de leurs propriétés optiques, comme le temps de vie [MLL+05], l'anisotropie de la section efficace d'absorption [KGH+12] et la génération de biexciton [PLM+13, BR13] en fonction du rapport d'aspect, du confinement des charges [PCH10] et de l'épaisseur de la coquille [PLM+13]. Comme les nanocristaux sphériques, les dot-in-rods de CdSe/CdS présentent une section efficace d'absorption élevée et une bonne photostabilité à température ambiante.

La variété des dimensions de la structure coeur-coquille, ainsi que du rapport d'aspect, de ces différents émetteurs en font un champ d'investigation particulièrement intéressant, notamment en ce qui concerne l'étude de leurs propriétés de fluorescence. Les progrès constants dans la compréhension des propriétés optiques de ces nanocristaux, associés à la maîtrise de la synthèse [PMY+00, MB03, CNG+07, LZK11, MLD10], font de ces émetteurs des candidats prometteurs pour de nombreux types d'applications, notamment dans les domaines de la détection moléculaire et des marqueurs biologiques [Ali04, MPB+05, PD10], des lasers [ESB+02, KMX+00], des diodes électroluminescentes [CWBB02] ou encore de l'optique et de l'information quantiques [SMB+09].

3.1.2 Présentation des émetteurs étudiés

Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement à des nanocristaux sphériques de CdSe/ZnS et de CdSe/CdS, ainsi qu'à deux types de dot-in-rods de CdSe/CdS, présentant un rapport d'aspect différent. Ces différents nanoémetteurs sont schématisés sur la figure 3.1.

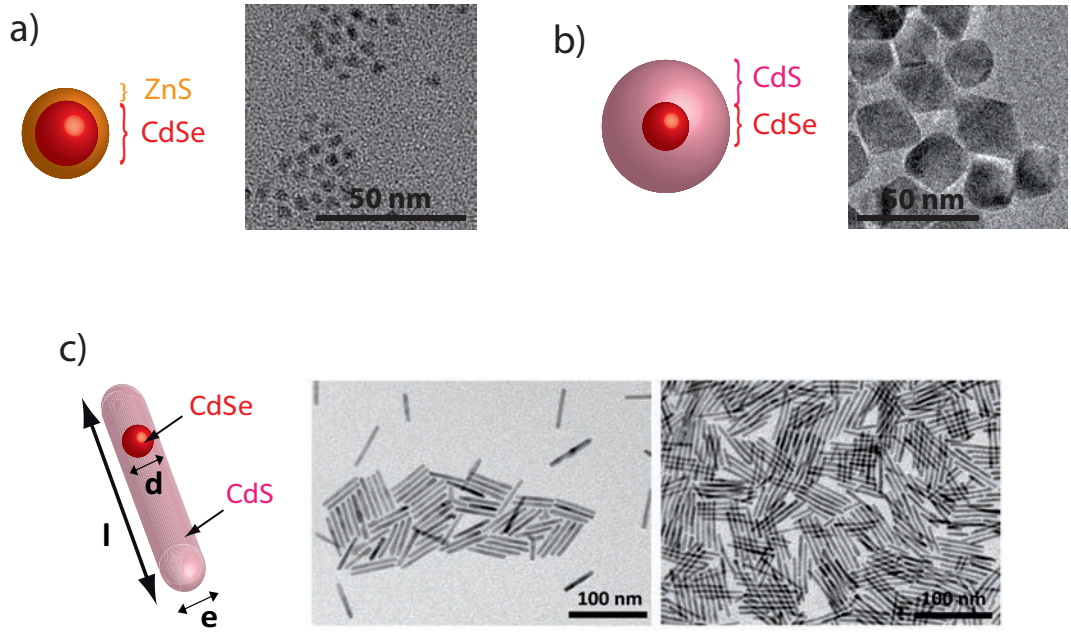

Figure 3.1: Schéma des nanoémetteurs coeur-coquille étudiés. Les images obtenues par microscopie électronique à transmission (TEM) de ces nanocristaux sont également illustrées sur cette figure. a) Nanocristaux de CdSe/ZnS, b) Nanocristaux de CdSe/CdS, c) Dot-in-rods de CdSe/CdS (image de gauche : DR1, image de droite : DR2). Les images de TEM des nanocristaux de CdSe/CdS et de CdSe/ZnS ont été réalisées par l'équipe de Benoît Dubertret, à l'ESPCI, et celles de dot-in-rods sont été faites au laboratoire NNL de Lecce en Italie, par l'équipe de Luigi Carbone.

La provenance de ces émetteurs est la suivante :

– Les nanocristaux sphériques de CdSe/ZnS sont des émetteurs commerciaux fournis par la société Invitrogen (Qdots), dont la longueur d'onde d'émission est centrée à 565 nm. Ces nanocristaux ont un coeur de CdSe de diamètre 3.5 nm et une épaisseur de coquille de 1 nm.

– Les nanocristaux sphériques de CdSe/CdS ont été synthétisés au Laboratoire de Physique et d'Etude des Matériaux (LPEM) de l'ESPCI par Clémentine Javaux, sous la direction de Benoît Dubertret. Ils ont un coeur de 2.5 nm de diamètre et une coquille de 5 nm d'épaisseur (dimensions également caractérisées, par TEM, au LPEM). Leur pic d'émission de fluorescence est centré à 620 nm. La structure wurtzite du coeur de CdSe a été démontrée dans la référence [DRVM+97], par des mesures combinées de diffusion de rayons X aux grands angles et de miscroscopie électronique à transmission (TEM). Celle-ci a aussi été démontrée plus récemment [MSB+08] pour les nanocristaux coeur-coquille de CdSe/CdS que nous utilisons ici.

– Les dot-in-rods de CdSe/CdS, de structure wurtzite [CNG+07], ont été synthétisés par l'équipe de Luigi Carbone du laboratoire NNL à Lecce en Italie, suivant la méthode décrite dans la référence [CNG+07]. Nous avons travaillé sur ces émetteurs dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe d'Alberto Bramati, au LKB, qui a également réalisé plusieurs études sur ces émetteurs [PMS+10,PLM+13]. Les paramètres de taille des dot-in-rods sont notés l (longueur), e (épaisseur) et d (diamètre du coeur). Nous avons étudié deux types de dot-in-rods, différant par leurs dimensions (établies par TEM au laboratoire NNL de Lecce), que nous appelerons respectivement DR1 et DR2. Pour les dot-in-rods DR1 : l = 58 nm, d = 2.7 nm et e = 7 nm. Pour les DR2 : l = 72 nm, d = 2.9 nm et e = 4 nm.

Ces émetteurs sont synthétisés et conservés en solution (décane pour les nanocristaux sphériques, toluène pour les dot-in-rods). Les processus de synthèse de ces émetteurs sont décrits dans le thèse de Clémentine Javaux ([Jav12], p.60) pour les nanocristaux sphériques de CdSe/CdS et dans la thèse de Ferruccio Pisannello ([Pis11], Annexe C) pour les dot-in-rods de CdSe/CdS, suivant le procédé de synthèse développé dans la référence [CNG+07]. Les dots-in-rods acquièrent leur forme allongée du fait de l'ajout, dans une solution contenant des coeurs sphériques de CdSe, de précurseurs de CdS qui croissent de manière anisotrope grâce à l'injection d'un mélange de surfactants adapté.

Dans la partie suivante, nous décrivons le dispositif expérimental mis en oeuvre pour observer les propriétés de fluorescence de ces différents nanoémetteurs.

3.1.3 Dispositif expérimental

Le montage expérimental est un dispositif de micro-photoluminescence, adapté à l'étude de l'émission de nanocristaux à l'échelle individuelle. Ce montage est représenté sur la figure 3.2. L'émission des nanoémetteurs est collectée par un objectif à huile d'immersion d'ouverture numérique 1.4 et de grossissement 100 (Olympus UPlanSApo) monté sur un microscope inversé de fluorescence Olympus IX71. L'excitation d'un ensemble d'émetteurs fluorescents, sur une zone de plusieurs centaines de micromètres, peut être réalisée par une lampe à mercure Olympus dont la longueur d'onde d'émission est sélectionnée par un filtre passe-bande à 438 nm de largeur 24 nm (Semrock FF01-438/24-25 BrightLine). Une diode laser (PicoQuant), en régime continu ou impulsionnel (impulsions d'une durée de 80 ps), à une longueur d'onde de 450 nm, permet quant à elle d'exciter un émetteur individuel. Le faisceau laser correspond, au mieux, sur l'échantillon à une tache de diamètre $\frac{\lambda}{2ON}$, soit 200 nm avec une ouverture numérique (ON)

de 1.4. Cependant, étant donné que la largeur du faisceau d'excitation est souvent inférieure au diamètre de la pupille objective, le diamètre de la tâche du faisceau d'excitation est en général supérieur à $\frac{\lambda}{2ON}$. L'échantillon est placé sur une platine piézoélectrique, qui permet une translation dans les directions X-Y du plan de l'échantillon. Un miroir dichroïque coupant à 510 nm (Semrock FF510-Di01) permet de séparer les faisceaux d'excitation et d'émission. Un filtre passe-haut à 532 nm (Semrock LP03-532RU-25 RazorEdge) est placé en sortie du microscope afin de limiter la contribution résiduelle du faisceau d'excitation.

Le microscope de fluorescence possède deux sorties, permettant de choisir le mode de détection : sur une caméra CCD, comme illustré sur la figure 3.2 a), ou sur deux photodiodes à avalanche (figure 3.2 b)).

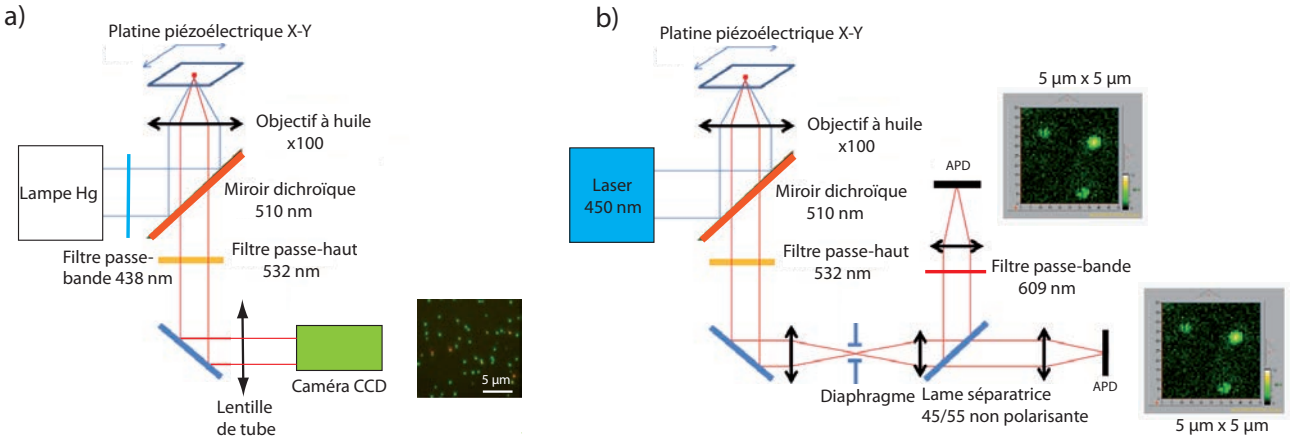

Figure 3.2: a) Schéma du dispositif expérimental pour l'excitation d'un ensemble de nanoémetteurs par une lampe à mercure filtrée à 438 nm. L'émission est détectée sur une caméra CCD. b) Schéma du dispositif expérimental pour l'excitation par une diode laser d'un nanoémetteur individuel. L'émission est détectée sur deux photodiodes à avalanche.

Observation du signal de fluorescence

On observe sur la caméra CCD une zone de l'échantillon d'une centaine de micromètres de côté, excitée par la lampe à mercure. Deux caméras CCD ont été utilisées pour les expériences réalisées au cours de cette étude. La première est une caméra Retiga EXi Fast 1394 monochrome et la deuxième est une caméra monochrome Lumenera Infinity3-1M. Ces deux caméras sont refroidies à 25°C en-dessous de la température ambiante. La configuration expérimentale est représentée sur la figure 3.2 a).

L'autre sortie du microscope permet de diriger le signal d'émission vers deux photodiodes à avalanche (SPCM-AQR 14 PerkinElmer), de résolution temporelle de 400 ps. Le bruit électronique des photodiodes est d'environ 50 coups/s et le bruit de fond optique est d'environ 150 coups/s. Cette configuration est représentée sur la figure 3.2 b).

En sortie de microscope, le faisceau d'émission passe tout d'abord par un diaphragme de 100 μm de diamètre. Ce diaphragme permet de sélectionner une zone de l'échantillon de 1 μm (étant donné le grossissement x100 de l'objectif), réduisant ainsi considérablement le bruit de fond et la fluorescence parasite du signal détecté (mais la résolution spatiale est fixée par le laser).

Les deux photodiodes sont situées de part et d'autre d'une lame séparatrice 45/55 non polarisante. Le faisceau d'émission est focalisé sur chaque photodiode par une lentille de distance focale 25 mm. La photodiode située dans le bras de réflexion est précédée d'un filtre passe-bande à 609 nm de largeur 57 nm (Semrock FF01-609/57-25 BrightLine) afin d'éviter le phénomène de diaphonie (cross-talk) optique [Vio09]. Ce phénomène conduit à un artefact à délai nul dans la courbe de dégroupement mesurée. En effet, lorsqu'un photon est détecté par l'une des photodiodes, une avalanche de photons est alors émise vers l'arrière par la photodiode, à la longueur d'onde de la transition du matériau dont est fait la photodiode (pour le silicium, cela correspond à une longueur d'onde de 900nm (voir référence [Bev02], p. 45). Afin d'éviter une réflection parasite sur les interfaces du dispositif optique, qui amènerait les photons d'une photodiode à l'autre (voir référence [Vio09], p. 62), on place un filtre adapté (FF01-609/57-25 BrightLine) devant l'une des photodiodes à avalanche.

En balayant l'échantillon grâce à la platine piézoélectrique, le faisceau laser parcourt une zone d'une taille maximale de 15 μm de côté. On peut alors imager la surface grâce à la détection sur les photodiodes. L'image obtenue sur ordinateur permet ensuite de localiser les zones de fluorescence et d'exciter un émetteur unique en le pointant avec le faisceau laser. Nous pouvons noter que la tache d'un nanocristal sur l'image de la figure 3.2 b) a un diamètre typique de l'ordre du micron, c'est-à-dire supérieur à $\frac{\lambda}{2ON}$. Ceci est dû à la largeur réelle du spot laser.

Dans la section suivante, nous détaillons les propriétés optiques des nanocristaux de semi-conducteurs. Nous utilisons notamment le dispositif expérimental présenté afin d'étudier certaines propriétés d'émission des nanocristaux étudiés dans ce chapitre.

3.1.4 Propriétés d'émission des nanocristaux colloïdaux

Confinement quantique et niveaux d'énergie

L'absorption, par un nanocristal, d'un photon d'énergie supérieure à celle de la bande interdite par une transition interbande promeut un électron dans la bande de conduction et laisse un trou dans la bande de valence. Ces deux particules (électron et trou), de charges opposées, sont créées en un même point de l'espace et peuvent être attirées l'une par l'autre via l'interaction de Coulomb. Lorsque cette interaction est suffisante, il y a formation d'une paire électron-trou liée, donnant lieu à une pseudo particule neutre, appelée "exciton". On représente sur la figure 3.3 a) un schéma de la bande de conduction et de valence d'un nanocristal de CdSe/ZnS.

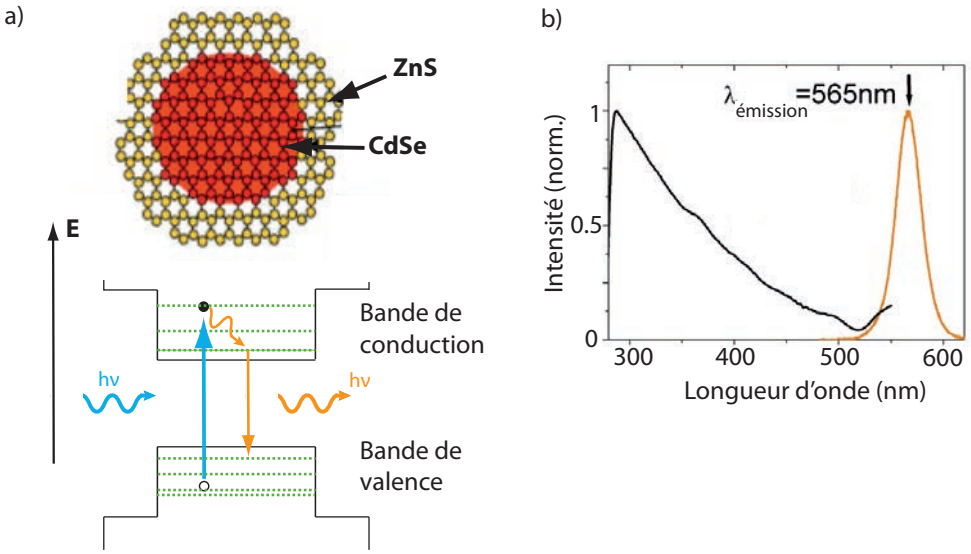

Figure 3.3: a) Schéma des bandes de valence et de conduction du coeur et de la coquille d'un nanocristal de CdSe/ZnS. L'absorption d'un photon par le nanocristal s'accompagne de la création d'un exciton. b) Spectres d'exitation (en noir) et d'émission (en orange) des nanocristaux de CdSe/ZnS étudiés. Figure extraite de la référence [Vio09].

Les dimensions spatiales des nanocristaux étudiés sont inférieures à la longueur d'onde de de Broglie thermique des porteurs de charge (environ 100 nm pour CdSe à température ambiante). La description des charges doit alors prendre en compte les conditions aux limites (on parle de confinement quantique) dans les trois directions de l'espace et seuls certains niveaux d'énergie discrets seront accessibles, dont l'écart dépend de la taille et de la forme du nanocristal, comme illustré sur la figure 3.3 a). L'écart entre les niveaux d'énergie des porteurs de charges peut atteindre des valeurs supérieures à 100 meV pour un nanocristal, c'est-à-dire une énergie bien plus élevée que l'énergie d'agitation thermique (25 meV à température ambiante).

Etant donné que la structure des niveaux d'énergie dépend directement de la taille de l'émetteur, la longueur d'onde du photon émis est directement fonction de la dimension du nanocristal. Cette émission correspond, dans le spectre de photoluminescence d'un ensemble de nanocristaux, à un pic intense, dont l'énergie dépend de la taille des nanocristaux et dont la largeur à mi-hauteur dépend de leur dispersion en taille. L'émission des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs est donc accordable en longueur d'onde en modifiant le diamètre des émetteurs.

La dépendance du confinement des niveaux d'énergie en fonction du diamètre du coeur s'observe donc par le changement de longueur d'onde d'émission des nanocristaux, comme

illustré sur la photographie de la figure 3.4.

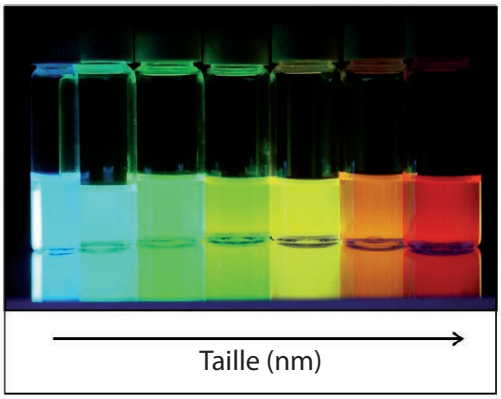

Figure 3.4: Photographie de nanocristaux de CdSe/ZnS en solution, avec différentes tailles de coeurs. Figure extraite de la référence [Dub].

La preuve expérimentale de la discrétisation des niveaux d'énergie a été apportée dans les années 80. Les spectres d'absorption de collections de nanocristaux de CdSe ont constitué la première démonstration expérimentale du confinement électronique [EO84]. En effet, ces spectres mettent en évidence la structure discrète des niveaux d'énergie, ainsi que la dépendance de l'absorption avec la taille.

Emission de fluorescence

Le spectre d'absorption et d'émission d'un nanocristal de CdSe/ZnS est illustré sur la figure 3.3 b). Une fois que le nanocristal a absorbé un photon d'énergie suffisamment élevée, il y a création d'une paire électron-trou. Lorsque l'excitation a lieu hors résonance, comme dans notre cas, l'électron excité est promu à des niveaux d'énergies élevés, qui forment un continuum. Il se désexcite ensuite rapidement par thermalisation (création de phonons), de façon non-radiative, jusqu'au niveau le plus bas de la bande de conduction. Ce processus de relaxation intra-bande se produit sur des échelles de temps très courtes (de l'ordre de 500 fs). Les transitions intra-bande sont donc beaucoup plus rapides que les processus d'émission radiative (de l'ordre de quelques nanosecondes). La relaxation du trou dans la bande de valence induit, de la même manière, la thermalisation du trou jusqu'au niveau le plus haut de la bande de valence.

L'exciton se désexcite ensuite vers le niveau fondamental par la recombinaison de la paire électron-trou. Cette désexcitation, si elle est radiative, s'accompagne de l'émission d'un photon de fluorescence, à l'énergie de la paire électron-trou. La désexcitation peut également être non-radiative. Ce processus non-radiatif est lié à la présence de défauts de surface, liées par exemple à des charges spectatrices (effet Auger).

La fluorescence d'un nanocristal peut donc être modélisée, en émission, comme celle d'un système à deux niveaux. Un tel système est constitué d'un niveau excité, noté $|e>$ et un niveau fondamental, noté $|f>$. Le nanocristal ne peut donc émettre qu'un photon à la fois. Cela se traduit, en régime d'excitation continu, par le fait que la durée entre l'émission de deux photons successifs est, au mieux (en régime de saturation et avec une efficacité quantique égale à l'unité), de l'ordre de la durée d'un cycle excitation-émission. En régime impulsionnel,

la durée de l'excitation est très courte (50 ps ici) devant le temps de désexcitation de la paire électron-trou (quelques dizaines de nanosecondes). Par conséquent, un seul photon est émis, au mieux, à chaque impulsion. Ce type d'émission est désigné sous le terme de photons uniques.

Nous décrivons à présent le montage de Hanbury-Brown et Twiss, qui permet de démontrer l'émission de photons uniques d'un nanoémetteur.

Mise en évidence de l'émission de photons uniques

La première preuve expérimentale de l'émission de photons uniques par des nanocristaux de semi-conducteurs a été apportée en 2000 [LBG+00] à l'aide du montage connu sous le nom de montage de Hanbury-Brown et Twiss (HBT) [BT56]. Ce dispositif expérimental est illustré sur la figure 3.5 a) et permet de mettre en évidence l'émission de photons uniques. Ce dispositif nécessite l'utilisation de deux photodiodes, car une seule photodiode ne permet pas de détecter plusieurs photons au même instant. Ceci est dû au "temps mort" de la photodiode (30 ns), c'est-à-dire la durée pendant laquelle la photodiode, suite à la détection d'un photon, ne peut pas détecter d'autre photon. [1] On appelle τ l'intervalle de temps qui s'est écoulé entre l'arrivée d'un photon sur la photodiode 1 (Start) et l'arrivée du photon suivant sur la photodiode 2 (Stop). Si la source émet des photons uniques, on s'attend par définition à ce qu'il n'y ait aucune coïncidence à délai nul, c'est-à-dire pas de photons détectés au même instant sur les deux photodiodes. En traçant ensuite l'histogramme des délais d'arrivée entre deux photons successifs en fonction du délai τ, l'émission de photons uniques est démontrée s'il n'y a pas de coïncidence à délai nul, c'est-à-dire à τ=0 [BMD+04].

Pour une source classique, l'histogramme ainsi tracé correspond à l'autocorrélation de l'intensité. L'émission de photons uniques, ou dégroupement, est un phénomène quantique, qui doit être décrit par la fonction d'autocorrélation de l'opérateur champ électrique du second ordre g^2. Cette fonction reflète la probabilité de détecter un photon à l'instant $t+\tau$, si un photon a été détecté à l'instant t. Autrement dit, la statistique des coïncidences est traduite par la fonction de corrélation du second ordre g^2. Pour une explication plus détaillée du montage de Hanbury-Brown et Twiss, ainsi que de la fonction d'autocorrélation g^2, on peut se référer par exemple à la thèse de Xavier Brokmann [Bro04].

1. La carte de comptage des photons détectés présente également un temps mort (95 ns). Par conséquent, on ne peut pas enregistrer simultanément deux impulsions électroniques. Pour pallier ce problème, on place un câble coaxial (donnant lieu au délai, sur la figure 3.5 a)) entre l'une des photodiodes et la carte de comptage, qui introduit un retard de 500 ns. Deux photons détectés simultanément sur les photodiodes seront alors détectés avec un délai de 500 ns sur la carte de comptage.

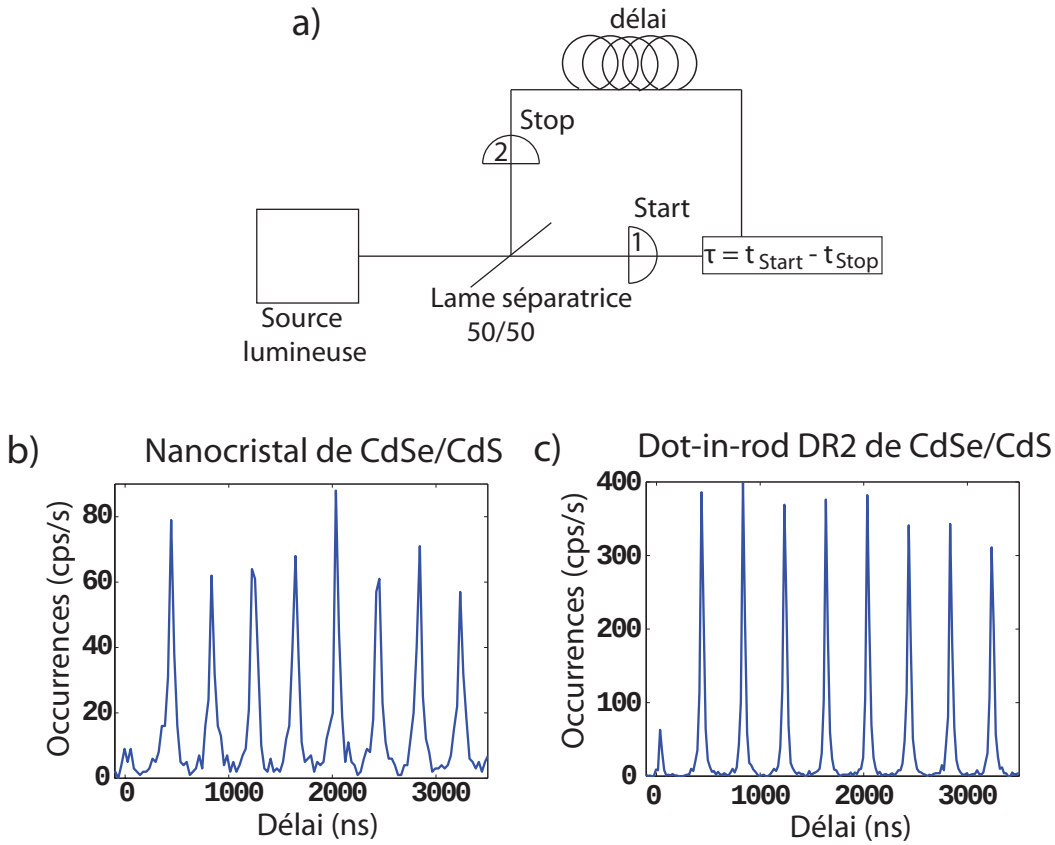

Figure 3.5: a) Schéma du montage Hanbury-Brown et Twiss. Une lame 50/50 permet de séparer les photons émis dans deux voies, vers les photodiodes 1 et 2. b) et c) Fonction d'autocorrélation expérimentale (courbe de dégroupement) en fonction du délai τ mesurée sur un nanocristal individuel de CdSe/CdS et un dot-in-rod DR2 de CdSe/CdS.

On trace sur les figures 3.5 b) et c) les histogrammes de coïncidences en fonction du délai d'arrivée de deux photons successifs sur les photodiodes pour un nanocristal de CdSe/CdS et un dot-in-rod DR2 de CdSe/CdS individuels, excités par le laser en régime impulsionnel (2.5 MHz). Il s'agit de la courbe de dégroupement du nanocristal. Cette fonction représente la distribution des délais d'arrivée τ entre un premier photon sur la photodiode 1 et du photon suivant sur la photodiode 2. Le faible nombre de coïncidences à délai nul montre donc que ce nanocristal est une source de photons uniques. Le petit pic résiduel observé à τ=0 est attribué, d'une part, à l'auto-fluorescence du substrat (PMMA, par exemple), et d'autre part, à un éventuel signal multi-excitonique. De la même façon, des mesures de l'histogramme des coïncidences sur des nanocristaux de CdSe/ZnS montrent que 90% de ces nanocristaux sont des émetteurs de photons uniques, en accord avec la littérature [LBG+00]. Nous avons également mesuré une valeur de g^2 proche de zéro à délai nul pour une proportion de dot-in-rods de CdSe/CdS étudiés supérieure à 90%, prouvant là aussi l'émission de photons uniques [PMS+10].

Dynamique de fluorescence

Les transitions au sein d'un nanocristal sont définies par les taux de déclin. L'électron dans le niveau excité se désexcite soit radiativement, avec le taux de déclin Γ_R, donnant lieu à

l'émission d'un photon, soit non-radiativement, sans émettre de photon. Les transitions non-radiatives mettent en jeu d'autres canaux de désexcitation, caractérisées par le taux Γ_{NR}, comme illustré sur la figure 3.6. La dynamique de l'émission de photons d'un nanocristal est donnée par $\Gamma = \Gamma_R + \Gamma_{NR}$.

L'efficacité quantique d'un nanocristal est définie comme le rapport $\frac{\Gamma_R}{\Gamma_R+\Gamma_{NR}}$. Cette quantité reflète, en régime d'excitation impulsionnel et saturé, le nombre moyen (entre 0 et 1) de photon émis par impulsion du laser, illustrant la compétition entre les deux canaux de désexcitation (radiatif et non-radiatif). Pour être optimisée, une source doit émettre avec une efficacité quantique la plus proche de l'unité.

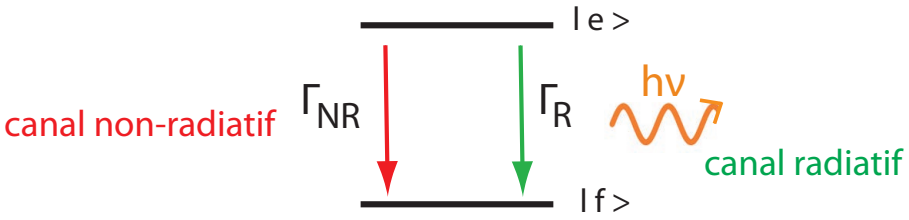

Figure 3.6: Deux canaux de recombinaison sont possibles pour un électron dans l'état excité : soit par une transition radiative avec émission d'une photon avec le taux de déclin Γ_R, soit par une transition non-radiative, avec le taux de déclin Γ_{NR}.

La dynamique de fluorescence est étudiée par excitation impulsionnelle. On mesure ainsi le temps de vie du niveau excité des différents émetteurs étudiés. Le temps de vie d'un émetteur correspond à la durée au bout de laquelle l'électron, une fois dans l'état excité, va se désexciter (radiativement ou non). Cette mesure consiste à déterminer le délai t pour qu'un photon soit émis suite à une impulsion du laser, comme schématisé sur la figure 3.7 a).

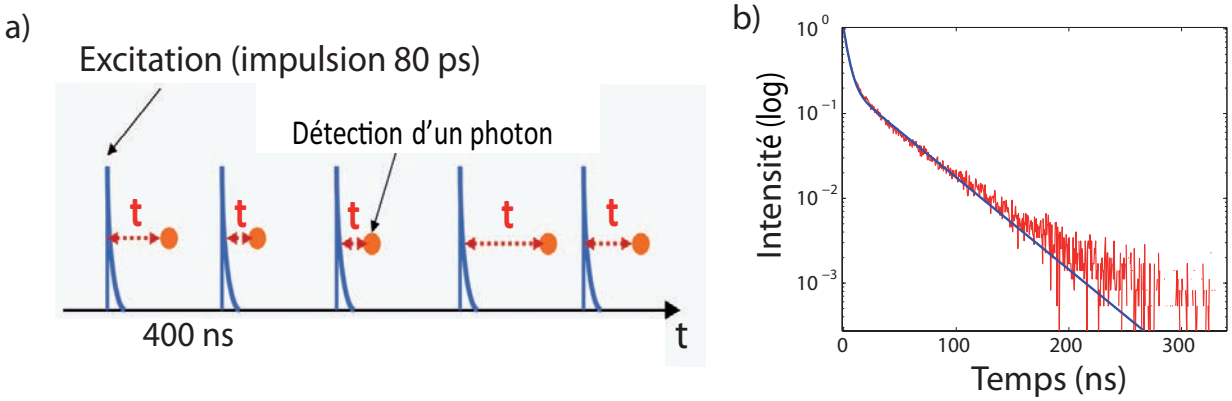

Figure 3.7: a) Schéma des délais d'émission t d'un photon suite à une impulsion du laser (taux de répétition de 2.5 MHz). b) Courbe de déclin expérimentale (en rouge) d'un nanocristal individuel de CdSe/CdS (échelle semi-log). La courbe d'ajustement est une biexponentielle. On en déduit deux temps de vie : le plus long (40 ns) correspond à l'état brillant du nanocristal et le plus court (4.3 ns) est attribué à des états intermédiaires d'émission.

En considérant un système à deux niveaux, le délai mesuré t d'émission d'un photon obéit

à la densité de probabilité suivante :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{e^{\frac{-t}{\tau}}}{\tau} \tag{3.1}$$

où τ est le temps de vie du nanoémetteur. On définit également le taux de déclin $\Gamma = \frac{1}{\tau}$. Le taux de déclin à considérer, pour la dynamique d'émission d'un nanocristal, correspond à $\Gamma = \Gamma_R + \Gamma_{NR}$.

La courbe de déclin d'un émetteur assimilable à un système à deux niveaux est donc une monoexponentielle de la forme $Ae^{-\frac{t}{\tau}}$ [MSB+08, CVH+08, WRK+09]. La pente de la courbe de déclin est liée à la valeur du taux de déclin Γ. Dans la mesure où seul l'état brillant contribue à l'émission de photons, il n'y a qu'une seule valeur de Γ à considérer. Dans ce cas, $\Gamma = \Gamma_R$. L'histogramme des valeurs de t mesurées sur un nanocristal de CdSe/CdS est tracé en rouge sur la figure 3.7 b) en échelle logarithmique.

La forme non exponentielle est liée à ce que, durant la mesure, τ commute entre des valeurs élevées (40 ns) ou plus courtes ($\approx$ 4 ns), en lien avec le scintillement qui sera décrit plus loin. Une étude plus détaillée du temps de vie de ces nanocristaux de CdSe/CdS est réalisée dans la thèse de Cherif Belacel [Bel13]. Différents travaux ont également été menés sur l'interprétation des taux de déclin associés à des nanostructures similaires, notamment dans l'équipe d'Alberto Bramati, au LKB, et de Jean-Pierre Hermier du laboratoire GEMaC, à Versailles. On ajuste dans ce cas la courbe de déclin expérimentale de la figure 3.7 b) par une fonction biexponentielle. On mesure alors $\tau_1 = 4.3$ ns et $\tau_2 = 40$ ns.

Structure fine

En raison des symétries des bandes de valence et de conduction, le niveau le plus bas de la paire électron-trou (niveau émetteur $|e>$) est huit fois dégénéré. Un modèle de structure fine, détaillant la répartition de ces niveaux a été proposé par Efros [ERK+96] dans le cas de nanocristaux sphériques de CdSe de rayon égal à 1.8 nm. Ce modèle prédit une levée de dégénérescence du niveau $|e>$, par des termes traités en perturbation, comme la structure cristalline de type hexagonale wurtzite, la forme oblongue des nanocristaux et l'interaction coulombienne d'échange de la paire électron-trou. Cette levée de dégénérescence conduit, entre autres, à des niveaux d'énergie "bright" ($|B>$) et "dark" ($|D>$), séparés de quelques meV, qui correspondent à des transitions autorisées ou interdites. Ce modèle de structure fine a permis d'expliquer plusieurs observations importantes, notamment les temps de vie très longs à basse température (système bloqué dans le niveau $|D>$) [LTL03]. Un schéma de cette modélisation de la structure fine est illustré sur la figure 3.8.

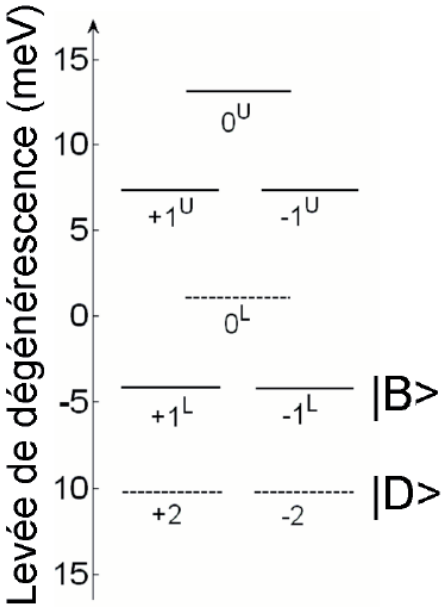

Figure 3.8: Schéma de la structure fine de l'état d'une paire électron-trou dans un nanocristal de CdSe de rayon 1.8 nm (figure extraite de la référence [ERK+96]). Les transitions interdites sont tracées en pointillés.

Le niveau $|B>$, d'après ce modèle, est lui-même dégénéré, pour les nanocristaux de CdSe, en deux niveaux associés à des transitions circulaires σ^+ et σ^- soit, par un changement de base, à deux transitions linéaires orthogonales dans le plan perpendiculaire à l'axe cristallin c. L'émission est donc une somme incohérente de deux dipôles orthogonaux : c'est un dipôle 2D comme défini au Chapitre 2. Des réalisations expérimentales [CGL+96, NERB96] ont permis de démontrer que l'émission des nanocristaux est en effet bien décrite par cette modélisation de structure fine. Un modèle de la structure fine de dot-in-rods de CdSe, nanocristaux de forme allongée, est également proposé dans les références [SE04, THS+05].

Nanocristaux de CdSe/ZnS

Les nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs auxquels on s'intéresse dans ce chapitre sont composés d'un coeur sphérique et d'une coquille, sphérique ou allongée, constituée d'un autre matériau semi-conducteur que celui du coeur. L'ajout d'une coquille a permis en premier lieu d'augmenter le rendement quantique de fluorescence. En effet, la coquille permet de passiver les défauts de surface du coeur de CdSe [MSB+08], qui peuvent agir comme des pièges pour les porteurs de charge et favoriser les recombinaisons non radiatives. La coquille permet par ailleurs une meilleure stabilité de l'émission en protégeant le coeur de l'environnement. Les matériaux utilisés dans la composition du coeur et de la coquille jouent un rôle important en ce qui concerne les propriétés d'émission du nanocristal. Ces deux matériaux ont tout d'abord été choisis pour que leurs bandes de valence et de conduction permettent un bon confinement des charges dans le coeur. Il s'agit d'émetteurs de type I. Pour ces émetteurs, la bande interdite de la coquille est plus large que celle du coeur, comme illustré sur la figure 3.11 extraite de la référence [Cas12]. Dans ce cas, la paire électron-trou reste confinée dans le coeur du nanocristal. C'est le cas des nanocristaux de CdSe/ZnS, par exemple.

Cependant, la différence de paramètre de maille, parfois importante, entre les matériaux du coeur et de la coquille, ne permet pas toujours de faire croître une coquille épaisse autour du coeur. C'est le cas des nanocristaux de CdSe/ZnS. Dans ce cas, la différence de paramètre de maille entre les matériaux du coeur et de la coquille est trop importante (environ 12% [YGD+05, DRVM+97]) pour faire croître des nanocristaux avec une coquille épaisse de ZnS (supérieure à 1 nm typiquement) sur un coeur de CdSe. Les pressions résultant de la croissance d'une telle coquille peuvent ainsi atteindre plusieurs gigapascals [Lhu10]. Les contraintes mécaniques deviennent très importantes lorsque la coquille est trop épaisse, et il est probable que ces contraintes relaxent en formant des dislocations dans la structure cristalline de la coquille, qui constituent des pièges pour les charges et affectent le rendement quantique.

Scintillement des nanocristaux colloïdaux

L'intensité de fluorescence d'un nanocristal de CdSe/ZnS détectée en fonction du temps est tracée sur la figure 3.9.

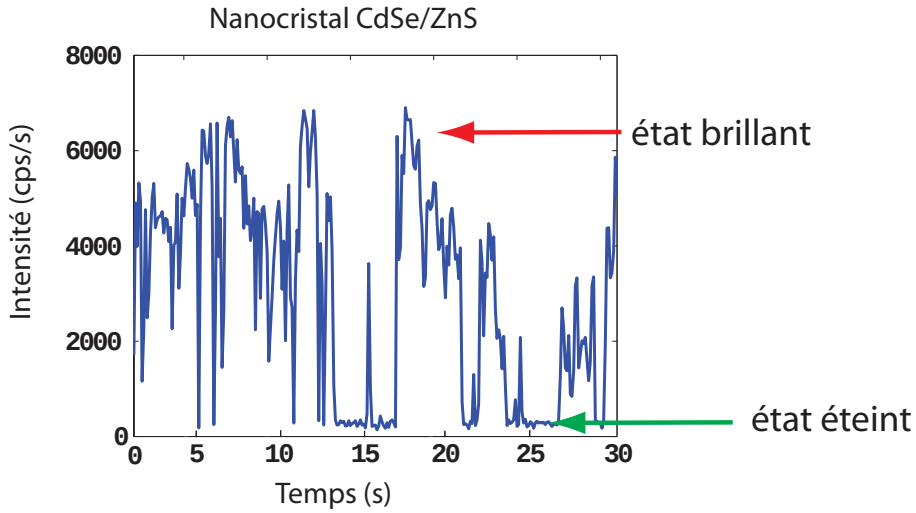

Figure 3.9: Intensité de photoluminescence en fonction du temps correspondant à l'émission d'un nanocristal de CdSe/ZnS. On distingue l'état d'émission brillant de l'état éteint.

L'émission de photoluminescence du nanocristal de CdSe/ZnS fait apparaître un état brillant, très intense, et un état éteint, d'intensité égale au bruit de fond résiduel, basculant de l'un à l'autre au cours du temps. Ce phénomène, appelé "scintillement", est beaucoup discuté dans la littérature pour les nanocristaux de semi-conducteurs, notamment de CdSe [NDB+96] et de CdSe/ZnS [KFH+01], ainsi que pour certains types de molécules fluorescentes [BKB95, DCTM97]. Le modèle couramment admis pour expliquer ce phénomène s'appuie sur le fait que les nanocristaux présentent un rapport surface sur volume important, interagissant de façon importante avec leur environnement proche. L'interaction des porteurs de charge avec l'environnement local induit alors des fluctuations des propriétés d'émission, se traduisant notamment par du scintillement.

L'origine exacte du phénomène de scintillement n'est cependant pas établie de façon certaine. Le modèle le plus couramment admis associe les niveaux sombres à des états ionisés du nanocristal (présence d'une charge, souvent supposée positive, dans le coeur du nanocris-

tal). Le scintillement consiste alors en une succession d'ionisations et de neutralisations du nanocristal [EHSK+93].

Une description plus précise du modèle envisagé est représentée sur la figure 3.10.

- Lors de l'excitation du nanocristal, représentée sur la figure 3.10 a), l'électron peut venir se piéger dans un défaut de surface de la coquille. Ce phénomène d'ionisation, d'origine thermique ou assisté par effet Auger (certaines paires peuvent se recombiner par effet Auger, libérant ainsi l'énergie nécessaire à l'éjection d'un électron [FCZB05]), est attribué au piégeage d'une charge (souvent supposée être l'électron, plus léger que le trou) à proximité ou dans la coquille du nanocristal de CdSe/ZnS [CvBO07, LCX+10]. Le nanocristal devient alors chargé (ionisé).
- Lorsqu'il est chargé, le nanocristal se désexcite par des transitions Auger non-radiatives, très efficaces et beaucoup plus rapides que la transition radiative (voir 3.10 b)). L'effet Auger correspond à un tranfert, par interaction coulombienne, de l'énergie de recombinaison d'une paire électron-trou à une charge restante dans le système. Tant que la charge reste piégée, le nanocristal est dans un état d'émission sombre [ER97, KFH+00, SCvB05, GGS+11, GGS+12], car la recombinaison non radiative par effet Auger est plus rapide que la recombinaison radiative, il n'émet plus (ou moins) de photons.
- Lorsque la charge est éjectée de son site de piégeage et se recombine radiativement avec le trou restant, comme illustré sur la figure 3.10 c), le nanocristal redevient fluorescent, il retourne dans l'état brillant.

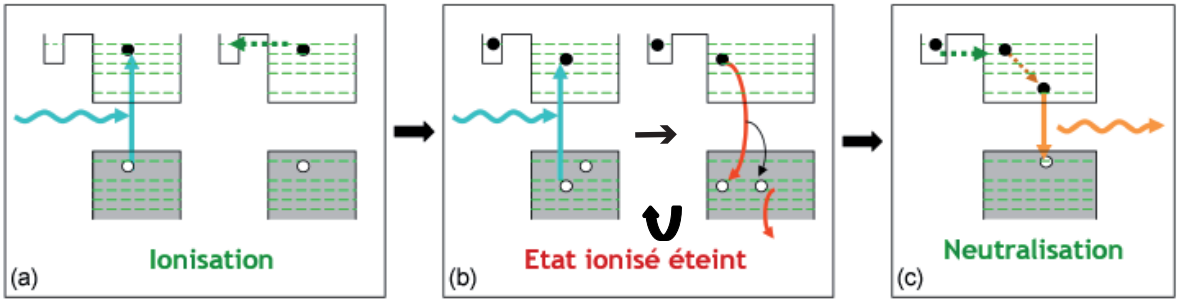

Figure 3.10: Schéma des différentes étapes de l'ionisation d'un nanocristal : a) création d'une paire électron-trou et piégeage de l'électron, b) création d'une deuxième paire électron-trou et transition non-radiative, c) éjection de l'électron piégé. Figure extraite de la référence [Vio09].

Ce phénomène de scintillement est donc attribué à une ionisation du nanocristal due au piégeage de l'électron dans les défauts de surface. L'ajout d'une coquille autour du coeur permet de passiver les liaisons pendantes en surface et ainsi de réduire les sites de piégeages.

Bien que l'ajout d'une coquille de ZnS améliore l'efficacité quantique et augmente beaucoup le temps passé dans l'état brillant par rapport à des nanocristaux de CdSe [Vio09], l'épaisseur de la coquille n'est pas suffisante pour supprimer complètement le scintillement. Le nanocristal commute toujours entre un état brillant et un état éteint.

Nanocristaux de type II

Afin d'améliorer la passivation des défauts de surface, et ainsi de réduire le phénomène de scintillement, il faut faire croître des coquilles plus épaisses avec des matériaux dont le paramètre de maille n'est pas très différent de celui du CdSe. C'est le cas du CdS par exemple, qui présente un désaccord de maille assez faible avec le CdSe (4% pour la maille hexagonale [TKG+03]). Il est alors possible de faire croître, de manière épitaxiée, plusieurs dizaines de nanomètres de CdS sur un coeur de CdSe. On obtient ainsi des nanocristaux de CdSe/CdS de coquille épaisse et de bonne qualité cristalline [MSB+08, CVH+08]. Cependant, du fait de la configuration des bandes d'énergie, ces nanocristaux sont caractérisés par une délocalisation de l'électron dans la coquille. En effet, si la structure des bandes de valence des matériaux utilisés pour le coeur et la coquille conduit à une localisation du trou dans le coeur, les bandes de conduction sont pratiquement alignées, ce qui entraîne une délocalisation de l'électron. Les nanocristaux pour lesquels la fonction d'onde de l'électron est localisée dans la coquille sont dits de "type II". Dans ce cas, l'électron a une probabilité de présence maximale dans la coquille, alors que le trou reste confiné dans le coeur. Pour les nanocristaux de "quasi type-II", comme les nanocristaux de CdSe/CdS, la configuration des bandes d'énergie est telle que la fonction d'onde de l'électron est délocalisée dans toute la structure coeur-coquille, comme illustré sur la figure 3.11.

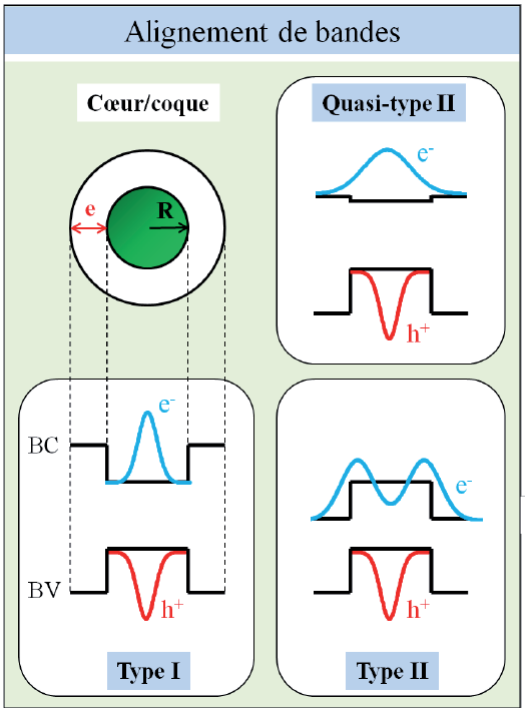

Figure 3.11: Bandes de conduction et de valence d'un nanocristal de type I, quasi type II et type II. Les nanocristaux de CdSe/ZnS sont de type I : le trou et l'électron sont confinés dans le coeur. Les nanocristaux de CdSe/CdS sont de quasi-type II, du fait de l'alignement des bandes de conduction qui coïncident entre les matériaux du coeur et de la coquille. L'électron est alors délocalisé dans l'ensemble de l'hétéro-structure. Figure extraite de la thèse d'Elsa Cassette [Cas12].

On représente sur la figure 3.12 la trace temporelle associée à un nanocristal individuel de CdSe/CdS. Cette courbe d'intensité montre une instabilité de l'émission au cours du temps,

mais il n'y a pas d'état éteint. L'intensité passe d'un état très intense (brillant) à des états plus sombres ("gris"), mais, contrairement au nanocristal de CdSe/ZnS, ce nanocristal est toujours fluorescent. On n'observe plus pour ces nanocristaux d'état complètement éteint mais plutôt des états d'émission intermédiaires, pour lesquels l'intensité de fluorescence est plus faible que l'émission correspondant à l'état brillant [SBQ+09].

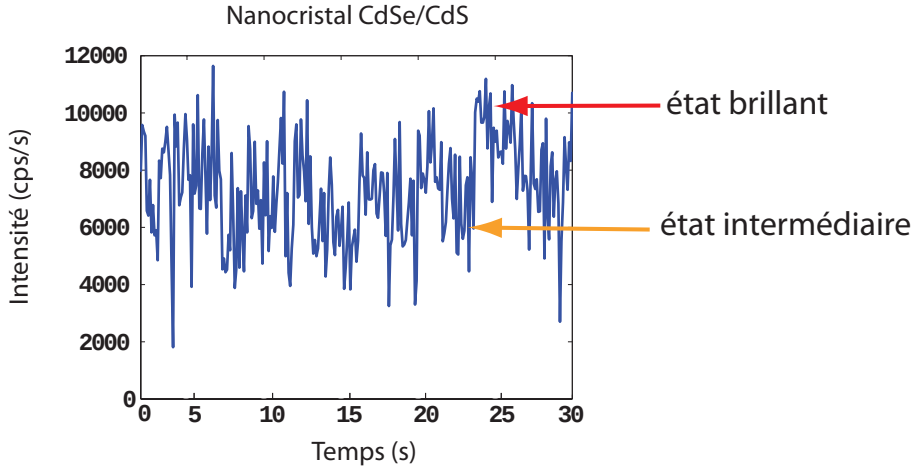

Figure 3.12: Intensité de photoluminescence en fonction du temps correspondant à l'émission d'un nanocristal de CdSe/CdS. On distingue l'état d'émission brillant des états intermédiaires d'émission.

De la même façon, il a été montré que l'émission de fluorescence des dot-in-rods de CdSe/CdS fluctue entre des niveaux brillant (neutre), intermédiaires et éteint (chargés) [PLM+13], avec cependant une contribution plus importante des états éteints. On observe ces différents états d'émission sur les figures 3.13 a) et b) ci-dessous, qui illustrent l'intensité de fluorescence d'un dot-in-rod DR1 et DR2 respectivement au cours du temps.

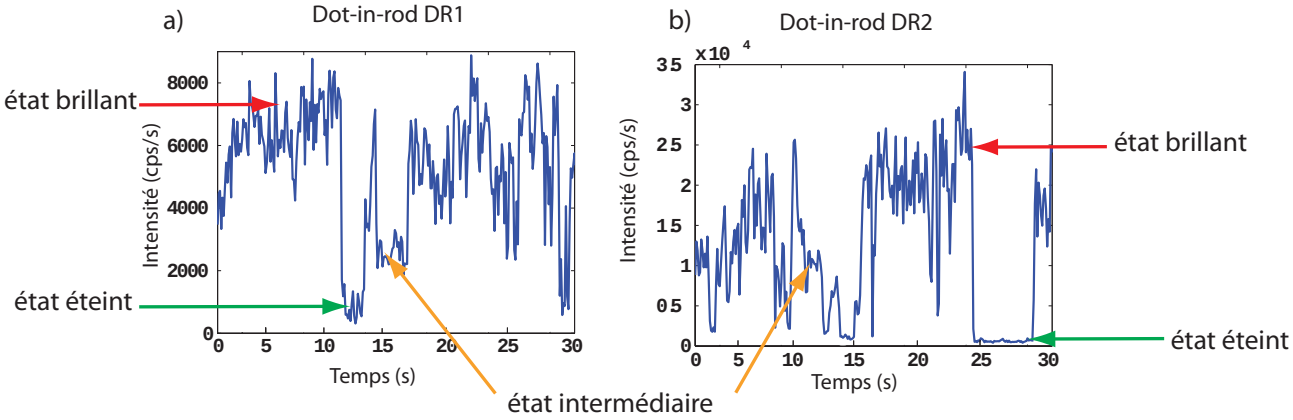

Figure 3.13: Intensité de fluorescence d'un dot-in-rod DR1 (a) et DR2 (b) individuel en fonction du temps. On distingue l'état brillant des états intermédiaires et éteint.

Les états intermédiaires sont associés à la compétition entre les transitions radiatives et non-radiatives, qui apparaissent à des échelles de temps comparables.

Pour les nanocristaux de quasi-type II, le temps de vie radiatif mesuré augmente avec l'épaisseur de la coquille. Cet allongement du temps de vie s'explique par la réduction de l'intégrale de recouvrement entre la fonction d'onde de l'électron et celle du trou, puisque l'électron est délocalisé sur l'ensemble coeur-coquille tandis que le trou reste confiné dans le coeur. Cependant, quand le nanocristal est ionisé, le temps de vie Auger (non-radiatif), qui fait intervenir une charge supplémentaire et dépend donc de façon plus marquée de la distance entre charges, augmente encore plus rapidement. Pour des nanocristaux à grosse coquille, il est donc possible d'atteindre, pendant l'état ionisé, des échelles de temps de recombinaison non-radiative (donnée par Γ_{NR}) et radiative (donnée par Γ_R) du même ordre, ce qui expliquerait que l'état ionisé du nanocristal ne soit plus un état totalement éteint mais un état fluorescent d'intensité intermédiaire entre l'état brillant et l'état sombre, contrairement au cas des nanocristaux de CdSe/ZnS (type I). Il est observé que le temps de vie du nanocristal varie donc en fonction de l'état d'émission (brillant, intermédiaire ou éteint) dans lequel il se trouve et que les états intermédiaires sont associés à des temps de vie plus courts, ce qui soutient le modèle proposé.

Epaisseur de la coquille et longueur d'onde d'émission

Le prix à payer pour pouvoir passiver les pièges de surface avec une coquille épaisse est donc, dans le cas du CdSe/CdS, un confinement moins important des charges dans la structure coeur-coquille, induisant des interactions coulombiennes entre les charges moins efficaces que dans le cas des nanocristaux de CdSe/ZnS, par exemple. Le niveau d'énergie fondamental de l'électron s'abaisse lorsque l'épaisseur de la coquille croît (le confinement quantique de l'électron est moins important), et la longueur d'onde d'émission se décale vers le rouge. Le confinement des charges dans la structure, et par conséquent la longueur d'onde d'émission du nanocristal, dépendent donc à la fois de l'épaisseur de la coquille et de la nature du matériau utilisé. On peut notamment citer l'exemple des nanocristaux de CdTe/CdSe [RPL09], dont l'émission dans le proche infra-rouge permet des applications dans le domaine biomédical. La longueur d'onde d'émission d'un nanocristal de quasi-type II peut donc être modulée en faisant varier les matériaux qui le constituent, ainsi que ses paramètres de croissance [Spi09] : plus la coquille est épaisse, plus l'émission sera décalée vers les grandes longueurs d'onde.

Nanocristaux de semi-conducteurs ternaires

Nous avons aussi caractérisé, en collaboration avec l'équipe de Pham Thu Nga qui les synthétise (thèse de Nguyen Hai Yen), à l'Institut de Sciences des Matériaux (IMS) de l'Académie Vietnamienne de Science et Technologie (VAST) à Hanoi (Vietnam), des nanocristaux dont le coeur et la coquille sont constitués d'alliages ternaires de semi-conducteurs [YdML+14]. L'émission des coeurs de ces nanocristaux de CdZnSe/ZnSeS est située entre 530 et 607 nm, selon la température de synthèse du coeur. La synthèse de nanocristaux binaires (à coeur de CdSe) émettant dans cet intervalle de longueur d'onde exige un diamètre de coeur très faible, induisant une grande dispersion en taille. La composition du coeur ternaire constitue un paramètre supplémentaire permettant de jouer sur l'accordabilité de l'émission.

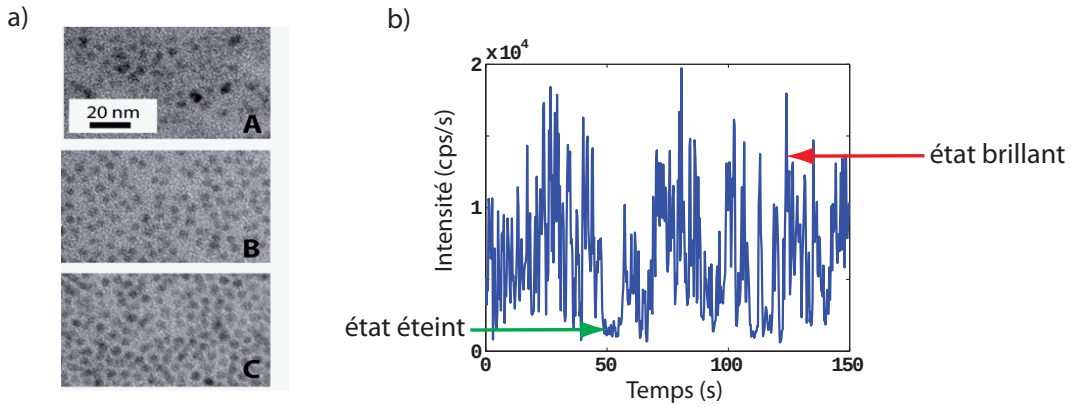

Figure 3.14: a) Images de TEM (réalisées à l'IMS) de trois échantillons de coeurs de CdZnSe de diamètre 5 nm (A), 4.2 nm (B) et 4.8 nm (C). b) Intensité de fluorescence d'un nanocristal de CdZnSe/ZnSeS en fonction du temps. Les états brillant et éteint sont repérés par des flèches.

L'état brillant associé à ces nanocristaux est assez marqué, du fait de la coquille également composée d'un matériau ternaire. Le scintillement est comparable à celui des nanocristaux de CdSe/ZnS, comme illustré sur la figure 3.14 b). Par ailleurs, on a montré que le rendement quantique des nanocristaux ternaires peut atteindre des valeurs jusqu'à 20%. Ces résultats sont encourageants pour des structures complexes, dans la perspective de synthétiser des nanocristaux émettant dans la gamme de longueurs d'onde correspondant au bleu-vert.

Puissance de pompage

Une impulsion du laser de puissance élevée génère la création de multiples paires électron-trou, appelés "multi-excitons", dans le système. On pourrait alors s'attendre à ce que le nanocristal n'émette pas de photons uniques mais plusieurs, correspondant à la recombinaison radiative de chacune des paires électron-trou. Pour un nanocristal de CdSe/ZnS de petite taille, pour lequel les charges sont très confinées, les effets coulombiens sont très efficaces, du fait de la proximité des charges. C'est alors l'effet Auger, processus non-radiatif, qui assure l'émission de photons uniques des nanocristaux de semi-conducteurs. Cet effet est non radiatif car l'énergie cédée ne conduit pas à l'émission d'un photon. Le confinement des porteurs de charge dans le nanocristal conduit à un effet Auger rapide, qui permet le transfert non-radiatif de l'énergie de recombinaison de chaque paire électron-trou à une autre charge, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une paire dans le système. Ainsi, seule la dernière paire se recombine en émettant un photon, assurant l'émission de photons uniques, malgré l'excitation de plusieurs paires électron-trou.

Par conséquent, on observe du dégroupement pour les nanocristaux de CdSe/ZnS, même à saturation, comme illustré sur la figure 3.15 extraite de la référence [SBQ+09].

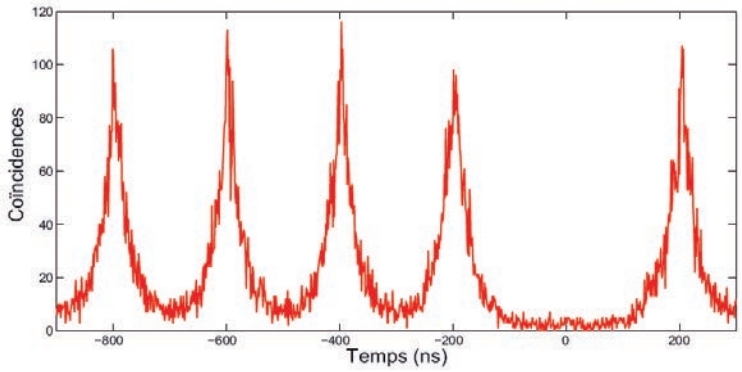

Figure 3.15: Histogramme des coïncidences obtenu pour un nanocristal CdSe/ZnS excité à saturation. Figure extraite de la référence [SBQ+09].

Le cas des nanocristaux de diamètre plus élevé est un peu différent. En effet, l'effet Auger n'est pas très efficace dans ce cas, du fait de la délocalisation plus importante des charges. Dans le cas d'un fort taux de pompage, l'effet Auger ne suffit pas à assurer l'émission de photons uniques par la recombinaison non radiative de toutes les paires électron-trou à l'exception de la dernière.

Cette considération est également vraie dans le cas des nanocristaux de CdSe/CdS, car il a été démontré [Spi09] que, suivant le régime de puissance d'excitation, une contribution multi-excitonique peut modifier l'émission de photons uniques de ces nanocristaux :

- A fort taux de pompage, l'état brillant correspond, comme dans le régime de faible pompage, à une émission de photons uniques. La figure 3.16 a) illustre l'histogramme des coïncidences pour les photons détectés pendant les états brillants (nanocristal neutre) pour un nanocristal de CdSe/CdS individuel. L'absence de pic à délai nul indique qu'il s'agit de l'émission de photons uniques. Lorsque le nanocristal de CdSe/CdS est neutre, toutes les paires électron-trou se recombinent de façon non-radiative par effet Auger sauf la dernière, qui émet un photon.

- En revanche, les états intermédiaires, correspondant à un nanocristal chargé, ne sont pas associés à une émission de photons uniques à forte excitation, comme on le voit sur l'histogramme des coïncidences de la figure 3.16 b). En régime de saturation, les recombinaisons radiatives d'états multi-excitoniques sont permises. On observe alors des cascades radiatives consécutives aux recombinaisons de ces états multi-excitoniques. Un nanocristal de CdSe/CdS dans l'état ionisé n'émet donc pas de photons uniques, à fort taux de pompage [SBQ+09].

Par conséquent, afin d'éviter une variation des caractéristiques d'émission en fonction de l'état du nanocristal étudié, nous resterons, dans toute cette étude, dans un régime d'excitation inférieur à la saturation.

Comme nous l'avons mis en évidence tout au long de cette première partie, les propriétés optiques des nanocristaux de semi-conducteurs sont aujourd'hui de mieux en mieux connues et contrôlées. Cependant, un certain nombre de ces propriétés reposent encore sur des hypothèses. Différentes études sont par conséquent toujours en cours, notamment pour préciser les états de charge et les propriétés d'émission des nanocristaux de semi-conducteurs [CBB+14]. Dans ce contexte, la mise en place d'une méthode permettant la détermination de l'orientation de ces émetteurs constitue une avancée intéressante pour une meilleure compréhension de leurs

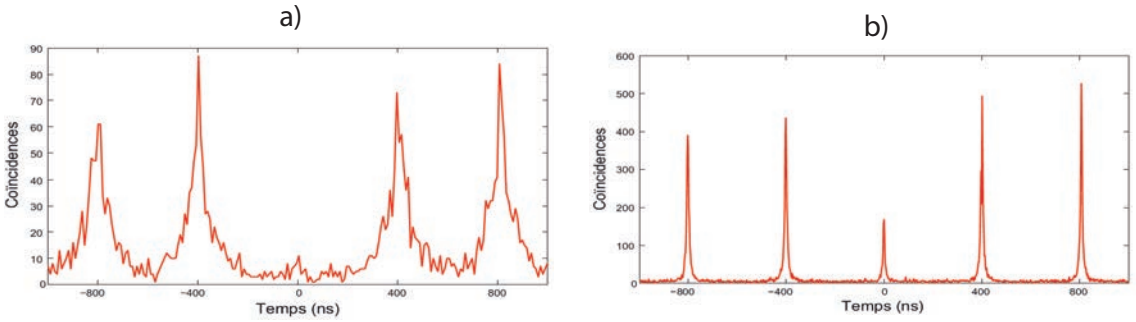

Figure 3.16: Histogrammes des coïncidences obtenus pour un nanocristal CdSe/CdS excité à saturation pour les photons détectés pendant les états brillants (nanocristal neutre) en a), et sombres (nanocristal chargé) en b). Figures extraites de la référence [SBQ+09].

propriétés d'émission.
Avant de nous intéresser à l'analyse polarimétrique des dipôles, nous étudions dans la section suivante la réponse en polarisation des différents éléments du montage expérimental, afin de vérifier qu'il est bien adapté à l'application de la méthode décrite au Chapitre 2.

3.2 Comportement en polarisation du dispositif expérimental

Il convient, avant de pouvoir réaliser l'expérience proprement dite d'analyse en polarisation sur les divers nanémetteurs présentés plus haut, de s'assurer que le système expérimental utilisé n'est pas polarisé.

3.2.1 Optiques du microscope

Les polariseurs utilisés pour ces tests sont des films Polaroïds. On appelle p_1 le polariseur d'entrée et p_2 l'analyseur. On place une lame demi-onde juste après le polariseur p_1, afin de moduler la polarisation d'entrée sans modifier l'intensité du laser. On fixe l'angle du polariseur d'entrée p_1 de façon à maximiser l'intensité du laser. Cet angle correspond à l'origine choisie, c'est-à-dire 0°. On mesure ensuite avec un puissancemètre les puissances transmises par l'analyseur p_2 dans les deux configurations suivantes, appelées configurations 1 et 2 :

- Configuration 1 : On fixe dans un premier temps la lame demi-onde à 0°. On mesure ensuite la puissance en sortie de l'analyseur p_2 pour un angle de p_2 de 0° et 90°. On obtient donc respectivement une puissance maximum P_{max} et minimum P_{min}.

- Configuration 2 : On réitère l'opération en fixant la lame demi-onde à 22.5°. La polarisation d'entrée est donc à 45°. On mesure la puissance après p_2 à 45° (P_{max}) et −45° (P_{min}).

En comparant le contraste C=$\frac{P_{max}-P_{min}}{P_{max}+P_{min}}$ mesuré dans chacune des deux configurations 1 et 2, on peut alors conclure quant à la polarisation du signal par le système. La puissance minimimum P_{min} étant attendue proche de zéro, on attend une valeur de C proche de l'unité.

Chaque élément du montage testé est schématisé sur la figure 3.17.

On teste en premier lieu le miroir dichroïque. Le laser utilisé est le laser à 450 nm qui sera utilisé pour les analyses en polarisation dans la suite de ce chapitre. Le faisceau laser, dans lequel sont placés le polariseur p_1 et la lame demi-onde, est envoyé dans le microscope, réfléchi sur le miroir dichroïque et ressort par la partie haute, sans passer par un objectif. On mesure la puissance après l'analyseur p_2, comme illustré sur la figure 3.17 a).

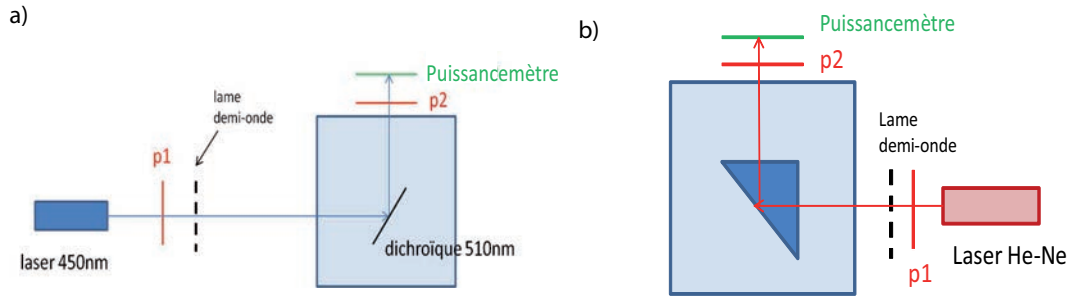

Figure 3.17: a) Schéma de principe du test de la réponse en polarisation du miroir dichroïque. b) Schéma de principe du test de la réponse en polarisation du prisme.

On mesure la valeur de C=$\frac{P_{max}-P_{min}}{P_{max}+P_{min}}$ dans les configurations 1) et 2) explicitées ci-dessus. La mesure de C dans la configuration 1) donne une valeur de 99% et de 96% dans la configuration 2). On en déduit que le miroir dichroïque n'est pas polarisant. On procède ensuite de la même façon en ajoutant l'objectif à huile (grossissement de 100, ouverture numérique de 1.4) en sortie de microscope. L'analyseur p_2 est situé au-dessus de l'objectif. On mesure la puissance après p_2. On mesure des valeurs de C semblables à celles de la mesure sans objectif.

On teste à présent le prisme situé à l'intérieur du microscope. On utilise un laser He-Ne à 632 nm, dont le faisceau est dirigé dans le microscope par la sortie du microscope qui est du côté des caméras CCD (voir figure 3.17 b)). On détecte la puissance après l'analyseur p_2 situé dans la partie haute du microscope, sans objectif puis en ajoutant l'objectif à huile. Dans un premier temps, on mesure la puissance en sortie d'analyseur sans objectif. On place un polariseur p_1 suivi d'une lame demi-onde dans le chemin du faisceau du laser He-Ne. Le faisceau est réfléchi sur le prime, puis il passe à travers l'analyseur p_2. C vaut respectivement 99% et 97% dans les deux configurations. On en déduit que le prisme n'est pas polarisant. On ajoute l'objectif et on réitère la mesure. Les valeurs de C sont similaires au cas précédent.

3.2.2 Optiques de la sortie vers les photodiodes

On teste maintenant la réponse en polarisation des optiques situées au niveau de la sortie du microscope vers les photodiodes à avalanche. On excite un échantillon de billes de latex imprégnées de colorant dont l'émission est isotrope et non polarisée. Une lame demi-onde tourne de façon continue à la vitesse de 15°/s pendant 45 secondes, comme illustré sur la figure 3.18 a). Le signal est détecté sur deux photodiodes à avalanche situées de part et d'autre d'un cube séparateur de polarisation. Le signal d'une bille fluorescente détecté sur la photodiode en transmission (normalisé par l'intensité totale) est tracé, en fonction de l'angle de la lame demi-onde, sur la figure 3.18 b).

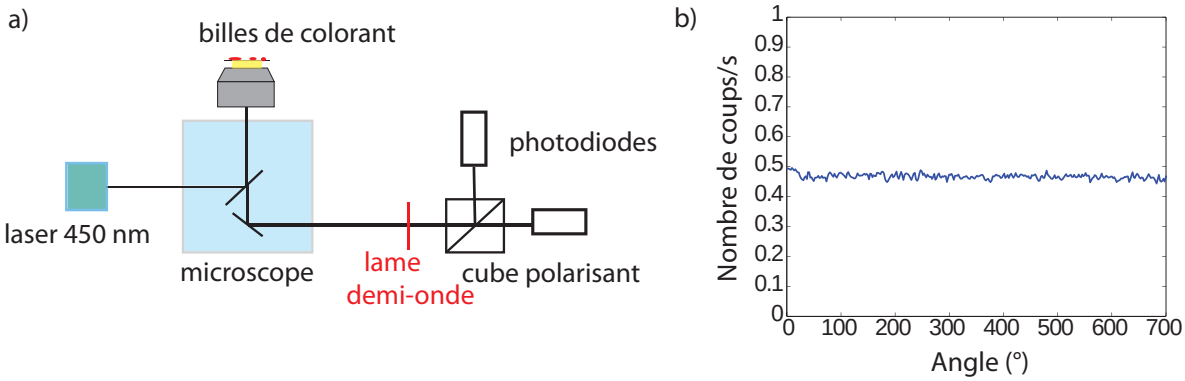

Figure 3.18: a) Schéma de principe du test mené sur un échantillon non polarisé (billes de colorant). On excite les émetteurs avec le laser à 450 nm et le signal est détecté sur deux photodiodes à avalanche situées de part et d'autre d'un cube séparateur de polarisation. Une lame demi-onde tourne de façon continue dans le faisceau d'émission. b) Intensité (normalisée) d'une bille de colorant détectée sur une photodiode en fonction de l'angle de la lame demi-onde.

On n'observe pas d'oscillation du signal détecté en fonction de l'angle de polarisation d'analyse. Nous avons mesuré la même indépendance de l'intensité en fonction de l'angle de la polarisation d'analyse pour une dizaine de billes de colorant. Ceci prouve que le montage expérimental ne polarise pas le signal détecté par les photodiodes.

Le dispositif expérimental de microscopie de fluorescence que nous avons introduit dans la section 3.1.3 est donc bien adapté à une étude polarimétrique. Nous pouvons donc à présent nous tourner vers l'analyse en polarisation menée sur les différents nanoémetteurs présentés dans cette première partie, afin d'étudier la réponse en polarisation de leurs dipôles d'émission et d'excitation.

3.3 Analyse en polarisation des nanocristaux sphériques de CdSe/ZnS et CdSe/CdS

Nous détaillons dans cette section différentes mesures réalisées afin de sonder le dipôle d'émission des nanocristaux sphériques de CdSe/ZnS et CdSe/CdS. Par une analyse en polarisation, nous pouvons ainsi déterminer la nature et l'orientation des dipôles d'émission et d'excitation associés à ces deux types d'émetteurs. Il est instructif d'étudier les propriétés optiques de ces dipôles car le coeur et la coquille de ces deux échantillons de nanocristaux sont différents, à la fois en terme de taille et de nature des composants. Le puits de potentiel, lié aux différentes largeurs de bande interdite, varie donc d'un type de nanocristal à l'autre. Par conséquent, le confinement des charges dans la structure coeur-coquille est différent entre un nanocristal de CdSe/CdS et de CdSe/ZnS. Les transitions d'énergie mises en jeu dans les processus d'émission sont différentes suivant les matériaux qui composent le nanocristal. Après avoir déterminé la nature du dipôle d'émission pour chacun des deux types de nanocristaux, nous étudions l'orientation (Θ,Φ) de plusieurs dipôles individuels.

3.3.1 Détermination de la nature des dipôles

Comme nous l'avons souligné dans le chapitre précédent, un dipôle peut être linéaire ou dégénéré, suivant la structure de ses niveaux d'énergie et des transitions autorisées. Il est nécessaire de connaître la nature 1D ou 2D d'un dipôle dans le cadre d'une étude de l'orientation. Caractérisons donc, dans un premier temps, la nature 1D ou 2D des nanocristaux coeur/coquille de CdSe/CdS et de CdSe/ZnS, dont les propriétés de synthèse et d'émission ont été décrites dans la première partie de ce chapitre. La mesure du degré de polarisation d'un émetteur donné ne constitue pas une information suffisante pour en déduire sa nature, puisque la valeur du degré de polarisation dépend également de l'orientation du dipôle. On mesure donc la nature d'une collection de dipôles supposés identiques sur une statistique importante. L'étude développée dans cette section porte sur plusieurs centaines d'émetteurs.

Préparation des échantillons

Les échantillons utilisés sont constitués d'une lame de verre de 200 μm d'épaisseur sur laquelle on a déposé à la tournette (à 3000 tours/min pendant 30 s) une solution de nanocristaux de CdSe/CdS et, respectivement, de CdSe/ZnS, diluée dans de l'hexane. On recouvre ensuite les nanocristaux d'une couche de PMMA d'indice optique 1.5 et de concentration en masse 2% (40 μl de PMMA spin-coatés à 4000 trs/min pendant 30 s), afin de protéger les émetteurs de l'oxydation et du photoblanchiment (processus chimique photoinduit irréversible qui dégrade le nanoémetteur, entraînant l'arrêt de sa fluorescence [JMM+08]). La couche de PMMA ainsi déposée a une épaisseur de 50 nm (valeur mesurée par ellipsométrie sur un échantillon test).

L'échantillon obtenu correspond donc au cas de figure (ii) décrit dans le chapitre précédent : une lame de verre recouverte d'une épaisseur $d = 50\,\text{nm}$ d'un polymère d'indice $n_1 = 1.5$, avec l'indice de l'air, qui constitue le milieu 2, d'indice optique $n_2 = 1$. Cet échantillon est ensuite observé avec un objectif à huile d'ouverture numérique 1.4. On rappelle que le spectre d'émission des nanocristaux de CdSe/ZnS est centré à 565 nm et à 620 nm pour les nanocristaux de CdSe/CdS.

Dispositif expérimental

Afin de déterminer expérimentalement la nature 1D ou 2D des dipôles sur une statistique importante d'émetteurs, nous utilisons des caméras CCD, qui permettent l'étude simultanée de plusieurs centaines d'émetteurs. Dans cette perspective, nous reprenons le dispositif expérimental présenté dans la référence [CSB03] et illustré sur la figure 3.19 a). Un échantillon de nanocristaux est excité par une lampe à mercure dont on filtre l'émission à 438 ± 25 nm. La collection du signal est réalisée par un objectif à huile d'immersion d'ouverture numérique 1.4 et de grossissement 100. On image simultanément, sur deux caméras CCD placées de part et d'autre d'un cube séparateur de polarisation, l'émission d'émetteurs individuels dans les polarisations x et y, définies selon deux directions arbitraires et orthogonales.

On obtient donc une image sur chacune des caméras CCD, correspondant à la même zone de l'échantillon observé. On image de cette façon chaque nanoémetteur individuel dans les deux polarisations x et y. Chaque émetteur est repéré sur les caméras, comme illustré sur la

figure 3.19 b). On choisit sur chaque caméra un rectangle d'environ 10 pixels centré sur le même émetteur. L'intensité d'un nanocristal correspond à l'intensité sommée sur la zone rectangulaire autour du nanocristal, moyennée sur la durée de la mesure. On ne prend pas en compte les nanocristaux qui sont trop peu lumineux, c'est-à-dire qui sont trop souvent dans l'état éteint. On introduit un coefficient de proportionnalité afin de rendre compte de la différence d'intensité détectée entre les deux caméras. En effet, les deux caméras étant différentes, elles ne présentent pas les mêmes paramètres de fonctionnement (gain, vitesse d'acquisiton des images, etc). Afin de pouvoir comparer l'intensité d'un nanocristal dans les deux voies, il est donc nécessaire de calibrer la réponse de ces deux caméras. Le coefficient de calibration est déterminé en comparant le signal de luminescence intrinsèque du substrat sur chaque caméra. On soustrait un bruit de fond mesuré localement à proximité de chaque nanocristal. On note I_x et I_y les intensités obtenues dans chaque voie.

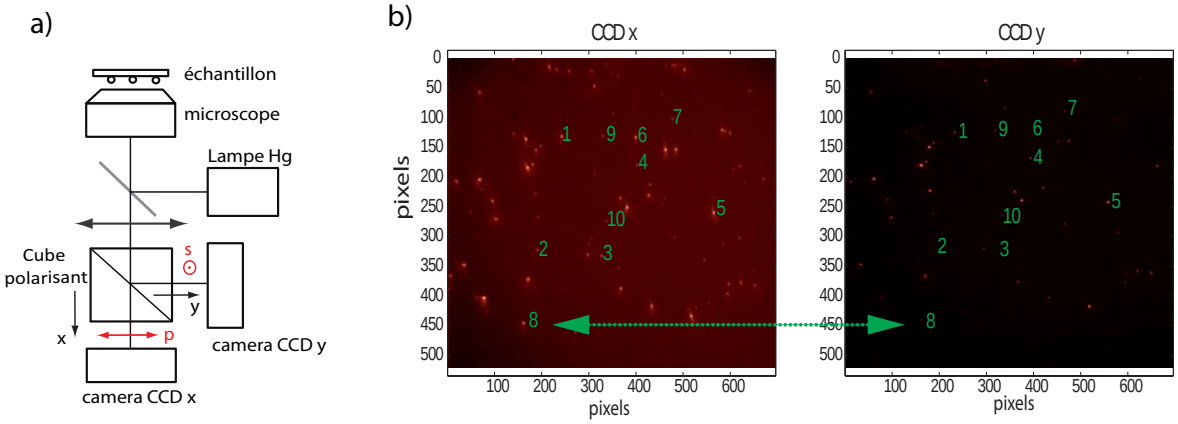

Figure 3.19: a) Schéma du dispositif expérimental. Un cube séparateur de polarisation est placé devant deux caméras CCD, suivant les directions x et y. b) Images d'une même zone d'un échantillon de nanocristaux de CdSe/CdS observée par microscopie fluorescence sur les deux caméras CCD (voies x et y). Les nanocristaux sont repérés par des numéros, afin d'obtenir une correspondance entre les deux images (les images sont symétriques).

Pour des raisons d'encombrement, le cube séparateur de polarisation est placé, dans ce montage, entre l'objectif et les caméras CCD, et non pas juste après la lentille objective du miscroscope, comme modélisé au Chapitre 2. Cependant, on peut considérer en première approximation que le faisceau optique passant par le cube est quasiment collimaté, étant donnée la valeur élevée du grossissement de l'objectif (x100).

L'anisotropie de polarisation

On peut ensuite, pour chaque nanoémetteur, calculer l'anisotropie de polarisation $\mathcal{A}$ définie comme suit :

$$\mathcal{A} = \frac{\Xi I_x - I_y}{I_x + I_y}, \tag{3.2}$$

avec $\Xi = \frac{1.05}{0.95}$. Le cube séparateur de polarisation transmet en effet 95% de la polarisation p et réfléchit complètement la polarisation s, ainsi que les 5% restant de p. Le facteur Ξ permet

donc de prendre en compte la portion de polarisation p réfléchie sur le cube et détectée dans la voie y. En pratique, ce facteur Ξ n'a pas une grande influence sur les résultats, mais nous le conserverons par rigueur.

Description théorique

La puissance émise dans les deux voies de polarisation x et y est donnée, pour un dipôle d'orientation (Θ,Φ), par la relation théorique (2.37) explicitée au chapitre précédent :

$$I_x = P(\alpha = 0) \tag{3.3}$$

$$I_y = P(\alpha = \frac{\pi}{2}) \tag{3.4}$$

La figure 3.20 représente l'histogramme d'anisotropie de polarisation $\mathcal{A}$ simulé, avec les paramètres de l'expérience, d'une part pour une collection de dipôles orientés suivant une distribution uniforme en (Θ,Φ) (en bleu), et d'autre part en considérant tous les dipôles parallèles au substrat, c'est-à-dire avec $\Theta = 90°$ (en rouge).

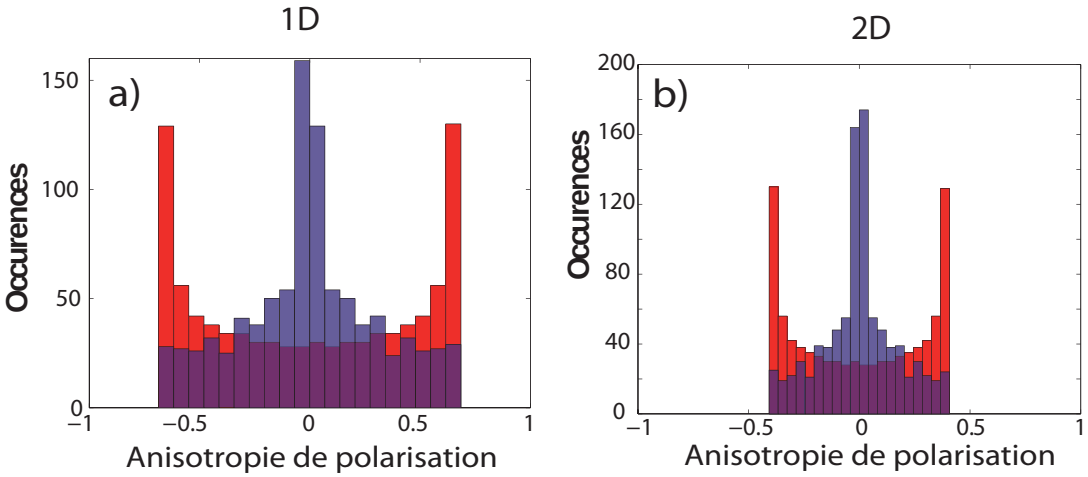

Figure 3.20: a) (resp. b)) Histogramme d'anisotropie de polarisation calculé pour une collection de dipôles 1D (resp. 2D), émettant à λ=600nm, avec une orientation (Θ, Φ) distribuée de façon uniforme (en bleu) et avec tous les dipôles horizontaux ($\Theta = 90°$) avec un angle dans le plan Φ uniformément distribué (en rouge). L'ouverture numérique de l'objectif utilisé pour cette simulation est de 1.4. On considère les émetteurs dans un milieu d'indice n_1=1.5 à une distance z_0= 50 nm de l'interface avec l'air, d'indice n_2=1.

Les histogrammes théoriques tracés en bleu sur la figure 3.20 correspondent à une distribution uniforme de l'orientation de l'axe des dipôles 1D (a) et 2D (b). On rappelle que l'axe d'un dipôle 1D est aligné avec le dipôle alors que dans le cas d'un dipôle 2D, l'axe du dipôle correspond à l'axe normal au plan formé par les deux dipôles dégénérés. Ces histogrammes présentent un pic en $\mathcal{A} = 0$. Ce pic correspond aux dipôles dont l'axe est vertical, pour lesquels $\Theta = 0°$, et à l'ensemble des dipôles avec $\Phi = 45°$, pour lesquels la contribution dans les deux voies x et y est identique en termes d'intensité.

La puissance rayonnée à travers un polariseur d'analyse d'angle α, notée $P(\alpha)$ s'exprime, comme nous l'avons établi au chapitre précédent par l'équation (2.18), sous la forme :

$$P(\alpha) = P_{min} + (P_{max} - P_{min})\cos^2(\Phi' - \alpha) \tag{3.5}$$

avec $\Phi' = \Phi$ pour un dipôle 1D et $\Phi' = \Phi + \frac{\pi}{2}$ pour un dipôle 2D.

On peut par conséquent relier l'anisotropie de polarisation au degré de polarisation linéaire δ par la relation :

$$\mathcal{A} = \delta(\Theta)\cos 2\Phi \tag{3.6}$$

Les histogrammes bleus de la figure 3.20 présentent des ailettes qui s'étendent, pour cette configuration expérimentale, jusqu'à ± 0.7 pour un dipôle 1D et ± 0.4 pour un dipôle 2D. Cette valeur maximale de l'anisotropie de polarisation est plus faible pour des dipôles 2D que pour des dipôles 1D puisque l'émission d'un dipôle dégénéré est moins polarisée que celle d'un dipôle linéaire. La valeur maximale de $\mathcal{A}$ est atteinte pour les dipôles orientés tels que $\Phi = 0°$ et $90°$ et $\Theta = 90°$. Cette valeur maximale de $\mathcal{A}$ correspond donc toujours, d'après l'équation (3.6), à la valeur maximale du degré de polarisation linéaire δ. Dans la configuration expérimentale du cas (ii), comme l'illustre la figure 2.29 du chapitre précédent, la valeur maximale de δ est de 0.7 pour un dipôle 1D et 0.4 pour un dipôle 2D. On retrouve bien ces valeurs sur l'histogramme de $\mathcal{A}$ de la figure 3.20. On rappelle que δ_{max} est lié à la configuration d'observation et diminue pour une grande ouverture numérique. Dans une autre configuration expérimentale (ouverture numérique, présence d'une interface ou non, indices de réfraction différents), les histogrammes d'anisotropie de polarisation simulés seraient donc différents. Il est par conséquent crucial de bien modéliser la configuration expérimentale considérée avant de pouvoir évaluer la nature du dipôle considéré.

La valeur maximale de l'anisotropie de polarisation $\mathcal{A}$ étant différente pour une collection de dipôles 1D et 2D, une mesure des valeurs de $\mathcal{A}$ sur un grand nombre d'émetteurs permet de déterminer si ces dipôles sont de nature 1D ou 2D.

Les histogrammes d'anisotropie de polarisation théorique correspondant à une collection de dipôles 1D et 2D dont l'axe est horizontal ($\Theta = 90°$) sont représentés en rouge sur les figures 3.20 a) et b). Ces histogrammes présentent des pics pour une valeur de $\mathcal{A}$ égale respectivement à ± 0.7 et ± 0.4. Ces pics s'expliquent par l'équation (3.6). En effet, l'angle Θ étant fixé, l'histogramme des valeurs de $\mathcal{A}$ est proportionnel à $\frac{dP}{d\mathcal{A}} = \frac{dP}{d\Phi}\frac{d\Phi}{d\mathcal{A}}$, avec $\frac{dP}{d\Phi}$ constant. Lorsque Θ vaut $90°$, on a l'égalité $\mathcal{A} = \delta(90°)\cos 2\Phi$, donc $|\frac{d\Phi}{d\mathcal{A}}| = \left|\delta(90°)2\sin 2\Phi\right|^{-1}$. Par conséquent, en $\Phi = 0°$ et $\Phi = 90°$, on a $\frac{dP}{d\mathcal{A}} \to \infty$ et, par ailleurs, $\mathcal{A} = \pm\delta(90°)$. C'est la raison pour laquelle on observe davantage d'occurrences pour les valeurs $\pm\delta(90°)$ dans les histogrammes simulés de $\mathcal{A}$.

Echantillon test : émetteurs ponctuels isotropes

Afin de valider cette méthode expérimentale, nous mesurons l'anisotropie de polarisation sur des billes de latex imprégnées de colorant (Lifetechnologies, F8763 dyes), de 200 nm de diamètre et émettant entre 580nm et 610nm. Ces billes contiennent un grand nombre d'émetteurs et leur émission est par conséquent isotrope. On s'attend donc à mesurer, pour ces émetteurs, un histogramme d'anisotropie expérimental présentant un pic centré en $\mathcal{A} = 0$ (il n'y a pas de polarisation préférentielle d'émission).

L'histogramme expérimental correspondant à 103 billes de colorant est tracé sur la figure 3.21. La distribution des valeurs mesurées de l'anisotropie de polarisation présente un pic en $\mathcal{A}$=0 et très peu étendu, avec une largeur de l'ordre de 0.05, attribuée aux incertitudes de la mesure. En introduisant le facteur $\eta = \frac{I_x}{I_y}$, on a $\mathcal{A} = \frac{\eta-1}{\eta+1}$. L'erreur sur la mesure d'anisotropie de polarisation est alors calculée comme suit $d\mathcal{A} = \frac{2}{(\eta+1)^2} d\eta$. $d\eta$ correspond à l'erreur sur le ratio de l'intensité détectée sur chacune des caméras CCD x et y. La différence d'intensité détectée sur les caméras est liée au bruit de la mesure du signal. L'incertitude $d\eta$ sur la valeur du ratio $\frac{I_x}{I_y}$ ($\approx$ 1) étant typiquement de 10%, on en déduit une incertitude sur $\mathcal{A}$ d'environ 5%, en bon accord avec l'observation expérimentale. Ce résultat, obtenu sur des émetteurs isotropes, permet donc d'estimer l'erreur sur $\mathcal{A}$ et de valider le coefficient de proportionnalité à introduire entre les deux caméras CCD.

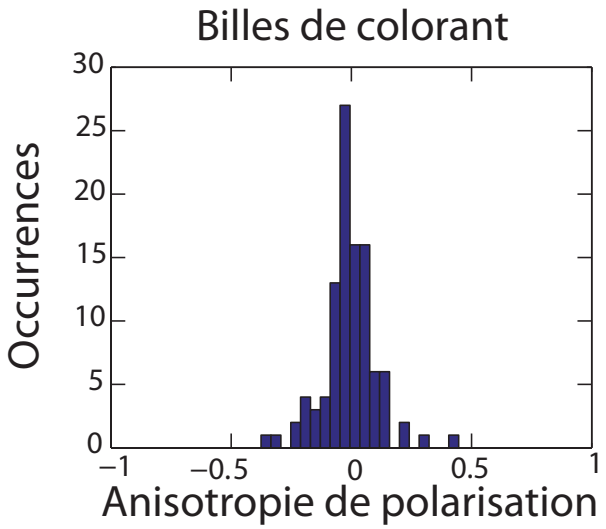

Figure 3.21: Distribution de l'anisotropie de polarisation $\mathcal{A} = (I_x - I_y)/(I_x + I_y)$ mesurée sur 103 billes de colorant.

Application de la mesure à des nanocristaux de CdSe/CdS

Nous appliquons ensuite la même mesure à 152 nanocristaux de CdSe/CdS et 374 nanocristaux de CdSe/ZnS. Les histogrammes d'anisotropie de polarisation expérimentaux associés sont tracés sur la figure 3.22 a) et b).

L'histogramme d'anisotropie expérimental tracé sur la figure 3.22 a) correspondant à un ensemble de nanocristaux de CdSe/CdS (incertitude 0.05) présente un pic en $\mathcal{A} = 0$ et la valeur maximale d'extension des ailettes est $\mathcal{A} = \pm 0.4$. Cette valeur est en bon accord avec les histogrammes d'anisotropie de polarisation simulés pour des dipôles 2D. On en conclut que les nanocristaux de CdSe/CdS étudiés ici sont des dipôles 2D (les ailettes atteindraient ± 0.7 s'il s'agissait de dipôles 1D). L'histogramme expérimental correspondant aux nanocristaux de CdSe/CdS est en bon accord avec l'histogramme théorique attendu pour une collection de dipôles 2D d'orientation distribuée de façon uniforme (en bleu sur la figure 3.20 b)), en prenant en compte un léger élargissement expérimental dû à l'incertitude de 0.05 sur $\mathcal{A}$.

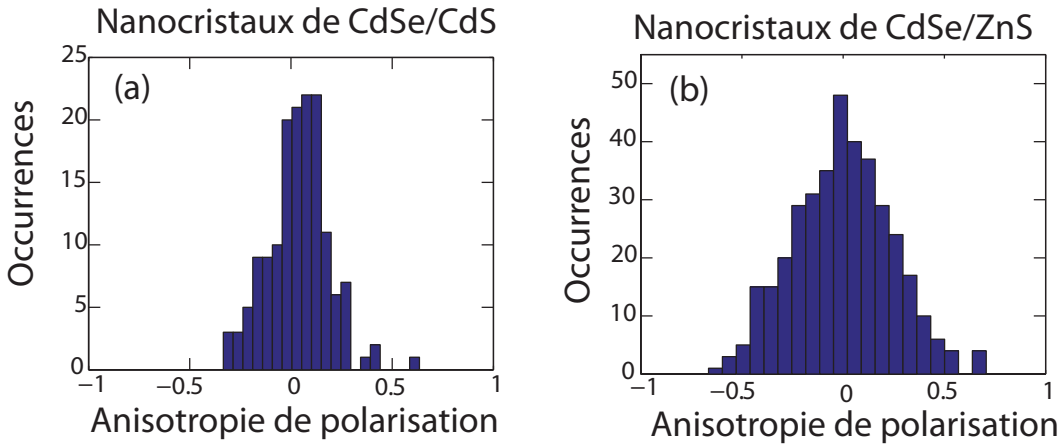

Figure 3.22: Distribution de l'anisotropie de polarisation $\mathcal{A} = (I_x - I_y)/(I_x + I_y)$ mesurée sur 152 nanocristaux de CdSe/CdS (a) et 374 nanocristaux de CdSe/ZnS (b).

Application de la mesure à des nanocristaux de CdSe/ZnS

Nous appliquons la même mesure à une collection de nanocristaux coeur/coquille de CdSe/ZnS, afin de déterminer, de la même façon, la nature de leur dipôle d'émission. L'histogramme expérimental obtenu est tracé sur la figure 3.22 b). Ces nanocristaux sont moins brillants que les nanocristaux de CdSe/CdS et ils scintillent beaucoup plus. Par conséquent, l'incertitude sur $\mathcal{A}$ est un peu plus importante (de l'ordre de 0.1). L'histogramme expérimental présente un pic en zéro et des ailettes s'étendant jusqu'à $\mathcal{A} = \pm 0.5$. Cet histogramme est très différent des histogrammes calculés de la figure 3.20 a) et b) pour une collection de dipôles 1D et 2D avec $\Theta = 90°$ (en rouge). Les nanocristaux ne sont donc pas des dipôles 1D horizontaux, ni des dipôles 2D dont l'axe est horizontal. Cependant, cet histogramme n'est pas non plus clairement en accord avec l'histogramme théorique d'une collection de dipôles 1D ou 2D d'orientation (Θ,Φ) distribuée uniformément. En effet, il y a trop d'occurences des valeurs de $\mathcal{A} \neq 0$.

L'extension des ailettes observée sur cet histogramme expérimental ne permet donc pas de conclure quant à la nature des dipôles. Ceci peut s'expliquer par un ensemble hétérogène de dipôles 1D et 2D, comme il l'a déjà été suggéré dans les références [SBGC05, HFC+08, CEM+10] pour des nanocristaux de CdSe/ZnS et [PGES05, EMO+09] pour des nanocristaux de CdSe. Cette hétérogénéité peut s'expliquer par un mélange de différents niveaux d'énergie accessibles aux électrons excités, induisant des transitions 1D et 2D au sein du même émetteur. En effet, le modèle de la référence [Efr04] fait apparaître cinq niveaux d'énergie, dont trois sont dégénérés (transitions ± 2, $\pm 1^L$ et $\pm 1^U$, voir figure 3.8). Seules les transitions autorisées donnent lieu à un signal d'émission. Une transition correspondant à un niveau d'énergie non dégénéré est linéairement polarisée alors que l'émission d'un niveau dégénéré correspond à une transition dipolaire 2D, composée de la somme de deux dipôles linéaires orthogonaux. Si la différence d'énergie entre les différents niveaux est inférieure à $k_B T$ (25 meV à température ambiante), cela permet alors une émission correspondant à un mélange de différentes transitions excitoniques, linéaires et dégénérées [Bro04]. Ce phénomène expliquerait par conséquent la nature intermédiaire "1D-2D" des dipôles d'émission des nanocristaux de CdSe/ZnS.

Les nanocristaux de CdSe/CdS ayant été déterminés par une mesure statistique comme étant des dipôles 2D en émission, on peut à présent mesurer l'orientation d'un seul émetteur.

3.3.2 Mesure de l'orientation du dipôle émetteur par rotation de la polarisation d'analyse

Tournons-nous donc à présent vers la détermination expérimentale de l'orientation (Θ, Φ) de dipôles d'émission individuels par une analyse polarimétrique basée sur les équations de puissance rayonnée établies au chapitre précédent. Les mesures réalisées dans cette section consistent à faire tourner la polarisation d'analyse, et permettent de déterminer à la fois l'angle du dipôle dans le plan, Φ, et hors du plan, Θ.

Dispositif expérimental

Nous utilisons pour cette expérience un microscope de fluorescence inversé afin d'imager un échantillon de nanocristaux déposés par spin-coating sur une lame de verre et recouverts d'une couche de PMMA de 50 nm d'épaisseur (mesurée au profilomètre), dans les mêmes conditions que celles décrites dans la section précédente. Le montage expérimental est détaillé sur la figure 3.23. On observe cet échantillon avec un objectif à huile d'immersion, d'ouverture numérique 1.4 et de grossissement 100.

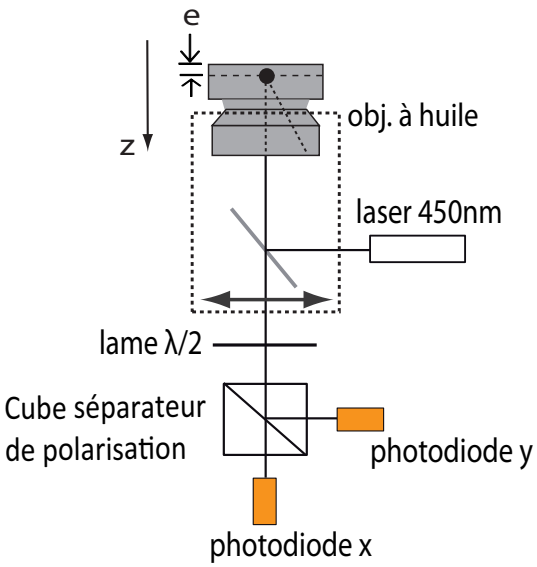

Figure 3.23: Schéma du montage expérimental. Une lame demi-onde est tournée de façon continue dans le faisceau d'émission d'un émetteur individuel excité par un laser à 450 nm. L'intensité émise est détectée sur deux photodiodes à avalanche, de part et d'autre d'un cube séparateur de polarisation.

Le montage expérimental utilisé est celui qui est présenté sur la figure 3.2. La lame demi-onde placée en amont du cube séparateur de polarisation tourne de façon continue avec un angle $\alpha/2$ à la vitesse de 15°/s pendant 45 secondes. On observe ainsi la réponse de l'émission sur plusieurs périodes de rotation. Le système composé de la lame demi-onde et du cube séparateur de polarisation est équivalent à un polariseur tournant d'un angle α dans le faisceau d'émission. L'utilisation d'une lame demi-onde, plutôt que d'un polariseur tournant, permet de détecter la totalité du signal d'émission et ainsi de normaliser les intensités reçues dans chacune des deux voies. Le signal traité est ainsi moins sensible aux variations d'émission de l'émetteur, dues au

scintillement par exemple, ce qui améliore la précision de mesure du degré de polarisation.

Le bruit de fond mesuré sur une zone de l'échantillon sans nanocristal est systématiquement soustrait au signal collecté. Le bruit de fond mesuré est d'environ 5% du signal total. Une erreur importante de 20% sur l'intensité du bruit de fond se traduirait donc par une erreur de seulement 1% sur le signal total.

Mesures de dégroupement

On mesure, sur chaque nanocristal étudié, la fonction d'autocorrélation en utilisant le dispositif expérimental présenté plus haut. Pour cette mesure d'analyse de l'émission de nanocristaux en polarisation, nous avons utilisé un cube séparateur de polarisation. Comme il est très difficile de remplacer au cours d'une mesure un cube non-polarisant par un cube polarisant tout en restant avec le faisceau laser sur le même émetteur, nous n'avons pas réalisé de façon simultanée une mesure de dégroupement et de polarisation avec un dispositif de Hanbury-Brown et Twiss standard nécessitant un cube non-polarisant. Le principe de ce dispositif est rappelé au début de ce chapitre. La fonction de corrélation croisée des photodiodes mesurée dans cette configuration n'est pas strictement équivalente à la fonction usuelle mesurée par un montage de Hanbury-Brown et Twiss (cube non polarisant). Cependant, nous pouvons utiliser cette information pour vérifier que chaque nanocristal observé est bien un émetteur individuel, et pas un agrégat de plusieurs émetteurs.

On pourrait envisager que deux émetteurs très proches l'un de l'autre, émettant en même temps deux photons de même polarisation, mèneraient à l'observation, avec le montage expérimental utilisé, d'un histogramme sans coïncidence à délai nul, constituant ainsi un artefact d'une signature de l'émission de photons uniques. Cependant, l'absence de pic en zéro serait réalisée dans ce cas pour des conditions très restrictives. En effet, imaginons deux émetteurs individuels, très proches l'un de l'autre, qui émettent au même instant deux photons de polarisation identique. Les conditions nécessaires pour générer $g^2(0) = 0$, c'est-à-dire aucune coïncidence à délai nul, sont les suivantes :

- les polarisations d'émission des deux dipôles doivent être, à tout instant, parallèles entre elles,
- la polarisation d'émission doit être parallèle aux axes du polariseur. Dans le cas contraire, la projection de la polarisation suivant ces axes induirait des événements avec coïncidence à délai nul,
- le signal émis par chacun des deux dipôles et collecté doit être compètement polarisé. Cependant, comme on le voit sur la figure 3.24 b) et prédit par la théorie [LLV+13], l'émission d'un dipôle, collecté par un objectif de microscope, n'est pas polarisée à 100%. Par conséquent, dans notre dispositif de Hanbury-Brown et Twiss modifié, il devrait y avoir, dans le cas d'une source de photons multiples, des événements pour lesquels deux photons de polarisations orthogonales sont émis, impliquant une augmentation du pic à délai nul.

Dans la mesure où la valeur de $g^2(0)$ est similaire (voir figure 3.24 a)), dans le cas du montage modifié, à celle d'une mesure Hanbury-Brown et Twiss standard pour l'ensemble des nanocristaux observés, nous pouvons donc conclure que nous mesurons, dans le cadre de l'analyse en polarisation, l'émission de nanocristaux individuels.

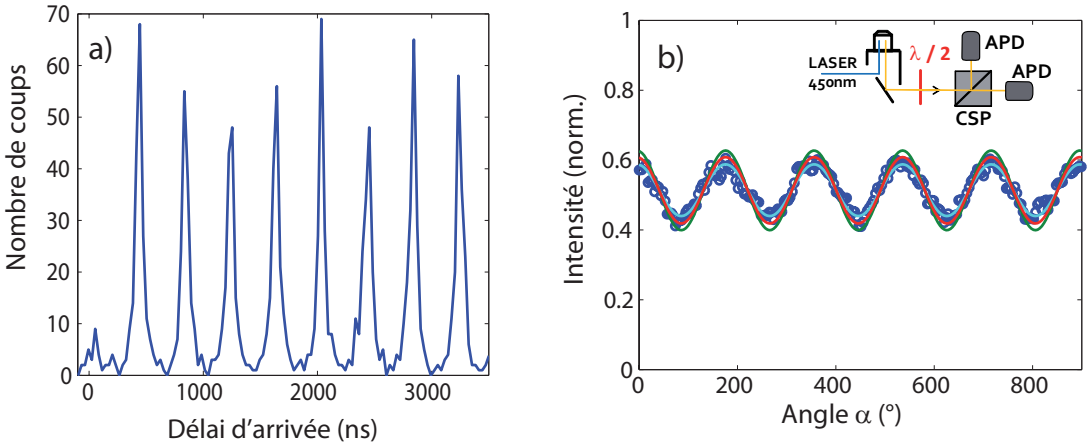

Figure 3.24: a) Courbe d'autocorrélation mesurée sur un nanocristal de CdSe/CdS. b) Cercles bleus : points expérimentaux de l'intensité normalisée émise par un nanocristal de CdSe/CdS en fonction de l'angle α de la polarisation d'analyse. Les courbes d'ajustement associées à l'orientation (Θ=39°, Φ=52°) (bleu clair), (Θ=44°, Φ=52°) (rouge) et (Θ=49°, Φ=52°) (vert) correspondent à l'équation (2.67) établie au Chapitre 2. Nous déduisons de ces ajustements le degré de polarisation $\delta = 18\%$ et les angles Θ=44° et Φ=52°. Le schéma du montage expérimental est rappelé en encart.

Mesure de l'orientation (Θ,Φ)

On s'intéresse à présent à l'intensité émise par ce même nanocristal de CdSe/CdS en fonction de l'angle de polarisation d'analyse α.

Les efficacités de détection sur les deux photodétection sont corrigées d'un facteur γ, de façon à ce que la quantité de signal détectée dans chacune des voies soit identique (avec un déphasage de $\frac{\pi}{2}$). Ce facteur γ dépend de l'alignement des deux photodiodes par rapport au faisceau d'émission. Ce facteur est constant pour l'ensemble des émetteurs sondés au sein d'une prise de mesures. On calcule alors l'intensité totale I_{totale} détectée par les deux photodiodes dans les voies de polarisation x et y comme :

$$I_{\text{totale}} = I_x + \gamma I_y, \tag{3.7}$$

avec I_x et I_y l'intensité détectée respectivement dans la voie x et y. Les valeurs de γ sont comprises entre 0.8 et 1.2.

L'intensité reçue par chaque photodiode est normalisée par la somme des intensités détectées sur les deux photodiodes I_{totale}, afin de s'affranchir des fluctuations de l'intensité totale dues aux instabilités de l'émetteur. L'intensité normalisée détectée par la photodiode en transmission est tracée sur la figure 3.24 b) (en bleu).

Ajustement de la courbe expérimentale $I(\alpha)$

On ajuste la courbe expérimentale par l'équation (2.67), établie pour un dipôle 2D au Chapitre 2. Rappelons cette équation :

$$I(\alpha) = I_{\text{max}} + (I_{\text{min}} - I_{\text{max}}) \cos^2(\Phi - \alpha) \tag{3.8}$$

La courbe d'ajustement est tracée en rouge sur la figure 3.24.

Les paramètres d'ajustement I_{max} et $I_{\text{min}} - I_{\text{max}}$ sont associés à l'amplitude de la fonction $I(\alpha)$. Ils permettent d'en déduire la valeur du degré de polarisation expérimental $\delta = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}$. On déduit de la courbe d'ajustement que $I_{\text{max}} = 0.59$ et $I_{\text{min}} = 0.41$. Le degré de polarisation δ associé à ce dipôle d'émission est donc de 18%.

L'angle Φ du dipôle dans le plan correspond à la phase de la courbe $I(\alpha)$. Ces trois paramètres d'ajustement permettent par conséquent de déduire l'orientation du dipôle d'émission. La phase de la courbe d'ajustement correspond à un angle dans le plan Φ de 52°.

Mesure de l'angle Θ du dipôle d'émission

On s'appuie sur les courbes théoriques tracées sur la figure 2.29 du Chapitre 2 dans les conditions expérimentales utilisées ici afin de déduire l'angle Θ du nanocristal de CdSe/CdS considéré.

Nous savons, d'après la mesure d'anisotropie de polarisation, que les nanocristaux de CdSe/CdS sont des dipôles 2D. A partir de la courbe correspondant à un dipôle 2D sur la figure 2.29 du Chapitre 2, on en déduit donc que l'angle hors du plan Θ du nanocristal de CdSe/CdS considéré est de 44°.

Afin d'évaluer l'incertitude sur l'angle Θ, on trace, sur la figure 3.24, deux autres courbes correspondant à $\Theta = 39°$ (en bleu clair) et $\Theta = 49°$ (en vert). On observe que ces courbes n'ajustent pas la courbe expérimentale de façon satisfaisante. Cela permet une estimation de l'incertitude sur l'angle Θ égale à $\pm$ 4°.

La bonne qualité de l'ajustement permet donc une mesure des angles Θ et Φ avec un très petite incertitude : la précision de l'ajustement est estimée à $\pm$ 4° sur l'angle Φ et à $\pm$ 4° sur l'angle Θ. L'incertitude sur les angles Θ et Φ est liée au scintillement du dipôle. En effet, bien que la normalisation des intensités détectées sur chaque photodiode par l'intensité totale réduise considérablement l'effet des fluctuations d'intensité totale, une légère incertitude sur l'ajustement persiste.

Etude d'un ensemble de nanocristaux de CdSe/CdS et de CdSe/ZnS

Nous répétons la mesure sur vingt-trois autres nanocristaux de CdSe/CdS individuels.

L'histogramme des valeurs du degré de polarisation δ mesurées est tracé (en noir) sur la figure 3.25 a). Les valeurs de δ obtenues sont toutes inférieures à 0.4. Ce résultat est en accord avec la courbe théorique de δ en fonction de l'angle Θ, tracée sur la figure 2.26 du Chapitre 2, correspondant au cas expérimental (ii) pour un dipôle 2D. Cette courbe montre en effet que, quelle que soit la valeur de l'angle Θ, le degré de polarisation attendu est toujours inférieur à 0.4 dans le cas d'un dipôle 2D. Le résultat de la mesure du degré de polarisation δ est donc cohérent avec les mesures d'anisotropie de polarisation menées sur une large statistique d'émetteurs, présentées plus haut.

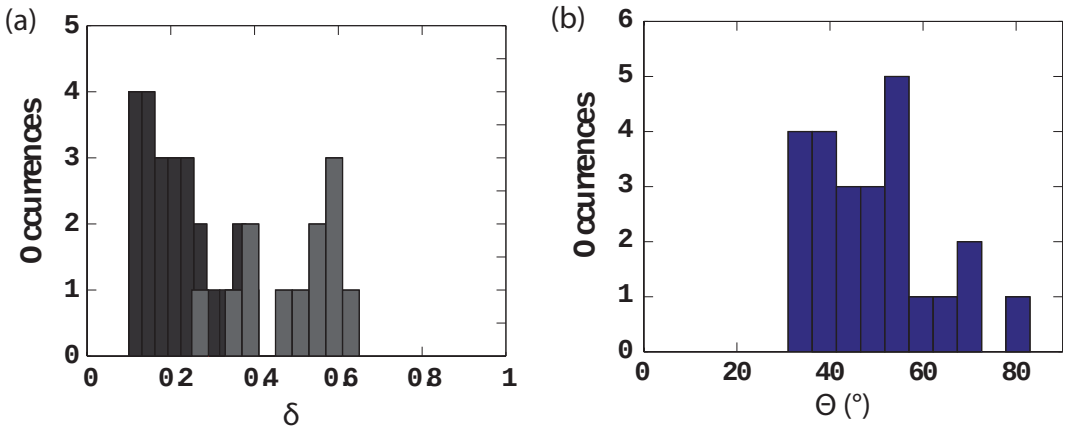

Figure 3.25: (a) Histogrammes des valeurs expérimentales de δ pour 24 nanocristaux de CdSe/CdS (en noir) et pour 13 nanocristaux de CdSe/ZnS (en gris). (b) Histogramme des valeurs expérimentales de l'angle hors plan Θ extraites de la mesure de δ pour les 24 nanocristaux de CdSe/CdS.

Nous avons réalisé la même mesure sur plusieurs nanocristaux de CdSe/ZnS individuels. L'histogramme expérimental des valeurs de δ mesurées est affiché (en gris) sur la figure 3.25 a). Les valeurs du degré de polarisation correspondant sont comprises entre 0.25 et 0.65 environ. Ces valeurs de δ sont trop élevées pour correspondre à une population de dipôles 2D uniquement, comme il apparaît sur la figure 2.26 du Chapitre 2 (pour les nanocristaux de CdSe/ZnS dont la longueur d'onde d'émission est centrée sur $\lambda = 565$ nm, la courbe calculée du cas (ii) n'est pas tracée sur la figure mais elle est très proche de la courbe correspondant à $\lambda = 620$ nm). On rappelle qu'on a expliqué les résultats d'anisotropie par un mélange hétérogène de dipôles 1D et 2D. Les valeurs mesurées de δ sont compatibles avec un tel mélange mais ne permettent pas d'en déduire la valeur de l'angle Θ pour les nanocristaux de CdSe/ZnS.

Nous traçons ensuite sur la figure 3.25 b) l'histogramme des angles hors du plan Θ correspondant aux valeurs mesurées de δ pour les nanocristaux de CdSe/CdS, en utilisant la courbe de correspondance pour un dipôle 2D entre le degré de polarisation et l'angle Θ tracée sur la figure 2.29 du Chapitre 2. La distribution des angles Θ obtenue s'étend entre 30° and 85°. Aucun nanocristal ne présente un angle Θ inférieur à 30°. La prédominance des angles Θ compris dans l'intervalle [40° ;60°] pourrait s'expliquer par un argument structurel, en particulier par la géométrie particulière des nanocristaux de CdSe/CdS. En effet, comme on le voit sur l'image de

microscopie électronique à transmission présentée sur la figure 3.1, ces nanocristaux à coquille épaisse ne sont pas complètement sphériques mais légèrement facettés. Ils tendent à prendre la forme de bi-pyramides et il est possible qu'ils adoptent à la surface du substrat une orientation préférentielle, avec l'axe du dipôle incliné d'un angle compris de manière préférentielle entre 40° et 60°, expliquant les résultats de l'analyse en polarisation.

Nous avons montré qu'une analyse en polarisation permet de déterminer l'orientation complète d'un dipôle d'émission dans le cas de milieux diélectriques. Dans la section suivante, nous appliquons également cette mesure polarimétrique pour mesurer l'orientation d'un dipôle à proximité d'une surface métallique.

3.3.3 Emetteur à proximité d'une surface d'or

Discutons à présent le cas, très fréquemment rencontré dans le cadre d'un couplage de nanoémetteurs à des surfaces plasmoniques [VSC+10, BHB+13], de la détermination de l'orientation d'un dipôle individuel situé à proximité d'une surface métallique. Nous allons montrer que notre méthode est efficace alors que la microscopie défocalisée ne donnerait pas de résultat.

Afin de mesurer l'orientation d'un dipôle proche d'une surface métallique par une analyse en polarisation, nous utilisons un substrat de verre recouvert d'une première couche de 200 nm d'or puis d'une couche de silice de 25 nm d'épaisseur, afin d'éviter le couplage des photons à des modes de perte dans le métal (quenching) [ABN06]. Nous déposons, par spin-coating, à la surface de cet échantillon des nanocristaux de CdSe/CdS. Nous les recouvrons ensuite d'une couche de PMMA de 50 nm d'épaisseur, afin de les protéger de l'oxydation. L'échantillon obtenu est schématisé sur la figure 3.26 a).

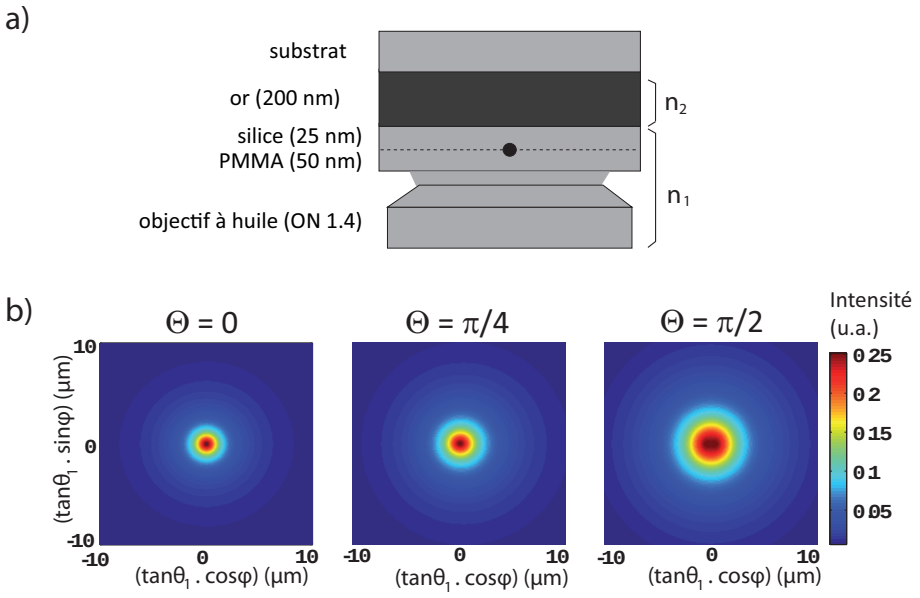

Figure 3.26: a) Schéma du système expérimental. b) Diagramme d'émission calculé pour un dipôle 2D avec respectivement (Θ=0,Φ=0), (Θ=$\frac{\pi}{4}$,Φ=0) et (Θ=$\frac{\pi}{2}$,Φ=0).

Les émetteurs sont donc situés dans un milieu d'indice $n_1 = 1.5$, à 25 nm de l'interface

avec l'or. L'indice optique de l'or est de $n_2 = 0.15+3.32i$ à une longueur d'onde $\lambda = 620$ nm, d'après les valeurs des constantes diélectriques extraites de la figure 3.8 de la référence [Vio09]. La collection est réalisée par un objectif à huile d'ouverture numérique 1.4. L'épaisseur de peau dans l'or est d'environ 30 nm à une longueur d'onde λ de 620 nm. La couche d'or peut donc être considérée comme infiniment épaisse. Par conséquent, la configuration expérimentale considérée ici correspond au cas (ii).

Microscopie défocalisée

Les diagrammes d'émission en champ lointain sont tracés sur la figure 3.26 b), pour trois angles Θ différents. Pour des raisons de clarté, ces diagrammes sont présentés par la distribution de la norme du vecteur de Poynting dans le plan z=1.

Si l'on excepte l'intensité totale émise - qui n'est pas utilisable pour la mesure de l'angle Θ puisqu'elle peut varier de façon importante d'un nanocristal à l'autre - ces trois images ne présentent pas de différence majeure entre elles. Dans ces conditions, l'angle Θ ne peut donc pas être déduit de l'observation de l'image défocalisée. Par ailleurs, ces diagrammes d'émission sont grossièrement invariants par rotation. L'angle Φ d'orientation du dipôle dans le plan ne peut donc pas non plus être déduit par cette technique.

Le diagramme d'émission d'un dipôle est donc très peu sensible à l'orientation du dipôle dans le cas de la proximité d'une surface d'or. Cette configuration constitue donc une situation pour laquelle la microscopie défocalisée n'est pas adaptée pour une mesure de l'orientation du dipôle. Ce constat limite le champ d'application de l'imagerie défocalisée puisque le cas d'une interaction entre un dipôle et une surface plasmonique est particulièrement répandu et précisément intéressant pour les études de couplage.

Montrons à présent qu'une analyse en polarisation est appropriée pour mesurer l'orientation (Θ,Φ) du dipôle d'émission dans cette configuration expérimentale.

Mesure de l'orientation par une analyse en polarisation

Nous traçons sur la figure 3.27 a) la dépendance théorique du degré de polarisation δ en fonction de l'angle hors du plan Θ pour cette configuration expérimentale. Cette courbe montre une variation importante de δ en fonction de Θ. Une mesure de la polarisation d'émission permet donc de déterminer Θ d'après la valeur mesurée de δ.

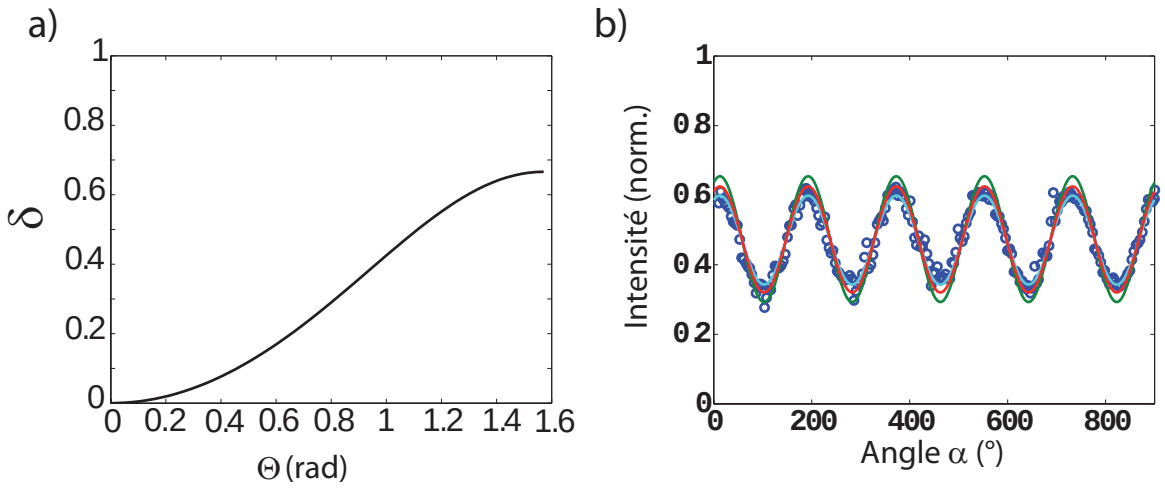

Figure 3.27: a) Valeurs théoriques de δ en fonction de l'angle Θ pour un dipôle 2D. b) Cercles bleus : intensité d'émission détectée dans la voie x normalisée par l'intensité totale en fonction de l'angle de polarisation d'analyse pour un nanocristal de CdSe/CdS à proximité d'une interface or-diélectrique, ajustée (en rouge, vert et bleu clair) par la courbe d'équation (2.67) développée au Chapitre 2. On déduit des paramètres d'ajustement les angles Θ=46° et Φ=69°.

Nous avons donc réalisé une analyse expérimentale de la polarisation d'émission sur ces nanocristaux à proximité d'une surface d'or. La figure 3.26 b) représente la courbe expérimentale d'intensité émise par un nanocristal individuel de CdSe/CdS lorsque l'on fait tourner de façon continue un polariseur dans le faisceau d'émission. En ajustant ces données expérimentales par la courbe donnée par l'équation (3.8), nous obtenons pour ce nanocristal les angles : $\Phi = 69\pm3°$ et $\Theta = 46\pm3°$ (la précision est donnée par les trois courbes d'ajustement de la figure 3.27 b), correspondant à Θ=43° (en bleu clair), 46° (en rouge) et 49° (en vert), l'angle Φ étant fixé à 69°). Nous avons réitéré la mesure sur douze nanocristaux de CdSe/CdS sur ce substrat d'or et silice. Les valeurs mesurées du degré de polarisation δ sont réunies sous forme d'histogramme dans la figure 3.28 a).

Les valeurs du degré de polarisation δ sont comprises entre 0.1 and 0.4, en accord avec la courbe théorique de la figure 3.26 c) qui indique que δ peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 0.7. L'histogramme des valeurs de l'angle Θ correspondant est tracé sur la figure 3.28 b). L'orientation des dipôles hors du plan, donnée par l'angle Θ, est comprise entre 25 et 55°. Ces angles d'inclinaison par rapport à l'axe z sont cohérents avec ceux mesurés à la section 3.3.2.

3.3.4 Etude du dipôle d'excitation

Les niveaux d'énergie mis en jeu dans le processus d'excitation d'un dipôle hors-résonance forment un continuum, élevé en énergie, de différents états, dont les propriétés en polarisation seront à priori différentes des propriétés d'émission. Il est par conséquent intéressant de sonder le dipôle d'excitation des nanocristaux de CdSe/ZnS et de CdSe/CdS étudiés dans ce chapitre, afin de compléter l'étude de leurs propriétés optiques.

Comme nous l'avons souligné au Chapitre 2, la réponse d'un dipôle émetteur en fonction de sa polarisation d'excitation ne permet pas de conclure quant à l'orientation du dipôle d'excitation, puisque le degré de polarisation δ_{exc} d'un dipôle excité est toujours égale à l'unité.

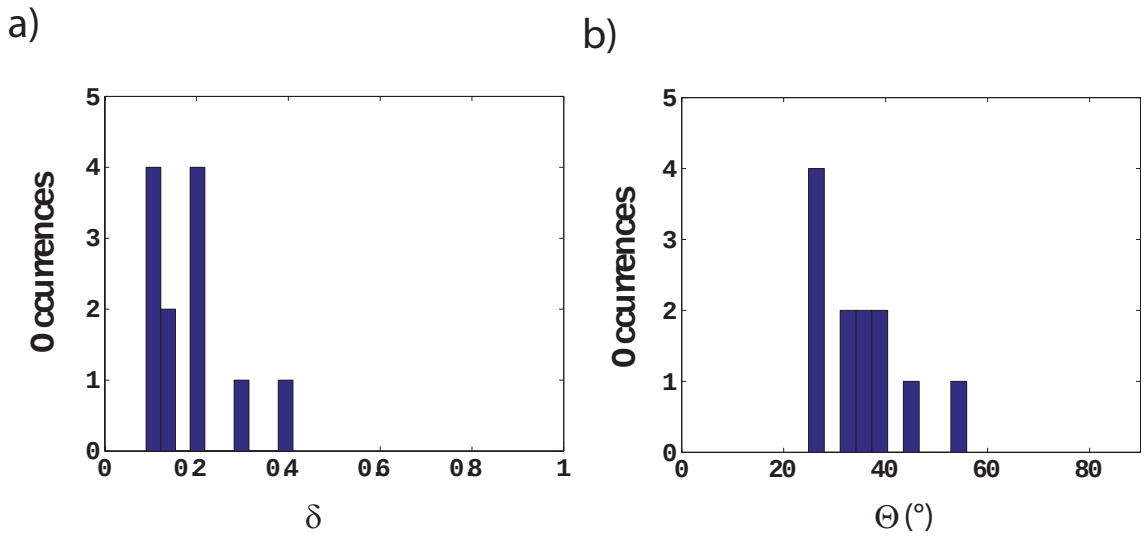

Figure 3.28: a) Histogramme des valeurs mesurées de δ pour 12 nanocristaux de CdSe/CdS situés à 25nm d'une surface d'or. b) Histogramme des valeurs de l'angle Θ extraites de la mesure de δ d'après la courbe illustrée sur la figure 3.27 a).

Dispositif expérimental

Le montage expérimental, présenté dans le chapitre précédent, est rappelé sur la figure 3.29 ci-dessous. Un polariseur fixe la polarisation du faisceau d'excitation. On fait tourner de façon continue une lame demi-onde d'un angle $\frac{\alpha}{2}$ dans le faisceau d'un laser à 450 nm, modulant ainsi la polarisation d'excitation, d'angle α, d'un nanocristal individuel. Le signal émis est collecté par deux photodiodes à avalanche situées de part et d'autre d'un cube séparateur de polarisation.

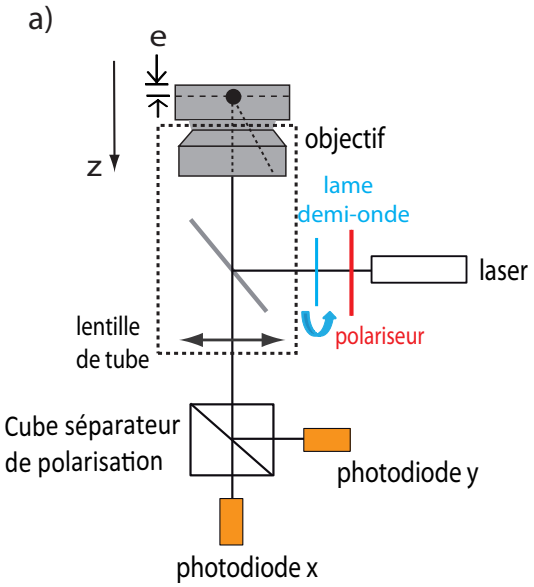

Figure 3.29: Schéma du montage expérimental utilisé afin de sonder le dipôle d'excitation. Un polariseur placé dans le faisceau d'excitation du laser fixe la polarisation. Une lame demi-onde placée à la suite du polariseur tourne de façon continue d'un angle $\frac{\alpha}{2}$ dans le faisceau d'excitation du laser impulsionnel (2.5 MHz) à 450 nm. Le signal émis par un dipôle individuel est détecté sur deux photodiodes à avalanche placées suivant les deux voies de polarisation orthogonales données par un cube séparateur de polarisation.

Mesure de l'intensité d'émission en modulant la polarisation d'excitation

On trace sur les figures 3.30 a) et b) respectivement la courbe de l'intensité totale (somme des intensités reçues sur chacune des photodiodes) émise par un nanocristal individuel de CdSe/ZnS et CdSe/CdS en fonction de l'angle α_{exc} du polariseur tournant.

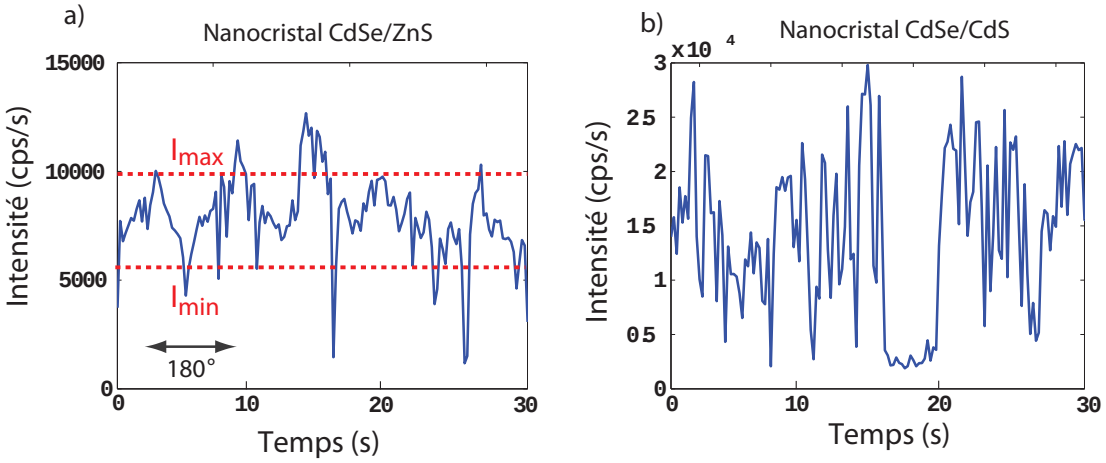

Figure 3.30: Courbes expérimentales de l'intensité totale émise par le dipôle détectée par les deux photodiodes en fonction de l'angle α_{exc} du temps pour un nanocristal de CdSe/ZnS (a) et de CdSe/CdS (b). La vitesse de rotation de la lame demi-onde est de 15°/s.

L'intensité émise par un nanocristal individuel de CdSe/ZnS en fonction de l'angle α_{exc} du

polariseur dans le faisceau d'excitation, illustrée sur la figure 3.30 a), montre une oscillation. Elle n'est pas très régulière, on ne peut donc pas ajuster la courbe d'intensité par une fonction en $\cos^2 \alpha_{\text{exc}}$. On peut néanmoins, connaissant la vitesse de rotation de la lame demi-onde et donc la période attendue de l'oscillation du signal (la polarisation d'excitation est tounée de π en 6 s), estimer la valeur de I_{min} et I_{max}, de façon relativement approximative, sur la figure 3.30 a). On en déduit une valeur du degré de polarisation $\delta = \frac{I_{max}-I_{min}}{I_{max}-I_{min}}$ de l'ordre de 20% associé à cette courbe sinusoïdale. Sur une collection de seize nanocristaux, la sinusoïde est suffisamment marquée pour pouvoir mesurer δ seulement sur sept d'entre eux. Ces degrés de polarisation ont tous une valeur proche de 30%. L'erreur est importante sur la valeur du degré de polarisation en excitation car le signal est instable puisqu'on ne peut pas s'affranchir par normalisation des fluctuations aléatoires intrinsèques de l'intensité émise.

La courbe correspondant au nanocristal de CdSe/CdS, sur la figure 3.30 b), ne présente en revanche pas de variations claires d'intensité en fonction de la polarisation d'excitation. Nous avons fait cette mesure sur quinze nanocristaux de CdSe/CdS et le résultat est toujours le même : la courbe d'intensité en fonction de l'angle du polariseur en excitation n'oscille pas de façon à pouvoir en déduire un degré de polarisation.

Ces résultats expérimentaux indiquent que ces nanocristaux de CdSe/ZnS et de CdSe/CdS ne se comportent pas comme des dipôles linéaires du point de vue de l'excitation. En effet, si le dipôle d'exitation était linéaire, on s'attendrait à une valeur de δ égale à 1 quel que soit l'angle Θ du dipôle d'excitation.

Nous avons sondé les propriétés optiques des dipôles d'émission et d'excitation de nanocristaux sphériques de CdSe/CdS et de CdSe/ZnS. Poursuivons cette analyse polarimétrique par l'étude de dot-in-rods de CdSe/CdS, dont la coquille est allongée. Ces nanoémetteurs constituent des sources de photons très polarisées [PMS+10, SSMB11, HHS+13].

3.4 Analyse en polarisation des dot-in-rods de CdSe/CdS

Nous savons que les transitions dipolaires sont liées à la structure des nanocristaux [KKP+03]. Les dot-in-rods font l'objet de nombreuses études dans la perspective de réaliser des émetteurs 1D très polarisés. Nous réalisons ici une analyse en polarisation sur les deux types de dot-in-rods coeur-coquille de CdSe/CdS, notés DR1 et DR2, présentés dans la première partie de ce chapitre. On rappelle que les dot-in-rods sont des nanocristaux colloïdaux coeur-coquille de forme allongée. Les DR1 ont une longueur de 58 nm, une épaisseur de 7 nm et un coeur de 2.7 nm de diamètre. Les DR2 ont une longueur de 72 nm, une épaisseur de 4 nm et un coeur de 2.9 nm de diamètre.

Comme pour les nanocristaux sphériques, nous menons deux études basées sur la polarisation d'émission de ces émetteurs, afin de déterminer la nature et l'orientation des dipôles émetteurs qui leur sont associés. Nous montrons notamment que l'axe du dipôle est différent de l'axe géométrique du dot-in-rod. Nous vérifions ces résultats avec des mesures de microscopie défocalisée.

Dans une dernière partie, nous présentons les premiers résultats prometteurs d'une expérience menée en collaboration avec l'équipe d'Emmanuelle Lacaze, à l'INSP, et d'Alberto Bramati, au LKB, sur l'orientation de dot-in-rods à l'échelle individuelle dans des cristaux liquides

de 8CB.

3.4.1 Mesure de l'orientation du dipôle émetteur par rotation de la polarisation d'analyse

Dispositif expérimental

Dans cette section, nous réalisons une analyse expérimentale de la polarisation des dot-in-rods en s'appuyant, comme dans le section précédente, sur le formalisme développé au Chapitre 2, afin de mesurer l'orientation (Θ,Φ) d'un nanoémetteur individuel, modélisé comme un dipôle émetteur $\vec{u}_d$ illustré sur la figure 3.31.

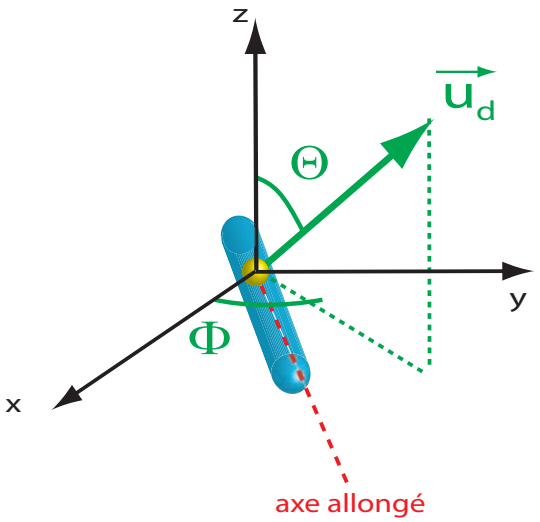

Figure 3.31: Schéma du dipôle $\vec{u}_d$ associé au dot-in-rod dans le repère (x,y,z). Le vecteur $\vec{u}_d$ est orienté suivant les angles (Θ,Φ).

L'échantillon de dot-in-rods est préparé dans les mêmes conditions que celui de nanocristaux sphériques dans la section précédente. On dépose par spin-coating des dot-in-rods à l'échelle individuelle sur une lame de verre. On dépose ensuite une couche de PMMA de 50 nm d'épaisseur au-dessus des émetteurs afin de les protéger de l'environnement. Nous avons réalisé des mesures de rugosité par AFM (Atomic Force Microscopy) sur les substrats de verre utilisés pour la fabrication de ces échantillons. On déduit de ces mesures que la rugosité de la surface du verre n'excède pas 1 nm. Nous pouvons par conséquent faire l'hypothèse que les dot-in-rods se déposent de façon horizontale à la surface des lames de verre utilisées comme substrat. Cette hypothèse est également en accord avec les images de TEM réalisées sur les dot-in-rods et illustrées sur la figure 3.1 c), qui indiquent clairement que les dot-in-rods se déposent horizontalement à la surface de la grille de TEM (c'est-à-dire que leur axe allongé est parallèle au substrat). Le dispositif expérimental utilisé est identique à celui présenté sur la figure 3.23. Nous nous plaçons là-encore dans le cas expérimental (ii) décrit au chapitre précédent. Les émetteurs sont situés dans un milieu 1 d'indice de réfraction n_1=1.5 (PMMA), à 50 nm d'une interface avec un milieu 2 d'indice n_2=1 (air). Le signal d'émission est collecté par un objectif à huile d'immersion d'ouverture numérique 1.4 et de grossissement 100.

Mesures et résultat expérimental sur un dot-in-rod DR2

De la même façon que dans le section précédente, nous utilisons pour tracer les courbes d'antibunching un montage de Hanbury-Brown et Twiss légèrement modifié par rapport à sa version originale puisque nous utilisons un cube séparateur de polarisation. Cependant, nous avons là aussi effectué au préalable des mesures d'antibunching avec une lame séparatrice non polarisante et obtenu des résultats similaires sur les courbes d'autocorrélation, montrant que les dot-in-rods sont bien des émetteurs de photons uniques [BGDH04]. Ceci démontre par conséquent qu'il s'agit d'un dot-in-rod individuel [PML+10].

Sur la figure 3.32 b), on trace l'intensité correspondant au même dot-in-rod DR2, détectée sur une photodiode. Les cercles bleus représentent l'intensité, correspondant au dot-in-rod DR2 individuel, reçue par la photodiode x, normalisée par l'intensité totale, en fonction de l'angle α de polarisation d'analyse. Sur chaque photodiode, l'intensité détectée oscille entre une valeur minimum I_{min} et une valeur maximum I_{max}, du fait de la rotation de la lame demi-onde.

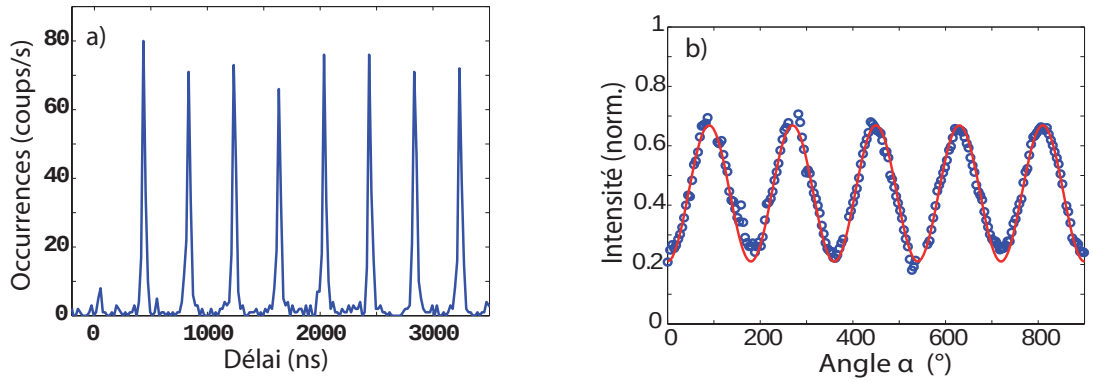

Figure 3.32: a) Fonction d'autocorrélation $g^{(2)}$ mesurée sur le même dot-in-rod avec un laser impulsionnel à 450 nm avec un taux de répétition égal à 2.5 MHz. b) Cercles bleus : intensité détectée sur la photodiode x, normalisée par l'intensité totale, en fonction de l'angle α de polarisation d'analyse correspondant à un dot-in-rod DR2 individuel. La courbe d'ajustement (en rouge) est donnée par l'équation (2.18) du Chapitre 2. La valeur de δ issue de la courbe d'ajustement est de 52% pour ce dot-in-rod.

D'après la relation (2.18) du Chapitre 2, la phase de la courbe d'intensité tracée sur la figure 3.32 b) en fonction de l'angle α donne l'angle Φ, qui correspond à l'angle dans le plan de l'axe du dipôle. Pour le dot-in-rod considéré dans la figure 3.32, on trouve $\Phi = 146°$.

Nous utilisons la relation théorique (2.18), issue du Chapitre 2, qui relie l'intensité d'un dipôle 1D détectée à l'angle de polarisation d'analyse α, pour tracer la courbe d'ajustement (en rouge) à partir de la courbe expérimentale d'intensité illustrée sur la figure 3.32 b). L'ajustement est très satisfaisant et indique une valeur de δ de 0.52, avec une incertitude de 0.05.

Mesures de l'orientation d'une collection de dot-in-rods DR2 individuels

Les mêmes mesures en polarisation ont été réalisées sur 24 dot-in-rods DR2. Les résultats correspondants à ces mesures sont rassemblés sous forme d'histogramme sur la figure 3.33 b).

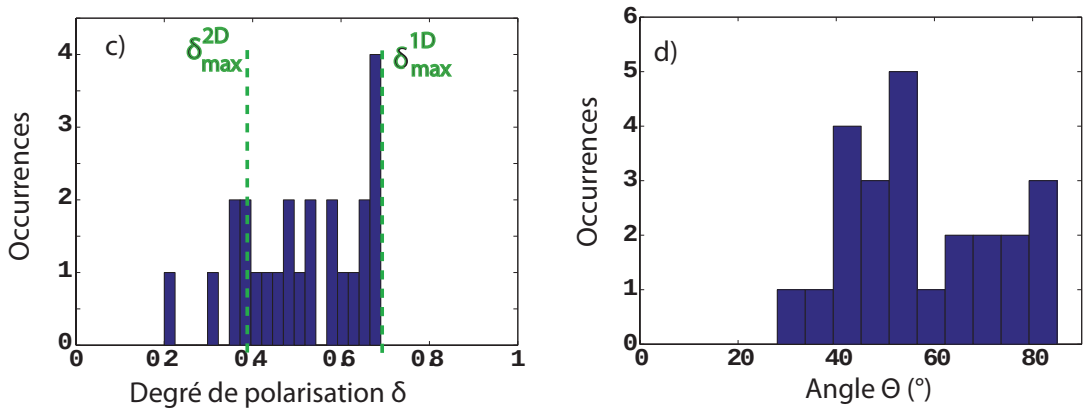

Figure 3.33: a) Histogramme expérimental des valeurs de δ mesurées sur 24 dot-in-rods DR2 individuels, recouverts d'une couche de PMMA de 50 nm d'épaisseur. b) Histogramme expérimental des valeurs de l'angle Θ des dipôles, déduit de la figure 2.29 du Chapitre 2, reliant δ à Θ pour un dipôle 1D, pour les 24 dot-in-rods DR2 individuels : Θ est compris entre 30° et 85°.

L'histogramme expérimental des valeurs de δ, illustré sur la figure 3.33 a), montre des valeurs pour la plupart supérieures à 0.4 et allant jusqu'à 0.7. D'après les courbes théoriques de la figure 2.29 illustrée au Chapitre 2, tracée pour cette configuration expérimentale (cas (ii)), représentant la valeur de δ en fonction de l'angle Θ, δ est toujours inférieur à 0.4 dans le cas d'un dipôle 2D alors qu'il peut atteindre 0.7 s'il s'agit d' un dipôle 1D. On en conclut que la plupart des valeurs de δ mesurées sur ces 24 dot-in-rods DR2 sont incompatibles avec des dipôles 2D. Cependant, toutes les valeurs mesurées sont compatibles avec l'hypothèse de dipôles linéaires. Cette observation suggère par conséquent que les dot-in-rods DR2 sont des dipôles 1D. Le caractère linéaire du dipôle d'émission de dots-in-rods de semi-conducteurs a été établi par de mesures de la polarisation d'analyse, notamment dans les références [HLY+01, PMS+10]. Des résultats similaires ont été rapportés sur des nanorods de semi-conducteurs [HLY+01]. De plus, le modèle de structure fine développés dans la référence [SE04] pour des nanorods de semi-conducteurs et les calculs de pseudopotentiel pour des rods de CdSe [HWL+02] prédisent une émission polarisée linéairement.

La détermination expérimentale de δ permet d'extraire les angles Θ du dipôle, en utilisant la courbe théorique de la figure 2.29 calculée pour un dipôle 1D au chapitre précédent. On peut alors construire l'histogramme expérimental des valeurs de Θ, sur la figure 3.33 b). Les angles Θ correspondant sont compris entre 30° et 85°. Ces valeurs indiquent que la plupart des dipôles ne sont pas horizontaux. Nous avons réalisé des mesures complémentaires sur une dizaine de dot-in-rods DR1, plus courts que les DR2 mais avec le même diamètre de coeur. Les valeurs de Θ issues de ces mesures sont dans le même intervalle que les valeurs mesurées pour les DR2 (comprises entre 25° et 80°). Ces résultats prouvent donc que les dipôles d'émission associés aux dot-in-rods DR1 ne sont pas horizontaux non plus ($\Theta \neq 90°$). Pourtant, comme on peut le constater sur les images de microscopie électronique à transmission (TEM) illustrée sur la figure 3.1 ainsi que les mesures d'AFM réalisées sur des nanorods spin-coatés dans la référence [HHS+13], il est très probable que ce type de dot-in-rods de forme allongée se déposent horizontalement à la surface du substrat.

Ce résultat suggère que le dipôle d'émission d'un dot-in-rod n'est pas aligné avec son axe allongé.

Axe allongé du dot-in-rod et orientation du dipôle

On schématise un dot-in-rod sur la figure 3.34 a). On fait l'hypothèse que l'axe allongé du dot-in-rod n'est pas nécessairement aligné avec le dipôle émetteur, c'est-à-dire qu'ils peut y avoir un angle β entre l'axe allongé et le vecteur $\vec{u}_d$.

Il faut également considérer un angle, appelé γ, entre le plan défini par l'axe allongé du dot-in-rod et l'axe z, et le vecteur $\vec{u}_d$ représentant l'axe du dipôle. En effet, lors du dépôt des dot-in-rods par spin-coating sur le substrat de verre, les dot-in-rods sont susceptibles de se déposer horizontalement suivant n'importe quelle orientation autour de leur axe allongé. Autrement dit, le plan défini par le dot-in-rod et le vecteur $\vec{u}_d$ représentant l'axe du dipôle peut être incliné d'un angle, noté γ, par rapport au plan normal aux axes (x,y), contenant l'axe z, comme illustré sur la figure 3.31. Il faut donc considérer un angle γ, qui traduit la rotation du dot-in-rod autour de son axe allongé.

En comparant la figure 3.34 a) avec la figure 3.31, on déduit que l'angle Θ est égal à $\pi/2-\beta$ seulement dans le cas où γ=0. Dans le cas général, Θ est donné par $\Theta = \text{acos}(\sin\beta\cos\gamma)$ et donc $\Theta \geq \pi/2-\beta$.

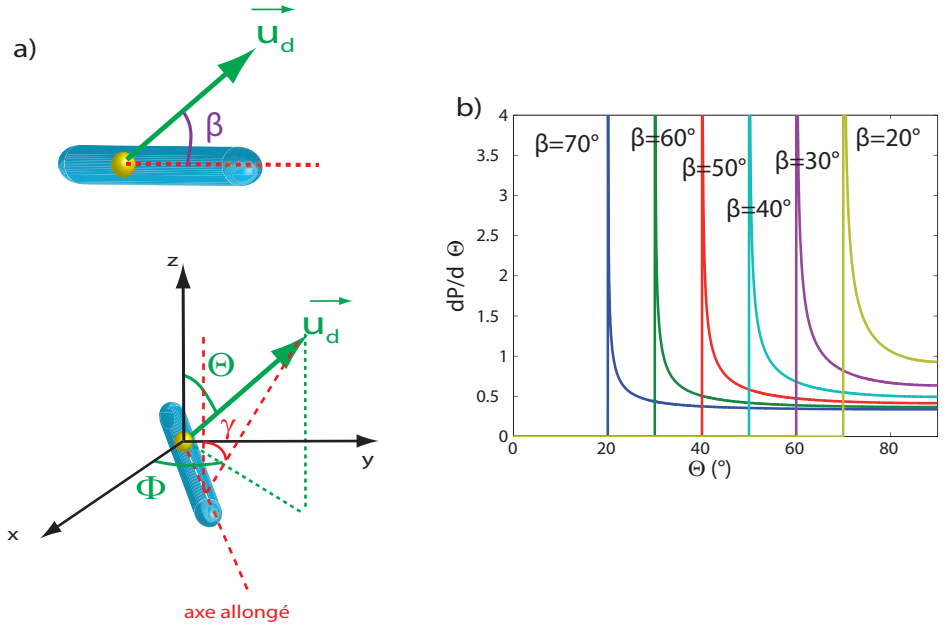

Figure 3.34: a) Schémas d'un dot-in-rod : vue en coupe et position dans un repère (x,y,z). On appelle β l'angle entre le dot-in-rod, repéré par son axe allongé, et le dipôle associé, répéré par le vecteur $\vec{u}_d$. L'angle γ traduit la rotation du dipôle autour de l'axe allongé du dot-in-rod. b) Densité de probabilité théorique $\frac{dP}{d\Theta}$ calculée pour des angles β compris entre 20° et 70°.

L'expérience nous permet de mesurer l'angle Θ entre l'axe z et le dipôle mais ne donne pas accès à l'orientation β du dipôle par rapport à l'axe allongé du dot-in-rod. On peut cependant proposer une distribution d'angles β rendant compte de la distribution de Θ mesurée.

Pour une valeur de β donnée et en prenant pour hypothèse que l'angle γ est distribué aléatoirement de façon uniforme entre $-\pi/2$ et $\pi/2$ (c'est-à-dire $\frac{dP}{d\gamma} = \frac{1}{\pi}$), on peut écrire la distribution théorique des angles Θ :

$$\frac{dP}{d\Theta} = \frac{dP}{d\gamma}\frac{d\gamma}{d\Theta} = \frac{1}{\pi}\frac{\sin\Theta}{\sqrt{\sin^2\beta - \cos^2\Theta}} \tag{3.9}$$

On représente sur la figure 3.34 b) la densité de probabilité de Θ donnée par la relation théorique 3.9 pour différentes valeurs de β comprises entre 20° et 70°. Chaque courbe présente une valeur maximale à $\Theta = \pi/2 - \beta$ (correspondant à $\gamma = 0$), sans valeur possible de Θ inférieure à $\pi/2 - \beta$.

Supposant par exemple une distribution gaussienne de β centrée en β_0 et de largeur à mi-hauteur $\Delta\beta$, on a :

$$\frac{dP}{d\Theta} = \int_\beta \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(\beta-\beta_0)^2}{2\sigma^2}} \frac{1}{\pi}\frac{\sin\Theta}{\sqrt{\sin^2\beta - \cos^2\Theta}} d\beta, \tag{3.10}$$

avec σ l'écart-type de la gaussienne. On rappelle que $\Delta\beta = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma$.

Sur la figure 3.35, nous superposons l'histogramme expérimental des angles Θ extrait des valeurs mesurées de δ et les histogrammes des valeurs de Θ calculés à l'aide de l'équation $\Theta = \text{acos}(\sin\beta\cos\gamma)$, en prenant pour hypothèse une distribution des angles β suivant des distributions gaussiennes centrées respectivement en $\beta_0 = 40°$, 50° et 60° (voir encart), avec une largeur à mi-hauteur $\Delta\beta = 20°$.

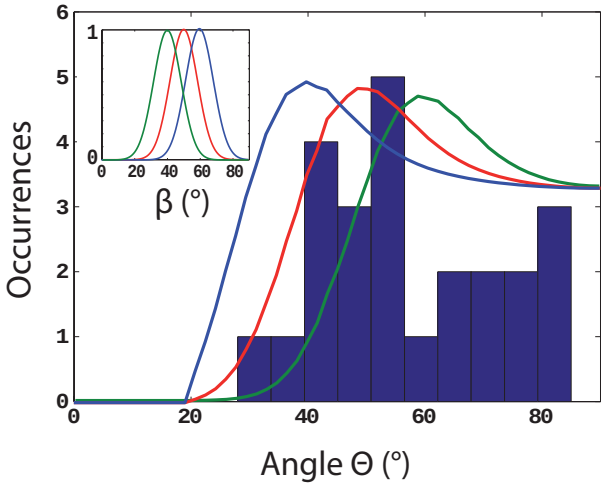

Figure 3.35: Histogramme expérimental des valeurs de Θ, issu de la figure 3.33 b). La courbe rouge (resp. verte et bleue) représente la distribution simulée des angles Θ correspondant à une distribution gaussienne des angles β centrées en $\beta_0 = 50°$ (resp. 40° et 60°) avec une largeur à mi-hauteur de 20° (encart).

La correspondance raisonnable observée sur la figure 3.35 entre l'histogramme expérimental et l'histogramme calculé de Θ en choisissant une distribution gaussienne des angles β centrée à 50° avec une largeur à mi-hauteur de 20° montre que les angles β entre le dipôle et le dot-in-rod sont, pour la plupart, compris entre 40° et 60°.

Ces résultats suggèrent que le dipôle d'émission linéaire d'un dot-in-rod n'est pas confondu avec l'axe allongé du dot-in-rod. Appliquons à présent une étude en polarisation portant sur plusieurs centaines de ces dots-in-rods afin d'observer si l'on obtient la même signature dipolaire par une méthode basée sur une large statistique d'émetteurs.

3.4.2 Analyse en polarisation sur une statistique plus importante

Nous cherchons, dans cette section, à confirmer les résultats obtenus par les mesures de degré de polarisation sur les dot-in-rods de CdSe/CdS en termes de nature et d'orientation des dipôles d'émission.

Mesure de l'anisotropie de polarisation

Comme nous l'avons fait dans la section 3.3, nous appliquons pour cela une analyse en polarisation à une plus large statistique de dipôles, afin de mesurer les histogrammes d'anisotropie de polarisation. Le dispositif expérimental est le même que celui présenté sur la figure 3.19.

On mesure l'anisotropie de polarisation $\mathcal{A} = \frac{I_x - I_y}{I_x + I_y}$ sur une collection de 413 dot-in-rods DR2 individuels, déposés à la tournette sur une lame de verre et recouverts d'une couche de PMMA de 50 nm d'épaisseur. On trace l'histogramme expérimental obtenu sur la figure 3.36 ci-dessous.

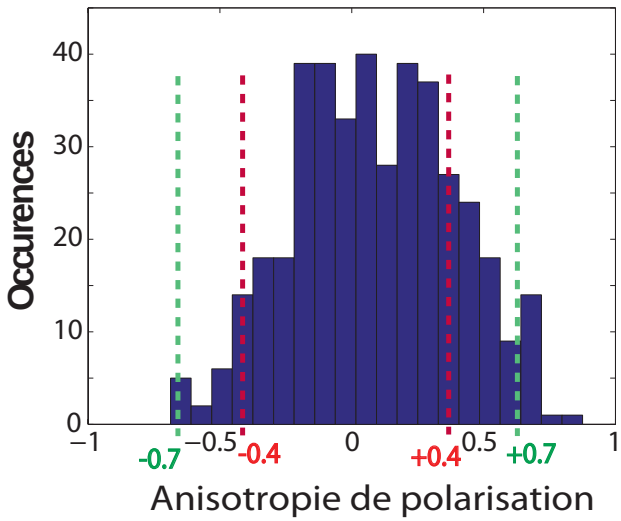

Figure 3.36: Distribution expérimentale de l'anisotropie de polarisation $\mathcal{A}$ mesurée sur 413 dot-in-rods DR2 recouverts d'une couche de 50 nm de PMMA.

Comparaison à une distribution théorique

On compare cet histogramme expérimental avec les histogrammes calculés pour une collection de dipôles 1D et 2D tracés sur la figure 3.20 a) et b) respectivement. Si les dot-in-rods DR2 étaient des dipôles 2D, on en déduit que l'histogramme d'anisotropie de polarisation mesuré n'atteindrait pas de valeurs supérieures à 0.4. Le fait que l'on mesure de telles valeurs de $\mathcal{A}$ est

compatible avec l'hypothèse que les dipôles d'émission des dot-in-rods DR2 sont des dipôles linéaires. Ce résultat est cohérent avec les conclusions de l'analyse du degré de polarisation menée plus haut.

L'histogramme expérimental de la figure 3.36 ne correspond ni à l'histogramme de la figure 3.20 a) représentant une collection de dipôles 1D distribués de manière uniforme (en bleu), ni à l'histogramme correspondant à des dipôles horizontaux (en rouge). Ceci indique donc que les dipôles ne sont pas orientés suivant une distribution de (Θ,Φ) uniforme, ni ne sont tous disposés horizontalement à la surface de l'échantillon. Il s'avère donc nécessaire, pour simuler un histogramme proche de celui obtenu expérimentalement, de réaliser une simulation des valeurs de $\mathcal{A}$ avec une distribution des angles Θ un peu plus précise.

Afin d'améliorer la description de la distribution expérimentale des angles Θ, on choisit une distribution théorique basée sur l'histogramme des angles Θ mesurés de la figure 3.33 b).

Sur cette figure, on remarque que les angles Θ sont distribués entre 30° et 85°, avec davantage d'occurrences entre 40° et 50°. Par conséquent, nous traçons sur la figure 3.37 a) l'histogramme d'anisotropie de polarisation calculé pour 720 dipôles 1D avec des valeurs de Θ fixées à 30° (pour 90 dipôles), 40° (pour 180 dipôles), 50° (pour 180 dipôles), 60° (pour 90 dipôles), 70° (pour 90 dipôles) et 80° (pour 90 dipôles). Cette distribution des angles Θ est proche de la mesure présentée sur la figure 3.33 b).

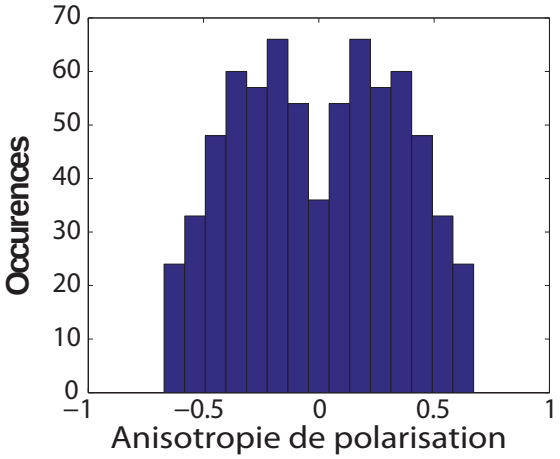

Figure 3.37: Histogramme d'anisotropie de polarisation calculé pour une collection de dipôles 1D avec une distribution d'angles Θ en accord avec la distribution mesurée de la figure 3.33 b).

L'histogramme d'anisotropie de polarisation calculé pour la distribution mesurée d'angles Θ de la figure 3.33 b) et illustré sur la figure 3.37, est plus proche de l'histogramme des valeurs de $\mathcal{A}$ mesurées représenté sur la figure 3.36.

Ces résultats sont donc cohérents avec les valeurs de Θ obtenues par les mesures du degré de polarisation linéaire. Cela confirme le fait que les dipôles associés ne sont probablement pas alignés avec l'axe allongé des dot-in-rods.

La nature du dipôle d'émission ainsi que son orientation sont liés à la structure cristallographique du dot-in-rod. De plus, on peut considérer que la forme anisotrope de la coquille de CdS, ainsi que la constante diélectrique élevée qui lui est associée, peuvent avoir un effet d'antenne et influer sur l'orientation du dipôle. Dans tous les cas, l'analyse en polarisation réalisée

ici donne une information sur l'orientation du dipôle résultant, correspondant à la structure globale du dot dans le rod. Ces résultats peuvent être comparés avec les mesures réalisées dans la référence [KHY+04]. Les auteurs y rapportent que, du fait d'une densité de charges de surface permanente, l'axe cristallographique du dot-in-rod, et par conséquent sa polarisation électrique interne, peut présenter un angle non négligeable par rapport à l'axe allongé du dot-in-rod [KHY+04]. Dans ce cas, le champ électrique induit pourrait modifier l'orientation du dipôle. On peut imaginer que le même type de processus conduit à l'angle β que nous mesurons entre le dipôle et l'axe allongé du dot-in-rod.

Les résultats que nous avons obtenus sur une large statistique de dot-in-rods suggèrent donc également que le dipôle d'émission est incliné d'un angle β par rapport à l'axe allongé du dot-in-rod. Afin de confirmer ce résultat, nous réalisons dans la section suivante des mesures de microscopie défocalisée.

3.4.3 Imagerie défocalisée

Les images TEM des dots-in-rods DR1 et DR2 illustrées sur la figure 3.1, ainsi que les mesures d'AFM qui montrent une faible rugosité de la surface du substrat de verre, indiquent que les dot-in-rods sont horizontaux à la surface de l'échantillon. Afin de confirmer les résultats de l'analyse en polarisation, qui suggèrent que le dipôle d'émission n'est pas aligné avec l'axe géométrique du dot-in-rod, nous utilisons la technique de microscopie défocalisée. Ceci nous permet de démontrer que les valeurs expérimentales du degré de polarisation δ inférieures à 0.7 peuvent être justifiées par des dipôles avec un angle $\Theta \neq 90°$.

Comme nous l'avons souligné au Chapitre 2, la microscopie défocalisée est une méthode d'imagerie souvent utilisée dans la littérature [PML+10, JS97, BEH+05], qui permet de sonder le diagramme d'émission d'un dipôle en défocalisant légèrement l'objectif de microscope par rapport à l'échantillon, d'une distance d'environ 1 μm. Chaque image défocalisée fournit ainsi des informations sur l'orientation du dipôle sondé.

Sur la figure 3.38 a), nous traçons les images défocalisées correspondant à trente dot-in-rods DR1. Il apparaît clairement sur ces images que seules quelques unes d'entre elles présentent un diagramme d'émission à symétrie centrale (deux axes de symétrie), attendu si le dipôle est horizontal sur le substrat. La plupart d'entre elles n'ont qu'un axe de symétrie et ont la forme d'un croissant plus ou moins ouvert.

Ces images de microscopie défocalisée sont fortement liées au diagramme de rayonnement du dipôle. En champ lointain, ces images correspondent à la projection sur un plan du diagramme de rayonnement. Cependant, la distance de défocalisation utilisée (1 μm) ne permet pas de se placer en champ lointain, c'est-à-dire dans l'approximation de Fraunhofer. Par conséquent, les images défocalisées obtenues expérimentalement ne correspondent pas rigoureusement à la projection du diagramme de rayonnement d'un dipôle linéaire. Il est délicat d'extraire une information quantitative sur l'orientation des dipôles d'après ces images expérimentales. En effet, la détermination précise des angles (Θ,Φ) à partir de ce type de diagrammes requiert des calculs non-triviaux prenant en compte l'émission à des distances de l'ordre de la longueur d'onde, pour lesquelles l'approximation de Fraunhofer n'est pas vérifiée. Afin de pouvoir déduire l'orientation des dipôles observés, nous nous appuyons donc sur les images défocalisées simulées par Patra et al. [PGE04], dont les calculs ont été réalisés pour des conditions d'observation

identiques aux nôtres.

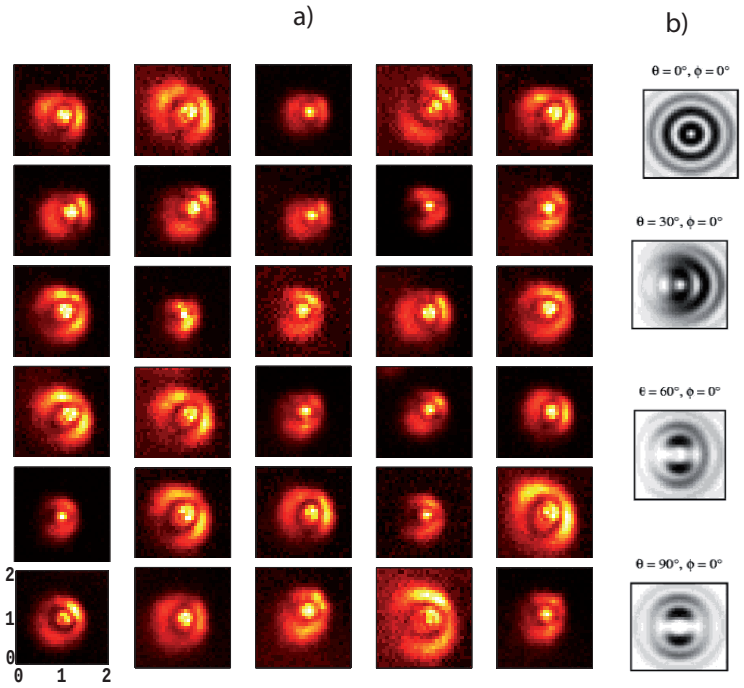

Figure 3.38: a) Images défocalisées (taille de chaque image : 2x2 μm^2) avec δz=1 μm correspondant à 30 dot-in-rods DR1 différents observés avec un objectif à huile d'immersion d'ouverture numérique 1.4. b) Images défocalisées théoriques pour Θ correspondant respectivement à 0°, 30°, 60° et 90° reporté par Patra et al. dans la référence [PGE04] en considérant un objectif à huile d'ouverture numérique 1.2 à une distance δz=1.2 μm de l'échantillon. Les zones blanches représentent les zones de plus faible intensité.

On vérifie, comme attendu pour raisons de symétrie, d'après les résultats de la référence [PGE04] reproduits sur la figure 3.38 b), qu'une image défocalisée présentant deux axes de symétrie correspond à un dipôle horizontal (Θ=90°). Au contraire, quand le dipôle est vertical (Θ=0°), l'image défocalisée est faite de cercles concentriques. Dans les situations intermédiaires, pour lesquelles le dipôle n'est ni vertical ni horizontal, mais présente un angle Θ quelconque, l'image défocalisée a un seul axe de symétrie. Ces images ont la forme de croissant, plus ou moins ouvert ou fermé.

Les images défocalisées que nous avons mesurées présentent pour la plupart un unique axe de symétrie et leur forme s'apparente à un croissant. Nous pouvons donc en déduire que la majorité des dipôles associés aux dot-in-rods sont inclinés. Par ailleurs, aucun d'entre eux n'est complètement vertical (puisque dans ce cas on observerait des cercles concentriques). Ces résultats corroborent les analyses en polarisation dont les résultats sont rapportés plus haut.

Les différents résultats obtenus par la mesure du degré de polarisation linéaire δ, par l'analyse de l'anisotropie de polarisation $\mathcal{A}$ et par les images défocalisées suggèrent donc de façon cohérente qu'il y a un angle β entre l'axe allongé des dot-in-rods et leur dipôle associé.

3.4.4 Etude de la polarisation de la transition dipolaire

Nous sondons dans cette section le lien entre fluctuations d'intensité, c'est-à-dire le scintillement des émetteurs, et la polarisation des transitions dipolaires associées aux différents états d'émission des dot-in-rods DR2. Comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre de ce manuscrit, il a été démontré que la photoluminescence des dot-in-rods fluctue entre d'un état éteint à un état brillant, en passant par des états intermédiaires, donnant lieu à une instabilité de l'émission totale [PLM+13]. Ce phénomène a été beaucoup discuté dans la littérature et attribué à différents états chargés de la nanoparticule considérée. [PLM+13, GGS+11, GGS+12]. Afin de caractériser et d'observer les fluctuations d'intensité d'un dot-in-rod individuel, nous traçons sur la figure 3.39 a) l'intensité en fonction du temps émise par un dot-in-rod DR2 excité par une diode laser impulsionnel à 450 nm et détectée en utilisant la configuration expérimentale décrite par la figure 3.23.

La courbe d'émission montre différent niveaux d'intensité de photoluminescence correspondant aux états brillant, intermédiaires et éteint. Nous divisons alors le signal de photoluminescence en plusieurs intervalles d'intensité, comme indiqué par les lignes en pointillés sur la figure 3.39 a). La figure 3.39 b) représente les courbes de déclin correspondant aux photons accumulés pendant les périodes associées aux différents intervalles d'intensité, délimitées par les pointillées sur la figure a). En ce qui concerne l'état brillant, la courbe de déclin est bien ajustée par une courbe mono-exponentielle, avec un temps de vie associé de 70 ns, d'après la figure 3.39 b), pour des intensités dans l'intervalle 15-20 kcps. L'introduction d'un taux Γ_{NR} fluctuant au cours du temps donne lieu à des états intermédiaires, caractérisés par un déclin plus rapide et non-exponentiel. On pourra se référer aux références [PLM+13] et [Bel13] pour un complément de lecture sur le sujet. On observe ce déclin aux temps courts sur la figure 3.39 b).

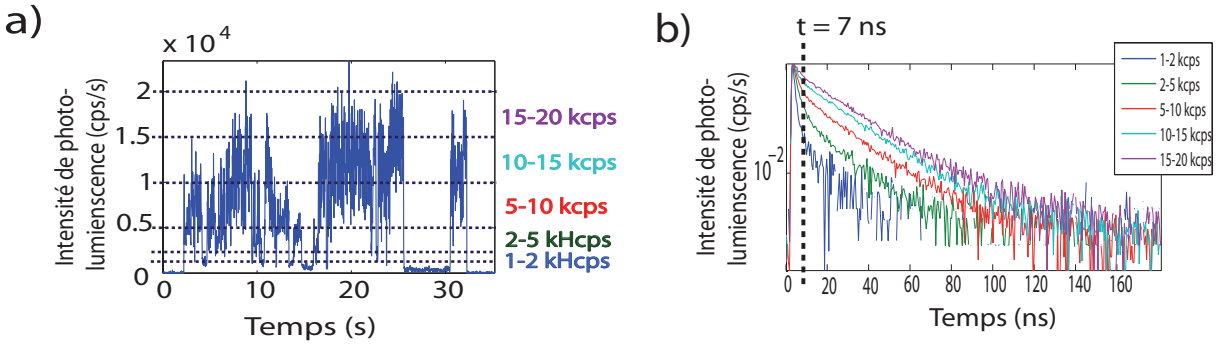

Figure 3.39: a) Intensité d'un dot-in-rod DR2 individuel en fonction du temps. Le signal de photoluminescence est divisée (pointillés) selon plusieurs niveaux d'intensité afin d'isoler l'état brillant et les états intermédiaires d'émission. b) Courbes de déclin de l'émission analysées séparément pour les différents intervalles d'intensité d'émission définis en a). Le temps de vie est plus long pour l'état brillant (15-20 kcps) que pour les états intermédiaires à cause de la rapidité des transitions non-radiatives.

Polarisation des différents états d'émission

Afin de déterminer si des transitions dipolaires d'orientations différentes sont impliquées dans les différents états d'émission du dipôle, on représente sur la figure 3.40 a) l'intensité normalisée (en bleu), lorsqu'une lame demi-onde est tournée de façon continue dans le faisceau d'émission d'un dot-in-rod DR2, dont la trace temporelle est tracée sur la figure 3.39 a). L'interruption de la courbe correspond aux états d'intensité inférieure au seuil imposé, comme on peut le constater en comparant avec la courbe d'intensité de la figure 3.39 a). On mesure pour ce dot-in-rod un degré de polarisation $\delta = 30\%$.

On introduit un seuil d'intensité égal à 8000 coups/s. On peut donc considérer séparément le niveau intermédiaire (défini pour les intensités inférieures à 8000 coups/s) et l'état brillant (intensités supérieures à 8000 coups/s) et ainsi distinguer la réponse de ces deux états à une analyse en polarisation.Les cercles rouges (respectivement verts) correspondent au signal enregistré lorsque l'intensité est supérieure (respectivement inférieure) au seuil.

On trace de la même façon, sur la figure 3.40 b), l'intensité normalisée correspondant au même dot-in-rod en introduisant un seuil de délai d'arrivée des photons fixé à 7 ns. On sépare ainsi les différents états en fonction de leur temps de vie.

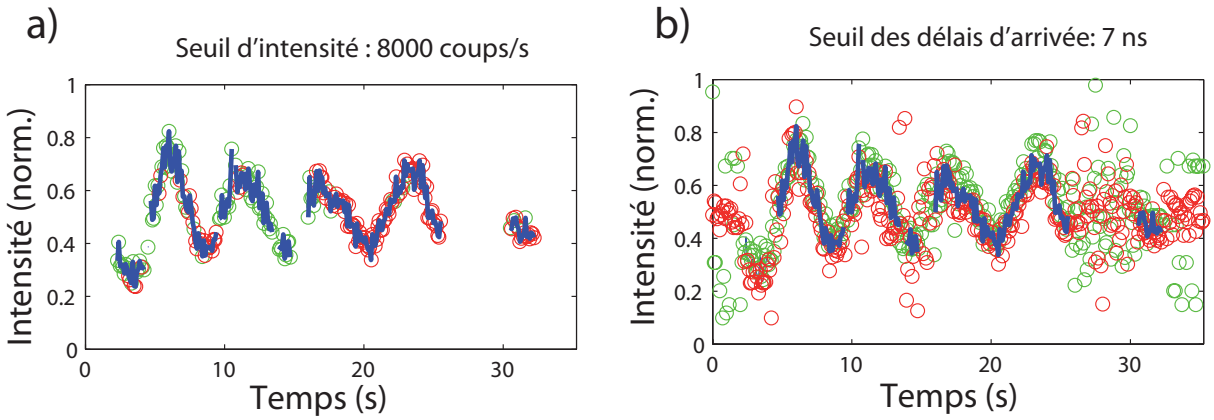

Figure 3.40: a) Intensité normalisée correspondant à l'émission d'un dot-in-rod individuel en fonction du temps. La polarisation d'analyse est tournée à la vitesse de 30°/s. La ligne bleue correspond au signal total. Les cercles verts (resp. rouges) représentent les photons dont l'intensité est inférieure (resp. supérieure) au seuil d'intensité fixé à $I_{th} = 8000$ coups/s. b) Intensité normalisée correspondant au même dot-in-rod en introduisant cette fois un seuil de délai d'arrivée des photons $\text{délai}_{th} = 7$ ns.

Sur les figures 3.40 a) et b), on remarque que les courbes d'intensité normalisé se superposent, aussi bien en terme d'amplitude que de phase pour le signal émis à des intensités inférieures et supérieures au seuil d'intensité (en a)) et de délai d'arrivée (en b)). Le degré de polarisation linéaire $\delta = \frac{I_{max}-I_{min}}{I_{max}+I_{min}}$ reste le même quelle que soit l'intensité considérée. Nous avons fait la même observation sur une douzaine de dot-in-rods individuels, ce qui confirme la reproductibilité de ce comportement d'un émetteur à l'autre.

Ces résultats indiquent donc que la polarisation de l'état d'énergie d'un émetteur ionisé est la même que celle d'un émetteur neutre. Ceci permet de conclure que la polarisation d'un dot-in-rod n'est pas modifiée par la présence des canaux de recombinaison non-radiatifs liés au

scintillement.

3.4.5 Etude du dipôle d'excitation

Dans cette partie, nous considérons le dipôle d'excitation associé à un dot-in-rod DR1 individuel. La nature 1D ou 2D ainsi que l'orientation d'un dipôle émetteur et excité ne sont pas équivalentes puisque ces deux types de dipôles correspondent, pour une excitation hors résonance, à des transitions d'énergie différentes.

Résultats expérimentaux de l'analyse en polarisation

Le dispositif expérimental utilisé est le même que celui présenté dans la figure 3.29 et permet de varier l'angle α_{exc} d'excitation. L'intensité émise par un dot-in-rod DR1 individuel (sommée sur les deux photodiodes à avalanche) est tracée sur la figure 3.41 a) en fonction de l'angle de polarisation d'excitation α_{exc}. Comme nous l'avons déjà souligné pour le cas des nanocristaux sphériques dans la première partie de ce chapitre, le signal est ici très sensible aux fluctuations d'intensité totale du dot-in-rod, dont on ne peut pas s'affranchir par normalisation.

On ne peut pas ajuster la courbe expérimentale par une fonction en $\cos^2 \alpha_{\text{exc}}$, mais on peut extraire de cette courbe d'intensité une valeur grossière du degré de polarisation $\delta_{\text{exc}}=(I_{max} - I_{min})/(I_{max} + I_{min})$. Sur la figure 3.41 a), on mesure $I_{min} \approx 3000$ coups/s et $I_{max} \approx 8000$ coups/s.

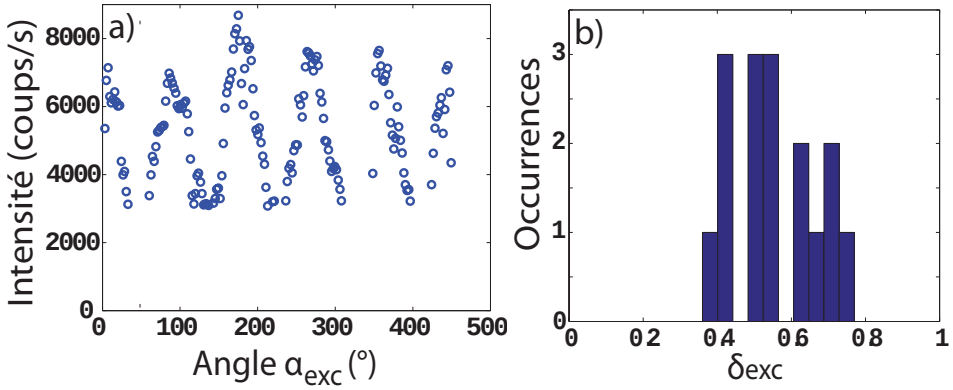

Figure 3.41: a) Intensité émise par un dot-in-rod DR1 individuel en fonction de l'angle α de polarisation d'excitation. δ_{exc} vaut 0.5 pour ce dot-in-rod DR1, b) Histogramme des valeurs expérimentales de δ_{exc} mesurées sur 16 dot-in-rods DR1 recouverts de 50 nm de PMMA.

En réitérant la mesure sur seize dot-in-rods DR1, on peut tracer, sur la figure 3.41 b), l'histogramme expérimental des valeurs de δ_{exc} mesurées. D'après cet histogramme, δ_{exc} est compris dans l'intervalle [0.4 ;0.8] pour les seize dot-in-rods DR1 considérés.

Les valeurs de δ_{exc} mesurées sont donc clairement inférieures à 1. On rappelle qu'on attend $\delta = 1$ quelle que soit la valeur de l'angle Θ pour un dipôle d'excitation 1D. Ces résultats prouvent donc que les dipôles d'excitation de ces dot-in-rods ne sont pas linéaires (du moins à la longueur d'onde d'excitation utilisée dans cette étude). Des degrés de polarisation d'excitation inférieurs

à l'unité ont également été mesurés sur des nanorods de CdSe [CNG+01] et sur des nano-fils de semi-conducteurs [LGPK08,SZK01]. Il est par ailleurs démontré dans la référence [SSMB11], que l'anisotropie de polarisation d'excitation de dot-in-rods coeur-coquille de CdSe/CdS à l'échelle collective en solution est d'autant plus faible que l'on excite le système à une énergie très supérieure au bord de bande, comme c'est le cas pour une excitation à 450 nm. Ceci s'explique par la structure des niveaux d'énergie excités plus élevés, qui forment un continuum de différents états de polarisation. Cependant, les valeurs de δ_{exc} mesurées sur les dot-in-rods de CdSe/CdS dans cette étude sont nettement plus importantes que les valeurs obtenues pour les nanocristaux sphériques de CdSe/ZnS et de CdSe/CdS. Cette considération montre que le dipôle d'excitation d'un dot-in-rod est plus polarisé que celui d'un nanocristal sphérique.

3.4.6 Analyse de l'orientation des dot-in-rods dans un cristal liquide

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous décrivons les premiers résultats d'une expérience, réalisée en collaboration avec les équipes d'Emmanuelle Lacaze (INSP) et d'Alberto Bramati (LKB), mettant en jeu des dot-in-rods de CdSe/CdS dans une nanostructure de cristal liquide. L'objectif de cette étude est de déposer des dot-in-rods de CdSe/CdS dans des cristaux liquides synthétisés dans l'équipe d'Emmanuelle Lacaze afin de les aligner dans les stries du cristal liquide. On obtient ainsi une structure de dipôles d'orientation contrôlée et fortement polarisés. Des alignements de nanoparticules d'or ont déjà été réalisés dans ce type de structure [CGZ+12], ainsi que des alignements de nanocristaux de CdSe/ZnS, comme décrit par Delphine Coursault dans sa thèse [Cou13]. Les études expérimentales présentées ici sont réalisées dans les équipes d'Emmanuelle Lacaze et Alberto Bramati, respectivement par Laurent Pelliser et Mathieu Manceau. Nous avons contribué essentiellement à l'interprétation de ces expériences, à l'aide du modèle sur l'émission polarisée que nous avons développés.

La structure du cristal liquide de 8CB

Les cristaux liquides de 8CB sont des films de cristaux liquides smectiques constitués de molécules de 8CB (4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl) et déposés sur un substrat de verre recouvert de polymère de PVA (polyvinyl alcohol), préalablement frotté afin de créer des stries à la surface du cristal liquide. La structure de ce cristal liquide et les propriétés chimiques de ses constituants conduisent alors à une distorsion des films, formant des couches de molécules courbées. On obtient finalement des couches hémicylindriques légèrement aplaties, comme illustré sur la figure 3.42 a). Chaque hémicylindre est séparé du suivant par une ligne de défauts correspondant à une dislocation smectique. L'indice de réfraction du cristal liquide 8CB est de 1.5. La fabrication des échantillons de cristaux liquides est réalisée à l'INSP par Laurent Pelliser, dans le cadre de sa thèse sous la direction d'Emmanuelle Lacaze.

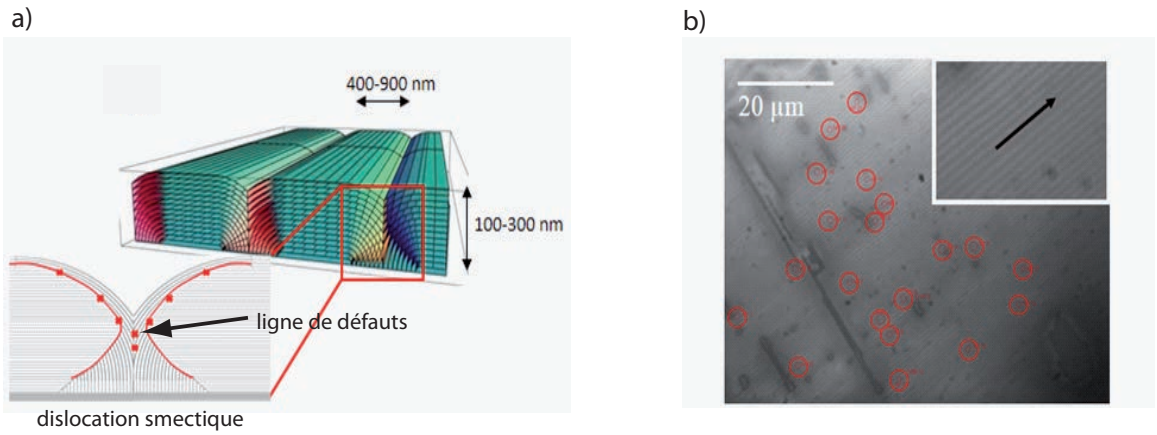

Figure 3.42: a) Représentation tridimensionnelle de la structure du cristal liquide de 8CB. L'encadré rouge permet de visualiser, par une vue de côté, une ligne de défauts et une dislocation smectique. b) Vue du dessus d'un cristal liquide de 8CB par microscopie de fluorescence. Les hémicylindres correspondent aux lignes droites plus sombres. La flèche noire indique l'orientation des stries. Cette direction est choisie comme origine des angles de la lame demi-onde.

La figure 3.42 b) montre une image vue de dessus d'un cristal liquide de 8CB sur lequel on a déposé des dot-in-rods, observé par microscopie de fluorescence. La période et l'orientation des hémicylindres peuvent être vérifiées par une mesure de microscopie de fluorescence grâce à la fluorescence intrinsèque des molécules de 8CB, comme il apparaît dans l'encart de la figure 3.42 b). Ces lignes de défauts forment des stries à la surface du cristal liquide, dont la direction (repérée par la flèche noire dans l'encart de la figure 3.42 b)) est choisie comme origine des angles de la lame demi-onde. L'échantillon est illuminé par une lampe à mercure dont on sélectionne la longueur d'onde par un filtre à 438 nm. La détection est réalisée par une caméra CCD.

Dépôt de dot-in-rods dans le cristal liquide

Afin d'introduire des dot-in-rods dans la structure de cristal liquide, une solution de molécules de 8CB contenant des dot-in-rods est déposée à la goutte à la surface du PVA frotté, à une température de 60°C. On obtient ainsi des films de 8CB d'environ 100 nm d'épaisseur, contenant des émetteurs fluorescents. Ces dot-in-rods ont une longueur de 23 nm, une épaisseur de 7 nm et un coeur de 2.7 nm de diamètre (caractérisation par TEM au laboratoire NNL de Lecce, en Italie). Leur spectre d'émission est compris entre 575 et 650 nm. Ces nanoémetteurs sont fabriqués à Lecce en Italie par l'équipe de Luigi Carbone. Les échantillons de dot-in-rods dans le cristal liquide et les mesures de polarisation ont été réalisés au LKB par Laurent Pelliser. Des mesures complémentaires sont actuellement en cours à l'INSP. Les résultats expérimentaux présentés ici sont comparés à nos résultats théoriques afin d'en déduire des informations sur l'orientation des dipôles dans le cristal liquide.

Pour des raisons de minimisation de l'énergie dans le cristal liquide, ces dot-in-rods ont tendance à être piégés dans les lignes de défauts. Les dot-in-rods sont repérés par les cercles

rouges, sur l'image de photoluminescence représentée sur la figure 3.42 b). L'observation des dot-in-rods seuls nécessite d'éliminer le signal de fluorescence du cristal liquide grâce à un filtre passe-haut à 570 nm placé dans le chemin optique de détection.

Analyse en polarisation de l'orientation des dot-in-rods

Une analyse en polarisation est ensuite réalisée sur cet échantillon de cristal liquide sur lequel on a déposé des dot-in-rods. Le montage expérimental illustré sur la figure 3.43 est utilisé.

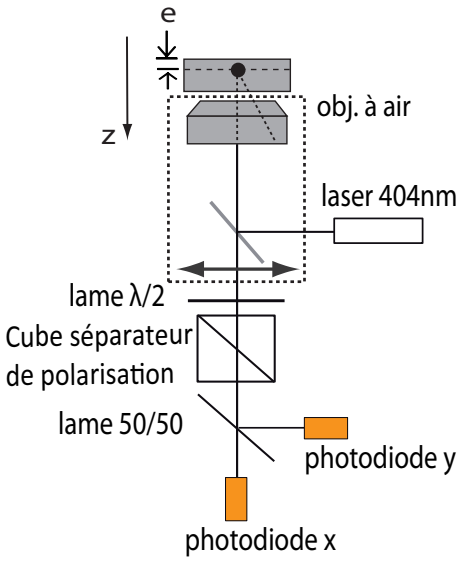

Figure 3.43: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'analyse en polarisation des dot-in-rods sur le cristal liquide. La détection de l'émission d'un dot-in-rod est réalisée sur deux photodiodes à avalanche.

L'expérience consiste à exciter un dot-in-rod individuel avec une diode laser impulsionnelle, polarisée circulairement, avec les paramètres suivants : longueur d'onde d'excitation de 404 nm, largeur des impulsions de 70 ps et taux de répétition de 2.5 MHz. L'émission des dot-in-rods est ensuite collectée par un objectif à air d'ouverture numérique 0.95. Une lame demi-onde montée sur un moteur rotatif et un cube séparateur de polarisation constituent un polariseur tournant, en amont d'une lame séparatrice 50/50 non polarisante. La détection est réalisée sur deux photodiodes à avalanche. Cependant, dans cette expérience, l'intensité totale émise n'est pas connue puisqu'une partie du signal est perdue à la réflexion sur le cube polarisant. On ne peut donc pas normaliser ici l'intensité détectée sur chaque photodiode par l'intensité totale. Le signal est donc davantage bruité par les fluctuations d'intensité totale du dot-in-rod.

Une mesure d'antibunching est réalisée, à l'aide d'un montage de Hanbury-Twiss et Brown standard, pour chaque dot-in-rod sondé, afin de s'assurer qu'il s'agit d'un émetteur unique. On fait tourner la lame demi-onde d'un angle $\frac{\alpha}{2}$ à la vitesse de 1°/s pendant 90 secondes de façon continue dans le faisceau d'émission de plusieurs dot-in-rods individuels successivement. On trace pour chaque émetteur la courbe d'intensité détectée sur la photodiode x en fonction de l'angle $\frac{\alpha}{2}$ de la lame demi-onde. On rappelle que l'angle de polarisation d'analyse $\alpha = 0°$ est choisi comme la direction de polarisation parallèle aux stries. On représente les courbes

d'intensité correspondant à une vingtaine de dot-in-rods individuels sur la figure 3.44 a), repérés par les cercles rouges sur l'image de microscopie de photoluminescence de la figure 3.42 b).

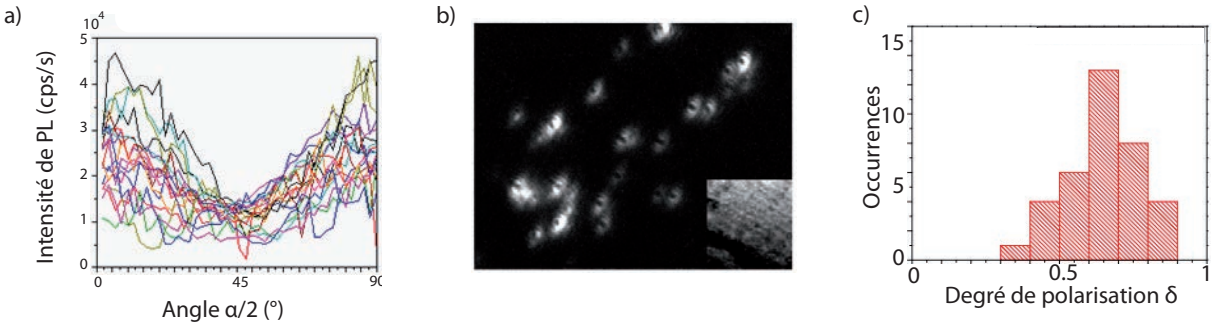

Figure 3.44: a) Courbes expérimentales d'intensité de photoluminescence détectée sur la photodiode x en fonction de l'angle $\frac{\alpha}{2}$ de la lame demi-onde pour une vingtaine de dot-in-rods individuels. b) Image défocalisée ($\delta z = 500$ nm) d'un film de cristal liquide de 8CB sur lequel on a déposé des dot-in-rods. L'échantillon est excité par une lampe à mercure filtrée à 438 nm. L'émission est ensuite filtrée par un filtre passe-haut à 570 nm, afin de détecter uniquement le signal de fluorescence des dot-in-rods. Encart : même zone sans filtrage. On observe alors le signal du cristal liquide, permettant de déterminer l'orientation des stries. La taille de l'image est de 28x22 μm^2. c) Degré de polarisation δ expérimental mesuré sur une trentaine de dot-in-rods dans le cristal liquide.

Mesure de l'angle Φ du dipôle dans le plan

La courbe d'intensité de chacun des 20 dot-in-rods considérés, tracée sur la figure 3.44 en fonction de l'angle de la lame demi-onde, présente la même phase. Toutes les courbes présentent un minimum d'intensité à l'angle $\frac{\alpha}{2} = 45°$. Ce résultat indique que la projection de chaque dipôle dans le plan, donnée par l'angle Φ, est la même pour tous les dot-in-rods observés. De plus, l'axe de polarisation de l'émission des dipôles est parallèle aux stries smectiques (figure 3.42 b)), avec une incertitude de quelques degrés.

Microscopie défocalisée

Afin de confirmer cette observation sur l'angle Φ, observons les résultats obtenus par une mesure de microscopie défocalisée. L'objectif utilisé pour cette expérience est un objectif à huile d'ouverture numérique 1.4. En défocalisant l'objectif d'une distance $\delta z = 500$ nm de l'échantillon, nous obtenons l'image reproduite sur la figure 3.44 b).

Il apparaît clairement en comparant la figure 3.44 b) principale et son encart, qui indique la direction des stries du cristal liquide, que les diagrammes d'émission sont alignés entre eux et parallèles à la direction des stries. Cette mesure de microscopie défocalisée confirme donc les résultats obtenus par l'analyse en polarisation.

Par ailleurs, pour des raisons de symétrie déjà évoquées plus haut, une image défocalisée présentant deux lobes brillants avec un seul axe de symétrie correspond à un dipôle linéaire qui n'est ni horizontal ni vertical, mais incliné par rapport à l'axe z. On en déduit, étant donné que l'on observe un seul axe de symétrie sur l'image défocalisée de la figure 3.44 b), que les dipôles

observés ne sont pas horizontaux sur le substrat, ce qui rejoint les résultats obtenus d'après les mesures d'imagerie défocalisée réalisées plus haut sur des dot-in-rods dans du PMMA.

L'utilisation du cristal liquide de 8CB permet donc, d'une part, de contrôler le positionnement des émetteurs, puisque les dot-in-rods se déposent dans les stries. D'autre part, nous avons montré que les dipôles d'émission des dot-in-rods sont tous orientés suivant Φ=0°, c'est-à-dire alignés avec les stries du cristal liquide. Ce résultat est remarquable dans le sens où, si l'on peut envisager que les bâtonnets s'orientent selon la direction des stries, qui constitue l'orientation la plus stable au niveau énergétique, il est surprenant que le dipôle soit également aligné suivant cet axe, puisque nous avons montré que, dans le cas de dot-in-rods déposés sur un substrat de verre et recouverts de PMMA, le dipôle d'émission n'a pas d'orientation préférentielle dans le plan. On s'attendrait ici à une distribution d'angles $\pm\gamma$ autour de l'axe des stries. Or, tout se passe comme si l'angle γ était imposé par le plan des stries. Le dipôle s'oriente donc autour de son axe de telle sorte que le dipôle soit dans le plan des stries et que le bâtonnet soit horizontal dans ce plan. Ce phénomène d'alignement des dipôles suivant l'angle Φ=0° peut s'expliquer par des interactions dipôle-dipôle entre les dipôles d'émission des dot-in-rods et les molécules de cristal liquide [PML+14].

On peut donc conclure de cette expérience que le dépôt de dot-in-rods de semi-conducteurs dans un cristal liquide de 8CB entraîne un alignement des dipôles d'émission dans le plan suivant les stries formées par les hémicylindres de molécules. Ce résultat, obtenu sur des sources très polarisées, est particulièrement prometteur pour la fabrication de nanostructures pour lesquelles un contrôle de la polarisation est requis. En effet, un tel alignement de sources très polarisées permet de contrôler et de moduler l'émission de fluorescence. Si l'alignement de nanorods de CdSe a été réalisé au cours des dernières années, notamment dans des nanostructures de ZnS [AMW03], les cristaux liquides de 8CB ont l'avantage de ne par requérir un lourd processus de synthèse, ni l'intervention d'un champ électrique [HKZ+12] pour assurer l'alignement des nanosources. Ces structures constituent par conséquent un support très intéressant pour ce genre de réalisations.

Conclusion

Nous avons présenté, dans la première partie de ce chapitre, certaines des propriétés optiques des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs, qui font l'objet de recherches avancées depuis plusieurs années pour leurs caractéristiques remarquables. Nous avons présenté les nanocristaux colloïdaux sphériques de CdSe/ZnS, de CdSe/CdS, ainsi que les dot-in-rods de CdSe/CdS qui sont étudiés au cours de ce chapitre. Ces émetteurs, synthétisés par voie chimique, constituent des sources de photons uniques robustes et brillantes. Les avancées récentes dans la réalisation de ces structures constituent aujourd'hui un progrès technologique majeur, ouvrant la voie à au développement de nombreux dispositifs, tant académiques que commerciaux.

De nombreuses recherches sont aujourd'hui toujours en cours, afin de caractériser les propriétés d'émission et d'excitation liées notamment à la dépendance en température de l'état de charge [JMD+13] et du confinement. Dans ce contexte, il semble intéressant d'investiguer également les propriétés de polarisation des dipôles d'excitation et d'émission associés à ces nanocristaux. Nous avons par conséquent réalisé plusieurs expériences de polarimétrie sur ces différents émetteurs afin de mesurer l'orientation (Θ,Φ) de dipôles à l'échelle individuelle. Cette

étude expérimentale est basée sur la modélisation développée au Chapitre 2 et nous a permis de déterminer la nature et l'orientation (Θ,Φ) du dipôle d'émission des différentes sources étudiées à l'échelle individuelle. L'orientation d'un dipôle d'émission peut être déterminée par une analyse en polarisation, dans toutes les configurations expérimentales, et en particulier lorsque la technique d'imagerie défocalisée n'est pas adaptée. Plus spécifiquement, une mesure de la polarisation d'émission d'un dipôle localisé à proximité d'une surface métallique, dans une nanostrucure plasmonique par exemple, est adaptée pour déterminer l'orientation complète du dipôle. Cette technique peut alors être utilisée pour maximiser le couplage de nanoémetteurs à des modes de cavité, par exemple dans des processus de lithographie in-situ [GdVG+11]. Une mesure en direct de l'orientation (Θ,Φ) d'un dipôle permet ainsi de sélectionner uniquement les nanoémetteurs dont l'orientation du dipôle permet l'optimisation du couplage aux modes excités.

Nous avons montré, par une analyse en polarisation, que les nanocristaux de CdSe/CdS sont des dipôles 2D alors que les résultats de l'analyse en polarisation suggèrent que les dipôles associés aux nanocristaux de CdSe/ZnS constituent probablement une population de dipôles 1D et 2D. Les dot-in-rods de CdSe/CdS ont quant à eux une signature de dipôles linéaires. Nous avons ensuite déterminé l'orientation de dipôles individuels par des mesure de l'intensité d'émission en fonction de l'angle de polarisation d'analyse. Des mesures de microscopie défocalisée effectuées sur des dot-in-rods rejoignent les conclusions de l'analyse en polarisation. Ces expériences ont permis de mettre en évidence que le dipôle d'émission d'un dot-in-rod n'est pas aligné avec l'axe géométrique du dot-in-rod.

Une analyse du dipôle d'excitation des nanocristaux et dot-in-rods de CdSe/CdS a également permis d'illustrer la différence de nature entre ces deux types de dipôles. Cette mesure montre, dans le cas des nanocristaux sphériques comme dans celui des dots-in-rods, que les dipôles d'excitation ne sont pas linéaires puisque le degré de polarisation est inférieur à 1. Ceci s'explique par le fait que, l'excitation ayant lieu hors résonance, les niveaux d'énergie concernés forment un continuum, peu sensible à la polarisation.

Enfin, une expérience menée en collaboration avec les équipes d'Emmanuelle Lacaze, à l'INSP, et d'Alberto Bramati, au LKB, basée sur l'interaction entre des dipôles d'émission de dot-in-rods de CdSe/CdS avec des molécules de cristaux liquides. En mesurant l'orientation des dipôles d'émission des dot-in-rods, on montre en effet que les dipôles sont alignés dans les stries du cristal liquide. Cette expérience a permis de mettre en évidence des résultats prometteurs pour l'alignement, à l'échelle de plusieurs dizaines de microns, de dipôles fortement polarisés, sans avoir à recourir à des techniques plus lourdes, comme l'intervention d'un champ électrique par exemple.

Conclusions et Perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié, d'une part, les propriétés d'émission d'un dipôle individuel en termes de polarisation et, d'autre part, nous avons caractérisé le couplage de la lumière à des modes plasmons de surface, dans la perspective d'optimiser le couplage optique entre la lumière et la matière.

Dans une première partie, nous avons investigué les propriétés du couplage entre une onde lumineuse et des modes plasmons polaritons de surface, à l'interface entre l'air et un métal corrugué. Les réseaux métalliques utilisés ici sont des opales recouvertes d'or, c'est-à-dire des structures auto-assemblées de billes de silice, fabriquées par voie chimique au laboratoire. Certaines opales présentent en surface des domaines, de l'ordre de dix microns de côté, séparés par des joints de grains, d'une largeur d'environ 1 μm. D'autres opales, au contraire, ont une surface continue, sans défaut majeurs. On attribue l'apparition des joints de grains aux conditions de séchage des billes de silice. L'étude du couplage entre la lumière et les modes plasmoniques repose sur deux types de mesures complémentaires.

Une première étude, en réflectivité optique spéculaire, a montré un couplage sur une large gamme de longueurs d'onde dans le visible en polarisation p entre un faisceau lumineux incident et un cristal plasmonique. La longueur d'onde de couplage dépend de l'angle θ du faisceau d'incidence. Par ailleurs l'absorption est quasiment totale (pour la plupart des valeurs de θ), illustrant un couplage maximal en polarisation p à des modes plasmons polaritons de surface. Nous avons également illustré le fait que l'absorption par les plasmons se décale vers les grandes longueurs d'onde lorsque le diamètre des billes constituant l'opale, et par conséquent le pas du réseau, augmente.

Nous avons ensuite mené une étude du couplage entre la lumière et les plasmons de surface par des mesures de microscopie électronique par photo-émission (PEEM). Cette étude, basée sur la collection d'électrons photo-émis à la surface du métal, permet la visualisation de la distribution du champ électrique issu du couplage entre lumière et modes plasmons de surface avec une résolution latérale de l'ordre de la vingtaine de nanomètres. Nous avons montré que l'intensité et la nature du couplage dépendent beaucoup des conditions d'excitation et des propriétés du réseau. Les différents réseaux métalliques sondés ont mis en évidence des réponses très différentes en termes de signature de couplage.

Les mesures de PEEM sur l'opale avec joints de grains a permis d'observer, en faisant varier la polarisation et la longueur d'onde du laser en excitation, la signature du couplage sous forme de franges, en polarisation p, et de points chauds, en polarisations p et s. Nous observons deux types de franges d'interférence, de période différente, sur une large gamme de longueurs d'onde : les petites franges ont la même période que le réseau (450 nm) et les grandes franges ont une période de 3 à 5 μm. Nous attribuons l'observation des petites franges à la diffraction du faisceau lumineux incident par les joints de grains, qui, en permettant de satisfaire la relation d'accord de phase, entraîne l'excitation des modes de Bloch. Les grandes franges sont quant à elles attribuées à un phénomène de battements entre le champ électrique du faisceau laser incident et les modes SPP excités. L'absence totale de franges en polarisation s suggère que les points chauds observés, plus intenses qu'en p, sont la signature d'un couplage à des modes localisés. Les franges d'interférences n'apparaissent qu'à la surface d'opales avec des joints de grains, indiquant que ces craquelures sont nécessaires à l'excitation de modes SPP, par leur rôle probable de lanceurs, en permettant de réaliser la condition d'accord de phase et ainsi d'exciter

des modes SPP sur un intervalle important de longueurs d'onde.

La signature du couplage de l'onde lumineuse incidente aux modes plasmons de surface sur des opales non craquelées est très différente. Les images de PEEM correspondantes ne font apparaître que des points chauds, dont le nombre et l'intensité varient cependant avec les conditions d'excitation. Il est dans ce cas plus délicat d'attribuer clairement la signature d'un couplage à des modes localisés ou propagatifs. Toutefois, on peut penser que, les points chauds étant plus nombreux en polarisation p qu'en polarisation s, un couplage aux modes propagatifs, eux-mêmes polarisés p, se traduit par l'excitation de points chauds.

Des mesures simultanées de la topographie de la surface via l'excitation de l'échantillon par un faisceau d'électrons lents (LEEM) permettent de superposer deux images de la même zone de l'échantillon, et ainsi de conclure quant à la position des zones de couplage par rapport au relief de surface. Cette mesure a montré que les points chauds observés sont toujours localisés entre les billes, sur des zones où le champ électrique est très confiné.

Des réalisations d'opales recouvertes par des matériaux moins absorbants aux longueurs d'onde de travail, comme l'argent, sont actuellement en cours dans l'équipe. Une excitation des points chauds et une étude du phénomène de couplage sur des distances plus importantes pourront ainsi être réalisées. A plus long terme, on peut imaginer contrôler, par une modulation du front d'onde, l'excitation des points chauds localisés sur certaines zones. On pourra ainsi tirer profit du désordre multi-échelle de ces systèmes, en utilisant un SLM (modulateur de lumière, en anglais *Spatial Light Modulator*) par exemple, pour exciter des points chauds d'une structure aléatoire. Par ailleurs, la fraction de ré-émission de lumière par des émetteurs fluorescents couplés en champ proche aux SPP sera, du fait de l'augmentation de l'intensité du couplage, plus importante.

La deuxième partie de ce manuscrit est consacrée à l'analyse en polarisation de l'émission de dipôles à l'échelle individuelle. Les émetteurs étudiés sont des nanocristaux colloïdaux de semi-conducteurs dont les propriétés d'émission sont rappelées et illustrées par des mesures optiques réalisée avec notre dispositif de micro-photoluminescence. Nous avons développé dans un premier temps le cadre théorique d'une méthode semi-analytique qui permet, suivant la configuration expérimentale utilisée et la nature du dipôle d'émission, de déterminer l'orientation 3D d'un dipôle individuel. Nous expliquons en quoi il est crucial de prendre en compte les paramètres expérimentaux afin de pouvoir conclure sur l'orientation d'un nanoémetteur. L'ensemble des calculs constituent une modélisation complète, pouvant être généralisée à diverses situations expérimentales.

Dans le dernier chapitre, nous appliquons la méthode proposée à des nanocristaux de colloïdaux de CdSe/CdS et CdSe/ZnS sphériques, ainsi qu'à des dot-in-rods de CdSe/CdS. Nous avons notamment montré, par différentes analyses de polarimétrie, associées à des mesures d'imagerie défocalisée, que les nanocristaux de CdSe/CdS sont des dipôles dégénérés alors que le dipôle d'émission des dot-in-rods est linéaire. Nous avons également déterminé l'orientation de leurs dipôles d'émission. En particulier, les mesures ont montré que le dipôle d'émission d'un dot-in-rod n'est pas aligné avec l'axe allongé de l'émetteur. Nous avons par ailleurs sondé les dipôles d'excitation associés aux différents types de nanocristaux et montré qu'ils sont peu sensibles à la polarisation, y compris dans le cas des dot-in-rods. Ce résultat s'explique par le fait que l'excitation, hors résonance, promeut l'électron à des niveaux d'énergie élevée, formant un continuum d'états de polarisation. Enfin, nous avons présenté les premiers résultats d'une expérience menée en collaboration avec Emmanuelle Lacaze et Alberto Bramati, portant sur

l'analyse en polarisation de dot-in-rods déposés dans une matrice de cristal liquide. Nous montrons que les dipôles d'émission associés aux bâtonnets sont tous alignés suivant l'axe des stries du cristal liquide.

La méthode présentée dans ce manuscrit permet de sonder l'orientation d'un dipôle compte tenu de la géométrie de l'émetteur, ainsi que l'orientation d'une assemblée de dipôles les uns par rapport aux autres. Nous avons par exemple illustré, avec l'exemple du cristal liquide, le rôle de l'environnement sur l'alignement des dipôles entre eux. Ces résultats permettent, par ailleurs, d'étudier les propriétés d'émission de nanoémetteurs fluorescents, et plus particulièrement de dot-in-rods, souvent synthétisés et étudiés dans la perspective d'obtenir un signal d'émission de fluorescence polarisé à 100%. Nous avons montré au cours de cette étude que le degré de polarisation d'un dipôle dépend fortement de son environnement. Il est donc crucial, en vue de réaliser des sources très polarisées, de connaître les configurations expérimentales favorables à ce type d'émission.

Cette méthode de détermination de l'orientation d'un dipôle ouvre également la voie à des techniques de lithographie pour lesquelles on peut contrôler l'interaction du dipôle émetteur avec le mode de la structure photonique considérée. Par exemple, pour une antenne plasmonique, l'interaction du dipôle avec le champ peut être complètement contrôlée en satisfaisant l'accord spectral, grâce aux résonances larges des modes plasmoniques, l'accord spatial, en plaçant par lithographie in-situ l'émetteur au centre de la structure photonique, et par l'accord entre l'orientation du dipôle et le champ du mode résonant de la nanostructure, grâce à la technique développée dans ce manuscrit.

Bibliographie

[ABC+12] C. Awada, G. Barbillon, F. Charra, L. Douillard et J-J. Greffet : Experimental study of hot spots in gold/glass nanocomposite films by photoemission electron microscopy. *Phys. Rev. B*, 85:045438, 2012.

[ABN06] P. Anger, P. Bharadwaj et L. Novotny : Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Phys. Rev. Lett.*, 96:113002, 2006.

[ADP+12] D. Antonioli, S. Deregibus, G. Panzarasa, K. Sparnacci, M. Laus, L. Berti, L. Frezza, M. Gambini, L. Boarino, E. Enrico et D. Comoretto : PTFE-PMMA core-shell colloidal particles as building blocks for self-assembled opals : synthesis, properties and optical response. *Polym. Int.*, 61:1294, 2012.

[AGM+09] F. Aguet, S. Geissbühler, I. Märki, T. Lasser et M. Unser : Super-resolution orientation estimation and localization of fluorescent dipoles using 3-D steerable filters. *Optics Express*, 17:6829, 2009.

[AGMK94] W. P. Ambrose, P. M. Goodwin, J. C. Martin et R. A. Keller : Single molecule detection and photochemistry on a surface using near-field optical excitation. *Phys. Rev. Lett.*, 72:160, 1994.

[Ali04] P. Alivisatos : The use of nanocrystals in biological detection. *Nature Biotechnology*, 22, 2004.

[AMW03] M. Artemyev, B. Möller et U. Woggon : Unidirectional alignment of CdSe nanorods. *Nano Lett.*, 3:509–512, 2003.

[AP10] H. A. Atwater et A. Polman : Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Mater.*, 9:205, 2010.

[Axe79] D. Axelrod : Carbocyanine dye orientation in red cell membrane studied by microscopic fulorescence polarization. *Biophys.*, 26:557–574, 1979.

[Axe01] D. Axelrod : Selective imaging of surface fluorescence with very high aperture microscope objectives. *J. Biomed. Opt.*, 6:6–13, 2001.

[BB14] M. Busson et S. Bidault : Selective excitation of single molecules coupled to the bright mode of a plasmonic cavity. *Nano Lett.*, 14:284–288, 2014.

[BBD+11] T. Barroca, K. Balaa, J. Delahaye, S. Lévêque-Fort et E. Fort : Full-field supercritical angle fluorescence microscopy for live cell imaging. *Optics Letters*, 36:3051, 2011.

[BBG+02] W. L. Barnes, G. Björk, J-M. Gérard, P. Jonsson, J. A. E. Wasey, P. T. Worthing et V. Zwiller : Solid-state single photon sources : light collection strategies. *Eur. Phys. J. D*, 18:197–210, 2002.

[BBPM04] J. Bellessa, C. Bonnand, J. C. Plenet et J. Mugnier : Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 93:036404, 2004.

[BC93] E. Betzig et J. Chichester : Single molecules observed by near-field scanning optical microscopy. *Science*, 262:1422, 1993.

[BCDH04] X. Brokmann, L. Coolen, M. Dahan et J-P Hermier : Measurement of the radiative and nonradiative decay rates of single CdSe nanocrystals through a controlled modification of their spontaneous emission. *Phys. Rev. Lett.*, 93: 107403, 2004.

[BCHD05] X. Brokmann, L. Coolen, J-P. Hermier et M. Dahan : Emission properties of single CdSe/ZnS quantum dots close to a dielectric interface. *Chem. Phys.*, 318:91–98, 2005.

[BD99a] A. P. Bartko et R. M. Dickson : Imaging three-dimensional single molecule orientations. *J. Phys. Chem. B*, 103:11237, 1999.

[BD99b] A. P. Bartko et R. M. Dickson : Three-dimensional orientations of polymer-bound single molecules. *J. Phys. Chem. B*, 103:3053, 1999.

[BDE03] W. L. Barnes, A. Dereux et T. W. Ebbesen : Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424:824, 2003.

[BDN09] P. Bharadwaj, B. Deutsch et L. Novotny : Optical antennas. *Adv. Opt. Photon.*, 1:438, 2009.

[BE03a] M. Böhmer et J. Enderlein : Fluorescence spectroscopy of sngle molecules under ambient conditions : methodology and technology. *Chem. Phys. Chem.*, 4:792–808, 2003.

[BE03b] M. Böhmer et J. Enderlein : Orientation imaging of single molecules by wide-field epifluorescence microscopy. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20:554, 2003.

[BEH+05] X. Brokmann, M.-V. Ehrensperger, J.-P. Hermier, A. Triller et M. Dahan : Orientational imaging and tracking of single CdSe nanocrystals by defocused microscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 406:210, 2005.

[Bel13] C. Belacel : *Emission de nanocristaux semiconducteurs dans une antenne patch plasmonique*. Thèse de doctorat, INSP - Université P. et M. Curie Paris VI, 2013.

[Bev02] Alexios Beveratos : *Réalisation expérimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés dans le diamant : Application à la cryptographie quantique*. Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 2002.

[BGDH04] X. Brokmann, E. Giacobino, M. Dahan et J. P. Hermier : Highly efficient triggered emission of single photons by colloidal CdSe/ZnS nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 85:712, 2004.

[BHA+05] A. Badolato, K. Hennessy, M. Atatüre, J. Dreiser, E. Hu, P. M. Petroff et A. Imamoglu : Deterministic coupling of single quantum dots to single nanocavity modes. *Science*, 308:1158, 2005.

[BHB+13] C. Belacel, B. Habert, F. Bigourdan, F. Marquier, J-P. Hugonin, S. Michaelis de Vasconcellos, X. Lafosse, L. Coolen, C. Schwob, C. Javaux, B. Dubertret, J-J. Greffet, P. Senellart et A. Maître : Controlling spontaneous emission with plasmonic optical patch antennas. *Nano Lett.*, 13:1516–1521, 2013.

[BJ32] E. Brüche et H. Johanson : *Physik. Zeitschr.*, 33:898, 1932.

[BKB95] T. Basché, S. Kummer et C. Bräuchle : Direct spectroscopic observation of quantum jumps of a single molecule. *Nature*, 373:132, 1995.

[BLB+12] M. Backlund, M. D. Lewand, A. Backer, S. J. Sahl, G. Grover, A. Agrawal, R. Piestun et W. E. Moerner : Simultaneous and accurate measurement of the 3D position and orientation of single molecules. *PNAS*, 2012.

[BMD+04] X. Brokmann, G. Messin, P. Desbiolles, E. Giacobino, M. Dahan et J-P. Hermier : Colloidal CdSe/ZnS quantum dots as single-photon sources. *New Journal of Physics*, 6, 2004.

[BPKS96] W. L. Barnes, T. W. Preist, S. C. Kitson et J. R. Sambles : Physical origin of photonic energy gaps in the propagation of surface plasmons on gratings. *Phys. Rev. B*, 54:6227, 1996.

[BR13] R. Baer et E. Rabani : Communication : Biexciton generation rates in cdse nanorods are length independent. *J. Chem. Phys.*, 138:051102, 2013.

[Bro04] Xavier Brokmann : *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*. Thèse de doctorat, Université Paris VI - LKB, 2004.

[BT56] R. Hanbury Brown et R. Q. Twiss : Correlation between photons in two coherent beams of light. *Nature*, 177, 1956.

[BW02] M. Born et E. Wolf : *Principles of Opticsand 7th Edition*. 2002.

[Cas12] Elsa Cassette : *Nanocristaux de semi-conducteurs II-VI et I-III-VI - Contrôle des propriétés optiques de structures coeur/coque*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI - LPEM, 2012.

[CBB+14] D. Canneson, L. Biadala, S. Buil, X. Quélin, C. Javaux, B. Dubertret et J-P. Hermier : Blinking suppression and biexcitonic emission in thick-shell CdSe/CdS nanocrystals at cryogenic temperature. *Phys. Rev. B*, 89:035303, 2014.

[CCK+11] A. I. Chizhik, A. M. Chizhik, D. Khoptyar, S. Bär et A. J. Meixner : Excitation isotropy of single CdSe/ZnS nanocrystals. *Nano Lett.*, 11:1131, 2011.

[CEM+10] A. Cyphersmith, K. Early, A. Maksov, J. Graham, Y. Wang et M. Barnes : Disentangling the role of linear transition dipole in band-edge emission from single CdSe/ZnS quantum dots : combined linear anisotropy and defocused emission pattern imaging. *Appl. Phys. Lett.*, 97:121915, 2010.

[CGL+96] M. Chamarro, C. Gourdon, P. Lavallard, O. Lublinskaya et A. I. Ekimov : Enhancement of electron-hole exchange interaction in CdSe nanocrystals : A quantum confinement effect. *Phys. Rev. B*, 53:1336, 1996.

[CGZ+12] D. Coursault, J. Grand, B. Zappone, H. Ayeb, G. Lévi, N. Félidj et E. Lacaze : Linear self-assembly of nanoparticles within liquid crystal defect arrays. *Adv. Mater.*, 24:1461–1465, 2012.

[CNG+01] X. Chen, A. Nazzal, D. Goorskey, M. Xiao, Z. A. Peng et X. Peng : Polarization spectroscopy of single CdSe quantum rods. *Phys. Rev. B*, 64: 245304–1, 2001.

[CNG+07] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. Della Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I. R. Franchini, M. Nadasan, A. F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne et L. Manna : Synthesis and micrometer-scale assembly of colloidal CdSe/CdS nanorods prepared by a seeded growth approach. *Nano Lett.*, 7:2942, 2007.

[Cou13] Delphine Coursault : *Décoration de réseaux linéaires de défauts smectiques par des nanoparticules dŠor*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI - INSP, 2013.

[CPB+10] E. Cassette, T. Pons, C. Bouet, M. Helle, L. Bezdetnaya, F. Marchal et B. Dubertret : Synthesis and characterization of near-infrared Cu-In-Se/ZnS core/shell quantum dots for in vivo imaging. *Chem. Mater.*, 22:6117–6124, 2010.

[CSB03] I. Chung, K. T. Shimizu et M. G. Bawendi : Room temperature measurements of the 3D orientation of single CdSe quantum dots using polarization microscopy. *Proc. Nat. Ac. Sci.*, 100:405, 2003.

[CvBO07] F. Cichos, C. von Borczyskowski et M. Orrit : Power-law intermittency of single emitters. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 12:272–284, 2007.

[CVH+08] Y. Chen, J. Vela, H. Htoon, J. L. Casson, D. J. Werder, D. A. Bussian, V. I. Klimov et J. A. Hollingsworth : ŞgiantŤ multishell CdSe nanocrystal quantum dots with suppressed blinking. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:5026–5027, 2008.

[CWBB02] S. Coe, W-K. Woo, M. Bawendi et V. Bulovic : Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices. *Nature*, 420:800–803, 2002.

[DC11] L. Douillard et F. Charra : High-resolution mapping of plasmonics modes : photoemission and scanning tunneling luminescence microscope. *J. Phys. D : App. Phys.*, 44:464002, 2011.

[DCF07] L. Douillard, F. Charra et C. Fiorini : Optical properties of metal nanoparticles as probed by photoemission electron microscopy. *J. App. Phys.*, 101:083518, 2007.

[DCK+08] L. Douillard, F. Charra, Z. Korczak, R. Bachelot, S. Kostcheev, G. Lerondel, P-M. Adam et P. Royer : Short range plasmon resonators probed by photoemission electron microscopy. *Nano Lett.*, 8:935, 2008.

[DCTM97] R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien et W. E. Moerner : On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein. *Nature*, 388:355, 1997.

[DEWD03] E. Devaux, T. W. Ebbesen, J-C. Weeber et A. Dereux : Launching and decoupling surface plasmons via micro-gratings. *App. Phys. Lett.*, 83:4936, 2003.

[DJJ+04] A. Débarre, R. Jaffiol, C. Julien, D. Nutarelli, A. Richard, P. Tchénio, F. Chaput et J.-P Boilot : Quantitative determination of the 3D dipole orientation of single molecules. *Eur. Phys. J. D*, 28:67–77, 2004.

[DKH+03] H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Hohenau, A. Leitner et F. R. Aussenegg : Efficiency of local light-plasmon coupling. *App. Phys. Lett.*, 83:3665, 2003.

[DNM98] R. M. Dickson, D. J. Norris et W. E. Moerner : Simultaneous imaging of individual molecules aligned both parallel and perpendicular to the optic axis. *Phys. Rev. Lett.*, 81:5322, 1998.

[DPK+10] B. Ding, M. E. Pemble, A. V. Korovin, U. Peschel et S. G. Romanov : Three-dimensional photonic crystals with an active surface : Gold film terminated opals. *Phys. Rev. B*, 82:035119, 2010.

[DQL+09] S. Deka, A. Quarta, M. G. Lupo, A. Falqui, S. Boninelli, C. Giannini, G. Morello, M. De Giorgi, G. Lanzani, C. Spinella, R. Cingolani, T. Pellegrino et L. Manna : CdSe/CdS/ZnS double shell nanorods with high photoluminescence efficiency and their exploitation as biolabeling probes. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:2948–2958, 2009.

[DRVM+97] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen et M. G. Bawendi : (CdSe)ZnS core-shell quantum dots : Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B*, 101:9463, 1997.

[Dub] Benoît Dubertret : https ://blog.espci.fr/qdots/.

[Efr04] A. L. Efros : *Semiconductors and Metal Nanocrystals.* Dekker, New York, 2004.

[EHSK+93] A. I. Ekimov, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina et A. L. Efros : Absorption and intensity-dependent photoluminescence measurements on CdSe quantum dots : assignment of the first electronic transitions. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10:100, 1993.

[EMKA05] R. J. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato et D. D. Awschalom : Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond. *Nat. Phys.*, 1:94, 2005.

[EMO+09] K. T. Early, K. D. McCarthy, M. Y. Odoi, P. K. Sudeep, T. Emrick et M. D. Barnes : Linear dipole behavior in single CdSe-oligo(phenylene vinylene) nanostructures. *ACS Nano*, 3:453, 2009.

[ENB99] S. A. Empedocles, R. Neuhauser et M. G. Bawendi : Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy. *Nature*, 399:126, 1999.

[End00] J. Enderlein : Theoretical study of detection of a dipole emitter through an objective with high numerical aperture. *Optics Letters*, 25:634, 2000.

[EO84] A. I. Ekimov et A. A. Onushchenko : Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal. *JETP Lett.*, 40:1136, 1984.

[ER93] A. L. Efros et A. V. Rodina : Band-edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals. *Phys. Rev. B*, 47:10005–10007, 1993.

[ER97] A. L. Efros et M. Rosen : Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1110, 1997.

[ERK+96] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris et M. Bawendi : Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : dark and bright exciton states. *Phys. Rev. B*, 54:4843–4856, 1996.

[ESB+02] H-J. Eisler, V. C. Sundar, M. G. Bawendi, M. Walsh, et H. I. Smith et V. Klimov : Color-selective semiconductor nanocrystal laser. *App. Phys. Lett.*, 80:4614, 2002.

[FA10] C. Farcau et S. Astilean : Mapping the SERS efficiency and hot-psots localization on gold film over nanospheres substrates. *J. Phys. Chem. C*, 114: 11717, 2010.

[FCZB05] B. Fisher, J-M. Caruge, D. Zehnder et M. Bawendi : Room-temperature ordered photon emission from multiexciton states in single CdSe core-shell nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 94:087403, 2005.

[FEG+02] P. Ferrand, M. Egen, B. Griesebock, J. Ahopelto, M. Müller, R. Zentel, S. G. Romanov et C. M. Sotomayor Torres : Self-assembly of three-dimensional photonic crystals on structured silicon wafers. *App. Phys. Lett.*, 81:2689, 2002.

[FGD+10] M. Flämmich, M. C. Gather, N. Danz, D. Michaelis, A. H. Bräuer, K. Meerholz et A. Tünnermann : Orientation of emissive dipoles in OLEDs : Quantitative in situ analysis. *Organic Electronics*, 11:1039–1046, 2010.

[FGVA12] C. Farcau, M. Giloan, E. Vinteler et S. Astilean : Understanding plasmon resonances of metal-coated colloidal crystal monolayers. *App. Phys. B*, 106:849, 2012.

[FLKA14] J. S. Fakonas, H. Lee, Y. A. Kelaita et H. A. Atwater : Two-plasmon quantum interference. *Nature Photonics*, 8:317, 2014.

[Fou01] J. T. Fourkas : Rapid determination of the three-dimensional orientation of single molecules. *Opt. Lett.*, 26:211, 2001.

[FPO+99] R. A. Farrer, M. J. Previte, C. E. Olson, L. A. Peyser, J. T. Fourkas et P. T So : Single-molecule detection with a two-photon fluorescence microscope with fast-scanning capabilities and polarization sensitivity. *Optics Letters*, 24: 1832–1834, 1999.

[FQS+03] J. N. Forkey, M. E. Quinlan, M. A. Shaw, J. E. T. Corrie et Y. E. Goldman : Three-dimensional structural dynamics of myosin v by single-molecule fluorescence polarization. *Nature*, 422:399, 2003.

[Fre12] H. Frederich : *Cristaux photoniques et plasmoniques, couplage à des émetteurs fluorescents*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI - INSP, 2012.

[FW84] G. W. Ford et W. H. Weber : Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces. *Physics Reports (Review Section of Physics Letters)*, 113:195–287, 1984.

[FWL+11] H. Frederich, F. Wen, J. Laverdant, L. Coolen, C. Schwob et A. Maître : Isotropic broadband absorption by a macroscopic self-organized plasmonic crystal. *Opt. Express*, 19:24424, 2011.

[GCRW96] F. Güttler, M. Croci, A. Renn et U. P. Wild : Single molecule polarization spectroscopy : pentacene in p-terphenyl. *Chem. Phys.*, 211:421, 1996.

[GdVG+11] O. Gazzano, S. Michaelis de Vasconcellos, K. Gauthron, C. Symonds, J. Bloch, P. Voisin, J. Bellessa, A. Lemaître et P. Senellart : Evidence for confined tamm plasmon modes under metallic microdisks and application to the control of spontaneous optical emission. *Phys. Rev. Lett.*, 107:247402, 2011.

[GFM+11] N. Griffete, H. Frederich, A. Maître, M. M. Chehimi, S. Ravaine et C. Mangeney : Photonic crystal pH sensor containing a planar defect for fast and enhanced response. *J. Chem. Phys.*, 21:13052, 2011.

[GGS+11] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, M. Sykora, J. A. Hollingsworth, V. I. Klimov et H. Htoon : Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots. *Nature*, 479:203–207, 2011.

[GGS+12] C. Galland, Y. Ghosh, A. Steinbrück, J. A. Hollingsworth, H. Htoon et V.I. Klimov : Lifetime blinking in nonblinking nanocrystal quantum dots. *Nature Communications*, 3:908, 2012.

[GKGK02] S. Günther, B. Kaulich, L. Gregoratti et M. Kiskinova : Photoelectron microscopy and applications in surface and materials science. *Progress in Surface Science*, 70:187, 2002.

[GLIS+11] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, A. Blanco et C. López : Self-assembled photonic structures. *Adv. Mater.*, 23:30, 2011.

[GLPLCML03] J. F. Galisteo-López, E. Palacios-Lidón, E. Castillo-Martínez et C. López : Optical study of the pseudogap in thickness and orientation controlled artificial opals. *Phys. Rev. B*, 68:115109, 2003.

[GS08] P. Guyot-Sionnest : Colloidal quantum dots. *C. R. Physique*, 7:777, 2008.

[GZS+12] C. Guo, C. Zhou, N. Sai, B. Ning, M. Liu, H. Chen et Z. Gao : Detection of bisphenol A using an opal photonic crystal sensor. *Sensors and Actuators B*, 166-167:17, 2012.

[HEC+96] T. Ha, Th. Enderle, D. S. Chemla, P. R. Selvin et S. Weiss : Single molecule dynamics studied by polarization modulation. *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3979, 1996.

[Hec12] B. Hecht : Optics fourth edition. *International Edition*, 2012.

[HFC+08] H. Htoon, M. Furis, S. A. Crooker, S. Jeong et V. I. Klimov : Linearly polarized "fine structure" of the bright exciton state in individual CdSe nanocrystal quantum dots. *Phys. Rev. B*, 77:035328, 2008.

[HGS96] M. A. Hines et P. Guyot-Sionnest : Synthesis and characterization of strongly luminescing ZnS-capped CdSe nanocrystals. *J. Phys. Chem.*, 100:468–471, 1996.

[HH08] J. Hohlbein et C. G. Hübner : Three-dimensional orientation determination of the emission dipoles of single molecules : the shot-noise limit. *J. Chem. Phys.*, 129:094703, 2008.

[HHBI06] K. Hennessy, C. Högerle E. Hu, A. Badolato et A. Imamoglu : Tuning photonic nanocavities by atomic force microscope nano-oxidation. *Appl. Phys. Lett.*, 89:041118, 2006.

[HHG+07] A. Hinderhofer, U. Heinemeyer, A. Gerlach, S. Kowarik, R. M. J. Jacobs, Y. Sakamoto, T. Suzuki et F. Schreiber : Optical properties of pentacene and perfluoropentacene thin films. *J. Chem. Phys.*, 127:194705, 2007.

[HHS+13] I. Hadar, G. B. Hitin, A. Sitt, A. Faust et U. Banin : Polarization properties of semiconductor nanorod heterostructures : from single particles to the ensemble. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4:502–507, 2013.

[HKZ+12] C. R. Head, E. Kammann, M. Zanella, L. Manna et P. G. Lagoudakis : Spinning nanorods - active optical manipulation of semiconductor nanorods using polarized light. *Nanoscale*, 4:3693, 2012.

[HLCW99] T. Ha, T. A. Laurence, D. S. Chemla et S. Weiss : Polarization spectroscopy of single fluorescent molecules. *J. Phys. Chem. B*, 103:6839, 1999.

[HLY+01] J. Hu, L. Li, W. Yang, L. Manna, L. Wang et A. P. Alivisatos : Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods. *Science*, 292: 2060, 2001.

[Hon13] Phan Ngoc Hong : *Planar defect in a self-organizedphotonic crystal : synthesis, optical characterization and study of the fluorescence of nanocrystals embedded in the defect.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI - INSP, 2013.

[HRT01] F. Heringdorf, M. C. Reuter et R. M. Tromp : Growth dynamics of pentacene thin films. *Nature*, 412:517, 2001.

[HSR+11] C. Hrelescu, T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, G. Laurent, L. Douillard et F. Charra : Selective excitation of individual plasmonic hotspots at the tips of single gold nanostars. *Nano Lett.*, 11:402, 2011.

[HWL+02] J. Hu, L. W. Wang, L.-S. Li, W. Yang et A. P. Alivisatos : Semiempirical pseudopotential calculation of electronic states of CdSe quantum rods. *J. Phys. Chem. B*, 106:2447–2452, 2002.

[INSK10] H. Ishitobi, I. Nakamura, Z. Sekkat et S. Kawata : Orientational imaging of single molecules by using azimuthal and radial polarizations. *J. Phys. Chem. B*, 114:2565–2571, 2010.

[Jav12] Clémentine Javaux : *Etude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI - LPEM, 2012.

[JBWC99] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Wang et V. L. Colvin : Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem. Mater.*, 11:2132, 1999.

[JMD+13] C. Javaux, B. Mahler, B. Dubertret, A. Shabaev, A. V. Rodina, Al. L. Efros, D. R. Yakovlev, F. Liu, M. Bayer, G. Camps, L. Biadala, S. Buil, X. Quélin et J-P. Hermier : Thermal activation of non-radiative Auger recombination in charged colloidal nanocrystals. *Nature Nanotechnology*, 8:206, 2013.

[JMM+08] V. Jacques, J. D. Murray, F. Marquier, D. Chauvat, F. Grosshans, F. Treussart et J.-F. Roch : Enhancing single-molecule photostability by optical feedback from quantum jump detection. *App. Phys. Lett.*, 93:203307, 2008.

[Joa01] J. D. Joannopoulos : Photonics : Self-assembly lights up. *Nature*, 414:257, 2001.

[JS97] J. Jasny et J. Sepiol : Single molecules observed by immersion mirror objective. a novel method of finding the orientation of a radiating dipole. *Chem. Phys. Lett.*, 273:439, 1997.

[KB07] P. G. Kik et M. L. Brongersma : *Surface Plasmon Nanophotonics*. 2007.

[KBH+99] S. Kershaw, M. Burt, M. Harrison, A. Rogach, H. Weller et A. Eychmüller : Colloidal CdTe/HgTe quantum dots with high photoluminescence quantum efficiency at room temperature. *App. Phys. Lett.*, 75:1694, 1999.

[KDW+99] J. R. Krenn, A. Dereux, J. C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J. P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F. R. Aussenegg et C. Girard : Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 82:2590, 1999.

[KFH+00] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher et D. J. Nesbitt : Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots : a universal power law behavior. *J. Chem. Phys.*, 112:3117, 2000.

[KFH+01] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher et D. J. Nesbitt : "on"/"off" fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots. *J. Chem. Phys.*, 115:1028, 2001.

[KGH+12] J. S. Kamal, R. Gomes, Z. Hens, M. Karvar, K. Neyts, S. Compernolle et F. Vanhaecke : Direct determination of absorption anisotropy in colloidal quantum rods. *Phys. Rev. B*, 85:035126, 2012.

[KHY+04] R. Krishnan, M. A. Hahn, Z. Yu, J. Silcox, P. M. Fauchet et T. D. Krauss : Polarization surface-charge density of single semiconductor quantum rods. *Phys. Rev. Lett.*, 21:216803, 2004.

[KKP+03] F. Koberling, U. Kolb, G. Philipp, I. Potapova, Th. Basché et A. Mews : Fluorescence anisotropy and crystal structure of individual semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem. B*, 107:7463, 2003.

[KMX+00] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, Su Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H-J. Eisler et M. G. Bawendi : Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science*, 290:314–317, 2000.

[KR68] E. Kretschmann et H. Raether : Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light. *Z. Naturforsch. A*, 23:2135, 1968.

[KSW+02] O. Kamalin, R. A. Schoonheydt, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons et I. Dekany : Ordering and optical properties of monolayers and multilayers of silica spheres deposited by the Langmuir Blodgett method. *J. Mater. Chem*, 12:3268, 2002.

[LAB+12] H. S. Lee, C. Awada, S. Boutami, F. Charra, L. Douillard et R. Espiau de Lamaestre : Loss mechanisms of surface plasmon polaritons propagating on a smooth polycrystalline Cu surface. *Opt. Express*, 20:8974, 2012.

[LBB+09] L. Landström, D. Brodoceanu, D. Bäuerle, F. J. Garcia-Vidal, S. G. Rodrigo et L. Martin-Moreno : Extraordinary transmission through metal-coated monolayers of microspheres. *Opt. Express*, 17:761, 2009.

[LBG+00] B. Lounis, H.A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos et W.E. Moerner : Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence. *Chem. Phys. Lett.*, 329:399–404, 2000.

[LCX+10] Q. Li, X-J. Chen, Y. Xu, S. Lan, H-Y. Liu, Q-F. Dai et L-J. Wu : Photoluminescence properties of the CdSe quantum dots accompanied with rotation of the defocused wide-field fluorescence images. *J. Chem. Phys. C*, 114:13427–13432, 2010.

[LFH+98] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. R. Kurtz et Jim Bur : A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths. *Nature*, 394:251, 1998.

[LGB+14] J. Laverdant, S. Aberra Guebrou, F. Bessueille, C. Symonds et J. Bellessa : Leakage interferences applied to surface plasmon analysis. *J. Opt. Soc. Am. A*, 31:1067, 2014.

[LGGLB+10] M. López-García, J. F. Galisteo-López, A. Blanco, J. Sánchez-Marcos, C. López et A. García-Martín : Enhancement and directionality of spontaneous emission in hybrid self-assembled photonic-plasmonic crystals. *Small*, 6:1757, 2010.

[LGLL09] H.-S. Leong, J. Guo, R. G. Lindquist et Q. H. Liu : Surface plasmon resonance in nanostructured metal films under the Kretschmann configuration. *J. App. Phys.*, 106:124314, 2009.

[LGPK08] A. Lan, J. Giblin, V. Protasenko et M. Kuno : Excitation and photoluminescence polarization anisotropy of single CdSe nanowires. *Appl. Phys. Lett.*, 92:183110, 2008.

[Lhu10] Sandrine Ithurria Lhuillier : *Synthèses et caractérisations de nanoparticules de semiconducteurs II-VI de géométries contrôlées.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI - LPEM, 2010.

[LLV+13] C. Lethiec, J. Laverdant, H. Vallon, C. Javaux, B. Dubertret, J-M. Frigerio, C. Schwob, L. Coolen et A. Maitre : Three-dimensional orientation measurement of a single fluorescent nanoemitter by polarization analysis. *Phys. Rev. X*, 2013.

[LLX+12] T. Li, Q. Li, Y. Xu, X-J. Chen, Q-F. Dai, H. Liu, S. Lan, S. Tie et L-J. Wu : Three-dimensional orientation sensors by defocused imaging of gold nanorods through an ordinary wide-field microscope. *ACS Nano*, 6:1268–1277, 2012.

[LM01] M. A. Lieb et A. J. Meixner : A high numerical aperture parabolic mirror as imaging device for confocal microscopy. *Opt. Express*, 8:458, 2001.

[LPC+13] C. Lethiec, F. Pisanello, L. Carbone, A. Bramati, L. Coolen et A. Maître : Polarimetry-based analysis of dipolar transitions of single colloidal CdSe/CdS dot-in-rods. *arXiv 1401.1030*, 2013.

[LSL+09] K. Liu, C. Sun, N. C. Linn, B. Jiang et P. Jiang : Wafer-scale surface-enhanced Raman scattering substrates with highly reproducible enhancement. *J. Phys. Chem. C*, 113:14804, 2009.

[LTL03] O. Labeau, P. Tamarat et B. Lounis : Temperature dependence of the luminescence lifetime of single CdSe/ZnS quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 90:257404, 2003.

[Luk79] W. Lukosz : Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane dielectric interface. III. Radiation patterns of dipoles with arbitrary orientation. *J. Opt. Soc. Am.*, 69:1495, 1979.

[Luk81] W. Lukosz : Light emission by multipole sources in thin layers. I. Radiation patterns of electric and magnetic dipoles. *J. Opt. Soc. Am.*, 71, 1981.

[LZK11] K. Liu, N. Zhao et E. Kumacheva : Self-assembly of inorganic nanorods. *Chem. Soc. Rev.*, 40:656–671, 2011.

[LZN04] M. A. Lieb, J. Zavislan et L. Novotny : Single-molecule orientations determined by direct emission pattern imaging. *J. Opt. Soc. Am. B*, 21:1210, 2004.

[Mai07] Stefan A. Maier : *Plasmonics : Fundamental and Applications*. Springer, 2007.

[MB03] T. Mokari et U. Banin : Synthesis and properties of CdSe/ZnS core/shell nanorods. *Chem. Mater.*, 15:3955–3960, 2003.

[MCHW08] A. I. Maaroof, M. B. Cortie, N. Harris et L. Wieczorek : Mie and Bragg plasmons in subwavelength silver semi-shells. *Small*, 4:2292, 2008.

[MGM+11] G. D. Marshall, T. Gaebel, J. C. F. Matthews, J. Enderlein, J. L. O'Brien et J. R. Rabeau : Coherence properties of a single dipole emitter in diamond. *New J. Phys.*, 13, 2011.

[MHC+11] W. Mu, D.-K. Hwang, R. P. H. Chang, M. Sukharev, D. B. Tice et J. B. Ketterson : Surface-enhanced Raman scattering from silver-coated opals. *J. Chem. Phys.*, 134:124312, 2011.

[MLD10] B. Mahler, N. Lequeux et B. Dubertret : Ligand-controlled polytypism of thick-shell CdSe/CdS nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 132:953–959, 2010.

[MLL+05] J. Müller, J. M. Lupton, P. G. Lagoudakis, F. Schindler, R. Koeppe, A. L. Rogach et J. Feldmann : Wave function engineering in elongated semiconductor nanocrystals with heterogeneous carrier confinement. *Nano Lett.*, 5:2044, 2005.

[MlNO91] T. Minakata, l. Nagoya et M. Ozaki : Highly ordered and conducting thin film of pentacene doped with iodine vapor. *J. App. Phys.*, 69:7354, 1991.

[MMB+03] Y. V. Miklyaev, D. C. Meisel, A. Blanco, G. von Freymann, K. Busch, W. Koch, C. Enkrich, M. Deubel et M. Wegener : Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography : fabrication, optical characterization, and band-structure calculations. *App. Phys. Lett.*, 82:1284, 2003.

[MMCP+11] V. Martínez-Martínez, C. Corcóstegui, J. Bañuelos Prieto, L. Gartzia, S. Salleres et I. López Arbeloa : Distribution and orientation study of

dyes intercalated into single sepiolite fibers. A confocal microscopy approach. *J. Mater. Chem.*, 21:269, 2011.

[MMT+08] N. Marquestaut, A. Martin, D. Talaga, L. Servant, S. Ravaine, S. Reculusa, D. M. Bassani, E. Gillies et F. Lagugné-Labarthet : Raman enhancement of azobenzene monolayers on substrates prepared by Langmuir-Blodgett deposition and electron-beam lithography techniques. *Langmuir*, 24:11313, 2008.

[MPB+05] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir et S. Weiss : Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. *Science*, 307:538, 2005.

[MSB+08] B. Mahler, P. Spinicelli, S. Buil, X. Quln, J-P. Hermier et B. Dubertret : Towards non-blinking colloidal quantum dots. *Nature Mater.*, 7:659–664, 2008.

[MTF+07] O. I. Muskens, J. Treffers, M. Forcales, M. T. Borgström, E. P. Bakkers et J. Gómez Rivas : Modification of the photoluminescence anisotropy of semiconductor nanowires by coupling to surface plasmon polaritons. *Optics Letters*, 32:2097, 2007.

[MTHB96] J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris et L. E. Brus : Imaging and time-resolved spectroscopy of single molecules at an interface. *Science*, 272:255, 1996.

[NBYB01] L. Novotny, M.R. Beversluis, K. S. Youngworth et T. G. Brown : Longitudinal field modes probed by single molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 86:5251, 2001.

[NCZ94] S. Nie, D.T. Chiu et R.N. Zare : Probing individual molecules with confocal fluorescence microscopy. *Science*, 266:1018, 1994.

[NDB+96] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris et L. E. Brus : Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *Nature*, 283:802–804, 1996.

[NERB96] D. J. Norris, A. L. Efros, M. Rosen et M. G. Bawendi : Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots. *Phys. Rev. B*, 53:16347, 1996.

[NH12] L. Novotny et B. Hecht : *Principles of Nano-optics - Seocond Edition.* 2012.

[NVRE93] S. Nettesheim, A. Vonoertzen, H. H. Rotermund et G. Ertl : Reaction diffusion patterns in the catalytic CO-oxidation on Pt(110) -front propagation and spiral waves. *J. Chem. Phys.*, 98:9977, 1993.

[OB90] M. Orrit et J. Bernard : Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 65:2716, 1990.

[OKI+12] M. Ohmachi, Y. Komori, A. H. Iwane, F. Fujii, T. Jin et T. Yanagida : Fluorescence microscopy for simultaneous observation of 3D orientation and movement and its application to quantum rod-tagged myosin V. *PNAS*, 109: 5294–5298, 2012.

[Ott68] A. Otto : Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Z. Physik*, 216:398, 1968.

[Par56] R. Pariser : Theory of the electronic spectra and structure of the polyacenes and of alternant hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 24:250, 1956.

[PCH10] T. Puangmali, M. Califano et P. Harrison : Monotonic evolution of the optical properties in the transition from three-to-quasi-two-dimensional quantum confinement in InAs nanorods. *J. Phys. Chem. C*, 114:6901–6908, 2010.

[PD10] T. Pons et B. Dubertret : Towards new fluorescent nanomarkers for biomedical imaging. *Biofutur*, pages 40–43, 2010.

[PGE04] D. Patra, I. Gregor et J. Enderlein : Image analysis of defocused single-molecule images for three-dimensional molecule orientation studies. *J. Phys. Chem. A*, 108:6836, 2004.

[PGES05] D. Patra, I. Gregor, J. Enderlein et M. Sauer : Defocused imaging of quantum-dot angular distribution of radiation. *App. Phys. Lett.*, 87:101103, 2005.

[Phi89] A. P. Philipse : Solid opaline packings of colloidal silica spheres. *J. Mater. Sci. Lett.*, 8:1371, 1989.

[Pis11] Ferruccio Pisanello : *Single Photon Sources Based on Colloidal Nanocrystals and Two Photon Polariton Laser*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI - LKB, 2011.

[PLM+13] F. Pisanello, G. Leménager, L. Martiradonna, L. Carbone, S. Vezzoli, P. Desfonds, P. Davide, Cozzoliand, J-P. Hermier, E. Giacobino, R. Cingolani, M. De Vittorio et Alberto Bramati : Non-blinking single-photon generation with anisotropic colloidal nanocrystals : Towards room-temperatureand efficient and colloidal quantum sources. *Adv. Mater.*, 25:1973, 2013.

[PML+10] F. Pisanello, L. Martiradonna, G. Leménager, P. Spinicelli, A. Fiore, L. Manna, J.-P. Hermier, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio et A. Bramati : Room temperature-dipolelike single photon source with a colloidal dot-in-rod. *Applied Physics Letters*, 96:033101, 2010.

[PML+14] L. Pelliser, M. Manceau, C. Lethiec, D. Coursault, S. Vezzoli, G. Leménager, L. Coolen, M. DeVittorio, F. Pisanello, L. Carbone, A. Maitre, A. Bramati et E. Lacaze : Alignment and orientation of single rod-shaped nanocrystals dynamically driven by line defects in liquid crystals. 2014.

[PMM+08] E. Popov, D. Maystre, R. C. McPhedran, M. Nenière, M. C. Hutley et G. H. Derrick : Total absorption of unpolarized light by crossed gratings. *Opt. Express*, 16:6146, 2008.

[PMS+10] F. Pisanello, L. Martiradonna, P. Spinicelli, A. Fiore, J.P. Hermier, L. Manna, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio et A. Bramati : Dots-in-rods as polarized single photon sources. *Superlattices and Microstructures*, 47:165–169, 2010.

[PMY+00] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich et A. P. Alivisatos : Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*, 404:59–61, 2000.

[PQS+10] F. Pisanello, A. Qualtieri, T. Stomeo, L. Martiradonna, R. Cingolani, A. Bramati et M. De Vittorio : High-Purcell-factor dipolelike modes at visible wavelengths in H1 photonic crystal cavity. *Optics Letters*, 35:1509, 2010.

[PSKN12] L. Penninck, F. Steinbacher, R. Krause et K. Neyts : Determining emissive dipole orientation in organic light emitting devices by decay time measurement. *Organic Electronics*, 13:3079–3084, 2012.

[QPG+10] A. Qualtieri, F. Pisanello, M. Grande, T. Stomeo, L. Martiradonna, G. Epifani, A. Fiore, A. Passaseo et M. De Vittorio : Emission control of colloidal nanocrystals embedded in Si3N4 photonic crystal H1 nanocavities. *Microelectronic Engineering*, 87:1435–1438, 2010.

[REKB04] E. Rothenberg, Y. Ebenstein, M. Kazes et U. Banin : Two-photon fluorescence microscopy of single semiconductor quantum rods : direct observation of highly polarized nonlinear absorption dipole. *J. Phys. Chem. B*, 108:2797–2800, 2004.

[RNVE92] H. H. Rotermund, S. Nettesheim, A. Vonoertzen et G. Ertl : Observation of surface diffusion of adsorbates on metal surfaces by photoemission electron microscopy (PEEM). *Surf. Sci.*, 275:L645, 1992.

[RPL09] P. Reiss, M. Protière et L. Li : Core/shell semiconductor nanocrystals. *Small*, 5:154, 2009.

[RR03] S. Reculusa et S. Ravaine : Synthesis of colloidal crystals of controllable thickness through the Langmuir Blodgett technique. *Chem. Mater.*, 15:598, 2003.

[RVGPvH97] A. G. Ruiter, J. A. Veerman, M. F. Garcia-Parajo et N. F. van Hulst : Single molecule rotational and translational diffusion observed by near-field scanning optical microscopy. *J. Phys. Chem. A.*, 101:7318–7323, 1997.

[SBC+10] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White et M. L. Brongersma : Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Mater.*, 9:193, 2010.

[SBGC05] R. Schuster, M. Barth, A. Gruber et F. Cichos : Defocused wide field fluorescence imaging of single CdSe/ZnS quantum dots. *Chem. Phys. Lett.*, 413:280–283, 2005.

[SBQ+09] P. Spinicelli, S. Buil, X. Quélin, B. Mahler, B. Dubertret et J.-P. Hermier : Bright and grey states in CdSe-CdS nanocrystals exhibiting strongly reduced blinking. *Phys. Rev. Lett.*, 102:136801, 2009.

[SCvB05] J. Schuster, F. Cichos et C. von Borczyskowski : Influence of self-trapped states on the fluorescence intermittency of sngle molecules. *Appl. Phys. Lett.*, 87:051915, 2005.

[SE04] A. Shabaev et A. L. Efros : 1D exciton spectroscopy of semiconductor nanorods. *Nano Lett.*, 4, 2004.

[SFZ+97] W. Swiech, G. H. Fecher, C. Ziethen, O. Schmidt, G. Schönhense, K. Grzelakowski, C. M. Schneider, R. Frömter, H. P. Oepen et J. Kirschner : Recent progress in photoemission microscopy with emphasis on chemical and magnetic sensitivity. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 84:171, 1997.

[SGTS03] J. Stropp, G. Brehm G. Trachta et S. Schneider : A new version of Ag-FON substrates for high-throughput analytical SERS applications. *J. Raman Spectrosc.*, 34:26, 2003.

[SHN00] B. Sick, B. Hecht et L. Novotny : Orientational imaging of single molecules by annular illumination. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4482, 2000.

[SHSE04] K. Sasahara, T. Hyodo, Y. Shimizu et M. Egashira : Macroporous and nanosized ceramic films prepared by modified sol-gel method with PMMA microsphere templates. *Electroceramics VIII*, 24:1961, 2004.

[SJKW97] J. Sepiol, J. Jasny, J. Keller et U. P. Wild : Single molecules observed by immersion mirror objective. The orientation of terrylene molecules via the direction of its transition dipole moment. *Chem. Phys. Lett.*, 273:444, 1997.

[SMB+09] P. Spinicelli, B. Mahler, S. Buil, X. Quélin, B. Dubertret et J-P. Hermier : Non-blinking semiconductor colloidal quantum dots for biology, optoelectronics and quantum optics. *Chem. Phys. Chem.*, 10:879–882, 2009.

[Spi09] P. Spinicelli : *Contrôle des propriétés quantiques de fluorescence des nanocristaux semi-conducteurs*. Thèse de doctorat, LKB - Université Paris-Diderot - Paris VII, 2009.

[SSMB11] A. Sitt, A. Salant, G. Menagen et U. Banin : Highly emissive nano rod-in-rod heterostructures with strong linear polarization. *Nano Lett.*, 11:2054–2060, 2011.

[STZ+10] J. Sun, C-J. Tang, P. Zhan, Z-I. Han, Z-S. Cao et Z-L. Wang : Fabrication of centimeter-sized single-domain two-dimensional colloidal crystals in a wedge-shaped cell under capillary forces. *Langmuir*, 26:7859, 2010.

[SZK01] C.X. Shan, Z.Liu et K.Hark : Photoluminescence polarization in individual CdSe nanowires. *Phys. Rev. B*, 64:245304, 2001.

[TES+06] E. Toprak, J. Enderlein, S. Syed, S. A. McKinney, R. G. Petschek, T. Ha, Y. E. Goldman et P. R. Selvin : Defocused orientation and position imaging (DOPI) of myosin V. *Proc. Nat. Ac. Sc.*, 103:6495, 2006.

[THS+05] N. Le Thomas, E. Herz, O. Schöps, U. Woggon et M. V. Artemyev : Exciton fine structure in single CdSe nanorods. *Phys. Rev. Lett.*, 94:016803, 2005.

[TKG+03] D. V. Talapin, R. Koeppe, S. Götzinger, A. Kornowski, J. M. Lupton, A. L. Rogach, O. Benson, J. Feldmann et H. Weller : Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality. *Nano Lett.*, 3: 1677–1681, 2003.

[TM96] J.K. Trautman et J.J. Macklin : Time-resolved spectroscopy of single molecules using near-field and far-field optics. *Chem. Phys.*, 205:221, 1996.

[TRH+00] W. Trabesinger, A. Renn, B. Hecht, U. P. Wild, A. Montali, P. Smith et C. Weder : Single-molecule imaging revealing the deformation-induced formation of a molecular polymer blend. *J. Phys. Chem. B*, 104:5221, 2000.

[TRK+01] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase et H. Weller : Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a Hexadecylamine-Trioctylphosphine Oxide-Trioctylphospine mixture. *Nano Lett.*, 1:207, 2001.

[Tro11] R. M. Tromp : Measuring and correcting aberrations of a cathode objective lens. *Ultramicroscopy*, 111:273, 2011.

[UIH+11] M. Usman, T. Inoue, Y. Harda, G.Klimeck et T. Kita : Experimental and atomistic theoretical study of degree of polarization from multilayer InAs/GaAs quantum dot stacks. *Phys. Rev. B*, 84:115321, 2011.

[UKC+13] S. Ungureanu, B. Kolaric, J. Chen, R. Hillenbrand et R. A. L. Vallée : Far-field disentanglement of modes in hybrid plasmonic-photonic crystals by fluorescence nano-reporters. *Nanophotonics*, 2:173, 2013.

[VBSN01] Y. A. Vlasov, X-Z Bo, J-C. Sturm et D. J. Norris : On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, 414:289, 2001.

[Vio09] C. Vion : *Couplage de nanocristaux colloïdaux à des structures photoniques.* Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie, 2009.

[VLS00] J. Vukovic, M. Loncar et A. Scherer : Surface plasmon enhanced light-emitting diode. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 36:1131, 2000.

[VLvV+99] J. A. Veerman, S. A. Levi, F. C. van Veggel, D. N. Reinhoudt et N. F. van Hulst : Near-field scanning optical microscopy of single fluorescent dendritic molecules. *J. Phys. Chem. A*, 103:11264–11270, 1999.

[VSC+10] C. Vion, P. Spinicelli, L. Coolen, C. Barthou, J-M. Frigerio, J-P. Hermier et A. Maître : Controlled modification of single colloidal CdSe/ZnS quantum dots fluorescence through interactions with gold surface plasmons. *Opt. Express*, 18:7440, 2010.

[Woo02] R. W. Wood : On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *Phil. Mag.*, 4:396, 1902.

[WRK+09] X. Wang, X. Ren, K. Kahen, M. A. Hahn, M. Rajeswaran, S. Maccagnano-Zacher, J. Silcox, G. E. Cragg, A. L. Efros et T. D. Krauss : Non-blinking semiconductor nanocrystals. *Nature*, 459:686–689, 2009.

[WW07] G. I. N. Waterhouse et M. R. Waterland : Opal and inverse opal photonic crystals : fabrication and characterization. *Polyhedron*, 26:356, 2007.

[YdML+14] Nguyen H. Y., W. Daney de Marcillac, C. Lethiec, Phan N. H., C. Schwob, A. Maître, Nguyen Q. L., Le V. V., P. Bénalloul, L. Coolen et Pham T. N. : Synthesis and optical properties of core/shell ternary/ternary CdZnSe/ZnSeS quantum dots. *Opt. Mater.*, 2014.

[Yeh05] Pochi Yeh : *Optical Waves in Layered Media.* Wiley, 2005.

[YGD+05] Z. Yu, L. Guo, H. Du, T. Krauss et J. Silcox : Shell distribution on colloidal CdSe/ZnS quantum dots. *Nano Lett.*, 5:565, 2005.

[YGS+08] Q. Yan, L. Gao, V. Sharma, Y-M. Chiang et C. C. Wong : Particle and substrate effects on colloidal self-assembly in a sessile drop. *Langmuir*, 24:11518, 2008.

[YZZ05] Q. Yan, Z. Zhou et X. S. Zhao : Inward-growing self-assembly of colloidal crystal films on horizontal substrates. *Langmuir*, 21:3158, 2005.

[ZSM05] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninovb et A. A. Maradudin : Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics Reports*, 408:131, 2005.