

Manipulation de la fluorescence de nano-émetteurs dans des opales

Laboratoire : Institut des NanoSciences de Paris

Equipe : Nanostructures et Optique

Directeur de thèse : Catherine Schwob, PR2, UPMC

Mode de financement : moitié par le Labex Matisse, moitié par la DGA

A. Problématique générale

Le couplage de la lumière, sa propagation ainsi que le contrôle de l'émission dans des structures photoniques passives ou actives, ont de nombreuses applications en optoélectronique, dans le solaire et pour la fabrication de détecteurs. Cependant la plupart des nanostructures, sont réalisées en centrale technologique et sont de tailles nanométriques, ce qui rend aussi bien leur fabrication que leur utilisation difficiles. Les opales, cristaux photoniques à trois dimensions auto-organisés, sont une alternative intéressante et connaissent un intérêt croissant en nanophotonique. Les opales (dites directes) sont composées de billes diélectriques, de quelques centaines de nanomètres de diamètre, qui s'auto-organisent en structures cristallographiques compactes grâce à des techniques de chimie douce. On réalise ainsi des structures photoniques versatiles, bien contrôlées, de faible coût de fabrication et dont l'organisation à l'échelle nanométrique s'étend sur des zones de dimensions centimétriques. De par la variation spatiale périodique de leur constante diélectrique, les opales présentent des bandes photoniques interdites. Pour certaines directions et longueurs d'onde la lumière ne s'y propage pas et est réfléchi, ce qui confère à l'opale sa couleur iridescente. En insérant dans l'opale une couche de défaut planaire composée de billes d'indice ou de diamètre différent, on crée une bande de fréquences passantes au sein de la bande interdite. Si le spectre d'émission de fluorophores insérés dans le défaut de l'opale coïncide avec la bande permise, l'onde électromagnétique reste confinée dans la couche de défaut et l'émission a lieu dans le mode de la cavité ainsi créée: le mode de rayonnement des émetteurs est affecté par l'opale, la densité locale d'états photoniques augmente et l'émission est accélérée par effet Purcell.

Les objectifs de cette thèse sont multiples. Ils concernent d'une part **la synthèse de matériaux photoniques de grande qualité cristallographique et de faible coût de fabrication**. Nous réaliserons des structures photoniques présentant une haute organisation sur des zones centimétriques sous la forme d'opales directes (billes diélectriques entourées d'air) et d'opales inverses (billes d'air dans une structure diélectrique souple). D'autre part, nous travaillerons sur le **contrôle de l'émission de fluorophores dans des opales directes par le confinement du champ dans la couche de défaut**. Ce travail rejoint la thématique plus fondamentale de la manipulation de l'émission, en particulier à l'échelle de l'émetteur individuel. Son objectif est de réaliser des sources efficaces et bien maîtrisées en termes de polarisation et de directivité du rayonnement. Jusqu'à présent, peu d'études concernant l'émission d'un nanocristal dans une opale ont été menées et aucune sur l'émission dans la couche de défaut. Cette étude se poursuivra par **la réalisation d'un capteur optique de substances chimiques à partir d'opales inverses, basé sur la détection de la fluorescence de nanocristaux insérés dans la structure photonique**. Nous pourrons ainsi développer un capteur très sensible et de faible encombrement permettant à terme de détecter simultanément plusieurs molécules cibles.

B. Programme de la thèse

Ce sujet de thèse comporte trois grandes étapes.

I. Réalisation des opales directes avec défaut planaire

L'association originale de la synthèse d'opales par convection et du transfert de films de Langmuir sur substrat solide nous permettra de réaliser des opales avec un défaut planaire de grande qualité cristallographique, étape essentielle pour la suite du projet. En effet, la stratégie proposée consiste à déposer une monocouche de Langmuir formée par des billes de silice, rendues hydrophobes par greffage de molécules de silane, sur une opale directe jouant le rôle de substrat.

Nous étudierons par AFM et surtout par diffraction des rayons x de surface la compressibilité 2D de la monocouche afin de déterminer les conditions idoines pour son dépôt sur l'opale. Des expériences préliminaires ont déjà permis de déposer une couche de billes de diamètre égal à 460 nm sur une opale (voir figure 1).

La caractérisation structurale des échantillons sera obtenue par AFM et microscopie électronique à balayage grâce aux équipements disponibles à l'INSP. Pour les caractériser optiquement, nous réaliserons des mesures de spectres de réflectivité spéculaire résolus en angle en éclairant les opales avec une source large bande dans le visible. Nous pourrons ainsi mettre en évidence la bande photonique interdite de l'opale ainsi que le mode passant créé par la couche de défaut.

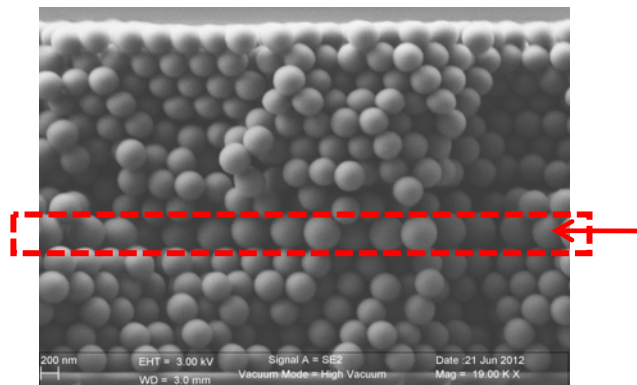


Figure 1 : Image au microscope à balayage électronique d'une opale de silice présentant une couche de défaut (encadrée en rouge). Les billes de l'opale principale ont un diamètre de 360nm, celles de la couche de défaut de 460nm.

II. Emission dans des opales directes : collection d'émetteurs et émetteurs individuels

Les techniques de transfert présentées ci-dessus sont très prometteuses pour confiner l'émission dans une opale. En effet, elles permettent de réaliser la couche de défauts en déposant une monocouche de billes fluorescentes (billes de colorant par exemple) ou de billes diélectriques, contenant un ou des émetteurs, directement sur l'opale. L'encapsulation d'un nanocristal dans une bille de silice est une technique bien maîtrisée par l'équipe de B. Dubertret de l'ESPCI avec laquelle l'équipe collabore depuis plusieurs années. Peu d'expériences sur

l'émission dans des opales avec défaut ont été réalisées jusqu'à présent.

Dans le cas d'une collection d'émetteurs insérés dans la couche de défaut, les propriétés optiques de ces émetteurs seront caractérisées par des mesures de photoluminescence résolues en temps et en angle. Nous mesurerons le diagramme d'émission et quantifierons le temps de vie d'émission et le couplage de l'émission à la structure photonique. Grâce à l'effet de confinement, une accélération de l'émission et une modification du diagramme d'émission (par rapport au cas d'une opale sans couche de défaut) seront mis en évidence.

Si la densité de nano-émetteurs encapsulés dans les billes de silice est suffisamment faible, ces techniques de fabrication de la couche de défaut permettront d'étudier la fluorescence d'un émetteur unique. Jusqu'à présent, peu d'expériences ont été réalisées sur des nanocristaux à l'échelle individuelle dans une opale. En particulier, l'accélération de l'émission par effet Purcell de photons uniques émis par un nanocristal individuel, inséré dans une opale avec une couche de défaut planaire, n'a jamais été étudiée et constituerait une première.

III. Emission dans des opales inverses : réalisation d'un capteur de polluant

Une fois maîtrisées ces techniques de réalisation d'opales actives avec défaut permettant le confinement de la lumière, nous réaliserons un **capteur optique de substances chimiques (polluants) de grande sensibilité**.

Ces dernières années ont été marquées par des avancées importantes dans le domaine des polymères dits « à empreintes moléculaires », systèmes capables de capter sélectivement un type de molécule donnée, par exemple un polluant. Ils présentent en effet une structure chimique hautement réticulée à l'intérieur de laquelle se trouvent des nanocavités qui s'apparentent à de véritables moules de l'empreinte de la molécule cible. **L'association des polymères à empreinte moléculaire et des opales nous permettra d'élaborer un capteur original à la fois très sélectif et très sensible**. Ce travail se fera en collaboration avec l'équipe de Claire Mangeney du Laboratoire ITODYS (Paris VII), spécialiste de la chimie des polymères. Nous réaliserons des opales inverses à partir d'une solution de monomères contenant initialement la molécule cible. Cette dernière sera ensuite dissoute chimiquement. La mise en contact ultérieure de l'opale inverse avec la molécule cible entraînera une dilatation de cette structure souple, et par conséquent, une modification de la périodicité du cristal photonique détectable optiquement. Des premiers détecteurs ont déjà été réalisés par nos deux équipes à partir d'opales inverses passives (sans nano-émetteurs) et ont permis de détecter des concentrations de biphénol A aussi faibles que 10^{-9} mol/l.

Dans le cadre de ce projet, nous travaillerons sur des structures actives en ajoutant des nanocristaux au mélange de monomères. La méthode de détection optique consistera à exciter les nanocristaux par laser et à mesurer leur luminescence dans l'espace de Fourier. Le diagramme de rayonnement ainsi mesuré sera affecté par la bande interdite du cristal photonique qui filtrera spatialement l'émission dans certaines directions caractéristiques de la périodicité de l'opale inverse. Ces mesures nous permettront ainsi de connaître la concentration de la molécule cible. Nous étudierons comment l'épaisseur de l'opale inverse, en limitant les contraintes mécaniques liées au substrat, influera sur la limite de détection. En optimisant la synthèse des échantillons, nous espérons ainsi détecter des concentrations de 10^{-12} mol/l.

La détection basée sur l'émission des fluorophores, en non plus sur des mesures en réflexion, aura pour effet la réduction des dimensions du dispositif expérimental dans un but de portabilité. De plus, elle ouvrira la voie à la réalisation d'un **capteur permettant la détection simultanée de**

plusieurs substances chimiques. Les différentes zones de l'échantillon seront photopolymérisées avec différentes molécules cibles grâce à un système de masquage. La détection des différentes substances se fera en imageant l'émission des fluorophores des différentes zones grâce à une matrice de lentilles de taille millimétrique (voir figure 2).

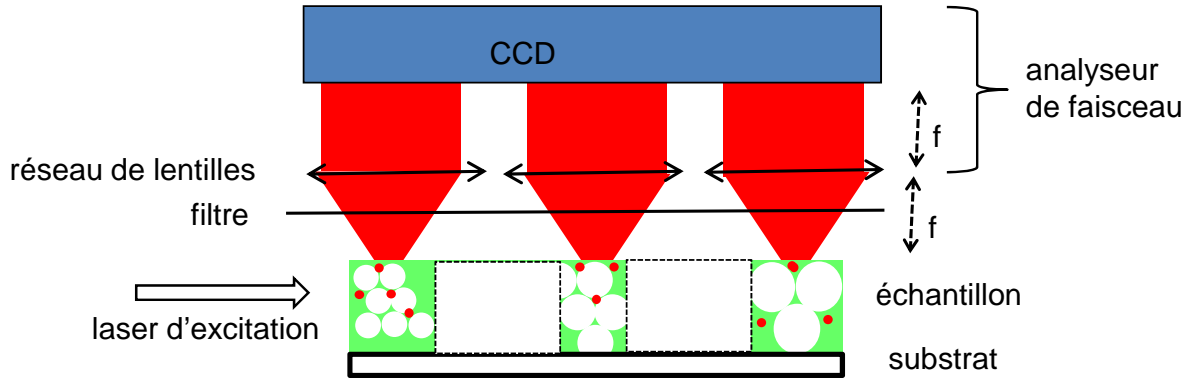


Figure 2 : Détection de la luminescence de nanocristaux, insérés dans une opale inverse avec différentes molécules cibles, dans le plan de Fourier.