

Table des matières

Introduction générale	1
État de l'art.....	8
1.1 Nano-antennes optiques	9
1.1.1 Concept général.....	9
1.1.2 Nano-antennes métalliques	12
1.1.3 Nano-antennes diélectriques	14
1.2 Émetteur quantique	17
1.2.1 Principe d'absorption et d'émission.....	17
1.2.2 Puissance émise par un dipôle classique.....	18
1.2.3 Rendement quantique et taux de fluorescence.....	20
1.2.4 Densité locale des modes électromagnétiques (LDOS).....	22
1.2.5 Equivalences quantiques-classiques	23
1.3 Couplage entre une nano-antenne électrique et un émetteur quantique.....	23
Couplage nano-particule plasmonique - molécule unique.....	24
1.4 Transitions magnétiques.....	26
1.4.1 Découverte des transitions magnétiques dans les ions lanthanides	26
1.4.2 Manipulation de la luminescence des transitions magnétiques dans les ions lanthanides	27
1.4.3 Manipulation de l'émission des dipôles magnétiques par des nano-antennes optiques.....	30
1.4.4 Manipulation de l'excitation des dipôles magnétiques	33
1.5 Bibliographie	36
Mise en place du couplage des nanostructures métalliques aux émetteurs quantiques	40
2.1 Mise en place expérimentale	41
2.1.1 Microscopie optique en champ proche.....	41
2.1.2 Fabrication des pointes SNOM	44
2.1.3 Collage des nano-particules sur les pointes	46
2.2 Nano-émetteurs : KY_7F_{22} : Eu^{3+}	48
2.2.1 Synthèse des nano-émetteurs.....	48
2.2.2 Spectres des nano-émetteurs	49
2.2.3 Caractérisation des nano-émetteurs.....	51
2.3 Types de nano-structures utilisées et usinage	53
2.3.1 Nano-antenne dipolaire	53

2.3.2	Cavités circulaires	53
2.3.3	Cavités linéaires	54
2.4	Bibliographie	56
Manipulation de l'émission de transitions dipolaires magnétiques par l'utilisation de nano-antennes plasmoniques		58
3.1	Nano-antenne dipolaire.....	59
3.1.1	Propriétés optiques	59
	Dimension de la nano-antenne	61
3.1.2	Résultats expérimentaux.....	63
3.1.3	Interprétation des résultats obtenus et discussions	64
3.2	Cavités circulaires.....	66
3.2.2	Propriétés optiques	66
3.2.3	Résultats du scan de la cavité plasmonique de diamètre 860 nm	69
3.2.4	Résultats du scan de la cavité plasmonique de diamètre 580nm	70
3.2.5	Interprétation des résultats obtenus et discussions	71
3.3	Cavités linéaires	72
3.3.1	Propriétés optiques	72
3.3.2	Résultats expérimentaux.....	74
3.3.3	Densité locale des modes électromagnétiques relative radiative	76
3.3.4	Interprétation des résultats obtenus et discussions	77
3.4	Bibliographie	79
Cartographie de la distribution du champ magnétique au voisinage de nano-antennes optiques		81
4.1	Dispositif expérimental.....	82
4.1.1	Nano-antenne en bout de pointe fibrée	83
4.1.2	Dispositif d'asservissement	83
4.1.3	Principe de fonctionnement du nouveau microscope champ proche optique	85
4.2	Les nano-émetteurs excitables.....	89
4.2.1	Excitation de différentes particules contenant des ions europium	90
4.3	Perspectives	92
4.3.1	Évaporer de l'euporium en bout de pointe fibrée	93
4.3.2	Nano-antennes magnétiques en bout de pointe fibrée.....	95
4.3.3	Nano-fabriquer des nano-antennes sur des couches dopées en europium nano-structurées.....	96

4.3.4 Conclusion	98
4.4 Bibliographie	100
Conclusion générale.....	102

Introduction générale

Ce sujet de thèse s'inscrit dans la thématique de la nano-optique ou nano-photonique, dans laquelle les interactions lumière-matière à l'échelle nanométrique sont étudiées. Cette thématique, relativement récente a vu le jour suite aux travaux de J. Wessel qui a présenté l'analogie entre le comportement d'une nano-particule interagissant avec la lumière et celui d'une antenne microonde avec les ondes radios.¹⁻³ De cette analogie est apparu le nom de nano-antenne qui désigne une nano-structure permettant de contrôler et de modifier la lumière dans des volumes sub-longueur d'onde et aux longueurs d'onde optiques.⁴ Depuis, de nombreux chercheurs ont étudié et utilisé des nano-antennes dans différents domaines : biologie,^{5, 6} photovoltaïque,^{7, 8} microscopie champ proche optique^{9, 10}.

La nano-photonique et en particulier la microscopie champ proche optique a récemment démontré à la fois théoriquement et expérimentalement que les nano-antennes optiques peuvent manipuler et contrôler les propriétés d'émission et d'absorption de nano-objets fluorescents.^{1, 2, 10-12} Jusqu'à présent, la plupart des études du comportement des nano-antennes s'est uniquement concentré sur la possibilité pour de tels objets de confiner et d'augmenter le champ électrique de la lumière afin de modifier les propriétés d'absorption ou d'émission des transitions dipolaires électriques, par exemple de boîtes quantiques^{13, 14} ou de molécules fluorescentes.^{10, 15} Peu d'études ont été réalisées sur les modifications des transitions liées à des dipôles magnétiques. Ceci découle du fait que, au niveau quantique, les transitions dipolaires magnétiques sont au moins deux ordres de grandeur plus faibles que les transitions dipolaires électriques.¹⁶⁻¹⁸ Pour cette raison, les interactions entre les émetteurs quantiques et les nano-structures photoniques ont souvent été supposées n'être supportées que par la partie électrique de la lumière,¹⁹⁻²² la composante magnétique optique étant généralement ignorée.

Cependant, il a été démontré récemment que de fortes transitions dipolaires magnétiques se trouvent dans une certaine classe de matériaux métalliques tels que les ions de terres rares.^{23, 24} Les chercheurs ont donc naturellement exploré la manipulation de l'excitation et de l'émission des transitions dipolaires magnétiques de ces ions.^{25, 26} En particulier, pour l'ion europium trivalent Eu^{3+} , il a été démontré en utilisant une simple surface métallique, que

l'émission spontanée d'une transition dipolaire magnétique pouvait être manipulée de la même manière qu'une transition dipolaire électrique.²⁷⁻²⁹ Mais jusqu'ici, seuls des travaux théoriques ont étudié et démontré la capacité de nano-structures optiques à modifier l'émission spontanée de transitions dipolaires magnétiques en manipulant la LDOS magnétique à l'échelle nanométrique.³⁰⁻³² En ce qui concerne l'excitation des transitions dipolaires magnétiques, une récente étude a rapporté qu'il était possible, en utilisant un faisceau laser dont les champs électrique et magnétique ont été séparés spatialement, d'étudier l'excitation de transitions dipolaires magnétiques et de l'utiliser pour cartographier la partie magnétique de la lumière.³³

Dans ce travail, nous allons nous concentrer sur la partie magnétique de la lumière en étudiant le couplage champ proche entre des nano-structures optiques et des nano-émetteurs quantiques possédant des transitions dipolaires magnétiques. En particulier, nous étudierons l'émission et l'absorption des transitions dipolaires magnétiques et nous démontrerons que l'émission de ces dernières peut être manipulée de la même façon que celles des transitions électriques.

Pour cela, ce manuscrit est structuré de la manière suivante :

- **Chapitre 1 : Etat de l'art.** Dans ce premier chapitre, nous présenterons la notion de nano-antennes, les grandeurs fondamentales (telles que la désexcitation radiative et la densité locale des modes électromagnétiques LDOS) qui régissent la modification des propriétés physiques d'un émetteur quantique par son environnement photonique, l'état de l'art du couplage des nano-antennes avec des émetteurs quantiques ainsi que les récentes recherches sur les transitions dipolaires magnétiques de certains matériaux.
- **Chapitre 2 : Mise en place du couplage des nano-structures métalliques aux émetteurs quantiques.** Dans le second chapitre, nous présenterons le microscope champ proche optique (SNOM) que nous avons utilisé pour la caractérisation de l'émission de nano-émetteurs quantiques par des nano-structures. Ensuite, nous décrirons la procédure suivie pour la fabrication des pointes SNOM, ainsi que la

caractérisation des nano-émetteurs utilisés, des nano-cristaux dopés en europium $\text{KY}_7\text{F}_{22}:\text{Eu}^{3+}$. Enfin, nous décrirons les trois types de nano-structures que nous avons étudiées à savoir : des nano-antennes dipolaires, des cavités circulaires et des cavités linéaires ainsi que leur élaboration.

- **Chapitre 3 : Manipulation de l'émission de transitions dipolaires magnétiques par l'utilisation de nano-antennes plasmoniques.** Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats théoriques (par FDTD) et expérimentaux obtenus lors du couplage des nano-structures plasmoniques (présentées dans le chapitre 2) par les nano-émetteurs $\text{KY}_7\text{F}_{22}:\text{Eu}^{3+}$. Pour chaque structure, nous présenterons théoriquement ses propriétés optiques, la caractérisation du couplage de cette dernière avec la nano-particule par le dispositif expérimental ainsi que la synthèse et l'interprétation des résultats obtenus. En particulier, nous montrerons que l'émission du nano-cristal d'europium, peut être parfaitement manipulée et contrôlée par les cavités plasmoniques linéaires avec une augmentation, ou alternativement une diminution de l'émission spontanée suivant la position de la nano-particule sur la nano-structure. De plus, nous montrerons que nous avons pu récupérer la distribution spatiale des parties radiatives électriques et magnétiques de la LDOS à la surface des cavités.
- **Chapitre 4 : Cartographie de la distribution du champ magnétique par des nano-antennes optiques.** Le quatrième et dernier chapitre, est consacré à l'étude préliminaire sur l'excitation des transitions dipolaires magnétiques de nano-particules dopées en europium par des nano-antennes optiques dans le but de cartographier la partie magnétique du champ électromagnétique. Tout d'abord, nous présenterons un nouveau dispositif expérimental qui va permettre de détecter la partie magnétique optique. Ensuite, nous présenterons des résultats d'excitation de trois différentes particules contenant des ions europium Eu^{3+} , et nous montrerons que deux d'entre elles sont excitables par le champ magnétique sur une raie magnétique. Enfin, nous décrirons en détails trois différentes approches et expériences spécifiques que nous avons commencées et que nous souhaiterions

continuer prochainement afin d'accéder à la distribution du champ magnétique optique.

Ce travail de thèse démontre que la composante magnétique de la lumière peut être manipulée de la même manière que celle électrique et ce grâce à des nano-structures optiques. Nous sommes confiants que de nombreuses applications pourront en découler notamment dans les domaines de recherche tel que l'optoélectronique,³⁴ l'optique chirale,³⁵ la spintronique,³⁶ les métamatériaux,³⁷ les capteurs,³⁸ et bien d'autres. Le manuscrit s'achève par une conclusion générale sur le travail effectué accompagnée de plusieurs perspectives proposées dans le but de cartographier le champ magnétique optique mais également d'apporter des améliorations aux résultats démontrés au chapitre 3.

Bibliographie

1. Bharadwaj, P.; Deutsch, B.; Novotny, L. *Advances in Optics and Photonics* **2009**, 1, 3, 438-483.
2. Novotny, L.; Van Hulst, N. *Nature photonics* **2011**, 5, 2, 83.
3. Wessel, J. *JOSA B* **1985**, 2, 9, 1538-1541.
4. Krasnok, A. E.; Maksymov, I. S.; Denisyuk, A. I.; Belov, P. A.; Miroshnichenko, A. E.; Simovski, C. R.; Kivshar, Y. S. *Physics-Uspekhi* **2013**, 56, 6, 539.
5. Adato, R.; Yanik, A. A.; Amsden, J. J.; Kaplan, D. L.; Omenetto, F. G.; Hong, M. K.; Erramilli, S.; Altug, H. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, 106, 46, 19227-19232.
6. Garcia-Parajo, M. F. *Nature Photonics* **2008**, 2, 4, 201.
7. Briones, E.; Briones, J.; Cuadrado, A.; Martinez-Anton, J.; McMurtry, S.; Hehn, M.; Montaigne, F.; Alda, J.; Gonzalez, F. J. A. P. L. **2014**, 105, 9, 093108.
8. Robak, E.; Grześkiewicz, B.; Kotkowiak, M. J. O. M. **2014**, 37, 104-109.
9. Schnell, M.; Garcia-Etxarri, A.; Huber, A.; Crozier, K.; Aizpurua, J.; Hillenbrand, R. J. N. P. **2009**, 3, 5, 287.
10. Kühn, S.; Håkanson, U.; Rogobete, L.; Sandoghdar, V. J. P. r. l. **2006**, 97, 1, 017402.
11. Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L. *Physical Review Letters* **2006**, 96, 11.
12. Lodahl, P.; van Driel, A.; Nikolaev, I.; Irman, A. J. N. **2004**, 430, 7000, 654.
13. Farahani, J. N.; Pohl, D. W.; Eisler, H.-J.; Hecht, B. J. P. r. l. **2005**, 95, 1, 017402.
14. Song, J.-H.; Atay, T.; Shi, S.; Urabe, H.; Nurmikko, A. V. J. N. l. **2005**, 5, 8, 1557-1561.
15. Froufe-Pérez, L.; Carminati, R. J. P. R. B. **2008**, 78, 12, 125403.
16. Cowan, R. D., *The theory of atomic structure and spectra*. Univ of California Press: 1981.
17. Giessen, H.; Vogelgesang, R. J. S. **2009**, 326, 5952, 529-530.
18. Burrese, M.; Van Oosten, D.; Kampfrath, T.; Schoenmaker, H.; Heideman, R.; Leinse, A.; Kuipers, L. J. S. **2009**, 326, 5952, 550-553.
19. Chance, R.; Prock, A.; Silbey, R. J. A. C. P. **1978**, 37, 1-65.
20. Bharadwaj, P.; Novotny, L. J. O. E. **2007**, 15, 21, 14266-14274.
21. Bouchet, D.; Mivelle, M.; Proust, J.; Gallas, B.; Ozerov, I.; Garcia-Parajo, M. F.; Gulinatti, A.; Rech, I.; De Wilde, Y.; Bonod, N. J. P. R. A. **2016**, 6, 6, 064016.
22. Regmi, R.; Berthelot, J.; Winkler, P. M.; Mivelle, M.; Proust, J.; Bedu, F.; Ozerov, I.; Begou, T.; Lumeau, J.; Rigneault, H. J. N. l. **2016**, 16, 8, 5143-5151.
23. Judd, B. R. J. P. r. **1962**, 127, 3, 750.
24. Ofelt, G. J. T. j. o. c. p. **1962**, 37, 3, 511-520.
25. Choi, B.; Iwanaga, M.; Sugimoto, Y.; Sakoda, K.; Miyazaki, H. T. J. N. l. **2016**, 16, 8, 5191-5196.
26. De Dood, M.; Polman, A.; Fleming, J. J. P. R. B. **2003**, 67, 11, 115106.
27. Karaveli, S.; Zia, R. J. P. r. l. **2011**, 106, 19, 193004.
28. Kasperczyk, M.; Person, S.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Novotny, L. J. P. r. l. **2015**, 114, 16, 163903.
29. Aigouy, L.; Cazé, A.; Gredin, P.; Mortier, M.; Carminati, R. *Physical review letters* **2014**, 113, 7, 076101.
30. Mivelle, M.; Grosjean, T.; Burr, G. W.; Fischer, U. C.; Garcia-Parajo, M. F. J. A. P. **2015**, 2, 8, 1071-1076.
31. Grosjean, T.; Mivelle, M.; Baida, F. I.; Burr, G. W.; Fischer, U. C. *Nano Letters* **2011**, 11, 3, 1009-1013.
32. Li, J.; Verellen, N.; Van Dorpe, P. *ACS Photonics* **2017**, 4, 8, 1893-1898.
33. Kasperczyk, M.; Person, S.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Novotny, L. *Physical review letters* **2015**, 114, 16, 163903.
34. Liang, Z.; Sun, J.; Jiang, Y.; Jiang, L.; Chen, X. J. P. **2014**, 9, 4, 859-866.
35. Valev, V. K.; Govorov, A. O.; Pendry, J. J. A. O. M. **2017**, 5, 16, 1700501.
36. Fert, A.; Reyren, N.; Cros, V. J. N. R. M. **2017**, 2, 7, 17031.
37. Zhang, C.; Fang, J.; Yang, W.; Song, Q.; Xiao, S. J. A. O. M. **2017**, 5, 20, 1700469.

38. Chen, J.; Fan, W.; Zhang, T.; Tang, C.; Chen, X.; Wu, J.; Li, D.; Yu, Y. J. O. e. **2017**, 25, 4, 3675-3681.

Chapitre 1

État de l'art

Table des matières

État de l'art.....	8
1.1 Nano-antennes optiques	9
1.1.1 Concept général.....	9
1.1.2 Nano-antennes métalliques	12
1.1.3 Nano-antennes diélectriques	14
1.2 Émetteur quantique	17
1.2.1 Principe d'absorption et d'émission.....	17
1.2.2 Puissance émise par un dipôle classique.....	18
1.2.3 Rendement quantique et taux de fluorescence	20
1.2.4 Densité locale des modes électromagnétiques (LDOS).....	22
1.2.5 Equivalences quantiques-classiques	23
1.3 Couplage entre une nano-antenne électrique et un émetteur quantique.....	23
Couplage nano-particule plasmonique - molécule unique	24
1.4 Transitions magnétiques.....	26
1.4.1 Découverte des transitions magnétiques dans les ions lanthanides	26
1.4.2 Manipulation de la luminescence des transitions magnétiques dans les ions lanthanides	27
1.4.3 Manipulation de l'émission des dipôles magnétiques par des nano-antennes optiques	30
1.4.4 Manipulation de l'excitation des dipôles magnétiques	33
1.5 Bibliographie	36

L'objectif de mes travaux de thèse est d'utiliser des nano-antennes optiques pour confiner et exalter le champ magnétique de la lumière dans le but de manipuler la fluorescence et l'absorption de transitions dipolaires magnétiques associées à des émetteurs quantiques.

Contrôler le couplage entre une nano-antenne optique et un émetteur quantique requiert une connaissance des phénomènes physiques et de l'état de l'art du couplage. Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps le concept d'antenne optique, puis nous définirons les propriétés fondamentales qui régissent la modification des propriétés physiques d'un émetteur par son environnement. Par la suite, nous passerons en revue le couplage des nano-antennes électriques avec des émetteurs quantiques. Et pour finir, nous présenterons les transitions magnétiques et leurs associations aux nano-antennes.

1.1 Nano-antennes optiques

1.1.1 Concept général

Historique et mode de fonctionnement

Depuis plus d'un siècle, les antennes ont été utilisées dans le domaine des ondes radios pour convertir un courant électrique en onde électromagnétique, et inversement.¹ Si ces antennes ont été développées pour faciliter les communications, leurs analogues dans le domaine des fréquences optiques, appelées nano-antennes du fait de leurs dimensions nanométriques, n'ont pu être développées que par l'avancée des techniques de micro et nano-fabrication.¹ En effet, ce concept de nano-antenne optique est très récent. Il a été présenté pour la première fois par John Wessel en 1985.² L'idée était qu'une nanoparticule d'or se comporterait comme une antenne.³ Dix ans plus tard, la démonstration expérimentale de cette idée a vu le jour par les travaux de Ulrich Fischer et Dieter Pohl.^{4, 5} Ces derniers l'ont utilisée comme source de lumière locale pour imager un film mince avec des trous de 320 nm et montrer une résolution spatiale proche de 50 nm.⁶ Depuis, diverses géométries d'antennes ont été développées et sont intensivement utilisées dans divers domaines : microscopie champ proche optique,^{7, 8} imagerie biologique,⁹⁻¹¹ photo-voltaïque,¹²⁻¹⁴ optoélectronique,¹⁵ spectroscopie,^{16, 17} etc.

D'une manière générale, une nano-antenne est définie comme étant un dispositif créé pour convertir efficacement un rayonnement optique propagatif en énergie localisée et inversement.^{1, 3} Un schéma représentant son principe de fonctionnement est illustré sur la

figure 1.1. Sur cette dernière, la nano-antenne interagit avec un capteur ou un nano-émetteur de type molécule fluorescente ou boîte quantique. La nano-antenne joue donc deux rôles : celui d'antenne d'émission représentée dans la figure 1.1.a et celui d'une antenne de collection représentée dans la figure 1.1.b. Cependant, il faut noter qu'en microscopie ces deux rôles peuvent être combinés, c'est-à-dire que la nano-antenne peut être à la fois utilisée comme émetteur et collecteur.³ Dans tous les cas de figures, la nano-antenne optique a pour rôle de contrôler l'interaction lumière-matière en modifiant les interactions entre le champ électromagnétique qui se propage (rayonnement en champ lointain) et le capteur (récepteur en champ proche) et de manière réciproque entre l'émetteur (en champ proche) et la partie rayonnée (en champ lointain).

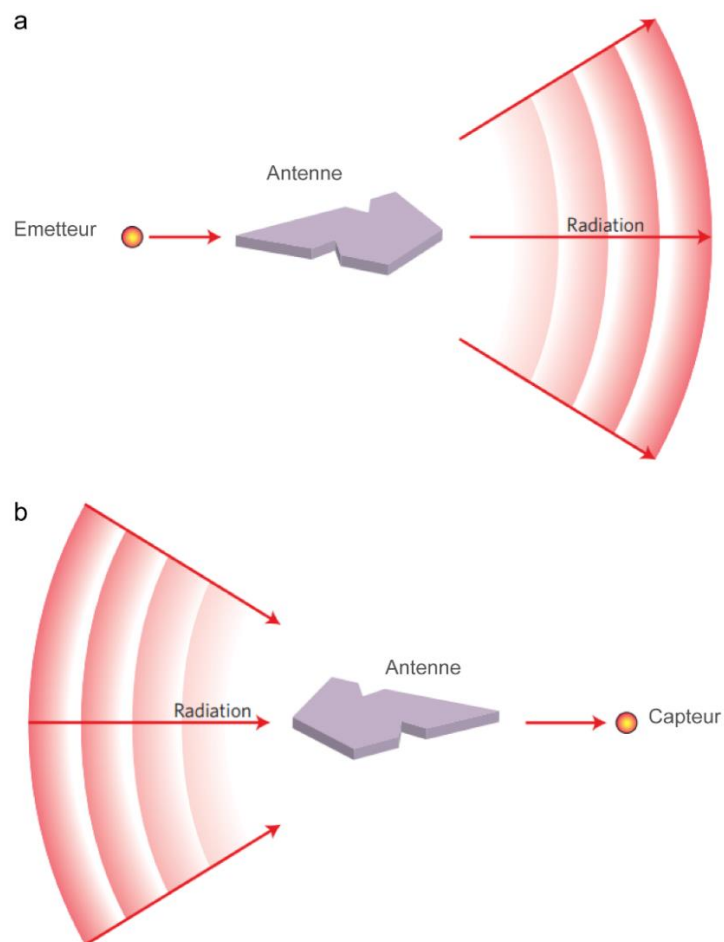


Figure 1.1 - Schéma du principe de couplage d'une antenne avec un émetteur et un capteur respectivement en a) émission et en b) collection. Les flèches en rouge indiquent la direction du flux d'énergie.³

Les familles des nano-antennes optiques

L'efficacité d'une nano-antenne à contrôler l'interaction lumière-matière dépend de ses propriétés physiques.^{1, 3} Ces dernières se définissent et varient suivant la forme, la taille et le type de matériau (métallique ou diélectrique) utilisés.^{18, 19} En effet, un paramètre peut déterminer complètement la sensibilité de la nano-antenne au champ électromagnétique. Ainsi, les nano-antennes, se divisent en deux grandes familles : celles ayant une affinité avec la partie électrique du champ électromagnétique et celles ayant une affinité la partie magnétique du champ électromagnétique. Parmi les nano-antennes sensibles au champ électrique, nous citerons à titre d'exemple, la nano-antenne dipolaire²⁰⁻²⁴ (figure 1.2.a) et la nano-antenne papillon (figure 1.2.b), et parmi celles sensibles aux champs magnétiques, la nano-antenne annulaire (figure 1.2.c) et la nano-antenne diabolo(figure 1.2.d).²⁵

Jusqu'à présent, les scientifiques ont orienté leurs recherches expérimentales et théoriques sur l'utilisation des nano-antennes électriques de type métallique et diélectrique dans le but d'augmenter l'interaction entre la partie électrique de la lumière et la matière. Cependant, jusqu'à très récemment, seules des études théoriques avaient démontré la capacité des nano-antennes magnétiques (métalliques et diélectriques) à manipuler et à augmenter les interactions "lumière magnétique"-matière. C'est ce qui nous a motivé à développer et à étudier les nano-antennes magnétiques. Plus tard dans ce chapitre, nous citerons quelques exemples de nano-antennes électriques et magnétiques et nous reviendrons, plus en détails, sur nos motivations.

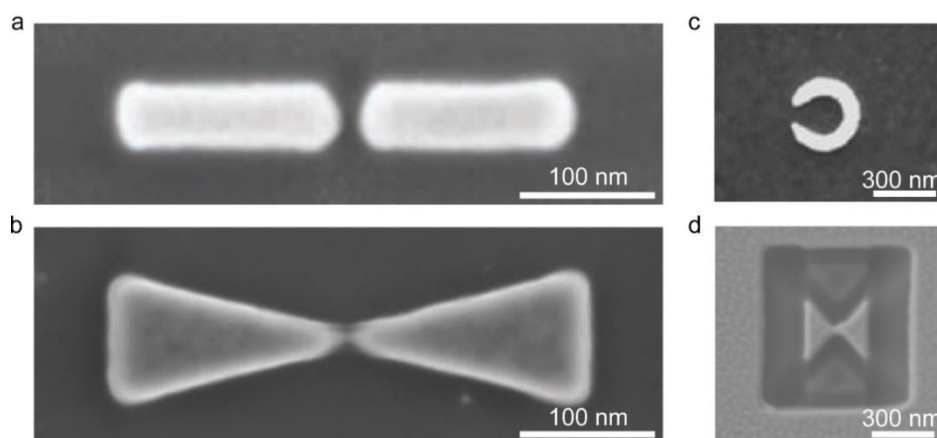


Figure 1.2 - a) Images au microscope électronique à balayage (MEB) d'une nano-antenne dipolaire, b) d'une nano-antenne papillon, c) d'une nano-antenne annulaire, et d) d'une nano-antenne diabolo.³

1.1.2 Nano-antennes métalliques

Comme cité plus haut, le concept de nano-antennes a vu le jour grâce à une nanoparticule d'or. Ce type de nano-antenne métallique est évidemment le plus simple. De nos jours, les progrès accomplis en nano fabrication permettent de concevoir d'autres géométries métalliques principalement en or, argent et aluminium. Leurs géométries, sont inspirées le plus souvent de celles déjà connues dans le régime micro-onde.

La capacité des nano-antennes métalliques à contrôler l'interaction lumière-matière provient du fait qu'aux longueurs d'ondes optiques les métaux ne se comportent plus comme des conducteurs parfaits, mais peuvent être considérés comme des plasmas fortement corrélés décrits comme un gaz d'électrons libres. Lorsque ces derniers sont couplés avec un champ optique incident, des oscillations collectives du plasma d'électrons communément appelés plasmon de surface vont se créer (figure 1.3).²⁶ C'est par la nature évanescence et résonnante de ces ondes de surface que l'on peut contrôler la lumière dans des volumes sub-longueur d'onde. Différents modes de résonance plasmon peuvent être excités pour une même nano-antennes. À chaque mode de résonance correspond une fréquence de résonance propre. Le nombre de modes, ainsi que leurs positions spectrales, sont fortement liés à la géométrie et la nature du matériau. L'ingénierie de ses paramètres permet la maximisation de l'intensité du champ confiné (champ électrique et/ou magnétique).

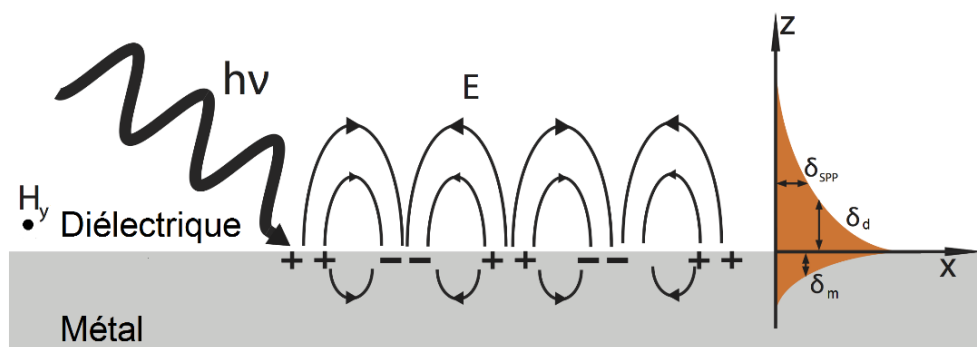


Figure 1.3 - Représentation schématique des lignes de champ électromagnétique correspondant au plasmon de surface à la surface métal/diélectrique. La dépendance exponentielle de l'intensité du champ électromagnétique dans la direction perpendiculaire à la surface est indiquée à droite. δ_{SPP} , δ_d et δ_m représentent respectivement la distance de propagation du plasmon de surface, la profondeur de pénétration du champ électromagnétique dans le diélectrique et la profondeur de pénétration du champ électromagnétique dans le métal.²⁶

Nano-antenne métallique électrique

Cas de la nano-antenne dipolaire

L'une des premières nano-antennes métalliques proposées dans la littérature fut la nano-antenne dipolaire (figure 1.4 a).²⁷⁻³⁰ Constituée de deux bâtonnets métalliques séparés par un gap diélectrique, elle permet de générer une forte exaltation du champ électrique au niveau de son gap lorsqu'elle est excitée selon son axe longitudinal et à sa longueur d'onde de résonance. Cette forte accumulation d'énergie lumineuse est due à l'effet capacitif optique produit au niveau du gap. En revanche, lorsque l'excitation se fait perpendiculairement à l'axe de la nano-antenne, cette exaltation du champ électrique n'a plus lieu (figure 1.4 b). L'exaltation du champ électrique est telle, que des phénomènes d'optique non linéaire comme la génération de supercontinuum peuvent avoir lieu pour ce type de nano-antennes.²⁷ Ce type de nano-structure s'utilise également pour d'autres applications comme la spectroscopie par luminescence à deux photons,³¹ le piégeage optique,³² et les applications de collecte d'énergie.³³

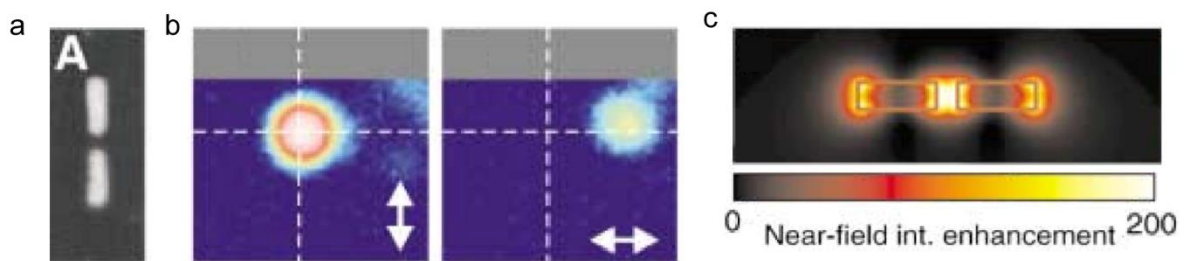


Figure 1.4 - a) image MEB d'une nano-antenne dipolaire, b) puissance émise par le dipôle en champ lointain en fonction de la polarisation incidente. c) calcul théorique de l'intensité du champ électrique de la nano-antenne en champ proche à la longueur d'onde de 830 nm.²⁷

Nano-antenne métallique magnétique

Cas de la nano-antenne diabololo

En s'inspirant du principe de Babinet, qui reprend l'aspect symétrique des équations de Maxwell en énonçant que les champs électromagnétiques diffractés par une fente dans une couche infiniment fine d'une structure conductrice, sont les mêmes que ceux diffractés par sa partie complémentaire, si le champ électrique est remplacé par le champ magnétique et

inversement.³⁴ T. Grosjean et al, proposèrent théoriquement en 2011 une nano-structure constituée de deux triangles métalliques connectés par une jonction métallique, qu'ils nommèrent nano-antenne diabololo (figure 1.5 a).³⁵ Lorsque la nano-antenne est excitée par une onde polarisée (comme indiqué sur la figure 1.5), il se crée à l'intérieur de la jonction métallique, un fort courant électrique, développant par induction optique un fort champ magnétique de polarisation azimuthal, confiné et exalté autour de la jonction. En particulier, pour une excitation à la longueur d'onde de 2540 nm, le champ magnétique est exalté d'un facteur de 2900 et confiné dans une région de 40 par 40 nm² autour du métal.

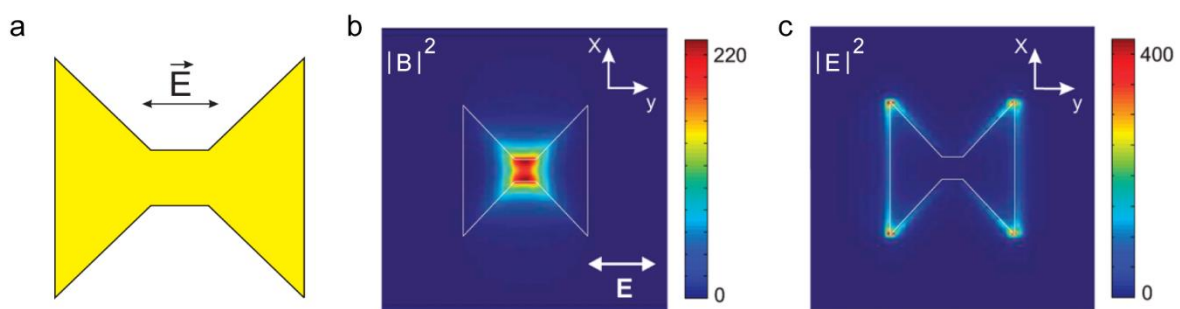


Figure 1.5 - a) schéma de la nano-antenne diabololo. b) distributions normalisées de l'intensité du champ magnétique et c) du champ électrique dans le plan transverse xy à 10 nm de distance de la nano-antenne à la longueur d'onde de 1940 nm. Le vecteur E représente la polarisation.³⁵

1.1.3 Nano-antennes diélectriques

De toute évidence, les nano-antennes métalliques présentent de nombreux avantages associés à la forte localisation et exaltation du champ électrique et/ou magnétique. Cependant, la dissipation d'énergie des métaux due aux électrons libres³⁶ pose problèmes dans certains domaines comme en thermovoltaïque^{37, 38} et en spectroscopie Raman.³⁹ Les chercheurs ont alors développé une alternative en utilisant des nano-sphères diélectriques à indice de réfraction élevé.

En l'absence de charges libres, les diélectriques ont l'avantage de ne pas avoir de perte ohmique et se caractérisent par la prédominance des courants de déplacement. Ces courants sont dû aux variations temporelles du champ d'excitation électrique.⁴⁰ Par ailleurs, plus l'indice de réfraction du milieu diélectrique est élevé, plus les courants de déplacement augmentent. Lorsque ces courants deviennent suffisamment élevés et que l'on considère le

cas d'une nano-sphère éclairée par une onde plane, on voit alors émerger des résonances de Mie qui résultent du couplage du champ incident au courant de déplacement lui-même. Ces nano-sphères diélectriques peuvent donc être considérées comme des nano-antennes.

Contrairement aux particules plasmoniques, la première résonance des nano-particules diélectrique est une résonance dipolaire magnétique et elle se produit lorsque la longueur d'onde de la lumière à l'intérieur de la particule divisé par son indice de réfraction est égale à son diamètre. La figure 1.6 illustre la réponse dipolaire magnétique d'une nano-sphère diélectrique à indice de réfraction élevé. Les résonances suivantes correspondent à des résonances dipolaires électrique et quadripolaires magnétiques.

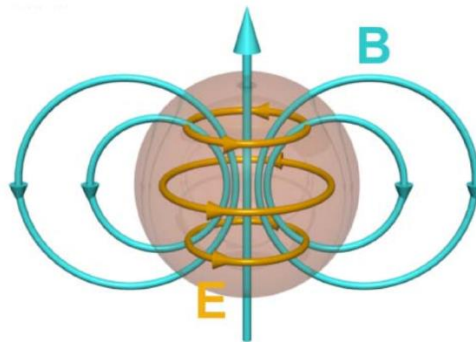


Figure 1.6 - Représentation schématique des distributions des champs électriques et magnétiques pour une nano-particule d'indice de réfraction élevé à la résonance magnétique.³⁶

Cas des nano-sphères en silicium

De nombreuses études ont démontré que les nano-sphères diélectriques à indice de réfraction élevé présentent des modes électriques et magnétiques accordables et séparables spectralement.⁴¹⁻⁴⁴

Parmi ces études, l'une menée en 2012 où les chercheurs ont montré que les particules de silicium d'un diamètre compris entre 100 nm et 500 nm sont particulièrement intéressantes.^{36,}

⁴⁴ En effet, les spectres expérimentaux de diffusion des nano-particules en champ sombre montrent que ses dernières présentent des résonances dipolaires et quadripolaires dans une large gamme spectrale, notamment dans la gamme du spectre visible. En particulier, une nano-particule de 100 nm présente une résonance dipolaire magnétique très forte aux

alentours de 480 nm. En augmentant la taille de la particule de silicium de 40 nm (figure 1.7), une résonance dipolaire électrique apparaît et la résonance magnétique se déplace vers 580 nm. Cette résonance dipolaire magnétique est donc accordable suivant la taille de la particule de silicium, elle augmente vers les grandes longueur d'onde lorsque la taille augmente.

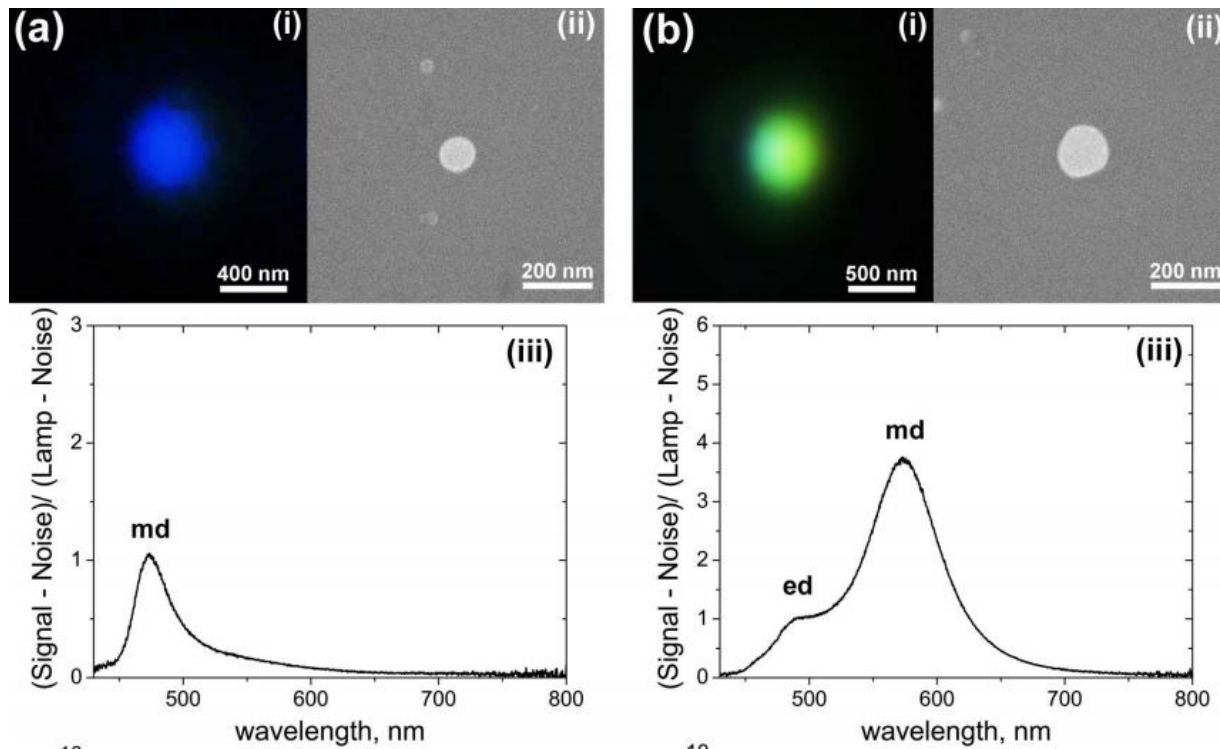


Figure 1.7 - i) Image en microscope champ sombre d'une a) nano-sphère en silicium de a) 100 nm de diamètre et b) et de 140 nm de diamètre. ii) Image MEB des nanoparticules. iii) Spectres expérimentaux de diffusion des nano-particules en champ sombre.⁴⁴

Cas des nano-disques en silicium

La plupart des travaux sur les nano-antennes diélectriques se basent sur des particules sphériques. Cependant, d'autres géométries ont vu le jour récemment⁴⁵ comme le nano-bâtonnet⁴⁶ et le nano-disque.⁴⁷

Des études, récemment publiées, montrent qu'il est possible de confiner et d'exalter le champ magnétique d'un nano-disque creux en silicium (SHND pour silicon hollow nanodisk) comme cela a été le cas pour la nanostructure métallique diabolique.^{48, 49} En effet, des chercheurs ont pu démontrer, théoriquement, que pour une certaine dimension, la SHND possède une très forte résonance dipolaire magnétique comparée à celle électrique (Figure 1.8a), et qu'à la longueur

d'onde de cette résonance magnétique, l'intensité du champ magnétique au centre du SHND est augmentée d'un facteur allant jusqu'à environ 320.⁴⁹

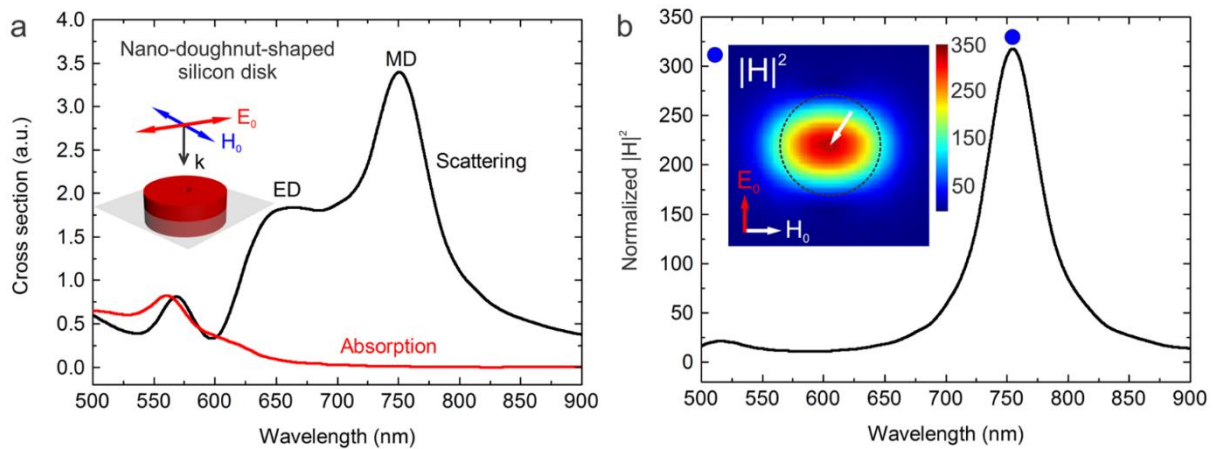


Figure 1.8 - a) Coupe transversale d'absorption (rouge) et de diffusion (noire) de la nano-antenne SHND. Le schéma montre la polarisation d'excitation et la forme de la nano-antenne. b) Réponse spectrale du champ magnétique normalisé. La flèche indique la position de la résonance magnétique dans l'antenne et l'encart montre la distribution du champ magnétique normalisée par l'onde incidente.⁴⁹

1.2 Émetteur quantique

Dans cette partie, nous allons définir un émetteur unique d'un point de vue classique et quantique, et introduire d'importantes grandeurs dont la désexcitation radiative et la densité locale des modes électromagnétiques. Ceci permettra, par la suite, d'analyser les résultats marquants référencés dans la littérature.

1.2.1 Principe d'absorption et d'émission

Un émetteur quantique, tel une molécule fluorescente ou une boîte quantique, peut être décrit comme un système à deux états d'énergie : un état fondamental noté $|g\rangle$ et un état excité noté $|e\rangle$. Généralement, l'émetteur est initialement dans son niveau fondamental (l'état le plus stable). Lorsqu'un photon est absorbé suite à une excitation, par exemple par un faisceau laser, l'émetteur se trouvant dans un son état d'énergie le plus stable passe alors vers un état plus énergétique : l'état excité, qui est instable. Lors d'une émission spontanée l'émetteur tend alors à se désexciter de différentes façons afin de revenir à son état fondamental. La rapidité de l'émetteur à se désexciter est nommée taux de désexcitation,

noté Γ . Il se décompose en trois parties : taux de désexcitation radiatif Γ_r correspondant à l'émission de photons en champ lointain (c'est le phénomène de fluorescence), taux de désexcitation non-radiatif Γ_{nr} correspondant à l'absorption par le milieu environnant et taux de désexcitation non-radiatif interne à l'émetteur (par voie phononique par exemple) Γ_i . Le taux de désexcitation total qui se produit du niveau $|e\rangle$ au niveau $|g\rangle$ est représenté par la figure 1.9 et donné par :

$$\Gamma = \Gamma_r + \Gamma_{nr} + \Gamma_i = \frac{1}{\tau} \quad (1.1)$$

où τ représente le temps de vie de l'état excité.

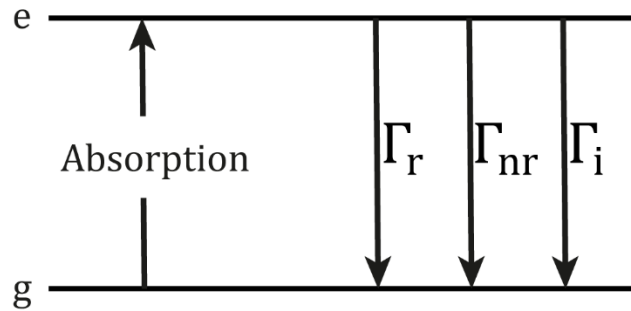


Figure 1.9 - Représentation schématique de l'absorption et de la fluorescence d'un système à deux niveaux d'énergie.

1.2.2 Puissance émise par un dipôle classique

Un émetteur quantique nécessite un traitement quantique. Cependant, vu qu'il est assimilé à un système à deux niveaux électroniques, nous pouvons le représenter par un dipôle classique.⁵⁰ D'une manière générale, un dipôle classique électrique \mathbf{p} à la position \mathbf{r}_0 , oscillant à la fréquence ω et orienté suivant le vecteur unitaire \mathbf{n} ($\mathbf{p} = p\mathbf{n}$) est caractérisé par la puissance qu'il rayonne dans son environnement local. Elle est donnée par :⁵¹

$$P^e = \frac{\omega}{2} \text{Im}[\mathbf{p}^* \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)] \quad (1.2)$$

où \mathbf{p}^* désigne le complexe conjugué de \mathbf{p} et $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ le champ électrique généré par le dipôle à la position \mathbf{r}_0 , avec :⁵¹

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_0) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0) + \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_0) \quad (1.3)$$

où $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0)$ est le champ électrique à la position \mathbf{r}_0 du dipôle dans le vide et $\mathbf{E}_s(\mathbf{r}_0)$ est la partie du champ électrique diffracté par l'environnement local (présence d'une nano-antenne par exemple)

De manière équivalente, la puissance émise par un dipôle magnétique, oscillant à la fréquence ω , à la position \mathbf{r}_0 et orienté suivant le vecteur unitaire \mathbf{n} ($\mathbf{m} = m\mathbf{n}$) est donnée par :⁵²

$$P^m = \frac{\omega}{2} \text{Im}[\mathbf{m}^* \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_0)] \quad (1.4)$$

où $\mathbf{B}(\mathbf{r}_0)$ désigne le champ magnétique généré par le dipôle m à la position \mathbf{r}_0 et m^* le complexe conjugué de m .

Pour une question pratique, nous allons désormais uniquement exprimer les paramètres pour un émetteur électrique. Si on souhaite obtenir ces paramètres pour un émetteur magnétique, il suffit uniquement de remplacer les termes appropriés par leurs équivalents magnétiques comme dans la revue de Denis G. Baranov et al.⁵²

Dans le cas où le dipôle \mathbf{p} se trouve dans le vide, la puissance émise par le dipôle électrique est :¹

$$P_0 = \frac{\omega}{2} \text{Im}[\mathbf{p}^* \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_0)] = \frac{\omega}{12\pi\epsilon_0\epsilon} \kappa^3 |\mathbf{p}|^2 \quad (1.5)$$

En conséquence, la puissance totale normalisée émise par le dipôle électrique est alors de :

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{6\pi\epsilon_0\epsilon}{|\mathbf{p}|^2} \frac{1}{\kappa^3} \text{Im}[\mathbf{p}^* \cdot \mathbf{E}_s(\mathbf{r}_0)] \quad (1.6)$$

Cette formulation nous permettra par la suite d'obtenir des grandeurs quantiques via une approche classique.

Ayant développé l'approche classique, nous allons dans ce qui suit développer l'approche quantique.

1.2.3 Rendement quantique et taux de fluorescence

Taux de désexcitation

Dans un milieu quelconque, le taux de désexcitation d'un émetteur quantique est donné par l'équation (1.1).

Cependant, lorsque l'émetteur est dans un milieu homogène non absorbant, en particulier le vide, il n'y a pas de taux de désexcitation non radiative et le taux de désexcitation total devient :

$$\Gamma_{\text{tot0}} = \Gamma_0 + \Gamma_i \quad (1.7)$$

Où Γ_0 est le taux de désexcitation radiatif de l'émetteur dans le milieu, Γ_i reste le taux de désexcitation intrinsèque de l'émetteur.

Rendement quantique

D'une façon générale, le rendement quantique d'un émetteur caractérise le pourcentage de photons rayonnés en champ lointain. Il est défini comme le rapport du taux de décroissance radiative sur le taux de décroissance total du milieu.

Dans le cas où l'émetteur se trouve dans un milieu quelconque, le rendement est noté par q et il est donné par :

$$q = \frac{\Gamma_r}{\Gamma} = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr} + \Gamma_i} \quad (1.8)$$

et lorsque l'émetteur est dans un milieu homogène non absorbant, le rendement quantique intrinsèque est noté par η_i tel que :

$$\eta_i = \frac{\Gamma_0}{\Gamma_{\text{tot0}}} = \frac{\Gamma_0}{\Gamma_0 + \Gamma_i} \quad (1.9)$$

Taux de fluorescence

Il est bien connu que la fluorescence d'un émetteur quantique dans un système donné augmente de manière linéaire avec l'intensité électrique (vue par l'émetteur) jusqu'à éteindre une certaine valeur critique (saturation de l'excitation de l'émetteur). Si l'on cherche à étudier la variation de fluorescence de l'émetteur, il est nécessaire de savoir si ce dernier est en mode saturé (l'intensité électrique est supérieure à l'intensité critique) ou en mode non saturé (l'intensité électrique est inférieure à l'intensité critique)

En effet, pour un système saturé, dès que l'émission spontanée a lieu, l'émetteur quantique va immédiatement être en mesure d'absorber un photon de pompe et de faire passer un électron du niveau fondamental au niveau excité. Dans ce cas, la fluorescence ne dépendra alors plus que du taux de décroissance radiatif de l'émetteur. Par conséquent, l'augmentation du taux de fluorescence est donnée par :

$$\eta_F = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_0} \quad (1.10)$$

En revanche, pour le mode non saturé, la fluorescence ne dépend que de l'intensité du champ exciteur et l'augmentation du taux de fluorescence est donné par :

$$\eta_F = \frac{q I_e}{\eta_i I_0} \quad (1.11)$$

Où I_e et I_0 sont respectivement les intensités du champ électrique à l'endroit de l'émetteur avec et sans environnement structuré.

1.2.4 Densité locale des modes électromagnétiques (LDOS)

D'après la règle d'or de Fermi, en considérant un émetteur quantique comme un système à deux états d'énergie (comme décrit en 1.2.1), localisé en \mathbf{r}_0 , de moment dipolaire de transition électrique \mathbf{p} et d'énergie de transition $\hbar\omega$, le taux de désexcitation du niveau $|e\rangle$ au niveau $|g\rangle$ est donné par :

$$\Gamma = \frac{\pi\omega}{3\hbar\epsilon_0} |\mathbf{p}|^2 \rho_n(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (1.12)$$

où ρ_n désigne la densité locale d'état électromagnétique (LDOS pour Local Density of States) partielle. Elle est dite, partielle, car elle prend en compte le fait que le dipôle est orienté selon une direction fixe \mathbf{n} . la LDOS totale est obtenue en moyennant le taux de désexcitation sur les différentes orientations.

Dans le vide, la LDOS est définie par l'équation :

$$\rho_0 = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (1.13)$$

Et par conséquence le taux de désexcitation de l'émetteur dans le vide sera donc de :

$$\Gamma_0 = \frac{\omega^3}{3\hbar\pi\epsilon_0 c} |\mathbf{p}|^2 \quad (1.14)$$

D'une autre part, La LDOS peut être également décrite en utilisant la puissance émise par un dipôle électrique, elle est alors donnée par :¹

$$P = \frac{\pi\omega^2}{12\epsilon_0} |\mathbf{p}|^2 \rho_n(\mathbf{r}_0, \omega) \quad (1.15)$$

En utilisant l'équation (1.5), on peut alors déduire la LDOS comme étant :

$$\rho_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{P}{P_0} \quad (1.16)$$

Le facteur $\frac{\omega^2}{\pi^2 c^3}$ correspond à la LDOS dans le vide, par conséquent en combinant l'équation (1.13) et (1.16) on trouve que la modification de la LDOS peut s'écrire :

$$\frac{\rho_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}_0, \omega)}{\rho_0} = \frac{P}{P_0} \quad (1.17)$$

1.2.5 Équivalences quantiques-classiques

Le principe de correspondance défini par Max Born en 1936⁵³ permet de calculer le taux de désexcitation d'un émetteur quantique à partir de la puissance émise par un dipôle électrique.

$$\frac{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}{\Gamma_0} = \frac{P}{P_0} \quad (1.18)$$

Ainsi, en égalisant les deux équations (1.17) et (1.18) on obtient :

$$\frac{\Gamma_r + \Gamma_{nr}}{\Gamma_0} = \frac{P}{P_0} = \frac{\rho_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}_0, \omega)}{\rho_0} \quad (1.19)$$

Cette équation est très importante. En effet, elle permet, à partir de la mesure du taux de désexcitation d'un émetteur, d'avoir accès à la LDOS.

1.3 Couplage entre une nano-antenne électrique et un émetteur quantique

Afin de positionner ce travail de thèse dans le contexte de la microscopie champ proche, nous nous proposons de décrire ci-dessous un exemple de couplage entre une nano-antenne électrique et un émetteur quantique par le biais de cette technique.

Couplage nano-particule plasmonique - molécule unique

L'expérience de couplage d'une molécule fluorescente unique avec une sphère d'or est un des exemples les plus emblématiques de la littérature.^{54, 55} Cette expérience a été réalisée par le biais d'un microscope optique en champ proche (SNOM, pour Scanning Near-Field Optical Microscope). Son principe est présenté sur la figure 1.10.a ⁵⁴ une nano-particule d'or sphérique d'un diamètre de 80 nm est fixée à l'extrémité de la pointe du SNOM, de telle façon que la distance Z la séparant de l'échantillon de molécules fluorescentes uniques et faisant face à l'une d'entre elle varie à l'échelle nanométrique. L'éclairage de l'échantillon est fait par un laser de longueur d'onde de 637nm.

La figure 1.10.b montre la distribution du champ électrique d'un dipôle émetteur à la longueur d'onde de 650 nm, situé à 2 nm sous la surface d'un substrat de verre et faisant face à une particule d'or située à 60 nm au-dessus de la surface de verre. Le long de cette distance, on observe une variation de la distribution du champ électrique du fait de la présence de la nano-antenne. Ce qui devrait engendrer une variation de l'intensité de fluorescence de la molécule en fonction de la distance Z .

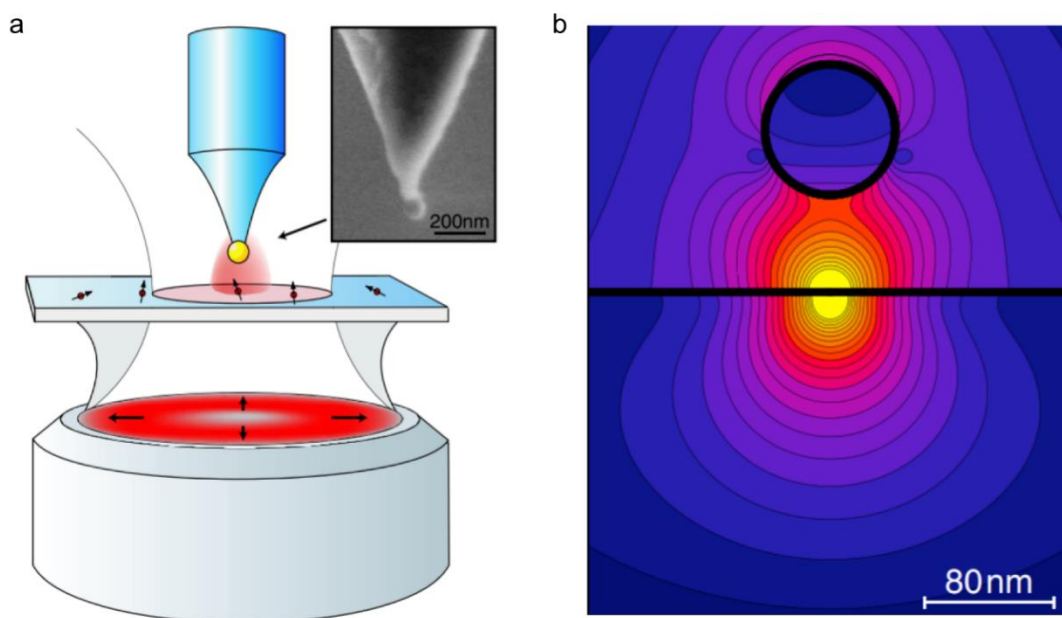


Figure 1.10 - a) Dispositif expérimental du couplage entre une particule d'or placée à l'extrémité d'une pointe SNOM et une molécule fluorescente. b) Distribution de l'intensité du champ électrique d'un dipôle émetteur à la longueur d'onde de 650 nm, situé à 2 nm sous la surface d'un substrat de verre (ligne en noir) et faisant face à une particule d'or (cercle en noir).⁵⁴

Après une excitation à la longueur d'onde de 637 nm, l'intensité de fluorescence est mesurée pour chaque position en Z de la nano-particule par rapport à l'émetteur. Cette mesure expérimentale est illustrée dans la figure 1.11 par les points. Elle est confirmée par les calculs théoriques du taux de fluorescence normalisé pour un système non saturé donné par l'équation (1.11) et représenté sur la même figure par une courbe continue en rouge. En diminuant la distance entre la particule d'or et la molécule fluorescente on observe tout d'abord une exaltation de l'émission de fluorescence puis ensuite une diminution, du fait respectivement de l'augmentation du champ excitateur puis des pertes ohmiques à l'intérieur de la particule. Il est donc ici démontré que l'on peut modifier l'interaction lumière-matière en modifiant l'environnement photonique à proximité de l'émetteur à l'échelle nanométrique.

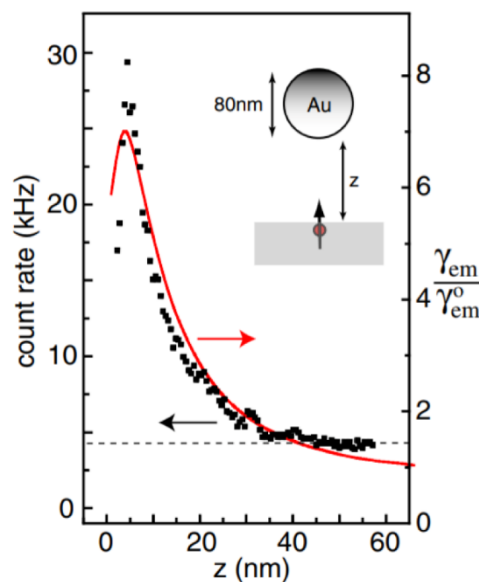


Figure 1.11 Signal de fluorescence en fonction de la distance molécule-particule (courbe continue : théorique, points : expérimentale).⁵⁴

Cette expérience montre donc qu'il est possible, expérimentalement et théoriquement, de manipuler et d'étudier l'interaction entre une nano-antenne optique et un émetteur électrique en champ proche. Par ailleurs, ces résultats confirment la nécessité de contrôler la position de l'émetteur à l'échelle du nanomètre.

1.4 Transitions magnétiques

1.4.1 Découverte des transitions magnétiques dans les ions lanthanides

Au niveau quantique, l'interaction entre la lumière et un émetteur quantique est représentée par un Hamiltonien d'interaction décrit par l'équation :⁵⁶

$$H_{\text{int}} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(t) - \mathbf{m} \cdot \mathbf{B}(t) - [\mathbf{Q}\nabla] \cdot \mathbf{E}(t) - \dots \quad (1.20)$$

Où \mathbf{p} et \mathbf{m} correspondent aux dipôles électrique et magnétique, \mathbf{E} et \mathbf{B} aux champs électrique et magnétique, \mathbf{Q} au quadripôle électrique, etc.

Dans cette équation, le terme $-\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}(t)$ est plusieurs ordres de grandeurs plus élevé que les autres termes (dipolaires magnétiques, quadripolaires électriques...).⁵⁷⁻⁵⁹ Par conséquent, les interactions lumière-matière sont généralement dominées par le champ et les transitions dipolaires électriques.⁶⁰ Et c'est pour cette raison que l'utilisation des nano-antennes s'est concentrée sur le champ électrique de la lumière afin de modifier les propriétés d'excitation ou d'émission de transitions dipolaires électriques des émetteurs quantiques, comme décrit dans la section précédente. Néanmoins, les avancées sur la recherche des méta-matériaux, présentant une réponse magnétique artificielle a aidé à renverser cette hypothèse et à lancer l'intérêt pour les transitions magnétiques.⁶¹

Récemment, il a été montré qu'il existait dans la nature des matériaux présentant de fortes transitions dipolaires magnétiques. Ces matériaux sont les ions de terres rares appelés aussi les ions lanthanides.^{62, 63} En effet, les terres rares se caractérisent par la couche électronique 4f qui permet de nombreuses transitions optiques.⁵² Des calculs analytiques ainsi que des expériences ont montré que l'intensité de la contribution dipolaire magnétique à ces transitions peut être comparable de celle électrique.⁶²⁻⁶⁵ De plus, bon nombre de leurs transitions sont purement magnétiques (interdites électriques) et se trouvent dans le spectre visible ou proche infrarouge, comme pour l'erbium Er^{3+} , l'euporium Eu^{3+} ou encore le terbium Tb^{3+} .⁶⁶⁻⁶⁹

1.4.2 Manipulation de la luminescence des transitions magnétiques dans les ions lanthanides

Dans le but de mettre en évidence l'importance des transitions magnétiques dans les ions lanthanides, plusieurs études expérimentales ont été menées.⁷⁰⁻⁷² Nous décrivons ici un exemple de ces études.

Pour cette étude,⁷³ les auteurs ont mis en œuvre une technique expérimentale afin d'évaluer les variations de luminescence de dipôles électriques et magnétiques à l'échelle nanométrique situés sur un miroir d'or.

Le montage expérimental consiste en un microscope optique en champ proche et est illustré sur la Figure 1.12.a. Un nano-cristal de KY_7F_{22} dopé à 5% d'euporium Eu^{3+} a été collé à l'extrémité d'une pointe de tungstène et approché d'une bande d'or fabriquée sur un substrat. Après une excitation dans le vert à 532 nm, les ions euporium émettent de la lumière à différentes longueurs d'onde comprise entre 580 et 710 nm. Le spectre d'émission de l'euporium illustré par la figure 1.12.c présente trois pics. Ces pics sont associés aux transitions radiatives dans un système à quatre niveaux d'énergie de l'émetteur Eu^{3+} (figure 1.12.b). Le premier pic, compris entre 580 nm et 600 nm et étiqueté par 1 dans le spectre, est associé à la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Les deux autres pics étiquetés par 2 et 3 et localisés entre 600-630 et 685-705 nm correspondent respectivement aux transitions dipolaire électriques $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$.

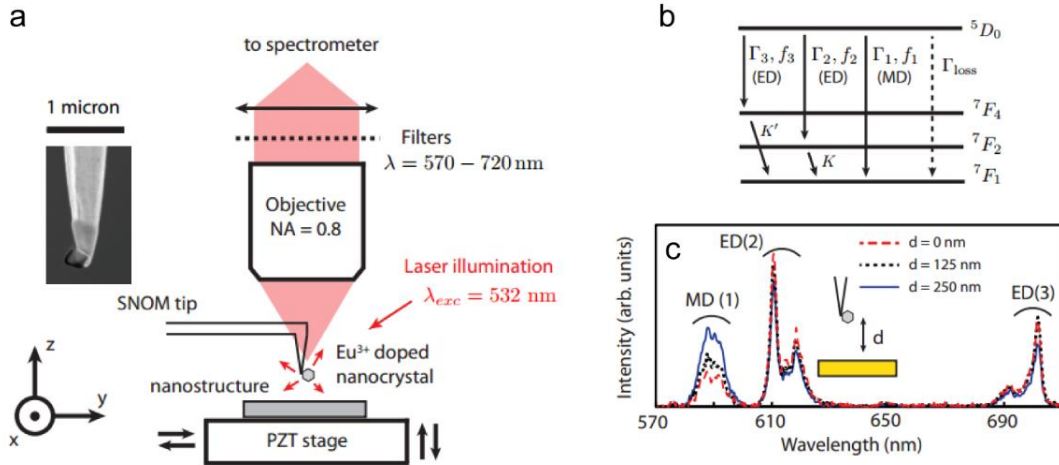


Figure 1.12 - a) Configuration expérimentale du scan de la nano-structure par le nano-cristal. b) Diagramme de bande simplifié de l'euporium Eu^{3+} . c) Spectre d'émission de l'euporium à différentes distances nano-cristal-miroir.⁷³

Les auteurs ont calculé l'importance relative de chaque transition électrique et magnétique. Expérimentalement, pour une transition j (qui correspond au numéro de la transition 1,2 ou 3), l'importance relative ou branching ratio en anglais est défini comme étant l'intensité de fluorescence de la transition j , normalisée par l'intensité totale. il est donné par :^{70, 71}

$$\beta_j(r) = \frac{I_j^{\text{flu}}(r)}{\sum_j I_j^{\text{flu}}(r)} \quad (1.21)$$

où r est la position de la particule, I_j^{flu} est l'intensité de la luminescence de la transition j et $\sum_j I_j^{\text{flu}}(r)$ est la somme de l'intensité de fluorescence des 3 transitions.

Etant donné que les 3 transitions sont radiatives, le signal de fluorescence qui leur est associé est proportionnel au taux de désexcitation radiatif qui leur correspond :⁷³

$$I_j^{\text{flu}}(r) = N(^5D_0) \Gamma_j \quad (1.22)$$

où Γ_j correspond au taux de désexcitation radiatif de la transition j et $N(^5D_0)$ correspond à la population de l'état 5D_0 . Vu que cette population est indépendante des transitions, le branching ratio β_j peut être décrit par :⁷³

$$\beta_j(r) = \frac{I_j^{\text{fluo}}(r)}{\sum_j I_j^{\text{fluo}}(r)} = \frac{\Gamma_j}{\sum_j \Gamma_j} \quad (1.23)$$

L'importance relative des transitions magnétiques et électriques en fonction de la position de la nano-particule par rapport à la bande d'or est donnée par la figure 13. Ces courbes montrent que la transition électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ est très faiblement influencée par l'environnement. C'est la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ qui dominent successivement la fluorescence suivant l'environnement local de la particule. Cette évolution est confirmée sur la même figure par les calculs analytiques donnés par l'expression (1.23). Ce résultat met en évidence le fait que l'émission de la transition dipolaire magnétique peut être manipulée et donc potentiellement exaltée de la même façon que celle de l'électrique.

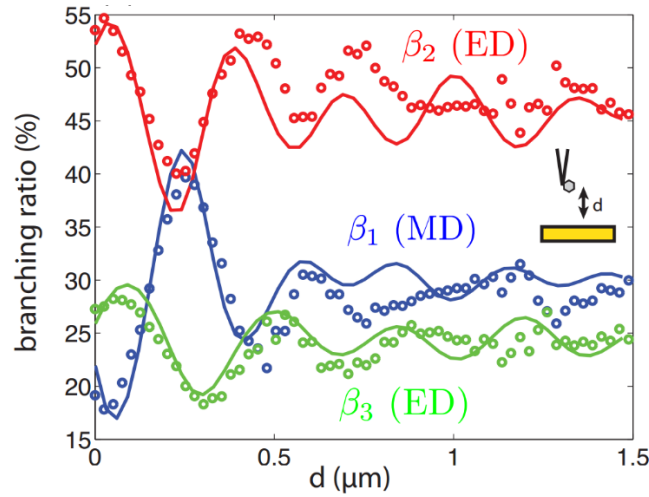


Figure 1.13 - a) Branching ratio associés aux transitions 1 (bleu-magnétique), 2 (rouge-électrique) et 3 (vert-électrique) en fonction de la distance entre la nano-particule et le miroir d'or. Les points représentent les données expérimentales. Les traits pleins correspondent aux calculs analytiques.⁷³

Ayant accès aux taux de branchement expérimentaux des deux transitions qui dominent la fluorescence, les chercheurs ont pu définir la contribution relative des composantes électriques et magnétiques de la LDOS radiative décrite comme suit :⁷⁰

$$\rho^{e,m} = \frac{\beta^{e,m} \cdot f^{m,e}}{\beta^{e,m} \cdot f^{m,e} + \beta^{m,e} \cdot f^{e,m}} \quad (1.24)$$

où $\beta^{e,m}$ est le branching ratio électrique (β^e) ou magnétique (β^m) et $f^{e,m}$ est la force d'oscillateur de la transition électrique (f^e) ou magnétique (f^m) (qui correspond au branching ratio en champ lointain, c'est-à-dire lorsque le nano-cristal est à grande distance de toute surface). Cette équation permet d'accéder expérimentalement à l'environnement quantique optique, magnétique et électrique de la structure, indépendamment de l'émetteur pris en considération (figure 1.14).

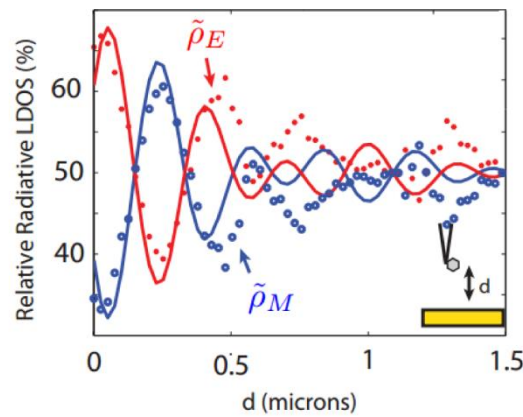


Figure 1.14 - a) LDOS radiative expérimentale de la transition magnétique (bleu) et de la première transition électrique (rouge) en fonction de la distance particule-miroir d'or. Les points représentent les données expérimentales et les traits pleins les calculs analytiques.⁷³

Les résultats présentés dans cette partie prouvent qu'il est possible de moduler à l'échelle nanométrique l'interaction entre un émetteur magnétique et son environnement et mettent en évidence que l'émission de transitions dipolaires magnétiques peut être manipulée de la même façon que celle de transitions dipolaires électriques lorsque leur environnement est modifié. De plus, les équations (1.23) et (1.24) vont nous être d'une très grande utilité pour l'analyse de nos résultats expérimentaux.

1.4.3 Manipulation de l'émission des dipôles magnétiques par des nano-antennes optiques

La présence de transitions magnétiques dans les ions lanthanides, et de leur manipulation par le biais d'une surface métallique^{70-72, 74} a ouvert de nouvelles perspectives. En particulier, à

l'image des études réalisées avec des nano-antennes électriques, une des suites logique de l'étude du couplage "lumière magnétique"-matière est la possibilité de concevoir des nano-antennes magnétiques dont le but d'aller plus loin dans l'optimisation de ce couplage.^{25, 35, 49, 52, 75-84} Dans cette partie, nous allons introduire deux études de ce couplage qui sont particulièrement intéressantes.

Nano-antenne magnétique métallique

En s'inspirant des travaux de T. Grosjean et al sur la nano-antenne diablo (décrite en 1.1.2),³⁵ M. Mivelle et al ont théoriquement étudié en 2015 le potentiel de cette nano-structure magnétique afin de fortement modifier l'émission d'émetteurs dipolaires magnétiques.²⁵ Leur étude consiste à utiliser une nano-antenne diablo dont les dimensions ont été choisies de façon à générer une résonance magnétique à la longueur d'onde de 1550 nm (qui correspond à la longueur d'onde d'une transition magnétique de l'erbium).

Afin de prouver que cette nano-antenne optique permet d'augmenter la MLDOS (LDOS magnétique), les auteurs ont mené des simulations numériques par la méthode FDTD (Finite Difference Time Domain) consistant à placer des dipôles électriques ou magnétiques à proximité de la nano-antenne (Figure 1.15.a). Selon l'orientation du dipôle et suivant sa position par rapport à la nano-structure, le taux de décroissance totale et le taux de décroissance radiatif ont été calculés (Figure 1.15.b). Les résultats montrent que les taux de décroissance totale et radiatif sont beaucoup plus intenses dans le cas d'un dipôle magnétique placé dans la petite région de la structure où le champ magnétique est exalté (Figure 1.15.c) que pour un dipôle électrique placé à la même position. En particulier, une augmentation de plus de deux ordres de grandeur est démontrée pour les deux taux de décroissance totaux, traduisant une augmentation de la LDOS magnétique du même ordre de grandeur.

Ces résultats mettent donc en évidence la capacité unique des nano-antennes plasmoniques à améliorer et contrôler l'émission des transitions dipolaires magnétiques.

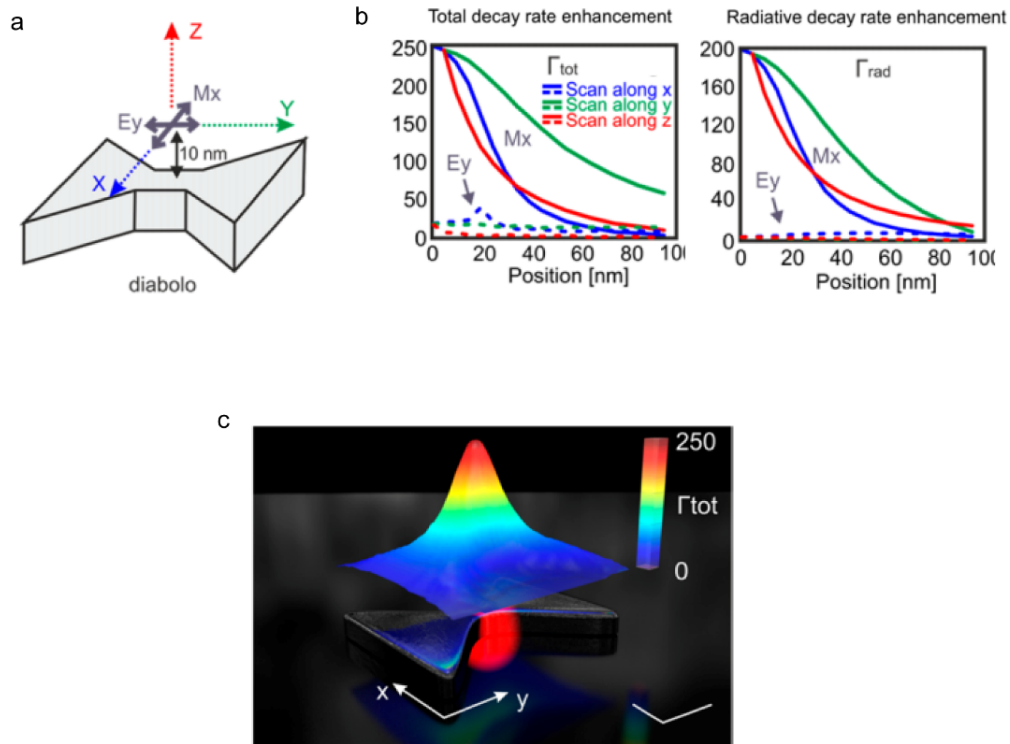


Figure 1.15 - a) Représentation en 3D d'un dipôle magnétique M_x et électrique E_y à proximité de la jonction métallique de la nano-antenne diabolo. b) Taux de décroissance total et c) radiatif du dipôle électrique (ligne discontinue) et du dipôle magnétique (ligne continue) en fonction de la position des dipôles par rapport à la structure. c) MLDOS dans un plan transverse à proximité de la nano-antenne diabolo.²⁵

Nano-antenne magnétique diélectrique

Après avoir caractérisé le champ magnétique d'un nano-disque creux en silicium (décrit dans la section 1.1.3), Li et al se sont également penché dans leur étude théorique sur l'interaction de cette nano-antenne avec un émetteur dipolaire magnétique.⁴⁹

Rappelons que dans le plan médian du nano-disque, l'intensité du champ magnétique est très fortement exaltée et confinée dans le creux lorsqu'il est excité à sa longueur d'onde de résonance magnétique. En plaçant un émetteur magnétique dans ce plan, comme indiqué dans l'encadré de la Figure 1.16, les auteurs ont calculé la réponse spectrale théorique des taux de décroissance radiatif et non radiatif de ce dipôle. Il s'est avéré qu'à la longueur d'onde de 750 nm, qui correspond à la résonance magnétique du nano-disque, une exaltation du taux de décroissance radiatif est observée allant jusqu'à 335. Ce taux est parmi les plus élevés rapportés dans la littérature.^{25, 84}

Comme pour l'exemple précédant, les nano-antennes diélectriques sont également de bons candidats pour améliorer l'absorption ou l'émission des transitions magnétiques.

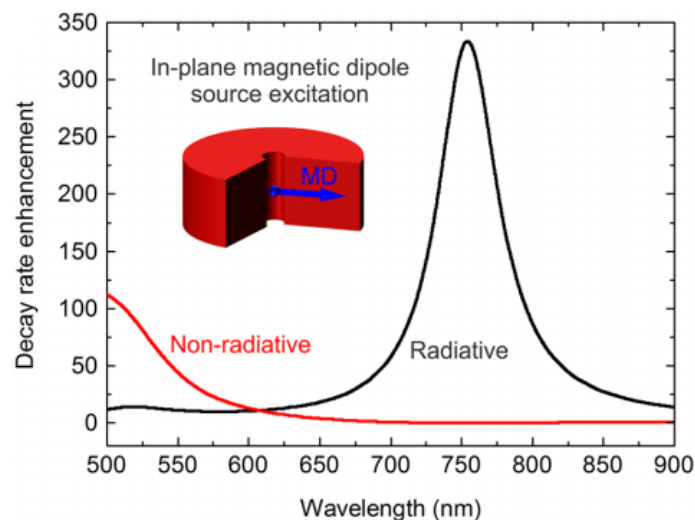


Figure 1.16 - a) Taux de décroissance radiatif et non radiatif pour différentes longueurs d'onde d'un émetteur dipolaire magnétique placé au centre du nano-disque.⁴⁹

1.4.4 Manipulation de l'excitation des dipôles magnétiques

L'intérêt porté auparavant sur les transitions magnétiques a uniquement concerné la détection et l'exaltation de l'émission spontanée de ces derniers.^{52, 61, 73, 85, 86} Cependant, une étude récente a rapporté qu'il était aussi possible d'étudier l'excitation de transitions dipolaires magnétiques par le champ magnétique optique.⁸⁷

Lors de cette étude,⁸⁷ les auteurs ont utilisé des nano-particules d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 dopé en europium trivalent Eu^{3+} . La structure énergétique de l'euporium est donnée par la Figure 1.17.a. La longueur d'onde d'excitation (flèche en bleu) est réglée pour résonner soit avec la transition dipolaire magnétique $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ à 527,5 nm, soit avec la transition dipolaire électrique $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ à 532 nm. L'expérience menée (illustrée sur la Figure 1.17.b) consiste donc à exciter la nano-particule aux longueurs d'onde des deux transitions dipolaires et de mesurer le signal recueilli.

Afin de pouvoir sélectionner individuellement les transitions, l'excitation de la nano-particule est faite par un oscillateur paramétrique optique réglable (OPO). Avant d'atteindre

l'échantillon, cette source de lumière est convertie en un faisceau de Bessel de polarisation azimuthale (Figure 1.17.b) de façon à séparer spatialement les champs électrique et magnétique du faisceau laser. De cette manière, l'intensité du champ électrique se trouve fortement focalisée en forme de donut autour du l'axe optique tandis que la distribution du champ magnétique forme un cercle lumineux sur l'axe (Figure 1.17.c).

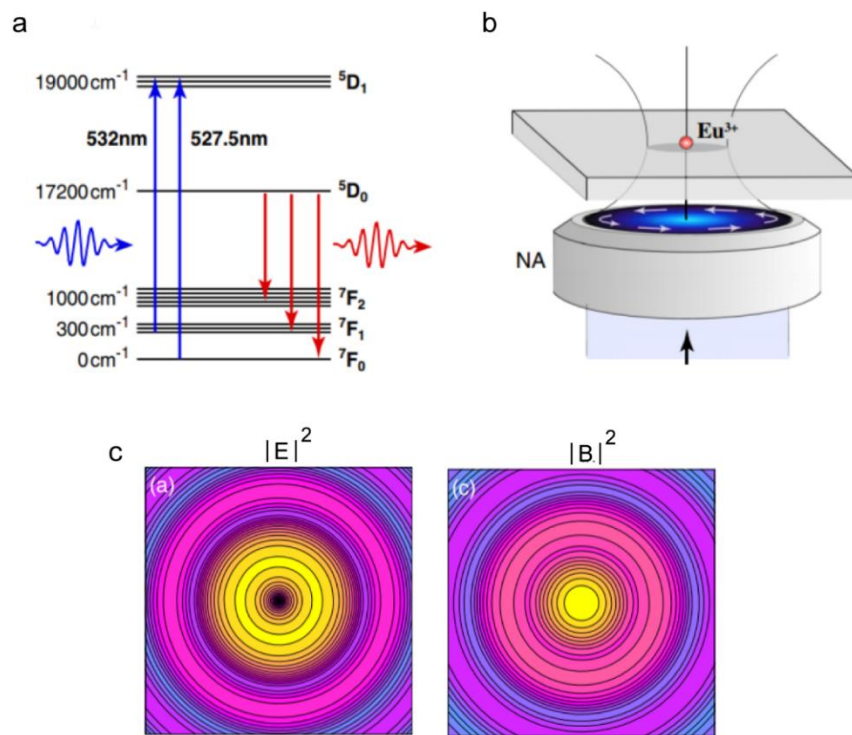


Figure 1.17 - a) Diagramme d'énergie partielle de l'euporium. Les transitions en bleu correspondent à l'absorption et celles en rouges à l'émission spontanée. b) Illustration simplifiée de l'expérience. c) Distribution de l'intensité des champs électrique et magnétique dans le plan focal d'un faisceau laser de polarisation azimuthale et focalisé sur une interface air-verre.⁵²

La figure 1.18 montre les taux d'excitation de la nano-particule mesurés pour les deux longueurs d'onde d'excitation. L'image formée par l'excitation à la longueur d'onde de $527,5\text{ nm}$ (celle qui résonne avec la transition dipolaire magnétique) montre un point lumineux au centre, celui-ci reflète la distribution du champ magnétique du laser. À la longueur d'onde de 532nm (celle qui résonne avec la transition dipolaire électrique), l'image montre cette fois ci un cercle lumineux correspondant à la distribution du champ électrique. Ces distributions sont en parfait accord avec celles calculées théoriquement (Figure 1.17.c).

Cette étude prouve qu'il est possible d'exciter une transition dipolaire magnétique et de l'utiliser pour cartographier localement la distribution du champ magnétique. En partant de cette analyse, nous pensons qu'il est possible de manipuler et d'exalter l'excitation de transitions dipolaires magnétiques par le biais de nano-antennes optiques magnétiques. Des études préliminaires sur cet aspect des transitions dipolaires magnétiques seront décrites dans la dernière partie de ma thèse.

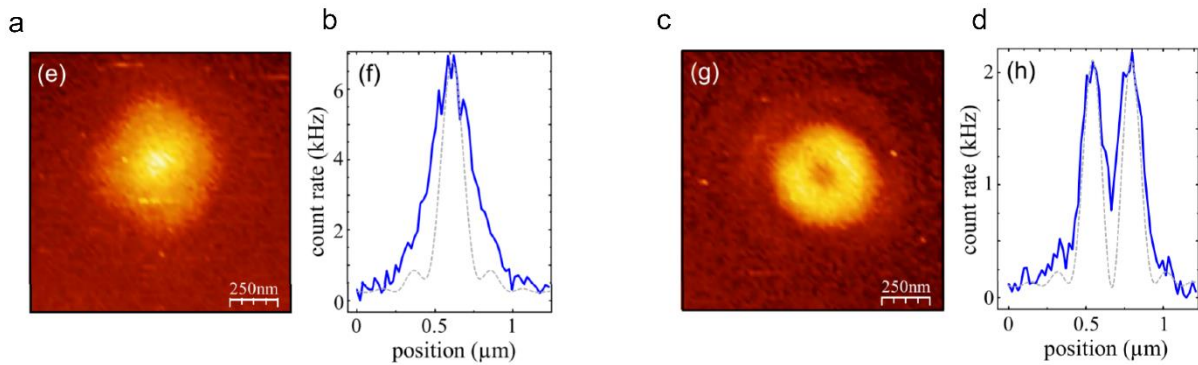


Figure 1.18 - Cartographies des taux d'excitation de la nanoparticule dopée en europium, excité aux longueurs d'onde de a) 527,5nm et c) 532nm. Sections transversales des cartographies des taux d'excitations expérimentaux (en ligne continue) et théoriques (en ligne discontinue) à la longueur d'onde de b) 527,5 nm et d) 532nm.⁸⁷

1.5 Bibliographie

1. Bharadwaj, P.; Deutsch, B.; Novotny, L. *Advances in Optics and Photonics* **2009**, 1, 3, 438-483.
2. Wessel, J. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **1985**, 2, 9, 1538-1541.
3. Novotny, L.; Van Hulst, N. *Nature photonics* **2011**, 5, 2, 83.
4. Novotny, L. *Progress in optics* **2007**, 50, 137.
5. Fischer, U. C.; Pohl, D. *Physical review letters* **1989**, 62, 4, 458.
6. Wolf, M.; Ferrari, M.; Quaresima, V. *Journal of biomedical optics* **2007**, 12, 6, 062104.
7. Huang, C. Optical nano-antennas: passive properties and active control. Dijon, 2010.
8. Wessel, J. *JOSA B* **1985**, 2, 9, 1538-1541.
9. Schuller, J. A.; Barnard, E. S.; Cai, W.; Jun, Y. C.; White, J. S.; Brongersma, M. L. *Nature materials* **2010**, 9, 3, 193.
10. Höppener, C.; Novotny, L. *Nano letters* **2008**, 8, 2, 642-646.
11. van Zanten, T. S.; Lopez-Bosque, M. J.; Garcia-Parajo, M. F. *Small* **2010**, 6, 2, 270-275.
12. Martí, A.; Luque, A., *Next generation photovoltaics: High efficiency through full spectrum utilization*. CRC Press: 2003.
13. Fahim, N. F.; Jia, B.; Shi, Z.; Gu, M. *Optics express* **2012**, 20, 105, A694-A705.
14. Mavrokefalos, A.; Han, S. E.; Yerci, S.; Branham, M. S.; Chen, G. *Nano letters* **2012**, 12, 6, 2792-2796.
15. Song, J.; Zhou, W. *Nano Letters* **2018**, 18, 7, 4409-4416.
16. Kabashin, A.; Evans, P.; Pastkovsky, S.; Hendren, W.; Wurtz, G.; Atkinson, R.; Pollard, R.; Podolskiy, V.; Zayats, A. *Nature materials* **2009**, 8, 11, 867.
17. Eghlidi, H.; Lee, K. G.; Chen, X.-W.; Götzinger, S.; Sandoghdar, V. *Nano letters* **2009**, 9, 12, 4007-4011.
18. Biagioni, P.; Huang, J.-S.; Hecht, B. *Reports on Progress in Physics* **2012**, 75, 2, 024402.
19. Giannini, V.; Fernández-Domínguez, A. I.; Heck, S. C.; Maier, S. A. *Chemical reviews* **2011**, 111, 6, 3888-3912.
20. Rudd, J. V.; Johnson, J. L.; Mittleman, D. M. *Optics Letters* **2000**, 25, 20, 1556-1558.
21. Van Rudd, J.; Johnson, J. L.; Mittleman, D. M. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* **2001**, 18, 10, 1524-1533.
22. Xue, H.; Shi, W.; Ma, X.; Ieee, *Time-domain Characteristics of Terahertz Radiation for Dipole Antenna of Nonlinear Photoconductive Switches*. 2009; p 861-862.
23. Codreanu, L.; Boreman, G. D. *Applied Optics* **2002**, 41, 10, 1835-1840.
24. Kim, H. C.; Cheng, X. *Optics Letters* **2010**, 35, 22, 3748-3750.
25. Mivelle, M.; Grosjean, T.; Burr, G. W.; Fischer, U. C.; Garcia-Parajo, M. F. *Acs Photonics* **2015**, 2, 8, 1071-1076.
26. Barnes, W. L.; Dereux, A.; Ebbesen, T. W. *nature* **2003**, 424, 6950, 824.
27. Muehlschlegel, P.; Eisler, H.-J.; Martin, O. J.; Hecht, B.; Pohl, D. *science* **2005**, 308, 5728, 1607-1609.
28. Gao, H.; Li, K.; Kong, F. M.; Xie, H.; Zhao, J. In *Enhanced spontaneous emission of electric dipole by nano-optical antenna*, 2009 Asia Communications and Photonics conference and Exhibition (ACP), 2009; IEEE: pp 1-10.
29. Tang, L.; Kocabas, E.; Latif, S.; Okay, A. K.; Ly-Gagnon, D.; Saraswat, K. C.; Miller, D. A. In *Near-infrared photodetector enhanced by an open-sleeve dipole antenna*, Integrated Photonics and Nanophotonics Research and Applications, 2007; Optical Society of America: p ITuD3.
30. Jagtap, V. S.; Minot, C. In *Study of radiation coupling to cavity modes using dipole feeds and patch antenna*, Frontiers in Optics, 2010; Optical Society of America: p FThAA8.
31. Ghenuche, P.; Cherukulappurath, S.; Taminiau, T. H.; van Hulst, N. F.; Quidant, R. *Physical review letters* **2008**, 101, 11, 116805.

32. Righini, M.; Ghenuche, P.; Cherukulappurath, S.; Myroshnychenko, V.; García de Abajo, F. J.; Quidant, R. *Nano letters* **2009**, 9, 10, 3387-3391.
33. El-Toukhy, Y. M.; Hussein, M.; Hameed, M. F. O.; Heikal, A.; Abd-Elrazzak, M.; Obayya, S. *Optics express* **2016**, 24, 14, A1107-A1122.
34. Tan, Z. M.; McDonald, K. T. *Joseph Henry Laboratories, Princeton University, Princeton, NJ* **2012**, 8544.
35. Grosjean, T.; Mivelle, M.; Baida, F. I.; Burr, G. W.; Fischer, U. C. *Nano Letters* **2011**, 11, 3, 1009-1013.
36. Krasnok, A. E.; Miroshnichenko, A. E.; Belov, P. A.; Kivshar, Y. S. *Optics Express* **2012**, 20, 18, 20599-20604.
37. Basu, S.; Zhang, Z.; Fu, C. *International Journal of Energy Research* **2009**, 33, 13, 1203-1232.
38. Celanovic, I.; Jovanovic, N.; Kassakian, J. *Applied Physics Letters* **2008**, 92, 19, 193101.
39. Alessandri, I.; Lombardi, J. R. *Chemical reviews* **2016**, 116, 24, 14921-14981.
40. Selvan, K.
41. Evlyukhin, A. B.; Novikov, S. M.; Zywiets, U.; Eriksen, R. L.; Reinhardt, C.; Bozhevolnyi, S. I.; Chichkov, B. N. *Nano letters* **2012**, 12, 7, 3749-3755.
42. Fu, Y. H.; Kuznetsov, A. I.; Miroshnichenko, A. E.; Yu, Y. F.; Luk'yanchuk, B. *Nature communications* **2013**, 4, 1527.
43. Zywiets, U.; Evlyukhin, A. B.; Reinhardt, C.; Chichkov, B. N. *Nature communications* **2014**, 5, 3402.
44. Kuznetsov, A.; Miroshnichenko, A. Zhang and B. Luk'yanchuk "Magnetic light" *Sci. Rep* **2012**, 2, 492.
45. Jahani, S.; Jacob, Z. *Nature nanotechnology* **2016**, 11, 1, 23.
46. Mangalgi, G. M.; Manley, P.; Riedel, W.; Schmid, M. *Scientific reports* **2017**, 7, 1, 4311.
47. Liu, S.-D.; Wang, Z.-X.; Wang, W.-J.; Chen, J.-D.; Chen, Z.-H. *Optics express* **2017**, 25, 19, 22375-22387.
48. Feng, T.; Xu, Y.; Liang, Z.; Zhang, W. *Optics letters* **2016**, 41, 21, 5011-5014.
49. Li, J.; Verellen, N.; Van Dorpe, P. *ACS Photonics* **2017**, 4, 8, 1893-1898.
50. Allen, L.; Eberly, J. H., *Optical resonance and two-level atoms*. Courier Corporation: 1987; Vol. 28.
51. Novotny, L.; Hecht, B. *Cambridge: New York* **2006**.
52. Baranov, D. G.; Savelev, R. S.; Li, S. V.; Krasnok, A. E.; Alù, A. *Laser & Photonics Reviews* **2017**, 11, 3, 1600268.
53. Born, M.; Blin-Stoyle, R. J.; Radcliffe, J. M., *Atomic physics*. Courier Corporation: 1989.
54. Anger, P.; Bharadwaj, P.; Novotny, L. *Physical Review Letters* **2006**, 96, 11.
55. Bharadwaj, P.; Novotny, L. *Optics Express* **2007**, 15, 21, 14266-14274.
56. Lahiri, A.; Pal, P. B., *A first book of quantum field theory*. CRC Press: 2005.
57. Cowan, R. D., *The theory of atomic structure and spectra*. Univ of California Press: 1981.
58. Giessen, H.; Vogelgesang, R. *Science* **2009**, 326, 5952, 529-530.
59. Burrese, M.; Van Oosten, D.; Kampfrath, T.; Schoenmaker, H.; Heideman, R.; Leinse, A.; Kuipers, L. *Science* **2009**, 326, 5952, 550-553.
60. Vahala, K. J. *nature* **2003**, 424, 6950, 839.
61. Taminiau, T. H.; Karaveli, S.; Van Hulst, N. F.; Zia, R. *Nature communications* **2012**, 3, 979.
62. Judd, B. R. *Physical Review* **1962**, 127, 3, 750-&.
63. Ofelt, G. S. *Journal of Chemical Physics* **1962**, 37, 3, 511-&.
64. Brewer, N. R.; Buckholtz, Z. N.; Simmons, Z. J.; Mueller, E. A.; Yavuz, D. D. *Physical Review X* **2017**, 7, 1, 011005.
65. Dodson, C. M.; Zia, R. *Physical Review B* **2012**, 86, 12, 125102.
66. Selenyi, P. *Physical Review* **1939**, 56, 5, 477-479.
67. Freed, S. V.; Weissman, S. I. *Physical Review* **1941**, 60, 6, 440-442.
68. Thommen, Q.; Mandel, P. *Optics Letters* **2006**, 31, 12, 1803-1805.
69. Dodson, C. M.; Zia, R. *Physical Review B* **2012**, 86, 12.

70. Aigouy, L.; Caze, A.; Gredin, P.; Mortier, M.; Carminati, R. *Physical Review Letters* **2014**, 113, 7.
71. Karaveli, S.; Zia, R. *Optics Letters* **2010**, 35, 20, 3318-3320.
72. Karaveli, S.; Zia, R. *Physical Review Letters* **2011**, 106, 19.
73. Aigouy, L.; Cazé, A.; Gredin, P.; Mortier, M.; Carminati, R. *Physical review letters* **2014**, 113, 7, 076101.
74. Noginova, N.; Barnakov, Y.; Li, H.; Noginov, M. A. *Optics Express* **2009**, 17, 13, 10767-10772.
75. Rolly, B.; Bebey, B.; Bidault, S.; Stout, B.; Bonod, N. *Physical Review B* **2012**, 85, 24.
76. Chigrin, D. N.; Kumar, D.; Cuma, D.; von Plessen, G. *Acs Photonics* **2016**, 3, 1, 27-34.
77. Hein, S. M.; Giessen, H. *Physical Review Letters* **2013**, 111, 2.
78. Cihan, A. F.; Curto, A. G.; Raza, S.; Kik, P. G.; Brongersma, M. L. *Nature Photonics* **2018**, 12, 5, 284-+.
79. van de Haar, M. A.; van de Groep, J.; Brenny, B. J. M.; Polman, A. *Optics Express* **2016**, 24, 3, 2047-2064.
80. Kuznetsov, A. I.; Miroshnichenko, A. E.; Brongersma, M. L.; Kivshar, Y. S.; Luk'yanchuk, B. *Science* **2016**, 354, 6314.
81. Feng, T. H.; Xu, Y.; Liang, Z. X.; Zhang, W. *Optics Letters* **2016**, 41, 21, 5011-5014.
82. Evlyukhin, A. B.; Reinhardt, C.; Seidel, A.; Luk'yanchuk, B. S.; Chichkov, B. N. *Physical Review B* **2010**, 82, 4.
83. Zambrana-Puyalto, X.; Bonod, N. *Physical Review B* **2015**, 91, 19.
84. Albella, P.; Poyli, M. A.; Schmidt, M. K.; Maier, S. A.; Moreno, F.; Saenz, J. J.; Aizpurua, J. *Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 26, 13573-13584.
85. Karaveli, S.; Zia, R. *Physical review letters* **2011**, 106, 19, 193004.
86. Noginova, N.; Hussain, R.; Noginov, M.; Vella, J.; Urbas, A. *Optics express* **2013**, 21, 20, 23087-23096.
87. Kasperczyk, M.; Person, S.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Novotny, L. *Physical review letters* **2015**, 114, 16, 163903.

Chapitre 2

Mise en place du couplage des nanostructures métalliques aux émetteurs quantiques

Table des matières

Mise en place du couplage des nanostructures métalliques aux émetteurs quantiques ...	40
2.1 Mise en place expérimentale	41
2.1.1 Microscopie optique en champ proche.....	41
2.1.2 Fabrication des pointes SNOM	44
2.1.3 Collage des nano-particules sur les pointes	46
2.2 Nano-émetteurs : $\text{KY}_7\text{F}_{22} : \text{Eu}^{3+}$	48
2.2.1 Synthèse des nano-émetteurs.....	48
2.2.2 Spectres des nano-émetteurs.....	49
2.2.3 Caractérisation des nano-émetteurs.....	51
2.3 Types de nano-structures utilisées et usinage	53
2.3.1 Nano-antenne dipolaire.....	53
2.3.2 Cavités circulaires	53
2.3.3 Cavités linéaires	54
2.4 Bibliographie	56

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les nano-structures optiques se couplent efficacement à des émetteurs uniques et permettent l'exaltation de l'émission des transitions dipolaires électriques de ces derniers. Nous avons également mis en évidence que certains nano-émetteurs possèdent des propriétés magnétiques. En particulier, théoriquement, l'émission de fluorescence magnétique de ces derniers peut être fortement modifiée et exaltée par des nano-structures optiques.

Dans la première partie de cette thèse, l'objet principal de notre travail est de démontrer expérimentalement que des nano-structures plasmoniques peuvent modifier l'émission de transitions dipolaires magnétiques de la même manière que leurs homologues électriques. Pour ce faire, nous avons utilisé une nano-particule contenant des transitions magnétiques placée à l'extrémité d'une pointe SNOM. Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord le microscope champ proche optique utilisé, les nano-émetteurs permettant cette étude, et pour finir les nano-structures utilisées. Les résultats expérimentaux seront présentés et détaillés dans le chapitre suivant.

2.1 Mise en place expérimentale

2.1.1 Microscopie optique en champ proche

La microscopie optique en champ proche permet d'atteindre une résolution inférieure à la longueur d'onde, résolution que la microscopie optique classique ne peut atteindre du fait de la propagation de la lumière.¹

L'idée du SNOM remonte à 1928 et fut proposée par E.Synge.^{2, 3} Dans son article «A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic region» parut cette année-là,⁴ il décrivait une expérience permettant d'améliorer la résolution du microscope optique en utilisant une ouverture circulaire avec une taille plus petite que la longueur d'onde du rayonnement illuminant un échantillon, puis de venir placer cette ouverture parallèlement à la surface de l'échantillon et à une distance également inférieure à la longueur d'onde de la lumière utilisée. Cependant, il a fallu attendre la fin des années 80 pour mettre en application cette idée,⁵ et depuis différentes configurations ont été développées.^{6, 7}

La spécificité du SNOM repose sur la façon dont la pointe de champ proche (dite sonde) est utilisée à proximité de l'échantillon. Cette dernière fonctionne de trois principales manières (figure2.1):⁸

- En Transmission (appelée également illumination) : Le champ évanescent créé par le confinement de la lumière au niveau de la sonde est utilisé pour sonder l'échantillon.
- En Collection : L'échantillon est éclairé à travers un objectif et la sonde capte la lumière diffractée en champ proche.
- En Perturbation : la sonde ne sert ni à éclairer, ni à capter la lumière, mais sa présence au voisinage de l'objet diffracte le champ proche et permet sa détection

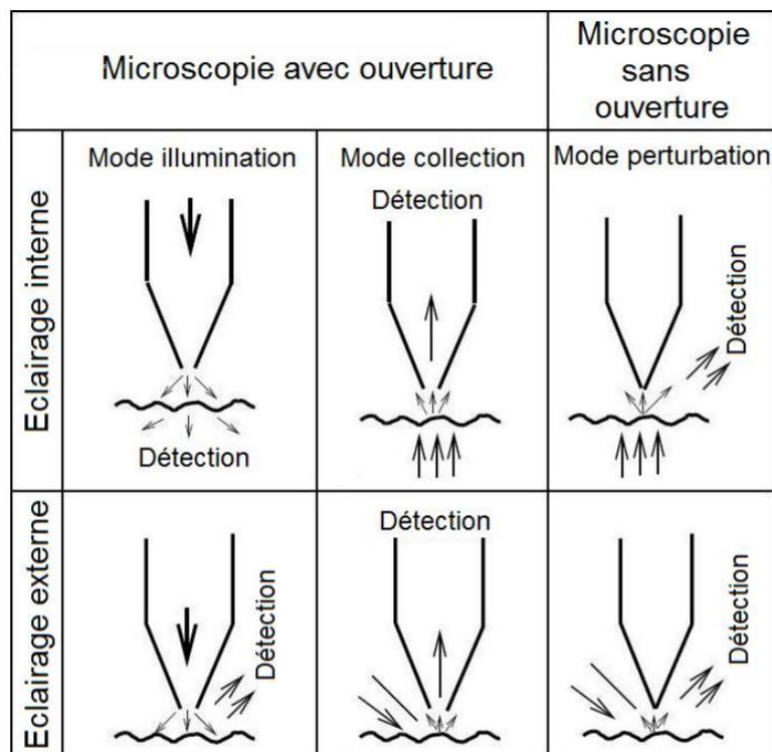


Figure 2.1 - Principales configurations du microscope optique en champ proche suivant le type d'éclairage (interne ou externe) et suivant la forme de la sonde (avec ou sans ouverture).¹

Dans cette première partie, la configuration que nous allons utiliser s'apparente à un mode perturbatif, avec éclairage de l'objet sous incidence oblique (Figure 2.2), même si ici nous ne venons pas perturber le signal champ proche. Voici son fonctionnement :

Une pointe à l'extrémité de laquelle une nano-particule fluorescente unique a été fixée balaie en mode intermittent la surface d'un échantillon. La pointe joue uniquement le rôle de support pour la particule luminescente. Le mode intermittent, plus connu sous le nom de mode tapping (également utilisé pour le microscope à force atomique), consiste à faire osciller la pointe verticalement à une fréquence inférieure à sa fréquence de résonance et à une amplitude d'oscillation fixe. Lorsque cette dernière interagit avec l'échantillon, différentes forces (forces de Van der Waals, forces électrostatiques, etc.) vont apparaître, engendrant ainsi une modification de l'amplitude d'oscillation qui va être détectée par l'électronique du système, puis utilisée comme moyen de rétro-action, puis convertie en topographie.

Dans notre cas, pour tous les scans effectués, la pointe est immobile alors que la position de l'échantillon varie dans les trois directions de l'espace grâce une platine de translation piézoélectrique. L'éclairage échantillon/pointe se fait sous incidence oblique par un laser de longueur d'onde 532nm et la fluorescence est recueillie par un objectif à grande ouverture numérique ($NA = 0.8$) situé au-dessus. La Lumière est ensuite dirigée vers un spectromètre (Jobyn Yvon Triax) couplé avec une caméra CCD (Symphony) (figure 2.2).

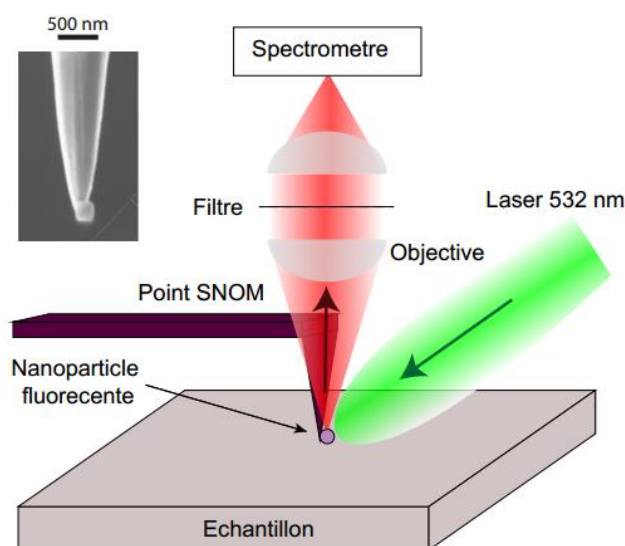


Figure 2.2- Schéma du montage expérimental en champ proche utilisé. Une pointe SNOM contenant une seule nano-particule fluorescente à son extrémité scanne un échantillon à une distance constante d'environ 20 nm. La particule et la structure sont excitées par un laser de longueur d'onde 532 nm et pour chaque position de l'émetteur par rapport à la nano-structure, un spectromètre enregistre le spectre d'émission de la nano-source. Encart : Image MEB d'une seule nano-particule fluorescente attachée à la sonde de dimension approximative 200 nm de diamètre.

2.1.2 Fabrication des pointes SNOM

L'élément essentiel d'un microscope optique en champ proche est la sonde. Cette dernière doit satisfaire certains critères. En effet, elle doit être fine pour permettre d'avoir une bonne résolution topographique, en mode illumination elle doit confiner la lumière suivant la résolution souhaitée et en mode détection elle doit être capable de détecter la lumière diffractée en champ proche sur une petite surface.¹ Les deux principaux types de sondes utilisées pour la microscopie champ proche sont la sonde à ouverture et la sonde sans ouverture.^{9, 10} La sonde à ouverture peut être un nano illuminateur ou un nano collecteur, elle est généralement fabriquée à partir d'une fibre optique.¹¹ Pour ce qui est de la sonde sans ouverture, elle est constituée de matériaux homogènes et joue le rôle d'un nano-objet perturbateur/diffuseur.¹² Fabriquer ces deux types de sondes nécessite certains procédés d'usinage que sont l'étréage séquentiel à chaud et l'attaque chimique.

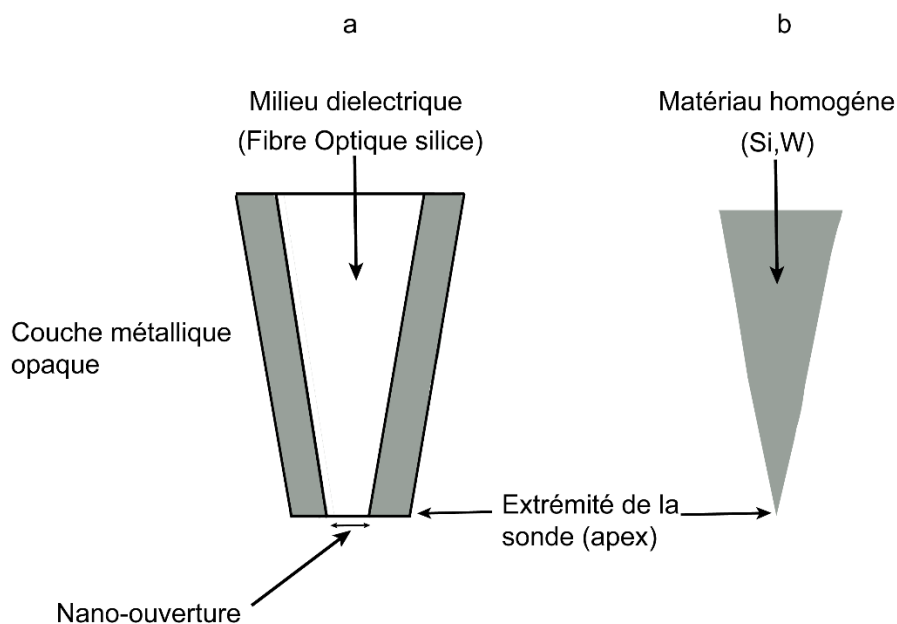


Figure 2.3 - Schéma des deux types de sonde utilisés en microscopie optique champ proche : a) sonde avec ouverture (fibre optique métallisée) et b) sonde sans ouverture (matériau homogène).¹

Lors de cette première partie, nous avons choisi de réaliser des pointes en tungstène par attaque chimique. Cette procédure présente l'avantage d'être très peu onéreuse et facile à exécuter et à reproduire. Nous avons utilisé un fil en tungstène de diamètre 80 μm que nous avons découpé en petites éléments de 3cm de long. Afin que ces dernières soient bien

pointues à l'extrémité, une technique d'attaque chimique a été élaborée (figure 2.4), elle est faite de trois étapes essentielles :

Étape de rognage total

Elle consiste à plonger l'extrémité de chaque tige dans une solution liquide d'hydroxyde de potassium et d'appliquer une tension de 3V jusqu'à ce que le courant atteigne une valeur nulle (ou presque). Cette étape permet d'attaquer électro-chimiquement l'extrémité de la pointe de façon à lui donner une forme quasi plate, homogène et sans aspérités.

Étape d'attaque à faible tension

Directement après la première étape, nous descendons légèrement la pointe afin de n'en plonger dans la solution que l'extrémité sur une longueur d'environ 1mm. Cette fois ci, la tension appliquée est de 2.2V et nous ne nous arrêtons que lorsque l'on constate une décroissance continue de l'intensité affichée à l'ampèremètre (à peu près à 0.600 mA, soit environ 1/3 de la valeur du courant de départ). Cette étape permet d'affiner les pointes et de les rendre coniques et pointues.

Étape de lissage

La dernière étape consiste à avoir éliminer les éventuelles rugosités, en appliquant quelques pulses de tension de 4V.

En regardant nos pointes au microscope optique, avant le collage du nano-émetteur, nous avons observé que les résultats obtenus (figure 2.5) sont bien ceux souhaités : des tiges qui s'affinent jusqu'à devenir pointues à l'extrémité avec un faible rayon de courbure, ce qui est idéal pour y placer une nano-particule unique à l'apex.

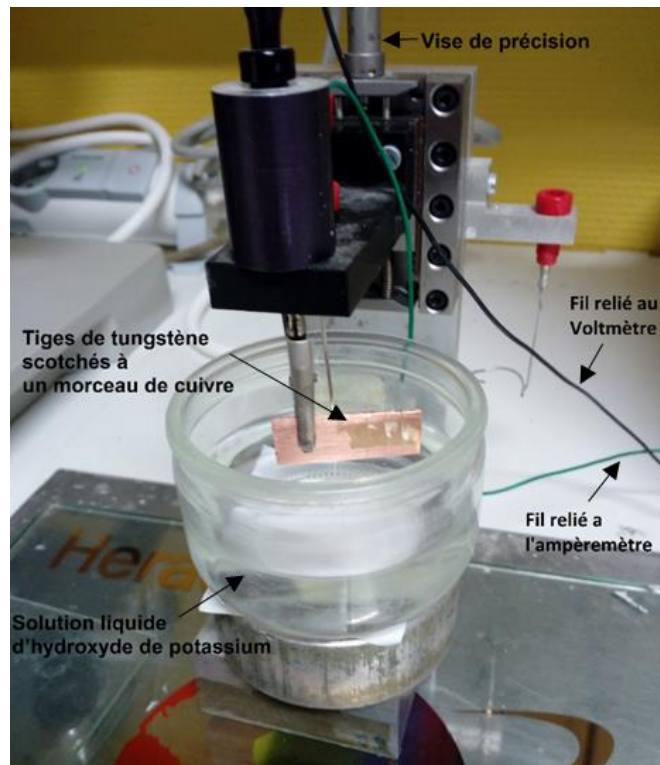


Figure 2.4 - Image du montage expérimental utilisé pour la fabrication des pointes montrant des tiges de tungstène scotchées à un morceau de cuivre et plongées dans une solution d'hydroxyde de potassium. Le morceau de cuivre est soumis à une tension V suivant l'étape de préparation.

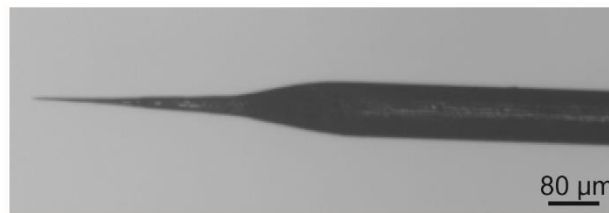


Figure 2.5 - Image prise par la camera du microscope optique de l'une des pointes fabriquées avant collage de la particule.

2.1.3 Collage des nano-particules sur les pointes

Nous avons choisi comme nano-émetteur un nano-cristal dopé en ions europium Eu^{3+} . Ce choix est évident étant donné que selon les études antérieures^{13, 14} dont celles présentées dans le chapitre 1,¹⁵ ce type de nano-émetteurs se caractérise par des transitions magnétiques facilement détectables dans le domaine du visible.

Nous devons donc coller à l'extrémité de chaque pointe un seul nano-cristal dopé en europium Eu^{3+} et cela grâce à un système de nano manipulation. Ce collage est très délicat et extrêmement important pour ce travail. Pour y parvenir, nous devons d'abord placer de la colle UV sur notre pointe via un système de nano-manipulation (figure 2.6) : en regardant au microscope optique avec un objectif d'un facteur d'agrandissement de 100, nous approchons progressivement la colle à cette pointe de façon à déposer un film mince de colle à l'extrémité. Ceci est accompli à l'aide du système piézo-électrique de nano-manipulation. Ensuite, nous approchons délicatement notre sonde d'une lamelle sur laquelle sont déposés des millions de nano-cristaux. Le but est d'en attraper un seul à l'aide de la couche de colle préalablement déposée sur la pointe. La difficulté provient du fait que l'émetteur doit rester à l'extrémité de la pointe et non pas être situé à quelques dizaines de nanomètres de celle-ci. Nous montrons sur la figure 2.7 un exemple de nano-cristal situé à l'extrémité d'une pointe. Pour finir, nous illuminons la pointe avec une lumière ultraviolette à 365nm qui permet de solidifier la colle et donc de fixer définitivement la particule.

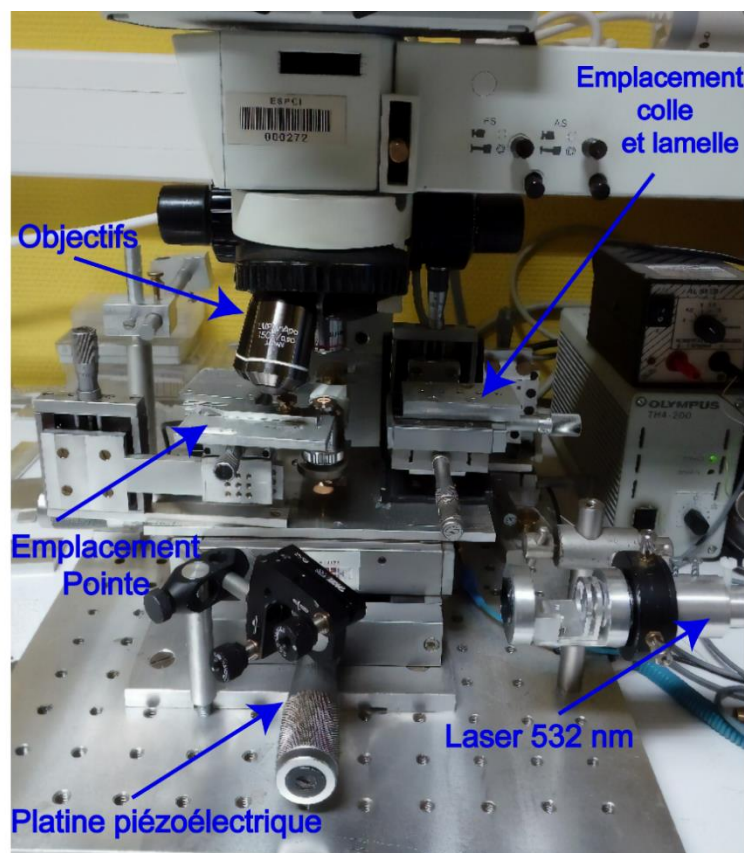


Figure 2.6 - Photographie du système de nano manipulation utilisé pour coller une nano-particule à l'extrémité de la pointe SNOM. Le montage représente un microscope optique combiné avec différentes pièces.

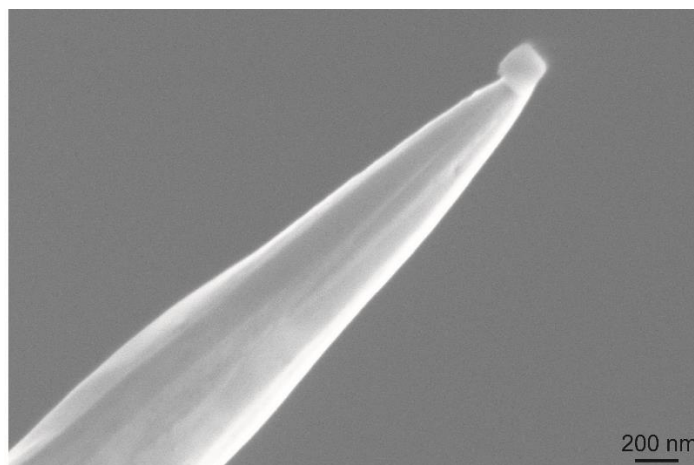


Figure 2.7 - Images MEB d'un nano-cristal dopé en europium Eu^{3+} collé à l'extrémité d'une pointe de tungstène.

2.2 Nano-émetteurs : $\text{KY}_7\text{F}_{22} : \text{Eu}^{3+}$

2.2.1 Synthèse des nano-émetteurs

Les nano-particules utilisées dans cette partie sont synthétisées par nos collègues Michel Mortier et Patrick Gredin de Chimie PairsTech. Ces derniers ont eu recours à une méthode de coprécipitation (CPT) pour préparer des nano-cristaux de KY_7F_{22} dopé à 5% d'europium Eu^{3+} . Pour cela, une solution aqueuse de quantité stœchiométrique de nitrates de potassium, d'yttrium et d'europium ($\text{K}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a été ajoutée goutte à goutte à température ambiante à un volume d'acide fluorhydrique (30%) permettant de travailler dans un large excès d'ions fluor (10 fois la quantité requise). Après la réaction, la solution obtenue a été centrifugée et le surnageant contenant les molécules d'HF résiduelles a été éliminé. La poudre obtenue est rincée et centrifugée à nouveau deux fois dans de l'eau distillée et une fois dans de l'éthanol. Enfin, la poudre finale a été séchée à deux reprises : la première à l'air à 80°C et une seconde fois sous atmosphère d'argon à 300°C pendant 3h. Les nano-particules obtenues ont une forme rhomboédrique et une taille de 150-200 nm (Figure 2.8).

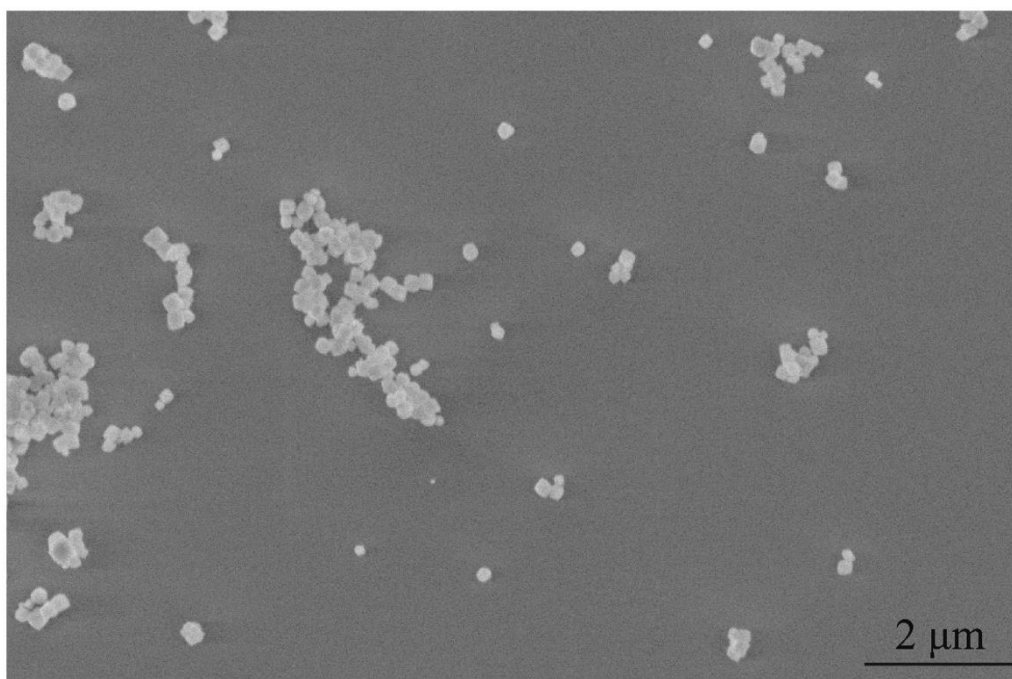


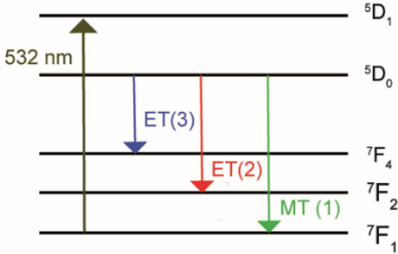
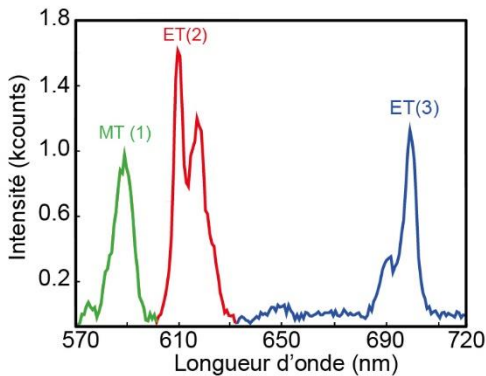
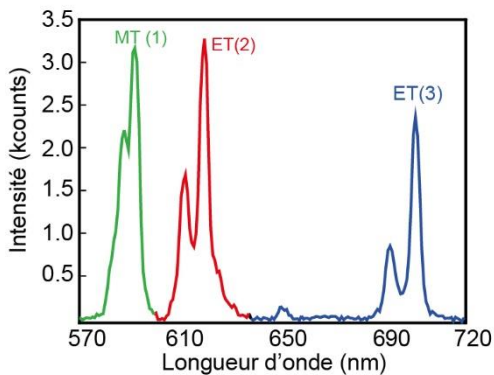
Figure 2.8 - Image MEB des nano-particules de KY_7F_{22} dopées à 5% d'euporium Eu^{3+} déposées sur un substrat de silice.

2.2.2 Spectres des nano-émetteurs

Comme nous l'avons expliqué au début du chapitre, une nano-particule (du $\text{KY}_7\text{F}_{22} : \text{Eu}^{3+}$) placée à l'extrémité d'une pointe SNOM sera utilisée pour caractériser des nano-structures en champ proche. Cependant, avant d'effectuer les expériences de couplage, il est nécessaire d'étudier spectralement l'émetteur fluorescent. Nous avons donc mené des expériences consistant à exciter des nano cristaux uniques dopés en ions euporium et de collecter la fluorescence émise pour un temps d'intégration de 1 s. Après une excitation à la longueur d'onde de 532 nm, qui correspond à la longueur d'onde de la transition dipolaire électrique $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ de l'euporium, le nano cristal émet de la lumière à différentes longueurs d'onde comprise entre 580 et 710 nm. Lors de cette étude, nous avons distingué 3 différents spectres des nano-cristaux correspondant à 3 synthèses différentes. Sur chaque spectre, le premier pic étiqueté par MT(1) correspond à la transition dipolaire magnétique $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, les deux autres pics étiquetés par ET(2) et ET(3) correspondent respectivement aux transitions dipolaires électriques $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$.

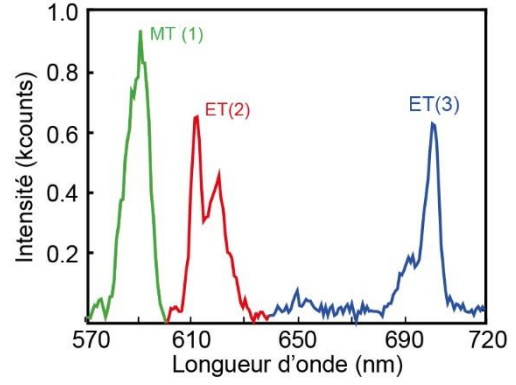
Le fait qu'il y ait 3 différents spectres provient du fait que les nano-particules dopées en euporium ne sont pas purement des cristaux KY_7F_{22} . En effet lors de la synthèse (décrite en

section 2.1.1), d'autre nano-cristaux se sont formés, ces derniers correspondent probablement à du YF_4 et du YF_3 dopés en europium trivalent. La spécificité ainsi que la forme de chaque spectre sont donnés par le tableau ci-dessous.

 <p style="text-align: center;">Diagramme de bande partiel des ions europium</p>	
<p>Particule « normale ». $\text{KY}_7\text{F}_{22} : \text{Eu}^{3+}$</p> <p>Raie magnétique MT(1) : 580 à 595 nm Raie électrique ET(2) : 605 à 630 nm, plus intense que la raie magnétique Raie électrique ET(3) : 680 à 700 nm</p>	
<p>Particule atypique. Mélange de KY_7F_{22}, YF_3 ou $\text{YF}_4 : \text{Eu}^{3+}$</p>	

Particule atypique. Autre mélange de KY_7F_{22} , YF_3 ou $YF_4 : Eu^{3+}$

Raie magnétique très intense, possiblement mélangée à des raies électriques.



Les particules dites normales sont celles qui ont déjà été utilisées lors d'études antérieures¹⁵ et dont il s'est avéré que la transition dipolaire magnétique est purement magnétique. Nous avons donc mené des expériences avec ce type de nano-particule $KY_7F_{22} : Eu^{3+}$.

2.2.3 Caractérisation des nano-émetteurs

En se référant à l'étude antérieure¹⁵ (décrite en section 1.4.2 du chapitre 1) sur la manipulation des transitions de l'euprôm, il est connu que la 2ème transition dipolaire électrique bien visible $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ est bien séparée des niveaux d'énergies élevés. Par conséquent, elle s'est révélée faiblement influencée par son environnement photonique et n'est pas prise en compte lors des traitements des données.¹⁵ Etant donné que nous avons utilisé les mêmes nano-cristaux que ceux utilisés lors de cette étude,¹⁵ on s'attend à ce que la transition électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ se comporte de la même façon.

Afin de confirmer ce résultat, nous avons analysé l'influence de l'environnement photonique autour de cette transition. Pour ce faire, nous avons mesuré l'importance relative des différentes transitions ($\beta^{e,m}$) en fonction de la distance par rapport à un miroir en aluminium.

Expérimentalement, ces taux électrique (β^e) et magnétique (β^m) sont définis par :

$$\beta^{e,m}(z) = \frac{I^{e,m}(z)}{I_{tot}(z)} \quad (2.1)$$

où z désigne la position de la particule, $I^{e,m}$ l'intensité de fluorescence de la transition électrique (I^e) ou magnétique (I^m) et I_{tot} est l'intensité de fluorescence total.

Comme pour l'étude précédente, nous observons pour les transitions MT(1) et ET(2) des oscillations dont l'amplitude est maximale à courte distance de l'échantillon et qui tendent à se stabiliser lorsque l'on s'éloigne de la surface. Ces oscillations sont dues aux interférences de EMLDOS entre les modes incident et réfléchi sur la surface. En revanche, lorsque l'on s'éloigne de cette dernière, la particule ne ressent plus sa présence (la présence de la structure), et par conséquent les branching ratio ne varient presque plus et la valeur de chacune d'entre elles se stabilise à sa valeur dans le vide. D'autre part, les oscillations observées montrent une évolution différente de la transition magnétique MT(1) et électrique ET(2) suivant la distance sonde/échantillon. Ceci est dû au non recouvrement spatial des LDOS radiatives électrique et magnétique à ces différentes positions.

Pour ce qui est de la transition ET (3), on remarque que le taux pour différentes distances particule-surface est presque la même. C'est-à-dire qu'avec ou sans structure le branching ratio se comporte de la même manière, et donc l'environnement photonique autour de la nano-particule a peu d'influence sur la transition.

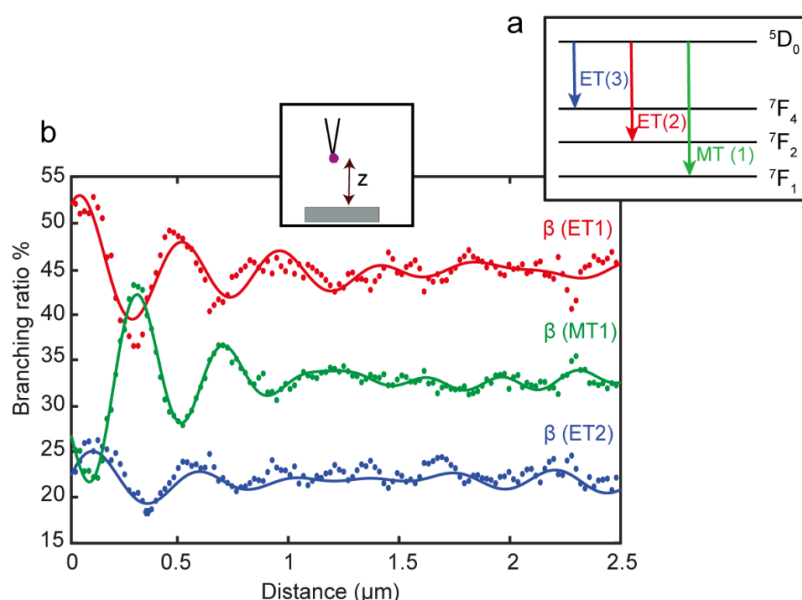


Figure 2.9 – a) Diagramme de bande partiel des ions europium. b) Taux de branchement associés aux transitions électriques et magnétiques de l'euprémium Eu^{3+} en fonction de la distance par rapport à un miroir en aluminium. Les points rouges, verts et bleus représentent respectivement les données expérimentales pour les transitions ET (2), MT (1) et ET (3), les traits pleins correspondent à un ajustement de type smoothing spline.

Ces résultats (Figure 2.9) démontrent que l'environnement local entourant la particule influence fortement les transitions MT(1) et ET(2), et est négligeable dans le cas de la transition ET(3). Sur la base de cette observation et des travaux antérieurs (décrite en section 1.4.2),¹⁵ la contribution de ET(3) va être écartée dans cette étude.

2.3 Types de nano-structures utilisées et usinage

Les échantillons étudiés dans cette partie, sont des nano-structures plasmoniques, leur usinage a été effectué à l'institut des sciences photoniques de Barcelone (ICFO). Au fur et à mesure de l'avancement de nos travaux, nous avons étudié différents échantillons pour des raisons qui seront détaillées dans le chapitre 3.

2.3.1 Nano-antenne dipolaire

Pour le premier échantillon, nous avons pris un substrat de verre sur lequel nous avons déposé par évaporation thermique une couche mince d'aluminium de 40 nm d'épaisseur puis par faisceau d'ions focalisés plus connu sous le nom du sigle anglais FIB (Focused ions beam), nous avons gravé des réseaux de nano-antennes dipolaires de dimension : 120 nm de longueur et 50 nm de largeur. Comme le montre la figure 2.10, pour un même réseau, une nano-antenne a pour voisine une nano-antenne similaire mais gravée suivant le sens perpendiculaire à son axe.

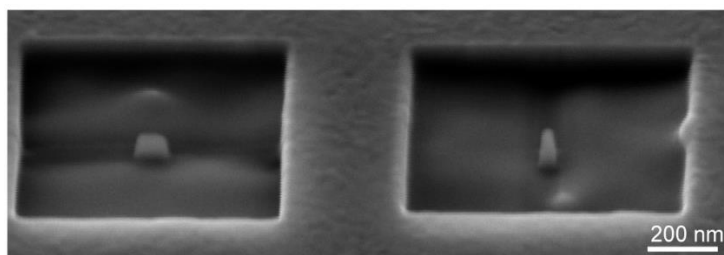


Figure 2.10 - Images MEB de deux nano-antennes dipolaires gravées dans une couche d'aluminium évaporée d'épaisseur de 40 nm. Les deux nano-antennes sont perpendiculairement l'une par rapport à l'autre.

2.3.2 Cavités circulaires

Le second échantillon, en aluminium également, a été élaboré par la même technique d'évaporation utilisée précédemment. Il présente des réseaux de cavités circulaires avec des

diamètres typiquement de 580, 860, 1180 et 1500 nm. Les structures sont proches les unes des autres, en forme de matrice, de manière à faciliter leur étude (figure 2.11.a). On peut ainsi passer d'une structure à l'autre très rapidement. Le pas des grooves autour des cavités est fixé à 300 nm et l'épaisseur de la cavité est de 130 nm.

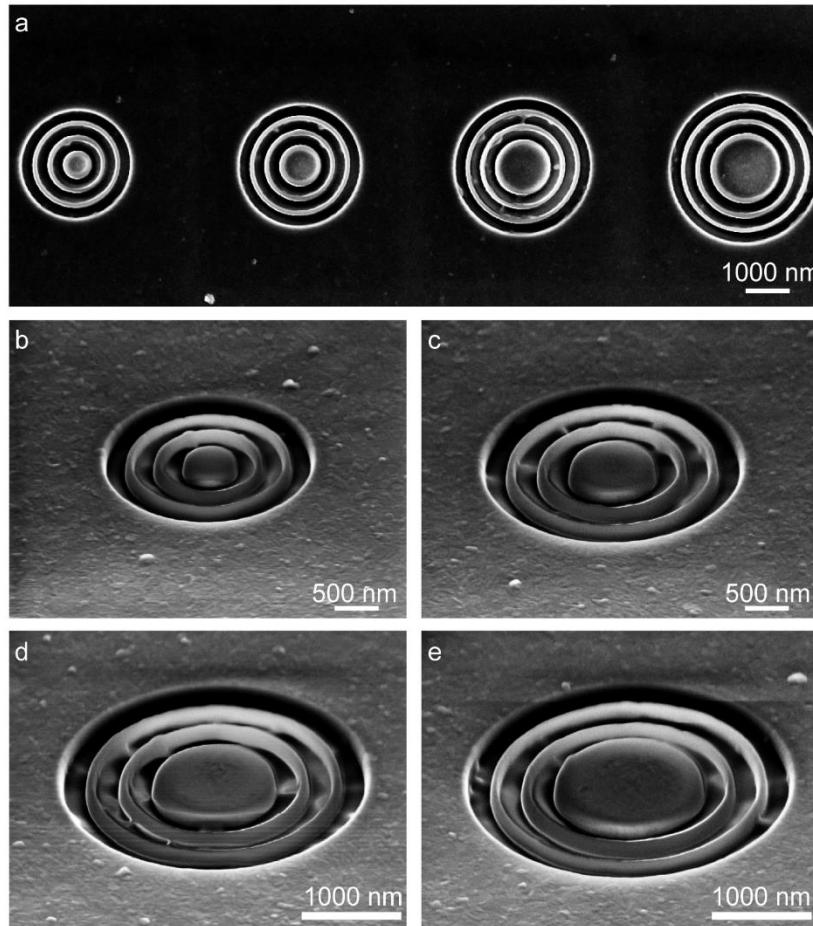


Figure 2.11 – a) Images MEB d'une matrice de cavités circulaires plasmoniques allant de b) 580, c) 860, d) 1180 et e) 1500 nm de diamètre.

2.3.3 Cavités linéaires

Pour le dernier échantillon, nous avons pris un substrat de verre sur lequel nous avons déposé par évaporation thermique une couche mince d'aluminium (40 nm) puis en utilisant le FIB, nous avons également gravé les nanostructures. Ces dernières sont des structures linéaires unidimensionnelles formées par des rainures parallèles de largeur 140 nm et de pas de 300 nm. Ce type de structure est similaire dans son principe aux cavité circulaires, mais son étude est plus aisée. En effet, il est beaucoup plus facile de positionner la pointe près de ces

structures à une dimension qu'à proximité des structures circulaires. Nous montrerons des images obtenues autour de ces structures dans le chapitre suivant.

La figure 2.12 montre les différentes longueurs de 230 nm, 570 nm et 870 nm des cavités. Chaque cavité est limitée par quatre groove de part et d'autre. L'idée pour ce type de cavité est d'effectuer plusieurs aller-retour pour une même longueur de cavité et en faire ainsi la moyenne pour augmenter la statistique des phénomènes attendus, comme nous le verrons par la suite.

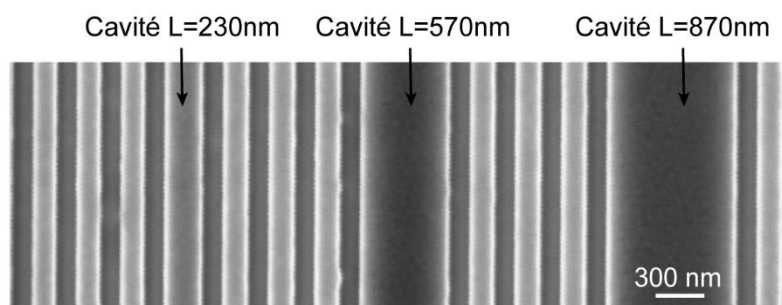


Figure 2.12 - Images MEB des cavités linéaires de la plus petite à la plus grande cavité (sens allant de gauche à droite).

2.4 Bibliographie

1. Courjon, D.; Bainier, C., *Le champ proche optique: Théorie et applications*. Springer Science & Business Media: 2001.
2. Lewis, A.; Taha, H.; Strinkovski, A.; Manevitch, A.; Khatchatourians, A.; Dekhter, R.; Ammann, E. *Nature biotechnology* **2003**, 21, 11, 1378.
3. Novotny, L. *Progress in optics* **2007**, 50, 137.
4. Synge, E. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1928**, 6, 35, 356-362.
5. Lewis, A.; Isaacson, M.; Harootunian, A.; Muray, A. *Ultramicroscopy* **1984**, 13, 3, 227-231.
6. Le Gac, G. Etude de l'impact d'une pointe SNOM sur les propriétés des modes optiques d'une cavité à base de cristaux photoniques. Ecole Centrale de Lyon, 2009.
7. Hsia, P. Contrôle de l'orientation de molécules pour la réalisation de nanosources de lumière. Université Paris-Saclay, 2015.
8. Dunn, R. C. *Chemical reviews* **1999**, 99, 10, 2891-2928.
9. Zenhausern, F.; O'boyle, M.; Wickramasinghe, H. *Applied Physics Letters* **1994**, 65, 13, 1623-1625.
10. Pohl, D. W.; Courjon, D., *Near field optics*. Springer Science & Business Media: 2012; Vol. 242.
11. Inouye, Y.; Kawata, S. *Optics letters* **1994**, 19, 3, 159-161.
12. Bachelot, R.; Gleyzes, P.; Boccara, A. *Applied optics* **1997**, 36, 10, 2160-2170.
13. Karaveli, S.; Zia, R. *Optics Letters* **2010**, 35, 20, 3318-3320.
14. Karaveli, S.; Zia, R. *Physical Review Letters* **2011**, 106, 19.
15. Aigouy, L.; Cazé, A.; Gredin, P.; Mortier, M.; Carminati, R. *Physical review letters* **2014**, 113, 7, 076101.

Chapitre 3

Manipulation de l'émission de transitions dipolaires magnétiques par l'utilisation de nano-antennes plasmoniques

Table des matières

Manipulation de l'émission de transitions dipolaires magnétiques par l'utilisation de nano-antennes plasmoniques	58
3.1 Nano-antenne dipolaire.....	59
3.1.1 Propriétés optiques	59
3.1.2 Résultats expérimentaux.....	63
3.1.3 Interprétation des résultats obtenus et discussions	64
3.2 Cavités circulaires	66
3.2.1 Propriétés optiques	66
3.2.2 Résultats du scan de la cavité plasmonique de diamètre 860 nm	69
3.2.3 Résultats du scan de la cavité plasmonique de diamètre 580nm.....	70
3.2.4 Interprétation des résultats obtenus et discussions	71
3.3 Cavités linéaires	72
3.3.1 Propriétés optiques	72
3.3.2 Résultats expérimentaux.....	74
3.3.3 Densité locale des modes électromagnétiques relative radiative	76
3.3.4 Interprétation des résultats obtenus et discussions	77
3.4 Bibliographie	79

Dans cette première partie de la thèse, l'objectif principal de nos travaux est de placer, de manière déterministe, une seule nano-particule de $\text{KY}_7\text{F}_{22} : \text{Eu}^{3+}$ dans le champ proche des structures plasmoniques, le but étant de manipuler et d'intensifier la fluorescence de la transition dipolaire magnétique des émetteurs.

En particulier, notre travail consiste à essayer de contrôler l'émission magnétique mais également électrique du nano-objet fluorescent suivant le type de nano-structure résonante et suivant le positionnement de la nano-particule sur cette dernière. Ceci nous permettra de réaliser une étude complète de l'émission de fluorescence de l'euporium.

Le présent chapitre sera divisé en trois sections suivant le type de nano-structures plasmoniques étudiées : nano-antenne dipolaire, cavités circulaires et cavités linéaires. Dans chaque section, nous présenterons les propriétés optiques des structures étudiées, la caractérisation du couplage de ces dernières avec la nano-particule par le système expérimental décrit dans le chapitre précédant ainsi que la synthèse et l'interprétation des résultats obtenus.

3.1 Nano-antenne dipolaire

3.1.1 Propriétés optiques

Comme mentionné dans le premier chapitre, l'émission de fluorescence d'un nano-émetteur peut être fortement modifiée à proximité d'une nano-antenne optique. Cette modification trouve son origine physique dans la modification de l'environnement électromagnétique quantique due à la présence de la nano-antenne, et cela dépend fortement du matériau, de la taille et de la géométrie de cette dernière.¹⁻³ Pour cette raison, nos nano-structures plasmoniques n'ont pas été choisies au hasard, mais en tenant compte de leur comportement optique prédit par des simulations numériques.

Les simulations ont été effectuées par la méthode FDTD (Finite Difference Time Domain). Cette méthode consiste à résoudre les équations de Maxwell en transformant les dérivées partielles des équations en des différences finies et ce en se basant sur une discrétisation à la fois temporelle et spatiale de l'espace de calcul.^{4, 5} La FDTD étant couramment utilisée et décrite à de nombreuses reprises dans des thèses et des articles, sa description ne sera pas traitée dans le manuscrit.⁵⁻⁸

Pendant la première période de la thèse, nous avons fabriqué un certain type d'échantillon constitué de nano-antennes dipolaires (nano-bâtonnets). L'idée étant d'étudier la partie magnétique de cette nano-structure qui est l'une des plus connue de la littérature. En effet, plusieurs études ont prouvé, sous certaines conditions, une forte exaltation et un confinement des champs électromagnétiques autour de ces nano-antennes.^{1, 9-13} Nous avons donc mené deux simulations numériques : une pour connaître les distributions de l'intensité des champs électrique et magnétique de la nano-antenne et une pour déterminer quelle dimension de la nano-antenne se couple efficacement au nano-émetteur.

Distributions normalisées des champs électromagnétiques

La première simulation consiste à calculer les distributions normalisées de l'intensité des champs électriques et magnétiques autour de la nano-antenne. L'excitation est faite par un faisceau incident gaussien se propageant depuis la face inférieure de la nano-antenne à la longueur d'onde de 590 nm (qui correspond à la longueur d'onde de la transition dipolaire magnétique de l'euprécium). La figure 3.1 montre le résultat des distributions suivant une coupe longitudinale XZ de la nano-antenne dipolaire et à une distance de 10 nm. On constate que, comme décrit précédemment,^{1, 13} le champ électrique est confiné aux deux pôles de la nano-antenne, alors que le champ magnétique l'est sur les faces supérieure et inférieure de l'antenne. De plus, les deux champs ne se recouvrent pas spatialement.

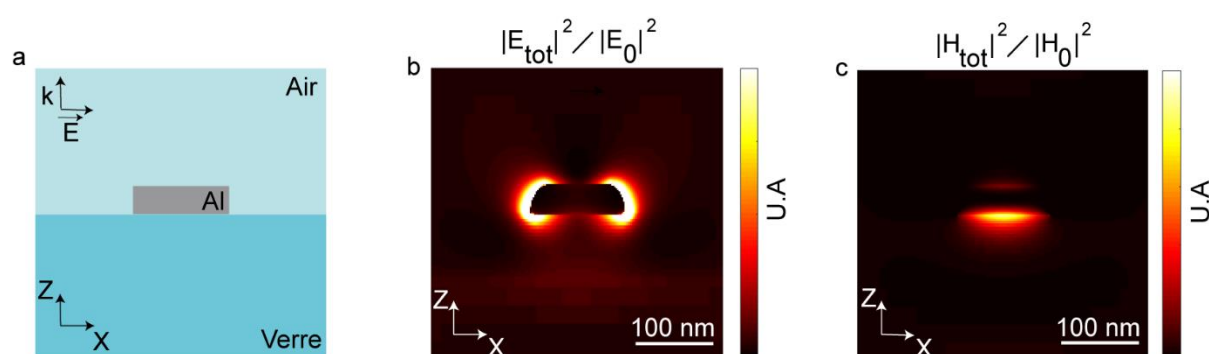


Figure 3.1– Schéma du modèle de simulation de la nano-antenne dipolaire étudiée dans le plan XZ où E représente la polarisation et k la direction de propagation du faisceau incident dans la simulation. b) Distributions de l'intensité des champs électrique et c) magnétique dans le plan longitudinal XZ de la nano-antenne dipolaire, coupant cette dernière en son milieu. Dimension de la nano-antenne : 120 nm de longueur, 40 nm d'épaisseur et 50 nm de largeur.

Il est connu que l'accélération ou la décélération de l'émission spontanée du nano-émetteur sont quantifiés par le facteur de Purcell, qui décrit comment les champs électromagnétiques d'une nano-antenne modifient l'émission d'un nano-émetteur. Ce facteur est lié à l'augmentation ou la diminution de la LDOS. Dans notre cas, l'objectif est de manipuler séparément les LDOS électriques et magnétiques pour manipuler séparément l'émission magnétique ou électrique. Par conséquent, lors du couplage de la nano-particule à la nano-antenne on s'attend à observer une exaltation de la transition magnétique (respectivement électrique) sur la zone de la distribution du champ magnétique (respectivement électrique) augmentée.

Dimension de la nano-antenne

La simulation suivante consiste à trouver à quelle longueur, la nano-antenne dipolaire se couple efficacement à la transition dipolaire magnétique de la nano-particule ($KY_7F_{22} : Eu^{3+}$).

Comme expliqué précédemment au chapitre 1, vu qu'un nano-émetteur quantique est assimilé à un système à deux niveaux d'énergies, il peut alors être représenté par un dipôle. Du fait que, la nano-particule possède une transition dipolaire magnétique (centrée à 590 nm) et une transition dipolaire électrique (centrée à 610 nm), nous allons lors des études théoriques la représenter par un dipôle électrique et un dipôle magnétique aux longueurs d'ondes associées aux transitions.

La figure 3.2, représente schématiquement la simulation numérique réalisée. Elle consiste à placer des dipôles électrique E (à 610 nm) et magnétique M (à 590 nm) orientés suivant les trois directions de l'espace (pour obtenir des dipôles isotropes qui sont par hypothèse ceux présents dans la particule) au centre et à 20 nm de la nano-structure, d'augmenter progressivement la taille de cette dernière pour ainsi calculer les branching ratio des deux dipôles en fonction de la longueur du nano-bâtonnet. Conformément à l'équation (1.22), les branching ratio électrique β_e et magnétique β_m sont donnés par :

$$\beta_{e,m}(r) = \frac{\Gamma_{e,m}(r)}{\Gamma_e(r) + \Gamma_m(r)} \quad (3.1)$$

où r est la taille de la nano-structure, Γ_e est l'augmentation du taux de décroissance radiative du dipôle électrique et Γ_m est l'augmentation du taux de décroissance radiative du dipôle magnétique.

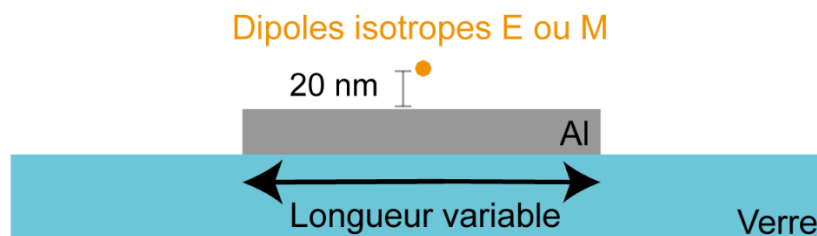


Figure 3.2 – Représentation schématique de la structure étudiée par simulation numérique. Le point jaune correspond à la position des dipôles là où les branching ratio sont calculés, à 20 nm au-dessus de la nano-antenne et centrés sur cette dernière. Dimension de la nano-antenne : 40 nm d'épaisseur et 50 nm de largeur. Matériau de la nano-antenne : aluminium dont la constante diélectrique a été déterminée par ellipsométrie (SOPRA GES5E).

Le résultat de la simulation est donné sur la figure 3.3. On remarque que la variation la plus importante de la transition dipolaire magnétique se produit à une longueur du nano bâtonnet comprise entre 120 et 130 nm. Cette valeur correspond à la situation pour laquelle le nano-émetteur est efficacement couplé à la nano-structure. Sur la base de cette simulation numérique, nous avons conçu et fabriqué (voir chapitre 2) des nano-antennes d'une longueur de 120nm.

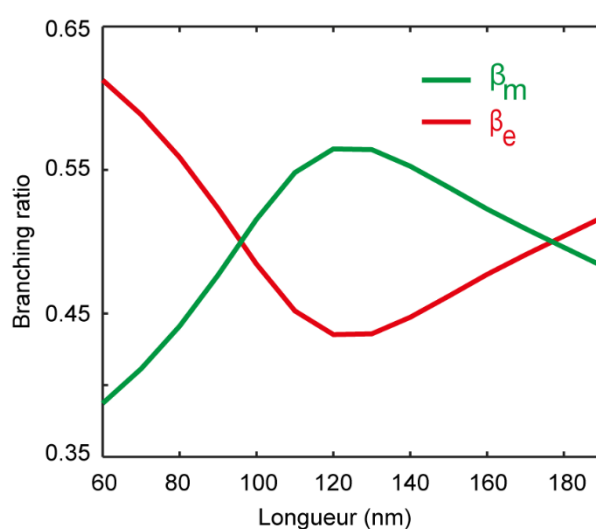


Figure 3.3 – Branching ratio théoriques associés aux dipôles isotropes magnétique (vert) et électrique (rouge) placés au centre d'une nano-antenne dipolaire en aluminium de longueur variable.

3.1.2 Résultats expérimentaux

Pour étudier l'interaction entre les nano-structures plasmoniques et l'émetteur d'euporium, nous avons utilisé le dispositif expérimental décrit au chapitre 2 (voir chapitre 2, section 1). Il repose sur une sonde possédant un seul nano-cristal dopé en euporium Eu^{3+} fixé à son extrémité. La pointe est positionnée à proximité de la nano-structure. La pointe et l'échantillon sont éclairés par incidence oblique par un laser continu à 532 nm.

L'expérience consiste à scanner dans le plan XY (plan des structures) une des nano-antennes dipolaires de l'échantillon et à mesurer à chaque position de la pointe le spectre d'émission de la nano-particule dopée en euporium Eu^{3+} .

Ayant accès aux spectres pour chaque pixel de l'image obtenue, nous avons alors cartographié bi-dimensionnellement, en utilisant l'équation (1.22), les branching ratio expérimentaux associés à la transition dipolaire électrique et à la transition dipolaire magnétique de l'euporium Eu^{3+} pour ainsi évaluer la contribution relative de chaque transition à la fluorescence totale suivant la position de la particule sur la nano-antenne. Conformément à l'équation (1.22), les branching ratio expérimentaux électrique β_e et magnétique β_m sont donnés par :

$$\beta_{e,m}(r) = \frac{I_{e,m}(r)}{I_{\text{tot}}(r)} \quad (3.2)$$

où r est la position de la particule, $I_{e,m}$ sont les intensités de fluorescence de la transition dipolaire électrique (I_e) et magnétiques (I_m), et I_{tot} est l'intensité de la fluorescence totale.

Les résultats expérimentaux sont représentés par la figure 3.4. L'image à gauche (figure 3.4.a), représente la topographie de la zone scannée. Nous voyons clairement le nano bâtonnet d'une longueur estimée à 120 nm. Les deux images à droite (figure 3.4.b, c) représentent les taux de branchement expérimentaux magnétique β_m et électrique β_e de la surface scannée. Puisque l'on connaît exactement par simulation numérique (figure 3.3) la répartition spatiale en champ proche des champs magnétique et électrique, on s'attend donc à voir une

augmentation de la transition magnétique (respectivement électrique) sur la zone de la distribution du champ magnétique (respectivement électrique) par rapport au reste de la zone scannée. Ceci n'est malheureusement pas le cas. En effet, les cartographies des taux de branchements ne montrent aucune variation d'intensité notable.

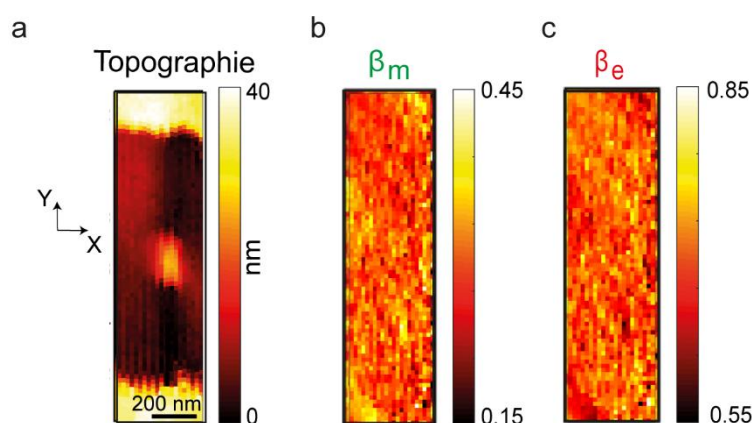


Figure 3.4 – a) Topographie de la zone scannée contenant la nano-antenne dipôle. Branching ratio b) magnétique et c) électrique de la surface scannée. Taille de l'image $0.4 \times 1.4 \mu\text{m}^2$.

3.1.3 Interprétation des résultats obtenus et discussions

Après avoir répété à maintes reprises l'expérience, nous n'avons malheureusement pas obtenu les résultats attendus.

À priori, notre problème provient de deux facteurs :

- La dimension de la nano-particule. En effet, la particule a la même taille et parfois une taille supérieure à la nano-antenne, des effets de moyenne sur l'effet attendu sont probables.
- Le collage de la particule d'euprium sur la pointe. En effet, avec le système de nano manipulation et en observant le collage avec un microscope optique, il est difficile de coller la nano-particule à l'extrémité exacte de la pointe (figure 3.5.a). De manière générale, les particules collées se trouvent entre 0 et 200 nm de l'extrémité de la sonde. De fait, la position de la particule est un critère essentiel pour observer des effets en champ proche. En effet, si la particule n'est pas positionnée exactement à l'extrémité de la pointe, nous perdons de façon totale ou partielle l'interaction champ proche entre la particule fluorescente et les nano-antennes. Cet effet est dû au

caractère évanescent des champs électrique et magnétique en champ proche, dont l'amplitude décroît proportionnellement à $e^{(-2\pi z/\lambda)}$ et selon la direction perpendiculaire à la surface de séparation (OZ), ce qui limite spatialement les interactions entre la nano-antenne et le nano-émetteur.

Pour remédier à ce dernier problème, nous avons essayé d'usiner les pointes par faisceau d'ions focalisés, plus connu sous le nom du sigle anglais FIB (Focused ion beam) pour avoir la nano-particule exactement à l'extrémité de la sonde. La figure 3.5 montre une image MEB d'une pointe avant et après découpe.

Malgré la procédure établie pour avoir l'euprécium en bout de pointe, nous n'avons pas obtenu lors des scans suivants une modification et/ou une amélioration de l'intensité de fluorescence des transitions dipolaires de l'ion euprécium en fonction de sa position sur la nano-structure. Notre explication est que les faisceaux d'électrons focalisés du MEB et les faisceaux d'ions focalisés du FIB ont à priori détérioré l'euprécium sur la pointe.

Dès lors, nous avons décidé de fabriquer et d'utiliser d'autres échantillons nano structurés en forme de cavités plasmoniques. En effet, les cavités ont l'avantage de posséder des distributions de champs électromagnétiques moins confinées dans les directions transverses et longitudinales ce qui a pour effet d'augmenter les zones d'interactions entre les champs et la nano-particule au détriment cependant d'une plus faible augmentation des champs électriques et magnétiques.

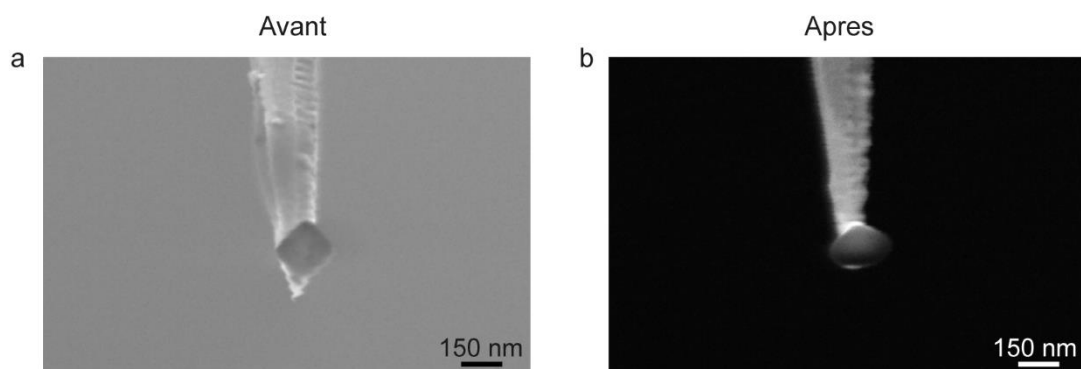


Figure 3.5 – a) Image MEB d'une pointe contenant une nano-particule dopée en euprécium Eu^{3+} avant et b) après usinage de la pointe par FIB.



3.2 Cavités circulaires

3.2.2 Propriétés optiques

Comme il vient d'être dit, l'utilisation de nano-antennes en forme de cavités permet d'accroître spatialement les zones d'interactions entre les champs électromagnétiques de la nano-structure et la nano-particule. Pour le deuxième échantillon, nous nous sommes alors orientés vers des cavités plasmoniques circulaires et plus particulièrement différentes cavités qui permettent soit d'exalter l'émission de la transition dipolaire magnétique de l'euporium au centre de la nano-structure (définies ici comme cavités circulaires magnétiques), soit d'exalter l'émission de la transition dipolaire électrique (cavités circulaires électriques).

Dimensions des cavités

Comme pour le cas de la nano-antenne dipolaire, la simulation effectuée a consisté à placer des dipôles isotropes électrique E et magnétique M (à 610 et 590 nm respectivement) à 20 nm du centre de la nano-structure, et à calculer le branching ratio qui leur est associé en fonction du diamètre de la cavité (figure 3.6).

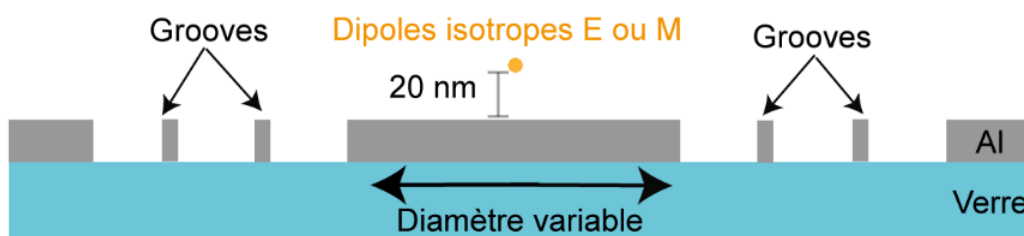


Figure 3.6 – Représentation schématique de la structure étudiée par simulation numérique. Le point jaune correspond à la position des dipôles électrique ou magnétique là où les branching ratio sont calculés, à 20 nm au-dessus du centre de la cavité. Dimension de la cavité : 130 nm d'épaisseur. Grooves de largeur 80 nm et de pas 300 nm. Matériau de la cavité : aluminium dont la constante diélectrique a été déterminée par ellipsométrie (SOPRA GES5E).

Le résultat de la simulation est donné par la figure 3.7. On y constate que les branching ratio électrique et magnétique sont inversés avec des maxima et des minima pour certains diamètres. Pour cette raison, nous avons usiné des cavités circulaires de diamètres 580, 860, 1180 et 1500 nm (voir chapitre 2, section 3). En effet, ces diamètres correspondent à des

branching ratio électriques ou magnétiques maximums, permettant ainsi à la transition dipolaire électrique ou la transition dipolaire magnétique de dominer la fluorescence suivant le choix du diamètre de la cavité.

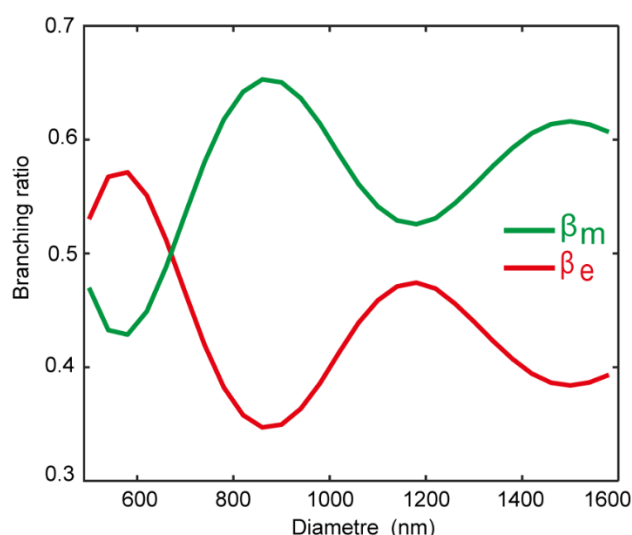


Figure 3.7 – Branching ratio théoriques associés aux dipôles isotropes magnétique (vert) et électrique (rouge) placés au centre d'une cavité plasmonique circulaire de diamètre variable.

Distributions normalisées des champs électromagnétiques

Cependant, Parmi les 4 cavités, nous n'avons étudié expérimentalement que celle de 580 et 860 nm de diamètre. Ces dernières sont celles qui présentent respectivement les branching ratio électrique et magnétique les plus élevés et donc celles qui correspondent à la situation dans laquelle le nano-émetteur est le plus efficacement couplé.

Comme pour le cas de la nano-antenne dipolaire, nous avons également calculé la distribution normalisée des composantes des champs électromagnétiques des deux cavités étudiées. La figure 3.8 représente la distribution normalisée de l'intensité des champs électrique et magnétique dans le plan transverse des deux cavités et à une distance de 10 nm. L'excitation est faite par une onde plane incidente sur la face inférieure des cavités de diamètre 580 et 860 nm à la longueur d'onde de 590 et 610 nm respectivement. À noter que les grooves servent de miroir pour les champs électromagnétiques à l'intérieur de la cavité. Par conséquent, on ne s'intéresse qu'à la partie centrale. Cette partie est contenue dans un cercle noir en pointillé sur les résultats de la simulation.

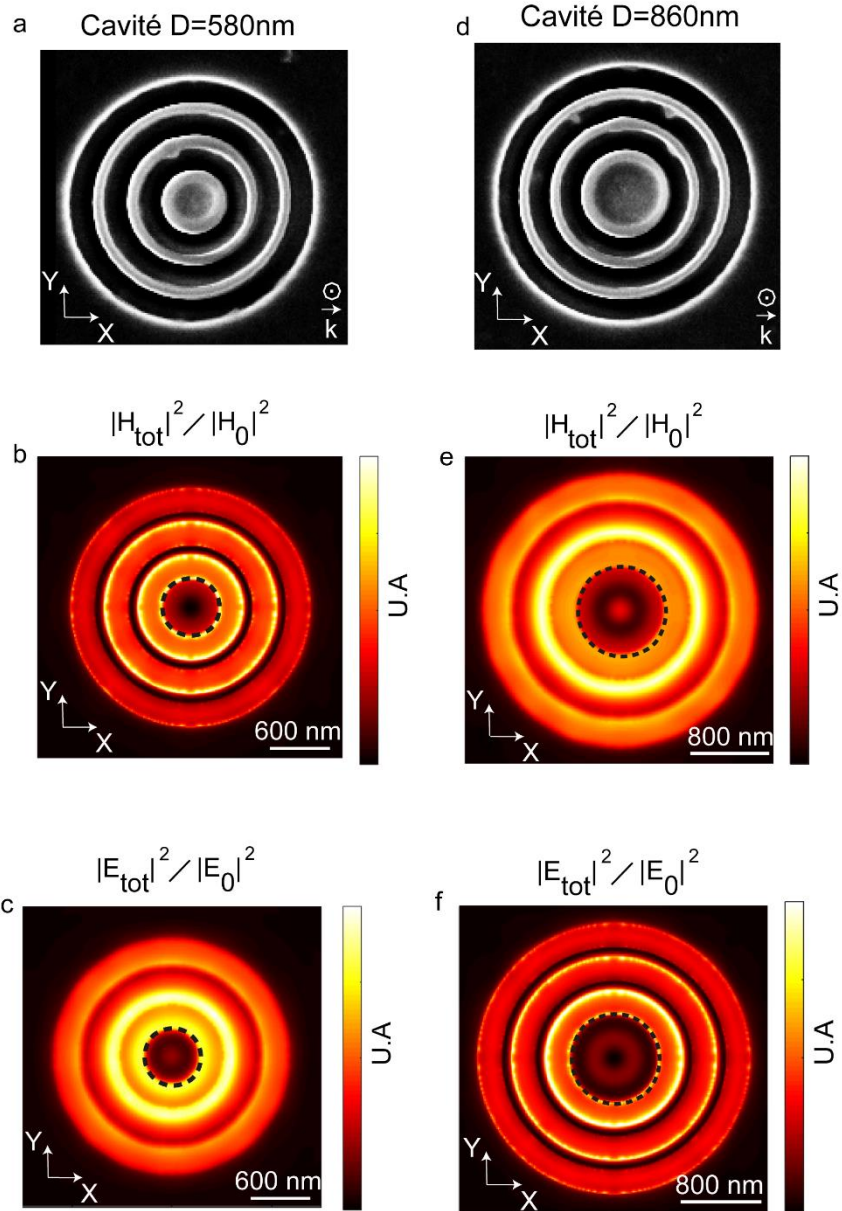


Figure 3.8 – a) Images MEB des cavités circulaires électrique (diamètre $D=580\text{nm}$) et d) magnétique (diamètre $D=860\text{ nm}$) étudiées en vue de dessus (plan XY), où k est la direction de propagation du faisceau incident dans les simulations. E est polarisé circulairement. Simulations des distributions de l'intensité des champs b,e) magnétiques et c,f) électriques dans le plan longitudinal XY à 20 nm des cavités b,c) électriques et e,f) magnétiques. Sur les distributions, les cercles noirs en pointillé délimitent les groove de l'intérieur des cavités.

Pour la cavité circulaire électrique de diamètre $D=580\text{ nm}$, les champs électrique et magnétique ne se recouvrent pas spatialement, le champ électrique est confiné et augmenté au centre de la cavité tandis que le champ magnétique y est inhibé (figure 3.8.b et c). Pour ce qui est de la cavité magnétique de diamètre $D=860\text{ nm}$, les champs ne se recouvrent pas

également et cette fois-ci, c'est le champ magnétique qui est confiné et exalté au centre de la cavité alors que le champ électrique y est inhibé (figure 3.8 e et f).

On s'attend donc à ce que l'intensité de fluorescence des transitions dipolaires électrique et magnétique augmentent respectivement au centre de la cavité électrique et magnétique.

3.2.3 Résultats du scan de la cavité plasmonique de diamètre 860 nm

Dans ce chapitre, notre objectif principal est de manipuler et d'augmenter la fluorescence de la transition dipolaire magnétique présente dans l'émetteur. Nous avons décidé de commencer les expériences de couplage par la cavité magnétique de diamètre 860 nm.

La topographie de la partie scannée ainsi que la cartographie des taux de branchement des transitions dipolaires de la nano-particule fluorescente sont représentées par la figure 3.9. Les cartographies sont reconstituées à partir des spectres mesurés en chaque point de la surface.

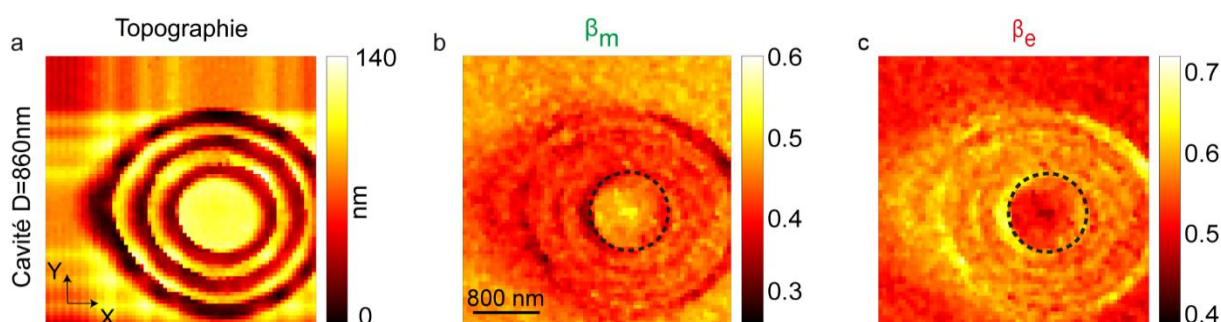


Figure 3.9 – a) Topographie de la surface scannée contenant la cavité plasmonique de diamètre $D = 860$ nm. La taille de l'image est de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. b) Branching ratio magnétique et c) électrique de la partie scannée. Les cercles noirs en pointillé délimitent la cavité. Durée approximative d'obtention de l'image : une heure.

Tout d'abord, nous constatons que la transition magnétique est exaltée au milieu de la cavité, alors que pour la même position la transition électrique est inhibée. D'autre part, à l'intérieur de la cavité, la répartition d'intensité du branching ratio de la transition magnétique est totalement opposée à celle observée du branching ratio électrique.

Pour finir, notons que les effets observés ne sont pas propres à l'échantillon lui-même, mais sont bien un effet dû aux cavités plasmoniques. Effectivement, la transition magnétique est exaltée au milieu de la cavité alors qu'à l'extérieur de celle-ci, elle ne l'est pas.

3.2.4 Résultats du scan de la cavité plasmonique de diamètre 580nm

Par la suite, nous avons couplé le même nano-émetteur à la cavité plasmonique de 580 nm de diamètre. Conserver la même pointe pour les deux scans permet une analyse comparative des données expérimentales.

Le résultat du scan dans le plan XY de la cavité est représenté sur la figure 3.10. D'une part, nous observons une évolution différente des branching ratio magnétique et électrique à l'intérieur de la cavité. D'autre part, comme attendu, nous constatons une légère exaltation de la transition électrique au centre de la cavité, alors que pour la même position la transition magnétique y est légèrement inhibée. Cependant, les résultats ne sont pas très contrastés. De plus, il y a comme un léger décalage par rapport au centre de la cavité, qui peut s'expliquer par le fait que le nano-cristal est situé latéralement sur la pointe. Néanmoins, l'effet, opposé à la cavité de 860 nm, est bien visible.

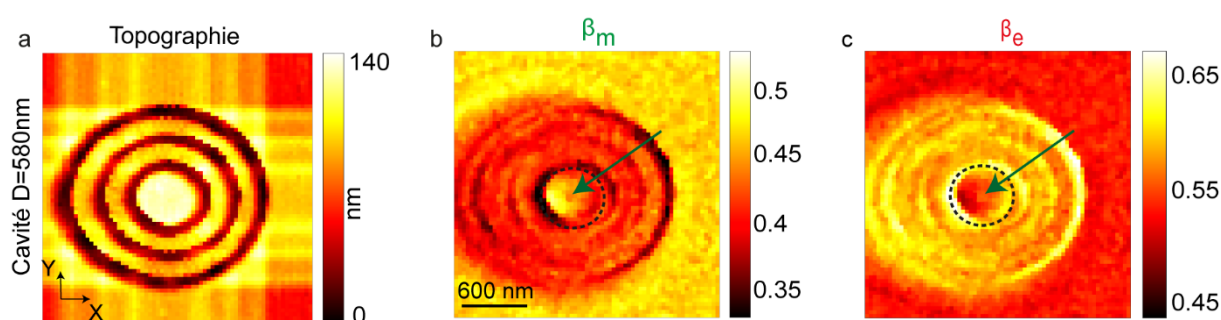


Figure 3.10 – a) Topographie de la surface scannée contenant la cavité plasmonique de diamètre $D=560$ nm. La taille de l'image est de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. b) Branching ratio magnétique et c) électrique de la partie scannée. Les cercles noirs en pointillé délimitent la cavité, et les flèches indiquent le centre de la cavité. Durée approximative d'obtention de l'image : une heure.

3.2.5 Interprétation des résultats obtenus et discussions

Pour la cavité plasmonique de 860 nm de diamètre, les résultats obtenus sont en accord avec les simulations numériques et mettent en évidence la capacité de la cavité magnétique à contrôler l'émission de fluorescence de l'ion europium et plus précisément à exalter la transition magnétique de ce dernier lorsqu'il se trouve à la bonne position sur la cavité.

Cependant, pour la cavité circulaire de 580 nm de diamètre, les résultats sont moins concluants. Comme mentionné précédemment, nous pouvons expliquer cela par le fait qu'a priori la particule n'est pas tout à fait à l'extrémité même de la sonde, mais plutôt située latéralement. En effet, lors du scan de la cavité de 860 nm de diamètre, la sonde a fait plusieurs aller-retour sur les grooves et ces changements brutaux de topographies peuvent possiblement endommager la pointe et, de ce fait, l'interaction entre le nano-cristal et la cavité s'en trouve modifiée. Il est également possible que, lors du deuxième scan, la particule ait bougé légèrement sur la pointe.

D'autre part, les expériences effectuées sont très délicates et nous n'avons eu un bon résultat que pour la cavité de 860 nm de diamètre et ce après plusieurs tentatives. Cela est dû au fait que les scans effectués pour les cavités durent plus d'une heure. En effet, le temps de mesure entre chaque point, qui inclut le temps d'intégration du signal de fluorescence par le spectromètre, est d'environ 1200 ms. À titre d'exemple pour la cavité circulaire de 860 nm de diamètre, pour obtenir une image d'une taille de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ nous avons pris 60 pixels \times 60 pixels (avec la taille de chaque pixel $48,8 \times 48,8 \text{ nm}^2$), un calcul rapide donne un temps de scan d'à peu près 67 min. Or une durée de scan importante est un obstacle pour nous car il est le siège de plusieurs problèmes comme un drift de la platine piézo-électrique, une perte du signal de fluorescence (dû au déplacement de la pointe ou à une défocalisation), une chute de la particule sur la surface, une remontée de la particule sur la pointe ou encore la détérioration de cette dernière.

Nous avons aussi voulu réduire le temps de l'expérience et éviter les grooves en effectuant des scans ne contenant pas l'ensemble de la nano-structure mais uniquement l'intérieur de la cavité, mais il a été difficile de bien positionner la pointe par manque de repères.

Nous avons donc opté pour un changement de nano-structure et nous nous sommes orientés vers des cavités unidimensionnelles (voir chapitre2, section3). En effet, ce type de structure est similaire dans son principe aux cavités circulaires mais il est beaucoup plus facile de positionner la pointe près de ces structures à une dimension qu'à proximité des structures bidimensionnelles. D'autre part, le temps de scan est réduit puisque nous ne scannons que la cavité sans passer par les grooves et donc une zone beaucoup moins grande.

3.3 Cavités linéaires

3.3.1 Propriétés optiques

Dimensions des cavités linéaires

Afin de trouver les dimensions appropriées pour lesquelles une cavité linéaire peut efficacement modifier les transitions dipolaires électriques et magnétiques des nano-cristaux d'euporium Eu^{3+} , nous avons effectué des simulations numériques pour évaluer les branching ratio électrique et magnétique des dipôles isotropes électriques et magnétiques centrés sur une cavité de largeur variable.

Les résultats sont donnés par la figure 3.11.a. Les variations les plus importantes des transitions dipolaires électrique et magnétique se produisent pour des largeurs de cavité de 230 nm, 570 nm et 870 nm. Il convient de noter que la valeur de 230 nm ne sera pas prise en compte car la taille des nano-cristaux est du même ordre de grandeur de cette cavité, de sorte que l'on peut s'attendre à de faibles variations spatiales et un effet de moyenne sur ces structures.

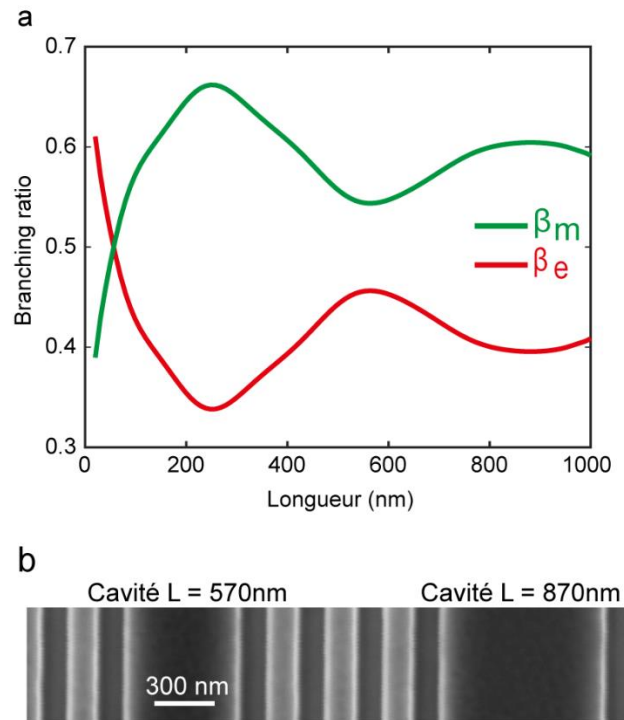


Figure 3.11 – a) Branching ratio théoriques associés à des dipôles isotropes magnétique (vert) et électrique (rouge) placés au centre d’une cavité plasmonique linéaire en aluminium de 40 nm d’épaisseur et de longueur variable. b) Image MEB des deux cavités étudiées (celle de longueur $L=570\text{nm}$ et celle de longueur $L=870\text{nm}$)

Propriétés optiques suivant la taille de la cavité linéaire

Pour les cavités de 570 nm et 870 nm de longueur, l’idée est de scanner sur plusieurs aller-retour les nano-structures. Avant d’entamer les expériences, il est primordial d’effectuer des simulations numériques pour connaître le comportement attendu. La simulation, schématisée par la figure 3.12, consiste à déplacer les dipôles isotropes électrique E (à 610 nm) et magnétique M (à 590 nm) à une distance de 20 nm le long d’une cavité de longueur fixe, puis à calculer les branching ratio associés aux dipôles.

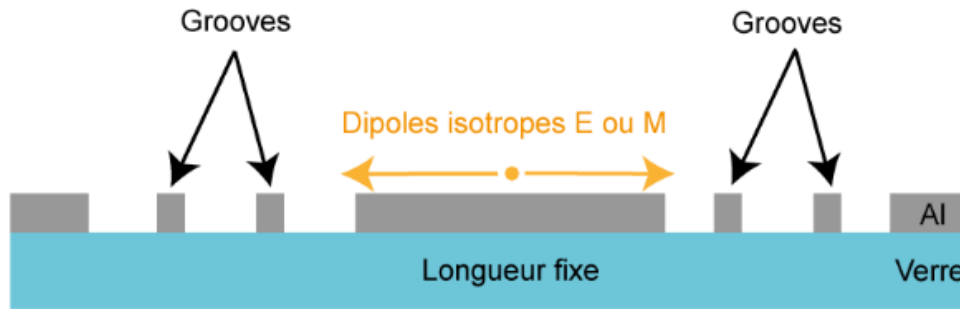


Figure 3.12 – Représentation schématique de la simulation numérique. Le point jaune correspond à la position des dipôles isotropes électrique ou magnétique là où les branching ratio sont calculés, à 20 nm d’une cavité en aluminium de diamètre fixe. Les petites structures représentent les grooves entourant la cavité.

Le résultat obtenu est représenté sur la figure 3.13. Nous observons, pour les deux cavités, une évolution différente des branching ratio magnétiques et électriques le long des cavités. Nous nous attendons donc à ce que l’émission électrique et magnétique des ions d’euporium soit modulée, de manière contrôlée de façon à observer ces oscillations.

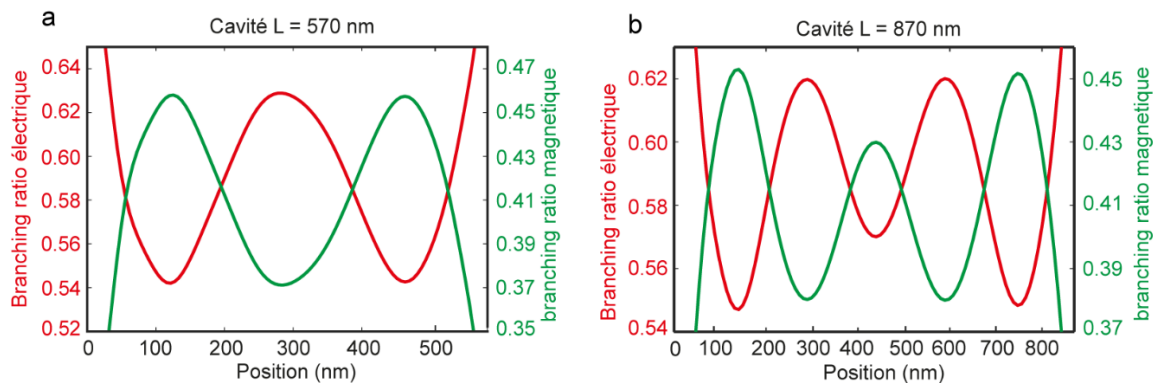


Figure 3.13 – a) Branching ratio magnétiques et électriques associés aux transitions dipolaire magnétique (vert) et électrique (rouge) du nano-émetteur en fonction de la position de ce dernier le long des cavités de longueur $L = 570$ nm et b) $L = 870$ nm.

3.3.2 Résultats expérimentaux

L’expérience consiste à effectuer 20 balayages le long des deux cavités avec la même sonde et de calculer à chaque position de la nano-particule sur la cavité, les branching ratio électrique et magnétique qui lui sont associés. En effectuant plusieurs aller-retour, notre but est d’augmenter la statistique des phénomènes attendus et d’augmenter le rapport signal bruit.

Nous montrons sur les figures 3.14.a et 3.14.c l'évolution des branching ratio électrique et magnétique expérimentaux pour les deux cavités linéaires. Ces courbes ont été obtenues en effectuant une moyenne sur les 20 aller-retour le long des cavités. Nous observons un excellent accord entre les simulations FDTD (figure 3.14 b et d) et les données expérimentales : les oscillations spatiales, les maxima et les minima des branching ratio sont tous situés, pour chaque dimension, aux mêmes emplacements dans les cavités. En accord avec le résultat présenté à la figure 3.11, la cavité électrique a une valeur maximale de β_e en son centre, tandis que la cavité magnétique présente un comportement opposé, à savoir une valeur maximale de β_m au centre.

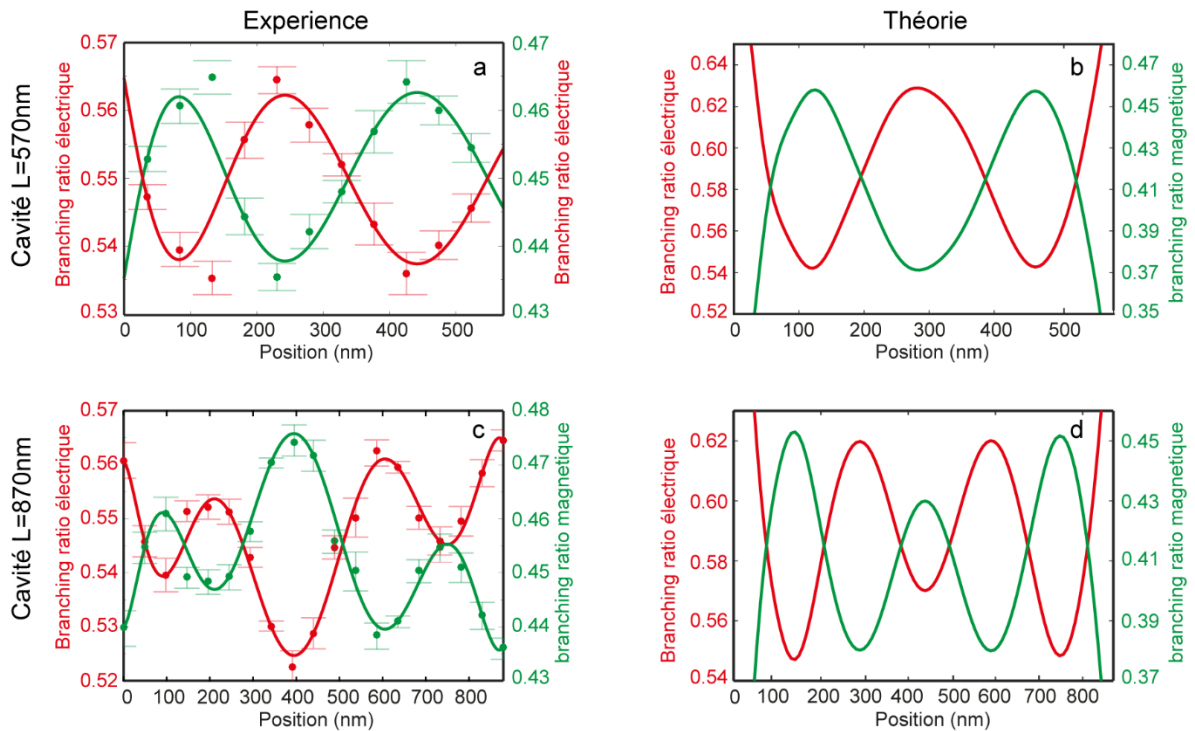


Figure 3.14 – Branching ratio expérimentaux magnétiques et électriques associés aux transitions dipolaire magnétique (vert) et électrique (rouge) du nano-émetteur en fonction de la position de ce dernier le long des cavités de a) 570 nm et c) 870 nm de longueur. Les points rouges et verts représentent les données expérimentales, la ligne entière correspond à un fit polynomial et les barres d'erreur représentent l'erreur type de la moyenne. b, d) l'équivalent numérique des branching ratio a,c) respectivement.

3.3.3 Densité locale des modes électromagnétiques relative radiative

Les résultats du couplage du nano-émetteur aux cavités plasmoniques (figure 3.14), montrent clairement que l'émission dipolaire électrique et magnétique de l'ion d'euprécium trivalent peut être modulée, de manière contrôlée, au moyen de cavités plasmoniques.

Les différents comportements d'émission de ces transitions électriques et magnétiques, donnés par les branching ratio, sont en fait dus au non recouvrement spatial des LDOS radiatives électrique et magnétique à la surface des cavités. Pour illustrer cette relation, nous avons calculé la contribution relative des composants électriques et magnétiques de la LDOS radiative en utilisant les valeurs du taux de branchement expérimentaux, décrit comme :^{14, 15}

$$\rho_{e,m} = \frac{\beta_{e,m} \cdot f_{e,m}}{\beta_{e,m} \cdot f_{m,e} + \beta_{e,m} \cdot f_{e,m}} \quad (3.3)$$

où $\beta_{e,m}$ est le branching ratio électrique β_e ou magnétique β_m et $f_{e,m}$ est la force d'oscillation de la transition électrique ($f_e = 0.67$) ou magnétique ($f_m = 0.33$) (ces valeurs correspondent aux branching ratio expérimentaux calculés en champ lointain lointain, non perturbés par la structure, et donnés par le spectre du chapitre 2, section 2).

Cette équation permet d'accéder expérimentalement à l'environnement quantique optique, magnétique et électrique de la structure, indépendamment de l'émetteur pris en considération.

Les distributions spatiales de la densité d'état magnétique (MLDOS) et de la densité d'état électrique (ELDOS) dans le plan des cavités sont illustrées sur les figures 3.15.a-d. Comme on pouvait s'y attendre, les ELDOS et MLDOS ne se recouvrent pas dans le plan des cavités et présentent plusieurs maxima et minima situés à des positions différentes. Sur les figures 3.15.e et 3.15.f, nous montrons l'évolution de la ELDOS et la MLDOS expérimentales en

effectuant une moyenne de 20 balayages le long des cavités. Bien que ces courbes semblent similaires à celles déjà représentées aux figures 3.14, elles représentent les LDOS électrique et magnétique radiative à l'intérieur des cavités et sont indépendantes des forces de l'oscillateur des transitions et donc de l'émetteur considéré.

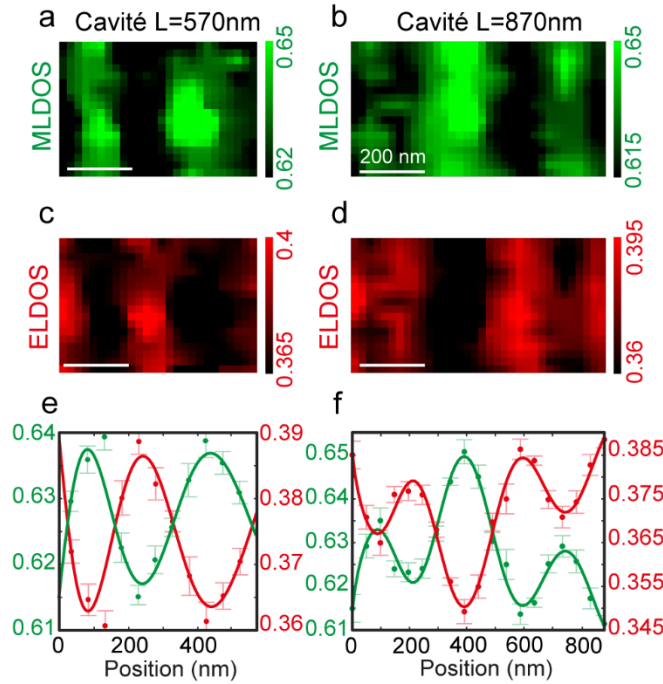


Figure 3.15 – Densité locale des états électroniques. Distributions expérimentales bidimensionnelles des a,b) MLDOS et c,d) ELDOS radiatives dans le plan de chaque cavités. (e, f) LDOS radiatives magnétiques (vert) et électriques (rouge) expérimentales le long des cavités sur une moyenne de 20 balayages. Les points représentent les données expérimentales, les lignes complètes représentent un fit polynomial et les barres d'erreur représentent l'erreur type de la moyenne.

3.3.4 Interprétation des résultats obtenus et discussions

En résumé, nous avons démontré expérimentalement, en excellent accord avec les simulations numériques, que les émissions des transitions électrique et magnétique du nano-émetteur $\text{KY}_7\text{F}_{22} : \text{Eu}^{3+}$ peuvent être parfaitement manipulées et contrôlées par des cavités plasmoniques. En particulier, selon la position de la nano-particule d'euporium trivalent à l'intérieur des nano-structures, ces dernières peuvent être augmentée ou diminuée.

De plus, grâce aux branching ratio, nous avons pu calculer expérimentalement les LDOS radiatives électrique et magnétique en champ proche des cavités plasmoniques. Ces résultats

mettent en évidence la capacité de telles nano-structures à influencer et à accorder l'émission du nano-émetteur quantiques en maximisant ou en minimisant la LDOS électrique ou magnétique à différents endroits des cavités.

Cette dernière étude met donc en évidence, expérimentalement et théoriquement, la capacité unique des structures plasmoniques à améliorer et contrôler l'émission des transitions dipolaires magnétiques de la même manière que celles électriques.

Cependant, l'intérêt que nous portons sur les transitions dipolaires magnétiques ne se limite pas uniquement à l'émission spontanée de ces dernières. En effet, étant donné qu'une récente étude a montré qu'il était aussi possible d'étudier l'excitation de transitions dipolaires magnétiques par le champ magnétique optique, nous allons donc pour la dernière partie de la thèse essayer de manipuler et d'augmenter l'excitation de transitions dipolaires magnétiques et ce par le biais de nano-structures optiques magnétiques.

.

3.4 Bibliographie

1. Novotny, L.; Van Hulst, N. *Nature photonics* **2011**, 5, 2, 83.
2. Bharadwaj, P.; Deutsch, B.; Novotny, L. *Advances in Optics and Photonics* **2009**, 1, 3, 438-483.
3. Novotny, L. *Progress in optics* **2007**, 50, 137.
4. Yee, K. *IEEE Transactions on antennas and propagation* **1966**, 14, 3, 302-307.
5. Taflove, A.; Hagness, S. C., *Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method*. Artech house: 2005.
6. Belkhir, A. Extension de la modélisation par FDTD en nano-optique. Université de Franche-Comté, 2008.
7. Sullivan, D. M., *Electromagnetic simulation using the FDTD method*. John Wiley & Sons: 2013.
8. Saison-Francioso, O. Étude théorique et modélisation par la méthode FDTD de nanostructures plasmoniques: application à la conception de biocapteurs. Lille 1, 2014.
9. Muehlschlegel, P.; Eisler, H.-J.; Martin, O. J.; Hecht, B.; Pohl, D. *science* **2005**, 308, 5728, 1607-1609.
10. Righini, M.; Ghenuche, P.; Cherukulappurath, S.; Myroshnychenko, V.; García de Abajo, F. J.; Quidant, R. *Nano letters* **2009**, 9, 10, 3387-3391.
11. Ghenuche, P.; Cherukulappurath, S.; Taminiau, T. H.; van Hulst, N. F.; Quidant, R. *Physical review letters* **2008**, 101, 11, 116805.
12. Tang, L.; Kocabas, E.; Latif, S.; Okyay, A. K.; Ly-Gagnon, D.; Saraswat, K. C.; Miller, D. A. In *Near-infrared photodetector enhanced by an open-sleeve dipole antenna*, Integrated Photonics and Nanophotonics Research and Applications, 2007; Optical Society of America: p ITuD3.
13. Knight, M. W.; Liu, L.; Wang, Y.; Brown, L.; Mukherjee, S.; King, N. S.; Everitt, H. O.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Nano letters* **2012**, 12, 11, 6000-6004.
14. Taminiau, T. H.; Karaveli, S.; Van Hulst, N. F.; Zia, R. *Nature communications* **2012**, 3, 979.
15. Aigouy, L.; Cazé, A.; Gredin, P.; Mortier, M.; Carminati, R. *Physical review letters* **2014**, 113, 7, 076101.

Chapitre 4

Cartographie de la distribution du champ magnétique au voisinage de nano-antennes optiques

Table des matières

Cartographie de la distribution du champ magnétique au voisinage de nano-antennes optiques	81
4.1 Dispositif expérimental.....	82
4.1.1 Nano-antenne en bout de pointe fibrée	83
4.1.2 Dispositif d'asservissement	83
4.1.3 Principe de fonctionnement du nouveau microscope champ proche optique	85
4.2 Les nano-émetteurs excitables.....	89
4.2.1 Excitation de différentes particules contenant des ions europium	90
4.3 Perspectives	92
4.3.1 Évaporer de l'euporium en bout de pointe fibrée	93
4.3.2 Nano-antennes magnétiques en bout de pointe fibrée.....	95
4.3.3 Nano-fabriquer des nano-antennes sur des couches dopées en europium nano-structurées.....	96
4.3.4 Conclusion	98
4.4 Bibliographie	100

L'intérêt que nous avons porté précédemment aux transitions dipolaires magnétiques a uniquement concerné la manipulation de l'émission spontanée de ces dernières par des nano-structures optiques. À l'aide d'un microscope champ proche optique, nous avons également eu accès à la LDOS magnétique radiative autour de ces structures avec une précision nanométrique. Cependant, une récente étude publiée dans *Physical review letters*,¹ a rapporté qu'il était aussi possible d'étudier l'excitation de transitions dipolaires magnétiques via le champ magnétique optique. Les chercheurs ont démontré, en utilisant un laser dont les champs électrique et magnétique sont séparés spatialement, qu'il est possible d'exciter la transition dipolaire magnétique ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ de l'euporium Eu^{3+} et de l'utiliser pour cartographier localement la distribution du champ magnétique optique.

En s'inspirant de cette étude, et en utilisant à nouveau des nano-structures optiques, dont les champs électromagnétiques ne se recouvrent pas spatialement, nous pensons qu'il est possible de manipuler et d'exalter l'excitation de transitions dipolaires magnétiques de nano-émetteurs quantiques et en particulier de l'euporium Eu^{3+} . Cela permettrait également de cartographier directement la partie magnétique de la lumière à des longueurs d'onde spécifiques.

Cette dernière partie de thèse est consacrée à l'étude préliminaire sur cet aspect d'excitation de transitions dipolaires magnétiques via le champ magnétique optique. Nous allons tout d'abord décrire un nouveau dispositif expérimental qui va permettre de détecter la partie magnétique du champ électromagnétique. Ensuite, nous présenterons des résultats d'excitation de différentes particules contenant des ions euporium Eu^{3+} , le but étant de déterminer quelle nano-particule convient le mieux à notre étude. Enfin, nous décrirons les différentes approches et expériences spécifiques que nous souhaiterions réaliser dans un future proche afin d'exciter directement les ions Eu^{3+} sur une raie magnétique par des nano-antennes optiques.

4.1 Dispositif expérimental

Un microscope champ proche optique donne accès à l'image topographique de la surface étudiée ainsi que, de façon générale, à ses propriétés optiques locales, à l'échelle nanométrique. Pour accéder à ces données, différentes configurations expérimentales ont été développées.²⁻⁶ La configuration utilisée pour les expériences décrites précédemment consiste à utiliser une sonde en tungstène contenant une seule nano-particule fluorescente à son extrémité pour balayer en mode intermittent (tapping mode) l'échantillon étudié. Elle

nous a permis de manipuler l'émission de transitions dipolaires magnétiques à l'aide de nano-structures plasmoniques et d'accéder à la MLDOS radiative.

Dans cette partie, les expériences que nous souhaiterions effectuer consistent à cartographier la partie magnétique du champ électromagnétique, en excitant des transitions dipolaires magnétiques par le biais de nano-antennes magnétiques. Nous décrivons ici le nouveau dispositif expérimental permettant de réaliser avec une plus grande facilité ces nouvelles expériences.

4.1.1 Nano-antenne en bout de pointe fibrée

Comme expliqué au chapitre 3, le fait que la nano-particule se trouve à l'extrémité de la pointe possède certains inconvénients. En effet, suite à un choc, elle peut tomber sur la surface de l'échantillon ou bien elle peut glisser et ne plus être exactement située à l'extrémité de la pointe au cours du scan. Ceci est principalement dû au fait que la nano-particule est toujours au contact avec la surface et donc directement sensible aux changements topographique de la nano-structure scannée. De façon à éviter ces problèmes dans les nouvelles expériences, nous avons songé à placer la particule à l'extrémité d'une fibre optique dont l'interaction avec la surface ne se fait plus par tapping mode, mais plutôt en mode shear force, sans contact. Une autre solution consiste à inverser la procédure de fabrication, c'est à dire à usiner une nano-antenne en bout de pointe fibrée et à la coupler aux nano-émetteurs qui seront déposés sur un substrat. Cela nécessitera donc de fabriquer et d'utiliser une nano-antenne en bout de pointe et de venir placer localement cette dernière au voisinage d'une nanoparticule déposée sur l'échantillon. Pareillement, l'interaction avec la surface ne se ferait plus par tapping mode, mais en mode shear force. Nous détaillons ce nouveau type de sonde et d'asservissement dans les paragraphes suivants.

4.1.2 Dispositif d'asservissement

L'élément essentiel d'un SNOM est la sonde, et la façon dont on va la maintenir en interaction contrôlée avec la surface de l'échantillon. De nos jours, le dispositif d'asservissement le plus

répandu et utilisé en microscopie champ proche optique est le shear-force (force de cisaillement).⁷ En effet, ce type d'asservissement est facile à mettre en œuvre et robuste.

Contrairement au mode tapping où la pointe effectue des mouvements verticaux, le mode shear-force nécessite généralement d'utiliser un diapason d'horloger pour mettre la pointe en vibration de manière horizontale (figure 4.1a). Comme illustré sur la figure 4.1a, la pointe est collée le long de l'un des bras du diapason et les deux bras couplés oscillent en opposition de phase. De ce fait, le centre de masse reste immobile en dépit du mouvement des bras. Par contre, pour un levier, le centre de masse oscille et ce mouvement dissipe de l'énergie.² Or, le facteur de qualité Q d'un diapason ou d'un levier (qui correspond à la mesure de la fréquence de résonance divisée par sa largeur à mi-hauteur) est inversement proportionnel aux pertes énergétiques du système. Le facteur de qualité du diapason est par conséquent beaucoup plus grand que celui d'un levier.

D'autre part, plus la grandeur Q est grande, plus la sensibilité avec laquelle sont mesurées les forces sera importante et plus le temps de réponse de la sonde sera rapide,⁸. En plus d'éviter un contact direct pointe/surface, l'utilisation du diapason et du mode shear-force offre donc de nombreux avantages mécaniques, liés à l'interaction et à la rapidité du système. Nous avons donc développé un nouveau système utilisant ce type d'asservissement

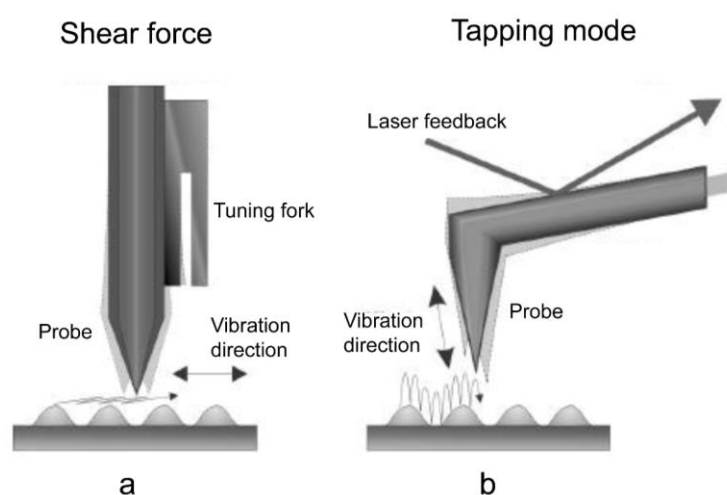


Figure 4.1 – Représentation schématique des modes d'asservissements pour le SNOM avec a) le mode shear force et b) le mode tapping. La direction de vibration de la sonde est indiquée sur le schéma pour les deux cas.⁵

4.1.3 Principe de fonctionnement du nouveau microscope champ proche optique

Le nouveau dispositif expérimental (Figure 4.4.a) est un microscope inversé de marque OLYMPUS (model IX73) sur lequel a été adapté le NTEGRA spectra II qui provient de la société NT-MDT.

Pour ce setup, illustré par la figure 4.2, l'échantillon est placé sur une platine piézoélectrique, elle-même placée sur le microscope inversé. Elle permet de déplacer l'échantillon manuellement ou par un moteur et ce indépendamment de la sonde et de l'illumination. Suivant le type d'analyse, l'illumination se fait par la pointe ou par l'un des objectifs du microscope (situés juste en dessous de l'échantillon). Trois types de sources lumineuses sont à notre disposition : une diode laser continue de longueur d'onde 473 nm, une diode laser pulsée (80 MHz, 50 MHz, 30 MHz) à 473 nm et un OPO (Oscillateur paramétrique optique) d'une longueur d'onde variable de 400 à 700 nm par pas de 1 nm. Si l'excitation de l'échantillon se fait par l'objectif, la collection se fait également à travers le même objectif ou par la sonde. Si l'excitation de l'échantillon se fait par la sonde, la collection du signal se fait alors par un des objectifs. Le signal optique est ensuite envoyé vers une APD (photodiode à avalanche), un spectromètre ou une camera sCMOS (scientific Complementary metal–oxide–semiconductor) (PHOTOMETRICS, Prime 95B).

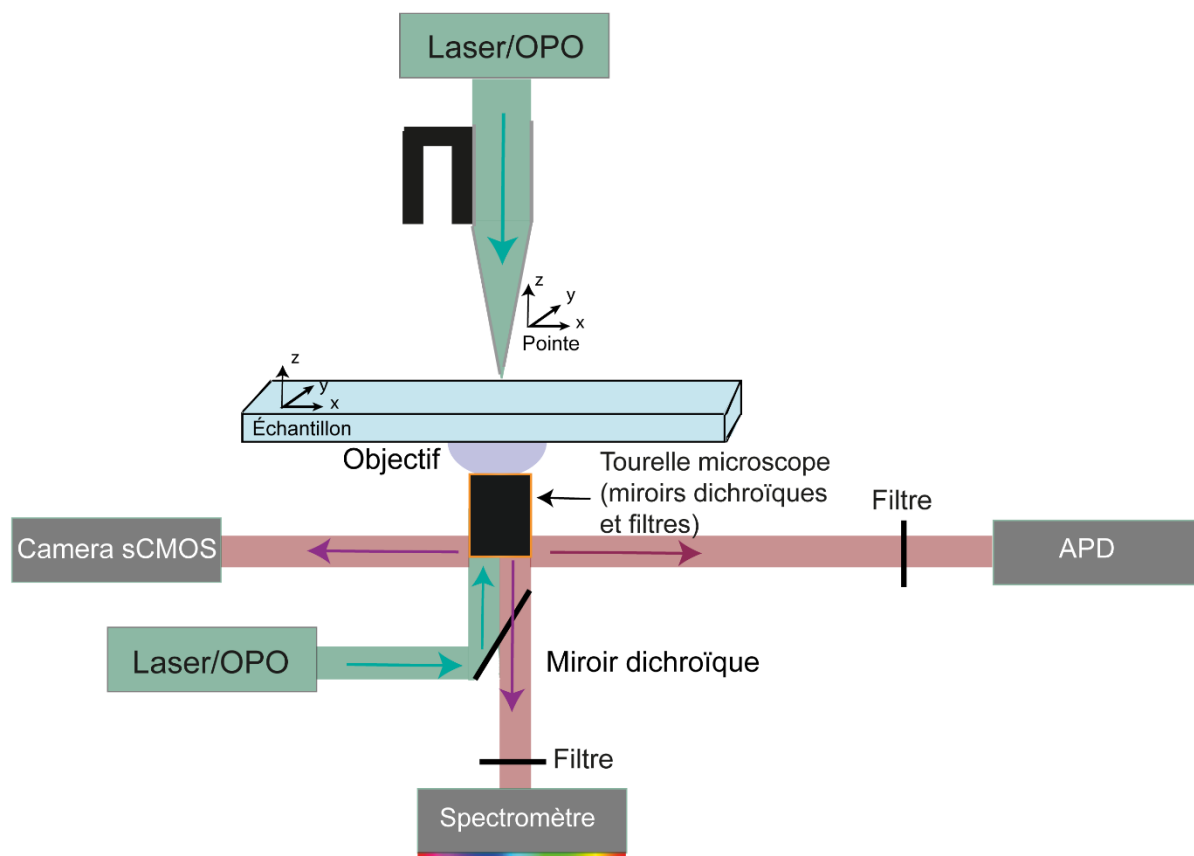


Figure 4.2 – Schéma du montage expérimental en champ proche optique. L’excitation de l’échantillon s’effectue par une diode laser à 473 nm (continue ou pulsée) ou par un OPO pouvant être lancé dans la pointe ou à travers l’objectif du microscope. Selon le choix du miroir dichroïque et du filtre dans la tourelle, la collection du signal se fait soit par le spectromètre, l’APD ou la caméra sCMOS.

La caméra sCMOS est un outil très important si l’on souhaite effectuer un couplage entre une nano-antenne en bout de pointe fibrée et une des nano-particules déposées sur l’échantillon. En effet, grâce à la fluorescence des émetteurs collectée par la camera, on peut distinguer des particules individuelles sur la surface et ne choisir que celle qui nous convient en scannant la zone où elle se trouve. La figure 4.3 montre un exemple (un test) d’une image prise par la camera sCMOS où l’on distingue clairement des billes grâce à leur fluorescence et dont le diamètre est de 20 nm (Billes fluorescentes de chez Thermofisher, référence F8786). À noter que, pour cette étape, on excite l’échantillon qui contient les nano-émetteurs avec un laser qui diverge à l’entrée du microscope ce qui permet d’élargir le spot et donc la zone de l’image. Ceci se fait par l’intermédiaire d’une lentille convergente placée devant l’entrée du microscope. Cette dernière ne sera utilisée que pour cette étape et bien sûr enlevée par la suite.

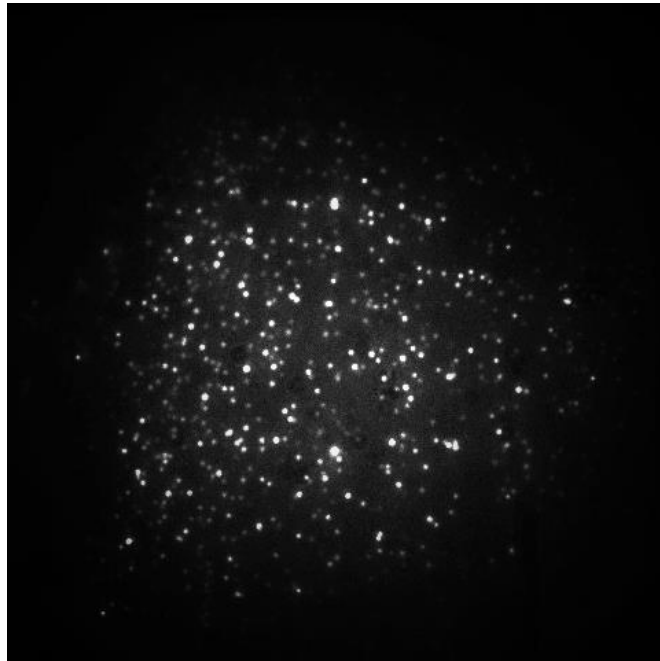


Figure 4.3 – Image prise par la camera sCMOS d’une partie d’un échantillon contenant des billes fluorescentes de 20 nm de diamètre. L’image montre des billes individuelles ainsi que quelques clusters.

La pointe que nous fabriquerons sera collée sur un diapason à quartz, et placée à l’intérieur de la tête SNOM (figure 4.4.b). Cette dernière, permet manuellement une approche grossière de la pointe sur l’échantillon, puis une approche beaucoup plus précise et contrôlée en utilisant l’ordinateur pour maintenir une distance nanométrique constante entre la sonde et l’échantillon. Le contrôle de cette distance se fait par shear-force. Il consiste à faire vibrer le diapason sur lequel est collée la pointe. Deux possibilités s’offrent à nous :

- Soit faire une approche en amplitude jusqu’à l’apparition des forces de cisaillement engendrant un déplacement de la fréquence de résonance et donc la chute de l’amplitude de vibration du diapason à la fréquence considérée, amplitude dont la valeur est utilisée comme étant le signal de contrôle du positionnement pointe-échantillon. Cette valeur est comparée à une amplitude constante appelée setpoint, que l’on définit et qui doit lui être inférieure. Cette comparaison permet de maintenir de manière contrôlée la pointe à une distance constante de l’échantillon et ce grâce à une boucle d’asservissement.

- Soit de faire une approche en phase. On fixe préalablement le setpoint à la valeur de la phase à la résonance du diapason. Une fois que les forces de cisaillements apparaissent, la fréquence de la résonance se déplace ce qui engendre un déplacement de la phase. La boucle de verrouillage de phase agit en rétroaction sur l'excitation pour garder la valeur de sortie à la valeur fixée. Cette comparaison permet de maintenir la pointe à une distance constante de l'échantillon et ce de manière contrôlée. La variation de phase étant plus brutale que le changement d'amplitude, ce mode est donc plus sensible aux forces de cisaillements.

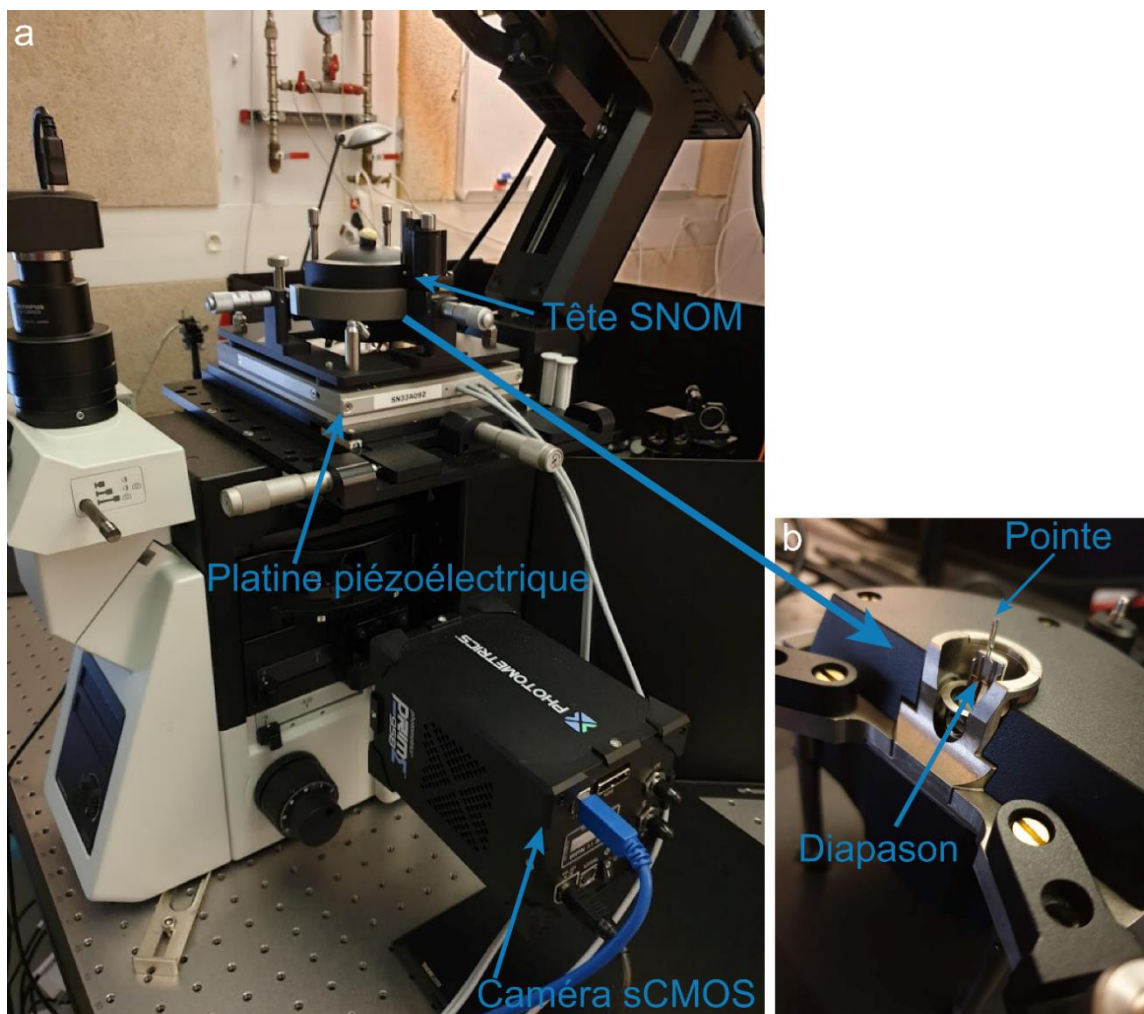


Figure 4.4 – a) Photographie du microscope champ proche optique constitué d'un microscope inversé sur lequel sont placées une platine piézoélectrique et une tête SNOM. Lors des expériences, la collection du signal se fait par une caméra sCMOS intégrée sur une des sorties du microscope, par une APD intégrée sur l'autre côté du microscope ou par un spectromètre. b) La pointe est collée sur un diapason d'horloger, lui-même placé sur la tête SNOM. Cette dernière repose sur trois pieds qui permettent un réglage de la sonde dans les 3 directions de l'espace.

Les avantages avec ce nouveau dispositif expérimental sont les suivants :

- Éviter un contact direct sonde/surface
- La possibilité d'effectuer une analyse soit par l'échantillon, soit par la sonde en fonction de la mesure.
- La sonde peut être utilisée en mode transmission, collection ou perturbation.
- Le dispositif d'asservissement pour le scan est le shear-force.
- Nous avons le choix entre une approche de la pointe en phase ou en amplitude.
- Grâce au logiciel, on peut sélectionner la zone de scan souhaité
- 3 types de sources lumineuses
- 3 façons de collecter le signal optique

4.2 Les nano-émetteurs excitables

L'idée de cette dernière partie de thèse est d'essayer d'exciter la transition dipolaire magnétique $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ de l'euporium Eu^{3+} , qui se trouve aux alentours de la longueur d'onde de 527,5 nm , par des nano-antennes optiques magnétiques.

Pour ce faire, nous avons en notre possession trois types de nano-particules dopées en euporium :

- Du KY_7F_{22} dopé à 5% d'euporium Eu^{3+} (le même utilisé précédemment et synthétisé par Patrick Gredin et Michel Mortier à Chimie-Paris)
- Des nano-particules d'euporium de chez Thermofisher de diamètre de 200 nm (référence F20881).
- Du Y_2O_3 dopé à 5% d'euporium Eu^{3+} synthétisé par Alban Ferrier et son équipe de Chimie-Paris.

Nous avons tout d'abord commencé par effectuer quelques tests afin de savoir quelles nano-particules sont mieux adaptées pour l'excitation de la transition dipolaire magnétique $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$.

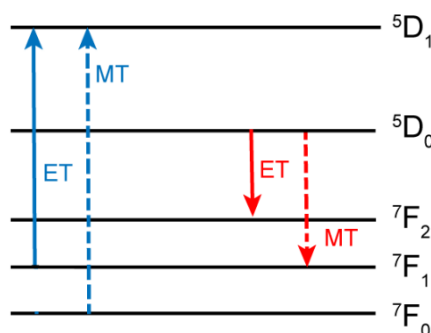


Figure 4.5 – Diagramme de bande partiel des ions europium. La transition dipolaire magnétique (MT) à l'excitation en bleu en pointillée se trouve aux alentours de 527,5 nm, celle électrique (ET) en bleu en trait continu aux alentours de 532 nm. Les transitions dipolaires magnétique en pointillée et électrique en trait continu à l'émission en rouge se trouvent respectivement aux alentours de 590 et 610 nm.

4.2.1 Excitation de différentes particules contenant des ions

europium

L'expérience consiste à déposer les nano-particules sur des substrats et d'exciter des clusters sur chaque échantillon. Nous avons balayé deux différentes régions de longueurs d'ondes d'excitation : une première région qui varie de 520 à 535 nm par pas de 0,2 nm (cette région contient la transition dipolaire magnétique ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$) et une deuxième qui varie de 580 à 600 nm par pas de 0,2 nm également. Pour la deuxième région, l'idée est de savoir si la transition ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ peut être également excitable ou pas.

L'expérience est faite à l'aide d'un OPO à Chimie Paris. À chaque longueur d'onde d'excitation, l'appareil mesure le signal de fluorescence collecté pour une accumulation de 100 répétitions successives. L'idée ici est d'avoir suffisamment de signal pour comparer les résultats. L'acquisition du signal se fait sur une plage de longueur d'onde comprise entre 520 et 640 nm, plage qui comprend les transitions dipolaires magnétiques ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, et les transitions dipolaires électriques ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Le résultat est donné par la figure 4.6. Il représente les spectres d'excitation et d'émission des différentes nano-particules. Nous avons d'abord commencé par tracer les spectres d'excitation. Ces derniers, sont obtenus en traçant la valeur crête de l'émission de la transition dipolaire électrique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ en fonction de la longueur d'onde d'excitation qui varie de

520 à 535 nm et de 580 à 600 nm. Par la suite, pour chaque échantillon, nous avons tracé le spectre d'émission correspondant au spectre d'émission qui présente le maximum de signal de fluorescence collecté à la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Pour les nanoparticules $KY_7F_{22}:Eu^{3+}$, le maximum du signal émis pour la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est collecté lors de l'excitation à la longueur d'onde de 525,6 nm, nous avons donc tracé le spectre d'émission de fluorescence qui correspond à l'excitation à la longueur d'onde de 525,6 nm. Pour les nano-particules $Y_2O_3:Eu^{3+}$ à 533,8 nm et pour les nano-particules d'euporium de Thermofisher à 534,6 nm.

Tout d'abord, on note que, les particules venant de Thermofisher ne semblent pas vraiment adaptées pour l'étude que l'on souhaite réaliser.

D'autre part, d'après les spectres d'excitation, pour le nano-cristal $Y_2O_3:Eu^{3+}$ la transition dipolaire électrique $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ se trouve aux alentours de 533,8 nm et la transition dipolaire magnétique $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ aux alentours de 528,1 nm. Pour ce qui est du nano-cristal $KY_7F_{22}:Eu^{3+}$, la transition dipolaire électrique $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ se trouve aux alentours de 534,2 nm et la transition dipolaire magnétique $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ aux alentours de 525,6 nm. Il est important de noter les valeurs des longueurs d'onde des transitions dipolaires électrique et magnétique pour chaque nano-particule car cela nous permettra lors des expériences de venir exciter aux longueurs d'onde exactes.

Pour finir, d'après les spectres d'excitation, on note que la nano-particule $Y_2O_3:Eu^{3+}$ est excitable à l'aide de la transition dipolaire magnétique $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ à 528,1 nm ainsi que de la transition dipolaire électrique $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ à 533,8 nm, et que nous arrivons à bien distinguer les deux transitions. On remarque également que la transition dipolaire magnétique $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ peut elle aussi être excitée. Pour la nano-particule $KY_7F_{22}:Eu^{3+}$ les raies magnétique $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ et électrique $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ sont excitables et on arrive à les distinguer l'une de l'autre sans ambiguïté. On constate également que la transition dipolaire magnétique $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$ peut être excitée.

Nous pouvons donc exciter les deux transitions magnétiques des nano-particules $KY_7F_{22}:Eu^{3+}$ et des nanoparticules $Y_2O_3:Eu^{3+}$

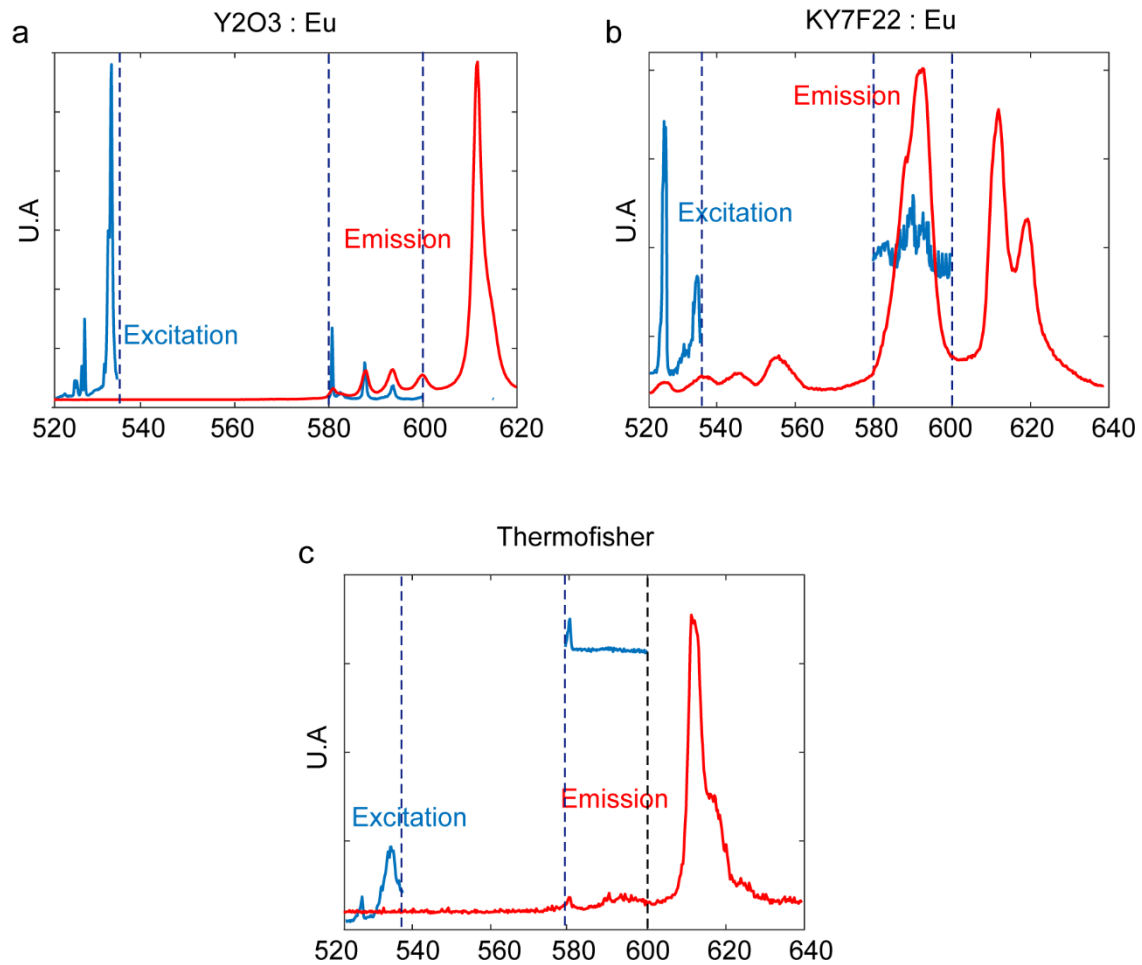


Figure 4.6 – Spectres d'excitation (bleu) et d'émission (rouge) des différentes nano-particules : a) Y₂O₃ : Eu³⁺, b) KY₇F₂₂ : Eu³⁺ et c) les nano-particules d'euporium de chez Thermofisher. Les spectres d'émission sont tracés pour une longueur d'onde d'excitation de a) 533,8 nm, b) 525,6 nm et c) 534,6 nm. Les spectres d'excitation sont obtenus en traçant la valeur crête de l'émission de la transition dipolaire électrique $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ en fonction de la longueur d'onde d'excitation comprise entre 520 à 535 nm et 580 à 600 nm. Les lignes en pointillé indiquent la zone où les spectres d'excitation sont calculés

4.3 Perspectives

L'idée principale du nouveau microscope optique champ proche est d'exciter directement les ions Eu³⁺ sur une raie magnétique par des nano-antennes pour ainsi imager le champ magnétique. Pour ce faire, nous avons pensé à trois différentes approches :

- Déposer l'émetteur en bout de pointe fibrée et le coupler à la nano-antenne magnétique usinée sur un substrat.
- Nano-fabriquer une nano-antenne magnétique en bout de pointe fibrée et l'utiliser pour exciter l'émetteur.
- Nano-fabriquer des nano-antennes sur des couches dopées en europium nano-structurées

4.3.1 Évaporer de l'europium en bout de pointe fibrée

La première approche consiste à usiner des nano-antennes magnétiques sur un échantillon et à déposer à l'extrémité d'une fibre (effilée et dégainée) une couche mince d'europium typiquement de 20 à 50 nm.

En collaboration avec Alban Ferrier et son équipe de chimie Paris, nous avons commencé quelques tests pour estimer quelle épaisseur de la couche de nano-émetteur en europium on pouvait déposer sur une pointe pour avoir suffisamment de signal. Nos collaborateurs nous ont alors fourni plusieurs échantillons de silice sur lesquels des couches homogènes d'europium d'une épaisseur de 16 à 300 nm ont été déposés avec ou sans recuit.

Nous avons alors excité les différentes épaisseurs de Y_2O_3 dopées en europium (avec ou sans recuit) et collecté la fluorescence émise par le spectromètre. L'excitation a été réalisée à l'aide du diode laser pulsé à 473 nm d'une puissance de 0,230 mW. Les spectres obtenus (figure 4.7) ont été intégrés pendant 2 secondes environ. Les spectres sont présentés de deux manières différentes, avec (figure 4.7.b) et sans normalisation par leur maximum respectif (figure 4.7.a).

Tout d'abord, en se basant sur les spectres d'émission normalisés, on remarque que toutes les couches d'europium sont excitables, dont les plus fines de 16, 21 et 50 nm d'épaisseur. De plus, vu que l'excitation est pour l'instant légèrement décalée par rapport à un pic d'absorption on peut espérer que le signal augmente avec la bonne longueur d'onde et une excitation augmentée par une nano-antenne. D'autre part, plus la température de recuit augmente, plus les transitions sont dégénérées c'est-à-dire que les raies spectrales s'affinent et que l'on arrive à bien les distinguer, ce qui est avantageux étant donné que l'on souhaite

exciter une transition magnétique sélectivement sans ambiguïté avec une transition électrique.

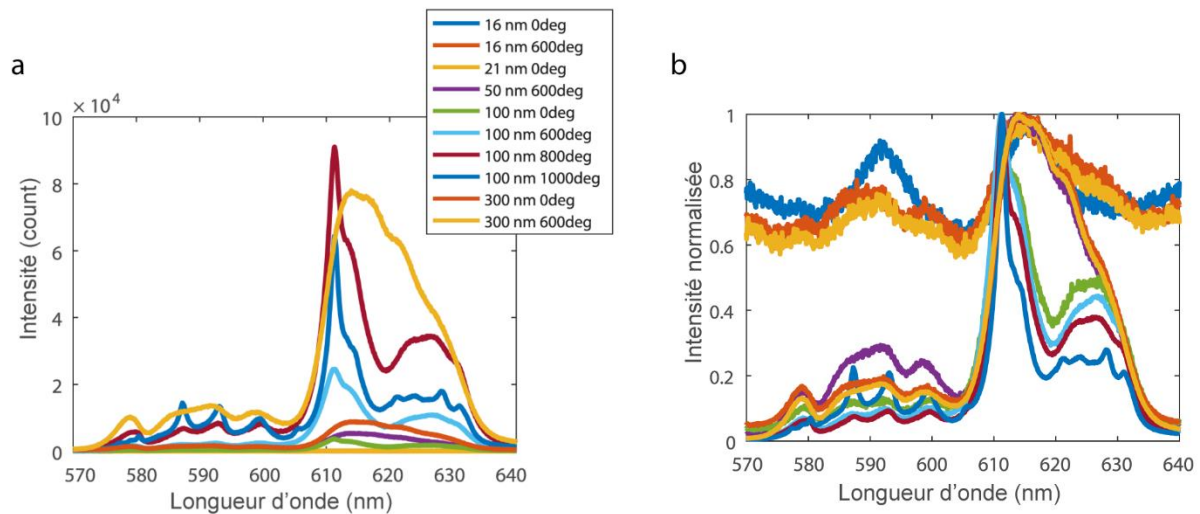


Figure 4.7– a) Spectres d'émission des différentes épaisseurs de Y_2O_3 dopées en europium avec et sans recuit (en encart) obtenus lors d'une excitation par un laser pulsé de 473 nm. b) est le spectre normalisé de a).

Nous avons également mesuré la topographie des différents échantillons à l'aide du SNOM. La figure 4.8 montre la topographie de deux d'entre eux : l'échantillon sur lequel une couche d'europium d'une épaisseur de 100 nm a été déposée avec un recuit de 600°C (figure 4.8.a) et l'échantillon sur lequel une couche d'europium d'une épaisseur de 16 nm a été déposée sans recuit (figure 4.8.b). Tous les deux sont plutôt plats, et ceci est également le cas pour les autres échantillons, ce qui est une bonne chose car nous souhaitons que la couche déposée soit uniforme.

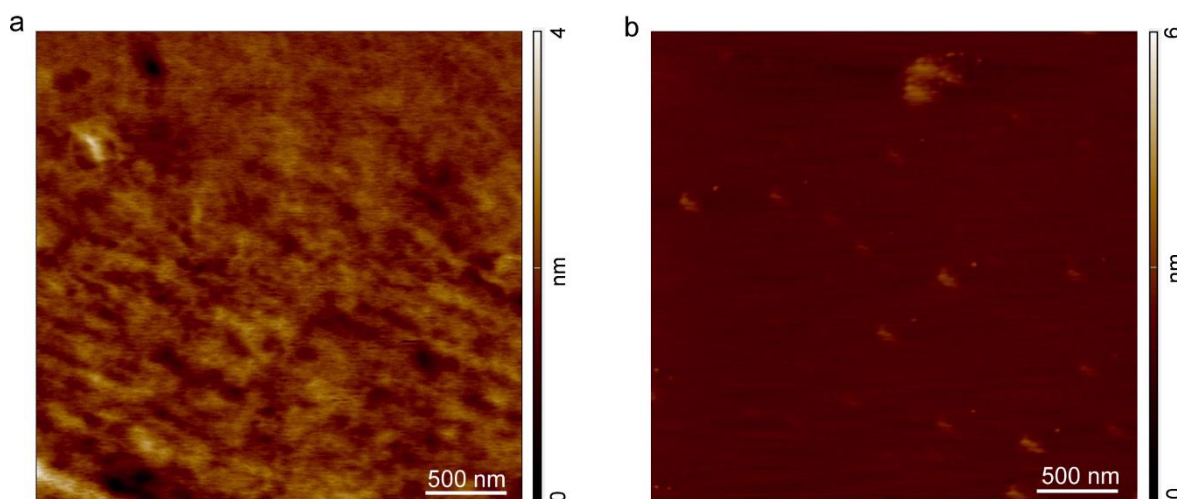


Figure 4.8 – a) Topographies de l'échantillon sur lequel une couche d'euprium d'une épaisseur de 100 nm a été déposée avec un recuit de 600°C et b) celui sur lequel une couche d'euprium d'une épaisseur de 16 nm a été déposée sans recuit.

Nous avons par la suite demandé à nos collaborateurs de Chimie Paris d'essayer d'évaporer sur des pointes fibrées dégainées (que nous leur avons fournies) une couche de 20 nm de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ avec et sans recuit. Suite à des tests, il s'est avéré que les pointes sans gaines résistent à la température (350 °C) de la technique de dépôt de couches atomiques ALD (Atomic Layer Deposition) utilisée. Cette technique consiste à exposer la surface successivement à différents précurseurs chimiques afin d'obtenir des couches ultra-minces de quelques nm et homogènes.

Malheureusement le processus rend les fibres extrêmement fragiles, pour une raison encore inconnue, ce qui rend leur manipulation hasardeuse et inadaptée en microscopie SNOM. Dès lors, cette approche ne semble pas optimale pour ce type d'étude.

4.3.2 Nano-antennes magnétiques en bout de pointe fibrée

Comme expliqué au début du chapitre, pour cartographier le champ magnétique optique une des approches abordée est de nano-structurer une fibre optique et de l'utiliser comme nano-antenne afin d'exciter une transition dipolaire magnétique d'une nano-particule d'euprium Eu^{3+} déposée sur un échantillon.

L'expérience consiste donc à déposer sur un échantillon des nano-particules dopées en europium ($\text{KY}_7\text{F}_{22} : \text{Eu}^{3+}$ ou $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$) et de venir exciter via une nano-antenne une des nano-particule à la longueur d'onde de la transition magnétique ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ et à la longueur d'onde de la transition électrique ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ puis collecter le signal émis à travers l'objectif, dans le but de cartographier localement le champ magnétique mais également électrique. La nano-antenne est un disque plasmonique en aluminium de 530 nm de diamètre. Avant d'entamer les expériences, il est primordial d'effectuer des simulations numériques pour connaître les distributions de l'intensité des champs électrique et magnétique de la nano-antenne.

La figure 4.9 montre le résultat des distributions dans le plan XY de la nano-antenne à une distance de 10 nm et calculé pour une excitation faite par une onde plane polarisée linéairement selon Y et à la longueur d'onde de 530 nm. La nano-antenne est un nano-disque situé en bout de fibre. En réglant la longueur d'onde d'excitation pour résonner avec la transition dipolaire magnétique ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, on s'attend donc à cartographier la distribution du champ magnétique de la nano-antenne donnée par la simulation numérique (figure 4.9.c) et en excitant à la longueur d'onde de la transition dipolaire électrique ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ on s'attend à cartographier la distribution du champ électrique de la nano-antenne (figure 4.9.b).

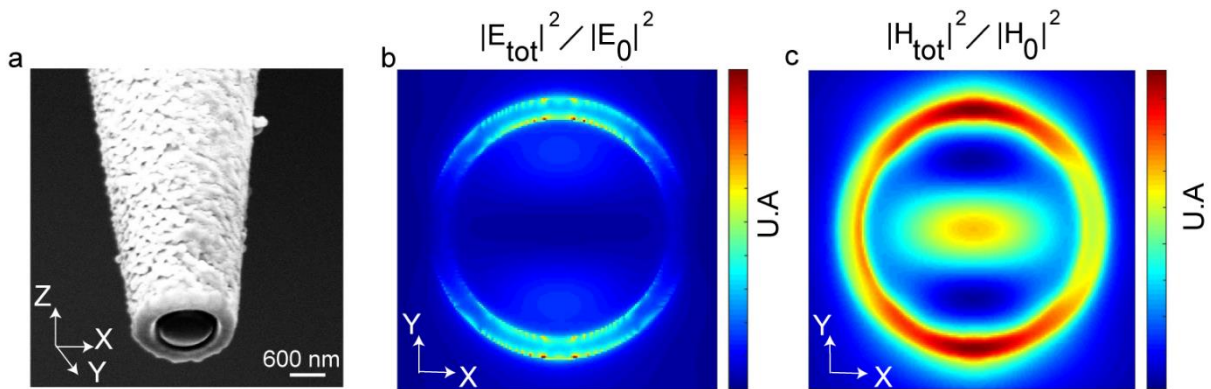


Figure 4.9 – a) Images MEB du nano-disque en bout de pointe fibrée. b) Simulations des distributions de l'intensité des champs électrique et c) magnétique dans le plan longitudinal XY situées à une distance de 10 nm et calculées pour une excitation par une onde plane polarisée linéairement selon Y et à la longueur d'onde de 530 nm.

4.3.3 Nano-fabriquer des nano-antennes sur des couches dopées en europium nano-structurées

La troisième et dernière approche consiste à essayer de nano-structurer des couches dopées en europium en nano-bandes pour nano-fabriquer des nano-antennes magnétiques dessus directement. Les couches doivent être assez minces (typiquement 20 nm) pour permettre des interactions champ proche et la largeur doit être petite pour ne pas recouvrir à la fois les parties électriques et magnétiques des antennes (typiquement 50 nm). Les nanostructures sont des nano-bâtonnets de longueur 140 nm, d'épaisseur de 50 nm et de largeur de 50 nm également.

La procédure de fabrication se divise en trois étapes :

1. **Créer un repère pour la fabrication des structures.** L'idée consiste à fabriquer quatre croix d'alignement sur l'échantillon : deux qui vont nous permettre de nous repérer pour la nano-structuration des nano-bandelettes de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ et les deux autres serviront de repère lors de la fabrication des nano-antennes sur les bandelettes. Pour ce faire, dans un matériau à définir (silice par exemple) nous allons déposer du PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) via une tournette (plus connue sous son nom anglais de spin coater). Ensuite, nous allons préparer les deux jeux de croix d'alignement par lithographie électronique, venir évaporer thermiquement une couche d'aluminium d'une épaisseur à définir, et enfin enlever la PMMA par lift-off pour ne garder que les croix d'alignement en aluminium.
2. **Fabrication des nano-bandelettes de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$.** Tout d'abord, nous allons déposer sur l'échantillon une couche mince de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ (typiquement 20 nm) puis déposer dessus une résine négative par spin coating, ensuite par lithographie électronique nous allons créer des lignes de dimensions 50 nm par 100 μm alignées par rapport à deux des croix (tout en protégeant les deux autres par la résine), par la suite nous allons venir créer les bandelettes de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ par argon dans un plasma à couplage induit (ICP pour Inductively coupled plasma) et enfin enlever ce qui reste de la résine.
3. **Fabrication des nano-antennes.** Sur l'échantillon, nous allons venir déposer une couche de PMMA par spin coating, puis préparer par lithographie électronique les nano-antennes alignées par rapport aux deux croix restantes (qui étaient protégées par la résine lors de la fabrication des nano-bandelettes), ensuite venir évaporer thermiquement une couche d'aluminium d'épaisseur de 50 nm, et enfin enlever la PMMA par lift-off pour ne garder que les nano-antennes alignées sur les bandelettes. L'astuce ici consistera à créer les

antennes avec un pas légèrement différent de celui des bandes, de manière à créer un effet de moiré. De cette façon, différentes bandelettes "verront" différentes parties de l'antenne.

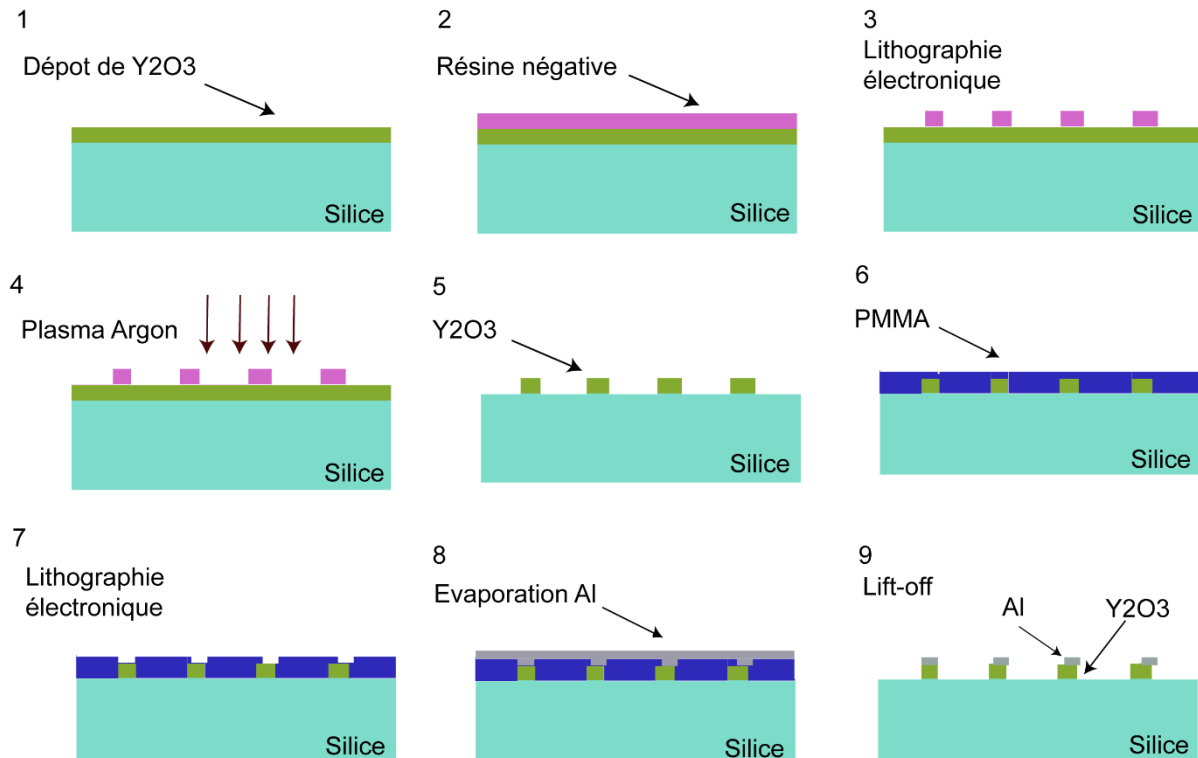


Figure 4.9 – Représentation schématique des différentes procédures de la nano-fabrication. 1) dépôt de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, 2) dépôt d'une résine négative par spin coating, 3) nano-fabrication de bandelettes dans la résine par lithographie électronique, 4) attaque par Plasma Argon 5) ne laissant place qu'à des bandelettes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, 6) dépôt de PMMA par spin coating, 7) lithographie électronique pour placer et fabriquer les nano-antennes, 8) Évaporation thermique d'aluminium et 9) lift off et obtention de nano-antennes sur les bandelettes.

4.3.4 Conclusion

En conclusion, en étudiant différentes nano-particules dopées en europium Eu^{3+} , nous avons montré que la transition dipolaire magnétique de l'ion europium ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ mais également la transition dipolaire magnétique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ sont excitable optiquement et peuvent donc être utilisées pour cartographier localement la partie magnétique du champ électromagnétique.

Au vu de ces premiers résultats, nous avons réfléchi à venir exciter une transition dipolaire magnétique par une nano-antenne optique par trois approches différentes. Même si, notre

objectif principal est de cartographier le champ magnétique optique, pour compléter notre étude nous allons également nous intéresser au champ électrique et essayer de le cartographier en excitant une transition dipolaire électrique de l'émetteur.

Dans un futur proche, nous allons commencer à réaliser la première approche qui consiste à exciter une nano-particule d'euprasiuim déposée sur un substrat de verre par une nano-antenne placée à l'extrémité d'une pointe fibrée.

Pour finir, étant donné que le nouveau dispositif expérimental est plus sensible que celui utilisé précédemment, nous pouvons également l'utiliser pour manipuler la LDOS en champ proche de nano-antennes en bout de pointe, comme décrit dans le chapitre 3.

4.4 Bibliographie

1. Kasperczyk, M.; Person, S.; Ananias, D.; Carlos, L. D.; Novotny, L. *Physical review letters* **2015**, 114, 16, 163903.
2. Courjon, D.; Bainier, C., *Le champ proche optique: Théorie et applications*. Springer Science & Business Media: 2001.
3. Hecht, B.; Sick, B.; Wild, U. P.; Deckert, V.; Zenobi, R.; Martin, O. J.; Pohl, D. W. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 112, 18, 7761-7774.
4. Novotny, L.; Stranick, S. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, 57, 303-331.
5. Degenaar, P.; Tamiya, E., Near-Field Optics in Biology. In *Micromachines as Tools for Nanotechnology*, Springer: 2003; pp 83-119.
6. Betzig, E.; Trautman, J. K. *Science* **1992**, 257, 5067, 189-195.
7. Bhushan, B., *Springer handbook of nanotechnology*. Springer: 2017.
8. Martin, Y.; Williams, C.; Wickramasinghe, H. K. *Journal of Applied Physics* **1987**, 61, 10, 4723-4729.
9. Grosjean, T.; Fahys, A.; Suarez, M.; Charraut, D.; Salut, R.; Courjon, D. *Journal of microscopy* **2008**, 229, 2, 354-364.
10. Kuznetsov, A.; Miroshnichenko, A. Zhang and B. Luk'yanchuk "Magnetic light" *Sci. Rep* **2012**, 2, 492.

Conclusion générale

Au cours des dernières années, les avancées dans le domaine de la nano-photonique ont permis le développement des nano-structures optiques. Ces dernières possèdent la propriété de confiner et d'exalter les champs électromagnétiques, les rendant ainsi des candidates idéales pour contrôler l'émission et l'absorption d'émetteurs quantiques. Comme nous l'avons montré au cours de cette thèse et présenté dans ce manuscrit, les interactions lumière-matière sont souvent considérées comme dominées par la composante électrique de la lumière, négligeant ainsi la contribution de la partie magnétique. Cependant, de récentes études ont suscité un fort intérêt pour les transitions magnétiques qui dans certains cas ne sont pas du tout négligeables, elles peuvent même être d'intensité égales ou supérieures à leurs homologues électriques.

Ce travail de thèse s'insère dans cette problématique, et concerne la manipulation des propriétés quantiques de nano-objets fluorescents et plus particulièrement des transitions dipolaires magnétiques par l'utilisation de nano-antennes optiques.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la modification de l'émission des transitions dipolaires magnétiques. Pour cela, la technique de caractérisation expérimentale utilisée est le SNOM à sonde fluorescente. Son principe consiste à placer au voisinage de nano-structures optiques, un émetteur présentant des propriétés magnétiques (dans notre cas l'euprium) en bout de pointe, et à déterminer à travers des scans de nano-structures les modifications des propriétés d'émission de fluorescence. Afin d'optimiser au mieux nos résultats, nous avons nous-même fabriqué les structures ainsi que la pointe qui est un élément essentiel de cette technique de microscopie en champ proche. Au début, nous avons étudié l'interaction entre le nano-objet et des nano-antennes dipolaires. Du fait des difficultés rencontrées, nous nous sommes alors orientés vers l'utilisation de cavités plasmoniques présentant des propriétés électriques et magnétiques particulières. Ces dernières se distinguent par une distribution de champ électromagnétique moins confinée dans l'espace, ce qui nous a permis de démontrer expérimentalement et en parfait accord avec des simulations numériques, que ces nanostructures plasmoniques pouvaient contrôler et

promouvoir l'émission des transitions dipolaires magnétiques utilisées. De plus, nous avons pu cartographier la distribution de la LDOS radiative autour de cavités plasmoniques linéaires.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude préliminaire de l'excitation des transitions dipolaires magnétiques. L'objectif étant de cartographier la partie magnétique du champ électromagnétique au voisinage de nano-antennes optiques. Pour cela, une nouvelle technique de caractérisation expérimentale a été mise en place, également basée sur la microscopie SNOM, mais qui utilise un système de régulation de la distance sonde-échantillon non plus en mode tapping, mais plutôt en mode shear force. Ce mode d'asservissement permet de scanner l'échantillon sans contact et d'améliorer la sensibilité avec laquelle les forces sont mesurées ainsi que la rapidité de réponse de la sonde. Après une optimisation des nano-cristaux d'euprasiolite pouvant satisfaire cette étude, nous avons commencé à développer les trois différentes approches qui nous permettront d'atteindre notre objectif dans le futur. En particulier, l'approche qui, d'après les simulations numériques, permet d'exciter l'émetteur par un nano-disque plasmonique en bout de pointe fibrée semble très prometteuse.

En ce qui concerne les perspectives pour l'étude de l'émission des transitions dipolaires magnétiques, au vu des difficultés apparues, à savoir le fait que la nano-particule tombe sur la surface ou se déplace sur le long de la pointe, nous envisageons dans le futur tout en gardant les objectifs fixés d'utiliser le nouveau SNOM pour inverser le processus en scannant le nano-objet avec une nano-antenne fabriquée directement en bout de pointe, ce qui aura également l'avantage d'optimiser l'interaction matière-lumière. Concernant l'étude de l'excitation des transitions dipolaires magnétiques, nous envisageons de réaliser les expériences également en excitant le nano-émetteur par le nano-disque plasmonique placé en bout de pointe et de développer en parallèle une approche bottom-up où une nano-antenne magnétique serait usinée directement sur un substrat contenant des couches dopées en europium nano-structurées.

Cette étude ouvre une nouvelle voie dans l'étude des interactions lumière-matière en démontrant, grâce à des nano-structures optiquement résonantes, que l'émission spontanée magnétique peut être manipulée de la même manière que celle électrique. En particulier,

divers domaines de recherche peuvent profiter d'un tel comportement magnétique de la lumière comme les métamatériaux, l'optoélectronique ou la spintronique. De plus, si nous arrivons à cartographier le champ magnétique optique nous approfondirons la compréhension des interactions matière-"lumière magnétique".