



# Étude et réalisation de cristaux photoniques à base de polymère: Applications à l'optique non-linéaire et à l'optique quantique

Ngoc Diep Lai

► **To cite this version:**

Ngoc Diep Lai. Étude et réalisation de cristaux photoniques à base de polymère: Applications à l'optique non-linéaire et à l'optique quantique. Optique [physics.optics]. Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2013. <tel-01294159>

**HAL Id: tel-01294159**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01294159>**

Submitted on 27 Mar 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mémoire en vue de l'habilitation à diriger des recherches

NGOC DIEP LAI

Maître de Conférences – Section 28 du CNU

Département de Physique et Laboratoire de Photonique  
Quantique et Moléculaire, UMR 8537 CNRS

*Étude et réalisation de cristaux photoniques  
à base de polymère: Applications à l'optique  
non-linéaire et à l'optique quantique*

HDR soutenue le 2 juillet 2013, devant le jury composé de:

AGNÈS MAÎTRE	Professeur à l'Université Pierre Marie-Curie, Paris
BERNARD KIPPELEN	Professor at Georgia Institute of Technology, Atlanta
ERIC CASSAN	Professeur à l'Université de Paris-Sud, Orsay
ISABELLE LEDOUX-RAK	Professeur à l'École Normale Supérieure de Cachan
JEAN-FRANÇOIS ROCH	Professeur à l'École Normale Supérieure de Cachan
JEAN-MICHEL LOURTIOZ	Directeur de recherche au CNRS, Laboratoire IEF, Université de Paris-Sud, Orsay



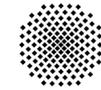
# Remerciements

Grand merci aux

- *membres du jury* : AGNÈS MAÎTRE, BERNARD KIPPELEN, ERIC CASSAN, JEAN-MICHEL LOURTIOZ, ISABELLE LEDOUX-RAK, et JEAN-FRANÇOIS ROCH, d'avoir participé au jury et d'avoir jugé ce travail.
- *responsables d'équipes d'accueil* : CHIA CHEN HSU (Nanophotonics and Polymer Optics Labs, CCU), JEAN-FRANÇOIS ROCH (groupe de Nanophotonique Quantique, LPQM), ISABELLE LEDOUX-RAK (directrice du LPQM), et EMMANUELLE DELEPORTE (directrice du département de physique), de m'avoir accueilli dans leurs équipes.
- *étudiants* :  
JIAN HUNG LIN, PAI WEN CHEN, WEN PIN LIANG, YI YA HUANG, CHENG YI WU, TSAO SHIH ZHENG, DANH BICH DO, YI FAN HUANG, CHAO HAN CHIU, TING HSUAN CHIANG, WEI LIN WANG (CCU, Taïwan), et DINGWEI ZHENG, XIAO WU, THI THANH NGAN NGUYEN, MAI TRANG DO, QINGGELE LI, DUY MANH KIEU, THEODORE NICOLAS (LPQM, France), pour leur excellent travail.
- *collaborateurs* : DOMINIQUE CHAUVAT (LPQM), NGUYEN CHI THANH (LPQM), BERNARD JOURNET (LPQM), JOSEPH ZYSS (LPQM), VINCENT JACQUES (LPQM), FRÉDÉRIC GROSSHANS (LPQM), FRANÇOIS TREUSSART (LPQM), CHIA CHEN HSU (CCU, Taïwan), TSAN CHUEN LEUNG (CCU, Taïwan), JAW LUEN TANG (CCU, Taïwan), HUAN CHENG CHANG (Sinica, Taïwan), CHII-WANN LIN (NTU, Taïwan), FEDOR JELEZKO (Stuttgart, Allemagne), JOERG WRACHTRUP (Stuttgart, Allemagne), NGUYEN QUANG LIEM (IMS, Vietnam), HENRI BENISTY (IOGS, France), KEITARO NAKATAKI (PPSM, ENS Cachan), BRUNO PALPANT (LPQM, ECP, France), HUBERT LE BOZEC (Univ. Rennes 1, France), JIA TIANQING (ECNU, Chine), SUN DEYAN (ECNU, Chine), THIERRY GACOIN (PMC, France), et GÉRALDINE DANTELLE (PMC, France) pour leurs collaborations et leurs conseils.
- *anciens directeurs/professeurs* : LE TRONG TUONG, NGUYEN THE KHOI, MIREILLE TADJEDDINE, MICHEL DUMONT, et FABIEN BRETENAKER, de m'avoir suivi et encouragé.
- *collègues, membres, et amis* : de l'université nationale de Chung Cheng (Taiwan) ; du laboratoire LPQM, du département de physique, et de l'institut d'Alembert (ENS Cachan) ; de l'institut de science des matériaux (IMS, VAST, Vietnam) ; du département de physique (ENS Hanoï, Vietnam) pour leurs aides et leurs conseils dans différents domaines.
- *amis vietnamiens* : TRUONG TRUNG DUNG, NGUYET VIET DUNG, VU NGOC HAN, CUNG THANH LONG, BUI DANG THANH, LE XUAN LOC, PHAM TOAN THANG, HANG TU, DO DANH BICH, TRINH DUC THIEN, HÙNG GIANG, et beaucoup d'autres, pour

leurs soutiens permanents.

— *organismes*, pour leurs supports et aides financières :



Universität Stuttgart



*à ma famille Ngoc Bich, Dan Anh, Anh Khoa  
et à mes parents et mes familles au Vietnam.*

# Table des matières

<b>PREMIÈRE PARTIE : DOSSIER ADMINISTRATIF</b>	<b>7</b>
1. Curriculum Vitae . . . . .	9
2. Enseignements . . . . .	11
3. Responsabilités scientifiques . . . . .	13
4. Rayonnement scientifique . . . . .	15
5. Encadrement de travaux de recherche . . . . .	17
6. Liste de publications . . . . .	19
<b>DEUXIÈME PARTIE : DOSSIER DE RECHERCHE</b>	<b>25</b>
<b>1 Introduction : présentation générale de mon parcours scientifique</b>	<b>27</b>
1.1 Bref résumé des travaux de thèse . . . . .	27
1.2 Motivation du travail post-doctoral . . . . .	28
1.3 Travaux post-doctoraux 1 à l'Université Nationale de Chung Cheng, Taïwan . .	28
1.4 Travaux post-doctoraux 2 à l'ENS Cachan . . . . .	29
1.5 Maître de Conférences à l'ENS Cachan . . . . .	30
1.6 Plan du mémoire . . . . .	30
<b>2 Étude et fabrication de microstructures photoniques par l'interférence de deux faisceaux laser</b>	<b>33</b>
2.1 Principe de la méthode de fabrication par interférence de deux faisceaux . . . .	34
2.2 Réalisation expérimentale de microstructures périodiques (1D, 2D, et 3D) . . . . .	36
2.3 Influence de l'absorption de la photorésine sur la qualité des structures . . . . .	40
2.4 Fabrication des structures 3D par assemblage holographique . . . . .	41
2.5 Optimisation de l'épaisseur et de l'uniformité des structures . . . . .	43
2.6 Création de nanostructures par l'effet de diffusion . . . . .	45
<b>3 Microstructures quasi-périodiques pour l'élaboration de matériaux à bande interdite photonique isotrope</b>	<b>51</b>
3.1 Théorie de l'interférence de trois faisceaux et de trois faisceaux plus un faisceau	52
3.2 Fabrication de structures 3D par l'interférence de trois faisceaux plus un faisceau	53
3.3 Fabrication de structures 2D et 3D par l'interférence de trois faisceaux avec des expositions multiples . . . . .	56
3.4 Calculs de la transmission des structures quasi-périodiques . . . . .	59
<b>4 Méthode de gravure directe par laser par absorption à un et à deux photons</b>	<b>63</b>
4.1 Système optique confocal et théorie de la fonction d'étalement du point . . . . .	64
4.2 Optimisation de la taille du spot de focalisation . . . . .	66

4.3	Introduction de défauts à la demande dans des microstructures périodiques par la technique de gravure directe par laser par absorption à deux photons . . . . .	70
4.4	Fabrication des structures 3D par gravure directe avec absorption à un photon . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Étude des effets optiques non-linéaires des matériaux polymères</b>	<b>79</b>
5.1	Schéma expérimental de l'expérience du type pompe/sonde . . . . .	79
5.2	Contrôle optique de la génération de troisième harmonique d'un matériau polymère photochrome . . . . .	80
5.3	Contrôle optique de la génération de troisième harmonique d'un matériau polymère contenant des azobenzènes . . . . .	82
5.4	Augmentation de l'efficacité de la génération de seconde harmonique par la technique de quasi-accord de phase . . . . .	83
5.5	Modulation de la résonance d'un guide d'onde planaire . . . . .	85
5.6	Étude de l'effet de transport de masse et fabrication de microstructures à base d'un matériau polymère non-linéaire . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Étude des propriétés optiques et magnétiques des centres colorés NV dans le diamant</b>	<b>93</b>
6.1	Étude de centre coloré NV pour la génération de photons uniques . . . . .	94
6.2	Interférence à un photon et principe de complémentarité de Bohr . . . . .	97
6.3	Distribution quantique de clé de cryptage avec des photons uniques . . . . .	98
6.4	Détection optique de la résonance de spin électronique de centres colorés NV dans le diamant . . . . .	99
6.5	Contrôle rapide de la fluorescence des centres colorés NV par effet thermique . . . . .	102
6.6	Imagerie super-résolue des centres colorés NV dans le diamant . . . . .	104
<b>7</b>	<b>Conclusions et Perspectives pour la recherche</b>	<b>109</b>
7.1	Conclusion générale . . . . .	109
7.2	Perspectives . . . . .	112
	<b>TROISIÈME PARTIE : PROJET DE RECHERCHE</b>	<b>113</b>
	Projet 1 : Cristaux photoniques non-linéaires . . . . .	114
	Projet 2 : Nanopointeur optique . . . . .	114
	Projet 3 : Étude du couplage plasmonique/photonique . . . . .	115
	<b>Annexes</b>	<b>117</b>
1.	Production de réseaux de microlentilles de formes variables par interférence . . . . .	117
2.	Introduction à la demande de défauts de grande taille dans des cristaux photoniques 2D . . . . .	119
3.	Cristaux photoniques circulaires . . . . .	120
4.	Auto-assemblage d'opales par assistance thermique . . . . .	122
5.	Transfert des microstructures par la méthode de déposition de l'électrode . . . . .	124
6.	Transfert de microstructures en matériau ZnO . . . . .	125
	<b>Bibliographie</b>	<b>127</b>

---

# PREMIÈRE PARTIE

## DOSSIER ADMINISTRATIF



# Curriculum Vitae



**Ngoc Diep Lai**

*Nationalité vietnamienne,  
Né le 04 novembre 1977 au Vietnam,  
Vie maritale, 2 enfants.*

Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire/Département de Physique,  
École Normale Supérieure de Cachan, France.

*Adresse* : 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan, France

*Téléphone* : 01 47 40 55 59

*Fax* : 01 47 40 55 67

*Courriel* : [nlai@lpqm.ens-cachan.fr](mailto:nlai@lpqm.ens-cachan.fr)

**Depuis décembre 2009** : Maître de Conférences au Département de Physique de l'École Normale Supérieure de Cachan (ENS Cachan) et au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM, Unité mixte de recherche CNRS/ENS Cachan, UMR 8537).

**2007-2009** : Recherche post-doctorale 2 dans le groupe "Nanophotonique Quantique" du LPQM de l'ENS Cachan, France. Projet intitulé "*Application of single photon emission from color centers in diamond to quantum information*".

**2003-2007** : Recherche post-doctorale 1 au Laboratoire d'Optique nonlinéaire des polymères du Département de Physique de l'Université Nationale de Chung Cheng, Taiwan. Projet intitulé "*Fabrication of two- and three-dimensional nonlinear photonic crystals and quasi-crystals using multi-photon-absorbed photopolymerization and holography techniques*".

**2000-2003** : Thèse de doctorat à l'Université de Rennes I, dans le groupe "d'Électronique Quantique et Physique des Lasers", dirigée par Fabien Bretenaker et Albert Le Floch. Sujet de thèse "*Étude théorique et expérimentale des lasers solides bi-fréquences dans les domaines GHz à THz, en régime continu ou impulsionnel. Applications opto-microondes*". Soutenue le 04 juillet 2003 à l'Université de Rennes 1. Mention très honorable avec les félicitations du jury. [La version pdf de cette thèse est consultable en ligne sur <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00410958/fr/>].

**1999-2000** : Préparation à l'Agrégation de Sciences Physiques (option Physique) à l'École Normale Supérieure de Cachan. Titre "*d'Ancien Pensionnaire de l'ENS de Cachan*".



# Enseignements

J'interviens dans tous les niveaux de formation, national et international, pour lesquels le département de physique à l'ENS de Cachan est impliqué : en L3, en première année et deuxième année de Master et en préparation à l'agrégation de physique<sup>1</sup>.

## A. Phytem (ENS Cachan/Université Pierre et Marie Curie):

- Cours de l'Optique non-linéaire (24h) du module "Physique non-linéaire" (M1) dont le responsable est le Pr. Joseph Zyss.
- Encadrement des projets de recherche d'une durée d'une semaine (32h) pour les étudiants M1 (cristal photonique à câble coaxial, spectroscopie du Rubidium par absorption à deux photons). Je suis en train de mettre au point un nouveau thème expérimental sur les corrélations de photons pour lequel j'ai bénéficié en mai 2010 d'une subvention dans le cadre du Bonus Qualité Enseignement.
- Travaux dirigés (16h) du module "Optique et Lasers" (L3) dont le cours est assuré par le Pr. Jean-François Roch.
- Responsable et encadrant (32h) des travaux pratiques "Lasers" (M1) au "centre Laser" de l'Université Pierre et Marie Curie.

## B. Préparation à l'agrégation de physique:

- Co-encadrement des TPs d'optique (optique géométrique et optique ondulatoire) (16h).

## C. Master Monabiphot (master européen Erasmus Mundus):

Enseignements dispensés en anglais dans le programme de master international "Monabiphot" de l'ENS Cachan :

- Responsable du module "Nonlinear Optics" (30h) et enseignement du module "Advances on Light-Matter Interaction" (14h) avec Joseph Zyss et Bruno Palpant.
- Responsable et encadrant des travaux pratiques sur l'optique et les lasers (20h). Contribution à une nouvelle expérience d'enseignement pour l'étude de la génération de seconde harmonique dans un cristal non-linéaire.

---

1. Dans le cadre de mon recrutement, j'ai bénéficié d'une décharge de service de 128h (sur 588h) équivalent TD pour les trois premières années.

## D. Master Nanoscience (master nano-Saclay):

Co-responsable du *parcours international* du Master Nanoscience. Ce parcours s'adresse aux étudiants étrangers et français qui souhaitent suivre des cours dispensés en anglais.

- Les étudiants de ce parcours international suivent mes cours de “Nonlinear Optics” (30h) et “Advances on Light-Matter Interaction” (14h) dans le master Monabiphot.
- Encadrement de projet de recherche (30h) et de projet de technologie (30h), modules proposés aux étudiants francophones du parcours “Nanodispositif”.

## E. Mission d'enseignement à l'étranger (professeur bénévole):

- **Vietnam:** depuis 2010, l'ENS Cachan est impliquée dans un projet de création d'une nouvelle université au Vietnam (Université des Sciences et des Technologies de Hanoi (USTH)), notamment dans les domaines des Matériaux, des Nanotechnologies et des STIC, à travers la formation des doctorants USTH et la participation à la mise en place des programmes de formation au niveau de master. En 2011 et 2013 j'ai donné un cours d'Optique non-linéaire au niveau master M2, master “Materials Science and Nanotechnology”. Je prévois également un enseignement de ce cours pour une nouvelle promotion en fin de 2013.
- **Chine:** en janvier 2013, dans le cadre de la collaboration entre les École Normale Supérieures (France) et l'ECNU (East China Normal University) de Shanghai (Chine), j'ai été invité à donner un cours sur les cristaux photoniques non-linéaires. Ces cours ont pour but de former des étudiants chinois susceptibles de venir préparer une thèse en cotutelle dans un laboratoire (de Physique) des ENSs françaises.

# Responsabilités scientifiques

## A. Responsabilités administratives:

- Depuis décembre 2009, co-responsable du *parcours international* du Master Nanosciences. Ce master de recherche est un programme commun à 7 établissements de l'Île-de-France Sud, dans le cadre de la future université Paris-Saclay.
- Depuis octobre 2011, membre du bureau du RTRA Triangle de la Physique pour le thème 7 (Photonique). Les missions du bureau visent à développer les recherches fondamentales dans ces domaines, et à favoriser l'excellence déjà présente dans le réseau dans ce domaine.
- Depuis mai 2011, membre de la coordination de l'Association Vietnamienne de Scientifiques et d'Experts (AVSE) en France. Les activités régulières de l'AVSE comprennent : l'organisation de séminaires, de colloques, de rencontres thématiques et de journées de la recherche doctorale, la publication d'un bulletin scientifique et technique interprofessionnel, l'aide dans la conduite des projets internationaux de coopération, le transfert de technologies, etc.

## B. Organisateur de conférences scientifiques:

- **Septembre 2012:** Président de la Journée de recherche doctorale (JRD2012). Ce workshop est organisé conjointement par l'Association Vietnamienne de Scientifiques et d'Experts (AVSE) en France et l'ENS Cachan. Il permet aux doctorants vietnamiens de présenter l'état d'avancement de leurs thèses, de bénéficier des conseils avisés des scientifiques et des experts, et de développer des voies de coopérations en matière de recherche avec ce milieu. La journée est également l'occasion pour les jeunes scientifiques de se connaître et d'échanger leurs expériences.
- **Mai 2010:** Membre du Comité d'organisation de la conférence internationale AMARIS 2010 (ENS Cachan, France). Cette conférence présente les développements les plus récents de l'optique non-linéaire, des matériaux nanostructurés et d'objets uniques, dans un esprit pluridisciplinaire.
- **Ateliers 2010:** J'ai animé deux ateliers de l'école d'été "Nanomonde" organisée fin août 2010 par le département de physique de l'ENS Cachan pour les professeurs de lycée et classes préparatoires, ainsi qu'un atelier de la Fête de la science organisé par l'Institut d'Alembert en octobre 2010. Les thèmes de ces deux ateliers portaient respectivement sur les cristaux photoniques et la génération de seconde harmonique, en lien direct avec mes activités de recherche.

### C. Coordinateur/participation des projets de recherche:

Dans le cadre de mes activités de recherche, j'ai participé et je suis porteur de plusieurs projets nationaux et internationaux. Le tableau ci-dessous représente une synthèse de mes projets de recherche depuis mon arrivée à l'ENS de Cachan.

Financé par	Titre du projet	Période	Mon rôle
ANR JCJC	<i>Nanopointeur pour nano-imagerie et nano-fabrication (NANOPOINTEUR)</i>	2013-2016 soumission	coordinateur
Ambassade de France en Chine	<i>Nanofabrication par la méthode de STED (NaFaSTED)</i>	2013-2014 soumission	coordinateur
Projet PICS/CNRS	<i>Cristaux photoniques à base de matériaux polymères fonctionnalisés, fabrication et applications aux domaines des capteurs et des télécommunications (PHOTOCOM)</i>	2013-2016	coordinateur
Labex NanoSaclay	<i>Fabrication of three-dimensional nanostructures by one-photon absorption direct laser writing (ONE-FAB-3D)</i>	2013-2014	coordinateur
Triangle de la Physique (RTRA)	<i>Ultra large and thick polymer-based photonic crystals (PUTTON)</i>	2012-2013	coordinateur
Institut d'Alembert - IFR 121	<i>Nanotechnologie pour nanostructures photoniques à base de matériaux polymères (2N2P)</i>	2012-2014	coordinateur
Institut d'Alembert - IFR 121	<i>Refractive Index Measurement Based on Optoelectronic oscillator (RIMBO)</i>	2010-2011	participant
Institut d'Alembert - IFR 121	<i>Fabrication de nanostructures polymères non-linéaires par interférence (FANA-PONI)</i>	2009-2010	coordinateur
CNRS (France)/NSC (Taiwan)	<i>LIA France-Taiwan : Nano-BioPhotonics /Prolong Active Lifespan</i>	2012-2016	participant
UniverSud Paris	<i>Nanopointeur laser (Projet PRES)</i>	2010-2011	coordinateur
Région Ile-de-France	<i>Dispositif de soutien aux expérimentations et aux partenariats institutionnels pour la réalisation du projet de partenariats scientifiques avec l'ECNU de Shanghai (PEX)</i>	2009-2011	participant
European Community	<i>NanoEngineered Diamond for Quantum Information Technology (NEDQIT)</i>	2007-2010	participant
Triangle de la Physique (RTRA)	<i>Magnétomètre à centre coloré NV du diamant (B-Diamant)</i>	2008-2010	participant
European Community	<i>Engineered Quantum Information in Nanosstructured Diamond (EQUIND)</i>	2007-2010	participant

# Rayonnement scientifique

## A. Éditeur et Rapporteur de journaux scientifiques:

Je suis régulièrement invité à évaluer des articles soumis à différentes revues scientifiques : Optics Express; Applied Physics Letters; Applied Physics B - Laser and Optics; International Journal of Molecular Sciences; Current Applied Physics; ACS Nano; Journal of Applied Physics; European Physical Journal - Applied Physics; Optics Letters.

Depuis janvier 2013, je suis membre du comité éditorial du “Journal of Photonics” (Hindawi Publishing Corporation).

## B. Chercheur invité:

- **2012:** À l’invitation du professeur Huan Cheng Chang, j’ai effectué un séjour en juin et juillet dans son laboratoire de Biophysical Chemistry, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, Taiwan. J’ai travaillé pour un projet sur l’utilisation de la voie optique pour la détection de résonance magnétique et ses applications en biologie.
- **2010:** Dans le cadre du programme de master européen Erasmus Mundus 1, j’ai effectué un séjour scientifique (en juillet et août) en tant que chercheur invité au laboratoire de Microcapteurs médicaux et Systèmes, Université Nationale de Taiwan, Taiwan. J’ai participé à une expérience sur l’utilisation de la pointe AFM pour la fabrication de nanostructures pour des applications aux biocapteurs.

## C. Séminaires de recherche:

- **N. D. Lai**, “*Fabrication of photonic crystals by interference and direct laser writing techniques*,” séminaire à l’Université des Sciences et des Technologies de Hanoi (USTH), Vietnam (2013).
- **N. D. Lai**, “*Micro and nanostructuring by interference and direct laser writing technique*,” séminaire au State Key Lab. of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai, Chine (2013).
- **N. D. Lai**, “*Optical micro and nanofabrication*,” séminaire au Département de Physique de Le Quy Don Technical University, Vietnam (2012).
- **N. D. Lai**, “*Towards coupling of quantum emitters to photonic systems*,” séminaire au Département de Physique de l’ENS de Hanoi, Vietnam (2011).
- **N. D. Lai**, “*Optical determination and magnetic manipulation of single NV color center in diamond*,” plusieurs séminaires aux différents laboratoires de l’Université Nationale de

Taiwan, de l'Université Nationale de Chinan, de l'Université Nationale de Chung Cheng, de l'Université Chang Gung, de RCAS-Sinica, de IAMS-Sinica, Taiwan (2010).

- **N. D. Lai**, “*Fabrication de microstructures (1D, 2D, 3D) par interférence et gravure directe par laser*,” séminaire au LPL de l'Université Paris 13, France (2009).
- **N. D. Lai**, “*Réalisation de microstructures dans les matériaux polymères et applications*,” séminaire au LPQM de l'ENS de Cachan, France (2009).
- **N. D. Lai**, “*Fabrication of 2D and 3D photonic crystals, quasi-crystals and other structures using holography technique*,” séminaire au LNIO de l'UTT, Troyes, France (2007).

# Encadrement de travaux de recherche

## A. Encadrement de thèses

Avant mon recrutement comme Maître de conférence à l'ENS de Cachan, j'ai co-encadré plusieurs thèses dans différents thèmes de recherches : optique non-linéaire, cristaux photoniques, source de photons uniques et résonance magnétique. À partir de 2010, j'ai obtenu une dérogation pour diriger sans HDR des thèses de l'école doctorale Sciences Pratiques (EDSP) de l'ENS de Cachan, je suis donc directeur et co-directeur de deux thèses. Le tableau ci-dessous présente les thèses que j'ai co-encadrées et que j'encadre actuellement.

Thésards	Sujet de thèse	Période/ Université	Mon rôle
Qinggele Li (thèse en cours)	<i>Nanopointeur laser pour l'adressage d'émetteurs en-dessous de la limite de diffraction</i>	2011-2014 ENS Cachan	co-directeur (90%)
Mai Trang Do (thèse en cours)	<i>Fabrication et caractérisation de structures submicrométriques trois-dimensionnelles par l'absorption à un photon</i>	2010-2013 ENS Cachan	directeur (100%)
Thi Thanh Ngan Nguyen (thèse en cours)	<i>Theoretical and experimental studies of polymer-based nonlinear photonic crystals</i>	2010-2013 ENS Cachan	co-encadrant (80%)
Xiao Wu (thèse en cours)	<i>Optically formation of one-, two- and three-dimensional holographic surface relief grating</i>	2010-2013 ENS Cachan	co-encadrant (50%)
Danh Bich Do (actuellement: <i>Maître de conférences à l'ENS de Hanoi, Vietnam</i> )	<i>Fabrication of optical functional micro/nano periodic structures based on holographic lithography and direct laser writing techniques</i>	2007-2011 CCU Taiwan	co-encadrant (50%), <i>5 publications communes</i>
Dingwei Zheng (actuellement: <i>Éditeur à Shanghai Scientific &amp; Technological Publishers, Chine</i> )	<i>Study and manipulation of photoluminescent NV color center in diamond</i>	2007-2010 ENS Cachan	co-encadrant (30%), <i>4 publications communes</i>
Jian Hung Lin (actuellement: <i>chercheur à l'Univ. Nat. de Chung Cheng, Taïwan</i> )	<i>Photonic crystal and circular photonic crystal : design and fabrication</i>	2004-2007 CCU Taiwan	co-encadrant (50%), <i>16 publications communes</i>

## B. Encadrement de masters

J'ai également encadré plusieurs stages de master à l'Université Nationale de Chung Cheng (Taiwan) et à l'ENS Cachan (France).

Étudiants	Sujet de stage	Période/ Université	Mon rôle
Duy Manh Kieu (M2)	<i>Élaboration de nanostructures bi-dimensionnelles par la méthode de gravure directe par laser</i>	03/2013-07/2013	encadrant (100%)
Mahmud Ul-Hasan (M2)	<i>Étude théorique du couplage entre un émetteur quantique et des structures photoniques</i>	09/2012-12/2012	encadrant (100%)
Olivier Février, Loïc Huder, Fabrice Mayran de Chamisso, Kévin Trouilleux (M1)	Projet innovation : <i>Réponse optique ultra-rapide d'une nanoparticule métallique en cavité photonique</i>	09/2011-01/2012	co-encadrant (40%)
Qinggele Li (M2)	<i>Generation of sharper focal spot for super-resolution imaging and nanofabrication</i>	03/2011-07/2011	encadrant (100%)
Tsao Shih Zheng (M1, M2)	<i>Fabrication of desired three-dimensional structures by holographic assembly technique</i>	09/2005-07/2007	co-encadrant (50%)
Wen Ping Liang (M1, M2)	<i>Fabrication of two- and three-dimensional photonic crystals with defect by combining multi-exposure of two-beam interference and multi-photon polymerization</i>	09/2004-07/2006	co-encadrant (50%)
Po Wen Chen (M1, M2)	<i>Fabrication of high refractive index contrast two-dimensional photonic crystals using two-photon polymerization and electrodeposition techniques</i>	09/2003-07/2005	co-encadrant (50%)

## C. Encadrement de Licence

Étudiants	Sujet de stage	Période	Mon rôle
Theodore Nicolas (L3-Phytem)	<i>Fabrication des structures sub-micrométriques en photorésine positive par la méthode de gravure directe par absorption linéaire ultra-faible</i>	24/05/2013 au 30/06/2013	encadrant (100%)

# Liste des publications

(Facteur H = 8 ; Nombre de citations = 257)

*Je présente ici mes articles dans des revues internationales à comité de lecture : 31 articles acceptés au total.*

## A. Articles relatifs aux travaux après la thèse (2003-2013)

1. Q. Li, M. T. Do, I. Ledoux-Rak, and **N. D. Lai**, “*A novel concept for three-dimensional imaging by ultralow one-photon absorption method,*” soumission (2013).
2. M. T. Do, T. T. N. Nguyen, Q. Li, H. Benisty, I. Ledoux-Rak, and **N. D. Lai**, “*Submicrometer 3D structures fabrication enabled by one-photon absorption direct laser writing,*” Opt. Express, accepted (2013).
3. M. T. Do, Q. Li, T. T. N. Nguyen, H. Benisty, I. Ledoux-Rak, and **N. D. Lai**, “*High aspect ratio sub-micrometer two-dimensional structures fabricated by one-photon absorption direct laser writing,*” Microsystem Technologies, accepted (2013).
4. **N. D. Lai**, O. Faklaris, D. Zheng, V. Jacques, H.-C. Chang, J.-F. Roch, and F. Treussart, “*Quenching nitrogen-vacancy center photoluminescence with infrared pulsed laser,*” New J. Phys. **15**, 033030 (2013).
5. T. T. N. Nguyen, Q. L. Nguyen, J. Zyss, I. Ledoux-Rak, and **N. D. Lai**, “*Optimization of thickness and uniformity of photonic structures fabricated by interference lithography,*” Appl. Phys. A **111**, 297-302 (2013).
6. X. Wu, T. T. N. Nguyen, D. Sun, I. Ledoux-Rak, C. T. Nguyen, and **N. D. Lai**, “*Incoherent UV/VIS lasers assisted surface relief grating formation,*” Advanced Materials Research **560-561**, 456-461 (2012).
7. X. Wu, T. T. N. Nguyen, I. Ledoux-Rak, C. T. Nguyen, and **N. D. Lai**, “*UV beam-assisted efficient formation of surface relief grating on azobenzene polymers,*” Appl. Phys. B **107**, 819-822 (2012).
8. J. H. Lin, Y. C. Huang, **N. D. Lai**, H. C. Kan, and C. C. Hsu, “*Optical modulation of guided mode resonance in the waveguide grating structure incorporated with azo-doped-poly(methylmethacrylate) cladding layer,*” Opt. Express **20**, 377-384 (2012).
9. D. B. Do, J. H. Lin, **N. D. Lai**, H. C. Kan, and C. C. Hsu, “*Fabrication of three-dimensional polymer quadratic nonlinear grating structures by layer-by-layer direct laser writing technique,*” Appl. Opt. **50**, 4664-4670 (2011).
10. D. B. Do, **N. D. Lai**, C. Y. Wu, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Fabrication of ellipticity-controlled microlens arrays by controlling parameters of multiple-exposure two-beam interference technique,*” Appl. Opt. **50**, 579-585 (2011).
11. **N. D. Lai**, D. Zheng, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Optical determination and magnetic manipulation of single nitrogen-vacancy color center in diamond nanocrystal,*” Adv. Nat. Sci : Nanosci. Nanotechnol. **1**, 015014 (2010).

12. **N. D. Lai**, T. S. Zheng, D. B. Do, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Fabrication of desired three-dimensional structures by holographic assembly technique*,” *Appl. Phys. A* **100**, 171-175 (2010).
13. **N. D. Lai**, D. Zheng, F. Jelezko, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Influence of a static magnetic field on the photoluminescence of an ensemble of nitrogen-vacancy color centers in a diamond single-crystal*,” *Appl. Phys. Lett.* **95**, 133101 (2009). ([selected for virtual journal of Nanoscale Science & Technology – 2009](#)).
14. C. Y. Wu, T. H. Chiang, **N. D. Lai**, D. B. Do, and C. C. Hsu, “*Fabrication of SU-8 microlens arrays by multi-exposure two-beam interference technique*,” *Appl. Opt.* **48**, 2473-2479 (2009).
15. **N. D. Lai**, Y. D. Huang, D. B. Do, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Fabrication of periodic nanovein structures by holography lithography technique*,” *Opt. Express* **17**, 3362-3369 (2009).
16. V. Jacques, **N. D. Lai**, A. Dreau, D. Zheng, D. Chauvat, F. Treussart, P. Grangier, and J.-F. Roch, “*Illustration of quantum mechanics complementarity using diffraction of single photons by a grating*,” *New J. Phys.* **10**, 113035 (2008). ([selected to be one of best papers of New J. Physics – 2008](#))
17. J. H. Lin, **N. D. Lai**, C. H. Chiu, C. Y. Lin, G. W. Rieger, J. F. Young, F. S. S. Chien, and C. C. Hsu, “*Fabrication of spatial modulated second order nonlinear structures and quasi-phase matched second harmonic generation in a poled azocopolymer planar waveguide*,” *Opt. Express* **16**, 7832-7841 (2008).
18. C. Y. Wu, **N. D. Lai**, and C. C. Hsu, “*Rapidly self-assembling three-dimensional opal photonic crystals*,” *J. Korean Phys. Soc.* **52**, 1585-1588 (2008).
19. **N. D. Lai**, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Realization of highly rotational symmetric quasi-periodic structures by multi-exposure of three-beam interference technique*,” *Appl. Opt.* **46**, 5645-5648 (2007).
20. **N. D. Lai**, J. H. Lin, Y. Y. Huang, and C. C. Hsu, “*Fabrication of two- and three-dimensional quasi-periodic structures with 12-fold symmetry by interference technique*,” *Opt. Express* **14**, 10746-10752 (2006).
21. **N. D. Lai**, J. H. Lin, W. P. Liang, C. C. Hsu, and C. H. Lin, “*Precisely introducing defects into periodic structures by using a double-step laser scanning technique*,” *Appl. Opt.* **45**, 5777-5782 (2006). ([selected for virtual journal for Biomedical Optics – 2006](#)).
22. J. H. Lin, **N. D. Lai**, and C. C. Hsu, “*Optical control of recovery speed of photoinduced third-harmonic generation in azo-copolymer thin films*,” *Appl. Phys. Lett.* **88**, 131111 (2006). ([selected for virtual Ultrafast Science journal – 2006](#)).
23. **N. D. Lai**, J. H. Lin, P. W. Chen, J. L. Tang, and C. C. Hsu, “*Controlling aspect ratio of focal spots of micro-focus-region of high numerical aperture objective lens in multi-photon absorption process*,” *Opt. Commun.* **258**, 167-172 (2006).
24. I. V. Kityk, I. Fuks-Janczarek, E. Gondek, J. H. Lin, **N. D. Lai**, C. C. Hsu, and P. Schlachcic, “*Origin of photoinduced third harmonic generation anisotropy for several quinoline derivatives molecules embedded into polymethylmethacrylate (PMMA) polymer matrix*,” *Chem. Phys. Lett.* **418**, 277-281 (2006).
25. **N. D. Lai**, W. P. Liang, J. H. Lin, C. C. Hsu, and C. H. Lin, “*Fabrication of two- and three-dimensional periodic structures by multi-exposure of two-beam interference technique*,” *Opt. Express* **13**, 9605-9611 (2005).

- 
26. **N. D. Lai**, W. P. Liang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Rapid fabrication of large-area periodic structures containing well-defined defects by combining holography and mask techniques*,” *Opt. Express* **13**, 5331-5337 (2005).
  27. **N. D. Lai**, W. L. Wang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Optical manipulation of third-harmonic generation via either one- or two-photon excitation in diarylethene-polymethylmethacrylate polymer thin films*,” *Appl. Phys. B* **80**, 569-572 (2005).

## B. Articles relatifs au travail de thèse (2000-2003)

1. **N. D. Lai**, F. Bretenaker, and M. Brunel, “*Coherent of pulsed microwave signals carried by two-frequency solid-state lasers*,” *IEEE J. Lightwave Technol.* **21**, 3037-3042 (2003).
2. **N. D. Lai**, M. Brunel, and F. Bretenaker, “*Green two-frequency pulsed laser : intracavity doubling of helicoidal eigenstates*,” *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 662-669 (2003). ([selected for virtual Ultrafast Science journal – 2003](#)).
3. **N. D. Lai**, M. Brunel, F. Bretenaker, B. Ferrand, and L. Fulbert, “*Two-frequency Er-Yb : glass microchip laser passively Q-switched by a Co : ASL saturable absorber*,” *Opt. Lett.* **28**, 328-330 (2003).
4. L. Morvan, **N. D. Lai**, D. Dolfi, J.-P. Huignard, M. Brunel, F. Bretenaker, and A. Le Floch, “*The building blocks for a two-frequency laser LIDAR-RADAR : a preliminary study*,” *Appl. Opt.* **41**, 5702-5712 (2002).
5. **N. D. Lai**, M. Brunel, F. Bretenaker, and O. Emile, “*Control of the pulse duration in one- and two-axis passively Q-switched diode-pumped solid-state lasers*,” *Eur. Phys. J. D* **19**, 403-410 (2002).
6. **N. D. Lai**, M. Brunel, F. Bretenaker, and A. Le Floch, “*Stabilization of the repetition rate of passively Q-switched diode-pumped solid-state lasers*,” *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1073-1075 (2001).

## C. Actes de conférences (2000-2013)

1. J. H. Lin, **N. D. Lai**, W. L. Wang, and C. C. Hsu, “*Photoreactive third-harmonic generation via either one- or two-photon excitation in diarylethene-polymethylmethacrylate polymer thin films : theory and experiment*,” *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5935**, 593511 (2005).
2. **N. D. Lai**, W. P. Liang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Rapid fabrication of large-area photonic crystals containing arbitrary defects by combining the interference and multi-photon polymerization techniques*,” *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5931**, 593108 (2005).
3. **N. D. Lai**, W. P. Liang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Rapid fabrication of two- and three-dimensional photonic crystals using multiple-exposure of two-beam interference pattern technique*,” *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5931**, 593109 (2005).
4. **N. D. Lai**, J. H. Lin, P. W. Chen, J. L. Tang, and C. C. Hsu, “*Three-dimensional superresolution of focus-region of high numerical aperture objective lens : applied for multi-photon-absorption irradiation*,” *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5931**, 593118 (2005).
5. M. Brunel, **N. D. Lai**, M. Vallet, A. Le Floch, F. Bretenaker, L. Morvan, D. Dolfi, J.-P. Huignard, S. Blanc, and T. Merlet, “*Generation of tunable high-purity microwave and terahertz signals by two-frequency solid-state lasers*,” *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5466**, 131-139 (2004).

6. **N. D. Lai** and M. Brunel, “Génération de seconde harmonique d’un laser bi-fréquence à  $1,55 \mu\text{m}$  accordable sur plusieurs THz dans un cristal composite à quasi-accord de phase,” J. Phys. IV France **119**, 247-248 (2004).
7. L. Morvan, **N. D. Lai**, D. Dolfi, J.-P. Huignard, M. Brunel, F. Bretenaker, and A. Le Floch, “The building blocks for a pulsed dual-frequency LIDAR-RADAR : concept and preliminary experimental results,” Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **4833**, 153-163 (2003).
8. M. Brunel, F. Bretenaker, **N. D. Lai**, M. Alouini, M. Vallet, O. Emile, and A. Le Floch, “Microwave signal generation with high spectral purity using two-frequency solid-state lasers,” IEEE, **MWP’2003** Proc., 183-188 (2003).
9. M. Alouini, F. Bretenaker, M. Brunel, D. Chauvat, O. Emile, A. Le Floch, **N. D. Lai**, G. Ropars, and M. Vallet, “Two-frequency lasers : from quantum excess noise to RF photonics applications,” Acta Physica Polonica A **101**, 7-32 (2002).
10. L. Morvan, **N. D. Lai**, D. Dolfi, J.-P. Huignard, M. Brunel, F. Bretenaker, et A. Le Floch, “Lidar-radar bifréquence impulsional à pré-amplification optique,” J. Phys. IV France **12**, Pr5-369-Pr5-370 (2002).
11. **N. D. Lai**, L. Morvan, M. Brunel, F. Bretenaker, D. Dolfi, et A. Le Floch, “Doublage d’un laser bi-fréquence impulsional pour la génération de micro-ondes,” J. Phys. IV France **12**, Pr5-367-Pr5-368 (2002).

## D. Livres/Chapitres

1. X. Wu, T. T. N. Nguyen, I. Ledoux-Rak, C. T. Nguyen, and **N. D. Lai**, “Optically formation of one- and two-dimensional holographic surface relief grating,” Chapitre 7 du livre “**Holography - Basic principles and Contemporary applications**”, INTECH, 147-170 (2013).
2. **N. D. Lai**, J. H. Lin, D. B. Do, W. P. Liang, Y. D. Huang, T. S. Zheng, Y. Y. Huang, and C. C. Hsu, “Fabrication of two- and three-dimensional photonic crystals and photonic quasi-crystals by interference technique,” Chapitre 12 du livre “**Holography, Research and Technologies**”, INTECH, 253-278 (2011).

## E. Articles de diffusion de l’information scientifique

1. J. J. Greffet, J. P. Hugonin, M. Besbes, **N. D. Lai**, F. Treussart, and J. F. Roch, “Diamond particles as nanoantennas for nitrogen-vacancy color centers”, *arXiv* **1107.0502v1** (2011).
2. S. Liu, T. H. Tsai, P. W. Chen, J. H. Lin, **N. D. Lai**, C. Y. Wu, and C. C. Hsu, “Fabrication of CdSe micro/nano structures by two-photon absorption induced polymerization technique cooperated with electrochemical deposition technique,” Instrument Today **29** (# 164), 7-19 (2008).
3. **N. D. Lai**, J. H. Lin, W. P. Liang, and C. C. Hsu, “Fabrication of large area two- and three-dimensional periodic structures by holography interference technique,” Instrument Today **28** (# 157), 65-72 (2007).

## F. Communications orales dans des conférences <sup>2</sup>

(dont 6 communications invitées).

---

2. Je ne mentionne que les conférences auxquelles j’ai participé, et seulement sur la période post-doctorale

1. M. T. Do, Q. Li, T. T. N. Nguyen, I. Ledoux-Rak, and **N. D. Lai** “*Direct laser writing of sub-micrometer 3D structures with one-photon absorption,*” **Talk**, 10<sup>th</sup> International Workshop on High Aspect Ratio Micro and Nano System Technology, Berlin, Germany (April 2013).
2. M. T. Do, Q. Li, T. T. N. Nguyen, I. Ledoux-Rak, and **N. D. Lai** “*Ultra low one-photon absorption (LOPA) microscopy and applications,*” **Talk**, The 6<sup>th</sup> International Workshop on advanced materials science and nanotechnology (IWAMSN 2012), Ha Long, Viet Nam (October 2012).
3. **N. D. Lai**, D. Zheng, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Towards coupling of quantum emitters to photonic systems,*” **Invited Talk**, 28<sup>th</sup> Symposium on Spectroscopic Technologies and Surface Science, NanTou, Taiwan (July 2010).
4. **N. D. Lai**, “*Couplage des émetteurs aux systèmes photoniques,*” **Invited Talk**, Journée de l’IdA (Avril 2010).
5. **N. D. Lai**, “*Optical detection and spin-based coherent manipulation of Nitrogen-Vacancy color centers in diamond,*” **Invited Talk**, Taiwan-France NanoBio-Photonics Workshop, Taiwan (December 2009).
6. **N. D. Lai**, D. Zheng, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Optical detection and spin-based coherent manipulation of Nitrogen-Vacancy color centers in diamond,*” **Talk**, International Workshop on Nanotechnology and Application, Vung Tau, Viet Nam (November 2009).
7. **N. D. Lai** and J.-F. Roch, “*Diamond color centers : a versatile tool for quantum information and nanoscience,*” **Invited Talk**, International Workshop on Nanotechnology and Application, Vung Tau, Viet Nam (November 2009).
8. **N. D. Lai**, D. Zheng, O. Faklaris, V. Jacques, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Control of photoluminescence of NV color centers by pulsed infrared excitation : photophysics and superresolution imaging application,*” **Talk**, Réunion plénière de GdR Diamant, Lyon, France (Octobre 2009).
9. D. Zheng, **N. D. Lai**, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Determination of the spin and optical transition dipoles orientations of a single NV color center in diamond nanocrystals,*” **Talk**, Réunion plénière de GdR Diamant, Lyon, France (Octobre 2009).
10. D. Zheng, **N. D. Lai**, X. Xu, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Determination of a single electronic spin spatial orientation in a diamond nanocrystal,*” **Talk**, Congrès général de la Société française de Physique, France (Juin 2009).
11. **N. D. Lai**, V. Jacques, A. Dréau, D. Zheng, D. Chauvat, F. Treussart, P. Grangier, and J.-F. Roch, “*Illustration of quantum complementarity using single photons interfering on a grating,*” **Talk**, Congrès général de la Société française de Physique, France (Juin 2009).
12. **N. D. Lai**, D. Zheng, F. Jelezko, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Optically detected magnetic resonance of a single Nitrogen-Vacancy electronic spin in diamond nanocrystals,*” **Talk**, CLEO®/Europe-EQEC 2009, Munich, Germany (June 2009).
13. **N. D. Lai**, V. Jacques, A. Dréau, D. Zheng, D. Chauvat, F. Treussart, P. Grangier, and J.-F. Roch, “*Afshar’s experiment revisited : a demonstration of Bohr’s complementary principle,*” **Talk**, CLEO®/Europe-EQEC 2009, Munich, Germany (June 2009).
14. **N. D. Lai**, D. Zheng, F. Jelezko, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Experimental investigation of optically detected magnetic resonance of multiple and single NV electron spin in diamond,*” **Talk**, Réunion plénière GdR, Orsay, France (October 2008).

15. **N. D. Lai**, D. Zheng, F. Jelezko, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Experimental investigation of optically detected magnetic resonance of multiple and single NV spin in diamond,*” **Invited Talk**, XII<sup>th</sup> International Conference on Quantum Optics and Quantum Information, ICQO’2008, Vilnius, Lithuania (September 2008).
16. **N. D. Lai**, D. Zheng, F. Jelezko, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Optically detected magnetic resonance of a single electron spin in nanodiamond,*” **Talk**, New Diamond and Nano Carbons International Conference (NDNC’08), Taiwan (May 2008).
17. C. Y. Wu, **N. D. Lai**, and C. C. Hsu, “*Rapidly self-assembling three-dimensional opal photonic crystals,*” **Talk**, International Workshop on Functional Materials (1<sup>st</sup> IWOFM) and International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (3<sup>rd</sup> IWONN), Viet Nam (December 2006).
18. **N. D. Lai**, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Rapid fabrication of large area photonic crystals by holographic lithography technique,*” **Invited Talk**, International Workshop on Functional Materials (1<sup>st</sup> IWOFM) and International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (3<sup>rd</sup> IWONN), Viet Nam (December 2006).
19. **N. D. Lai**, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Fabrication of two- and three-dimensional photonic quasi-crystals with 12-fold symmetry by multi-exposure three-beam interference technique,*” **Talk**, International Workshop on Functional Materials (1<sup>st</sup> IWOFM) and International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (3<sup>rd</sup> IWONN), Viet Nam (December 2006).
20. J. H. Lin, **N. D. Lai**, and C. C. Hsu, “*Manipulation of recovery dynamics of photoreactive third-harmonic response in azo-copolymer thin films,*” **Talk**, The 11<sup>th</sup> OptoElectronics and Communication international Conference (OECC), Taiwan (July 2006).
21. **N. D. Lai**, J. H. Lin, W. P. Liang, and C. C. Hsu, “*Fabrication of photonic crystals by multi-exposure two-beam interference technique,*” **Talk**, The 11<sup>th</sup> OptoElectronics and Communication international Conference (OECC), Taiwan (July 2006).
22. **N. D. Lai**, W. P. Liang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Rapid fabrication of large-area photonic crystals containing arbitrary defects by combining the interference and multi-photon polymerization techniques,*” **Talk**, Optics and Photonics-San Diego, USA (2005).
23. **N. D. Lai**, W. P. Liang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Rapid fabrication of two- and three-dimensional photonic crystals using multiple-exposure of two-beam interference pattern technique,*” **Talk**, Optics and Photonics-San Diego, USA (2005).
24. **N. D. Lai**, W. L. Wang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Optical manipulation of third-harmonic generation via either one- or two-photon excitation in Diarylethene-polymethylmethacrylate polymer thin films,*” **Talk**, E-SU-VI8-7, Optics and Photonics Taiwan, Chung Li, Taiwan (December 2004).

## DEUXIÈME PARTIE

### DOSSIER DE RECHERCHE



# Chapitre 1

## Introduction : présentation générale de mon parcours scientifique

Mon travail de recherche a commencé en 2000 au Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM) de l'École Normale Supérieure de Cachan (ENS Cachan), où j'ai effectué mon stage de recherche<sup>1</sup> sous la direction du Dr. MICHEL DUMONT. Ce travail était consacré à une étude des phénomènes de réorientation photoinduite de milieux moléculaires et il m'a permis de m'initier à l'optique des matériaux polymères. À partir de septembre 2000, j'ai commencé ma thèse<sup>2</sup> au Laboratoire d'Électronique Quantique et Physique des Lasers de l'Université de Rennes I, sous la direction du Dr. FABIEN BRETENAKER et du Pr. ALBERT LE FLOCH.

### 1.1 Bref résumé des travaux de thèse

Le sujet de ma thèse a été l'étude théorique et expérimentale des lasers solides bi-fréquences émettant des battements dans les domaines GHz à THz, et leurs applications aux radars et à la génération d'ondes sub-millimétriques. J'ai ainsi été amené à mettre en œuvre et à réaliser des lasers compacts bi-fréquences, continus et impulsions, émettant aux longueurs d'onde de 1064 nm et 1550 nm. J'ai étudié différentes techniques qui permettent de stabiliser le taux de répétition et de contrôler la durée des impulsions dans le cas d'un fonctionnement impulsif de ce type de lasers. J'ai aussi étudié et réalisé des expériences de doublage de fréquence, intracavité et hors cavité, qui permettent d'obtenir des sources lasers bi-fréquences dans le visible. Ces systèmes ont de nombreuses applications dans les domaines du lidar-radar Doppler, de la détection sous-marine, du transport des signaux hyperfréquences par voie optique, ou encore de la génération de micro-ondes et d'ondes sub-millimétriques de haute pureté spectrale. Ce travail a donné lieu à 6 articles scientifiques et à 7 actes de conférences dans des conférences nationales et internationales. J'ai soutenu ma thèse le 4 juillet 2003 à l'Université de Rennes I, avec la mention très honorable et les félicitations du jury.

La liste des publications dans le cadre de la thèse est présentée à la section "*B. Articles relatifs au travail de thèse (2000-2003)*", page 21.

---

1. N. D. Lai, "*Étude de mécanismes d'orientation photoinduite de molécules de colorants dans des films de polymères*", Stage de recherche, Juin-Août 2000, LPQM, ENS Cachan.

2. Ma thèse est consultable online à <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00410958/fr/>.

## 1.2 Motivation du travail post-doctoral

Afin de diversifier mes connaissances en optique et matériaux, je souhaitais de poursuivre mon parcours scientifique par un séjours post-doctoral à l'étranger. Le thème de recherche qui m'attire le plus est l'étude de l'interaction laser-matériau, en particulier, dans des matériaux structurés.

Depuis 1987, le développement d'un nouveau type de matériau structuré dit à bande interdite photonique, encore appelé cristal photonique [1, 2], ouvre des perspectives nouvelles pour le confinement de la lumière, le contrôle de son émission, et la réalisation de briques de base nécessaires aux communications optiques intra-puces ou dans les télécommunications optiques. Ces structures photoniques sont actuellement la source de nombreuses applications en optique telles que l'inhibition de l'émission spontanée [1, 3, 4], les miroirs omnidirectionnels à haute réflectivité [5, 6], les guides d'ondes à faibles pertes [3, 4], ou encore des propriétés originales de réfraction de la lumière tels que l'auto-collimation ou la réfraction négative [7, 8].

La fabrication de cristaux photoniques à trois dimensions, de façon contrôlée et à faible coût, est encore au stade de la recherche [9–11], alors que la lithographie par un faisceau laser semble une excellente méthode. Grâce à mes connaissances dans le domaine des lasers et de l'optique, le développement de nouvelles technologies optiques de fabrication sera mon premier choix de travail postdoctoral.

Par ailleurs, les applications envisagées de ces cristaux photoniques aux fréquences optiques ont, malgré les difficultés de fabrication, de modélisation et de caractérisation, largement dépassé l'idée initiale du contrôle de l'émission spontanée [9–12]. Elles couvrent aujourd'hui un large spectre allant de l'étude du couplage fort atome/cavité aux interconnexions optiques. Parmi ces axes d'études, on peut citer les recherches menées sur l'utilisation de cristaux photoniques pour l'optique non-linéaire [13, 14] et l'optique quantique [15, 16]. Pour cela, les études des propriétés optiques, non-linéaire et quantique, des matériaux seuls, aux échelles macroscopique et/ou moléculaire, constitueront une première étape, d'une grande importance. Ce travail nous permettra ensuite de réaliser un "mariage" (couplage) *matériau actif / structure photonique* dans de bonnes conditions et d'obtenir les propriétés optiques désirées.

## 1.3 Travaux post-doctoraux 1 à l'Université Nationale de Chung Cheng, Taïwan

Après ma thèse, je suis allé à Taiwan pour mon premier stage post-doctoral (de septembre 2003 à juillet 2007). J'ai travaillé dans le groupe du Pr. CHIA CHEN HSU à l'Université Nationale de Chung Cheng pour une nouvelle activité de recherche: *étude des propriétés optiques non-linéaires des matériaux polymères et fabrication des micro et nanostructures à base de matériaux polymères*.

Nous avons tout d'abord mis au point une expérience utilisant la technique de gravure directe par laser par absorption à deux photons, pour fabriquer des microstructures et nanostructures à base de matériaux polymères. Nous avons développé pour la première fois une technique holographique utilisant l'exposition multiple du matériau aux interférences de deux faisceaux lasers, pour fabriquer des structures périodiques à une, deux, et trois dimensions, qui peuvent servir de moules pour élaborer des cristaux photoniques. De plus, en combinant ces deux techniques, nous avons montré qu'il est possible de créer avec précision des défauts choisis, comme une microcavité ou un guide d'onde dans des microstructures périodiques. Nous avons montré que la méthode interférométrique permet également de fabriquer des réseaux de microlentilles organiques qui peuvent être utilisés, par exemple, pour améliorer l'efficacité d'extraction de la lumière des diodes électroluminescentes organiques.

Parallèlement, nous avons étudié des effets optiques non-linéaires dans des matériaux organiques, tels que génération de troisième harmonique photoinduite par polymère photochrome diaryléthène-polyméthylméthacrylate, appelé brièvement DE, et le contrôle optique de la génération de troisième harmonique d'un azo-copolymère de DR1/PMMA. En appliquant la lithographie optique aux matériaux polymères non-linéaires, nous avons mis en évidence la possibilité d'augmenter l'efficacité de la génération de seconde harmonique par un azo-copolymère au moyen de la technique de quasi-accord de phase.

L'ensemble de ces résultats correspond à la publication de 17 articles scientifiques, 1 chapitre d'ouvrage scientifique, 2 articles de diffusion de l'information scientifique, et 4 actes de conférences.

## 1.4 Travaux post-doctoraux 2 à l'ENS Cachan

Pendant la période de septembre 2007 à décembre 2009, j'ai effectué mon deuxième stage post-doctoral<sup>3</sup> dans le groupe "Nanophotonique Quantique", dirigé par le Pr. JEAN-FRANÇOIS ROCH au LPQM de l'ENS Cachan. En mettant à profit l'expertise de ce groupe sur les centres colorés du diamant, mon activité de recherche s'est orientée vers deux directions:

Nous avons tout d'abord travaillé à la réalisation et l'optimisation d'une source déclenchée de photons uniques, reposant sur l'excitation optique impulsionnelle d'un centre coloré azotolacune (NV) individuel dans un nanocristal de diamant. Nous avons ainsi par la suite réalisé une expérience d'interférence à un photon fondée sur l'utilisation d'un interféromètre à division du front d'onde constitué par un bi-prisme de Fresnel pour mettre en évidence le principe de complémentarité de Bohr. Nous avons commencé à construire une expérience de cryptographie quantique à photon unique dans le but de pouvoir comparer l'efficacité de différents types de centres colorés. Malheureusement, cette dernière expérience n'a pas abouti à cause d'un problème technique de construction des salles d'expérience sur les toits de deux bâtiments de l'ENS Cachan.

En parallèle à ce travail sur les sources de photons uniques et leurs applications, nous avons construit pour la première fois au LPQM une expérience de résonance magnétique sur le spin électronique d'un centre coloré individuel. Le principe de la détection optique des propriétés magnétiques est le suivant : lorsque le centre NV est excité par un champ radiofréquence à une fréquence proche de la séparation des niveaux de spins électroniques de son niveau fondamental, l'intensité de la lumière qu'il émet diminue. En appliquant un champ magnétique externe au voisinage du centre NV, la fréquence microonde à laquelle il résonne est déplacée proportionnellement à l'amplitude de ce champ par l'effet Zeeman. Grâce à la détection optique de cette fréquence déplacée, il est possible de remonter à l'amplitude du champ magnétique. Une nouvelle application très prometteuse, à savoir la mise au point d'un capteur ultrasensible de champs magnétiques, est en étude dans notre laboratoire.

L'autre avancée majeure dans mon projet de recherche au LPQM concerne l'utilisation du centre NV pour l'imagerie super-résolue. La technique mise en œuvre repose sur la saturation de la population du niveau excité de l'émetteur à l'aide d'un faisceau laser d'excitation en forme d'anneau creux ayant une puissance suffisamment élevée pour saturer l'absorption. En balayant la surface de l'échantillon par ce faisceau d'excitation structuré spatialement, il devient possible de déterminer la position de chaque centre coloré, séparé des autres de seulement quelques dizaines de nanomètres. Le développement de cette technique d'imagerie est très utile pour les équipes du LPQM, et il sera un de mes thèmes de recherche principal à l'ENS Cachan.

L'ensemble de ces résultats correspond à la publication de 4 articles scientifiques, 1 article de diffusion de l'information scientifique, et 1 manuscrit en préparation.

---

3. Contrat européen "Equind" et contrat RTRA "B-Diamant".

## 1.5 Maître de Conférences à l'ENS Cachan

J'ai été recruté au 1<sup>er</sup> décembre 2009 en tant que Maître de Conférences à l'ENS Cachan, pour travailler au sein du Département de Physique et du Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (UMR CNRS 8537).

Mon activité de recherche consiste à la mise en place d'une nouvelle thématique de recherche au sein du LPQM: *la fabrication de nanostructures à base de matériaux polymères et leurs applications à l'optique non-linéaire et à l'optique quantique*. Conformément au projet de recherche que j'avais proposé pour mon recrutement, j'ai mis en place deux dispositifs expérimentaux.

**Le premier projet** de recherche a pour l'objectif la fabrication de microstructures très épaisses et uniformes dans un film polymère par transfert du motif lumineux correspondant à la figure d'interférence entre deux faisceaux laser. Nous avons mis en place un dispositif expérimental qui permet de produire de façon contrôlée des structures de cristaux et quasi-cristaux photoniques de grande taille et de grande épaisseur dans une photorésine. Nous avons étudié l'influence de l'absorption du matériau sur l'épaisseur de la structure fabriquée, et mis au point une méthode pour rendre les structures plus uniformes et plus épaisses. Parallèlement, nous avons montré qu'il est possible de former des structures spontanément organisées sur la surface des films azopolymères (réseaux de surface) par éclairage d'une figure d'interférence. Différentes structures 1D, 2D et 3D peuvent être inscrites en faisant varier la polarisation des faisceaux, l'angle d'incidence, le nombre de couches du matériau. Ces structures sont très intéressantes pour de nombreuses applications telles que le couplage d'un guide d'onde, le laser DFB (distributed feedback laser), l'optimisation de l'optique non-linéaire par l'effet de quasi-accord de phase, etc.

**Le deuxième projet** de recherche que je développe consiste à utiliser un faisceau laser continu à faible puissance pour créer des motifs à l'échelle sub-micrométrique 3D. Jusqu'à ce jour, cela semble impossible avec la méthode d'absorption à un photon. Cependant, nous avons démontré théoriquement et expérimentalement qu'en utilisant un matériau qui présente une absorption linéaire ultra-faible à la longueur d'onde du laser utilisé, nous pouvons adresser optiquement un objet en 3D (imagerie et fabrication). Cette technique permet d'obtenir des résultats similaires à ceux obtenus par la méthode d'absorption à deux photons. En effet, nous avons réalisé des structures 3D de forme souhaitée de taille sub-micrométrique. Pour cela, un faisceau laser continu émettant à 532 nm est bien focalisé, via un objectif de microscope, dans une photorésine (SU8), qui est déplacée avec une résolution nanométrique en 3D grâce à un système piézo-électrique de translation. Cette technique innovante (simple et moins chère) permet d'envisager plusieurs applications, telles que l'imagerie 3D, fabrication des cristaux photoniques 2D et 3D contenant des défauts souhaités pour le couplage plasmonique/photonique, système microfluidique, etc.

L'ensemble de ces résultats correspond à la publication de 4 articles scientifiques, 1 chapitre d'ouvrage scientifique, et 2 manuscrits en préparation.

## 1.6 Plan du mémoire

Dans les chapitres suivantes, je présente de façon succincte mes travaux post-doctoraux et leurs perspectives. Ils sont composés de six chapitres.

- Dans le **chapitre 2**, je présente une nouvelle lithographie optique employant la figure d'interférence de deux faisceaux laser avec une exposition multiple. Cette technique est simple et elle permet d'obtenir rapidement des structures sub-micrométriques de grande taille à 1D, 2D et 3D. J'explique tous les effets (absorption, diffusion, etc.) qui peuvent influencer la qualité des structures fabriquées. Je décris deux nouvelles méthodes pour

rendre les structures uniformes et épaisses. L'utilisation de cette méthode d'interférence pour fabriquer d'autres micro-structures, telles que des micro-lentilles, des surfaces anti-réfléchissantes, des nano-connexions, etc., sera également présentée.

- Je décris dans le **chapitre 3** l'étude et la réalisation de structures quasi-périodiques par l'interférence de trois faisceaux et de quatre faisceaux lasers avec une exposition multiple. Ces structures quasi-périodiques à 2D et 3D permettent d'obtenir une bande interdite photonique isotrope. Les calculs théoriques montrent également qu'il est possible d'obtenir une bande interdite photonique même par un rapport d'indice de réfraction très faible.
- Dans le **chapitre 4**, je décris la méthode de gravure directe par laser pour réaliser des microstructures arbitraires de petite taille. Je présente d'abord les études théoriques d'un système optique confocal, en particulier la distribution de l'intensité lumineuse au point de focalisation d'un objectif de microscope de grande ouverture numérique en tenant compte de l'absorption du milieu de propagation de la lumière. Je présente ensuite les résultats des structures à 3D fabriquées par la technique de l'absorption à deux photons. Finalement, je montre, pour la première fois, que la gravure directe par laser par absorption à un photon est une excellente méthode, simple et à faible coût, qui permet également d'obtenir des microstructures arbitraires de petite taille à 3D, similaires à celles obtenues par la technique d'absorption à deux photons.
- Dans le **chapitre 5**, je présente des études sur des effets optiques non-linéaires des matériaux polymères. J'explique comment contrôler et manipuler la génération de troisième harmonique de différents types de matériaux polymères: photochromiques, aromatiques, etc. Je démontre une méthode de quasi-accord de phase qui permet d'augmenter l'efficacité de la génération de seconde-harmonique d'un azo-copolymère. Je démontre ensuite la possibilité de réaliser des microstructures de matériau polymère non-linéaire en vue d'obtenir des cristaux photoniques non-linéaires.
- Dans le **chapitre 6**, je décris les expériences menées avec des centres colorés dans le diamant à température ambiante. J'explique d'abord comment on génère les photons uniques à la demande, puis l'expérience d'interférence à un photon qui permet de discuter de la complémentarité de Bohr. L'expérience de distribution quantique de clé de cryptage avec des photons uniques sera présentée brièvement. Je présente ensuite l'expérience de détection optique de la résonance magnétique de spin unique associé à un centre coloré individuel NV. Finalement, je montre une expérience d'imagerie super-résolue des centres colorés dans le diamant en utilisant l'effet thermique et l'effet d'absorption saturée.
- Pour conclure, je tenterai de résumer dans le **chapitre 7** les résultats obtenus pendant mes dix dernières années, concernant les nouvelles technologies de fabrication de structures sub-micrométriques et les études des propriétés optiques (non-linéaire et quantique) de différents matériaux. J'essayerai de montrer ce que ces études apportent à la physique des matériaux et au communauté photonique et je discuterai des éventuelles applications.

Finalement, dans la **troisième partie** du mémoire, je décris succinctement le principal axe de recherche que je souhaite développer pour les années à venir. Cet axe porte sur les cristaux photoniques non-linéaires, le couplage des émetteurs, tels que les molécules non-linéaires ou les centres colorés, aux systèmes photoniques, ainsi que une nouvelle technique optique super-résolue spatialement.



## Chapitre 2

# Étude et fabrication de microstructures photoniques par l'interférence de deux faisceaux laser

Les cristaux photoniques (CP) sont des structures dont l'indice de réfraction varie périodiquement suivant une, deux ou trois dimensions (1D, 2D et 3D) dans l'espace [9–12]. Ce milieu périodique produit au niveau de la propagation d'une onde électromagnétique un effet analogue à celui du potentiel cristallin sur les électrons dans les cristaux. Des bandes d'énergie interdites pour les photons apparaissent, interdisant la propagation de la lumière dans certaines directions et pour certaines fréquences. Ces propriétés rendent les CPs intéressants pour de nombreuses applications en optique guidée et en optique quantique, telles que la réalisation de guides d'ondes à faibles pertes, les miroirs omni-directionnels à haute réflectivité, et l'inhibition de l'émission spontanée [1, 3–8].

La fabrication des CPs présentant de bonnes propriétés optiques est une étape clef [9, 10, 17]. Traditionnellement, la majorité des dispositifs à base de CPs sont fabriqués à partir de matériaux semiconducteurs [18, 19]. Cependant, la fabrication de telles micro-structures est difficile et coûteuse, et ne peut être réalisée que dans des centrales de nanotechnologies avec des salles blanches adaptées. Une alternative consiste à réaliser des CPs à base de matériaux polymères [20, 21]. Le contraste d'indice de réfraction est plus faible qu'avec un matériau semiconducteur, ce qui conduit à une bande interdite étroite dans le cas d'un CP en matériau polymère. À l'inverse, la faible différence d'indice de réfraction avec le milieu environnant permet de limiter les pertes par diffusion et rend la fabrication plus facile.

Plusieurs technologies peuvent être mises à profit pour la fabrication de CPs, telles que la lithographie électronique [22], la lithographie holographique [23, 24], l'auto-assemblage des copolymères [25, 26], l'impression d'encre [27, 28], l'auto-arrangement de particules colloïdales [29, 30], la gravure directe par laser [31, 32], etc. L'holographie est une méthode de fabrication très intéressante, qui permet de produire rapidement et à faible coût des micro et nanostructures de grande taille. Cette méthode se base traditionnellement sur l'impression de la figure d'interférence de multiples faisceaux laser dans des résines photosensibles. Cependant, l'arrangement de multiples faisceaux pour réaliser une figure d'interférence souhaitée est toujours compliqué et manque de précision, notamment en termes d'alignement des faisceaux, du choix de la polarisation de chaque faisceau, etc.

Nous avons mis en évidence pour la première fois que des structures périodiques multi-dimensionnelles pouvaient être réalisées grâce à l'exposition multiple du polymère à la figure d'interférence de deux faisceaux laser [33–35]. Nous avons étudié les influences des paramètres du laser (longueur d'onde, puissance), du matériau (absorption, épaisseur, diffusion), et de

la procédure de fabrication (développement, température, etc.) sur la qualité des structures. L'interférence de deux faisceaux laser s'avère également très utile pour réaliser des réseaux de microlentilles ou encore des structures anti-réfléchissantes. Dans ce chapitre les analyses théoriques et les démonstrations expérimentales de cette méthode seront présentées.

## 2.1 Principe de la méthode de fabrication par interférence de deux faisceaux

Considérons la figure d'interférence de deux faisceaux comme illustrée dans la fig. 2.1(a). Deux faisceaux cohérents possédant les mêmes profils, la même intensité et venant de la même source laser se propagent vers un échantillon. Ces faisceaux sont orientés symétriquement autour de la direction normale de l'échantillon et font un angle  $\theta$  par rapport à cet axe. Les champs électriques,  $\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t)$  et  $\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t)$ , de deux ondes correspondant à ces deux faisceaux s'écrivent :

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\mathbf{E}_{01}e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t)}], \quad (2.1)$$

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\mathbf{E}_{02}e^{i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t)}], \quad (2.2)$$

où  $\mathbf{k}_1$  et  $\mathbf{k}_2$  sont les vecteurs d'onde des deux faisceaux,  $\mathbf{r}$  est le vecteur de position dans l'espace, et  $\mathbf{E}_{01}$  et  $\mathbf{E}_{02}$  sont les amplitudes des champs électriques. Dans la région d'interférence des deux faisceaux, le champ électrique total est :

$$\mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t). \quad (2.3)$$

L'intensité de la figure d'interférence est donnée par :

$$I_T(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{E}_T^*(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t) \rangle_t, \quad (2.4)$$

où  $\langle \dots \rangle_t$  représente la moyenne temporelle du champ électrique total. La période ( $\Lambda_2$ ) de la figure d'interférence dépend de l'angle  $\theta$  et de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) du laser, et elle est déterminée par :

$$\Lambda_2 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (2.5)$$

Nous effectuons maintenant une rotation de la figure d'interférence de deux faisceaux autour de deux axes,  $z$  d'un angle  $\alpha$ , et  $y$  d'un angle  $\beta$ , comme le montrent les Figs. 2.1(c) et 2.1(e). Les matrices correspondant à ces rotations sont :

$$R_z(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.6)$$

$$R_y(\beta) = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix}. \quad (2.7)$$

Nous remarquons que pour optimiser la fabrication des structures photoniques, le contraste de la figure d'interférence est très important. Pour cela, nous supposons que les deux faisceaux possèdent les même polarisations qui sont parallèles à l'axe  $y$ , et que, initialement, les deux faisceaux sont des ondes planes monochromatiques se propageant dans le plan  $(x, z)$ . Par les rotations, l'intensité de la figure d'interférence est finalement donnée par :

$$I_{\alpha, \beta} = 2E_0^2 \cos^2[kz \sin \theta \sin \beta + k \cos \theta \cos \beta(x \cos \alpha + y \sin \alpha)], \quad (2.8)$$

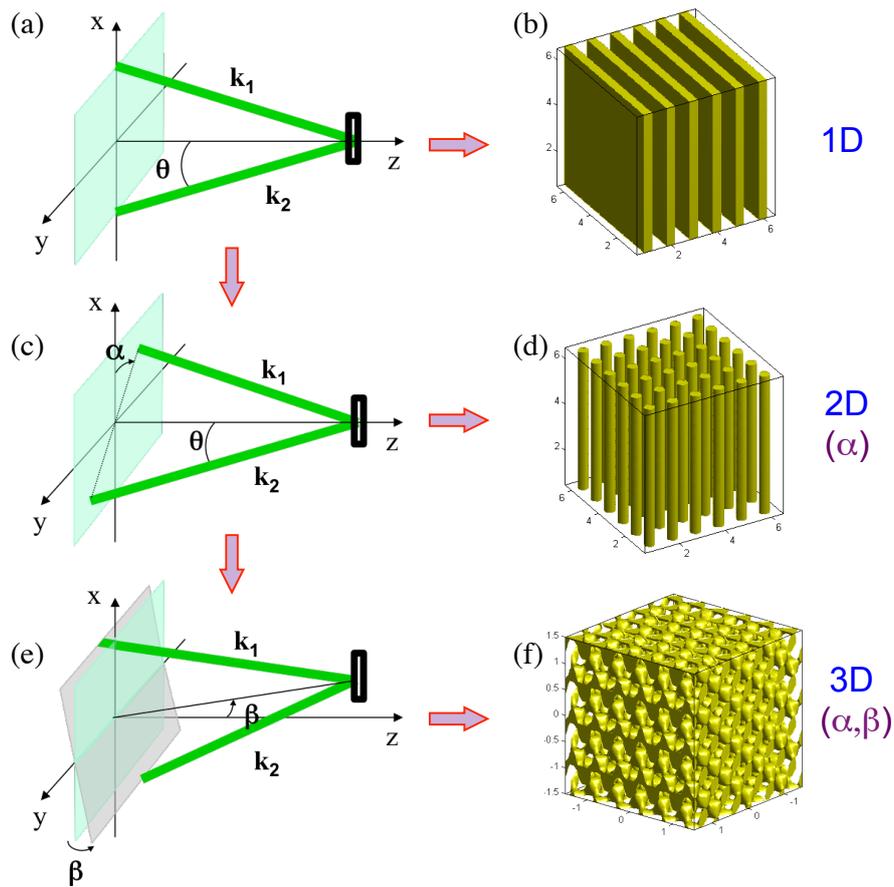


FIGURE 2.1 – Principe de la technique de fabrication utilisant l'interférence de deux faisceaux laser avec plusieurs expositions. Chaque exposition est réalisée selon une orientation spécifique, déterminée par les angles  $\alpha$  et  $\beta$ . (a, b) La structure 1D est obtenue par une seule exposition avec ( $\alpha = 0^\circ, \beta = 0^\circ$ ). (c, d) Structures 2D sont obtenues par deux ou trois expositions avec ( $\alpha \neq 0^\circ, \beta = 0^\circ$ ). (e, f) Les structures 3D sont obtenues par trois ou quatre expositions avec ( $\alpha \neq 0^\circ, \beta \neq 0^\circ$ ).

où  $|\mathbf{E}_{01}| = |\mathbf{E}_{02}| = E_0$ .

Afin de créer des structures photoniques multi-dimensionnelles, nous proposons d'exposer à plusieurs reprises l'échantillon à la figure d'interférence de deux faisceaux, suivant des orientations différentes. Dans ce cas, l'intensité totale est la somme de l'intensité de chaque exposition, qui est déterminée par :

$$I_{\text{multiple}} = \sum_i I_{\alpha_i, \beta_i}, \quad (2.9)$$

où  $i = 1, 2, 3, \dots$  représente le nombre d'expositions réalisées à des angles  $\alpha_i$  et  $\beta_i$  différents.

Dans ce travail, tous les calculs numériques ont été réalisés à l'aide du logiciel Matlab avec des codes personnels, ce qui a permis d'étudier toutes les figures d'interférence en fonction de différents paramètres tels que les polarisations, les angles, etc.

La figure 2.1(b) montre une structure 1D obtenue avec une seule exposition. Cette structure reste la même mais son orientation change quand le plan des deux faisceaux est tourné d'un angle  $\alpha$  autour de l'axe  $z$  (fig. 2.1(a)). Quand on combine plusieurs expositions avec  $\alpha_i \neq 0^\circ$  et  $\beta_i = 0^\circ$ , les structures 2D peuvent être obtenues. La figure 2.1(d) montre une structure 2D carrée

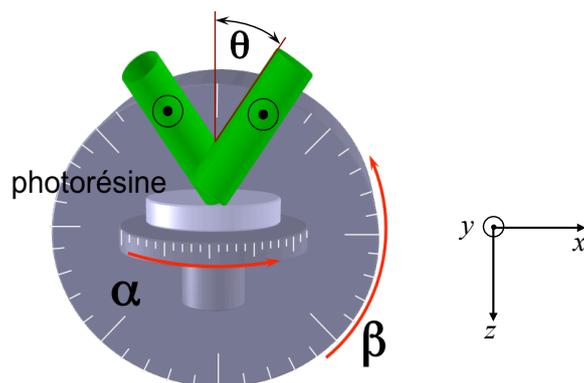


FIGURE 2.2 – Schéma expérimental de la technique de fabrication utilisant l'interférence de deux faisceaux laser avec plusieurs expositions. Chaque exposition est réalisée selon une orientation spécifique de l'échantillon, déterminée par les angles  $\alpha$  et  $\beta$ . La période de la structure est contrôlée par l'angle  $\theta$ .

obtenue avec deux expositions pour  $(\alpha_1 = 0^\circ, \beta_i = 0^\circ)$  et  $(\alpha_2 = 90^\circ, \beta_i = 0^\circ)$ , respectivement. En combinant plusieurs structures 1D avec des angles  $(\alpha_i$  et  $\beta_i)$  bien choisis, nous pouvons fabriquer n'importe quelle structure périodique 3D. La figure 2.1(f) montre à titre d'exemple une structure cubique à faces centrées (fcc) créée par trois expositions de la figure d'interférence de deux faisceaux avec  $(\alpha, \beta) = (0^\circ, 30^\circ), (120^\circ, 30^\circ)$  et  $(240^\circ, 30^\circ)$ , respectivement.

Notons que cette technique d'interférence permet de créer des structures 2D et 3D comme souhaité et qui ne peuvent pas être créées par la technique d'interférence à trois ou quatre faisceaux. De plus, les périodes des structures 3D créées par cette méthode sont proches les unes des autres suivant trois dimensions pour toute valeur de l'angle  $\theta$ , ce qui est très difficile à obtenir par les méthodes couramment utilisés avec une exposition unique, par exemple la méthode d'interférence à trois faisceaux plus un faisceau [24].

## 2.2 Réalisation expérimentale de microstructures périodiques (1D, 2D, et 3D)

Pour simplifier la procédure de fabrication, nous avons choisi, en pratique, de changer l'orientation de l'échantillon pour chaque exposition au lieu de faire tourner le plan contenant les deux faisceaux. La figure 2.2 représente le schéma expérimental de la méthode d'interférence de deux faisceaux laser pour la fabrication des structures 1D, 2D et 3D. Un faisceau laser dont le profil est large et uniforme, est séparé en deux sous-faisceaux identiques par un séparateur de faisceau 50/50. Deux miroirs ont été utilisés pour réorienter les deux sous-faisceaux vers l'échantillon. Ce dernier est monté sur une platine à double rotation, qui permet de faire tourner l'échantillon autour de l'axe  $z$  d'un angle  $\alpha$  et autour de l'axe  $y$  d'un angle  $\beta$ .

Nous avons utilisé différents types de lasers pour la fabrication, par exemple, le laser He-Cd émettant à 325 nm et à 442 nm, le laser Argon émettant à 514 nm, le laser Nd:YVO<sub>4</sub> triplé émettant à 355 nm, et le laser Nd:YVO<sub>4</sub> doublé émettant à 532 nm. Ces lasers sont très stables et possèdent une longueur de cohérence très longue, ce qui est crucial pour l'application interférométrique. Selon la longueur d'onde du laser utilisé, différents types de résines photosensibles, négatives et positives, ont été utilisés, tels que SU8 et JSR (photorésines négatives) et AZ-4620 et S1818 (photorésines positives).

Les structures en photorésines ont été fabriquées selon la procédure suivante : i) préparation

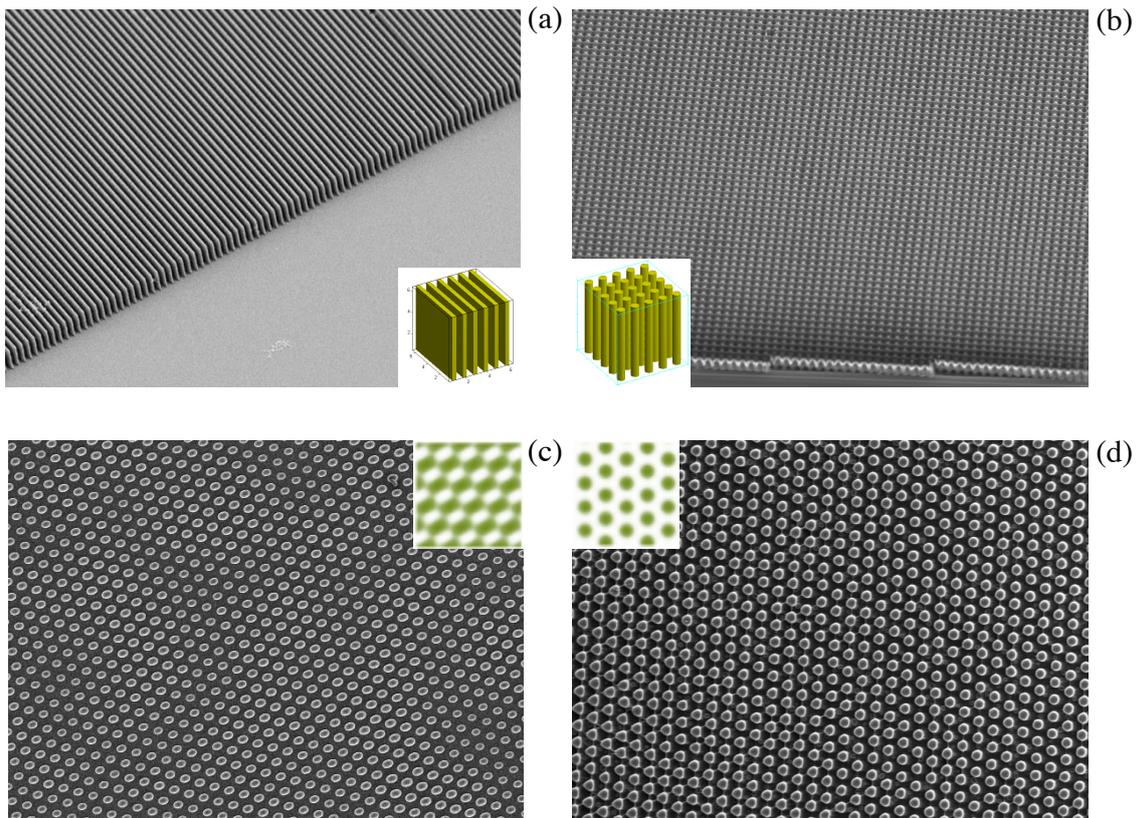


FIGURE 2.3 – Images en microscopie électronique des structures périodiques 1D (a) et 2D (b-d) fabriquées par une (a), deux (b, c), et trois (d) expositions à la figure d'interférence de deux faisceaux laser. Les encarts dans chaque image montrent la modélisation de la structure attendue. La structure carrée (b) est obtenue par deux expositions avec  $(\alpha, \beta) = (0^\circ, 0^\circ), (0^\circ, 90^\circ)$ . La structure hexagonale peut être obtenue par deux expositions (c) avec  $(\alpha, \beta) = (0^\circ, 0^\circ), (0^\circ, 60^\circ)$  ou trois expositions (d) avec  $(\alpha, \beta) = (0^\circ, 0^\circ), (0^\circ, 60^\circ), (0^\circ, -60^\circ)$ . Ces structures sont fabriquées en photorésine négative SU8 (MicroChem. Corp.) par un laser à  $\lambda = 355$  nm.

de l'échantillon par dépôt d'une couche mince de résine photosensible sur un substrat de verre ; ii) pré-traitement thermique pour éliminer le solvant ; iii) exposition de l'échantillon à la figure d'interférence ; iv) post-traitement thermique de l'échantillon et suivi par un développement.

La figure 2.3 montre les résultats expérimentaux des différentes structures 1D et 2D, fabriquées par une, deux, ou trois expositions de la figure d'interférence de deux faisceaux. Pour les fabriquer, l'angle  $\beta$  est fixé à  $0^\circ$ . Ces structures sont larges et très uniformes, pour une surface de  $1 \text{ cm}^2$ , qui correspond à la taille du faisceau laser utilisé. La structure 1D est obtenue par une exposition avec  $\alpha = 0^\circ$  comme le montre la fig. 2.3(a). Les structures 2D carrée (fig. 2.3(b)) et hexagonale (fig. 2.3(c)) sont créées par deux expositions avec  $(\alpha_1 = 0^\circ$  et  $\alpha_2 = 90^\circ)$  et  $(\alpha_1 = 0^\circ$  et  $\alpha_2 = 60^\circ)$ , respectivement. La structure hexagonale fabriquée par une double exposition possède des trous d'air ou des piliers diélectriques de forme ellipsoïdale. Pour obtenir une structure hexagonale avec des piliers (trous) de forme circulaire, trois expositions symétriques sont appliquées ( $\alpha_1 = 0^\circ$ ,  $\alpha_2 = -60^\circ$  et  $\alpha_3 = 60^\circ$ ) comme le montre la fig. 2.3(d).

Notons que cette méthode permet de fabriquer des structures avec des trous d'air ou des piliers diélectriques par un contrôle de dose, *i. e.* la puissance du laser ou le temps d'exposition. Il est également important de savoir qu'avec cette technique d'interférence, on peut facilement

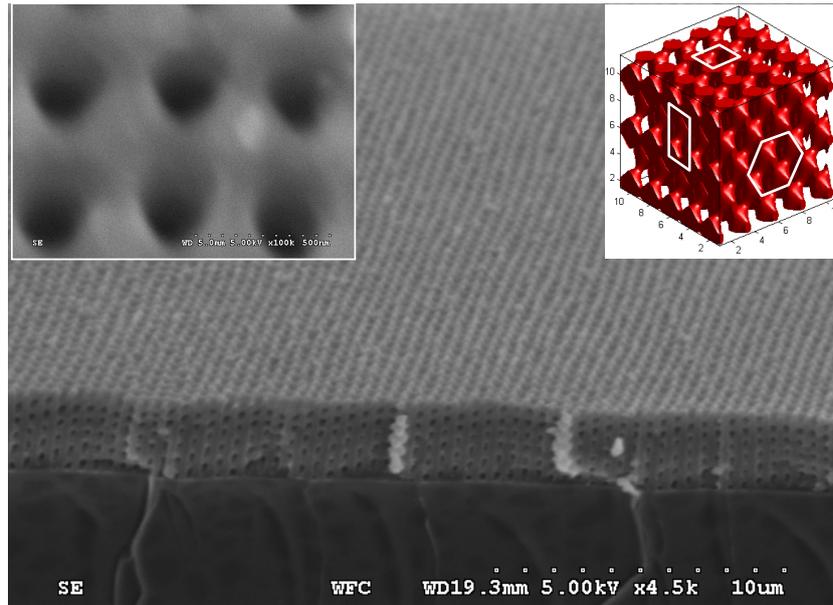


FIGURE 2.4 – Image en microscopie électronique d’une structure périodique 3D fabriquée via trois expositions avec  $(\alpha, \beta) = (90^\circ, 0^\circ), (0^\circ, 45^\circ), (180^\circ, 45^\circ)$ . L’encart à gauche est un zoom sur la surface de la structure fabriquée. L’encart à droite montre la modélisation de la structure attendue. Cette structure est fabriquée en photorésine négative JSR par un laser à  $\lambda = 325$  nm et un angle  $\theta = 24^\circ$ .

ajuster la période de la structure fabriquée en changeant l’angle  $\theta$ . Dans ce travail, nous avons fabriqué des structures périodiques avec une période aussi petite que 365 nm, obtenue avec  $\theta = 30^\circ$  et  $\lambda = 325$  nm [34].

Ces structures présentées ici sont fabriquées en photorésine négative SU8 (MicroChem. Corp.) par un laser à  $\lambda = 355$  nm. Des résultats similaires sont également obtenus par l’utilisation des photorésines positives AZ-4620 ou S1818 et par un laser à  $\lambda = 325$  nm, ou  $\lambda = 355$  nm, ou  $\lambda = 442$  nm. Cependant, les structures fabriquées par les photorésines négatives sont une duplication exacte de la figure d’interférence, alors que celles obtenues par les photorésines positives sont une duplication inversée de la figure d’interférence. Une situation intermédiaire, dont la structure n’est pas un dédoublement de la figure d’interférence, sera présentée à la Section 2.6.

Afin de fabriquer une structure 3D épaisse, il est nécessaire d’utiliser une photorésine dont l’absorption soit faible à la longueur d’onde du laser.<sup>1</sup> Nous avons donc utilisé une photorésine négative, appelée JSR (JSR Corp.) avec une épaisseur de 6  $\mu\text{m}$ , et un faisceau laser continu à  $\lambda = 325$  nm. Pour obtenir des structures 3D, on utilise au moins trois expositions, et on change les angles  $\alpha$  et  $\beta$  pour chaque exposition. Plusieurs types de structures 3D sont réalisés. La figure 2.4 présente une structure 3D obtenue par trois expositions avec  $(\alpha, \beta) = (90^\circ, 0^\circ), (0^\circ, 45^\circ)$  et  $(180^\circ, 45^\circ)$ , respectivement. La structure 3D est uniforme et présente une période de 400 nm, en bon accord avec le résultat de simulation.

La figure 2.5(a) montre l’image en microscope électronique d’une structure cubique à faces centrées (fcc) créée par trois expositions avec  $(\alpha, \beta) = (0^\circ, 30^\circ), (120^\circ, 30^\circ)$  et  $(240^\circ, 30^\circ)$ , respectivement. La période de la structure est de 400 nm. Avec ces structures 3D, nous nous attendons à obtenir une bande interdite photonique (BIP) dans le domaine du visible. Afin de caractériser les propriétés optiques des structures 3D fabriquées, nous avons envoyé un faisceau

1. Le problème d’absorption du matériau sera traité dans la Section 2.3

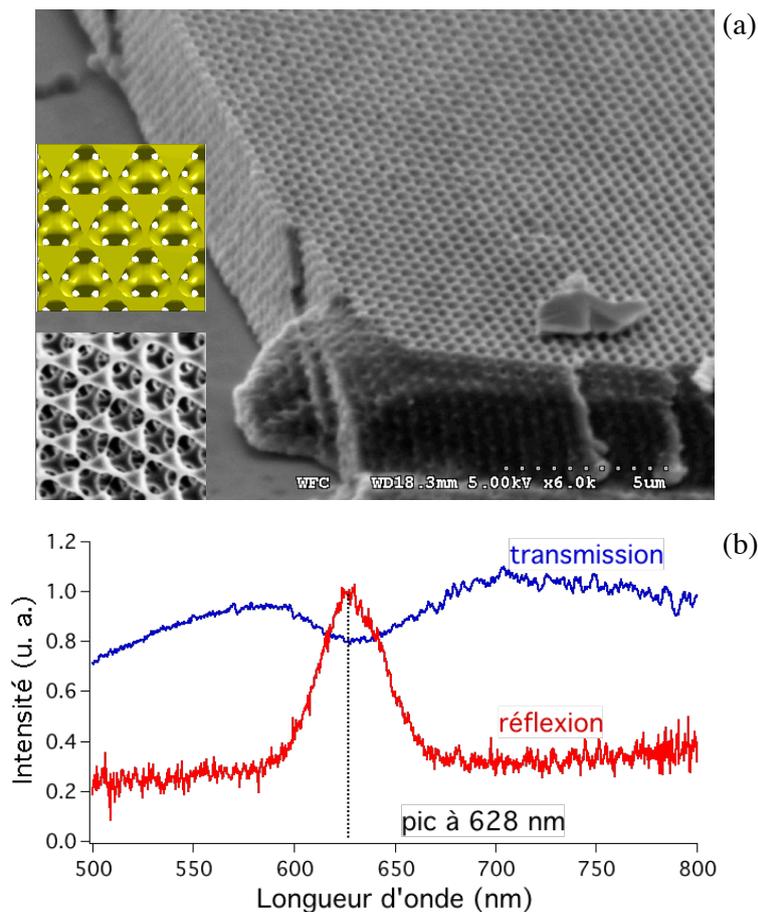


FIGURE 2.5 – (a) Image en microscopie électronique d'une structure périodique 3D (face-centered cubic) fabriquée par trois expositions avec  $(\alpha, \beta) = (0^\circ, 30^\circ), (120^\circ, 30^\circ), (240^\circ, 30^\circ)$ . L'insertion montre la structure modélisée, en comparant avec la structure fabriquée. Cette structure est fabriquée en photorésine négative JSR par un laser à  $\lambda = 325$  nm et un angle  $\theta = 24^\circ$ . (b) Spectres de transmission et de réflexion d'un faisceau de lumière blanche envoyée en incidence normale à la structure (période = 400 nm). On observe un trou (un pic) sur le spectre de transmission (réflexion) qui représente la bande interdite photonique de la structure fabriquée.

de lumière blanche en incidence normale dans la structure fcc et détecté les spectres de réflexion et de transmission. Un résultat typique des spectres mesurés est présenté dans la fig. 2.5(b). Il est clair qu'il existe un pic de réflexion et un trou de transmission pour la même région de longueur d'onde, centrée à 628 nm. Ce pic correspond évidemment à un pseudo BIP de structure périodique. Cependant, le calcul théorique exact de la BIP de cette structure holographique 3D n'est pas encore réalisé afin de confirmer cette observation expérimentale.

Notons que nous pouvons également transférer les structures obtenues à base de photorésine vers des structures métalliques ou inorganiques par des méthodes telles que le dépôt sur électrode (structures CdSe, c.f. annexe 5) ou le dépôt par la méthode hydrothermale (ZnO, c.f. annexe 6), afin d'obtenir un matériau photonique de grand contraste d'indice de réfraction qui pourrait produire une BIP plus importante.

Pour conclure, cette méthode de fabrication présente un certain nombre d'avantages : *simplicité, rapidité, faible coût, bon contraste*, par rapport à d'autres méthodes interférométriques utilisant l'interférence de plus de 2 faisceaux lasers. De plus, en combinant cette méthode de

fabrication avec d'autres techniques (c.f. annexe 3 et Section 4.3), nous pouvons également introduire différents types de défauts au sein des structures périodiques, qui pourront être utilisés pour des applications à base de cristaux photoniques telles que les guides d'ondes, les micro-cavités, etc.

Par ailleurs, il est important de noter qu'il est possible d'exploiter des effets non désirés qui apparaissent dans la technique holographique, comme par exemple l'absorption élevée de la résine photosensible, l'effet du développement des structures, le mouvement des molécules, etc., pour fabriquer des dispositifs optiques, comme les réseaux de Bragg à 1D, les réseaux de microlentilles à 2D (c.f. annexe 1), les surfaces anti-réfléchissantes à 2D, ou encore de nouveaux types de cristaux photoniques à 3D.

### 2.3 Influence de l'absorption de la photorésine sur la qualité des structures

Le premier effet inhérent à la microstructuration par l'holographie est l'absorption du matériau à la longueur d'onde du laser d'écriture. A cause de cet effet, l'intensité du laser diminue le long de sa propagation dans le matériau, ce qui équivaut à une dose non constante. Par conséquent, la structure fabriquée n'est pas uniforme tout au long de l'épaisseur du matériau et l'épaisseur des structures est limitée à quelques micromètres [36]. Pour la résine photosensible dont le coefficient d'absorption à la longueur d'onde du laser est élevé, la fabrication de structures 3D est presque impossible. Ces cristaux photoniques non-uniformes avec une épaisseur limitée présentent donc des BIPs larges et de faible contraste [37].

En prenant en compte cet effet dans les calculs théoriques, l'équation (2.8) devient :

$$I_{\alpha,\beta} = 2E_0^2 \exp[-2\sigma z / \cos(\theta)] \cos^2[kz \sin \theta \sin \beta + k \cos \theta \cos \beta(x \cos \alpha + y \sin \alpha)], \quad (2.10)$$

où  $\sigma$  est le coefficient d'absorption de la photorésine à la longueur d'onde du laser.

Nous présentons ici les résultats théoriques des structures obtenues avec la photorésine SU8 en tenant compte de l'absorption de cette photorésine. La figure 2.6(a) représente son spectre d'absorption pour les longueurs d'onde situées entre 300 nm et 450 nm. Les coefficients d'absorption sont ainsi déterminés pour trois longueurs d'onde particulières, *i. e.*, 325 nm, 355 nm, et 380 nm, et sont notés  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , et  $\sigma_3$ , respectivement. Nous avons d'abord calculé l'intensité lumineuse en fonction de la propagation à travers la photorésine. La figure 2.6(b) représente la variation de l'intensité pour les trois longueurs d'onde choisies. De toute évidence, l'absorption à 325 nm est très élevée, conduisant à une diminution rapide de l'intensité du faisceau laser. L'utilisation d'une telle source laser limite la fabrication des structures, avec une épaisseur de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  [38] (voir la fig. 2.6(c)). Pour la fabrication de structures plus épaisses, l'utilisation d'un laser à la longueur d'onde de 355 nm est donc proposée [24]. Néanmoins, la photorésine SU8 présente encore une absorption assez importante à cette longueur d'onde, et donc l'épaisseur des structures fabriquées est limitée à environ 10  $\mu\text{m}$  (voir la fig. 2.6(d)). Par cette analyse, nous concluons qu'il est nécessaire d'utiliser une source laser émettant dans la gamme entre 380 nm et 420 nm, c'est-à-dire à une longueur d'onde à la limite de la bande d'absorption de SU8, afin de fabriquer des structures plus épaisses et uniformes, comme le montre la fig. 2.6(d). Cependant, un tel laser n'est pas disponible à ce jour.

Dans les sections suivantes, nous allons montrer comment pouvoir résoudre ce problème d'absorption ou comment utiliser cet effet pour rendre les structures fabriquées plus uniformes et plus épaisses.

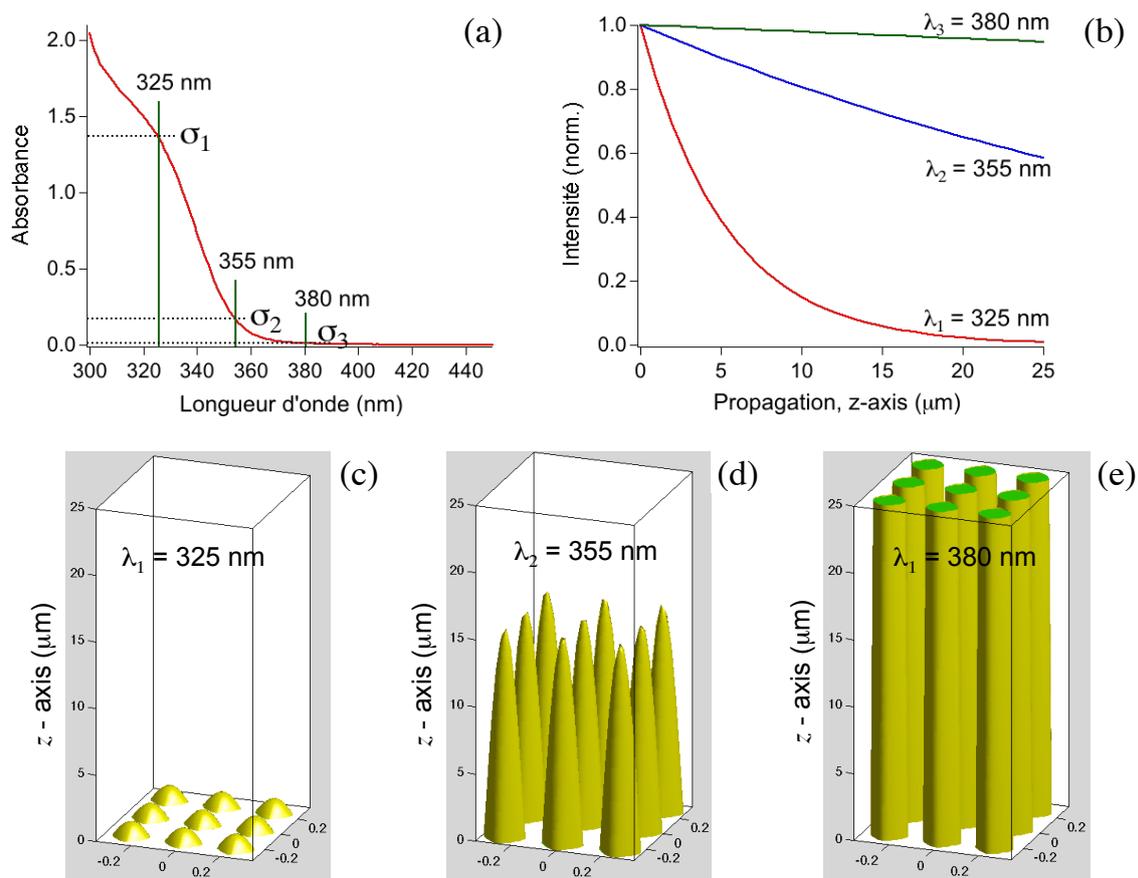


FIGURE 2.6 – (a) Spectre d'absorption d'une photorésine commerciale SU8. Les coefficients d'absorption,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , et  $\sigma_3$ , sont déterminés pour trois longueurs d'onde différentes. (b) Calculs théoriques de l'intensité transmise à travers la photorésine, expliquant l'influence de l'absorption du matériau. Modélisation des structures carrées obtenues par deux expositions de l'échantillon à la figure d'interférence de deux faisceaux laser, avec différentes longueurs d'onde laser : (a)  $\lambda_1 = 325 \text{ nm}$ , (b)  $\lambda_2 = 355 \text{ nm}$ , (c)  $\lambda_3 = 380 \text{ nm}$ .

## 2.4 Fabrication des structures 3D par assemblage holographique

Nous avons exploité l'effet de l'absorption de la photorésine pour produire différents types de dispositifs optiques, comme les réseaux de Bragg à 1D, les réseaux de microlentilles à 2D, les surfaces anti-réfléchissantes à 2D, etc. A cause de cet effet, la fabrication des structures 3D épaisses avec une seule exposition est très difficile. Dans cette Section, je présente une nouvelle technique pour fabriquer des structures 3D dont la forme et l'épaisseur sont bien contrôlées [38]. Cette technique est basée sur l'effet d'absorption élevé et la technique d'interférence de deux faisceaux avec une exposition multiple. En effet, avec une ou deux expositions, la figure d'interférence permet d'obtenir une structure 1D ou 2D avec une épaisseur limitée. En assemblant plusieurs couches structurées, couche par couche, nous obtenons ensuite une structure 3D avec un nombre de couches (épaisseur) illimité. Chaque couche structurée est obtenue par : i) dépôt d'une couche mince de photorésine par la tournette, ii) pré-traitement thermique pour faire évaporer les solvants, iii) exposition à la figure d'interférence (une ou deux fois pour obtenir une structure 1D ou 2D), et iv) post-traitement thermique pour terminer la polymérisation. La nouvelle couche est à nouveau déposée sur la couche déjà structurée (sans avoir besoin de

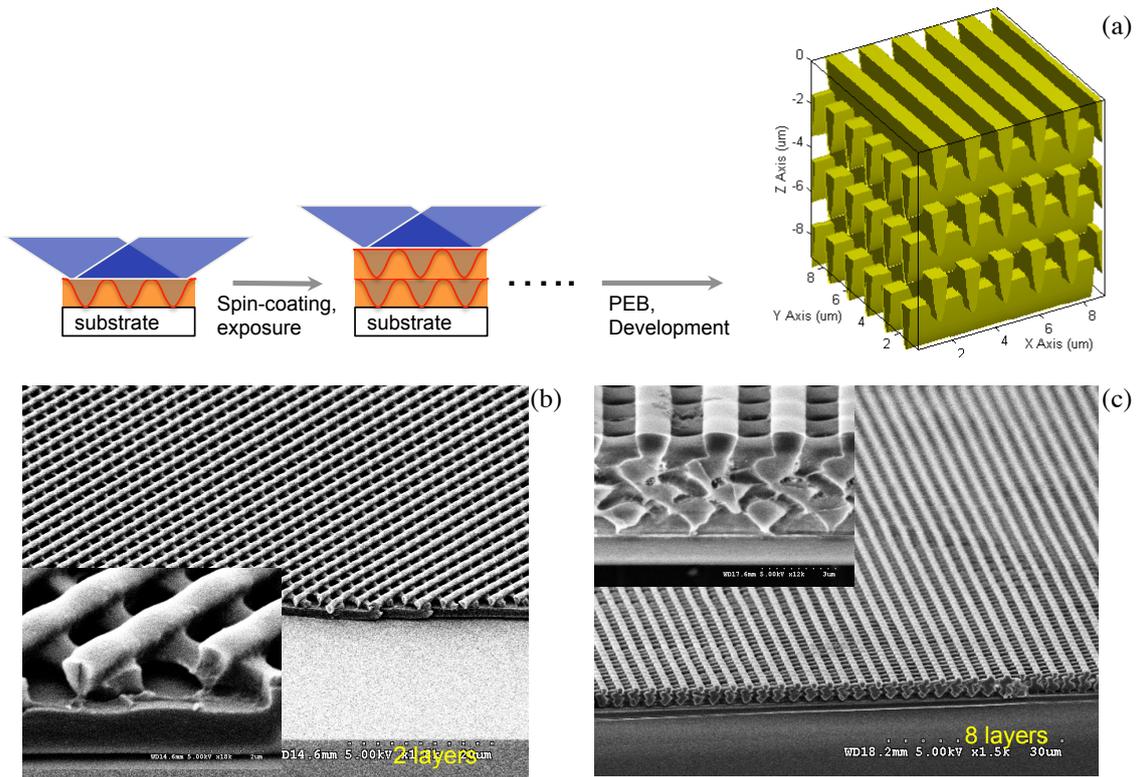


FIGURE 2.7 – Fabrication de structures 3D par l’assemblage holographique des structures 1D. (a) Procédure d’assemblage des structures 1D grâce à l’utilisation de l’effet d’absorption de la photorésine. Images en microscopie électronique des structures 3D (woodpile) obtenues par l’assemblage de deux couches (b) et de huit couches (c). Les structures sont réalisées via l’utilisation d’un faisceau laser à 325 nm dans une photorésine négative SU8.

développer). Remarquons que la fabrication de la couche supérieure n’affecte pas la structure déjà enregistrée précédemment dans la couche en bas, du fait de la forte absorption. Le nombre de couches peut donc être très élevé, à la demande. La structure 3D désirée est finalement obtenue avec un seul processus de développement après avoir terminé toutes les fabrications. La figure 2.7(a) représente la procédure de fabrication d’une structure 3D du type “tas de bois” (woodpile en anglais). Cette structure est modélisée en utilisant la photorésine SU8 exposée à une longueur d’onde de 325 nm.

La structure woodpile est très simple mais très utile pour obtenir une BIP complète [39]. Pour fabriquer cette structure, on assemble successivement des structures 1D qui sont créées par la figure d’interférence de deux faisceaux avec une exposition. L’orientation des structures 1D d’une couche à l’autre subit une rotation de  $90^\circ$ . Pour cela, l’échantillon est tourné d’un angle de  $90^\circ$  entre deux expositions ( $\alpha_i = 0^\circ$  et  $\alpha_{i+1} = 90^\circ$ ). Les figures 2.7(b) et 2.7(c) représentent les structures woodpile fabriquées par l’assemblage de deux couches et de huit couches, respectivement. Ces structures sont très uniformes pour une surface équivalente à la taille du faisceau laser d’excitation. La structure de chaque couche est bien formée et elle n’est pas influencée par les structures des autres couches.

Nous avons également fabriqué avec succès d’autres types de structures 3D, par exemple, une structure chirale [40], en faisant tourner l’échantillon de  $60^\circ$  pour la fabrication de chaque couche. De même, d’autres structures 3D ont été fabriquées par l’assemblage de plusieurs

couches des structures 2D, qui sont obtenues par une double exposition à la figure d'interférence de deux faisceaux pour chaque couche. Il est également possible d'assembler plusieurs structures 1D avec des périodes différentes afin d'obtenir des cristaux bi-photoniques avec de multiples BIPs. En outre, étant donné que la fabrication de la structure de chaque couche est indépendante et contrôlable, nous pouvons introduire n'importe quel défaut dans une couche désirée, en utilisant par exemple la méthode de gravure directe par laser (Section 4.3) ou la lithographie optique par masque (c.f. annexe 2).

En utilisant cette technique, nous avons donc réalisé l'assemblage de plusieurs structures 1D et 2D (hexagonales et carrées) pour obtenir de nombreux types de structures 3D, sans limitation de nombre de couche. L'épaisseur et l'uniformité des structures 3D sont donc améliorées malgré l'absorption très élevée de la photorésine.

## 2.5 Optimisation de l'épaisseur et de l'uniformité des structures

Comme déjà discuté précédemment, l'utilisation d'un laser à 355 nm permet d'obtenir une structure 2D ou 3D plus uniforme et plus épaisse. De plus, nous avons démontré que l'épaisseur effective des structures fabriquées dépend de la dose [41]. Considérons le cas des structures 2D, par exemple, lorsque la dose est faible, les structures 2D présentent des piliers coniques d'une épaisseur de seulement quelques micromètres. Quand la dose augmente, on obtient des structures 2D composées de trous d'air avec une épaisseur allant jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ . L'augmentation de l'épaisseur des structures est expliquée par le fait que l'intensité de la figure d'interférence varie de façon différente et non-linéaire le long des directions transversales ( $x$  et  $y$ ) et longitudinale ( $z$ ). Malgré tout cela, les structures fabriquées sont toujours non-uniformes et leurs épaisseurs sont encore limitées.

On remarque que cette observation est valable pour toutes les techniques de lithographie optique, telle que l'interférence, la gravure directe par laser, ou la lithographie par masque. L'épaisseur effective de la structure fabriquée dépend donc de la longueur d'onde du laser utilisé. Pour surmonter cet effet d'absorption et obtenir des structures uniformes et épaisses, nous proposons une méthode de compensation qui permet de compenser la diminution de l'intensité de la figure d'interférence [41].

Il s'agit d'exposer l'échantillon une fois de plus à un faisceau uniforme se propageant suivant la direction opposée à celle de la propagation des faisceaux de la figure d'interférence. La figure 2.8(a) illustre le principe de fonctionnement de cette technique. Lorsque l'échantillon est exposé à la figure d'interférence (deux faisceaux, b1 et b2), l'intensité lumineuse diminue à travers l'épaisseur du film, de 0 à 25  $\mu\text{m}$ , comme le montre la courbe bleue continue dans la fig. 2.8(b). L'échantillon est ensuite exposé une fois de plus à un faisceau uniforme et indépendant (b3), qui se propage le long de la direction opposée. L'intensité de ce dernier faisceau laser diminue à travers l'épaisseur du film, de 25  $\mu\text{m}$  à 0, comme le montre la courbe bleue discontinue dans la fig. 2.8(b). Les doses de ces expositions se compensent mutuellement, et la dose totale devient presque la même le long de l'épaisseur du film comme le montre la courbe rouge.

Notons que le faisceau b3 est uniforme, et il irradie l'échantillon de façon indépendante par rapport aux expositions précédentes. Cette dernière exposition ne modifie pas donc la structure déjà imprimée par la figure d'interférence. En effet, en lithographie optique, il existe un seuil de dose au delà duquel la polymérisation de la résine photosensible est complète. La dose du troisième faisceau (b3) est inférieure au seuil de polymérisation et elle est considérée comme une "base" qui compense juste la diminution de la dose de la figure d'interférence. La structure finale est uniquement déterminée par la technique de l'interférence des deux faisceaux b1 et b2.

La figure 2.8(c) montre le résultat de la simulation d'une structure carrée 2D obtenue par

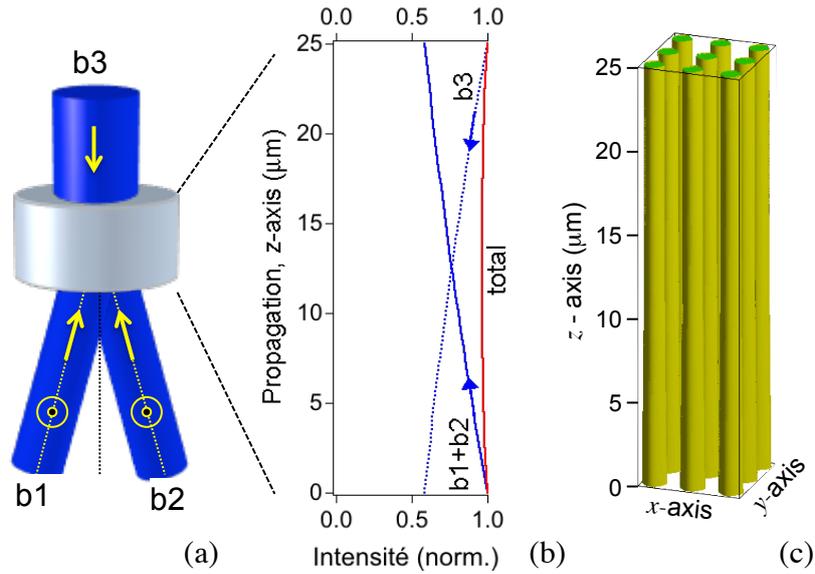


FIGURE 2.8 – (a) Schéma expérimental de la méthode de compensation employant l’interférence de deux faisceaux laser (b1, b2) plus un faisceau additionnel, indépendant, uniforme et contra-propagatif (b3). (b) Calcul théorique de l’intensité lumineuse de chaque groupe de faisceau et de l’intensité totale à travers la photorésine. Deux faisceaux d’interférences se propagent du bas ( $0 \mu\text{m}$ ) vers haut ( $25 \mu\text{m}$ ), alors que le faisceau additionnel se propage du haut ( $25 \mu\text{m}$ ) vers le bas ( $0 \mu\text{m}$ ). Notons que ces faisceaux ne sont pas appliqués en même temps. (c) Simulation de la structure 2D obtenue par cette méthode de compensation.

cette méthode. Il est clair que la structure est très uniforme le long de l’axe  $z$  pour une épaisseur de film de  $25 \mu\text{m}$ , ce qui n’est pas le cas de la figure 2.6(d) obtenue sans faisceau b3. Notons que pour chaque dose de la figure d’interférence, un ajustement de la dose du faisceau b3 est nécessaire afin d’obtenir des structures uniformes. De plus, l’épaisseur de la structure finale varie en fonction du coefficient d’absorption. En utilisant le laser à  $355 \text{ nm}$ , les résultats de simulation montrent la possibilité de créer des structures 2D et 3D uniformes avec une épaisseur de  $25 \mu\text{m}$ . Lorsque le film est très épais, les zones exposées à la figure d’interférence et au faisceau auxiliaire b3 ont tendance à être séparées, et aucune structure ne peut être obtenue au centre du film.

Les figures 2.9(a) et 2.9(b) montrent les résultats expérimentaux des structures 2D obtenues par la technique de l’interférence de deux faisceaux, sans et avec l’aide d’un faisceau uniforme b3. Sans compensation, la structure 2D est composée des piliers coniques avec une épaisseur de seulement  $7 \mu\text{m}$ . Avec l’aide du faisceau b3, la structure 2D devient uniforme avec une épaisseur de  $25 \mu\text{m}$ , confirmant les prédictions théoriques. La figure 2.9(c) montre les résultats obtenus avec trois expositions à la figure d’interférence 1D avec  $(\alpha, \beta) = (0^\circ, 30^\circ)$ ,  $(120^\circ, 30^\circ)$ , et  $(240^\circ, 30^\circ)$ , respectivement, et avec une exposition au faisceau uniforme b3. Dans ce cas, nous avons obtenu une structure cubique face centrée (fcc). Comme dans le cas des structures 2D, cette structure 3D est très uniforme pour une épaisseur de  $25 \mu\text{m}$ , ce qui est très important pour obtenir des BIPs en 3D.

Enfin, on remarque que cette proposition d’un faisceau de compensation/auxiliaire peut également être appliquée à d’autres techniques de fabrication, par exemple la lithographie par masque [42], afin de rendre les structures plus uniformes le long de la troisième dimension.

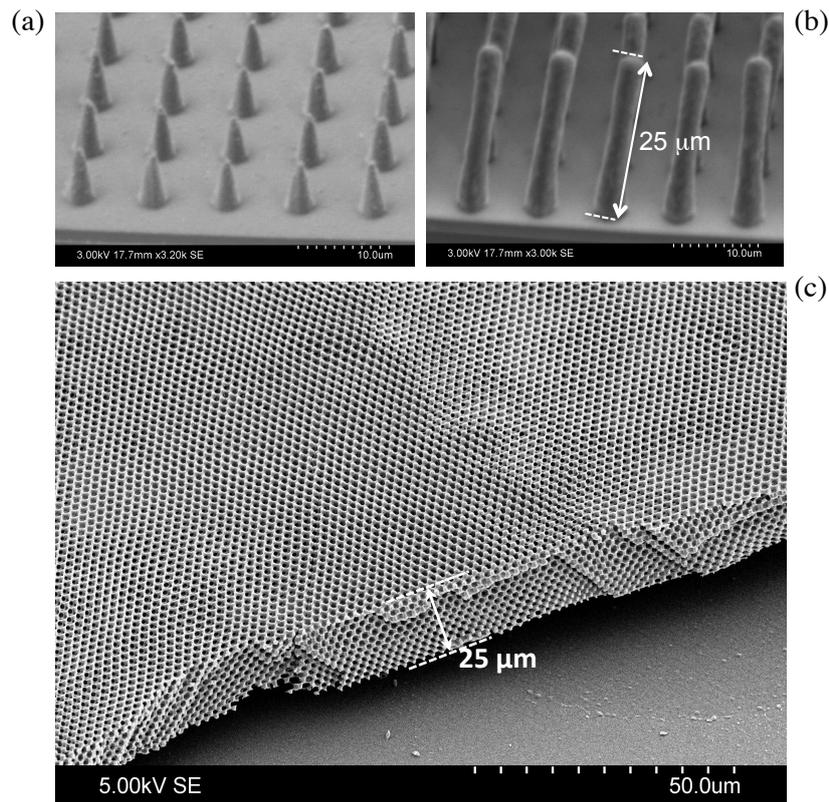


FIGURE 2.9 – Images en microscopie électronique des structures 2D et 3D fabriquées avec ou sans faisceau de compensation b3. (a) Structure 2D carrée obtenue par deux expositions à la figure d'interférence de deux faisceaux b1 et b2. (b) Structure 2D carrée obtenue par deux expositions à la figure d'interférence de deux faisceaux (b1, b2) et une exposition au faisceau b3. (c) Structure 3D cubique face centrée obtenue par trois expositions à la figure d'interférence de deux faisceaux (b1, b2) et une exposition au faisceau (b3). Les structures sont obtenues dans la photorésine SU8 et sont réalisées via l'utilisation d'un faisceau laser à 355 nm.

## 2.6 Création de nanostructures par l'effet de diffusion

Nous avons discuté dans la Section 2.2 que dans la plupart des cas, nous fabriquons des structures qui semblent une duplication exacte (photorésine négative) ou une duplication inversée (photorésine positive) de la figure d'interférence. Toutefois, par rapport à ce point de vue simpliste, certains paramètres expérimentaux, qui peuvent exercer influence sur les structures fabriquées, sont ignorés. Nous avons en effet constaté l'effet de l'absorption de la photorésine sur l'épaisseur et l'uniformité des structures [38, 41]. Par ailleurs, des recherches antérieures ont montré que les structures finales obtenues par la technique d'interférence dépendent fortement du processus de développement [43], de l'effet de transport de masse [44], etc.

Récemment, il a été démontré [45–49] que la génération et la diffusion du photoacide (photo-amorçage), qui agit comme un agent de réticulation, dépendent des conditions de fabrication, telles que l'intensité lumineuse de l'exposition, la durée d'exposition, le post-traitement thermique. La photopolymérisation se déroule en trois étapes : photo-amorçage, propagation (diffusion), et terminaison. Lors de l'exposition, les photo-initiateurs (encore appelés photo-amorçeurs) libèrent les photoacides dans les régions exposées à la lumière. Ces photoacides interagissent avec les monomères en délocalisant un électron  $\pi$  au début de polymérisation.

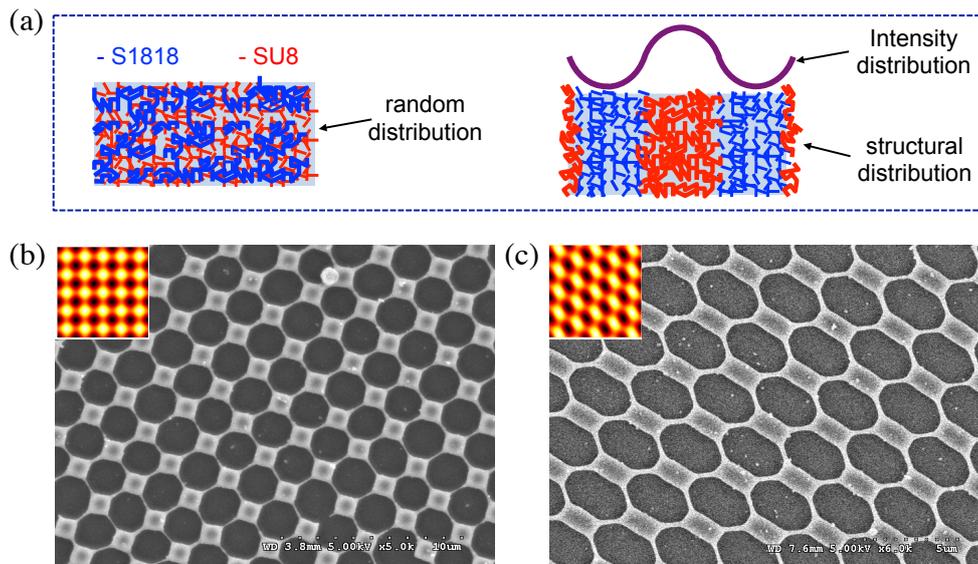


FIGURE 2.10 – (a) Illustration de la distribution moléculaire du mélange SU8/S1818. Avant l'exposition, S1818 se compose d'oligomères et de polymères (photorésine positive) et SU8 est constitué de monomères (photorésine négative). Après l'exposition, les polymères S1818 deviennent des monomères et se déplacent vers les régions de faible intensité lumineuse tandis que les monomères SU8 migrent vers les sites de forte intensité lumineuse et se polymérisent. (b) et (c) Images en microscopie électronique des structures 2D obtenues par une double exposition. Les blocs SU8 sont connectés avec des veines étroites, grâce à la faible concentration en monomères SU8 et le mouvement contrapropagatif des photorésines S1818 et SU8.

Le processus de post-traitement thermique (post-exposure bake, PEB) accélère la diffusion des photoacides et induit une polymérisation cationique des groupes époxy. Évidemment, avec une concentration élevée des photo-initiateurs et une dose importante de l'exposition, il est facile et rapide de créer une structure polymérisée de grande taille. La diminution de la concentration des photo-initiateurs dans la photorésine est donc un moyen simple pour réduire la taille de la structure ou augmenter le temps d'exposition.

Nous avons développé une méthode originale pour fabriquer des nanostructures en utilisant un mélange d'une photorésine négative et d'une photorésine positive [50]. Ces deux photorésines absorbent à la même longueur d'onde d'excitation, mais l'ajout de la résine photosensible positive va réduire la concentration en la résine photosensible négative et donc ralentir la vitesse de polymérisation. Pour cela, la résine photosensible positive (Shipley) S1818 est mélangée avec la résine photosensible négative SU8 (Micro. Chem. Corp.). Le processus de fabrication est similaire à celui utilisé pour la résine SU8 pure. Les structures sont fabriquées via l'utilisation de la figure d'interférence de deux faisceaux, utilisant un laser à  $\lambda = 325$  nm. Le mécanisme de formation de la structure par ce mélange est montré sur la fig. 2.10(b). Lorsqu'il est exposé à la figure d'interférence, les monomères SU8 migrent vers la zone de forte intensité pour former de longues chaînes moléculaires, de façon similaire à l'effet de transport de masse [44], tandis que les polymères S1818 deviennent des monomères et se déplacent vers la zone de faible intensité. Après exposition et post-traitement thermique, l'échantillon est développé par l'acétone. Ce développeur permet de laver tous les photorésines S1818 (monomères et polymères) et les photorésines SU8 non-polymérisées (monomères). Le résultat final est une structure solide de SU8 polymérisée. Nous avons constaté que les structures fabriquées étaient solides et de bonne

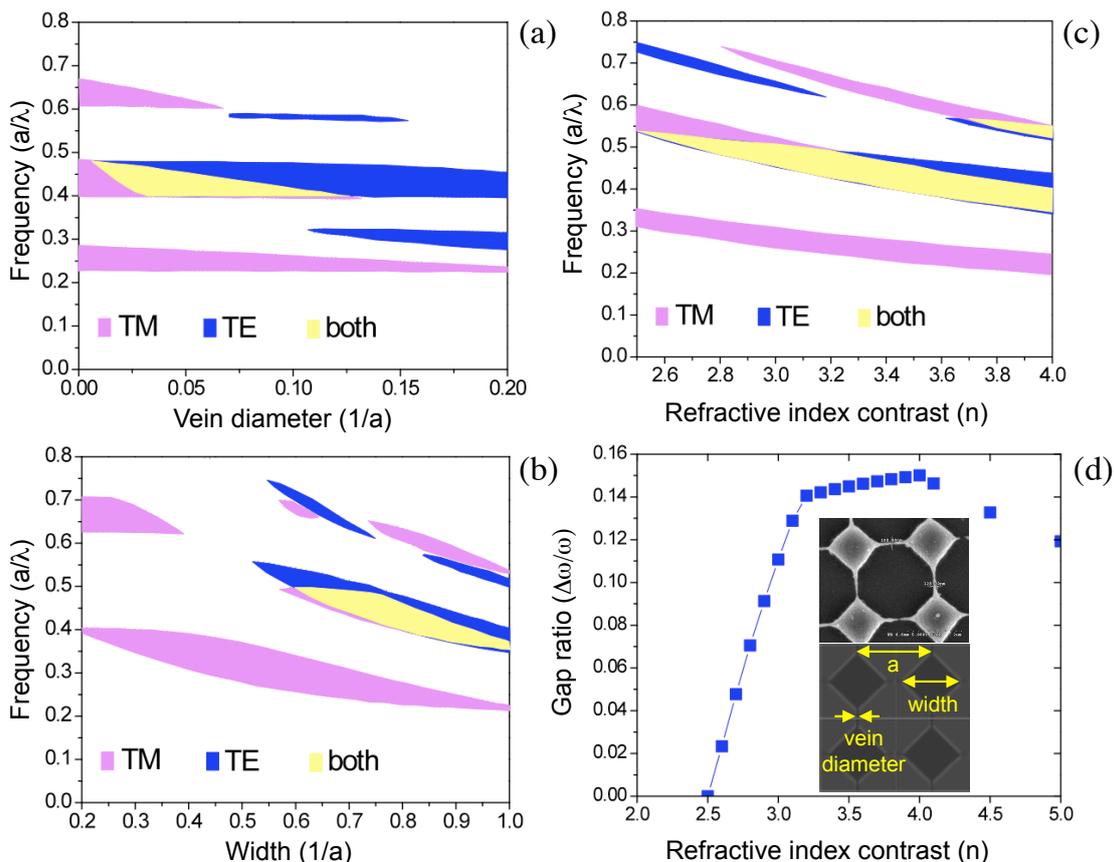


FIGURE 2.11 – Résultats de la simulation de la bande interdite photonique (BIP) d'une structure carrée formée de blocs carrés et connectés par des nanoveines. (a) Carte de BIP en fonction du diamètre  $D$  de la veine ( $R = 0.8a$ ). (b) Carte de BIP en fonction de la largeur  $R$  du bloc carré, avec un diamètre de la veine  $D = 0.04a$ . Ici, la période de la structure est notée "a" et la constante diélectrique est supposée égale à 11,8. (c) Carte de BIP en fonction du contraste de l'indice de réfraction ( $n$ ). (d) Dépendance de la BIP absolue normalisée ( $\Delta\omega/\omega$ ) en fonction du contraste de l'indice de réfraction. Les encarts montrent un zoom sur la structure fabriquée et la maille utilisée pour les simulations.

qualité comme celles obtenues avec la SU8 pure. Mais la dose d'exposition requise pour l'obtention des structures solides est beaucoup plus élevée que celle utilisée pour la SU8 pure. En effet, selon le rapport de volume [VR (SU8/S1818) = ... ; 2 ; 1 ; 0,5 ; ...] entre les photorésines SU8 et S1818, le temps d'exposition peut varier de dix secondes à quelques minutes. L'augmentation de la durée de l'exposition est nécessaire pour obtenir une structure solide, du fait de la diminution de la concentration des photo-initiateurs et des monomères de la photorésine SU8. De plus, nous avons constaté que VR = 2 était un rapport optimal pour réaliser de bonnes structures. Si ce rapport est très élevé, le résultat est similaire à celui obtenu pour une SU8 pure, alors que s'il est très faible, la photorésine S1818 est dominante, et aucune structure solide ne peut être formée.

Les figures 2.10(b) et 2.10(c) montrent quelques nouvelles structures fabriquées par ce mélange de résines photosensibles. Les structures sont constituées de piliers carrés [fig. 2.10(b)] ou de piliers rectangulaires [fig. 2.10(c)] reliés par des veines très étroites ( $< 100$  nm). Ces structures sont différentes de celles obtenues par la photorésine SU8 pure et elles ne sont pas

des duplications des figures d'interférence montrées dans les encarts des figures 2.10. Les veines étroites sont dues à la dose d'irradiation élevée de chaque exposition individuelle (1D) et les piliers carrés/rectangulaires sont la combinaison des deux expositions (croisements de deux structures 1D). Ce résultat expérimental viole la règle bien connue de la lithographie holographique, qui indique généralement que la structure fabriquée dans des résines photosensibles est une reproduction ou duplication exacte de la figure d'interférence. Nos études suggèrent qu'il faut utiliser la structure fabriquée et pas la figure d'interférence pour calculer des propriétés optiques des CPs.

En outre, nous avons démontré que les structures fabriquées avec des nanoveines de connexions sont très utiles pour des applications de CPs. L'encart de la fig. 2.11(d) montre une image en microscopie électronique d'une unité carrée de la structure fabriquée et une structure du modèle utilisée pour la simulation des BIPs, respectivement. Les structures de BIP de ces CPs sont calculées par une méthode de décomposition en ondes planes [51, 52]. Pour ces calculs, nous avons supposé que le CP est constitué de piliers carrés de largeur  $R$  ( $R = 0,8a$ , où  $a$  est la période de la structure) de matériau GaAs (de constante diélectrique,  $\epsilon = 11,8$ ) pour comparer la BIP de ces structures de nanoveines avec celle de structures traditionnelles. Ces piliers sont reliés par des nanoveines de diamètre  $D$  ( $D = 0,04a$ ). Il est bien connu qu'il n'y a aucune BIP absolue complète pour un CP carré standard à base de matériau GaAs [12]. Cependant, une BIP absolue complète avec un rapport de gap élevé ( $\Delta\omega/\omega$ ) a été obtenue à l'aide de cette nouvelle structure carrée. Naturellement, ce résultat peut être expliqué par le fait que lorsque les piliers diélectriques sont reliés par des veines étroites, il apparaît un compromis entre les BIPs associées aux modes TE et TM et donc une BIP absolue complète est obtenue. Cet argument est similaire à celui utilisé pour expliquer la BIP complète de la structure du type "nid d'abeille" (honeycomb en anglais) [53]. Les figures 2.11(a) et 2.11(b) montrent la carte des BIPs en fonction de  $R$  et  $D$  ( $\epsilon = 11,8$ ). Les BIPs complètes sont obtenues pour  $R$  entre  $0,6a$  et  $1a$  et pour  $D$  entre  $0,005a$  et  $0,125a$ . La BIP absolue complète maximale est obtenue avec  $R = 0,75a$  et  $D = 0,03a$ .

Notons que les paramètres optimaux sont légèrement différents selon la constante diélectrique du matériau utilisé. En analysant tous les paramètres possibles, nous avons constaté que la largeur normalisée de la BIP complète peut atteindre 16%. En effet, la figure 2.11(c) montre la carte des BIPs en fonction de l'indice de réfraction ( $n$ ) lorsque  $R = 0,8a$  et  $D = 0,04a$ . Le contraste de l'indice de réfraction minimal requis pour obtenir une BIP absolue complète est de 2,53 ( $\epsilon = 6,4$ ). La figure 2.11(d) montre la dépendance de la largeur normalisée de la BIP absolue complète avec le contraste de l'indice de réfraction. La largeur de la BIP augmente rapidement lorsque le contraste d'indice varie de 2,53 à 3,2 puis sature pour de grands contrastes de l'indice. Ces résultats sont très intéressants, car la nouvelle structure fabriquée par ce mélange de photorésines permet d'ouvrir une BIP absolue complète, ce qui est impossible avec la structure carrée traditionnelle.

## Conclusion du chapitre 2

La réalisation des matériaux à bande interdite photonique (cristaux photoniques) est très recherché pour de nombreuses applications opto-électroniques et photoniques. Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence que des structures périodiques multidimensionnelles pouvaient être réalisées grâce à l'exposition multiple à la figure d'interférence de deux faisceaux laser. En effet, nous avons démontré théoriquement et expérimentalement que n'importe quelle structure à 1D, 2D, ou 3D peut ainsi être créée, en appliquant une exposition multiple de la structure d'interférence, avec des orientations appropriées de l'échantillon pour chaque exposition. Des structures périodiques à 3D avec une période aussi petite que 400 nanomètres ont été réalisées

expérimentalement, en accord avec le modèle théorique. Des mesures préliminaires indiquent qu'un gap photonique interdit dans le visible peut être créé avec ces structures. Cette méthode de fabrication présente un certain nombre d'avantages : *simplicité, rapidité, et moindre coût*, par rapport à d'autres méthodes holographiques utilisant l'interférence de trois faisceaux ou plus.

De plus, l'influence des différents paramètres sur les structures fabriquées a été étudiée en détail. L'effet d'absorption élevée de photorésine limite l'épaisseur et l'uniformité des structures 2D et 3D. Cet effet s'avère une technique utile pour produire des réseaux de microlentilles de forme variable ou encore des structures anti-réfléchissantes (voir Annexes). L'utilisation d'un laser qui est fortement absorbé par la photorésine permet d'assembler des structures de faible épaisseur en des structures 3D uniformes et d'épaisseurs contrôlées. Une nouvelle technique de compensation a été démontrée afin d'obtenir des structures 2D et 3D uniformes et de grande épaisseur. Le contrôle de la concentration des monomères et des photo-amorceurs de la photorésine, en mélangeant deux types de résines photosensibles, permet d'obtenir de nouvelles structures périodiques composées de piliers carrés ou rectangulaires connectés par des nanoveines. Ces structures possèdent des BIPs absolues complètes pour un rapport d'indice de réfraction très modeste, ce qui ne peut pas être obtenue par des CPs standards.

Ces études sont très utiles et importantes pour la communauté photonique. Les nouvelles structures fabriquées par cette méthode ouvrent des possibilités pour des applications intéressantes. Dans les chapitres suivants, nous allons démontrer qu'on peut combiner cette technique de fabrication avec d'autres techniques pour obtenir des structures à la demande, avec ou sans défauts, permettant de réaliser de nouvelles applications.

## Publications sur ce thème

- P2.1 T. T. N. Nguyen, Q. L. Nguyen, J. Zyss, I. Ledoux-Rak, and N. D. Lai, “*Optimization of thickness and uniformity of photonic structures fabricated by interference lithography*”, Appl. Phys. A - Materials Science & Processing **111**, 297–302 (2013).
- P2.2 D. B. Do, N. D. Lai, C. Y. Wu, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Fabrication of ellipticity-controlled microlens arrays by controlling parameters of multiple-exposure two-beam interference technique*”, Appl. Opt. **50**, 579–585 (2011).
- P2.3 N. D. Lai, J. H. Lin, D. B. Do, W. P. Liang, Y. D. Huang, T. S. Zheng, Y. Y. Huang, and C. C. Hsu, “*Fabrication of two- and three-dimensional photonic crystals and photonic quasi-crystals by interference technique*,” Chapitre 12 du livre “**Holography, Research and Technologies**”, INTECH, 253–278 (2011).
- P2.4 N. D. Lai, T. S. Zheng, D. B. Do, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Fabrication of desired three-dimensional structures by holographic assembly technique*”, Appl. Phys. A **100**, 171–175 (2010).
- P2.5 C. Y. Wu, T. H. Chiang, N. D. Lai, D. B. Do, and C. C. Hsu, “*Fabrication of SU-8 microlens arrays by multi-exposure two-beam interference technique*”, Appl. Opt. **48**, 2473–2479 (2009).
- P2.6 N. D. Lai, Y. D. Huang, D. B. Do, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Fabrication of periodic nanovein structures by holography lithography technique*”, Opt. Express **17**, 3362–3369 (2009).
- P2.7 S. Liu, T. H. Tsai, P. W. Chen, J. H. Lin, N. D. Lai, C. Y. Wu, C. C. Hsu, “*Fabrication of CdSe micro/nano structures by two-photon absorption induced polymerization technique co-operated with electrochemical deposition technique*”, Instrument Today **29** (#164), 7–19 (2008).

- P2.8 N. D. Lai, J. H. Lin, W. P. Liang, and C. C. Hsu, “*Fabrication of large area two- and three-dimensional periodic structures by holography interference technique*”, *Instrument Today* **28** (#157), 65–72 (2007).
- P2.9 N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Rapid fabrication of large-area photonic crystals containing arbitrary defects by combining the interference and multi-photon polymerization techniques*”, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5931**, 593108 (1–8) (2005).
- P2.10 N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Rapid fabrication of two- and three-dimensional photonic crystals using multiple-exposure of two-beam interference pattern technique*”, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5931**, 593109 (1–8) (2005).
- P2.11 N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin, C. C. Hsu, and C. H. Lin, “*Fabrication of two- and three-dimensional periodic structures by multi-exposure of two-beam interference technique*”, *Opt. Express* **13**, 9605–9611 (2005).
- P2.12 N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Rapid fabrication of large-area periodic structures containing well-defined defects by combining holography and mask techniques*”, *Opt. Express* **13**, 5331–5337 (2005).

## Chapitre 3

# Microstructures quasi-périodiques pour l'élaboration de matériaux à bande interdite photonique isotrope

Bien que des géométries plus courantes de CPs reposent sur les symétries naturelles, comme les structures 2D carrée et hexagonale ou les structures 3D cubique et cubique à faces centrées, ils peuvent également se présenter sous des formes inhabituelles avec des symétries plus élevées. Ce sont des structures aperiodiques [54, 55] en 1D, 2D ou 3D, que l'on appelle quasi-cristaux photoniques (QCP). Récemment, on a constaté un intérêt considérable pour l'étude et la fabrication de ces QCPs car ils offrent des applications très intéressantes [56–63]. Ces QCPs possèdent des symétries plus élevées que celles des CPs standards. En effet, la symétrie maximale des structures CPs est limitée à l'ordre six (structure hexagonale), limitant ainsi la largeur des BIPs et leur existence pour quelques orientations particulières. La symétrie élevée des QCPs réduit donc la dépendance des propriétés optiques des structures avec les directions de propagation de la lumière. Par conséquent, les BIPs des QCPs deviennent quasi-isotropes [56–63]. En outre, le contraste d'indice de réfraction nécessaire pour créer une BIP peut être significativement réduit [59, 61, 62].

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour réaliser des CPs comme, par exemple, l'auto-assemblage de particules colloïdales [29, 30], l'interférence [23, 24, 33–35], et la gravure directe par laser [31, 32], etc. Toutefois, seules certaines d'entre elles peuvent être employées pour la fabrication des QCPs. En effet, la gravure directe par laser [64, 65] permet de réaliser des QCPs de forme souhaitée en 3D. Cette technique néanmoins consomme beaucoup de temps pour obtenir une structure très petite. Au contraire, l'interférence est une technique très prometteuse et peu coûteuse pour fabriquer de façon rapide des structures photoniques de grande surface, comme nous l'avons dans le chapitre précédent. L'interférence de faisceaux multiples est déjà utilisée pour fabriquer des QCPs 2D [66–68]. Selon le nombre de faisceaux laser et leurs arrangements, on peut obtenir un QCP 2D avec une symétrie d'ordre différent. Des QCPs avec une symétrie d'ordre 18 ont été démontrés théoriquement via l'interférence de neuf faisceaux [69]. La technique d'interférence de deux faisceaux avec une exposition multiple (c.f. chapitre précédent) s'avère également un outil approprié [70]. Récemment, des QCPs 3D ont pu être réalisés avec la technique d'interférence [71–73].

Dans ce chapitre, nous présentons les études et la réalisation de structures quasi-périodiques photoniques à base de matériaux polymères via l'utilisation de la figure d'interférence de trois faisceaux et de trois faisceaux plus un faisceau avec une exposition multiple. Nous allons montrer comment obtenir un QCP en 3D, et comment fabriquer des QCPs 2D avec une symétrie très élevée (jusqu'à l'ordre soixante).

### 3.1 Théorie de l'interférence de trois faisceaux et de trois faisceaux plus un faisceau

La figure 3.1 représente les configurations de l'interférence à trois faisceaux (fig. 3.1(a)) et à trois faisceaux plus un faisceau (fig. 3.1(b)). Ces faisceaux sont issus de la même source laser et se propagent vers un échantillon où ils interfèrent. La séparation et la combinaison de ces faisceaux seront présentées dans la section suivante. Les trois faisceaux, correspondants aux vecteurs d'onde  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  et  $\mathbf{k}_3$ , sont orientés symétriquement autour de la direction normale de l'échantillon et font un angle  $\theta$  par rapport à cet axe. Le faisceau central (vecteur d'onde  $\mathbf{k}_0$ ) se propage le long de l'axe  $z$ . De façon similaire au cas de l'interférence de deux faisceaux laser, ces faisceaux sont associés à des ondes planes et leurs champs électriques,  $\mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{E}_3(\mathbf{r}, t)$ , et  $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t)$ , sont donnés par :

$$\mathbf{E}_j(\mathbf{r}, t) = \text{Re}[\mathbf{E}_{0j}e^{i(\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r} - \omega t)}], \quad (3.1)$$

où  $\mathbf{r}$  est le vecteur de position dans l'espace,  $j = 0, 2, 3, 4$ , et  $\mathbf{E}_{0j}$  sont les amplitudes des champs électriques. Dans la région d'interférence, le champ électrique total est :

$$\mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_3(\mathbf{r}, t), \quad (3.2)$$

pour le cas de trois faisceaux, et :

$$\mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_2(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_3(\mathbf{r}, t) + \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t), \quad (3.3)$$

pour le cas de trois faisceaux plus un faisceau.

L'intensité de la figure d'interférence est donnée par :

$$I_T(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{E}_T^*(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}_T(\mathbf{r}, t) \rangle_t, \quad (3.4)$$

où  $\langle \dots \rangle_t$  représente la moyenne temporelle du champ électrique totale.

La figure d'interférence de trois faisceaux ou de trois faisceaux plus une faisceau dépend beaucoup de l'organisation géométrique de ces faisceaux et également de leurs polarisations. Dans notre cas, comme le montre la fig. 3.1(a), quelle que soit la polarisation des faisceaux, l'interférence de trois faisceaux crée une structure hexagonale 2D, dont la période dépend de l'angle  $\theta$  et de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) du laser :

$$\Lambda_3 = \frac{2\lambda}{3 \sin \theta}. \quad (3.5)$$

L'interférence de trois faisceaux plus un faisceau induit une structure 3D, dont la forme géométrique (cubique centré, cubique faces centrées, ou hexagonal compact, etc.) [74,75] dépend beaucoup de l'angle  $\theta$ . Il est donc difficile de préciser théoriquement les périodes suivant les axes transversaux ( $\Lambda_{4x,y}$ ) ou suivant l'axe longitudinal ( $\Lambda_{4z}$ ) de ces structures. Dans notre cas, nous avons adopté une configuration de polarisations la plus simple et la plus efficace pour les quatre faisceaux, comme le montre la fig. 3.1(b).

Similaire au cas de l'interférence de deux faisceaux laser, nous pouvons tourner la figure d'interférence à trois faisceaux ou celle à trois faisceaux plus un faisceau autour de deux axes,  $z$  d'un angle  $\alpha$ , et  $y$  d'un angle  $\beta$ , comme le montrent les figs. 3.2 et 3.5. Les matrices de rotations correspondant à ces rotations sont données par les équations 2.6 et 2.7. Afin de créer des structures quasi-périodiques 2D et 3D, nous proposons d'appliquer une exposition multiple à la figure d'interférence de trois faisceaux ou à celle de trois faisceaux plus un faisceau suivant des orientations différentes. L'intensité totale est donc la somme de l'intensité de chaque exposition, qui est déterminée par l'équation 2.9.

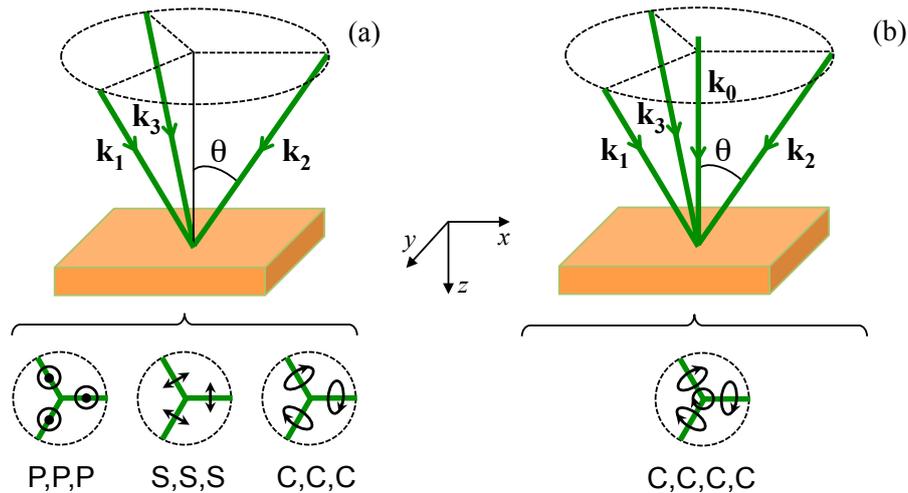


FIGURE 3.1 – Arrangement optique de la technique d'interférence de trois faisceaux (a) et de trois faisceaux plus un faisceau (b). Chaque faisceau laser (sauf le faisceau  $\mathbf{k}_0$ ) est symétriquement orienté autour de l'axe vertical par un angle  $\theta$ .  $\mathbf{k}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3$ ) représente le vecteur d'onde de chaque faisceau laser. Les polarisations des faisceaux sont contrôlées et notées par P (parallèle), S (perpendiculaire), et C (circulaire).

Notons que nous avons utilisé la technique d'interférence à trois faisceaux avec des configurations de polarisations différentes pour créer des structures de surface dans les matériaux copolymères [76]. Mais dans ce chapitre, nous présenterons seulement les structures photoniques à base de résine photosensible, et discuterons la possibilité de l'utilisation de ces structures pour obtenir une BIP isotrope.

### 3.2 Fabrication de structures 3D par l'interférence de trois faisceaux plus un faisceau

La figure 3.2(a) montre le schéma expérimental de l'interférence de trois faisceaux plus un faisceau utilisé pour fabriquer des CPs et des QCPs 3D. Pour éviter la complexité et l'imprécision de l'alignement, nous avons utilisé un prisme à multiples surfaces pour séparer et combiner les faisceaux. Un faisceau large et uniforme est envoyé en incidence normale sur le prisme qui divise ce faisceau en quatre sous-faisceaux correspondant à quatre surfaces notées comme O,  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ . Les trois faisceaux latéraux font un angle de  $\theta = 15,3^\circ$  par rapport à l'axe symétrique,  $z$ , alors que le faisceau O se propage tout au long de cet axe. Ces sous-faisceaux interfèrent et l'intensité totale est modulée en 3D, comme le montre la fig. 3.2(b). Avec le choix de la polarisation des faisceaux et l'angle  $\theta$ , nous obtenons une structure 3D de type cubique à faces centrées (fcc). Cette structure est périodique suivant tous les dimensions, mais ses BIPs ne sont pas isotropes.

Afin de créer des structures photoniques avec des BIPs plus isotropes, une double exposition à la figure d'interférence à trois faisceaux plus un faisceau a été employée [72]. La figure 3.2(c) montre une structure quasi-périodique 3D obtenue par une double exposition avec  $\alpha_1 = 0^\circ$  et  $\alpha_2 = 90^\circ$ . La structure n'est pas périodique et possède une symétrie d'ordre douze, comme le montre la surface supérieure de la structure, c'est-à-dire dans le plan  $xy$ . Cependant, l'ordre de symétrie n'est que dix dans les plans  $xz$  et  $yz$ . En effet, pour une structure fcc fabriquée par une exposition, la symétrie d'ordre six peut être obtenue dans le plan  $xy$  et dans les six

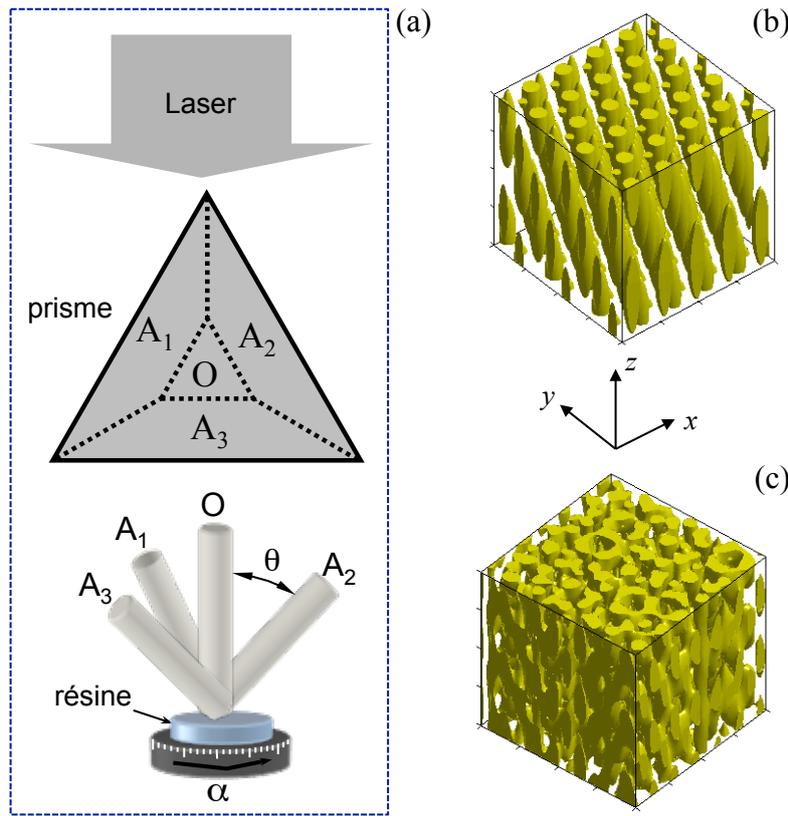


FIGURE 3.2 – (a) Fabrication de structures périodiques et quasi-périodiques par interférence à trois faisceaux plus un faisceau avec une exposition multiple. Un faisceau large et uniforme est envoyé sur un prisme à surfaces multiple, qui divise ce faisceau en quatre sous-faisceaux correspondant à quatre surfaces notées comme O,  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ . Ces sous-faisceaux interfèrent et l'intensité totale est modulée en 3D. (b), (c) Structures théoriques obtenues par une exposition ( $\alpha = 0^\circ$  et  $\theta = 39^\circ$ ) et deux expositions ( $\alpha_1 = 0^\circ$  et  $\alpha_2 = 90^\circ$  et  $\theta = 39^\circ$ ).

autres plans qui contiennent de l'axe  $z$ . L'angle entre deux plans voisins parallèles est de  $60^\circ$ . Un plan obtenu par la rotation de l'un de ces six plans d'un angle de  $90^\circ$  possède seulement une symétrie d'ordre quatre. Quand on combine deux structures fcc via une rotation de  $90^\circ$ , la structure combinée possède donc une symétrie d'ordre dix. Notons que la structure 3D fabriquée par la technique d'interférence à cinq-faisceau-plus-cinq-faisceau proposée par Wang *et al.* [71] est quasi-périodique seulement pour le plan  $xy$  tandis que la périodicité subsiste selon les plans contenant l'axe  $z$ .

Pour fabriquer ces structures périodiques et quasi-périodiques, nous avons utilisé différents types de lasers, par exemple, le laser He-Cd émettant à 442 nm et le laser Nd:YVO<sub>4</sub> triplé émettant à 355 nm, pour différents types de résines photosensibles, négatives et positives, telles que AZ-4620 (laser 442 nm) et SU8 (laser 355 nm). La figure 3.3 montre les résultats expérimentaux d'une structure 3D périodique, fabriquée par une exposition à la figure d'interférence de trois faisceaux plus un faisceau dans une photorésine SU8 d'une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$ . Ces structures sont très larges et uniformes, pour une surface de 36  $\text{mm}^2$ , qui correspond à la taille du sous-faisceau. Comme déjà discuté dans la section précédente, la structure fabriquée dépend de l'angle  $\theta$ . Dans notre cas, cet angle est assez faible, et donc les périodes suivant les axes  $x$  et  $y$  sont très petites par rapport à celle suivant l'axe  $z$ . Cela constitue un désavantage de

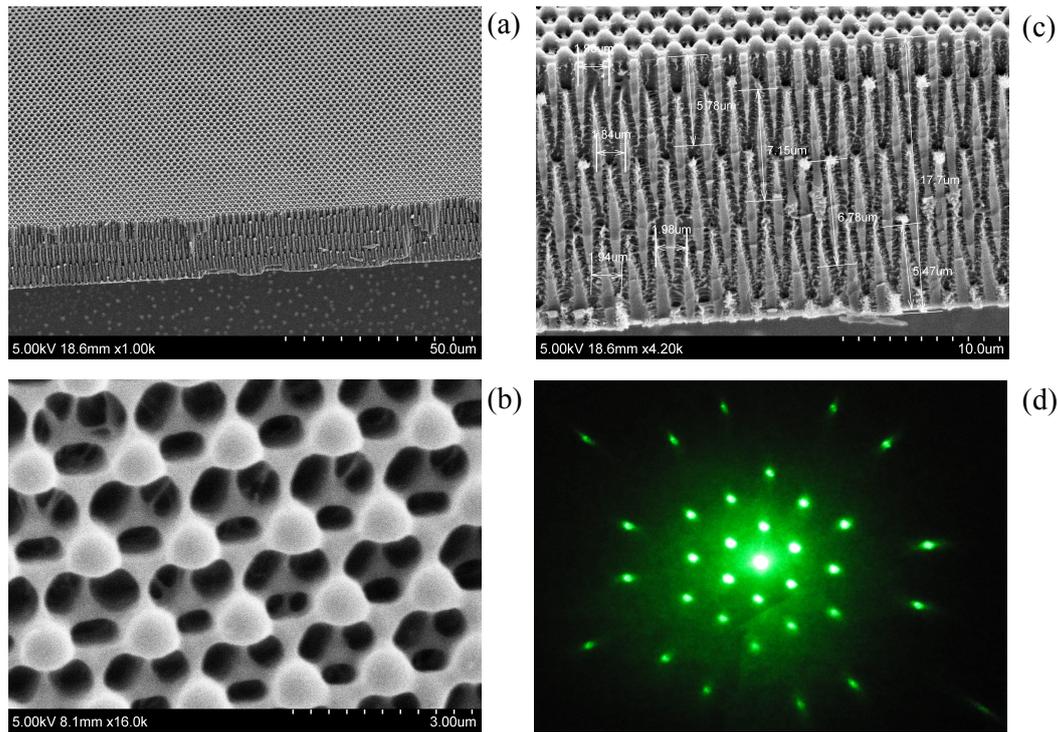


FIGURE 3.3 – (a)-(c) Images en microscopie électronique d’une structure périodique 3D fabriquée par une exposition à la figure d’interférence des trois faisceaux plus un faisceau. Cette structure est modélisée comme le montre la figure 3.2(a), avec l’angle  $\theta = 15,3^\circ$ . (b) Zoom sur la surface. (c) Vue de côté. (d) L’image de la figure de diffraction de la structure montre une symétrie d’ordre six.

cette technique de fabrication par rapport à la technique se basant sur l’exposition multiple à la figure d’interférence de deux faisceaux laser. Nous avons calculé et trouvé théoriquement la configuration optimale dans laquelle les périodes suivant les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont équivalentes. Dans ce cas, l’angle  $\theta$  doit être égal à  $157,4^\circ$ , c’est à dire que le faisceau  $\mathbf{k}_0$  doit se propager dans la direction opposée à la propagation des faisceaux  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$  et  $\mathbf{k}_3$ .<sup>1</sup> Les zooms sur la surface et le côté de la structure, ainsi que la figure de diffraction de cette structure montrent qu’elle est bien périodique avec une symétrie d’ordre six.

Pour fabriquer des structures quasi-périodiques 3D, nous avons exposé la figure d’interférence de trois faisceaux plus un faisceau deux fois avec  $\alpha_1 = 0^\circ$  et  $\alpha_2 = 90^\circ$  ( $\beta = 0^\circ$ ). Notons que les mêmes structures quasi-périodiques peuvent être obtenues par deux expositions avec  $\alpha_1 = 0^\circ$  et  $\alpha_2 = 30^\circ$ . Cela est expliqué par le fait que la figure d’interférence de trois faisceaux plus un faisceau est inchangée par une rotation d’un angle de  $60^\circ$ . La figure 3.4 montre les résultats expérimentaux d’une structure 3D quasi-périodique. La vue de dessus de la structure montre une symétrie d’ordre douze dans le plan  $xy$ . Une mesure de la figure de diffraction de cette structure montre bien douze points très lumineux qui confirme une symétrie d’ordre douze dans le plan  $xy$  de la structure fabriquée. La figure 3.4(c) montre une vue sur le côté de la structure et nous constatons que la structure est quasi-périodique en 3D. Pour démontrer l’ordre de symétrie dans les plans  $xz$  ou  $yz$  par la mesure de diffraction, il est utile de mentionner que les échantillons ne sont pas assez épais pour envoyer un faisceau laser sur le côté des échantillons. De plus, la

1. D’autres configurations d’interférence possibles avec de multiples faisceaux peuvent être trouvées dans [77]

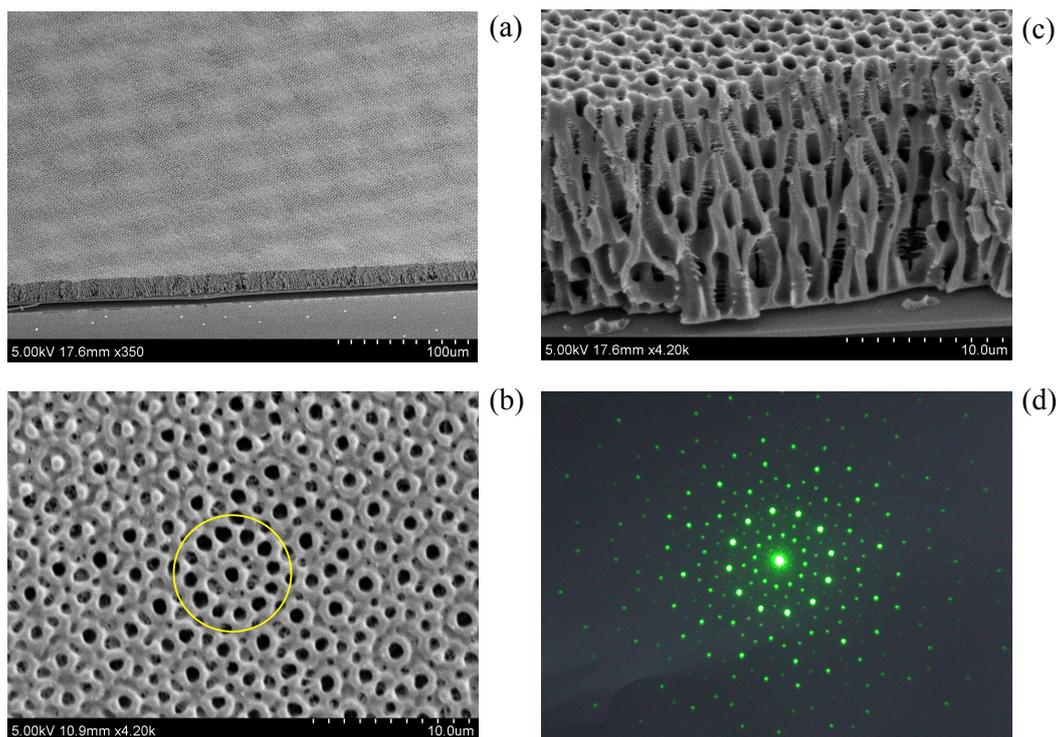


FIGURE 3.4 – (a)-(c) Images en microscopie électronique d’une structure quasi-périodique 3D fabriquée par deux expositions successives à la figure d’interférence des trois faisceaux plus un faisceau ( $\alpha_1 = 0^\circ$  et  $\alpha_2 = 90^\circ$  et  $\theta = 15, 3^\circ$ ). (b) Le zoom sur une région particulière représente une symétrie d’ordre 12 (cercle en couleur jaune) de la structure fabriquée. (c) Zoom sur la vue de côté de la structure. (d) La figure de diffraction produite par cette structure présente une structure complexe de la transformée de Fourier de la structure quasi-périodique 3D. La symétrie de la structure correspond à 12 spots (deux fois la symétrie de la structure obtenue avec une seule exposition) très brillants dans le plan de Fourier.

période de la structure fcc est assez longue suivant l’axe  $z$ , et donc seulement quelques périodes sont fabriquées pour un épaisseur de  $20 \mu\text{m}$ . Toutefois, la figure de diffraction montrée dans la fig. 3.4(d) est plus riche que celle des structures 3D périodiques (c.f. fig. 3.3(d)) et elle devrait présenter une propriété intéressante de ces structures quasi-périodiques 3D.

### 3.3 Fabrication de structures 2D et 3D par l’interférence de trois faisceaux avec des expositions multiples

Nous allons maintenant démontrer la fabrication de structures quasi-périodiques 2D et 3D par une exposition multiple à la figure d’interférence de trois faisceaux. La figure 3.5 illustre le principe de fonctionnement de cette technique. De façon similaire à l’expérience précédente, nous utilisons un prisme à surfaces multiples pour séparer et combiner les faisceaux d’interférence. Un faisceau large et uniforme est envoyé en incidence normale au prisme. Après avoir traversé le prisme, les trois sous-faisceaux, correspondant à trois surfaces qui sont notées  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ , sont orientés vers l’échantillon. Chaque faisceau fait un angle  $\theta$  par rapport à l’axe de symétrie  $O$ . La superposition de ces trois faisceaux donne une figure d’interférence sous une forme hexagonale 2D [23].

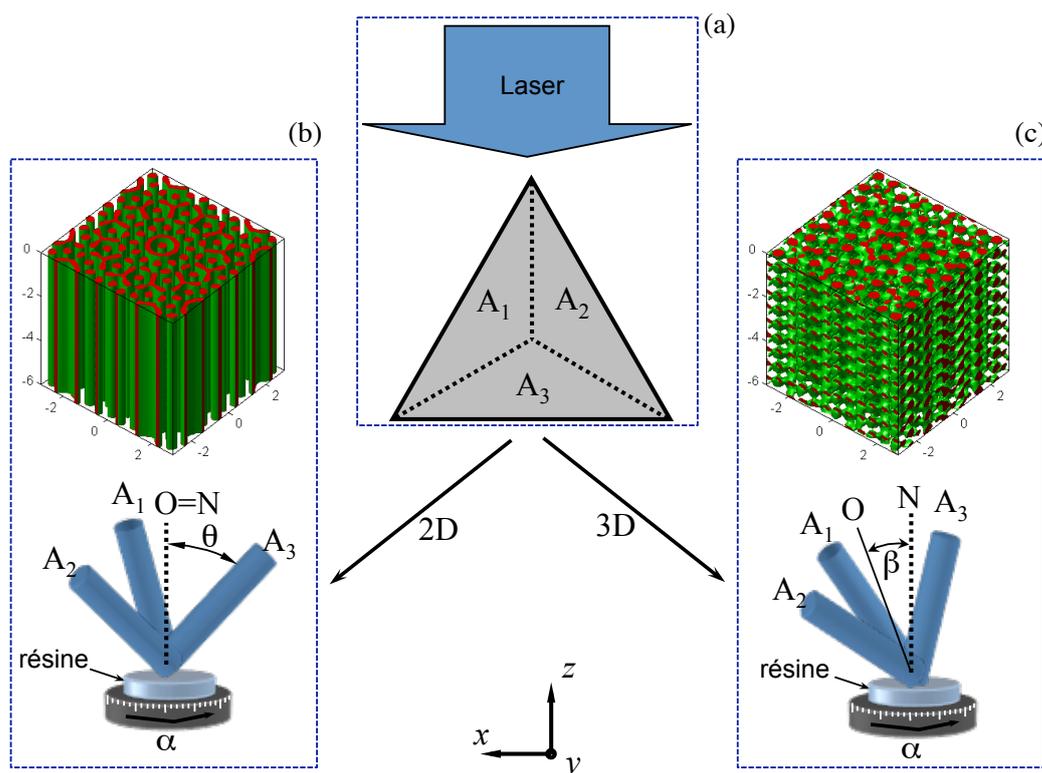


FIGURE 3.5 – Fabrication de structures quasi-périodiques par interférence de trois faisceaux avec une exposition multiple. (a) Un faisceau large et uniforme est envoyé sur un prisme multi-surface, qui divise ce faisceau en trois sous-faisceaux correspondant à trois surfaces notées  $A_1$ ,  $A_2$  et  $A_3$ . Ces sous-faisceaux interfèrent et l'intensité totale est modulée suivant une configuration hexagonale 2D. (b) Si l'axe de symétrie (O) des trois faisceaux est parallèle à l'axe normal (N) de l'échantillon, nous pouvons fabriquer des structures quasi-périodiques 2D en exposant l'échantillon à des angles ( $\alpha$ ) de rotation différents. (c) Si l'axe O fait un angle  $\beta$  avec l'axe N, nous pouvons fabriquer des structures quasi-périodiques 3D par une exposition multiple.

Afin de fabriquer des QCPs 2D, le porte-échantillon est aligné perpendiculairement à l'axe O (fig. 3.5(b)) et l'échantillon est tourné autour de cet axe d'un angle  $\alpha$  pour des expositions multiples. En faisant, par exemple, une double exposition à la figure d'interférence de trois faisceaux avec des angles ( $\alpha_1 = 0^\circ$ ,  $\beta_1 = 0^\circ$  et  $\alpha_2 = 30^\circ$ ,  $\beta_2 = 0^\circ$ ), nous obtenons une structure quasi-périodique 2D avec une symétrie d'ordre douze, comme le montre la fig. 3.5(b). De façon générale, nous pouvons fabriquer, par cette technique, des structures quasi-périodiques 2D avec une symétrie souhaitée. En effet, la symétrie de la structure 2D hexagonale est limitée à l'ordre six, et les structures sont donc périodiques. En appliquant plusieurs expositions selon des orientations différentes, une superposition de plusieurs structures de symétrie d'ordre six peut être obtenue, conduisant à une structure quasi-périodique de symétrie d'ordre multiple de six. La règle appliquée pour le nombre d'expositions et le degré de symétrie des QCPs est définie par :

$$N = 6n, \quad (3.6)$$

et

$$\alpha_i = 60(i - 1)/n, \quad (3.7)$$

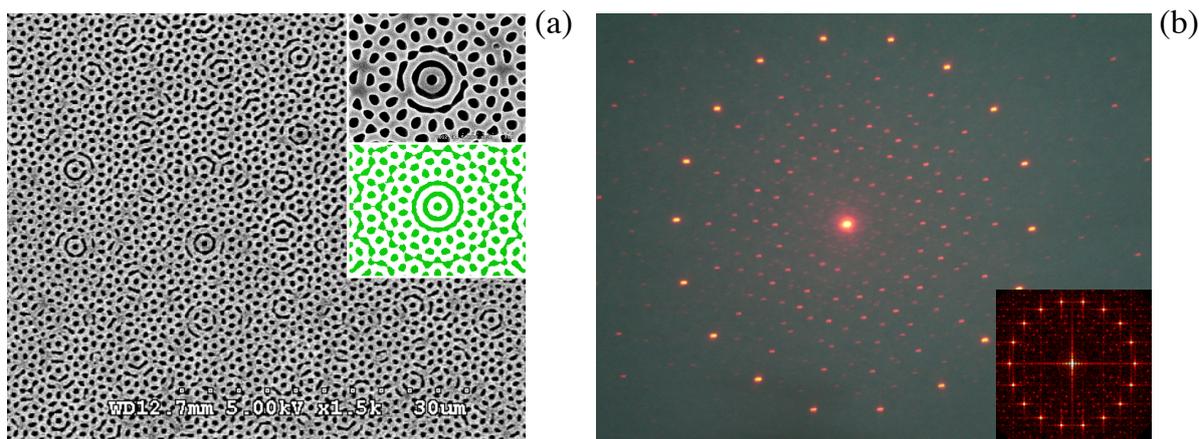


FIGURE 3.6 – (a) Image en microscopie électronique d’une structure de symétrie d’ordre 18, fabriquée par trois expositions à la figure d’interférence de trois faisceaux avec  $(\alpha, \beta) = (0^\circ, 0^\circ), (20^\circ, 0^\circ)$  et  $(40^\circ, 0^\circ)$ . L’encart montre un zoom sur une zone particulière de la structure qui présente expérimentalement (haut) et théoriquement (bas) la symétrie d’ordre 18 de la structure fabriquée. (b) Figure de diffraction de la structure fabriquée. L’encart montre le résultat théorique correspondant.

où  $N$  est le degré de symétrie,  $\alpha_i$  est l’angle correspondant à la  $i^{\text{ème}}$  exposition et  $n$  est le nombre d’expositions. Nous pouvons donc facilement réaliser des structures quasi-périodiques 2D à la demande.

Pour fabriquer des QCPs 3D, l’échantillon est orienté d’un angle  $\beta$  par rapport à l’axe  $O$  (fig. 3.5(c)) et il est tourné autour de l’axe  $z$  d’un angle  $\alpha$  pour chaque exposition. Dans notre travail, nous souhaitons obtenir des structures quasi-périodiques qui possèdent la même symétrie et la même quasi-périodicité en 3D. Pour cela, l’angle optimal  $\beta$  doit être égal à  $54.7^\circ$ , ce qui permet de combiner, par exemple, trois structures hexagonales suivant les trois directions orthogonales, comme le montre l’encart de la fig 3.7(a). Par trois expositions successives avec  $(\alpha_1 = 0^\circ, \beta_1 = 54.7^\circ; \alpha_2 = 120^\circ, \beta_2 = 54.7^\circ; \text{ et } \alpha_3 = 240^\circ, \beta_3 = 54.7^\circ)$ , une structure quasi-périodique 3D avec une symétrie d’ordre douze est créée, comme le montre la fig. 3.5(c).

Pour ces fabrications, nous avons utilisé un laser He-Cd émettant à 442 nm pour réaliser des structures dans une photorésine positive AZ-4620. L’épaisseur des échantillons est de  $1 \mu\text{m}$  pour les structures 2D et de  $12 \mu\text{m}$  pour les structures 3D.

La figure 3.6 montre des résultats expérimentaux pour une structure quasi-périodique 2D fabriquée par trois expositions à la figure d’interférence de trois faisceaux avec  $\alpha_i = 0^\circ, 20^\circ$  et  $40^\circ$  ( $\beta_i = 0^\circ$ ), respectivement. L’encart de la figure 3.6(a) représente une zone particulière de la structure dans laquelle on voit clairement une symétrie d’ordre dix-huit (trois fois six), en bon accord avec le calcul théorique. Cette symétrie est confirmée par la mesure de la diffraction de la structure fabriquée, représentée sur la figure 3.6(b). En effet, cette figure de diffraction contient bien une série de cercles constitués de dix-huit spots lumineux autour de la tache de diffraction d’ordre zéro. Nous avons également calculé la transformée de Fourier de cette structure et constaté que le spectre, comme illustré dans l’encart de la fig. 3.6(b), montre bien une symétrie d’ordre dix-huit. De même, la fabrication de structures quasi-périodiques avec une symétrie atteignant l’ordre soixante a été démontrée, confirmant le modèle [73].

La figure 3.7(a) montre une image en microscope électronique d’une structure quasi-périodique 3D, fabriquée selon les paramètres décrits sur la fig. 3.5(c). La quasi-périodicité de la structure

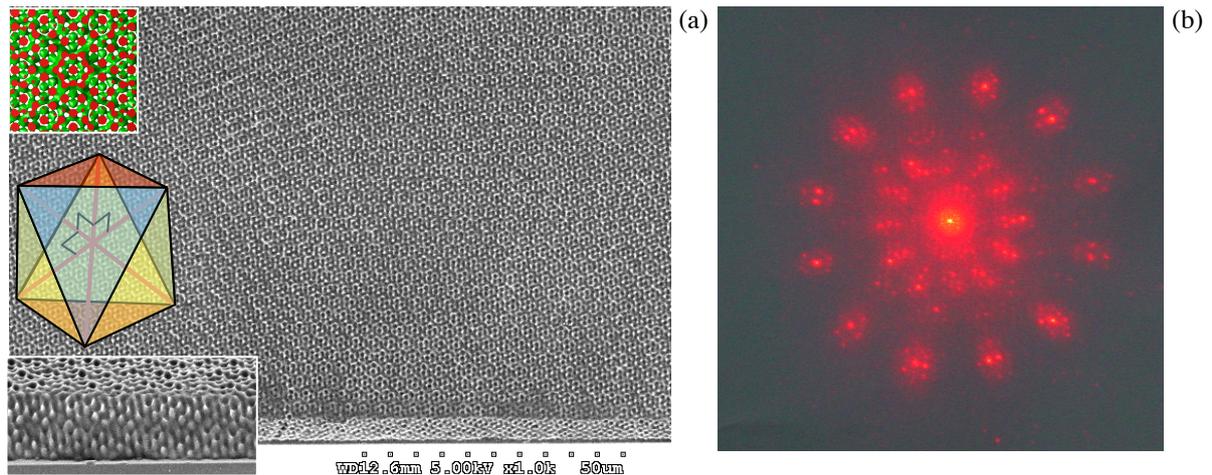


FIGURE 3.7 – (a) Image en microscopie électronique d’une structure quasi-périodique 3D, fabriquée par trois expositions à la figure d’interférence de trois faisceaux avec  $(\alpha, \beta) = (0^\circ, 54.7^\circ), (120^\circ, 54.7^\circ)$  et  $(240^\circ, 54.7^\circ)$ . L’encart supérieur montre le calcul théorique de la surface de la structure et l’encart inférieur montre une vue de côté de la structure fabriquée. L’encart central représente les 8 plans équivalents sur lesquels on peut trouver la symétrie d’ordre 18 de la structure. (b) Image expérimentale de la diffraction de la structure correspondante, montrant une distribution compliquée de la structure quasi-périodique 3D.

est bien identifiée sur la surface supérieure de la structure. L’encart inférieur de la fig. 3.7(a) montre une vue de côté (avec un angle d’inclinaison de  $60^\circ$ ) de cette structure 3D dans laquelle nous pouvons constater que la structure est également quasi-périodique dans la direction  $z$  ou dans les plans  $xz$  et  $yz$ . Il est important de rappeler que la symétrie d’ordre douze ne peut être observé qu’en dans le plan  $xy$  (pas dans les plans  $xz$  et  $yz$ ) et les sept autres plans comme illustré dans l’encart central de la fig. 3.7(a). Ces huit plans sont orientées dans quatre directions différentes, rendant la structure totalement quasi-périodique en 3D. Une mesure de la figure de diffraction de cette structure 3D est représentée sur la fig. 3.7(b). On observe bien des spots très lumineux montrant une symétrie d’ordre douze dans le plan  $xy$  de la structure fabriquée.

Notons enfin qu’il est également possible de réaliser des structures quasi-périodiques de symétrie d’ordre douze par six expositions avec  $\beta_i = 54.7^\circ$  et  $\alpha_i = 0^\circ, 30^\circ, 120^\circ, 150^\circ, 240^\circ$  et  $270^\circ$ , respectivement. Dans ce cas, la structure possède seize plans équivalents dans lesquels on obtient une symétrie d’ordre douze, ce qui rend cette structure plus isotrope en 3D.

### 3.4 Calculs de la transmission des structures quasi-périodiques

Il existe de nombreuses méthodes de calcul pour comprendre les propriétés optiques des CPs, telles que la méthode de décomposition en ondes planes, la méthode des différences finies dans l’espace et le temps, etc. [78, 79]. Pour utiliser ces méthodes de calcul, la structure des CPs doit être périodique et peut être représentée par une cellule unitaire. Toutefois, cette cellule unitaire n’existe pas dans le cas des QCPs. Le calcul de leurs BIPs est donc presque impossible. Dans certains cas particuliers de QCPs, comme, par exemple, la structure de Penrose [59], il est nécessaire d’utiliser ce que l’on appelle une super-cellule unitaire pour réaliser les calculs. Cette technique nécessite un centre de calcul de grande capacité de mémoire et un temps de calcul assez long.

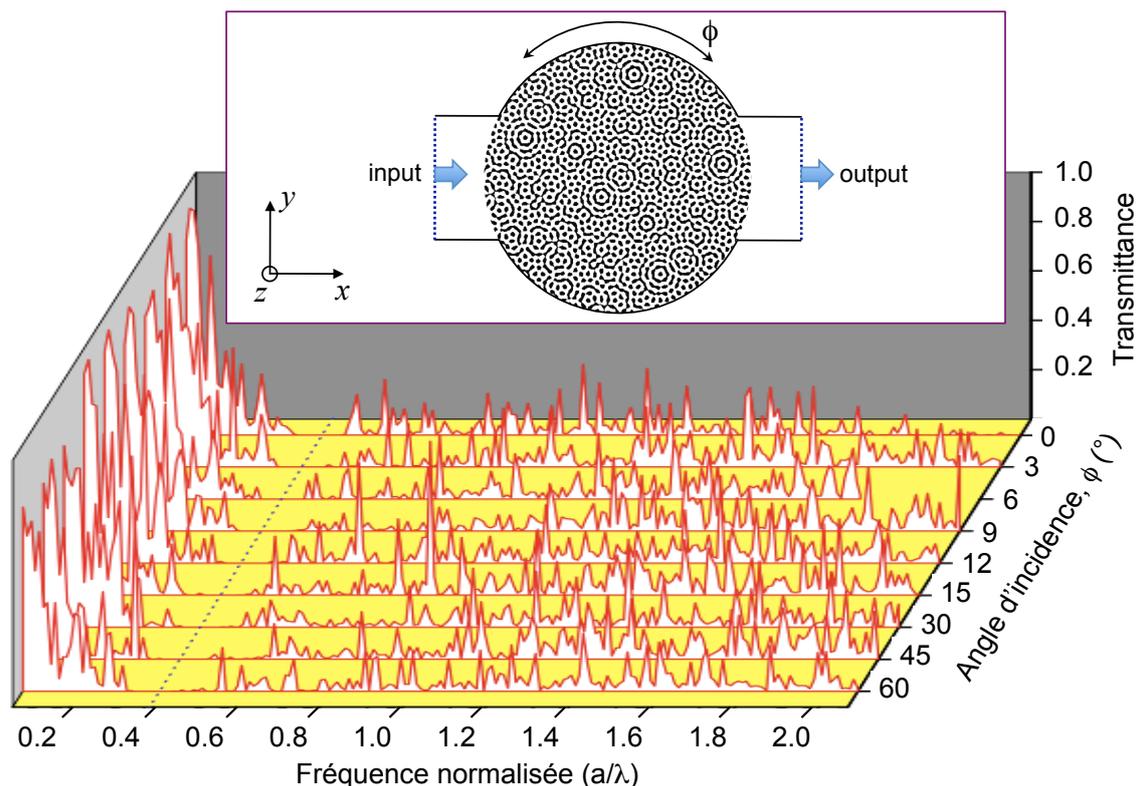


FIGURE 3.8 – Résultat de simulation du spectre de transmission (pour le mode TM) d'une structure quasi-périodique de symétrie d'ordre 24. La structure est obtenue par quatre expositions à la figure d'interférence de trois faisceaux avec  $(\alpha, \beta) = (0^\circ, 0^\circ), (15^\circ, 0^\circ), (30^\circ, 0^\circ)$  et  $(45^\circ, 0^\circ)$ . Le calcul est réalisé pour une zone de structure quasi-périodique arbitraire et le spectre de transmission est calculé pour plusieurs angles d'incidence,  $\phi$ , du faisceau de caractérisation. Une bande interdite photonique isotrope centrée à 0,4 est confirmée. L'indice de réfraction du matériau est supposé égale à 1,6.

En général, les propriétés optiques des QCPs pourraient être caractérisées par les calcul des spectres de transmission ou de réflexion d'un faisceau lumineux envoyé dans les QCPs. Pour les structures quasi-périodiques, fabriquées par la technique d'interférence de trois faisceaux avec une exposition multiple, la méthode des éléments finis (FEM) a été utilisée pour simuler les spectres de transmission pour différents angles d'incidence [72, 73]. Nous présentons ici, par exemple, les calculs pour une structure quasi-périodique 2D de symétrie d'ordre vingt-quatre, fabriquée par quatre expositions à la figure d'interférence de trois faisceaux laser (voir fig. 3.8) avec  $\alpha_i = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ$  et  $45^\circ$ , respectivement. Pour calculer, nous envoyons un faisceau lumineux au spectre large dans une structure quasi-périodique de taille finie, à des angles d'incidence différents, et nous mesurons les spectres de transmission. Les QCPs fabriqués contiennent certains domaines particuliers avec un centre de symétrie. Nous avons donc calculé les spectres de transmission pour différentes structures de dimensions finies, avec et sans centre de symétrie. De plus, puisque l'ordre minimum de la symétrie de ces QCPs est six, correspondant à une structure hexagonale obtenue par une seule exposition, il suffit de calculer le spectre de transmission uniquement pour les angles d'incidence ( $\phi$ ) entre  $0^\circ$  et  $60^\circ$ . Pour tous les calculs effectués, nous avons supposé arbitrairement que l'indice de réfraction du matériau et celui de l'air sont 1,6 et 1, respectivement. Le résultat reste le même pour n'importe quelle région de la

structure [35]. La figure 3.8 montre le spectre de la transmission d'une structure 2D de symétrie d'ordre vingt-quatre sans centre de symétrie. Une zone de fréquence normalisée pour laquelle la transmission est nulle apparaît entre 0,35 et 0,45 (fréquence normalisée,  $\omega a/2\pi c$  ou  $a/\lambda$  où  $a$  est la périodicité du cristal photonique), ce qui correspond à la BIP de la structure. Le résultat du calcul montre que les spectres de transmission obtenus avec des angles d'incidence différents sont presque les mêmes, ce qui équivaut à une BIP isotrope.

Finalement, nous remarquons que les spectres de transmission à différents angles d'incidence des structures quasi-périodiques 3D peuvent être calculés de la même façon, mais ces calculs nécessitent plus de temps et de mémoire, et nous n'avons pas tenté de le faire dans le cadre de ce travail.

## Conclusion du chapitre 3

Nous avons démontré l'intérêt des quasi-cristaux photoniques vis-à-vis des cristaux photoniques "traditionnels", en particulier l'obtention de la bande photonique interdite isotrope avec un matériau de faible indice de réfraction.

Afin de créer des structures photoniques quasi-périodiques, nous avons mis au point quelques techniques de fabrication en se basant sur l'interférence de trois faisceaux ou de trois faisceaux plus un faisceau avec une exposition multiple. L'interférence de trois faisceaux plus un faisceau permet de réaliser une structure périodique 3D avec une seule exposition. Quand la figure d'interférence est appliquée deux fois avec une simple rotation d'un angle  $\alpha = 90^\circ$  autour de l'axe de symétrie  $z$ , une structure quasi-périodique 3D est obtenue. De plus, l'interférence de trois faisceaux avec une exposition multiple présente un autre avantage : elle permet d'obtenir toutes les structures quasi-périodiques 2D et 3D avec une symétrie d'ordre très élevé. En effet, via une seule exposition, une structure hexagonale 2D avec une symétrie d'ordre six est créée. En appliquant plusieurs expositions selon des directions différentes, contrôlées par les angles  $\alpha$  et  $\beta$ , une superposition de plusieurs structures de symétrie d'ordre six peut être obtenue, conduisant à une structure quasi-périodique de symétrie d'ordre multiple de six en 2D et/ou 3D. La fabrication des structures quasi-périodiques 3D avec une symétrie d'ordre douze et des structures quasi-périodiques 2D avec une symétrie d'ordre soixante a été démontrée [73]. Des calculs de spectres de transmission des structures quasi-périodiques 2D sont réalisés, qui montrent que les BIPs de ces structures sont quasi-isotropes, même avec un contraste d'indice de réfraction faible [80]. La méthode d'interférence de trois faisceaux est également utilisée pour créer des structures de surfaces 1D, 2D dans les matériaux copolymères, comme on le montrera dans le chapitre suivant.

Concernant les structures quasi-périodiques, nous avons également calculé les propriétés optiques d'une nouvelle structure, appelée cristal photonique circulaire (CPC) [81]. Nous avons mis en évidence la raison pour laquelle ce CPC possède une bande interdite photonique isotrope dans l'espace 2D, ce qui est impossible à obtenir avec les cristaux photoniques traditionnels. Ce résultat sera présenté dans l'annexe 3.

Ces études sont très intéressantes pour la recherche dans le domaine photonique. Les nouvelles structures fabriquées par cette méthode ouvrent des possibilités pour des applications intéressantes, telles que les cavités photoniques de grande facteur de qualité [82, 83], les guides d'onde à pertes ultra-faibles [58, 84, 85]. Ces structures quasi-périodiques sont également très utiles pour des applications dans le domaine de l'optique non-linéaire [86, 87].

## Publications sur ce thème

- 3.1 N. D. Lai, J. H. Lin, D. B. Do, W. P. Liang, Y. D. Huang, T. S. Zheng, Y. Y. Huang, and C. C. Hsu, “*Fabrication of two- and three-dimensional photonic crystals and photonic quasi-crystals by interference technique*”, Chapitre 12 du livre “**Holography, Research and Technologies**”, INTECH, 253–278 (2011).
- 3.2 N. D. Lai, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Realization of highly rotational symmetric quasi-periodic structures by multi-exposure of three-beam interference technique*”, Appl. Opt. **46**, 5645–5648 (2007).
- 3.3 N. D. Lai, J. H. Lin, Y. Y. Huang, and C. C. Hsu, “*Fabrication of two- and three-dimensional quasi-periodic structures with 12-fold symmetry by interference technique*”, Opt. Express **14**, 10746–10752 (2006).

## Chapitre 4

# Méthode de gravure directe par laser par absorption à un et à deux photons

La microscopie optique joue un rôle important dans la science moderne, avec de nombreuses applications telles que l'imagerie optique, la microscopie confocale, le stockage de données optiques, les micro- et nano-fabrications, etc. [88–90]. Le contrôle et la réduction de la taille du point de focalisation d'un système optique constitue l'objectif de nombreux efforts de recherche au cours de ces dernières décennies. Afin d'obtenir un spot de focalisation très petit, l'utilisation d'un objectif de microscope (OM) de grande ouverture numérique (ON) est nécessaire. L'OM le plus moderne possède une ON de 1,4 (immersion dans l'huile). Toutefois, en raison de la diffraction, la résolution optique des OMs est limitée à environ la moitié de la longueur d'onde de la lumière utilisée. Cette limite de diffraction reste un obstacle pour tous les applications optiques et photoniques [91]. Les chercheurs proposent donc plusieurs techniques pour surmonter cet obstacle afin d'obtenir un spot de focalisation plus petit (également appelé la super-résolution), telles que la méthode d'auto-corrélation de l'étalement du point [92], la méthode de multi-axis et d'absorption multi-photons [88, 93, 94], la méthode d'ouverture annulaire [95], la méthode de polarisation assistée [96–101], l'utilisation de lames de phase ou de filtres d'amplitude [102–106], la technique de renversement du temps [107], etc.

Afin de trouver une méthode pour contourner la limite de diffraction, la compréhension de ce qui se passe au point de focalisation d'un OM de grande ON et de la dépendance de la taille du spot de focalisation avec les paramètres du système optique est très importante. Nous allons tout d'abord calculer de façon numérique la fonction d'étalement du point de focalisation des OMs de grande ouverture ( $ON > 0,7$ ) en fonction de différents paramètres du système expérimental. Nous allons étudier comment optimiser la taille du spot de focalisation en jouant sur la polarisation du faisceau lumineux, le diaphragme d'ouverture annulaire, ou bien l'absorption du matériau dans lequel le faisceau lumineux est focalisé.

Une fois la compréhension théorique acquise, nous allons employer le système optique confocal pour adresser des nanoparticules fluorescentes (imagerie) ou pour fabriquer des structures sub-micrométriques (fabrication). Il faut noter que l'utilisation d'un tel système pour l'imagerie et la fabrication dépend du mécanisme d'excitation et d'autres conditions de travail. En effet, du point de vue de l'optique pure, l'utilisation des OMs de grande ON permet d'adresser un objet dans un volume sub-micrométrique. L'utilisation d'un microscope confocal permet en outre la discrimination en profondeur de ce volume et d'améliorer la résolution longitudinale dans le plan focal [108]. Un spot de focalisation avec un volume effectif de moins de  $1 \mu\text{m}^3$  est alors obtenu. Pour adresser un grand objet (large et profond), le point de focalisation est balayé en 3D via l'utilisation d'un système de balayage piézo-électrique. Cette technique est appelée le microscope confocal à balayage laser, qui permet d'imager et de fabriquer des structures 2D et

3D de forme souhaitée avec une résolution sub-micrométrique.

Nous avons ignoré dans la discussion précédente l’aspect “matériau” dans lequel le faisceau laser est focalisé. En effet, le matériau interagit avec le faisceau d’excitation entre autres par une absorption lumineuse. L’énergie absorbée peut être convertie en une émission fluorescente (imagerie) ou déboucher vers un effet de polymérisation du matériau (fabrication). Il existe actuellement deux modes d’excitation par absorption, à un photon (OPA) et à deux photons (TPA), dont les mécanismes sont différents et qui visent à des applications spécifiques. En effet, lorsque qu’il s’agit d’une couche mince de matériau, la méthode OPA est très efficace, car elle utilise une source laser simple et moins chère, qui émet à une longueur d’onde située dans la bande d’absorption du matériau utilisé. Cependant, à cause de l’absorption linéaire, cette méthode est limitée à la surface de l’échantillon, *i. e.* à un balayage 2D. Pour une adressage optique 3D, la méthode de TPA est nécessaire, grâce à une absorption non-linéaire locale [93]. Cette technique permet aujourd’hui de nombreuses applications potentielles dans différents domaines, en particulier, l’imagerie et la fabrication des structures sub-micrométriques 3D [31, 32, 109–113]. Toutefois, le TPA nécessite des sources laser coûteuses, telles qu’un laser femto-seconde émettant à une longueur d’onde autour de 800 nm.

Dans ce chapitre, nous présenterons notre travail sur l’utilisation d’un système optique confocal employant ces deux techniques, *i. e.* OPA et TPA, pour fabriquer différentes structures 2D et 3D à base de polymères, qui sont très utiles pour des applications photoniques. En particulier, nous allons démontrer une nouvelle méthode simple et à faible coût en se basant sur l’OPA pour réaliser des résultats similaires à ceux obtenus par la méthode de TPA.

## 4.1 Système optique confocal et théorie de la fonction d’étalement du point

Considérons le système confocal illustré sur la fig. 4.1(a). Le faisceau laser est focalisé dans un matériau, par exemple, une photorésine, via un OM de grande ON. L’émission du matériau (signal de fluorescence par exemple) au point de focalisation est collectée par le même OM et renvoyée vers un système confocal composé de deux lentilles (L1 et L2), un trou micrométrique (T), un filtre (F) et une photodiode à avalanche (APD). Le miroir dichroïque (DM) sépare le faisceau d’excitation de celui de l’émission. Ce système confocal standard permet d’adresser optiquement un échantillon de volume d’environ  $1 \mu\text{m}^3$ , selon l’OM utilisé. Il peut être mis en œuvre pour fabriquer des structures sub-micrométriques (voir les sections suivantes), pour créer des structures de  $\chi^{(2)}$  dans des matériaux polymères non-linéaires (voir le chapitre 5) et pour adresser les émetteurs uniques (voir le chapitre 6).

La distribution de l’intensité au point focal de l’OM est illustrée dans la fig. 4.1(b). L’ON de l’OM est représentée par l’angle maximal  $\alpha$  ( $\alpha = \arcsin(\text{ON}/n)$ , où  $n$  est l’indice de réfraction du milieu dans lequel le faisceau lumineux est focalisé). On s’intéresse maintenant à la forme du spot de focalisation, ou bien à la distribution de l’intensité lumineuse dans la région de focalisation. Pour cela, nous allons calculer la fonction d’étalement du point (Point Spread Function ou PSF en anglais) en fonction des paramètres du système confocal, comme la polarisation du faisceau d’excitation, le masque d’amplitude, la lame de phase, etc.

Dans le cas d’un OM de grande ON ( $\text{ON} \geq 0,7$ ), la théorie de diffraction vectorielle de Debye, suggérée par Wolf et Richards [114], permet de calculer complètement la distribution de champ électromagnétique d’un faisceau lumineux monochromatique dans le volume focal. Nous remarquons qu’il est possible d’utiliser les coordonnées cartésiennes ou cylindriques pour représenter les champs lumineux au niveau de l’OM  $[(x_1, y_1, z_1)$  ou  $(r, \varphi, z_1)]$  et au point de focalisation  $[(x_2, y_2, z_2)$  ou  $(r_2, \varphi_2, z_2)]$ . En raison de la symétrie du système optique par rapport à la propagation de la lumière, le champ électromagnétique est représenté de préférence en

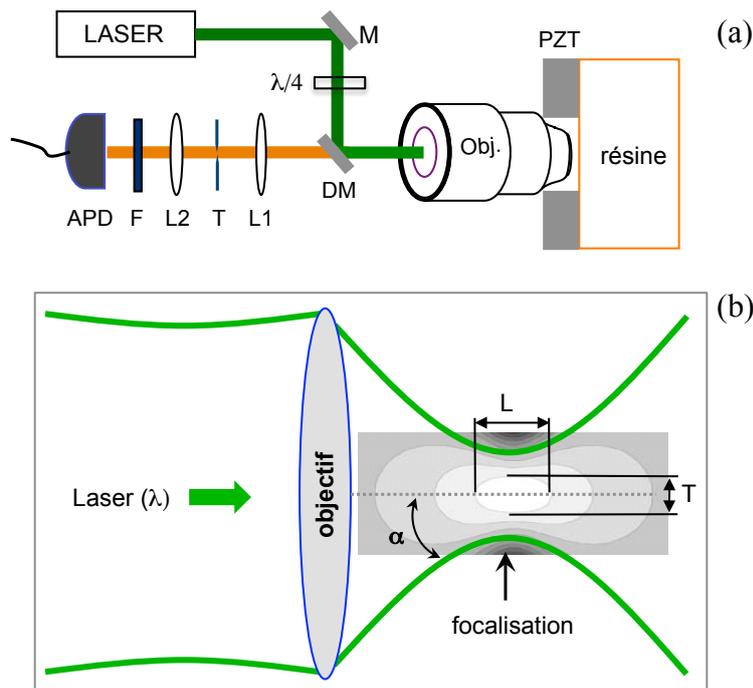


FIGURE 4.1 – (a) Schéma expérimental d'un système optique confocal qui permet d'obtenir une résolution longitudinale et transversale sub-micrométrique. Le faisceau laser est focalisé dans un spot de petite taille via un objectif de microscope de grande ouverture numérique. L'émission du matériau (fluorescence) au point de focalisation est collectée par le même objectif et renvoyée vers un système confocal composé de deux lentilles (L1 et L2), un trou micrométrique (T), un filtre (F) et une photodiode à avalanche (APD). (b) Illustration du point de focalisation de l'objectif de microscope. La taille du spot de focalisation est caractérisée par sa largeur transversale (T) et sa largeur longitudinale (L), qui dépendent de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) du faisceau d'excitation, de l'angle  $\alpha$ , c'est à dire de l'ouverture numérique de l'objectif de microscope.

coordonnées cylindriques par  $[(r, \varphi, z_1)$  et  $(r_2, \varphi_2, z_2)]$  [91]. La distribution du champ électrique dans la région focalisée est calculée par :

$$\mathbf{E}(r_2, \varphi_2, z_2) = \frac{iC}{\lambda} \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} A_1(\theta, \varphi) \cdot A_2(\theta, \varphi) \cdot \sqrt{\cos \theta} \cdot \sin \theta \cdot T(\theta, \varphi) \cdot \mathbf{P}(\theta, \varphi) \times \exp[ikn(z_2 \cos \theta + r_2 \sin \theta \cos(\varphi - \varphi_2))] d\theta d\varphi, \quad (4.1)$$

où  $\mathbf{E}(r_2, \varphi_2, z_2)$  est le vecteur champ électrique au point  $(r_2, \varphi_2, z_2)$  exprimé en coordonnées cylindriques dont l'origine se situe au point de focalisation,  $C$  est une constante,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière,  $k$  est le nombre d'onde ( $k = 2\pi/\lambda$ ),  $A_1(\theta, \varphi)$  représente le profil (amplitude et phase) du faisceau de la lumière incidente (par exemple, dans le cas d'un faisceau uniforme,  $A_1(\theta, \varphi) = 1$ ),  $A_2(\theta, \varphi)$  représente l'absorption du matériau ( $A_2(\theta, \varphi) = \exp[-\sigma s]$ , où  $s$  est la longueur optique entre chaque point de l'OM et le point focal et  $\sigma$  est le coefficient d'absorption du matériau),  $\mathbf{P}(\theta, \varphi)$  est un vecteur lié à la polarisation de la lumière incidente,  $T(\theta, \varphi)$  est une matrice de transformation ( $3 \times 3$ ) de la polarisation, et  $\theta$  est l'angle entre un rayon lumineux arbitraire et l'axe optique du système (l'axe- $z$ ).

Dans ce travail, nous avons modélisé l'équation (4.1) et réalisé des calculs numériques via le logiciel Matlab avec des codes personnels. Les simulations numériques sont faites à l'aide de la méthode de discrétisation. En effet, chaque point sur la pupille de l'OM peut être considéré

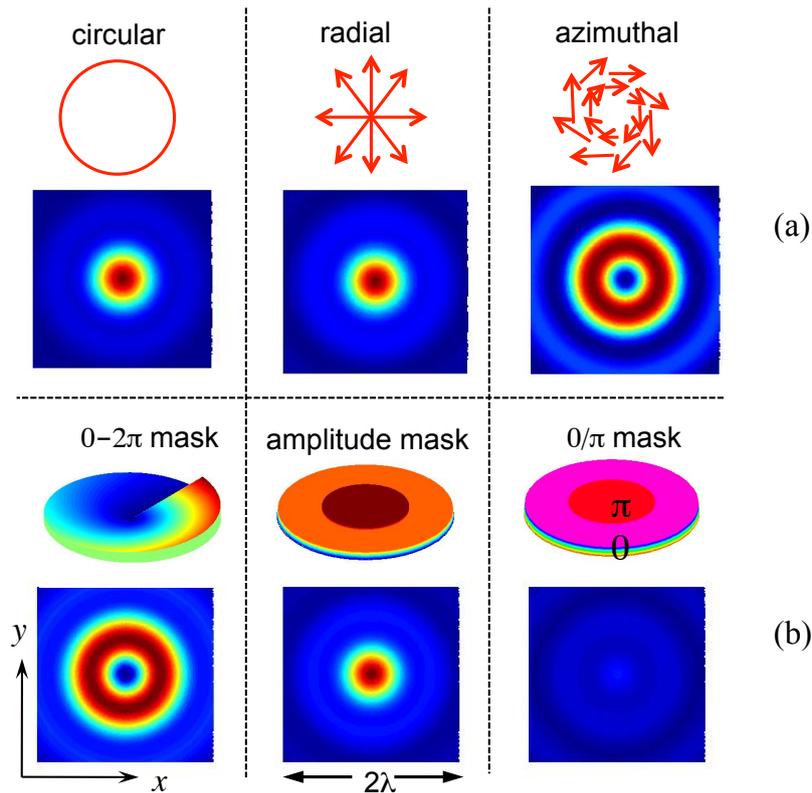


FIGURE 4.2 – Résultats de la simulation de l'intensité lumineuse dans le plan transverse de la région focale d'un objectif de microscope de grande ouverture numérique ( $ON=1,4$ ;  $n=1,515$ ). La taille et la forme du spot de focalisation varient en fonction de la polarisation (a), du profil (phase et amplitude) (b) du faisceau incident. La phase et l'amplitude du faisceau lumineux sont contrôlées par l'utilisation des lames de phase et d'amplitude.

comme une source ponctuelle qui envoie de la lumière vers la région de focalisation. L'intégration de l'équation 4.1 devrait théoriquement être réalisée pour un nombre infini de l'angle  $\theta$  de 0 à  $\alpha$  et de l'angle  $\varphi$  de 0 à  $2\pi$ , respectivement. Pour les calculs numériques, un nombre limité des rayons est utilisé, en raison de la capacité de mémoire de l'ordinateur, mais ce nombre est suffisamment grand pour que les résultats soient fiables.

## 4.2 Optimisation de la taille du spot de focalisation

Nous avons tout d'abord calculé la distribution de l'intensité lumineuse au point focal pour différentes polarisations du faisceau incident. En effet, dans le cas de l'OM de grande ON, le faisceau d'excitation est très focalisé et sa polarisation devient très compliquée au point de focalisation. Pour ces simulations, nous supposons que l' $ON = 1,4$  (OM immergé dans l'huile,  $n=1,515$ ). Cinq configurations de polarisations ont été étudiées : *linéaire* suivant l'axe  $x$  ou  $y$ , *circulaire* droite ou gauche, *elliptique*, *radiale* et *azimutale*.

Nous avons constaté que dans le cas de la polarisation *linéaire* ou *elliptique*, le spot de focalisation n'est pas symétrique, mais il est allongé le long de la direction de polarisation. Cela peut être expliqué par le fait que la polarisation *linéaire* (ou *elliptique*) ne permet pas d'obtenir une distribution symétrique des polarisations au point focal, et l'interférence de tous

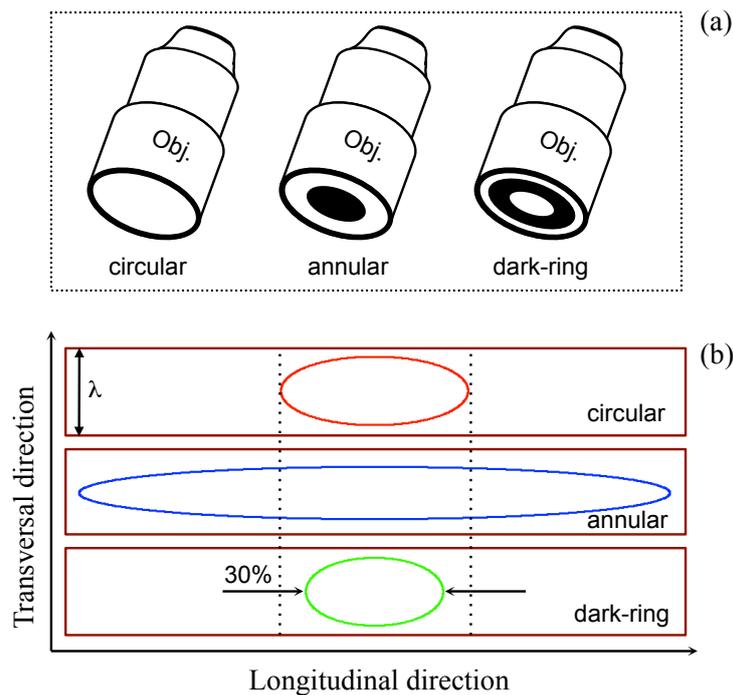


FIGURE 4.3 – Optimisation de la taille de la tache d’Airy, en utilisant des masques d’amplitude, annulaire et en anneau, et un faisceau laser avec une polarisation *circulaire*. L’introduction d’un masque d’amplitude annulaire (annular) permet d’arrêter les rayons au centre du faisceau lumineux, et donc de réduire la taille transversale du spot de focalisation tout en augmentant la dimension longitudinale. Le masque en anneau (dark-ring) réduit la taille de la tache d’Airy, en particulier celle suivant l’axe longitudinale. Les simulations sont réalisées avec  $ON=1,4$  et  $n=1,515$  pour le cas d’une absorption à deux photons [102, 115].

les rayons forme un spot lumineux de forme elliptique. Par contre, avec les trois autres configurations de polarisation, le spot focal devient parfaitement symétrique comme le montre la fig. 4.2(a), en raison de la symétrie de la polarisation dans le plan transversal. Les polarisations *circulaire* et *radiale* donnent un spot circulaire, appelé la tache d’Airy. La polarisation *radiale* permet non seulement d’obtenir un spot symétrique mais aussi une composante longitudinale  $E_z$  importante, qui est très intéressante pour des applications non-linéaires et plasmoniques. En revanche, l’utilisation de la polarisation *azimutale* permet d’obtenir un spot focal en anneau (“doughnut” en anglais). Cela s’explique par le fait que la polarisation *azimutale* induit une rotation symétrique du champ électrique autour de l’axe optique du système, ce qui annule la valeur de la composante  $E_z$  dans la région focale. Les composantes  $E_x$  et  $E_y$  interfèrent destructivement au centre du spot focal, produisant donc une tache en anneau.

La figure 4.2(b) présente la distribution de l’intensité lumineuse dans le plan transversal de la région focale en fonction de différents profils du faisceau incident (avec la polarisation *circulaire*). En utilisant un masque annulaire, nous obtenons un spot de focalisation similaire à une tache d’Airy, mais la taille transversale diminue de 15% [115] en comparant avec celle obtenue sans masque. Sa taille longitudinale est toutefois augmentée, résultant un spot de focalisation sous la forme d’une aiguille [102, 103], comme le montre la fig. 4.3(b). Par contre, en utilisant une lame de phase (ou vortex de phase) qui induit un changement de la phase des rayons lumineux autour de l’axe de symétrie de l’OM d’une quantité de 0 à  $2\pi$ , nous n’obtenons plus la tache d’Airy,

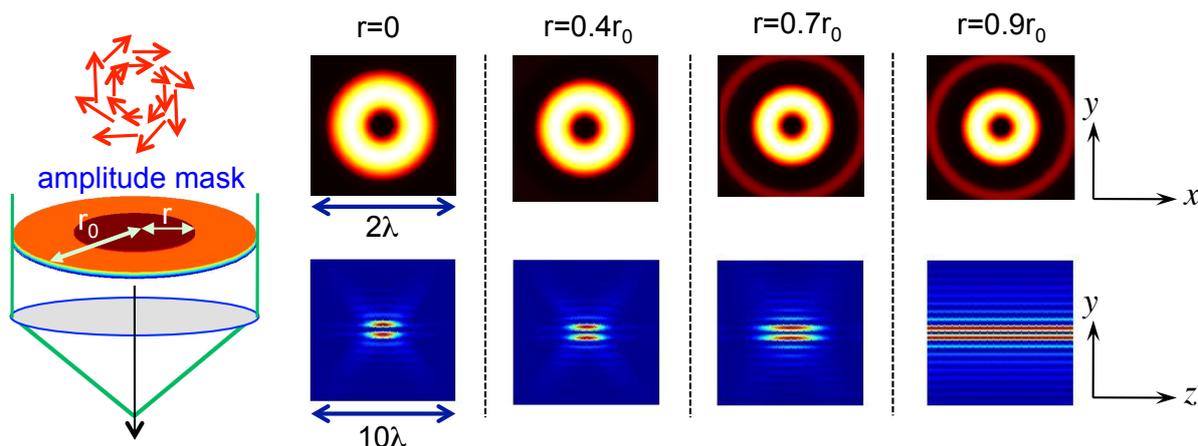


FIGURE 4.4 – Optimisation de la taille du spot en anneau, qui est obtenu par l’utilisation d’un faisceau laser avec une polarisation *azimutale*. L’introduction d’un masque d’amplitude permet d’arrêter les rayons au centre du faisceau lumineux, et donc de réduire la dimension transversale du spot de focalisation. La dimension longitudinale, par contre, augmente avec la taille du masque. Les simulations sont réalisées avec  $ON=1,4$  et  $n=1,515$ .

mais un spot en anneau dans le plan transversal, équivalent à celui obtenu par la polarisation *azimutale* présentée dans la fig. 4.2(a). Cette technique semble intéressante pour produire un tel spot en anneau, en raison de sa simplicité, si on la compare avec la création d’un faisceau laser de polarisation *azimutale*. Finalement, si une lame de phase  $0/\pi$  est introduite devant l’OM, on obtient une intensité nulle dans le plan transversal de la région focale, mais un spot en anneau dans le plan longitudinal. Tous ces spots “en anneau” (transversal ou longitudinal) sont très utiles pour des applications d’imagerie, comme par exemple, la technique d’imagerie STED (STimulated Emission Depletion microscopy) [116, 117]. La combinaison de deux lames de phase permet de réaliser une imagerie super-résolue en 3D [116, 118].

Revenons au cas du spot de focalisation sous la forme d’une tache d’Airy. Il est actuellement très intéressant de réaliser un spot de focalisation plus petit et isotrope dans l’espace tri-dimensionnel. En effet, le spot de focalisation, *i. e.* la tache d’Airy, est toujours représenté sous une forme ellipsoïdale, dont les dimensions longitudinales sont plus grandes que les transverses comme représenté sur la fig. 4.3(a) (voir également la fig. 4.1(a)). Le rapport de dimensions (Aspect Ratio (AR) en anglais) est défini par  $L/T$  où  $L$  et  $T$  sont les dimensions à la mi-hauteur de l’intensité maximale du spot de focalisation suivant l’axe longitudinal et l’axe transversal, respectivement. Ce rapport AR varie en fonction de l’ON de l’OM utilisé, et peut diminuer seulement jusqu’à 3 avec un  $ON=1,4$ . Comme discuté précédemment, l’utilisation d’un masque annulaire, la dimension transversale du spot de focalisation diminue alors que celle longitudinale augmente. L’AR augmente dans ce cas. Ce masque annulaire est donc intéressant pour les applications en espace 2D, comme l’imagerie et la fabrication 2D. Afin de réduire cet AR, c’est à dire d’obtenir un spot de focalisation plus isotrope dans l’espace 3D, nous avons mis en évidence la possibilité d’utiliser un masque en amplitude en anneau, comme représenté sur la fig. 4.3. Ce masque permet de réaliser une figure d’interférence entre les rayons au centre de l’OM et les rayons latéraux, ce qui conduit à une modulation de l’intensité suivant l’axe longitudinal, et réduit donc la longueur du spot de focalisation [115], d’un facteur jusqu’à  $\approx 30\%$ . La figure 4.3(b) présente une comparaison du spot de focalisation dans le plan longitudinal pour les trois cas, sans masque, avec masque annulaire, et avec masque en anneau, et

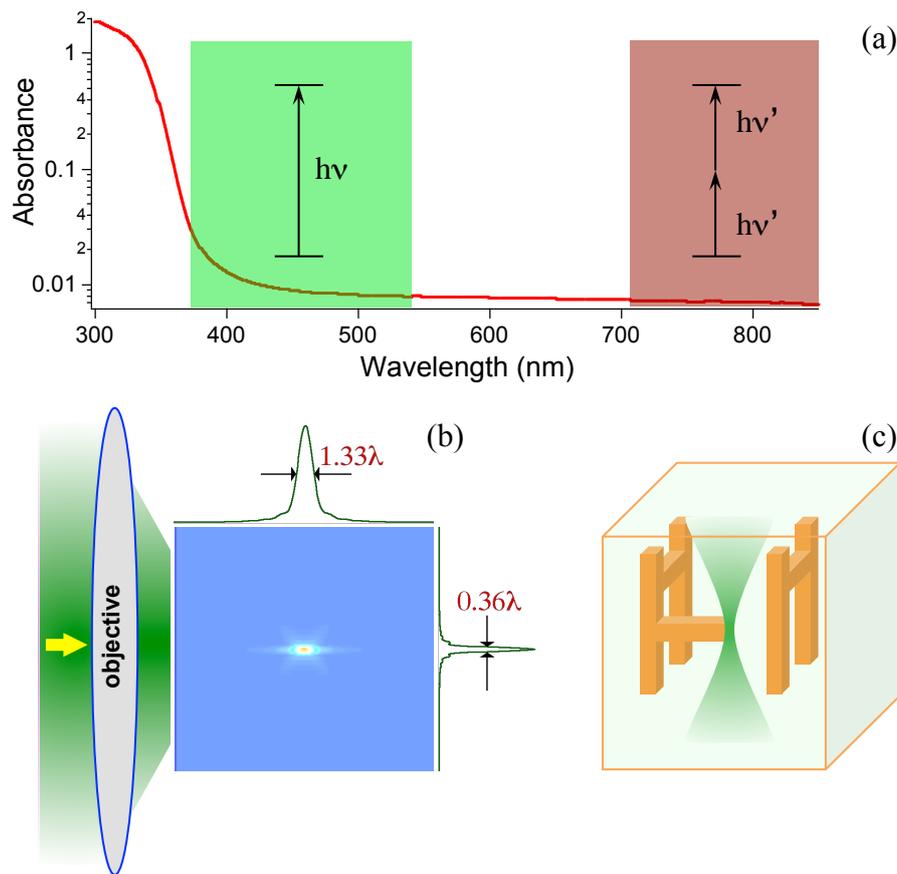


FIGURE 4.5 – (a) Spectre d'absorption d'un matériau, et illustration du phénomène d'absorption à un photon et à deux photons. (b) L'utilisation d'un objectif de microscope de grande ouverture numérique permet de focaliser le faisceau lumineux dans un spot sub-micrométrique. Grâce à l'utilisation de l'effet d'absorption à deux photons ou de l'absorption linéaire mais ultra-faible, un changement local (physique ou chimique, etc.) peut être réalisé au point de focalisation où l'intensité lumineuse est suffisante. (c) En balayant ce spot de focalisation en 3D, une image ou une structure 3D avec une résolution sub-micrométrique peut être obtenue.

pour une absorption à deux photons.

En manipulant les paramètres du faisceau d'excitation, tels que la polarisation, l'amplitude ou la phase, nous pouvons donc contrôler et optimiser le spot de focalisation de façon souhaitée. Nous avons ensuite proposé de combiner par exemple un faisceau laser de polarisation *azimutale* avec un masque annulaire afin de réduire la taille du spot en anneau. La figure 4.4 montre la distribution de l'intensité dans les plans transversal et longitudinal de la région focale en fonction du rayon du masque annulaire. Comme dans le cas de la polarisation *circulaire* [102, 115], le masque annulaire permet de diminuer la taille du spot en anneau, par une réduction de  $\approx 20\%$ . Ce résultat est intéressant car il permettra de diminuer la puissance nécessaire pour l'imagerie STED. En outre, comme nous pouvons le voir dans le plan  $yz$  de la fig. 4.4, la dimension longitudinale du spot de focalisation augmente et devient un tube noir et non-diffracté de longueur  $> 10\lambda$ . Le spot en anneau de taille petite et allongé peut être également utile pour des expériences de pinces optiques [90, 119].

En pratique, nous avons vérifié expérimentalement les spots de focalisation des OMs de

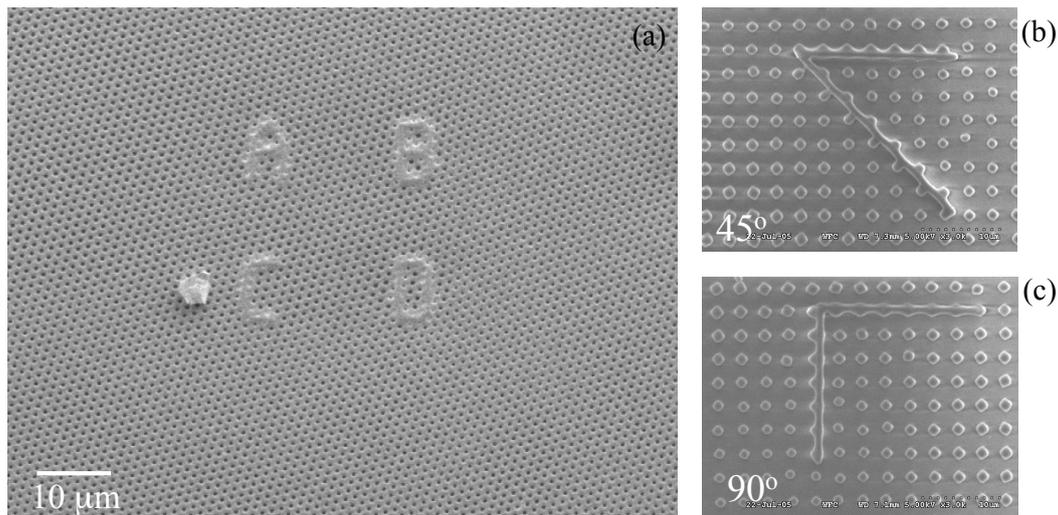


FIGURE 4.6 – Réalisation de micro et nanostructures de forme arbitraire, au moyen de la méthode de gravure directe par absorption à deux photons. Le faisceau laser femto-seconde à 810 nm est bien focalisé, via un objectif de microscope ( $ON=0,85$ ,  $n=1$ ), dans une photorésine SU8, qui est déplacée avec une résolution nanométrique en 3D grâce à un système piézo-électrique de translation. Images en microscope électronique des structures 2D fabriquées par la méthode d'interférence (c.f. chapitre 2) contenant des défauts de formes arbitraires (lettres A, B, C, et D (a) et lignes (b, c), fabriquées par la méthode de gravure directe par absorption à deux photons).

grandes ONs ( $ON=1,35$ ;  $n=1,515$  ou  $ON=0,85$ ;  $n=1$ ) en fonction de différents paramètres par la détection de la fluorescence des nano-particules d'or ou des nano-particules de diamant contenant des émetteurs uniques, ou par la fabrication des sub-microstructures en matériaux polymères. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les prédictions théoriques, et certains résultats seront présentés dans les sections suivantes et également dans le chapitre 6.

### 4.3 Introduction de défauts à la demande dans des microstructures périodiques par la technique de gravure directe par laser par absorption à deux photons

La nanotechnologie est une brique importante dans le développement des nanosciences et de leurs applications. Le choix de la technologie dépend des structures souhaitées et des matériaux utilisés pour la fabrication. La lithographie optique est un outil adapté pour fabriquer des micro et nanostructures à base de matériaux polymères et également des matériaux inorganiques.

Afin de fabriquer des micro et nano structures arbitraires telles que des guides d'ondes ou des cavités à l'intérieur de structures périodiques à 2D et à 3D de grande taille, nous avons proposé de combiner la méthode d'interférence avec les méthodes de lithographie utilisant des masques [34] et de gravure directe par laser [120]. Parmi les technologies optiques utilisées pour réaliser des structures photoniques de forme arbitraire, la méthode de gravure directe par laser présente beaucoup d'avantages. Dans cette technique, il existe deux façons d'exciter les matériaux, *i. e.* l'absorption à un et à deux photons (OPA et TPA), dont les mécanismes d'excitation sont différents et dont l'utilisation dépend des applications spécifiques. En effet, pour les applications où une couche mince de matériau est utilisée, il est très commode d'appliquer la méthode

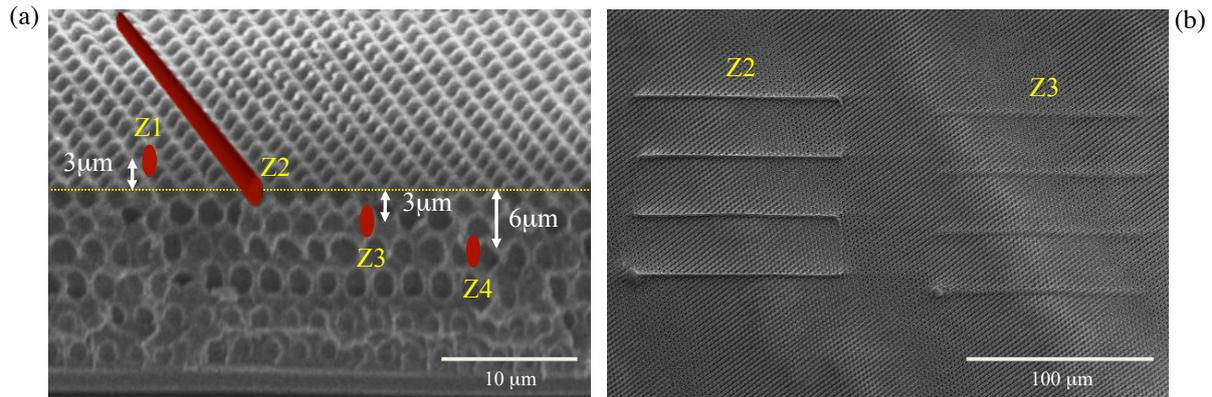


FIGURE 4.7 – Introduction des défauts souhaités dans un cristal photonique 3D. (a) Image en microscopie électronique d'une structure 3D et plan d'introduction des défauts. Structure 3D est réalisée par trois expositions de la figure d'interférence de deux faisceaux laser (c.f. chapitre 2) et les défauts sont introduits par la méthode de gravure directe par absorption à deux photons. (b) Structures 3D contenant quelques défauts. Seulement les défauts Z2 et Z3 peuvent être observés, tandis que les défauts Z1 sont hors de la structure 3D et ceux Z4 sont trop profonds à l'intérieur de la structure 3D.

d'OPA en utilisant un laser simple et moins cher émettant dans la gamme UV, c'est à dire que la longueur du laser excité est centrée sur la bande d'absorption du matériau. En raison de l'absorption linéaire, cette méthode limite cependant l'excitation à la surface de l'échantillon, et elle est possible seulement pour la fabrication des structures à 1D et à 2D. Pour l'imagerie ou la fabrication des structures 3D, il est nécessaire d'utiliser la méthode de TPA, c'est à dire que la longueur d'onde du laser excité est située hors de la bande d'absorption du matériau, grâce à une absorption non-linéaire locale. Cette méthode de TPA permet aujourd'hui fabriquer des structures 3D sub-micrométriques de forme arbitraire [31,32,111–113]. Cependant, pour réaliser un tel effet de TPA, il faut utiliser un laser de grande puissance, et souvent un laser femto-seconde émettant dans la gamme de proche infra-rouge. Dans ce travail, nous avons d'abord utilisé la méthode de gravure directe par laser par absorption à deux photons pour introduire des structures sub-micrométriques dans des structures photoniques à base de matériaux polymères [120]. Nous avons également démontré une nouvelle méthode simple et très efficace, qui permet d'obtenir les mêmes structures que celles obtenues par la méthode de TPA. Cette nouvelle méthode se base sur l'effet d'absorption ultra-faible à un photon, appelée LOPA (Low One Photon Absorption en anglais).

La figure 4.5(a) illustre l'absorption de la photorésine SU8 et les longueurs d'onde correspondant aux phénomènes de LOPA et de TPA. Pour ces deux cas, il est nécessaire de focaliser le faisceau laser dans un spot sub-micrométrique grâce à l'utilisation d'un OM de grande ON, comme le montre la fig. 4.5(b). L'intensité au point focal est un milliard de fois plus grande que celle obtenue sans focalisation, ce qui permet d'y induire efficacement les effets de TPA ou de LOPA. En balayant le point focal dans l'espace trois-dimensionnel comme le montre la fig. 4.5(c), on pourra fabriquer des structures sub-micrométriques 3D de forme arbitraire.

Dans un premier temps, nous avons construit un système d'optique confocal, comme représenté sur la fig. 4.1(a), utilisant un laser femto-seconde (durée de l'impulsion = 100 fs, taux de répétition = 89 MHz,  $\lambda = 810$  nm) pour induire l'effet de TPA. Nous avons pu fabriquer des structures sub-micrométriques arbitraires et en particulier des cristaux photoniques 3D à base de matériau polymère. De plus, nous avons utilisé ce système pour introduire les défauts

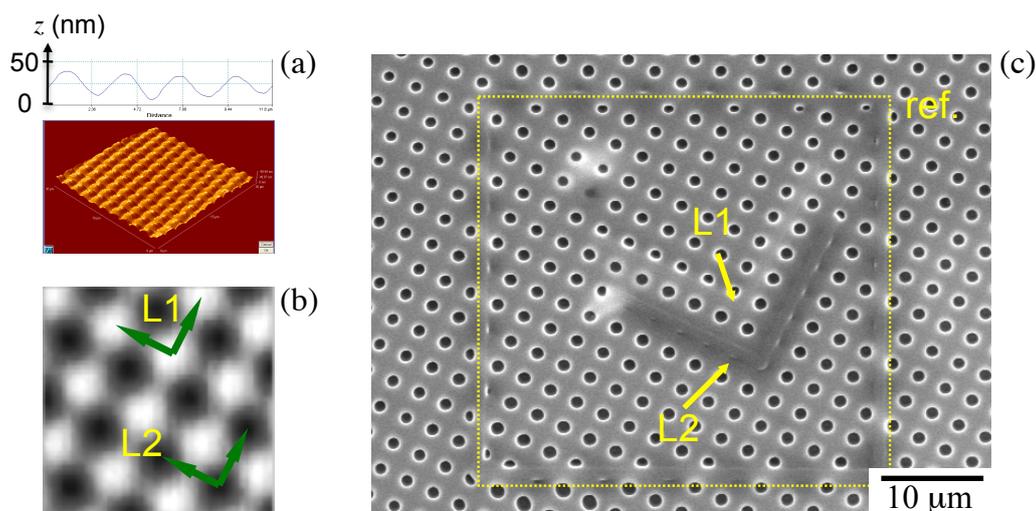


FIGURE 4.8 – Introduction de façon précise des défauts souhaités dans le cristal photonique. La structure carrée 2D est fabriquée par deux expositions à la figure d’interférence de deux faisceaux avec  $\alpha = 0^\circ$  et  $\alpha = 90^\circ$  (c.f. chapitre 2). (a) Image de la structure 2D sans développement, obtenue par la microscopie atomique, grâce à l’effet de rétrécissement (shrinkage en anglais) de la photorésine négative. (b) La structure est imagée par la méthode de gravure directe avec une excitation très faible. La position et l’orientation de la structure sont bien déterminées. (c) Image en microscopie électronique d’une structure carrée 2D contenant un défaut souhaité.

souhaités dans les structures sub-micrométriques de grand taille fabriquées par la technique d’interférence (c.f. chapitre 2) [121]. Les structures 2D et 3D en photorésine SU8 dopé H-Nu-470 (Spectra Group Limited) sont fabriquées par une exposition multiple à la figure d’interférence de deux faisceaux à la longueur d’onde du laser à 514 nm [33]. Les échantillons exposés à la figure d’interférence et non développés sont ensuite montés dans le système confocal pour introduire les défauts. Le faisceau laser femto-seconde à 810 nm est bien focalisé, via un objectif de microscope (ON=0,85,  $n=1$ ), dans les échantillons déjà structurés. Ces échantillons sont déplacés avec une résolution nanométrique en 3D grâce à un système piézo-électrique de translation. Ils sont enfin traités thermiquement et développés pour obtenir des structures souhaitées.

La figure 4.6 présente des structures hexagonale et carrée, fabriquées par deux expositions à la figure d’interférence de deux faisceaux, contenant des défauts de formes arbitraires. La figure 4.7 représente une structure cubique à faces centrées (fcc) qui est créée par trois expositions à la figure d’interférence de deux faisceaux et contient des lignes de défaut à des positions différentes suivant la direction verticale. La combinaison des deux techniques permet donc d’obtenir rapidement des structures photoniques contenant des défauts arbitraires, qui pourront servir comme des cavités ou des guides d’ondes à base de cristaux photoniques. Mais il faut noter que dans cette combinaison simple, nous n’avons pas eu le contrôle des positions et des orientations des défauts par rapport aux structures périodiques. Nous avons développé ensuite une méthode pour identifier d’abord les informations de la structure périodique (orientation, position, etc.) puis pour introduire le défaut par la technique de gravure directe de façon précise [120].

Nous avons démontré une technique utilisant un double balayage du faisceau laser femto-seconde pour la réalisation. D’abord, la méthode d’interférence avec une exposition multiple est utilisée pour créer des structures périodiques 2D et 3D. Les échantillons sont bien exposés au traitement thermique mais sans passer par l’étape de développement. Nous avons démontré

qu'il existe un effet de rétrécissement de la structure fabriquée en photorésine négative SU8. La figure 4.8(a) montre une image obtenue par le microscope à force atomique d'une structure périodique 2D carrée. On observe bien une modulation de la surface de cette structure avec une profondeur de quelques dizaines de nanomètres. Cette petite modulation est suffisante pour induire une variation de la lumière focalisée sur la surface de l'échantillon. Le système confocal, utilisant un laser femto-seconde de faible puissance ( $100 \mu\text{W}$ ), est ensuite utilisé pour imager les structures périodiques en mesurant la réflexion du faisceau laser. Notons que la puissance du laser a été choisie pour être inférieure au seuil de TPA afin que le processus de cartographie n'induisse aucun effet de polymérisation. La figure 4.8(b) représente une image obtenue par cette technique, qui permet de déterminer précisément l'orientation et les positions (des trous ou des piliers). Les défauts désirés sont désignés précisément dans ces structures, comme le montrent les structures L1 et L2 de la fig. 4.8(b). En augmentant la puissance du laser femto-seconde jusqu'à 30 mW pour induire l'effet de TPA, le même système confocal permet ainsi de créer les défauts souhaités. La figure 4.8(c) représente un exemple d'une structure 2D carrée contenant des lignes de défauts, qui sont introduits avec des orientations et des positions exactes.

De façon similaire, cette technique de double balayage pourrait être appliquée pour introduire les défauts souhaités avec précision dans des structures périodiques 3D. Dans ce cas, la surface de la structure est également modulée en raison de l'effet de rétrécissement comme dans le cas des structures périodiques 2D. En analysant uniquement la surface de la structure par une cartographie à faible puissance, nous pouvons obtenir des informations (position et orientation) de cette structure. En effet, parce qu'aucun développement intermédiaire n'est nécessaire avant la cartographie, la position et l'orientation de la structure, sous la surface et à n'importe quelle position  $z$  pourraient donc être déterminées à l'aide de la modélisation théorique de la structure fabriquée. Les défauts désirés peuvent ensuite être introduits pour des positions (transversale et longitudinale) et des orientations précises à l'intérieur des structures périodiques 3D.

#### 4.4 Fabrication des structures 3D par gravure directe avec absorption à un photon

Jusqu'à présent, il n'était pas possible d'utiliser l'effet d'OPA pour obtenir les mêmes résultats que ceux obtenus par la technique de TPA. En effet, dans le cas de l'OPA, le matériau absorbe la plupart des photons à sa surface. L'intensité lumineuse diminue exponentiellement le long de la propagation de la lumière. Si l'échantillon est épais, l'intensité du faisceau laser se réduit à zéro même dans la région de focalisation du système confocal. Ce système utilisant l'OPA n'a donc servi qu'à traiter un matériau mince, qui est repositionné dans le plan focal de l'OM [122]. Toutefois, nous pouvons remarquer que la technique d'OPA a principalement utilisé un faisceau laser dont la longueur d'onde est centrée sur la bande d'absorption maximale du matériau afin d'optimiser le processus d'excitation.

Dans un premier temps, nous avons utilisé un laser Hg-Cd émettant à la longueur d'onde  $\lambda = 325 \text{ nm}$  dans un système confocal à balayage pour fabriquer des structures sub-micrométriques à base de polymères. A cette longueur d'onde, la lumière est néanmoins très absorbée par la résine photosensible SU8. Nous avons pu seulement démontrer la fabrication de microstructures 1D et 2D souhaitées, par exemple, des guides d'ondes monomodes et des réseaux 2D avec une épaisseur limitée à  $2 \mu\text{m}$ .

Nous avons ensuite mis au point une nouvelle méthode très simple mais efficace, qui permet de cumuler les avantages des deux techniques de fabrication, OPA et TPA. En effet, nous avons utilisé la technique d'OPA en travaillant avec une longueur d'onde laser située au bord de la bande d'absorption du matériau étudié et non à son maximum. Grâce à une absorption très faible, l'intensité diminue de façon négligeable au cours de la propagation dans le matériau. En

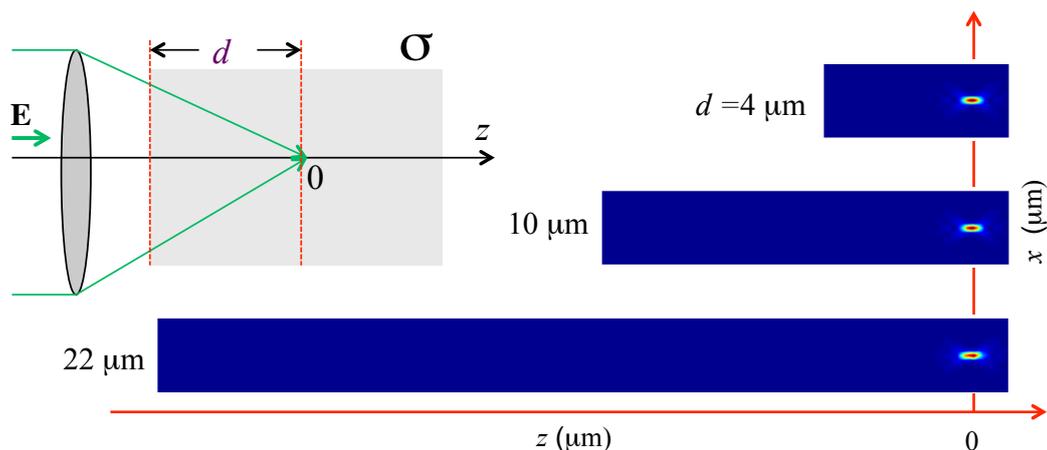


FIGURE 4.9 – Focalisation de la lumière ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) à l'intérieur d'un matériau de faible absorption ( $\sigma = 723 \text{ m}^{-1}$ ) par un OM de grande ON (ON=1,35,  $n=1,5$ ). La distribution de l'intensité lumineuse dans la région focale reste presque la même pour différentes profondeurs ( $d = 4, 10, \text{ et } 22 \text{ }\mu\text{m}$ ). Ces résultats sont calculés en utilisant une méthode vectorielle d'approximation de Debye [123].

utilisant un OM de grande ON, le faisceau laser est bien focalisé à l'intérieur du matériau, avec une très forte intensité au point focal. La figure 4.9 montre le résultat des simulations de la distribution de l'intensité dans la région focale en tenant compte de l'absorption du matériau ( $\sigma = 723 \text{ m}^{-1}$  pour la photorésine SU8 à la longueur d'onde  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) [123]. Le faisceau laser est bien focalisé (ON=1,35,  $n=1,5$ ) dans un spot sub-micrométrique (voir la fig. 4.5(b)). Ce spot garde la même intensité et la même forme pour différentes profondeurs ( $d = 4, 10, \text{ et } 22 \text{ }\mu\text{m}$ ). Nous avons constaté que avec la photorésine SU8 et un laser à 532 nm, le faisceau laser peut être bien focalisé à une profondeur de  $300 \text{ }\mu\text{m}$ , ce qui permet de réaliser des structures 3D de grande épaisseur. L'intensité lumineuse est  $10^6 - 10^9$  fois plus grande que celle obtenue sans focalisation. C'est pourquoi quelques milliWatts suffisent pour atteindre une intensité lumineuse très élevée au point focal, ce qui permet d'induire des effets optiques ou chimiques dans cette région. En outre, puisque nous travaillons avec l'absorption linéaire, un simple laser continu est nécessaire, ce qui présente beaucoup d'avantages par rapport à la technique de TPA. Cette nouvelle technique, appelée la microscopie LOPA (Low One Photon Absorption en anglais), est très intéressante pour beaucoup d'applications. En effet, elle nécessite seulement un simple laser continu de faible puissance, comme dans le cas de l'OPA, et elle permet un adressage optique en 3D, équivalent à ce qui est obtenu dans le cas du TPA. Dans le cadre de ce travail, nous avons mis au point cette microscopie LOPA qui s'avère être une excellente méthode pour fabriquer différentes structures 2D et 3D sub-micrométriques [124, 125].

La figure 4.10 présente une structure 2D constituée de piliers sub-micrométriques, qui ont été fabriqués par cette méthode de gravure directe par laser par LOPA. Chaque pilier est créé en balayant le point de focalisation suivant l'axe vertical comme le montre la fig. 4.10(c). Le diamètre des piliers est contrôlé par le temps d'exposition, et peut se réduire à 180 nm. La figure 4.11 présente une structure chirale 3D obtenue par un assemblage, couche par couche, des structures 1D avec une rotation de  $60^\circ$  entre deux couches consécutives [40]. De toute évidence, une structure 3D sub-micrométrique est bien créée, donnant des résultats similaires à ceux obtenus par la méthode de gravure directe par laser par TPA. La technique de LOPA n'exige qu'une puissance très faible, généralement de 2 à 7 mW, d'un laser continu à 532 nm,

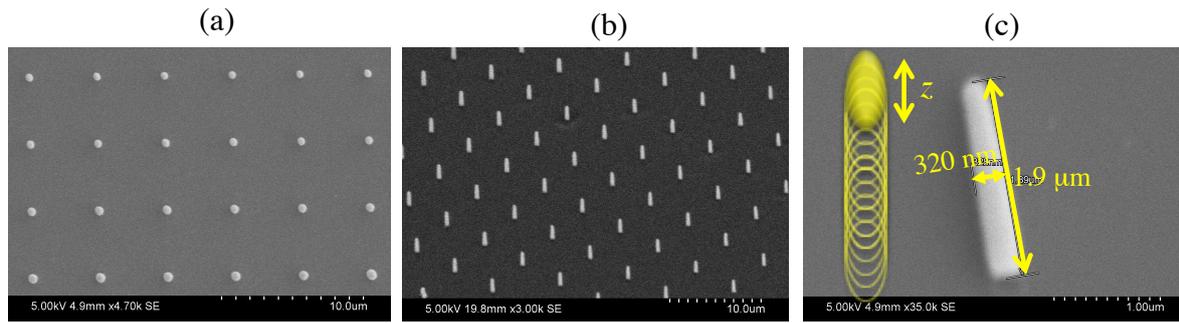


FIGURE 4.10 – Fabrication de micro et nanostructures 2D et 3D de forme arbitraire, au moyen de la méthode de gravure directe par absorption à un photon. Le faisceau laser continu à 532 nm est bien focalisé, via un objectif de microscope ( $ON=1,35$ ,  $n=1,5$ ), dans une photorésine négative SU8, qui est déplacée avec une résolution nanométrique en 3D grâce à un système piézo-électrique de translation. Images en microscope électronique d'un réseau de sub-micro-piliers : (a) vue de dessus, (b) vue de côté, (c) zoom sur un pilier.

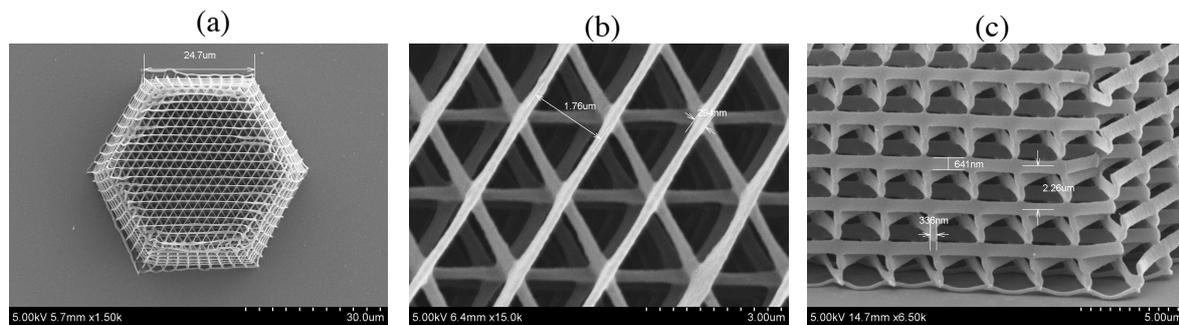


FIGURE 4.11 – Structure chirale 3D fabriquée par la méthode de gravure directe par absorption à un photon : (a) vue générale de la structure, (b) vue agrandie de dessus, et (c) vue agrandie de côté.

qui est un laser standard et à faible coût. De plus, l'utilisation d'une longueur d'onde courte (532 nm contre 810 nm) permet de réduire la taille du "voxel" (motif obtenu avec une seule exposition du spot de focalisation), qui est liée à la limite de diffraction de l'optique. Pour la structure chirale présentée sur la fig. 4.11, les tailles transversale et longitudinale d'une ligne, constituée de multiples voxels, sont de 300 nm et 650 nm, respectivement. La taille transversale d'un voxel seul est de 150 nm, mais elle devrait être encore diminuée dans la prochaine étape d'optimisation du système confocal. D'autres structures sont également fabriquées par cette méthode. La figure 4.12 montre encore une structure 3D du type spirale [126].

De plus, l'avantage de la méthode de gravure directe par laser, que ce soit par TPA ou LOPA, réside dans la possibilité de fabriquer des structures arbitraires et des défauts à la demande, c'est-à-dire n'importe où par rapport à la structure. Ces structures contenant des défauts peuvent servir comme guides d'onde ou micro-cavités à base de cristaux photoniques. La figure 4.13 montre deux exemples de structures arbitraires : des lettres L, P, Q, M, introduites dans la structure 3D du type spirale (figs 4.13(a, b)), et fabriquées librement sur une lame de verre (figs 4.13(c)). L'application d'une telle structure photonique avec défauts sera discutée dans le Projet 3.

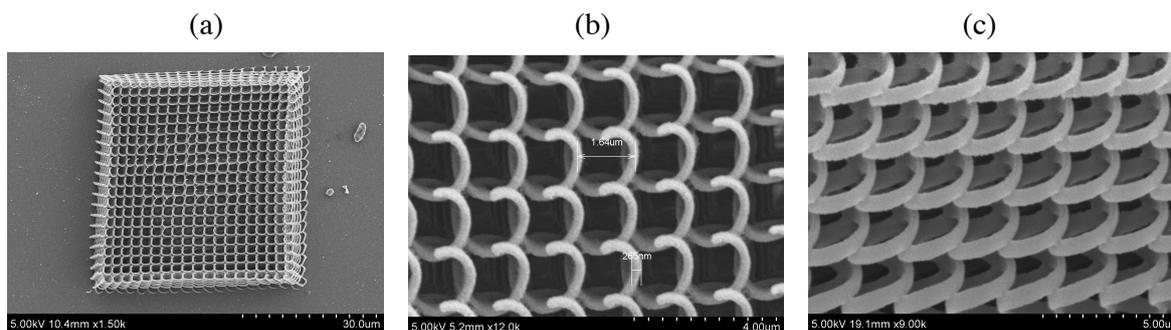


FIGURE 4.12 – Structures spirales 3D fabriquées par la méthode de gravure directe par absorption à un photon. (a) vue générale de la structure, (b) vue agrandie de dessus, et (c) vue agrandie de côté.

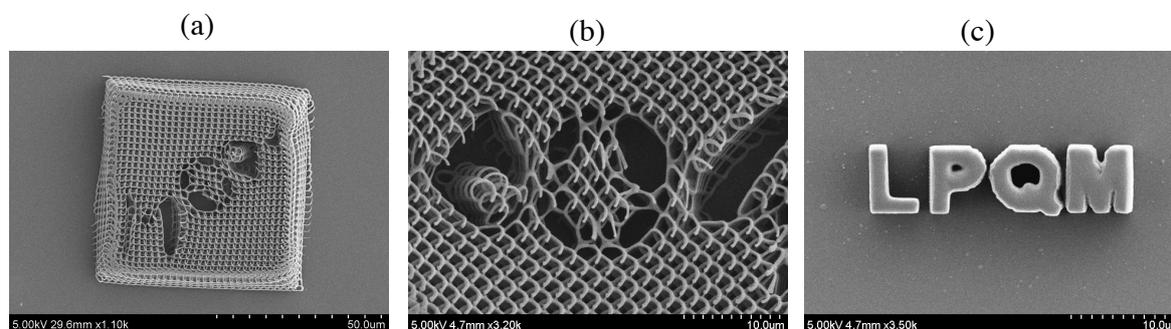


FIGURE 4.13 – Structures arbitraires 3D fabriquées par la méthode de gravure directe par absorption à un photon. (a) Structure spirale 3D contenant des défauts, *i. e.*, lettres L, P, Q, M. (b) Vue agrandie de dessus. (c) Lettres L, P, Q, M fabriquées sans structure périodique.

Notons que la taille de chaque voxel est très petite et peut être contrôlée par la puissance d'excitation (dans la gamme de 2 à 7 mW) ou la durée d'exposition. Toutefois, lorsque la séparation entre deux voxels est réduite, s'approchant du diamètre de l'anneau de diffraction du premier ou du deuxième ordre de la tache d'Airy (typiquement  $1 \mu\text{m}$ ) on observe une accumulation d'énergie. En effet, dans le cas de l'OPA, les photons pourraient être absorbés n'importe où s'ils sont présents, avec une probabilité qui dépend du coefficient d'absorption linéaire. L'énergie absorbée s'accumule progressivement en fonction de la durée d'exposition. Si une seule exposition est faite, un voxel simple pourrait être créé pour un volume dans lequel l'énergie accumulée est supérieure au seuil de polymérisation [127]. La zone où l'énergie accumulée est inférieure à ce seuil de polymérisation va être rincée au cours du développement de l'échantillon. Lorsque des expositions multiples sont appliquées, l'énergie de cette exposition pourra contribuer à la formation d'autres objets, s'ils sont très proches, et la taille du voxel augmente en conséquence. Nous avons fabriqué des réseaux 2D, constitués de voxels séparés de 0,5 à  $2 \mu\text{m}$ , et montré que cet effet d'accumulation d'énergie est très important pour une séparation plus petite que  $1 \mu\text{m}$ . Dans ce cas, une compensation de la durée d'exposition devrait être appliquée afin de créer des petits voxels de même taille au centre et au bord de la structure.

Enfin, comme mentionné ci-dessus, cette technique LOPA peut être appliquée pour tout adressage optique 3D. La fabrication des structures 3D de formes arbitraires est simplement une application particulière, mais aussi très importante. En effet, le système confocal à balayage

utilisant le LOPA pourrait imager des structures sub-micrométriques en 3D avec une puissance de laser très modeste, ce qui permet d'éviter la destruction des matériaux étudiés, en particulier en biologie. Une autre possibilité de l'utilisation de LOPA qui pourrait être également envisagée est le stockage de données 3D, qui permet de réduire au minimum le système optique à l'aide d'une diode laser très simple à la longueur d'onde appropriée.

## Conclusion de ce chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié théoriquement et expérimentalement le système optique confocal et démontré l'utilisation de ce système pour différentes applications, en imagerie et en fabrication. Nous avons tout d'abord réalisé des calculs de l'intensité dans la région focale d'un OM de grande ON. Le spot de focalisation peut être représenté sous la forme d'une tache d'Airy ou d'une figure en anneau, dépendant de la polarisation du laser d'excitation ou des masques (en amplitude ou en phase) utilisés devant l'OM. En utilisant le masque annulaire la taille transversale du spot de focalisation diminue d'un facteur de 15% alors que sa taille longitudinale augmente. Cette dernière est réduite de 30% par rapport au cas sans masque via l'utilisation d'un masque en anneau, permettant d'obtenir un spot de focalisation quasi-isotrope dans l'espace 3D. En combinant une polarisation azimutale avec un masque annulaire, nous avons démontré la possibilité de réduire la taille du spot en anneau de  $\approx 20\%$ , ce qui est très important pour les applications en imagerie STED.

Nous avons utilisé le système optique confocal pour fabriquer des structures sub-micrométriques de forme arbitraire à base de matériaux polymères. Premièrement, la technique de gravure directe par absorption à deux photons est combinée avec la méthode d'interférence pour incorporer des motifs arbitraires dans les structures 2D et 3D. Nous avons mis au point une méthode de double balayage pour introduire de façon précise ces défauts dans les structures périodiques de grande taille. Pour cela, une faible puissance d'excitation est utilisée pour identifier la structure périodique, puis une forte puissance d'excitation est appliquée pour induire la polymérisation. Les défauts sont donc fabriqués avec précision à l'intérieur de la structure périodique, avec la position et l'orientation désirées. Deuxièmement, nous avons proposé et réalisé une méthode originale, appelée LOPA, se basant sur l'utilisation d'un laser dont la longueur d'onde est située dans un domaine d'absorption ultra-faible de la photorésine utilisée. Cette méthode simple utilise un laser continu de faible puissance mais permet d'adresser optiquement des objets en 3D, en particulier la fabrication de structures sub-micrométriques 3D, similaires à ceux obtenues par la méthode de l'absorption à deux photons.

Ces études sont très importantes pour toutes les applications en optique et en photoniques, en particulier pour les applications qui demandent une super-résolution en 2D et 3D. Le système optique confocal étudié dans ce chapitre va être utilisé pour d'autres applications telles que la création des structures de  $\chi^{(2)}$  dans des matériaux polymères non-linéaires ou encore l'adressage des centres colorés uniques dans le diamant.

## Publications sur ce thème

- P4.1 M. T. Do, Q. Li, T. T. N. Nguyen, H. Benisty, I. Ledoux-Rak, and N. D. Lai, “*High aspect ratio sub-micrometer two-dimensional structures fabricated by one-photon absorption direct laser writing*”, *Microsystem Technologies*, accepted (2013).
- P4.2 M. T. Do, T. T. N. Nguyen, Q. Li, H. Benisty, I. Ledoux-Rak, and N. D. Lai, “*Submicrometer three-dimensional structures fabrication enabled by one-photon absorption direct laser writing*”, *Opt. Express*, accepted (2013).

- P4.3 Q. Li, M. T. Do, I. Ledoux-Rak, and N. D. Lai, “A novel concept for three-dimensional imaging by ultralow one-photon absorption method”, soumission (2013).
- P4.4 N. D. Lai, J. H. Lin, P. W. Chen, J. L. Tang, and C. C. Hsu, “Controlling aspect ratio of focal spots of micro-focus-region of high numerical aperture objective lens in multi-photon absorption process”, *Opt. Commun.* **258**, 167–172 (2006).
- P4.5 N. D. Lai, J. H. Lin, W. P. Liang, C. C. Hsu, and C. H. Lin, “Precisely introducing defects into periodic structures by using a double-step laser scanning technique”, *Appl. Opt.* **45**, 5777–5782 (2006).
- P4.6 N. D. Lai, J. H. Lin, P. W. Chen, J. L. Tang, and C. C. Hsu, “Three-dimensional superresolution of focus-region of high numerical aperture objective lens : applied for multi-photon-absorption irradiation”, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5931**, 593118 (1–8) (2005).

## Chapitre 5

# Étude des effets optiques non-linéaires des matériaux polymères

L'optique non-linéaire (ONL) concerne un large domaine d'applications dans les matériaux. En effet, sous l'effet d'un champ électromagnétique de forte intensité, ils subissent une modification de leur structure électronique induisant une variation de leurs propriétés optiques. Cela permet de contrôler et de manipuler les propriétés des composants électro-optiques et photoniques. En particulier, l'ONL permet d'accéder à de nouvelles longueurs d'onde dans des gammes inaccessibles aux sources de laser standards. Plusieurs raisons militent en faveur de l'utilisation des matériaux polymères en ONL à la place des matériaux inorganiques. D'abord des raisons techniques, liées au fait que dans le cas des télécommunications optiques à larges bandes, les matériaux inorganiques ont une bande passante limitée au delà de 40 GHz. Par ailleurs, la mise en œuvre peut être simplifiée dans le cas des composants organiques qui pourront être introduits dans les circuits optiques d'une manière progressive, sans modification profonde des installations. De plus, on tire profit de la flexibilité moléculaire associée à de très nombreuses possibilités de fonctionnalisation et d'orientation des chaînes de polymère.

Aujourd'hui, les polymères, avec leurs performances remarquables, sont des matériaux de choix en vue d'applications dans des composants photoniques pour le traitement des signaux optiques. L'étude des propriétés optiques, linéaires et non-linéaires, est une étape clé pour l'utilisation de ces matériaux. Ce chapitre a pour objet d'étudier les propriétés optiques non-linéaires du deuxième et troisième ordres des matériaux polymères et de manipuler ces propriétés par des techniques de pompe/sonde ou encore par le couplage au système photonique. Nous allons montrer le lien entre les matériaux non-linéaires et les structures photoniques que nous avons développées dans les chapitres précédents. Les applications de ces propriétés optiques non-linéaires dans le domaine des télécommunications et du stockage de données seront également présentées.

### 5.1 Schéma expérimental de l'expérience du type pompe/sonde

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux effets optiques non-linéaires, tels que la génération de seconde harmonique (SHG) et de troisième harmonique (THG) dans des films de polymères. Les polymères étudiés contiennent des molécules qui existent sous deux formes associées à deux isomères (trans/cis ou ouvert/fermé). Ces molécules de forme différente ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes. Nous avons donc étudié la réponse ONL de ces molécules en utilisant une expérience du type pompe/sonde, comme présentée sur la fig. 5.1. Un laser Nd:YAG impulsif (durée de l'impulsion = 7 ns, taux de répétition = 10 Hz) est utilisé comme sonde. La puissance et la polarisation du laser sont contrôlées en

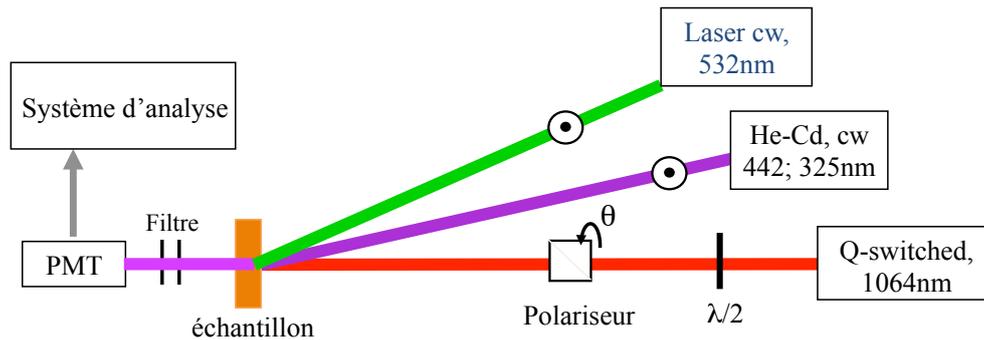


FIGURE 5.1 – Schéma expérimental de l'expérience d'optique non-linéaire du type pompe/sonde. Un faisceau laser impulsif à 1064 nm dont la polarisation est contrôlée est focalisé dans un échantillon de matériau polymère non-linéaire ( $\chi^{(2)} \neq 0$  et  $\chi^{(3)} \neq 0$ ) pour générer des ondes harmoniques (second harmonique ou troisième harmonique). Un faisceau de pompe, à 532 nm, 442 nm ou 325 nm, est également focalisé dans l'échantillon pour contrôler la réponse optique non-linéaire du matériau. Le signal des ondes harmoniques est collecté par un photomultiplicateur et analysé par un système électronique.

combinant une lame demi-onde et un polariseur. Le faisceau de la sonde est alors focalisé par une lentille dans l'échantillon formant un spot d'environ 0,1 mm. La nouvelle longueur d'onde (SHG ou THG) est émise à la sortie de l'échantillon, détectée par un tube photomultiplicateur et analysée par un système intégrateur à porte et moyennneur Boxcar. Des filtres différentiels ont été utilisés pour sélectionner seulement la longueur d'onde utile.

Pour permuter les isomères et donc induire le changement du signal de la nouvelle longueur d'onde, l'échantillon est ensuite irradié avec un faisceau laser He-Cd émettant à 325 nm et/ou à 442 nm ou avec une diode laser émettant à 532 nm. Le faisceau pompe, orienté à un angle de  $7^\circ$  à  $10^\circ$  par rapport au faisceau sonde, est focalisé dans l'échantillon via une lentille. La taille de la tache du faisceau de pompe au niveau de l'échantillon est d'environ 0,5 mm, et donc couvre bien le spot du laser de sonde. La durée de pompage est contrôlée par un obturateur électronique connecté au système intégrateur. La polarisation de la pompe est linéaire et reste fixe alors que la polarisation de la sonde peut être changée pendant l'expérience.

## 5.2 Contrôle optique de la génération de troisième harmonique d'un matériau polymère photochrome

Les dispositifs photo-commutables contenant des molécules photochromes représentent l'avenir du stockage d'information optique où l'enregistrement de l'information est réalisé par la lumière. Dans un système de mémoire optique ré-inscriptible, toutes les fonctions, lecture, écriture et effacement, sont contrôlées par l'excitation lumineuse. Différents types de propriétés peuvent être utilisées pour le stockage optique, l'indice de réfraction, la luminescence, la conductivité électrique, le couplage magnétique, etc. [128–136]. Parmi ces différents modes, la photo-commutation de la luminescence et/ou de l'activité ONL [137–140] est très prometteuse. De nombreux travaux sur les changements de fluorescence ont été développés pour la lecture non destructrice [128, 130, 136]. Concernant la photomodulation de l'activité ONL, nous avons étudié la commutation (ON/OFF) par un effet photoinduit de la THG d'un polymère photochrome, appelé "DE" (fig. 5.2(a)) [139, 140].

Les échantillons ont été préparés par un mélange de DE/PMMA dans le chloroforme avec

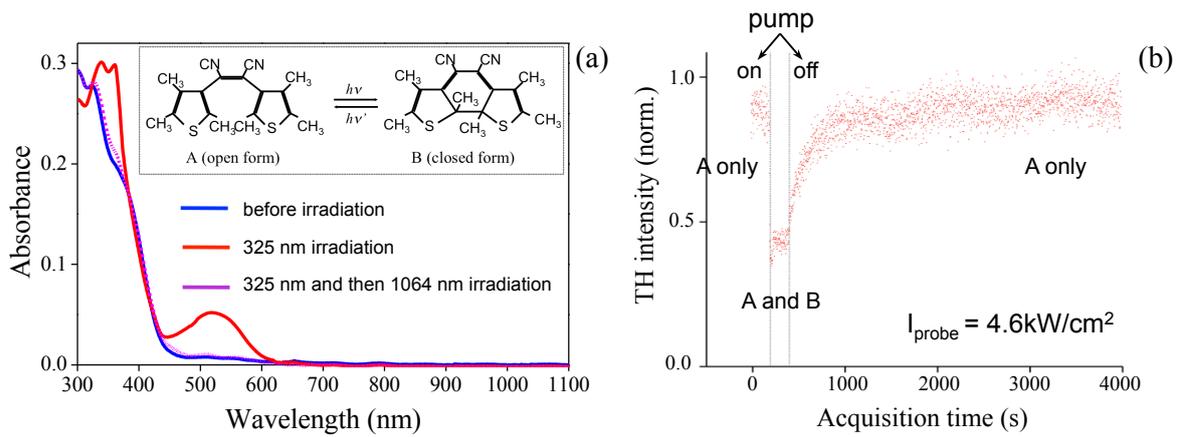


FIGURE 5.2 – (a) Spectre d’absorption du polymère photochrome DE, obtenu avant irradiation, après irradiation à 325 nm, et puis après irradiation à 1064 nm (absorption à deux photons). L’encart représente la structure moléculaire des isomères en formes ouverte (stable) et fermée (instable). (b) Évolution temporelle du signal de troisième harmonique et effet photoinduit par la pompe à 325 nm. Les traits verticaux indiquent les moments “on” et “off” de la pompe.

un pourcentage de 10%, déposé sur un verre préalablement nettoyé (l’épaisseur des films est  $\approx 1,2 \mu\text{m}$ ). Les films ont été recuits pendant une heure sur une plaque chauffante à une température proche de la température de transition vitreuse du polymère (PMMA,  $T_g = 110^\circ\text{C}$ ) pour évaporer le solvant résiduel. Des conditions d’obscurité ont été employées pour éviter l’influence de la lumière ambiante sur la réaction d’isomérisation.

Le photochromisme est la transition photoinduite entre deux isomères moléculaires A et B dont les spectres d’absorption dans le domaine du visible diffèrent. La photocoloration se fait après irradiation UV, conduisant à la “fermeture” de la liaison  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ . La molécule B obtenue est “fermée”, présentant une absorption dans le visible, du fait de l’établissement d’une structure conjuguée dans la molécule photochrome. Le retour vers l’état A se fait par absorption de lumière visible, par exemple à 532 nm. Il peut être également réalisé par un processus d’absorption à deux photons par un faisceau impulsionnel à 1064 nm, comme représenté sur la fig. 5.2(a). Le processus photochimique,  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ , est en général plus rapide que la décoloration par relaxation thermique,  $\text{B} \rightarrow \text{A}$ , dont le temps caractéristique est de quelques heures.

Nous avons démontré que la THG utilisant un laser impulsionnel à la longueur d’onde fondamentale de 1064 nm est plus efficace avec la forme A qu’avec la forme B, comme indiqué sur la fig. 5.2(b). La modulation du signal de troisième harmonique est réalisée par un effet photoinduit par pompage à 325 nm. Cette modulation (diminution) dépend donc de l’angle entre la polarisation du laser fondamentale et celle de la pompe. Ces résultats expérimentaux ont été expliqués par la théorie de “angular hole burning” lié à la redistribution angulaire de la molécule DE dont la structure est bi-dimensionnelle [139, 140]. Dans le cas d’une forte puissance de sonde (1064 nm), ce faisceau non-seulement génère du troisième harmonique à 355 nm (THG) mais il induit également le retour de l’état B vers l’état A par absorption à deux photons. C’est pourquoi le retour vers l’état A présenté sur la fig. 5.2(b) est assez rapide. Pour une faible puissance de sonde, cette constante de temps de retour est de quelques heures pour une excitation continue. Ce matériau photochrome, DE, est donc très intéressant pour les applications telles que le stockage de données. De plus, la bande d’absorption de ce matériau

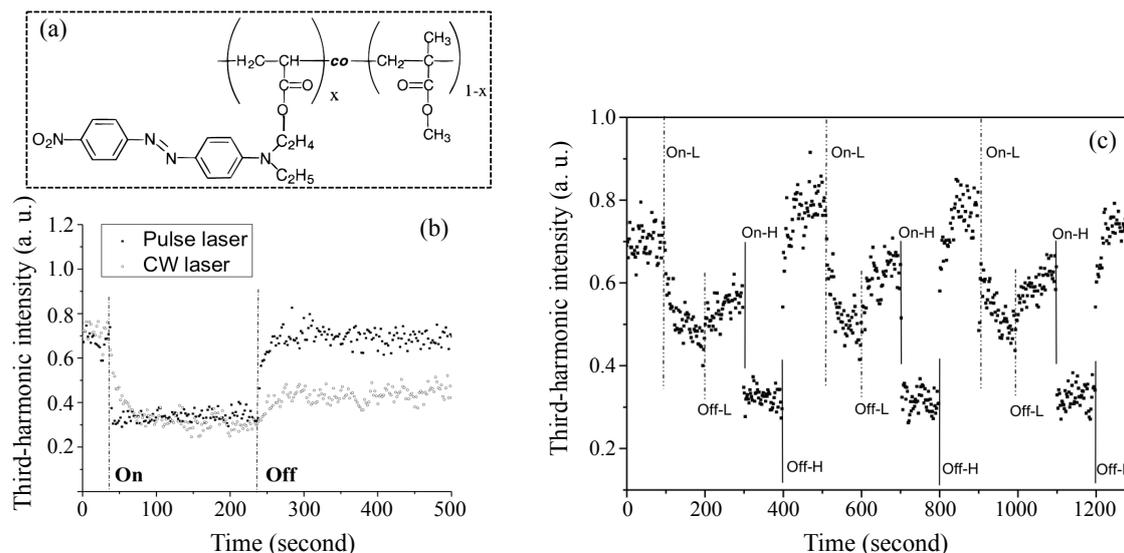


FIGURE 5.3 – (a) Structure moléculaire d’un azo-copolymère de DR1/PMMA. (b) Évolution temporelle du signal de troisième harmonique et effet photoinduit par un laser continu et impulsif à 532 nm. L’excitation impulsif induit un effet de relaxation thermique qui permet au signal de troisième harmonique de revenir rapidement au niveau initial. (c) Application de cet effet au stockage de données par des expositions alternatives de forte (H) et faible (L) puissances du faisceau d’excitation. Les traits verticaux indiquent les états “on” et “off” de la pompe.

change, cette méthode pourra également être appliquée à l’imagerie super-résolue comme on l’expliquera dans la partie “Projet de recherche”.

### 5.3 Contrôle optique de la génération de troisième harmonique d’un matériau polymère contenant des azobenzènes

Les colorants de la famille des azobenzènes sont également beaucoup étudiés et sont à l’origine de nombreuses d’applications [128, 141–144]. Le DR1 est un exemple typique de ce matériau. Nous avons utilisé un azo-copolymère de DR1/PMMA (liaison covalente), synthétisé avec proportion massique en DR1 de 15/100 [145]. La figure 5.3(a) illustre la structure moléculaire de ce copolymère. Il peut subir une réaction de photoisomérisation de la forme *Trans* à la forme *Cis* lorsqu’il est soumis à une irradiation lumineuse à  $\lambda = 532$  nm. Le retour vers la forme thermodynamiquement plus stable (*Trans*) s’effectue de façon photochimique ou thermique.

Nous avons démontré que l’isomère *Trans* possède un coefficient non-linéaire ( $\chi^{(3)}$ ) plus grand que celui de l’isomère *Cis*, comme représenté sur la fig. 5.3(b) [145]. Nous avons utilisé un laser fondamental impulsif à 1064 nm (le sonde), qui permet d’obtenir un signal de THG à 355 nm, pour minimiser l’absorption du DR1 à cette longueur d’onde. De plus, en excitant (pompage) le copolymère avec un laser à 532 nm, on peut modifier le signal de THG grâce au changement de conformation de la molécule DR1. Le retour du signal correspondant à un changement de *Cis*→*Trans* est lent en un pompage continu. Au contraire, en appliquant un pompage impulsif à 532 nm, le signal de THG revient quasi-immédiatement au niveau initial (*Cis* revient à *Trans* à 100 %), du fait de l’effet thermique rapide de l’excitation impulsif. En effet, la température de l’échantillon augmente localement et rapidement à un niveau très

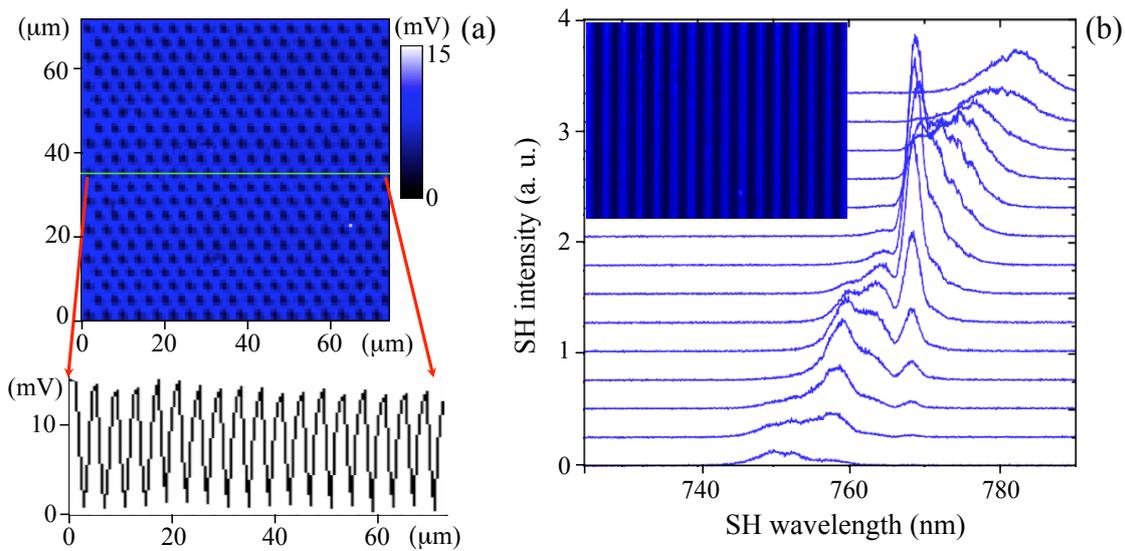


FIGURE 5.4 – (a) Image du signal de génération de seconde harmonique généré par une couche mince d’un copolymère DR1/PMMA. La structure 2D de  $\chi^{(2)}$  est fabriquée par la méthode de “depoling” par la gravure directe par absorption à deux photons, en utilisant un laser femto-seconde à 830 nm. La courbe inférieure représente le signal de seconde harmonique correspondant à la ligne verte de l’image. (b) Génération efficace de seconde harmonique (à 770 nm) en utilisant la technique de quasi-accord de phase de la structure périodique de  $\chi^{(2)}$  à 1D. L’accordabilité est réalisée en utilisant un laser femto-seconde accordable (OPO) autour de 1550 nm.

élevé, puis diminue rapidement à température ambiante pendant la durée de l’impulsion du pompage, comme c’est le cas pour expliquer la formation des nanostructures par un seul laser nanoseconde [146, 147]. Ce résultat nous permet d’obtenir une technique de contrôle optique (fig. 5.3(b)) de la THG dans ce copolymère, qui est envisagée pour l’application de stockage de données. En effet, comme représenté sur la fig. 5.3(b), le signal de THG à 355 nm est utilisé pour la lecture, et le pompage à faible intensité à 532 nm permet d’enregistrer des données alors que celui à haute intensité est utilisé pour les effacer. En utilisant alternativement les pompages de faible et de grande intensités, l’échantillon pourrait être réutilisé de nombreuses fois. La figure 5.3(b) montre trois répétitions de la procédure “lecture, écriture et effacement”, sans observation de la perte de la qualité.

Ce matériau présente également d’autres propriétés intéressantes qu’on peut utiliser pour fabriquer directement des micro et nanostructures, qui serviront comme cristaux photoniques non-linéaires, comme on le montrera dans les sections suivantes. Il sera alors également possible de mélanger ces matériaux non-linéaires avec des résines photosensibles pour fabriquer des cristaux photoniques non-linéaires par la lithographie optique.

## 5.4 Augmentation de l’efficacité de la génération de seconde harmonique par la technique de quasi-accord de phase

Le copolymère DR1/PMMA est connu pour être un matériau idéal pour la SHG, grâce à son excellente stabilité vis à vis de l’orientation moléculaire, ce qui implique une bonne stabilité de la susceptibilité  $\chi^{(2)}$ . Le problème dans ce cas est d’obtenir d’une condition d’accord de

phase du processus non-linéaire afin de maximiser l'efficacité de conversion. Afin d'améliorer l'efficacité de la SHG du matériau co-polymère, il est intéressant d'utiliser la technique de quasi-accord de phase, qui consiste à inverser le signe de  $\chi^{(2)}$  pour une période équivalente à deux fois la longueur de cohérence du matériau (quelques micromètres) [148, 149]. Plusieurs techniques ont été utilisées pour fabriquer un réseau de  $\chi^{(2)}$  dans le matériau polymère, par exemple, le greffage de couches minces de polymère [150, 151], le depoling périodique associé à la lithographie optique [152], le photoblanchiment par un faisceau UV [153], le blanchiment direct par un faisceau d'électrons [154], la méthode d'interférence [155], et la gravure directe par laser [156].

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé la technique de gravure directe par laser, comme nous l'avons déjà décrit dans le chapitre précédent, pour fabriquer une structure périodique de  $\chi^{(2)}$ , satisfaisant à la condition de quasi-accord de phase. La création de la modulation de  $\chi^{(2)}$  se base sur la technique de "depoling" par excitation optique. En effet, l'échantillon DR1/PMMA est d'abord soumis à une haute tension (1,4 kV) pour orienter les molécules et créer un coefficient  $\chi^{(2)}$  non-nul sur une large surface (l'épaisseur du film est limitée à 1  $\mu\text{m}$ ). Ensuite, nous utilisons la technique de gravure directe par laser par absorption à deux photons [157] pour, de façon contrôlée, annuler localement le  $\chi^{(2)}$ , et finalement obtenir des structures  $\chi^{(2)}$  à 1D et à 2D<sup>1</sup>.

Par cette technique, nous avons réalisé la fabrication de microstructures de  $\chi^{(2)}$  à 2D (fig. 5.4(a)) et à 1D (fig. 5.4(b)), qui sont intéressantes pour plusieurs applications telles que les cristaux photoniques non-linéaires, ou le stockage de données par l'optique non-linéaire. Pour l'instant, cette technique a permis la mise en évidence d'une augmentation de l'efficacité de la SHG, en utilisant la condition de quasi-accord de phase [157]. La figure 5.4(b) présente une structure de  $\chi^{(2)}$  à 1D avec une périodicité de 12  $\mu\text{m}$ , qui satisfait la condition de quasi-accord de phase pour un faisceau laser fondamental à 1540 nm. En utilisant un OPO dont la longueur d'onde est ajustable aux alentours de 1540 nm, nous avons montré que le signal de seconde harmonique augmente fortement à la longueur d'onde  $\lambda = 770$  nm, comme prévu par la théorie.

Afin d'obtenir une structure de  $\chi^{(2)}$  3D, nous avons utilisé la technique de dépôt multicouche (c.f. la section 2.4). Notons que dans le cas précédent, la méthode de photo-depoling induite a été utilisée pour former une structure 1D ou 2D de  $\chi^{(2)}$ . Cependant, cette approche n'est pas applicable pour la fabrication d'une structure 3D de  $\chi^{(2)}$ , qui consiste à déposer plusieurs couches de matériau avec un traitement thermique pour chaque couche. Pour cela, nous avons adopté la gravure directe par absorption à un photon pour blanchir les molécules non-linéaires. La procédure de fabrication est la suivante : i) déposer une couche de polymère DR1/PMMA sur une lame de verre/ITO, ii) blanchir les molécules DR1 par gravure directe par laser, selon une structure bien déterminée, iii) déposer une couche de PVA/SU8 sur la couche de DR1/PMMA déjà structurée, iv) déposer une couche de polymère DR1/PMMA sur la couche de PVA/SU8, v) refaire l'étape de photoblanchiment, etc. Finalement, l'échantillon est soumis à un champ électrique très élevé pour le poling des molécules DR1 (méthode de poling corona). La structure de  $\chi^{(2)}$  3D a été ainsi fabriquée [158], et confirmée par la mesure du signal de seconde harmonique de chaque couche. De plus, nous avons démontré qu'il est possible de fabriquer des structures 3D avec différentes périodes, ou encore avec des défauts. Cependant, il faut constater que cette méthode consomme beaucoup de temps pour obtenir une structure constituée de quelques couches, et la mesure du signal de seconde harmonique (supposée augmenté par la condition de quasi-accord de phase) le long de l'épaisseur de l'échantillon est difficile.

---

1. Le faisceau laser induit une réaction de photoisomérisation entre les formes *Trans* et *Cis*, et finalement détruit l'orientation des molécules. La modification de l'indice de réfraction est très faible, voire nulle entre les zones avec ou sans  $\chi^{(2)}$ .

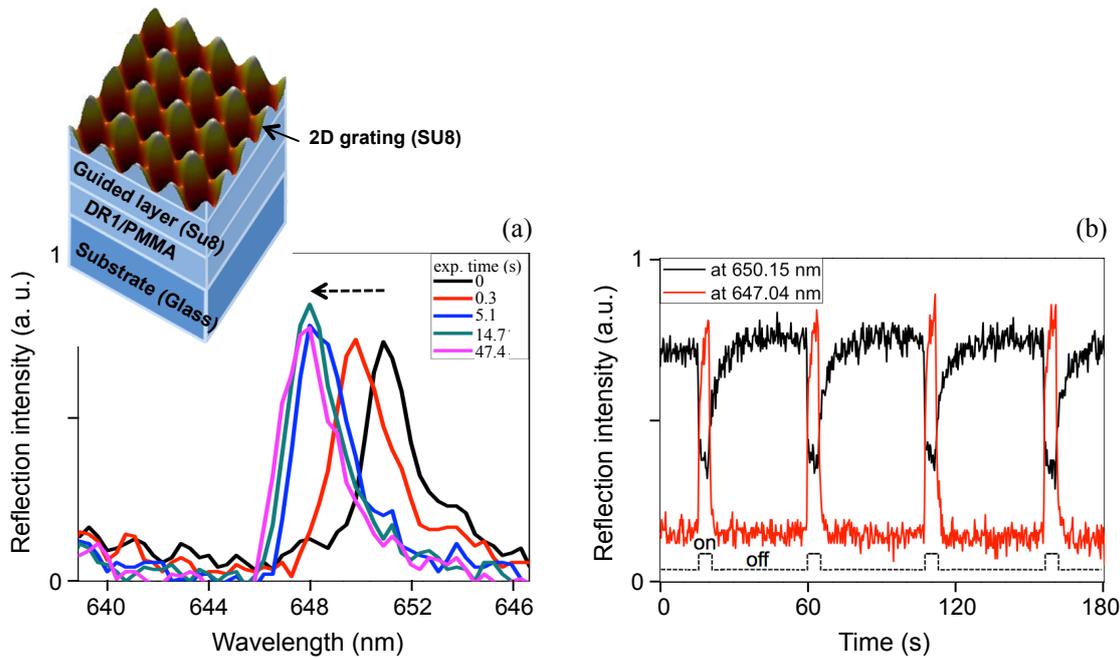


FIGURE 5.5 – Contrôle de la résonance de mode guidé (GMR) dans un guide d’onde couplé au réseau (WGS) par l’effet photoinduit du polymère dopé DR1/PMMA. L’encart représente la structure du WGS. En haut, la structure périodique carrée 2D est créée par la méthode d’interférence de deux faisceaux laser (c.f. chapitre 2). (a) Spectres de réflexion du mode GMR obtenus par un pompage à 442 nm avec une puissance d’excitation constante (70 mW) et un temps d’exposition varié : 0,3 ; 5,1 ; 14,7 et 47,4 secondes. La sonde est un faisceau de lumière blanche dont la polarisation est perpendiculaire à celle de la pompe. (b) Démonstration de modulation optique de la GMR. Les courbes noire et rouge représentent les signaux de réflexion à 650,15 nm et 647,04 nm, enregistrés par deux photodiodes indépendantes, respectivement. La ligne pointillée en bas représente le signal de pompage optique à 442 nm.

## 5.5 Modulation de la résonance d’un guide d’onde planaire

Dans cette section, nous allons présenter le résultat du couplage entre les structures photoniques fabriquées dans le chapitre 2 et les matériaux non-linéaires étudiés dans ce chapitre. Il s’agit de l’utilisation de la réponse optique linéaire d’un polymère PMMA dopé avec des molécules de DR1 pour changer la résonance du mode guidé (GMR) d’un guide d’onde planaire couplé au réseau (WGS). En effet, la molécule DR1 existe sous deux formes, *Trans* (stable) et *Cis*. L’excitation optique à une longueur d’onde appropriée permet de basculer la molécule DR1 entre ces deux formes, c’est à dire réaliser la photoisomérisation  $Trans \rightleftharpoons Cis$ . Les propriétés optiques, non-linéaire ( $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , etc.) ou linéaire (indice de réfraction ou absorption, etc.), de l’échantillon constitué de ces molécules varient avec le nombre de molécules sous les formes *Trans* ou *Cis* [159]. Nous avons donc utilisé l’effet photoinduit du matériau polymère dopé DR1/PMMA pour ajuster l’indice de réfraction d’un guide d’onde WGS, ce qui, en conséquence, change le mode de résonance du système [160].

L’encart de la figure 5.5(a) montre le guide d’onde WGS étudié, qui se compose d’un réseau carré 2D en surface, de forme sinusoïdale (SU8), d’une couche de coeur (SU8) et d’une couche de confinement (DR1/PMMA) déposée sur un substrat en verre. Pour former la couche DR1/PMMA, le polymère PMMA est dopé par les molécules DR1 avec une concentration de

6%, les deux substances étant mélangées dans une solution de chloroforme, puis déposées à la tournette. Cette couche de confinement DR1/PMMA a un indice de réfraction de 1,534 à la longueur d'onde 633 nm et possède une épaisseur de 3  $\mu\text{m}$ . La couche de coeur SU8 est déposée directement sur la surface de la couche DR1/PMMA, et polymérisée par une irradiation UV. L'épaisseur de cette couche est de 1,1  $\mu\text{m}$  et son indice de réfraction est de 1,578 à la longueur d'onde 633 nm. Enfin, une deuxième couche de SU8 est déposée sur la surface de la couche de coeur SU8 solide, et exposée à la figure d'interférence de deux faisceaux laser. Afin d'obtenir un mode de résonance GMR dans le visible, la période du réseau SU8 est choisie entre 590 et 600 nm. La profondeur du réseau SU8 est déterminée par un microscope à force atomique, de l'ordre de 230 nm.

La mesure de l'influence de la couche DR1/PMMA sur le mode de résonance GMR est réalisée par une expérience de type pompe/sonde. Un faisceau de lumière blanche (sonde) est envoyé à la surface du WGS suivant un angle de quelques degrés par rapport à l'incidence normale. Le faisceau réfléchi (sortant) du WGS est détecté par un spectromètre à fibre. Un faisceau à 442 nm (pompe) est envoyé selon la direction normale à la surface du WGS pour induire la photoisomérisation des molécules DR1. La figure 5.5(a) montre un zoom sur le mode de résonance (aux alentours de 650 nm) du WGS, mesuré en fonction de la dose de la pompe. Il est très clair que le pic de résonance de (GMR) est ajusté de quelques nanomètres par l'excitation laser à 442 nm, grâce à l'effet d'isomérisation photoinduite de la molécule DR1. Notons que le déplacement du mode de résonance disparaît quasi-immédiatement quand le pompage est arrêté. Cela est dû à un retour très rapide de la molécule DR1 de la forme *Cis* vers *Trans*, et à une redistribution rapide des molécules dans l'espace 3D. Dans ce cas, l'utilisation d'un polymère dopé DR1/PMMA est plus avantageux qu'un copolymère DR1/PMMA, pour lequel le temps de retour ou de redistribution est très long, comme déjà mentionné dans la section précédente.

Grâce à ce changement rapide du mode de résonance, nous avons démontré la possibilité d'obtenir un commutateur optique rapide en travaillant avec le signal de réflexion à deux longueurs d'onde, l'un à 650,15 nm et l'autre à 647,04 nm, par exemple. La puissance du faisceau de pompe varie entre 0 et 50 mW comme le montre la fig. 5.5(b). Lorsque la pompe est éteinte, le signal de réflexion du GMR se situe à 650,15 nm et le signal mesuré à 650,2 nm est nul. Quand la pompe est appliquée, le pic de GMR se décale de 650,15 nm vers 647,04 nm, provoquant une baisse du signal mesuré à 650,15 nm et une augmentation du signal mesuré à 647,04 nm. Le temps de commutation entre deux longueurs d'ondes est entre 0,3 et 5 secondes. De plus, après un millier de cycles ON/OFF de la pompe à une puissance de 50 mW, aucun dommage a été observé.

## 5.6 Étude de l'effet de transport de masse et fabrication de microstructures à base d'un matériau polymère non-linéaire

Comme démontré précédemment, en excitant le copolymère DR1/PMMA par un faisceau laser à 532 nm, la molécule DR1 subit une réaction de photoisomérisation  $Trans \rightleftharpoons Cis$ . Au cours de cette transformation, les azobenzènes présentent un changement structural important qui peut affecter le milieu dans lequel ils sont plongés. Le cycle "*Trans-Cis-Trans*" est donc, dans certaines conditions, à l'origine d'un mouvement de la matière [128,161]. Celui-ci intervient dans les polymères organiques à chaînes latérales de faibles poids moléculaires. De façon générale, ce mouvement de molécule se fait vers l'endroit où il n'y a pas d'excitation lumineuse. En effet, la molécule en forme "*Trans*" absorbe la lumière et se transforme en isomère "*Cis*". La molécule "*Cis*" n'est pas stable et elle relaxe vers la forme "*Trans*" en se déplaçant vers les zones de faible excitation. Par exemple, en focalisant un faisceau d'excitation à 532 nm dans un film de DR1/PMMA, il est possible de créer un "trou" de matériau car les molécules DR1 sont

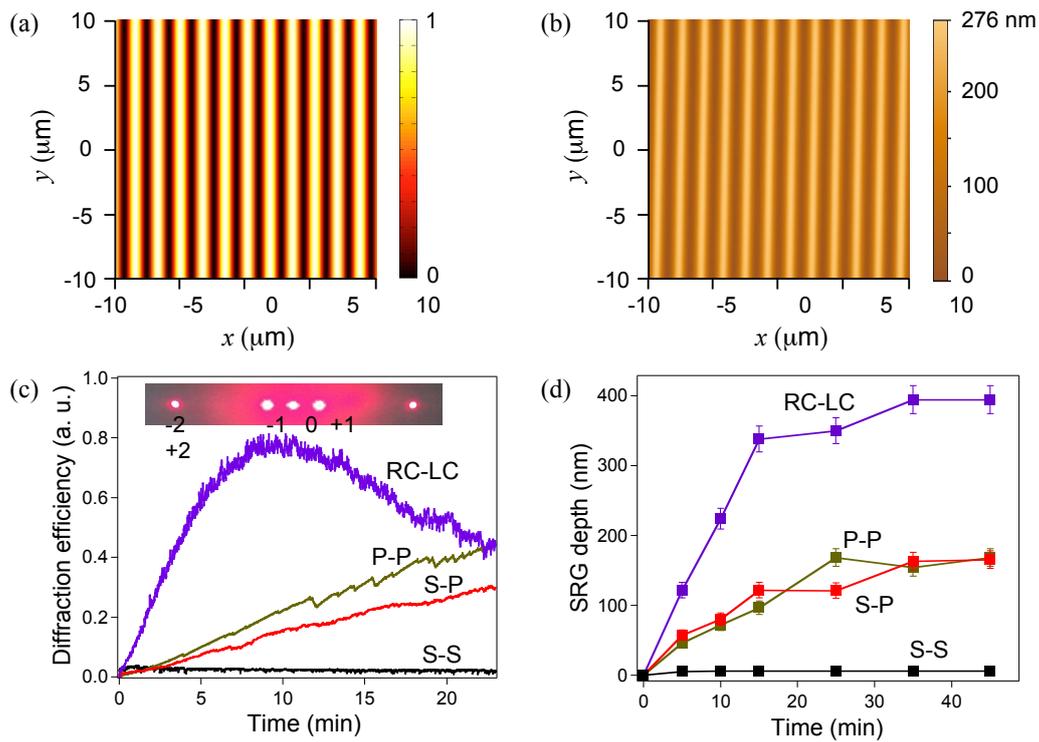


FIGURE 5.6 – Formation de la structure périodique de surface (SRG), sans avoir besoin de développement, par un gradient de champ électromagnétique de lumière. La modulation de l'intensité lumineuse est obtenue par interférence de deux faisceaux laser à 532 nm. (a), (b) Structures SRG 1D obtenues théoriquement et expérimentalement dans un film de copolymère DR1/PMMA. (c) Évolution temporelle du signal de diffraction due à la formation du SRG pour quatre combinaisons de polarisations de deux faisceaux d'interférence. (d) Variation de la profondeur de la SRG en fonction du temps d'exposition pour des combinaisons de polarisations différentes. RC, LC, P, et S représentent les polarisations circulaire gauche, circulaire droite, linéaire P (parallèle au plan d'incidence), et linéaire S (perpendiculaire au plan d'incidence), respectivement.

“poussées” en dehors de la zone d'excitation [162,163]. Il existe actuellement plusieurs modèles pour expliquer cet effet de transport de masse dans le cas des matériaux azobenzènes, mais aucun modèle n'a arrivé à rendre compte de tous les résultats observés [164–168].

Pour la création des réseaux de surface (Surface Relief Grating, SRG, en anglais), nous avons utilisé un copolymère DR1/PMMA, comme celui utilisé dans la section 5.3, mais avec un rapport de masse molaire de 30/70. Dans ce copolymère, les molécules DR1 sont attachées à la chaîne de polymère MMA, ce qui entraîne une excellente stabilité des propriétés optiques linéaires et non-linéaires et une large amplitude de la SRG créée. Le film DR1/PMMA est déposé sur une lame de verre et possède une épaisseur typique d'environ 1,7  $\mu\text{m}$ .

L'interférence de deux ou de trois faisceaux laser est utilisée pour créer un gradient de champ électromagnétique [76]. Dans ce manuscrit, nous présentons seulement quelques résultats obtenus par la méthode d'interférence de deux faisceaux laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) [169,170]. L'intensité de chaque faisceau laser mesurée à la position de l'échantillon est environ de 84  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Nous avons étudié la création des SRGs avec différentes configurations de polarisation des deux faisceaux laser, et avec différents angles ( $2\theta$ ) entre ces deux faisceaux. La figure 5.6(a) présente

une image de simulation et la figure 5.6(b) représente une image en microscopie à force atomique d'une SRG fabriquée avec  $\theta = 7^\circ$  (période de la SRG =  $2 \mu\text{m}$ ). La structure obtenue n'est pas une image parfaite de la figure d'interférence, mais la géométrie de la structure et la périodicité sont exactement les mêmes. En faisant varier l'angle  $\theta$ , nous avons pu fabriquer des SRGs avec des périodes allant de 400 nm à  $10 \mu\text{m}$  et une amplitude variant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

Les figures 5.6(c) et 5.6(d) montrent une comparaison des résultats obtenus avec différentes polarisations. Nous constatons que : i) la configuration de polarisation circulaire droite-circulaire gauche (RC-LC) permet d'obtenir de meilleurs SRGs, c'est à dire de grande amplitude et de forte signal de diffraction ; ii) la configuration de polarisation linéaire S-S permet de créer une modulation maximale de l'intensité d'interférence, mais l'efficacité de création de SRG est la plus faible, et iii) la configuration de polarisation linéaire S-P n'induit aucune modulation de l'intensité, mais crée cependant des SRGs avec une amplitude importante. Cela veut dire que dans le cas de la fabrication des structures par effet de transport de masse, il est nécessaire de trouver un compromis entre la modulation de l'intensité et la modulation de polarisation de la figure d'interférence. Notons que le polymère dopé DR1/PMMA utilisé dans la section 5.5 est également employé dans cette fabrication, mais la profondeur de modulation de surface est très faible, de l'ordre de quelques nanomètres, car les molécules DR1 ne sont pas attachées à la chaîne du polymère PMMA.

Dans tous les cas, nous avons observé que la modulation maximale de la surface de polymère est environ 30% de l'épaisseur de l'échantillon seulement. Il est donc intéressant d'optimiser la profondeur de ces SRGs, et de minimiser le temps consacré à obtenir une telle structure. Plusieurs méthodes ont été proposées pour améliorer la formation des SRGs, tels que le poling électrique, l'assistance thermique, etc. [171, 172]. Dans ce travail, nous avons mis au point une méthode optique simple, qui permet d'accélérer la formation des SRGs. Cette méthode est basée sur le contrôle du processus de photoisomérisation entre les formes *Trans* et *Cis* des molécules DR1 [169, 170]. Pour cela, nous avons utilisé un faisceau laser UV ou VIS supplémentaire et indépendant des faisceaux laser utilisés pour l'interférence, pour assister le cycle *Trans* - *Cis* - *Trans*, et donc permettre une rotation plus rapide des molécules DR1. Pour comprendre le mécanisme de cette assistance optique, le processus de photoisomérisation de la molécule DR1 avec l'aide d'un faisceau UV peut être décrit comme suit : la molécule DR1 passe de la forme *Trans* en forme *Cis* quand elle est soumise à la figure d'interférence de deux faisceaux laser verts ; si un faisceau UV (assistance) est ajouté à l'exposition, la forme *Cis* retourne rapidement vers la forme *Trans* ; le cycle *Trans* - *Cis* - *Trans* est donc accéléré et multiplié, ce qui permet la formation rapide des SRGs avec une grande amplitude.

La figure 5.7 présente l'intensité de la diffraction du premier ordre et la profondeur de modulation des SRGs créés avec l'aide du faisceau assistant UV. Nous pouvons observer clairement que l'intensité de diffraction augmente immédiatement et rapidement lorsque le faisceau UV est appliqué (fig. 5.7(a)) et atteint une valeur maximale, qui est beaucoup plus élevée que celle obtenue sans le faisceau assistant. Il est également évident que l'effet assistant dépend des polarisations du faisceau d'interférence et du faisceau UV. La configuration de polarisations pour la meilleure formation de SRG correspond au cas où la polarisation du faisceau UV est la même que les polarisations des faisceaux d'interférence. Cela s'explique par le fait que les faisceaux verts transforment l'isomère *Trans* en isomère *Cis*, et la forme *Cis* retourne rapidement en forme *Trans* par excitation UV. La polarisation du laser UV doit donc être identique à celle des faisceaux verts afin d'agir sur la même molécule DR1 orientée dans la même direction. La figure 5.7(b) représente l'évolution de l'amplitude des SRGs, obtenus dans une telle configuration de polarisation optimisée. L'amplitude de la SRG a été améliorée de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. L'évolution de la profondeur de la SRG est similaire à

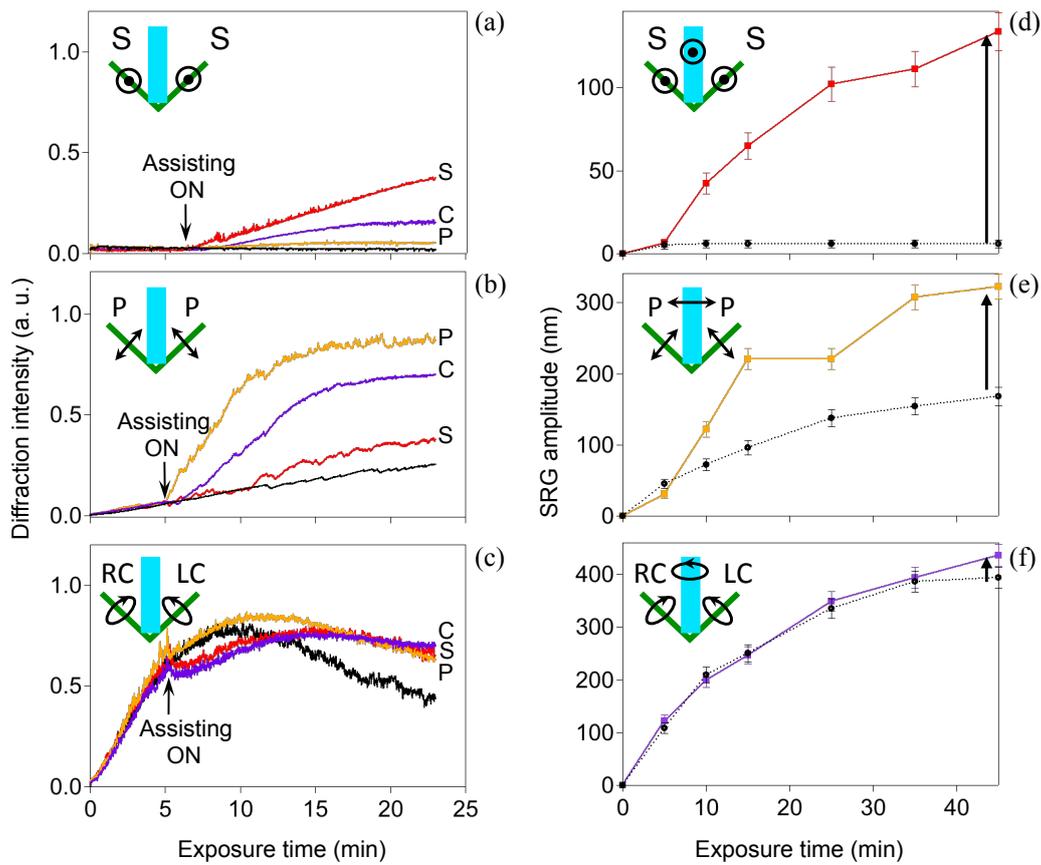


FIGURE 5.7 – Optimisation de la formation de la structure périodique de surface (SRG) par un faisceau d'assistance UV. Gauche : Évolution temporelle de l'intensité de diffraction du premier ordre des structures SRGs. Droite : Dépendance de la profondeur des SRGs en fonction du temps. Les configurations de polarisations pour les faisceaux d'interférence et d'assistance sont illustrées dans chaque figure. Les courbes continues noires (à gauche) et les courbes pointillées noires (à droite) présentent les résultats obtenus sans faisceau d'assistance UV. Ces résultats sont tracés dans chaque figure afin de les comparer à ceux obtenus avec l'aide du faisceau UV.

celle du signal de diffraction, mais n'est pas exactement la même, en particulier dans le cas des polarisations circulaires (RC-LC). En effet, le signal de diffraction ne vient pas seulement de la structure SRG, mais également d'autres réseaux d'indice de réfraction à l'intérieur du film DR1/PMMA [173].

Finalement, nous remarquons qu'il est possible de réaliser des structures 3D de matériaux non-linéaires par un assemblage de multi-couches de copolymère DR1/PMMA dans lequel le SRG est créé par l'interférence de deux faisceaux laser. Pour l'instant, nous sommes en train d'assembler alternativement des structures périodiques de DR1/PMMA et des couches de NOA pour obtenir des structures 3D photoniques non-linéaires. Ces structures peuvent être utilisées pour générer efficacement le signal optique non-linéaire, mais peuvent également servir à obtenir des réseaux de laser DFB (Distributed Feedback Laser en anglais) émettant à de multiples longueurs d'onde.

## Conclusion de ce chapitre

Nous avons étudié et utilisé les effets optiques linéaire et non-linéaire de différents types de matériaux polymères, qui sont très intéressants pour des applications en photonique, télécommunications, ou en informatique. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet photoinduit de la génération de troisième harmonique d'un polymère photochromique diaryléthène-polyméthylméthacrylate, appelé brièvement DE, et le contrôle optique de la génération de troisième harmonique d'un azo-copolymère de DR1/PMMA. Grâce à la différence de l'activité optique non-linéaire entre deux isomères de ces molécules non-linéaires, il est possible d'utiliser la détection du signal non-linéaire pour des applications telles que le stockage de données, le commutateur optique, et les mémoires optiques. En utilisant la lithographie optique (méthode de gravure directe par laser ou méthode d'interférence) aux polymères azobenzènes, nous avons mis en évidence la possibilité d'augmenter l'efficacité de la génération de seconde harmonique au moyen de la technique de quasi-accord de phase en 1D et en 2D. Nous avons ensuite étudié les propriétés optiques linéaires (indice de réfraction, photo-orientation, etc.) des molécules DR1 dans un copolymère DR1/PMMA ou dans un polymère dopé DR1/PMMA pour créer des structures de surface et également pour changer le mode de résonance des guides d'onde. C'est dans ces matériaux polymères actifs que nous avons eu l'occasion d'utiliser les techniques de fabrication développées dans les chapitres précédents pour obtenir des structures photoniques intéressantes. Les études présentées dans ce chapitre sont très utiles pour exploiter les utilisations de ces matériaux (photochromes ou azobenzènes), qui seront encore discutées dans la partie "Projet de recherche" de ce manuscrit.

## Publications dans ce thème

- P5.1 X. Wu, T. T. N. Nguyen, I. Ledoux-Rak, C. T. Nguyen, and N. D. Lai, "*Optically formation of one- and two-dimensional holographic surface relief grating*", Chapitre 7 du livre "**Holography - Basic principles and Contemporary applications**", INTECH, 147–170 (2013).
- P5.2 X. Wu, T. T. N. Nguyen, I. Ledoux-Rak, C. T. Nguyen, and N. D. Lai, "*UV beam-assisted efficient formation of surface relief grating on azobenzene polymers*", Appl. Phys. B - Laser and Optics **107**, 819–822 (2012).
- P5.3 X. Wu, T. T. N. Nguyen, D. Sun, I. Ledoux-Rak, C. T. Nguyen, and N. D. Lai, "*Incoherent UV/VIS lasers assisted surface relief grating formation*", Advanced Materials Research **560-561**, 456–461 (2012).
- P5.4 J. H. Lin, Y. C. Huang, D. B. Do, N. D. Lai, H. C. Kan, and C. C. Hsu, "*Optical modulation of guided mode resonance in the waveguide grating structure incorporated with azo-doped-poly(methylmethacrylate) cladding layer*", Opt. Express **20**, 377–384 (2012).
- P5.5 D. B. Do, J. H. Lin, N. D. Lai, H. C. Kan, and C. C. Hsu, "*Fabrication of three-dimensional polymer quadratic nonlinear grating structures by layer-by-layer direct laser writing technique*", Appl. Opt. **50**, 4664–4670 (2011).
- P5.6 J. H. Lin, N. D. Lai, C. H. Chiu, C. Y. Lin, G. W. Rieger, J. F. Young, F. S. S. Chien, and C. C. Hsu, "*Fabrication of spatial modulated second order nonlinear structures and quasi-phase matched second harmonic generation in a poled azocopolymer planar waveguide*", Opt. Express **16**, 7832–7841 (2008).
- P5.7 I. V. Kityk, I. Fuks-Janczarek, E. Gondek, J. H. Lin, N. D. Lai, C. C. Hsu, and P. Schlachicic, "*Origin of photoinduced third harmonic generation anisotropy for several*

- quinoline derivatives molecules embedded into polymethylmethacrylate (PMMA) polymer matrix*", Chem. Phys. Lett. **418**, 277–281 (2006).
- P5.8 J. H. Lin, N. D. Lai, and C. C. Hsu, "Optical control of recovery speed of photoinduced third-harmonic generation in azo-copolymer thin films", Appl. Phys. Lett. **88**, 131111 (2006).
- P5.9 N. D. Lai, W. L. Wang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, "Optical manipulation of third-harmonic generation via either one- or two-photon excitation in diarylethene-polymethylmethacrylate polymer thin films", Appl. Phys. B **80**, 569–572 (2005).
- P5.10 J. H. Lin, N. D. Lai, W. L. Wang, and C. C. Hsu, "Photoreactive third-harmonic generation via either one- or two-photon excitation in diarylethene-polymethylmethacrylate polymer thin films : theory and experiment", Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **5935**, 593511 (2005).



## Chapitre 6

# Étude des propriétés optiques et magnétiques des centres colorés NV dans le diamant

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques et magnétiques de centres colorés du diamant : le centre NV (Nitrogen-Vacancy en anglais), correspondant à l'association d'une impureté d'azote et d'une lacune dans la maille cristalline [174] et pouvant être détecté et manipulé à l'échelle du centre unique [175]. Le centre coloré NV dans le diamant s'est avéré être un objet particulièrement adapté pour la génération de photons uniques [176] et la manipulation de spin d'électrons individuels [177] à température ambiante. En particulier, son spin électronique possède un temps de cohérence très long, ce qui est intéressant pour des applications au calcul quantique fonctionnant à température ambiante [178], ainsi que pour construire un magnétomètre de très haute sensibilité et de bonne résolution à l'échelle nanométrique [179]. Pour de telles applications, un nanocristal de diamant (nanodiamant) contenant un seul centre coloré NV est un élément clé, car il peut être manipulé dans l'espace 3D avec une grande précision. De plus, les nanodiamants contenant un seul centre coloré peuvent également être couplés à un système photonique comme un cristal photonique [180] afin d'optimiser et de contrôler leurs propriétés optiques.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord l'utilisation d'un centre coloré NV individuel dans le nanodiamant comme une source de photon unique efficace à température ambiante. Nous explorons les propriétés optiques de cette source par une analyse des dipôles d'absorption et d'émission d'un centre coloré unique. Cette source de photons uniques sera utilisée dans un premier temps pour une expérience classique, à savoir l'interférence de deux faisceaux, mais dans le but de démontrer les propriétés quantiques du photon. Elle sera également utilisée dans une expérience de cryptographie quantique, mais pour une application utile dans la vie quotidienne, à savoir les communications par voie optique cryptées et donc sécurisées.

Nous allons ensuite étudier les propriétés magnétiques des centres colorés NV en vue de les appliquer à la magnétométrie à haute résolution et aux systèmes d'information quantique. Une technique simple, basée sur la détection optique de la résonance magnétique, sera démontrée pour déterminer avec précision l'orientation d'un seul spin électronique associé à un centre coloré NV unique incorporé dans un nanodiamant d'orientation arbitraire. Nous étudierons également la résonance magnétique d'un ensemble des centres NV dans un diamant massif pour les quatre orientations possibles du cristal de diamant pour loger les centres colorés NV.

Enfin, nous présenterons notre étude sur l'imagerie super-résolue des centres colorés dans le diamant. Tout d'abord, nous décrirons une expérience originale de microscopie basée sur l'effet de saturation de l'absorption, qui permet d'identifier la position des centres colorés uniques avec

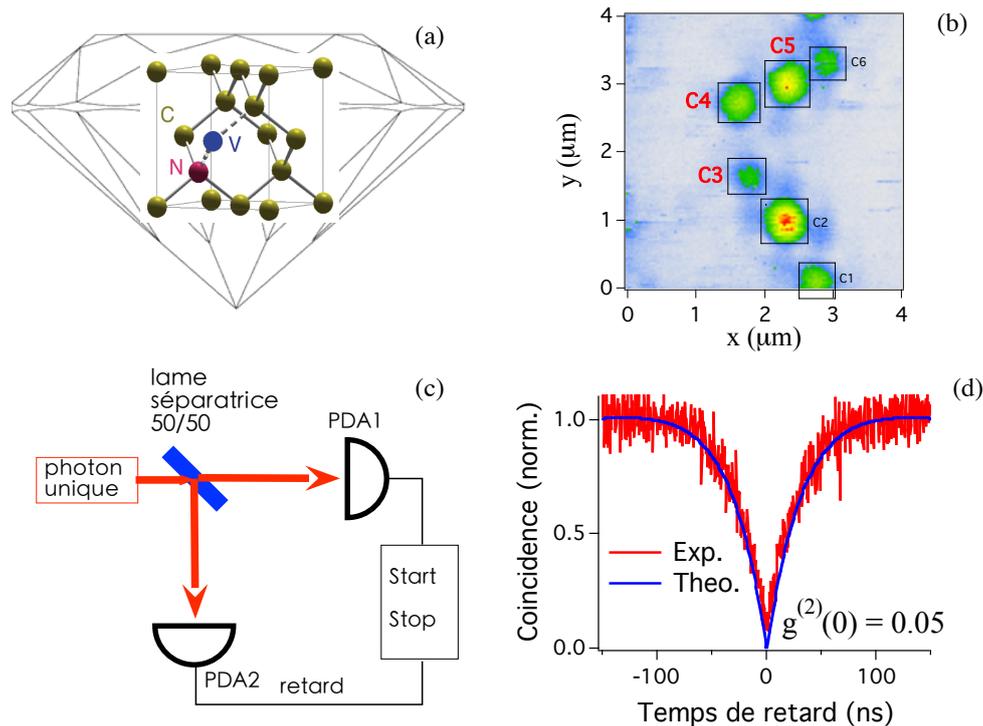


FIGURE 6.1 – Génération de photons uniques par excitation optique d'un centre coloré NV unique dans un nanodiamant. (a) Représentation du centre coloré NV du diamant. (b) Image de photoluminescence des centres colorés, avec quelques centres uniques, notés C3, C4, C5. (c) Schéma de principe de la technique de Hanbury Brown and Twiss (HBT), qui permet de déterminer la source de photons uniques. (d) Courbe de dégroupement de photon d'un centre NV unique.

une résolution inférieure à 100 nm. En utilisant une excitation impulsionnelle dans l'infra-rouge, nous mettrons en œuvre une technique originale pour contrôler rapidement le nombre de photons émis par le centre coloré NV. L'utilisation d'une telle excitation sous la forme d'un faisceau en anneau permettra également d'obtenir une image super-résolue de la photoluminescence des centres colorés NV.

## 6.1 Étude de centre coloré NV pour la génération de photons uniques

La source de photons uniques est un élément clé dans beaucoup d'applications potentielles dans le domaine de l'information quantique. Une telle application envisagée dans le cadre de ce travail est la cryptographie quantique en espace libre. L'idée physique simple pour réaliser une source émettant des photons uniques est d'exciter une molécule unique, qui absorbe un photon et émet un photon à la fois. Les centres colorés dans le diamant, équivalents aux molécules artificielles, présentent des caractéristiques qui sont très prometteuses pour la réalisation d'une source de photons uniques. Parmi les centres colorés, le centre NV (azote-lacune) est le plus intéressant, dû en particulier à sa grande photo-stabilité à température ambiante. Ce centre est constitué d'un atome d'azote (N) et d'une lacune (V), comme illustré sur la fig. 6.1(a).

Ce centre coloré peut se trouver dans les diamants naturels [174], mais peut être également

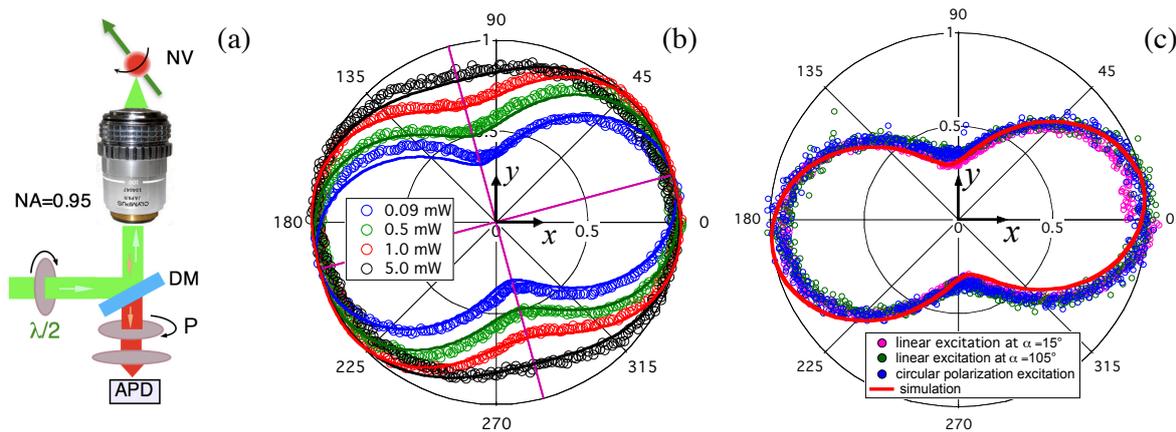


FIGURE 6.2 – Technique tout optique qui permet de déterminer les dipôles et leurs orientations d’un centre coloré unique dans un nanodiamant. (a) Schéma expérimental de l’expérience utilisée pour déterminer les dipôles d’absorption et d’émission. La polarisation du faisceau d’excitation est contrôlée par la rotation d’une lame demi-onde. La polarisation de l’émission est vérifiée par un polariseur tournant. (b) Le signal de photoluminescence en fonction de la polarisation du faisceau d’excitation montre l’existence de deux dipôles optiques orthogonaux d’un centre NV unique. La photoluminescence dépend fortement de la puissance de pompe due à l’effet de saturation (voir la section 6.6). (c) Le signal de photoluminescence enregistré en fonction de sa polarisation montre l’effet de transfert d’énergie entre deux dipôles optiques d’un centre NV unique. Les calculs théoriques sont également présentés dans chaque figure (courbes continues), pour chaque puissance ou polarisation du laser d’excitation.

créé de façon artificielle [181–184]. Le système confocal présenté dans le chapitre 4 est utilisé pour adresser optiquement un ou multiple centres colorés NV dans un nanodiamant ou dans un diamant massif. Un laser continu ou impulsif à 532 nm (puissance moyenne de moins de 1 mW) est utilisé pour exciter le centre coloré. Le faisceau laser d’excitation est focalisé dans l’échantillon à travers un objectif de microscope (OM) de grande ouverture numérique (ON = 0,95,  $n = 1$ ). L’échantillon est monté sur un système piézoélectrique, qui permet de le balayer en 3D avec une résolution nanométrique. La photoluminescence du centre coloré NV est collectée par le même OM et envoyée vers une photodiode à avalanche au silicium fonctionnant en régime de comptage de photons. Le signal luminescent est spectralement filtré pour bloquer le faisceau d’excitation par un filtre passe-bas avec une longueur d’onde de coupure à 580 nm.

Dans un premier temps, nous avons utilisé des nanodiamants contenant des centres colorés NV individuels. L’échantillon de diamant est préparé suivant la procédure décrite dans la réf. [176]. Les nanocristaux de diamant synthétique de type Ib (de Beers, Hollande) de diamètre moyen d’environ 90 nm sont dispersés dans une solution de polymère (Poly-vinylpyrrolidone, 1% de masse en propanol) pour former une suspension colloïdale stable. La solution est étalée en couche mince sur un miroir diélectrique par centrifugation. L’utilisation du miroir diélectrique avec une réflectivité maximale 99,97% dans la gamme de longueur d’onde 630 – 750 nm permet d’augmenter l’efficacité de la collection de la photoluminescence des centres NV. La concentration des nanoparticules et la vitesse de la tournette sont optimisées pour obtenir une densité de nanoparticules d’environ un nanodiamant par  $9 \mu\text{m}^2$  de la couche mince de polymère. En raison de la symétrie  $C_{3v}$  des centres NV dans le cristal de diamant, le centre NV peut être aligné le long d’un des quatre orientations possibles associées à l’axe [111] du cristal [185, 186].

Cependant, les nanodiamants sont orientés de façon aléatoire à la surface du substrat, et leurs orientations sont donc inconnues.

La figure 6.1(b) présente une image de photoluminescence des centres colorés dont quelques centres sont uniques, notés C3, C4, C5. Les centres colorés sont bien séparés et étudiés individuellement. Pour vérifier la signature de photons uniques, nous avons utilisé un système d'autocorrélation d'intensité de type Hanbury Brown et Twiss en régime de comptage de photons, comme le représenté sur la fig. 6.1(c). Le faisceau photoluminescent est divisé par une lame séparatrice en deux sous-faisceaux, qui sont ensuite détectés par deux photodiodes à avalanche. En faisant varier le retard de détection d'une photodiode, il est possible de vérifier s'il y a une détection simultanée entre ces deux détecteurs. Le dégroupement de photons d'un centre NV unique est clairement montré sur la fig. 6.1(d). Avec une puissance d'excitation de 0,5 mW d'un laser continu, nous obtenons à peu près 300 000 photons par seconde. La photoluminescence est saturée pour une puissance d'excitation supérieure à 1 mW.

Notons qu'il existe deux types de centres colorés NV : des centres chargés négativement  $NV^-$  et des centres neutres  $NV^0$ . La création de ces centres dépend de plusieurs conditions, notamment de l'oxydation de surface et de la taille du nanodiamant [187]. Nous avons montré expérimentalement la possibilité de convertir un centre unique  $NV^-$  en un centre unique  $NV^0$  par une excitation optique de grande puissance (typiquement 15 mW) [188]. La conversion de charge est vérifiée par des mesures de spectre d'émission, de dégroupement de photons, etc. Nous constatons que pour le même centre coloré NV, le nombre de photons émis par un centre neutre  $NV^0$  est 1,5 fois plus grand que celui émis par un centre chargé négativement  $NV^-$ . Ce qui suggère d'utiliser les centres  $NV^0$  pour tous les applications qui nécessitent une source de photons uniques, comme la cryptographie quantique, ou le marquage fluorescent en biologie. Cependant, il est démontré que ce centre neutre  $NV^0$  ne possède pas un spin électronique unique, contrairement au cas du centre chargé négativement  $NV^-$ . C'est pourquoi, dans notre travail, nous cherchons à étudier et à utiliser plutôt les centres individuels  $NV^-$ , que nous appelons simplement centre coloré NV.

Pour approfondir nos connaissances sur le centre coloré NV, nous avons étudié et mis en évidence l'existence de ses deux dipôles et leur échange d'énergie. En effet, pour la plupart des applications, il est important de connaître l'orientation des dipôles optiques du centre coloré dans nanodiamants afin de coupler efficacement la photoluminescence NV à la structure photonique.

Pour cette étude, la polarisation de la lumière d'excitation est contrôlée par une lame demi-onde tournante et la polarisation de la photoluminescence est analysée par un polariseur mince monté sur un système de rotation motorisé (voir la fig. 6.2(a)). Dans un premier temps, nous avons tourné la polarisation linéaire du faisceau d'excitation et détecté tous les photons émis (sans analyseur). La figure 6.2(b) montre le signal de photoluminescence en fonction de l'orientation de la polarisation du faisceau d'excitation. Afin d'expliquer ces résultats expérimentaux, nous avons également développé un modèle théorique concernant les dipôles d'absorption et d'émission d'un émetteur unique. Les calculs théoriques montrent que les résultats expérimentaux obtenus correspondent à l'existence de deux dipôles optiques orthogonaux d'un centre NV unique. Considérant le repère du laboratoire ( $Oxyz$ ) avec le centre NV à l'origine  $O$  et l'axe  $Oz$  suivant l'axe optique de l'OM, par exemple, les ajustements théoriques peuvent également confirmer l'orientation exacte de chaque dipôle. De plus, le plan contenant ces deux dipôles est perpendiculaire à l'axe du centre NV [185, 189]. Nous pouvons donc déduire l'orientation du centre NV dans l'espace 3D par un couple d'angles  $\theta = 53^\circ$  et  $\phi = 105^\circ$ . Ce résultat sera confirmé par une autre technique de mesure en utilisant le signal de résonance magnétique (voir la section 6.4).

Deuxièmement, nous avons fixé la polarisation du faisceau d'excitation (linéaire ou circu-

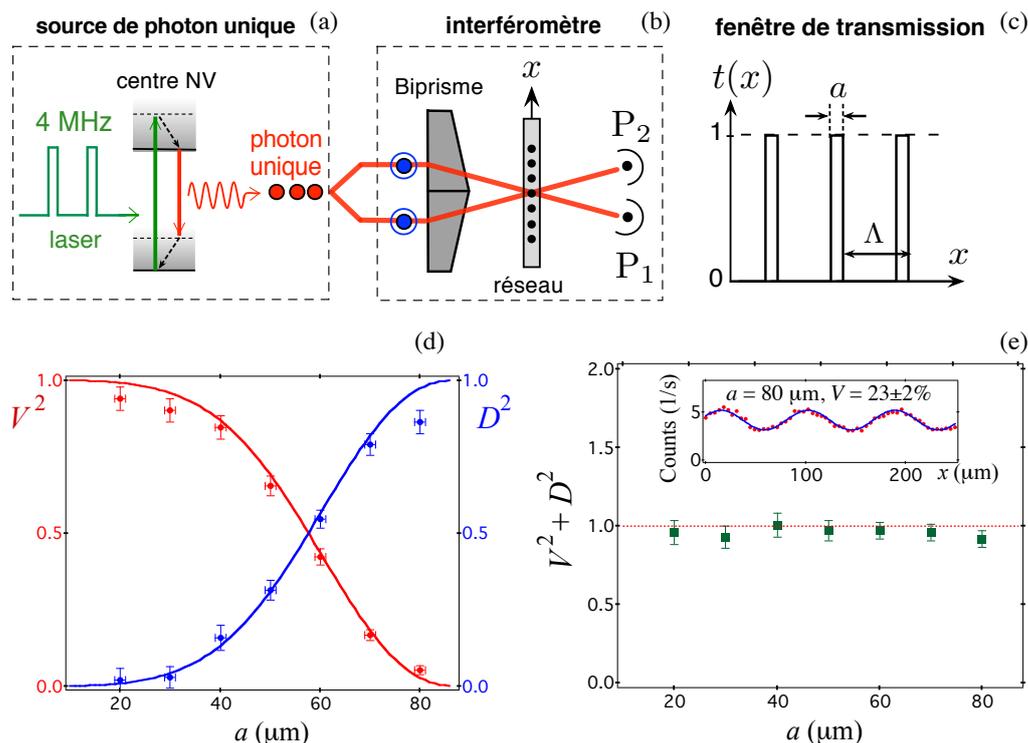


FIGURE 6.3 – Expérience d’Afshar réalisée avec une source de photons uniques (a) dans un interféromètre (b) composé d’un biprisme de Fresnel et d’un réseau translaté selon l’axe  $x$ . Un faisceau de photons uniques est séparé en deux sous-faisceaux de même qualité, et même polarisation, par l’utilisation d’un système de prismes décaleurs de polarisation en  $\text{YVO}_4$ . Un masque (c) en amplitude ( $\Lambda = 87 \pm 0,3 \mu\text{m}$ ) est introduit dans la zone de recouvrement des faisceaux issus du biprisme et déplacé dans la direction transversale  $x$  avec une précision de l’ordre du micromètre. Les photons sont détectés par les photodiodes à avalanches  $P_1$  et  $P_2$ . (d) Variation des paramètres  $V^2$  et  $D^2$  en fonction de la largeur spatiale  $a$  (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 et  $80 \mu\text{m}$ ) de la fenêtre de transmission du réseau. Les courbes correspondent aux prédictions théoriques respectives pour ces deux paramètres. (e) Valeur de  $V^2 + D^2$  en fonction de  $a$ , en parfait accord avec la complémentarité de Bohr.

laire) et tourné l’analyseur devant la photodiode. La figure 6.2(c) montre le signal de photoluminescence en fonction de l’orientation de l’analyseur. Tous les résultats obtenus avec différentes polarisations ou différentes puissances du faisceau d’excitation sont quasi-identiques. Pour expliquer l’indépendance de la photoluminescence sur la polarisation ou la puissance du laser d’excitation, nos observations expérimentales suggèrent qu’à la température ambiante, ces deux dipôles sont fortement couplés. Peu importe quel dipôle est excité, chacun d’entre eux émet avec la même intensité de photoluminescence.

## 6.2 Interférence à un photon et principe de complémentarité de Bohr

Deux applications de la source de photons uniques ont été mises au point pendant mon travail postdoctoral. Tout d’abord, en utilisant une source déclenchée de photons uniques fondée sur l’excitation optique impulsionnelle (laser à 532 nm, durée d’impulsion = 800 ps, taux de

répétition = 4 MHz, voir la fig. 6.3(a)) d'un centre coloré NV individuel dans un nanocristal de diamant, comme démontré précédemment, nous avons réalisé une expérience d'interférences à un photon [190]. Les interférences sont obtenues avec un interféromètre à division du front d'onde constitué par un biprisme de Fresnel (fig. 6.3(b)). L'interfrange de la figure d'interférence obtenue est égale à  $\Lambda = 87 \mu\text{m}$  à la longueur d'onde  $\lambda = 670 \text{ nm}$ , qui correspond au pic d'émission de la source de photons uniques utilisant un centre coloré NV. Ce montage a permis d'illustrer la complémentarité entre l'interférence et l'information sur le chemin suivi par le photon dans l'interféromètre. Pour cela, un réseau de fentes de largeur variable  $a$  mais ayant chacune le même pas, égal à l'interfrange  $\Lambda$ , est introduit dans la zone d'interférences correspondant au recouvrement spatial des fronts d'onde (fig. 6.3(c)). Pour chaque réseau de fentes, on mesure le contraste  $V$  de la modulation observé sur les détecteurs lorsque le réseau est translaté dans la direction transverse,  $x$ , le long des franges d'interférences. En bloquant successivement l'un puis l'autre bras de l'interféromètre et pour chaque réseau, il est possible d'évaluer l'information disponible  $D$  sur le chemin suivi par le photon.

La figure 6.3(d) montre les résultats expérimentaux de la variation des paramètres  $V^2$  et  $D^2$  en fonction de la largeur spatiale  $a$  (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 et 80  $\mu\text{m}$ ) de la fenêtre de transmission du réseau. Les courbes expérimentales correspondent bien aux prédictions théoriques. Ces résultats ont permis d'apporter une réponse claire [190] à une controverse faisant suite à différents articles<sup>1</sup> prétendant avoir mis en évidence avec une telle expérience une violation [191, 192] du principe de complémentarité de Bohr [193]. Nous avons montré qu'en faisant varier la largeur des fentes, les mesures indépendantes des paramètres  $V$  et  $D$  sont en parfait accord avec la limite supérieure de l'inégalité de complémentarité  $V^2 + D^2 \leq 1$  (fig. 6.3(d)). Cette inégalité est établie dans le cadre général de la physique quantique [194–196].

### 6.3 Distribution quantique de clé de cryptage avec des photons uniques

La deuxième application de la source de photons uniques que nous avons envisagé de réaliser concerne la cryptographie quantique pour des communications parfaitement sécurisées. En reprenant et modifiant pour l'optimiser un dispositif ayant conduit à la première démonstration de distribution quantique de clé de cryptage (QKD) avec une source de photon unique [197], nous avons construit une nouvelle expérience fonctionnant en espace libre. Le système est prévu pour être opérationnel dans des conditions réalistes de fonctionnement avec une transmission en plein air entre deux bâtiments (Pavillon des Jardins et d'Alembert) de l'ENS de Cachan, où seront placés respectivement Alice et Bob. Chez Alice, nous utilisons la source de photons uniques reposant sur l'émission du centre NV, en utilisant un dispositif commercial fabriqué par la société QCV de l'Université de Melbourne, dans le cadre du contrat européen EQUIND<sup>2</sup>. Le signal détecté par Bob est contrôlé en temps réel par rapport au codage du côté d'Alice. Malheureusement, cette dernière expérience n'a pas pu aboutir à cause d'un problème technique de construction des salles d'expérience sur les toits de deux bâtiments de l'ENS Cachan.

1. Dans des articles publiés récemment, S. S. AFSHAR a affirmé avoir violé expérimentalement le principe de complémentarité onde-particule, à l'aide du dispositif expérimental similaire mais avec une source de laser atténuée. L'erreur du raisonnement développé par AFSHAR consiste à penser que le simple positionnement du réseau sur les franges noires de la figure d'interférence, sans aucun autre acte de mesure, permet d'obtenir une information parfaite sur les franges d'interférence.

2. Projet européen FP6-IST-034368 "Engineered Quantum Information in Nanostructured Diamond".

## 6.4 Détection optique de la résonance de spin électronique de centres colorés NV dans le diamant

Le centre coloré NV dans le diamant a montré son importance en tant que source de photons uniques fonctionnant à température ambiante. Une autre propriété remarquable de ce centre coloré NV a trait à son spin électronique, qui peut être détecté et manipulé par voie optique. En effet, le niveau fondamental du centre NV (ici, il s'agit d'un centre chargé négatif  $NV^-$ ) est un niveau triplet de spin dont la dégénérescence est partiellement levée par l'interaction spin-spin, en un état doublet  $m_s = \pm 1$  et un état singulet  $m_s = 0$ . Ces états sont séparés de 2,87 GHz en l'absence de champ magnétique externe. Les expériences ont montré d'une part que le pompage optique permet de polariser le centre coloré NV dans l'état  $m_s = 0$  et d'autre part que la photoluminescence due à la transition entre les états  $m_s = 0$  est beaucoup plus élevée par rapport à celle obtenue par d'autres transitions [198, 199]. Cette propriété permet de déterminer l'état de spin électronique dans le niveau fondamental par une simple mesure du signal de photoluminescence, permettant ainsi de mettre en œuvre une technique de détection optique de résonance magnétique. En effet, lorsqu'un centre NV, initialement préparé dans l'état  $m_s = 0$  par pompage optique, est porté dans l'état  $m_s = \pm 1$  par l'application d'un champ micro-onde à la fréquence de résonance à 2,87 GHz, une chute du signal de photoluminescence est observée. Depuis plusieurs années, cette propriété a été au cœur du développement d'applications prometteuses dans divers domaines, allant du traitement quantique de l'information [200–202] où les spins sont utilisés comme qubits, à la magnétométrie à haute résolution [203–206] ou encore à l'électromètre [207], où le spin du centre NV est utilisé comme capteur magnétique et/ou électrique.

Nous avons réalisé une telle expérience de résonance de spin par détection optique à température ambiante. Le montage est similaire à celui présenté sur la fig. 4.1(a), mais avec l'application d'un champ micro-onde et d'un champ magnétique statique au voisinage du centre coloré NV. Pour cela, l'échantillon de diamant est monté sur une plaque de circuit imprimé qui permet de connecter les entrées-sorties du signal de micro-onde. Un fil de cuivre de diamètre de 20  $\mu\text{m}$ , considéré comme une antenne micro-onde, est placé au-dessus et en contact de l'échantillon. Les deux extrémités du fil sont soudées au circuit de cuivre de la plaque du support, ce qui permet de faire passer le signal micro-onde au voisinage des centres colorés. La puissance micro-onde injectée dans l'antenne est fixée à 25 dBm pour toutes les mesures présentées dans ce mémoire. La détection optique de la résonance magnétique est réalisée en balayant la fréquence micro-onde aux alentours de la fréquence de résonance (2,87 GHz) et en détectant le signal de la photoluminescence correspondante. Un champ magnétique statique externe ( $\mathbf{B}$ ), créé par un aimant permanent, est appliqué aux centres colorés NV pour augmenter la levée de dégénérescence du spin, en particulier pour l'état doublet  $m_s = \pm 1$ , en deux singulets  $m_s = -1$  et  $m_s = +1$ , grâce à l'effet Zeeman. L'amplitude et l'orientation de ce champ magnétique sont contrôlées par l'orientation et la position de l'aimant par rapport à l'échantillon.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du champ magnétique (amplitude et orientation) sur les fréquences de la résonance de spin des centres colorés NV dans un diamant massif. Cet échantillon est préparé à partir d'un diamant monocristal HPHT (high pressure and high temperature) du type Ib, qui est déjà riche en impuretés d'azote. Les centres NV sont alors créés par irradiation sous faisceau d'électrons à haute énergie (étape de création des "vacancies") et recuits pendant 2 heures à 850°C (étape de rapprochement des "vacancies" liées aux impuretés d'azote). Avec une dose d'irradiation de  $10^{13}$  électrons/ $\text{cm}^2$ , une densité d'environ 200 centres NV/ $\mu\text{m}^3$  peut être induite. Dans un tel diamant massif, les centres NV peuvent être créés suivant les quatre orientations possibles (voir la fig. 6.4(c)) que nous avons identifiées et qui s'avèrent conformes au plan de coupe du cristal étudié (orientation [110]).

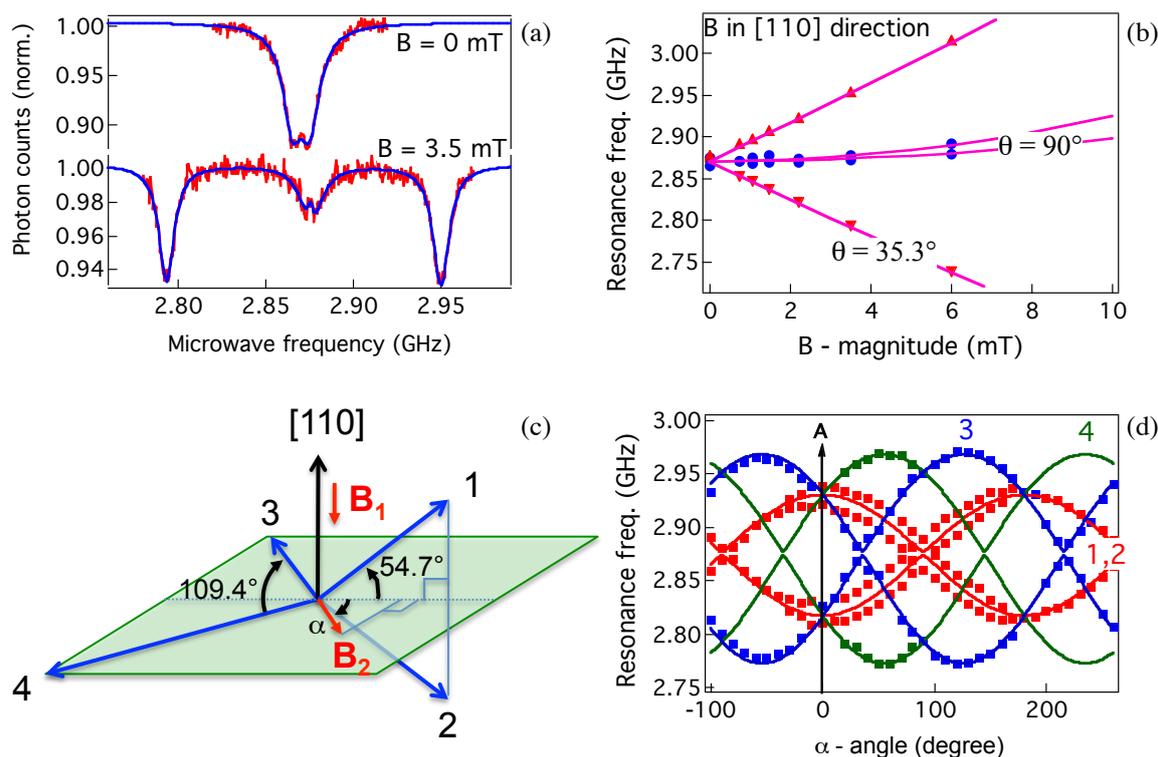


FIGURE 6.4 – Détection optique de la résonance magnétique des spins électroniques associés aux centres colorés NV dans un diamant massif, fabriqué en orientation [110]. (a) Spectres de la résonance de spins obtenus en balayant les fréquences du champ micro-onde sans et avec champ magnétique externe. (b) Variation de la fréquence de résonance en fonction de l’amplitude du champ magnétique. (c) Illustration des quatre orientations possibles dans lesquelles les centres colorés NV sont alignés. (d) Variation de la fréquence de résonance en fonction de l’orientation du champ magnétique pour les quatre orientations. Ces mesures permettent de confirmer l’existence des quatre configurations possibles dans lesquelles les centres colorés peuvent être attachés.

En effet, la figure 6.4(a) montre un exemple du signal de luminescence obtenu en balayant les fréquences micro-ondes. Sans le champ magnétique, on observe une baisse de l’intensité de luminescence à la fréquence micro-onde de 2,87 GHz en raison du changement induit des populations dans les états de spins  $m_s = 0$  et  $m_s = \pm 1$ . En appliquant le champ statique  $\mathbf{B}$ , le pic de résonance se dédouble du fait de l’effet Zeeman. Théoriquement, pour un seul centre coloré NV, deux pics de résonance doivent alors être identifiés, correspondant respectivement aux transitions entre  $m_s = 0 \leftrightarrow m_s = -1$  et  $m_s = 0 \leftrightarrow m_s = +1$ . Mais en présence de plusieurs centres NV dans le spot d’excitation, plusieurs pics de résonance sont apparus. En fixant l’orientation du champ magnétique (dans ce cas, il est noté  $\mathbf{B}_1$ ) mais en faisant varier son amplitude, ces pics de résonances se séparent davantage comme le montre la fig. 6.4(b). Notons que lorsque le champ magnétique est orienté le long de la direction [110], il donne le même effet sur chacun des deux groupes de centres NV, représentés par 3, 4 et 1, 2 dans la fig. 6.4(c). En ajustant ces données par un modèle théorique [208], nous avons obtenu l’angle  $\theta$  entre le champ magnétique  $\mathbf{B}_1$  et l’axe du centre NV, qui est  $\theta_{(3,4)} = 90^\circ$  pour les centres notés 3 et 4 et  $\theta_{(1,2)} = 35,3^\circ$  pour les centres notés 1 et 2. Ces valeurs sont en bon accord avec les quatre orientations des centres NV d’un diamant du type [110] comme présenté dans la fig. 6.4(c).

De plus, nous avons étudié l’effet de l’orientation relative du champ magnétique sur les fré-

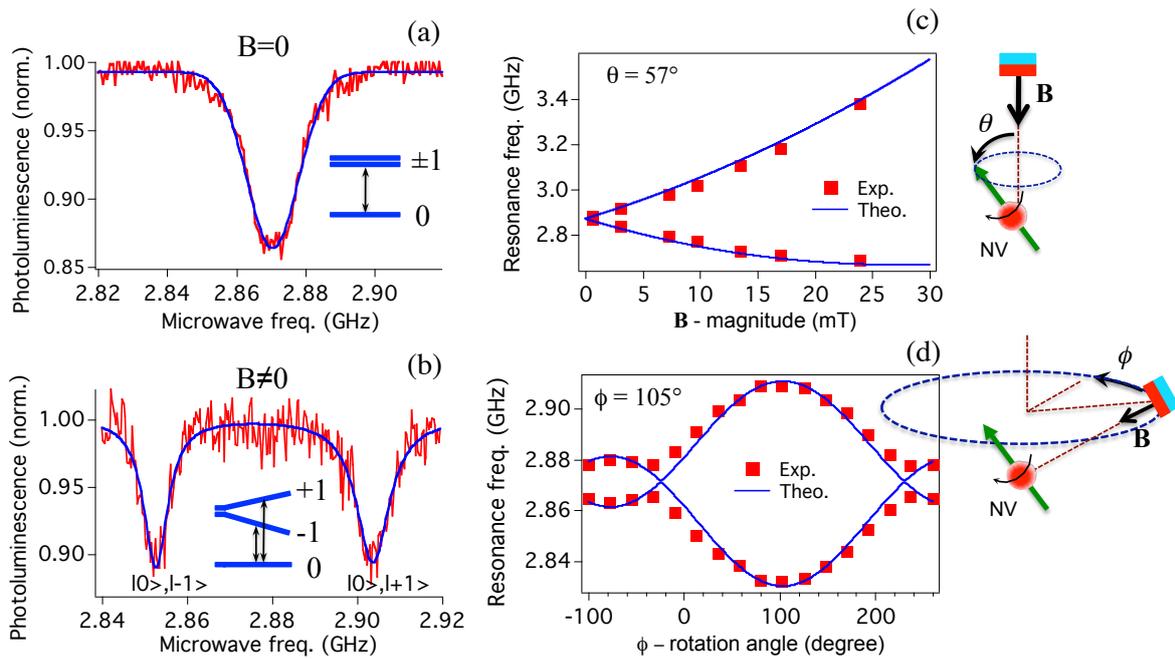


FIGURE 6.5 – Détection optique de la résonance magnétique du spin électronique d'un centre coloré NV individuel. (a) et (b) Spectres de résonance de spin obtenus en balayant les fréquences du champ micro-onde sans et avec champ magnétique externe. Variation de la fréquence de résonance en fonction respectivement de l'amplitude (c) et de l'orientation (d) du champ magnétique. Ces mesures permettent de déterminer précisément l'orientation du spin  $\mathbf{S}$  et de l'axe du centre NV.

quences de résonance. Pour cela, l'amplitude du champ magnétique est maintenue à une valeur fixe ( $= 3,5$  mT) mais son orientation est tournée dans le plan contenant les deux spins (3,4). Ce champ est noté  $\mathbf{B}_2$  dans la fig. 6.4(c). La figure 6.4(d) montre la variation des fréquences de résonance des quatre groupes de spins en fonction de l'angle de rotation  $\alpha$  du champ magnétique  $\mathbf{B}_2$ . Ces résultats expérimentaux sont en bon accord avec les calculs théoriques se basant sur l'effet Zeeman pour toutes les orientations possibles, à l'exception d'une petite séparation observée entre les pics de résonance correspondant à deux orientations 1 et 2 des centres NV. Cet écart est dû à une petite erreur d'alignement du champ  $\mathbf{B}_2$  dans le plan contenant les orientations 3 et 4.

Appliquées à un nanodiamant contenant un centre coloré NV individuel, les mêmes analyses permettent de déterminer l'orientation exacte du centre NV unique par rapport à un repère du laboratoire, comme le montre la fig. 6.5 [209]. Cette détermination est très importante pour l'applications du magnétomètre optique basée sur la résonance d'un spin unique. En effet, comme déjà discuté précédemment, l'orientation d'un centre NV individuel dans un nanodiamant est inconnue lorsque les nanodiamants sont dispersés sur un substrat ou quand un seul diamant est attaché à la pointe d'un microscope à force atomique. Il est donc nécessaire de déterminer l'orientation de ce centre NV afin de comprendre mieux l'interaction entre son spin unique et le milieu magnétique à sonder. De manière similaire au cas de l'ensemble de spins, les figs. 6.5(a) et 6.5(b) montrent les résultats de résonance d'un spin unique, obtenus sans et avec l'application d'un champ magnétique externe. Les figures 6.5(c) et 6.5(d) montrent les valeurs des fréquences de résonance en fonction de l'amplitude et de l'orientation du champ magnétique externe appliqué. En réalisant ces deux mesures simples, nous avons déterminé avec précision

l'orientation ( $\theta = 57^\circ$ ,  $\phi = 105^\circ$ ) d'un spin électronique lié à un seul centre coloré NV dans un nanodiamant qui est orienté de façon arbitraire dans l'espace 3D. Les angles obtenus par cette méthode de la résonance magnétique sont presque identiques aux résultats obtenus par la méthode tout optique présentée précédemment dans la section 6.1. La faible variation de l'angle  $\theta$  est probablement due à la méthode de calcul, basée sur le rapport des signaux maximal et minimal de la technique tout optique. En effet, ce rapport est influencé par le bruit de photons détectés alors que la méthode de résonance de spin électronique est basée uniquement sur les fréquences de résonance magnétique, qui sont très peu sensibles au bruit.

Pour les deux cas (ensemble de spins dans un diamant massif ou spin unique dans un nanodiamant), nous avons également réalisé des manipulations impulsionnelles (séquence d'écho de Hahn) en appliquant alternativement l'excitation optique et l'excitation micro-onde. Cela permet de déterminer, par exemple, le temps de cohérence du spin associé au centre coloré NV. Cette étude est importante pour des applications comme le magnétomètre à haute résolution, utilisé comme sonde électrique orientationnelle. De plus, la manipulation d'un spin unique permet d'envisager des couplages magnétiques avec les spins voisins, qui pourront être très intéressants pour le développement futur de l'ordinateur quantique.

## 6.5 Contrôle rapide de la fluorescence des centres colorés NV par effet thermique

Nous allons présenter dans cette section une étude sur l'influence d'une forte excitation d'un faisceau lumineux impulsionnel sur la photoluminescence des centres colorés NV dans le diamant. En effet, jusqu'à maintenant, nous avons utilisé une excitation continue ou une excitation impulsionnelle mais avec une puissance moyenne assez modeste, de moins de 1 mW. Récemment, les études théoriques ont montré un effet de la température du milieu où le centre NV se loge sur la photoluminescence de ce centre [210, 211]. La photoluminescence peut être réduite, pour une température supérieure à 550 K, de 70% dans le cas d'un nanodiamant [210], et de 80% dans le cas d'un diamant massif [211]. Nous avons démontré expérimentalement cet effet thermique par une excitation impulsionnelle d'un faisceau infrarouge, et expliqué pour quelle raison la photoluminescence du centre NV diminue à une température élevée [212].

L'excitation optique et la détection de la photoluminescence des centres colorés NV est réalisée avec un système confocal similaire à celui de la section 6.1, mais avec un double faisceau laser à l'entrée : un faisceau d'excitation (532 nm) pour la photoluminescence et un faisceau laser de pompe infrarouge (1064 nm) pour induire l'effet thermique. Le faisceau d'excitation est un laser doublé en fréquence d'un laser fondamental impulsionnel Nd:YVO<sub>4</sub> (longueur d'onde = 1064 nm, taux de répétition = 4,8 MHz, durée d'impulsion = 16 ps) [213], qui joue le rôle lui-même le faisceau de pompe. Les deux faisceaux laser sont superposés et focalisés dans le même endroit de l'échantillon. Les impulsions du faisceau d'excitation (vert) et celles du faisceau de pompe (infrarouge) sont décalées en temps, via l'utilisation d'un système de retard optique. La mise au point des deux faisceaux de longueurs d'onde différentes est ajustée par la divergence de chaque faisceau en utilisant des lentilles de focalisation. La puissance moyenne du laser vert est ajustée dans la gamme de 50  $\mu$ W à 1 mW, alors que la puissance moyenne du laser infrarouge est utilisée jusqu'à 120 mW. Un filtre passe-bande (largeur = 80 nm, centré à 680 nm) est utilisé pour s'assurer que la photodiode ne détecte que le signal de photoluminescence des centres colorés NV. Dans cette expérience, nous avons utilisé deux types d'échantillon : un diamant massif comme celui utilisé pour la mesure de résonance magnétique (section 6.4), et un échantillon de nanodiamants de 20 nm de diamètre déposés sur une lamelle de verre [182].

Les figures 6.6(a) et 6.6(b) représentent une image de photoluminescence des centres colorés NV obtenus sans et avec le faisceau de pompe infrarouge. Clairement, une chute de pho-

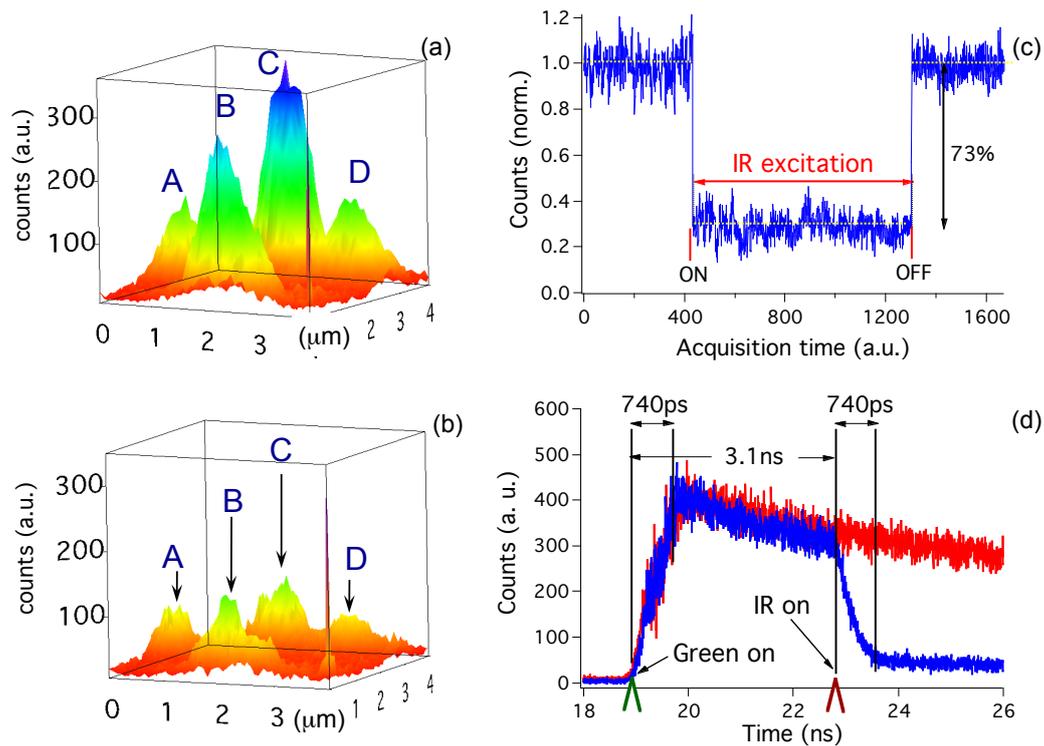


FIGURE 6.6 – L'effet de l'excitation du faisceau infrarouge impulsionnel sur la photoluminescence des centres colorés dans le diamant. (a), (b) Images de photoluminescence des centres colorés, obtenus sans (a) et avec (b) l'excitation du faisceau infrarouge à 1064 nm. Tous les centres colorés ( $NV^-$  ou  $NV^0$ ), notés par les lettres A, B, C, et D, sont subis par cette excitation. (c) La photoluminescence est diminuée quasi-immédiatement jusqu'à 73% avec l'excitation infrarouge, et elle revient quasi-immédiatement au niveau initial quand cette excitation est arrêtée. (d) Technique de mesure de temps de vie de la photoluminescence permet de déterminer le temps de réponse du centre coloré NV au faisceau infrarouge. La courbe rouge est obtenue sans faisceau d'excitation infrarouge. La courbe bleue est obtenue avec l'excitation infrarouge à un retard de 3,1 ns par rapport à l'excitation vert du centre coloré.

photoluminescence des centres colorés NV (tous les types,  $NV^-$  et  $NV^0$ ) est observée quand le faisceau impulsionnel infrarouge (puissance de 100 mW) est ajouté au faisceau vert (puissance de 0,18 mW). Nous remarquons qu'un faisceau laser infrarouge continu de grande puissance (300 mW) est également utilisé mais aucun changement de photoluminescence n'est observé. Nous avons expliqué cet effet par une augmentation rapide et importante de la température de la matrice de diamant à cause d'une absorption multi-photon du diamant. Cet argument avait été déjà utilisé pour expliquer la fabrication des structures dans le matériau diamant [214–216]. Évidemment, dans notre cas, l'énergie de la pompe n'a pas été suffisante pour détruire le matériau comme dans le cas de la fabrication, mais l'absorption d'une telle énergie ( $\approx 60 \text{ MW/cm}^2$  or  $\approx 12 \text{ J/cm}^2$  par impulsion) a fait augmenter énormément la température de la matrice de diamant. Dans cette situation, la structure cristalline locale du diamant change et peut détruire la molécule artificielle NV dans sa matrice. Par conséquent, nous avons mis en évidence que l'irradiation d'un faisceau impulsionnel infrarouge diminue la photoluminescence des centres colorés, qu'il s'agisse de  $NV^-$  ou de  $NV^0$ , et pour n'importe quelle configuration de polarisation du faisceau vert et du faisceau rouge. L'extinction du signal de photoluminescence peut atteindre

92% au maximum de puissance disponible de notre laser infrarouge (120 mW). Si le diamant est pompé par une puissance plus forte, une explosion du matériau va avoir lieu, comme c'est le cas dans la fabrication des structures en diamant [214–216]. Nous avons également testé l'effet du faisceau infrarouge avec un diamant massif. Dans ce cas, une puissance laser infrarouge de 30 mW suffit pour exploser le diamant, et en conséquence détruire les centres colorés NV. Une baisse de puissance du seuil de destruction dans le cas du diamant massif s'explique par le fait que la surface effective excitée par le faisceau infrarouge est égale à la taille du faisceau (quelques centaines de nanomètres), alors que dans le cas du nanodiamant cette surface est égale à la taille du nanodiamant (20 nm).

La figure 6.6(c) montre l'effet d'excitation par le faisceau infrarouge en fonction du temps. On voit clairement que le signal photoluminescent diminue brutalement quand le faisceau infrarouge est ajouté, et il revient aussi rapidement au niveau initial quand ce faisceau est supprimé. Ce résultat montre un temps de réponse très rapide de la matrice de diamant vis à vis de l'excitation infrarouge mais également un phénomène réversible du rétrécissement de la photoluminescence du centre NV. Cela permet d'imaginer une première application de l'effet infrarouge, comme une méthode optique rapide qui permet de moduler la source de photon unique. Afin de déterminer exactement le temps de réponse de la matrice de diamant, nous avons utilisé la méthode de détermination de temps de vie de la photoluminescence. Pour cela, nous avons utilisé l'impulsion d'excitation (532 nm, 16 ps) comme référence. L'impulsion du faisceau infrarouge (1064 nm, 16 ps) est retardée de 3,1 ns par rapport à l'impulsion du faisceau vert, comme le montre la fig. 6.6(d). On voit clairement que l'impulsion infrarouge a détruit quasi-immédiatement la photoluminescence du centre coloré NV. Le temps de réponse du diamant doit être de l'ordre de la durée de l'impulsion utilisée (16 ps), mais la mesure précise est limitée par notre expérience. En effet, la durée de 740 ps indiquée sur la fig. 6.6(d) est le temps de réponse du système électronique de mesure, que nous avons déjà vérifié indépendamment.

## 6.6 Imagerie super-résolue des centres colorés NV dans le diamant

Lorsque les centres colorés sont introduits dans les films de diamant, ils sont intéressants pour des applications telles que l'information quantique [200–202, 217]. Quand ils sont incorporés dans un nanocristal de diamant ou dans une nanostructure de diamant, le centre coloré NV peut être utilisé comme sonde de champ magnétique à l'échelle nanométrique [203–206] et comme marqueur fluorescent dans les applications biologiques [218–220]. Pour toutes ces applications, l'adressage d'un centre ou des centres colorés avec une résolution à l'échelle subdiffractive est un point clé. Cependant, la limite de diffraction impose une résolution supérieure à la moitié de la longueur d'onde du laser utilisé. Jusqu'à ce jour, seule l'utilisation de la microscopie STED (Stimulated Emission Depletion microscopy) permet de surmonter cette limite [221–224].

Dans un premier temps, nous avons appliqué cet effet de l'excitation du faisceau infrarouge pour augmenter la résolution de l'imagerie des centres NV [117]. Nous avons utilisé une expérience similaire à celle de la technique STED [116, 221, 223]. Le faisceau vert ayant la forme d'une tache d'Airy est utilisé pour exciter les centres colorés NV. Le faisceau impulsif infrarouge en forme d'anneau est utilisé pour éteindre la photoluminescence au bord de la tache d'Airy. Le signal de photoluminescence ne sort que de la partie centrale sub-diffractive du faisceau d'excitation. La figure 6.7(a) montre comment ces faisceaux sont produits et focalisés dans l'échantillon. Le faisceau en anneau est obtenu par l'utilisation d'une lame de phase (vortex de phase) comme déjà montré théoriquement dans le chapitre 4. La figure 6.7(b) montre le signal de la photoluminescence des centres colorés obtenu avec un faisceau vert seul. Quand nous superposons le faisceau impulsif infrarouge au faisceau d'excitation vert, les spots d'émission

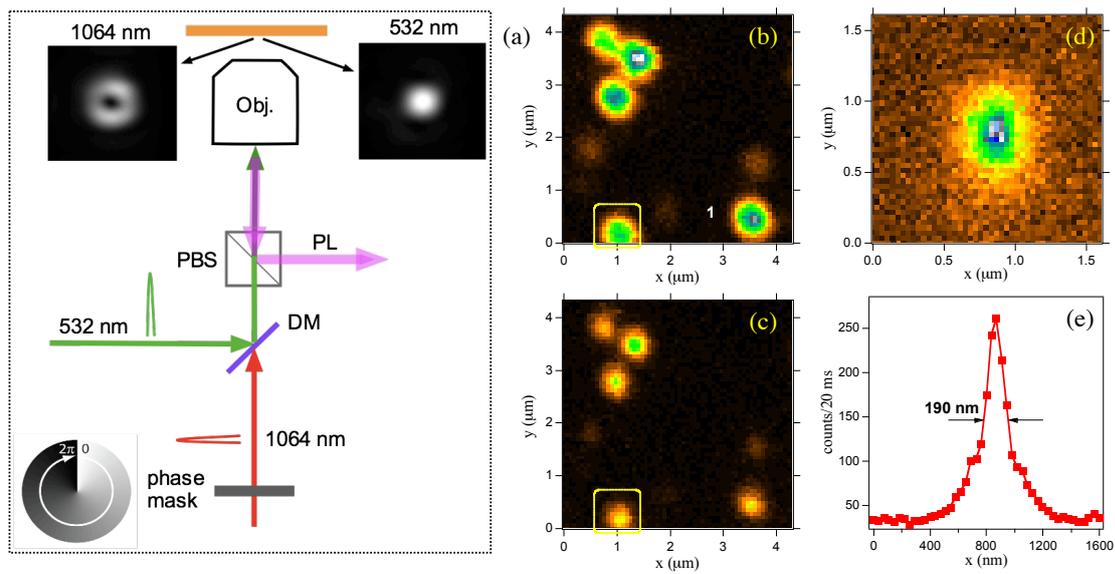


FIGURE 6.7 – Imagerie super-résolue des centres colorés par l’utilisation d’un faisceau impulsif infrarouge. (a) Schéma expérimental de l’expérience. Le faisceau infrarouge à 1064 nm passe par une lame de phase (vortex  $0 \rightarrow 2\pi$ ) et est focalisé par un objectif de microscope (ON=1,4,  $n=1,5$ ) au même point par rapport au faisceau vert à 532 nm. Les formes des faisceaux infrarouge (spot en anneau) et vert (spot d’Airy) au point de focalisation sont présentées respectivement. Images obtenues en photoluminescence des centres colorés NV dans des nanodiamants de 20 nm, observés par le faisceau d’excitation vert, sans (a) et avec (b) l’aide du faisceau d’excitation infrarouge. (d) Zoom sur un centre coloré (entouré par un carré dans la figure (c)) qui montre une tache de diffraction super-résolue. (e) La largeur de la tache est de l’ordre de 190 nm, soit une réduction de 28% par rapport au résultat obtenu sans effet infrarouge.

deviennent plus petits comme le montre la figure 6.7(c). La largeur à mi-hauteur d’un spot d’émission d’un centre unique dans un nanodiamant est réduite jusqu’à 190 nm (figs. 6.7(d) et 6.7(e)), correspondant à une réduction de 28% par rapport au résultat obtenu sans l’aide du faisceau infrarouge. La réduction de la taille du spot d’émission par le faisceau IR est tant de même modeste. Cela s’explique par le fait que la longueur d’onde du faisceau infrarouge est deux fois plus grande que celle du faisceau vert. En conséquence, la taille du trou noir du spot en anneau (1064 nm) est grande devant la taille de la tache d’Airy (532 nm) et l’effet est moins efficace. Une possibilité pour augmenter la résolution d’imagerie utilisant l’effet thermique sera l’utilisation d’un faisceau laser impulsif picosecond de longueur d’onde plus petite, par exemple, à 532 nm.

Alternativement, nous avons démontré une autre technique d’imagerie super-résolue utilisant seulement un faisceau laser vert de grande puissance. La technique mise en œuvre repose sur la saturation de la population du niveau excité de l’émetteur à l’aide d’un faisceau laser d’excitation ayant une puissance suffisamment élevée pour saturer l’absorption et possédant une forme en anneau. La structuration de l’intensité de ce faisceau en forme d’anneau creux (“doughnut”) au foyer de l’objectif de microscope, à l’aide d’une lame de phase comme celle utilisée précédemment pour le faisceau infrarouge, permet d’exciter l’émetteur uniquement lorsqu’il est dans la zone couverte par l’anneau et non pas dans sa partie centrale noire (voir la fig. 6.8(a)). En balayant la surface de l’échantillon par ce faisceau d’excitation structuré spatia-

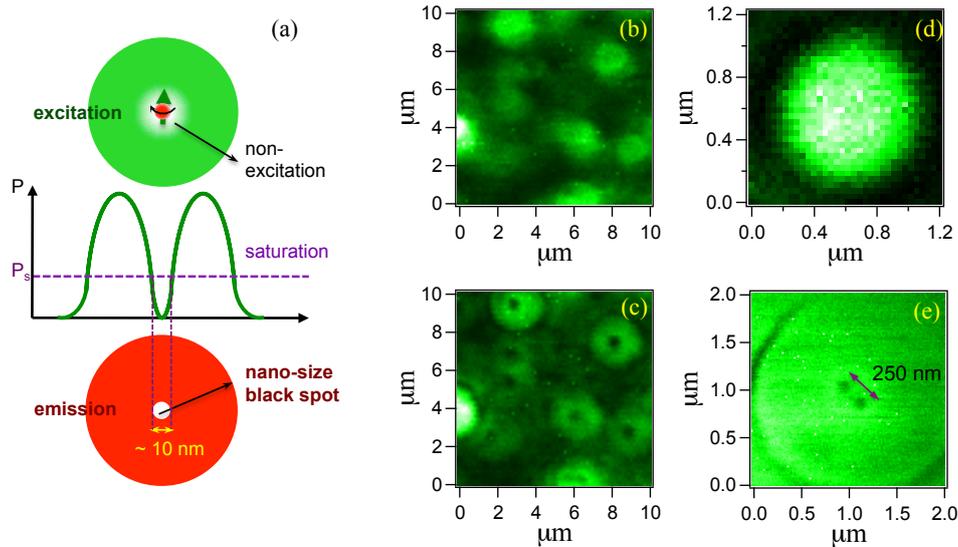


FIGURE 6.8 – Identification de la position des centres colorés par la technique d’absorption saturée. (a) L’utilisation d’un faisceau en anneau permet de générer une émission sous forme d’anneau. Le trou noir au milieu de la tache d’émission devient nanométrique quand l’intensité du faisceau d’excitation devient importante, grâce à l’effet d’absorption saturée du centre coloré. Images obtenues en photoluminescence des centres colorés NV dans des nanodiamants de 20 nm, observés par le faisceau en tache d’Airy (b) et en anneau (c). (d) Image de fluorescence d’un centre coloré obtenu par un faisceau d’Airy, montrant une tache de diffraction de l’ordre de 300 nm. (e) Zoom sur une petite surface, avec une forte puissance du faisceau d’excitation en anneau, montrant l’existence de deux centres colorés séparés de 250 nm.

lement, il devient possible de déterminer la position de chaque centre coloré, séparé des autres de seulement quelques dizaines de nanomètres.

Les figures 6.8(b) et 6.8(c) montre les images de photoluminescence des centres colorés NV, obtenus avec un faisceau d’excitation de forme d’Airy (fig. 6.8(b)) et avec un faisceau d’excitation en anneau (fig. 6.8(c)). Il est donc difficile de distinguer précisément les positions des centres colorés NV en utilisant une système confocal standard. En revanche, lorsqu’un faisceau d’excitation en anneau est utilisé, chaque centre coloré NV est représenté par un trou noir et distinct des autres. En utilisant une puissance d’excitation plus importante (13 mW), le trou noir de la tache d’émission devient nanométrique. La figure 6.8(e) montre l’image de deux centres colorés NV (séparés de 250 nm) qui sont bien distincts et bien identifiés. Cette technique d’imagerie est effectivement très utile pour déterminer la position des centres colorés NV dans le diamant, mais peut également être appliquée de façon générale à la microscopie optique pour imager des matériaux qui présentent un effet d’absorption saturée.

Finalement, il faut noter que même pour la microscopie STED, il y a toujours une limite de résolution à cause de la taille de la nanoparticule dans laquelle l’émetteur s’est logé. En effet, nous avons démontré théoriquement que quand la taille de la nanoparticule est inférieure à 50 nm, l’émetteur logé dans cette nanoparticule induit un rayonnement de toute la particule [225]. Autrement dit, la nanoparticule joue le rôle d’une antenne qui émet toute la lumière rayonnée par l’émetteur unique. Cet effet impose une résolution limite équivalant à la taille de la nanoparticule pour la microscopie STED.

## Conclusion de ce chapitre

Nous avons étudié et réalisé une source de photons uniques très stable fonctionnant à température ambiante, reposant sur l'excitation optique d'un centre coloré azote-lacune (NV) individuel dans le diamant. En analysant la polarisation du faisceau d'excitation ou bien celle de la lumière émise, nous avons démontré qu'un centre NV unique possède deux dipôles optiques orthogonaux, qui sont dans le plan perpendiculaire à l'axe du centre NV. Ces résultats sont importants pour nombreuses applications telles que le couplage des centres NV uniques dans des systèmes photoniques. Nous avons ainsi par la suite réalisé une expérience d'interférences à un photon fondée sur l'utilisation d'un interféromètre à division du front d'onde constitué par un bi-prisme de Fresnel pour mettre en évidence le principe de complémentarité de Bohr. Nous avons envisagé d'utiliser cette source de photons uniques dans une expérience de cryptographie quantique opérant en espace libre, mais cette expérience n'a pas été aboutie à cause d'un problème technique.

Une expérience de résonance magnétique sur le spin électronique d'un centre coloré individuel a été construite pour la première fois au LPQM, permettant d'imaginer plusieurs applications intéressantes. Le principe de la détection optique des propriétés magnétiques se base sur la manipulation des populations entre différents niveaux de spin du niveau fondamental du centre coloré NV. Lorsque le centre NV est exposé à un champ radiofréquence à une fréquence proche à la séparation des niveaux de spins électroniques de leur niveau fondamental, l'intensité de la photoluminescence diminue. Grâce à la détection optique de cette modulation du signal de luminescence, il est possible de sonder le champ magnétique d'un milieu quelconque. Une telle application très prometteuse, à savoir la mise au point d'un capteur ultrasensible de champs magnétiques, est en train d'être étudiée dans plusieurs laboratoires internationaux.

Nous avons également étudié l'effet thermique induit par excitation impulsionnelle d'un faisceau infrarouge sur l'émission des centres colorés dans diamant. Par absorption multi-photon, la température du diamant augmente rapidement à un niveau très élevé, proche du seuil d'explosion, modifiant la structure du diamant et détruisant la "molécule artificielle" NV. La photoluminescence des centres NV peut être ainsi contrôlée et modifiée à la demande, ce qui est très intéressant pour plusieurs applications. En effet, nous avons utilisé l'effet infrarouge dans une expérience similaire à la microscopie STED pour obtenir une imagerie super-résolue, avec une amélioration de 28% par rapport au cas standard. Une autre technique d'imagerie super-résolue est également démontrée, reposant sur la saturation de la population du niveau excité de l'émetteur. En balayant la surface de l'échantillon par ce faisceau d'excitation en forme d'anneau, nous avons démontré la possibilité d'identifier la position des centres colorés avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres. Le développement de ces techniques d'imagerie super-résolue est très utile pour de nombreuses applications dans différents domaines, de la physique à la chimie, et à la biologie.

## Publications dans ce thème

- P6.1 N. D. Lai, O. Faklaris, D. Zheng, V. Jacques, H.-C. Chang, J.-F. Roch, and F. Treussart, "*Quenching nitrogen-vacancy center photoluminescence with infrared pulsed laser*", *New J. Phys.* **15**, 033030 (2013).
- P6.2 J. J. Greffet, J. P. Hugonin, M. Besbes, N. D. Lai, F. Treussart, and J. F. Roch, "*Diamond particles as nanoantennas for nitrogen-vacancy color centers*", *arXiv* **1107.0502v1** (2011).
- P6.3 D. Zheng, N. D. Lai, F. Jelezko, I. Wrachtrup, F. Treussart, and J.-F. Roch, "*Determination of spin orientation and optical transition dipoles of a single NV color center in*

- diamond nanocrystals*”, private communication (2010).
- P6.4 N. D. Lai, D. Zheng, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Optical determination and magnetic manipulation of single nitrogen-vacancy color center in diamond nanocrystal*”, Adv. Nat. Sci : Nanosci. Nanotechnol. **1**, 0155014(1-7) (2010).
- P6.5 N. D. Lai, D. Zheng, F. Jelezko, F. Treussart, and J.-F. Roch, “*Influence of a static magnetic field on the photoluminescence of an ensemble of NV color centers in a diamond single-crystal*”, Appl. Phys. Lett. **95**, 133101(1-3) (2009).
- P6.6 V. Jacques, N. D. Lai, A. Dreau, D. Zheng, D. Chauvat, F. Treussart, P. Grangier, and J.-F. Roch, “*Illustration of quantum mechanics complementarity using diffraction of single photons by a grating*”, New J. Phys. **10**, 113035(1-10) (2008).

## Chapitre 7

# Conclusions et Perspectives pour la recherche

### 7.1 Conclusion générale

Mon parcours scientifique m'a amené à travailler et à approfondir des sujets variés, dans des domaines qui sont tous en plein développement au niveau international : lasers contrôlés en fréquence, génération d'ondes térahertz, cristaux photoniques, micro- et nano-fabrication par absorption à un et deux photons, effets photo-orientationnels et non-linéaires dans des polymères photosensibles, optique quantique, développement et utilisation de sources de photons uniques, cryptographie quantique, manipulation de spin unique des centres colorés de diamant.

Nous avons mis en œuvre des techniques de fabrications originales, qui permettent de créer des structures sub-micrométriques, de petite taille et de grande taille, à la demande. Parmi les techniques étudiées, nous insistons sur les deux plus importantes, qui chacune présentant des avantages spécifiques :

- *Méthode d'interférence de deux faisceaux laser avec une exposition multiple.* Nous avons mis en évidence que n'importe quelle structure à 1D, 2D, ou 3D périodique ou quasi-périodique peut être réalisée grâce à l'exposition multiple d'un matériau photosensible à la figure d'interférences de deux faisceaux laser. Cette méthode de fabrication présente beaucoup d'avantages : *simplicité, rapidité, et faible coût*, par rapport aux autres techniques holographiques. Des structures périodiques à 3D avec une période descendant jusqu'à 400 nanomètres ont été réalisées expérimentalement, en accord avec le modèle théorique. Des mesures expérimentales montrent qu'une bande interdite photonique dans le visible est créée avec ces structures. De plus, l'influence des différents paramètres sur les structures fabriquées a été étudiée en détail. Nous avons mis au point des nouvelles méthodes pour fabriquer de nouvelles structures intéressantes, comme des structures 3D uniformes avec une épaisseur à la demande, des réseaux de microlentilles de forme variable, des structures anti-réfléchissantes, et des structures de nanoveines.
- *Méthode de gravure directe par absorption ultra-faible à un photon.* Nous avons démontré pour la première fois que l'imagerie et la fabrication des structures sub-micrométriques 3D peuvent être réalisées en utilisant un système optique confocal dans lequel le matériau présente une absorption ultra-faible à la longueur d'onde de la source lumineuse d'excitation. Cette nouvelle technique est appelée la microscopie LOPA, qui utilise simplement un laser continu de faible puissance mais permet d'adresser optiquement des objets en 3D, en particulier la fabrication de structures sub-micrométriques 3D, similaires à celles obtenues par la méthode de l'absorption à deux photons. En effet, des structures sub-

micrométriques 1D, 2D, et 3D de forme arbitraire, avec des dimensions aussi faibles que 150 nm, sont fabriquées dans des matériaux photosensibles. Cette technique est très importante pour toutes les applications en optique et en photonique, en particulier pour les applications qui demandent une super-résolution optique 2D et 3D, à faible coût.

Nous avons étudié les propriétés photoniques des cristaux photoniques et quasi-cristaux photoniques, et mis en évidence l'intérêt des structures quasi-périodiques en vue l'obtention d'une bande photonique interdite isotrope avec un matériau de faible indice de réfraction.

- *Structures quasi-périodiques à base de matériaux polymères.* Les structures quasi-périodiques 3D, avec une symétrie d'ordre douze, et les structures quasi-périodiques 2D avec une symétrie d'ordre soixante, ont été fabriquées et étudiées. Des calculs de spectres de transmission des structures quasi-périodiques 2D ont été réalisés, et ont montré que les bandes interdites de ces structures sont quasi-isotropes, même avec un contraste d'indice de réfraction faible. Ce qui montre l'intérêt de travailler avec les quasi-cristaux photoniques à base de matériaux polymères. Nous avons également calculé les propriétés optiques d'une nouvelle structure, appelée cristal photonique circulaire, et mis en évidence la raison pour laquelle cette structure possède une bande interdite photonique isotrope dans l'espace à 2D, ce qui est impossible à obtenir avec les cristaux photoniques standards. Ces structures quasi-périodiques permettent ainsi d'obtenir des micro-cavités photoniques de grand facteur de qualité ou encore des guides d'ondes ondulés à base de quasi-cristal photonique.

Nous avons étudié les propriétés optiques, non-linéaire et quantique, de différents matériaux dans leurs différentes formes (massives, couches minces, nano-cristaux, ou structurées), et mis en évidence beaucoup d'applications intéressantes.

- *Propriétés optiques linéaire et non-linéaires des matériaux polymères.* Nous avons étudié et utilisé les effets optiques linéaire et non-linéaire de différent types de matériaux polymères, qui sont très intéressants pour des applications en photonique, télécommunications, ou en traitement d'information optique. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet photoinduit de la génération de troisième harmonique d'un polymère photochromique diaryléthène-polyméthylméthacrylate et le contrôle optique de la génération de troisième harmonique d'un azo-copolymère DR1/PMMA. Grâce à la différence de l'activité optique non-linéaire entre deux isomères de ces molécules non-linéaires, il est possible d'utiliser la détection du signal non-linéaire pour des applications telles que le stockage de données, le commutateur optique, et les mémoires optiques. Nous avons mis en évidence la possibilité d'augmenter l'efficacité de la génération de seconde harmonique au moyen de la technique de quasi-accord de phase en 1D et en 2D. Nous avons ensuite étudié les propriétés optiques linéaires (indice de réfraction, photo-orientation, etc.) des molécules DR1 dans un copolymère DR1/PMMA ou dans un polymère dopé DR1/PMMA pour créer des structures de surface et également pour changer le mode de résonance des guides d'onde. L'utilisation des ces matériaux (photochromiques ou azobenzènes) et les effets optiques non-linéaires seront encore exploités dans la perspective de ce travail.
- *Propriétés optiques et magnétiques des centres colorés NV dans diamant.* Nous avons étudié les propriétés optiques et magnétiques des centres colorés dans le diamant et proposé nombreuses applications intéressantes. Tout d'abord, nous avons construit une source de photons uniques très stable à température ambiante reposant sur l'utilisation d'un centre coloré NV. Nous avons démontré qu'on peut moduler rapidement le nombre de photons émis par un effet thermique due à une excitation implusionnelle dans l'infrarouge. De plus, nous avons montré qu'un centre NV unique possède deux dipôles optiques orthogo-

naux, qui sont dans le plan perpendiculaire à l'axe du centre NV. Ces informations sont importantes pour des applications telles que le couplage des centres NV uniques dans des systèmes photoniques. Pour les applications de cette source de photons uniques, nous avons réalisé une expérience d'interférences fondée sur l'utilisation d'un interféromètre à division du front d'onde constitué par un bi-prisme de Fresnel pour mettre en évidence le principe de complémentarité de Bohr. Nous avons ensuite réalisé une expérience de détection optique de la résonance magnétique d'un spin électronique associé à un centre coloré individuel. Des applications très prometteuses sont proposées, à savoir la mise au point d'un capteur ultrasensible de champs magnétiques, sont en cours d'étude dans plusieurs laboratoires internationaux.

Finalement, nous avons étudié théoriquement et expérimentalement quelques techniques pour surmonter le problème de la limite de diffraction dans un microscope optique, afin de réaliser une imagerie optique super-résolue.

- *Le microscopie super-résolue : calculs théoriques.* Nous avons tout d'abord réalisé des calculs de l'intensité dans la région focale d'un objectif de microscope de grande ouverture numérique. En utilisant un masque annulaire, nous avons démontré que la taille transversale du spot de focalisation diminue de 15% alors que sa taille longitudinale augmente. Au contraire, via l'utilisation d'un masque en anneau, la taille longitudinale du spot de focalisation est réduite d'un facteur de 30% par rapport au cas sans masque, permettant d'obtenir un spot de focalisation quasi-isotrope dans l'espace 3D. En combinant une polarisation azimutale avec un masque annulaire, nous avons démontré la possibilité de réduire la taille du spot de focalisation en anneau par un facteur de  $\approx 20\%$ , ce qui est très important pour les applications en imagerie STED.
- *Le microscopie super-résolue : réalisations expérimentales.* Nous avons utilisé l'effet thermique dans un diamant, grâce à une excitation impulsionnelle d'un faisceau infrarouge, dans une expérience similaire à la microscopie STED pour obtenir une imagerie super-résolue des centres colorés NV, avec une amélioration de 28% par rapport au cas standard. Une autre technique d'imagerie super-résolue est également démontrée, reposant sur la saturation de la population du niveau excité de l'émetteur. En effet, en balayant la surface de l'échantillon par ce faisceau d'excitation en forme d'anneau, nous avons démontré la possibilité d'identifier la position des centres colorés avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres. Le développement de ces techniques d'imagerie super-résolue est très utile pour toutes les applications en optique et en photonique.

Il est important de constater que ces travaux, tous de très longue haleine, s'accompagnent non seulement d'innovations instrumentales, mais aussi de retombées fructueuses, même si elles sont parfois inattendues.

#### **L'ensemble de mes activités de recherche se traduit par :**

- 32 articles publiés à ce jour dans des revues à comité de lecture ;
- 2 chapitres dans des livres de recherche, en anglais ;
- 11 articles de proceedings dans des conférences nationales et internationales ;
- 59 communications orales et par affiches.

*Mon facteur H est 8, d'après le "ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters", au 01 mars 2013.*

## 7.2 Perspectives

Durant les dix dernières années, les thèmes de ma recherche ont été très variés mais ils ont tous pour but d'étudier des émetteurs de lumière, que ce soit les molécules non-linéaires ou les centres colorés, afin de les incorporer dans des structures photoniques à base de polymère. Nous avons donc mis en œuvre et bien maîtrisé des techniques de fabrication qui permettent de produire rapidement des structures périodiques et quasi-périodiques à base de matériaux polymères photosensibles, avec ou sans défauts à la demande. Nous avons également étudié différentes propriétés, optiques linéaire ou non-linéaire et magnétiques, de différents types d'émetteurs, comme des molécules organiques ou des centres colorés dans diamant.

Il est important maintenant de coupler ces émetteurs à ces structures photoniques pour exploiter les différentes applications intéressantes. C'est à ce thème que je compte consacrer l'essentiel de mes recherches dans les années à venir. Je décris ci-après les trois projets de recherche que je souhaite développer.

# Annexes

## Annexe 1 : Production de réseaux de microlentilles de formes variables par interférence

Il est possible d'exploiter certains effets non désirés qui apparaissent dans la technique holographique, comme par exemple l'absorption élevée de la résine photosensible, l'effet du développement des structures, le mouvement des molécules, etc., pour fabriquer des dispositifs optiques, comme des réseaux de Bragg à 1D, des réseaux de microlentilles à 2D, des surfaces anti-réfléchissantes à 2D, ou encore de nouveaux types de cristaux photoniques à 3D [35]. La technique d'interférence de deux faisceaux avec une exposition multiple permet de changer très facilement la forme des structures fabriquées [33–35].

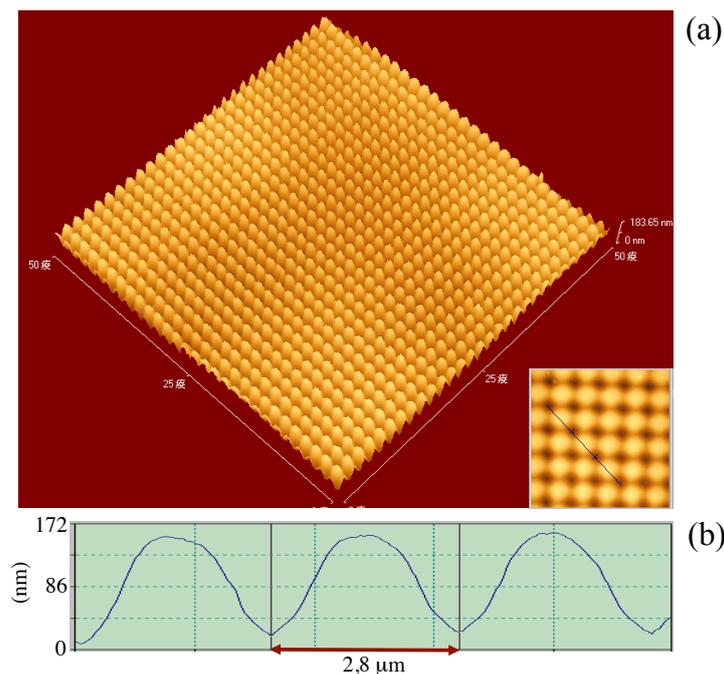


FIGURE Annexe 1 – Images en microscopie à force atomique de microlentilles fabriquées en résine SU8. (a) Vue 3D du réseau de microlentilles. L'encart montre la vue du dessus de la structure. (b) Profil des microlentilles indiquant la hauteur et la distance entre les lentilles.

Nous avons dans un premier temps fabriqué des structures de microlentilles en utilisant l'effet de rétrécissement de la résine photosensible négative que nous avons discuté dans le chapitre 4. La fabrication de ces microlentilles est faite en deux étapes sans avoir besoin de l'étape de développement. En effet, après la première exposition de la figure d'interférence et

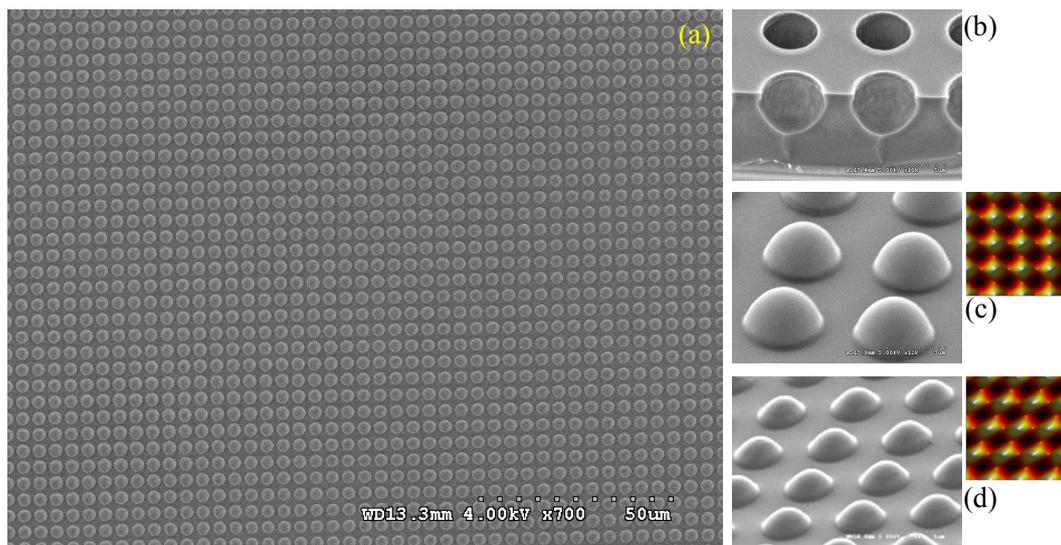


FIGURE Annexe 2 – Images en microscopie électronique de microlentilles fabriquées en résine PDMS. (a) Image grand champ du réseau de microlentilles ayant chacune une forme sphérique. (b) Zoom sur le moule en photorésine AZ-4620. (c) Zoom de l'image du réseau de microlentilles de la structure carrée. (d) Image en 3D du réseau de microlentilles de la structure hexagonale, avec une forme de lentille ellipsoïdale. Les encarts montrent les modélisations correspondantes.

le traitement thermique, nous avons obtenu une structure périodique de surface due à l'effet de rétrécissement [120]. Cependant, la structure n'est pas totalement solidifiée. Nous avons donc fait une deuxième exposition utilisant un seul faisceau laser large et uniforme, suivie d'un traitement thermique. Cette deuxième étape rend la structure entièrement solide et complète sans modifier la structure déjà créée par la première étape. Des réseaux de microlentilles sont ainsi créés, avec des formes différentes, carrée ou hexagonale. Les microlentilles sont séparées de  $1 \mu\text{m}$  à quelques dizaines de micromètres [226]. La figure Annexe 1 montre une image en microscope à force atomique d'un réseau de microlentilles de forme carrée. Cette technique de fabrication n'a pas besoin d'une étape de développement, la fabrication est par conséquent réussie à coup sur, et les structures sont parfaitement uniformes. Cependant, il faut noter que l'effet de rétrécissement du matériau permet de construire des microlentilles de hauteur très limitée, entre quelques nanomètres et une centaine de nanomètres (voir la figure Annexe 1(b)).

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé la fabrication des microlentilles de hauteur élevée, en utilisant l'effet de développement des photorésines positives [227]. En effet, les structures périodiques 2D sont créées dans des photorésines positives comme AZ-4620 ou S1818 par la méthode d'interférences. Mais dans le cas des films de photorésine épais, nous avons constaté un effet de développement sur les structures de ces photorésines. Les structures périodiques 2D ne forment pas par trous cylindriques uniformes suivant l'épaisseur du film, mais des trous en surface, comme le montre la figure Annexe 2(b). Chaque trou se présente sous la forme d'une hémisphère. En remplissant les trous par un polymère PDMS et en séparant les matériaux, nous obtenons donc des réseaux de microlentilles (figure Annexe 2(a)). Avec la technique d'interférence utilisée, nous avons pu fabriquer des microlentilles de formes arbitraires, par exemple de forme concave sphérique (figure Annexe 2(c)) ou de forme concave elliptique (figure Annexe 2(d)) en changeant simplement l'angle de rotation entre deux expositions à la figure d'interférence.

## Annexe 2 : Introduction à la demande de défauts de grande taille dans des cristaux photoniques 2D

Afin de fabriquer des micro et nano structures arbitraires, telles que des guides d'ondes ou des cavités à l'intérieur de structures périodiques à 2D et à 3D de grande taille, nous avons proposé de combiner la méthode d'interférence avec les méthodes de lithographie de masque et de gravure directe par laser. La dernière combinaison a été décrite dans la section 4.3 du chapitre 4. Cependant, la taille des défauts est limitée à une centaine de micromètres à cause du système de translation piézo-électrique.

Afin de créer des défauts de grande taille dans les structures périodiques 2D, nous avons réussi à combiner la méthode d'interférence avec la méthode de lithographie de masque [34]. Tout d'abord, la méthode d'exposition multiple à la figure d'interférence de deux faisceaux laser est utilisée pour créer des structures périodiques 2D. Notons que l'échantillon est exposé, mais pas encore développé à ce stade. Les défauts sont ensuite introduits dans ces structures préfabriquées en irradiant l'échantillon avec un faisceau large et uniforme du même laser à travers un masque contenant les défauts à transférer dans l'échantillon (figure Annexe 3(a)), qui est finalement développé pour obtenir une structure périodique 2D contenant les défauts souhaités (figure Annexe 3(b)).

Cette combinaison est simple et rapide à mettre en œuvre, dès lors que les défauts existent sur le masque. Les guides d'ondes, de forme droite ou recourbée, sont bien incorporés dans des structures périodiques de types carré et hexagonal. Les orientations des défauts par rapport à l'orientation de la structure sont bien maîtrisées.

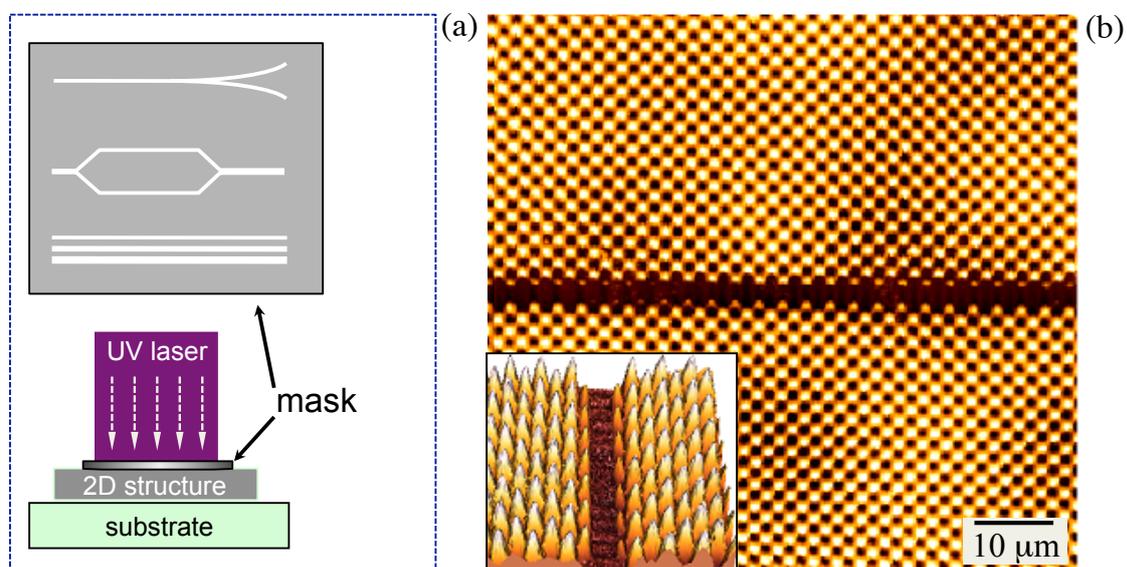


FIGURE Annexe 3 – (a) Création de défauts de grande taille dans des structures périodiques 2D par lithographie optique. Les structures 2D sont fabriquées par la technique d'interférence de deux faisceaux. Avant l'étape de développement des structures, les défauts souhaités sont introduits dans les structures 2D via l'irradiation par un faisceau uniforme à travers un masque. L'échantillon est enfin développé pour obtenir la structure désirée. (b) Images en microscope de force atomique d'une structure 2D carrée contenant une ligne de défaut. La ligne est alignée à  $45^\circ$  par rapport à l'orientation de la structure carrée.

### Annexe 3 : Cristaux photoniques circulaires

Les cristaux et quasi-cristaux photoniques sont bien fabriqués par les méthodes d'interférence ou de gravure directe par laser, présentées dans les chapitres 2, 3 et 4. L'intérêt des quasi-cristaux photoniques est que leurs bandes interdites photoniques deviennent isotropes et existent même à faible indice de réfraction. Nous avons analysé les propriétés optiques d'une nouvelle structure quasi-périodique, appelée cristal photonique circulaire (CPC) [81]. Nous avons mis en évidence la raison pour laquelle ce CPC possède une bande interdite photonique isotrope dans l'espace 3D, ce qui est impossible à obtenir avec les cristaux photoniques traditionnels [228].

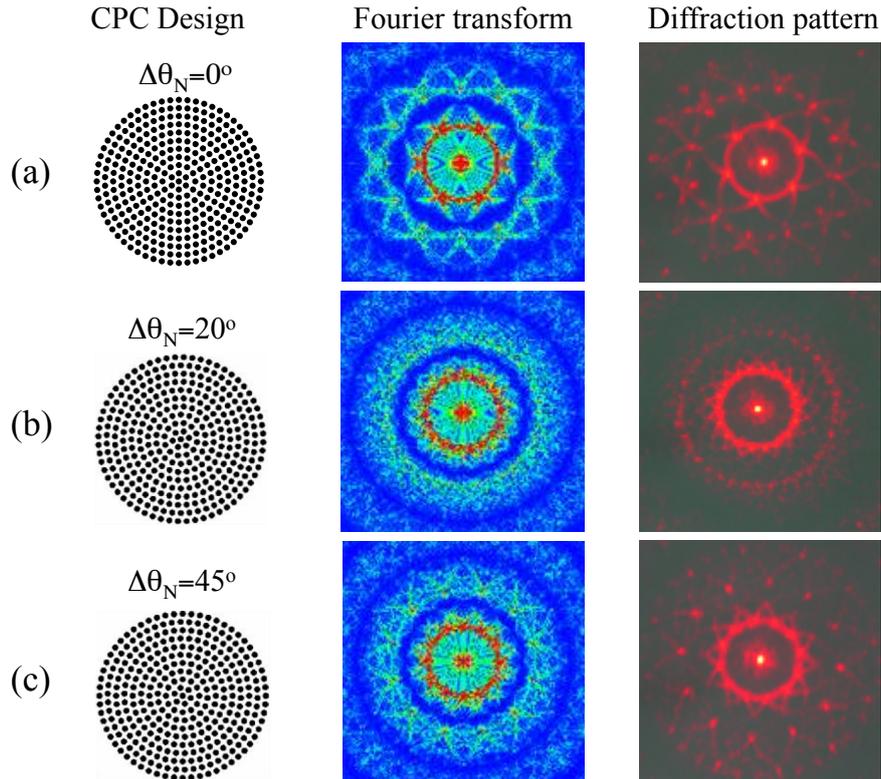


FIGURE Annexe 4 – Calculs théoriques et mesures expérimentales sur des cristaux photoniques circulaires (CPC), et figures de diffraction pour trois déphasages  $\Delta\theta_N$  différents :  $\Delta\theta_N = 0^\circ$  (a),  $\Delta\theta_N = 20^\circ$  (b), et  $\Delta\theta_N = 45^\circ$  (c). La première colonne représente les structures CPCs utilisées pour les calculs et les mesures. Les deuxième et troisième colonnes montrent les figures de diffraction des structures correspondantes.

La figure Annexe 4 (colonne à gauche) montre la structure du CPC utilisée pour les calculs théoriques. Les positions des piliers dans le plan  $xy$  du CPC sont déterminées par :

$$x = dN \sin \left( \frac{2m\pi}{6N} + N\Delta\theta_N \right), \quad (1)$$

$$y = dN \cos \left( \frac{2m\pi}{6N} + N\Delta\theta_N \right), \quad (2)$$

où  $d$ ,  $N$  et  $m$  sont la distance entre deux piliers voisins, le nombre de cercles concentriques et un entier compris entre 1 et  $6N$ , respectivement.  $\Delta\theta_N$  est le déphasage du  $N^{\text{eme}}$  cercle qui peut varier périodiquement ou de façon aléatoire.

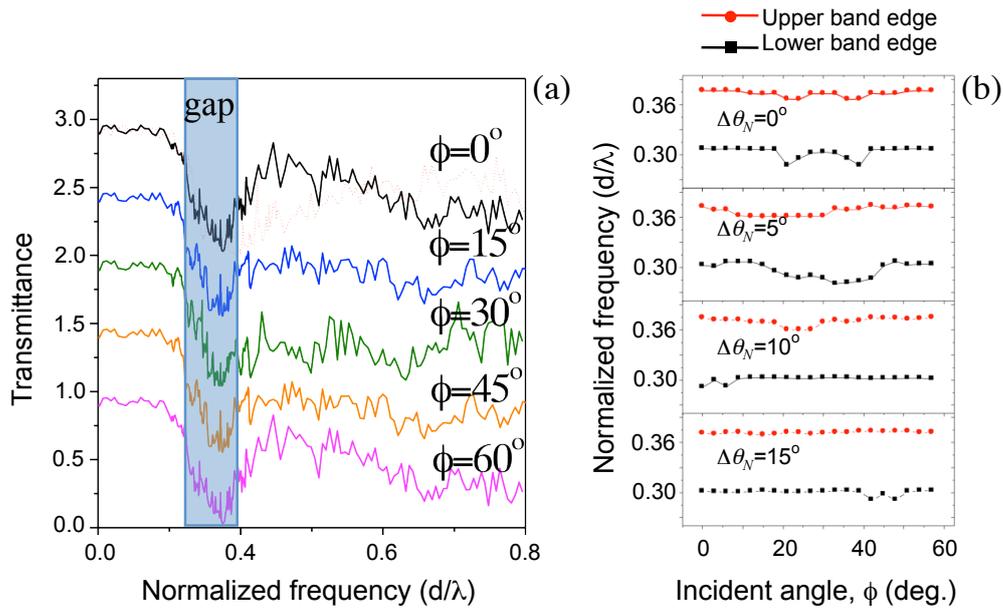


FIGURE Annexe 5 – Simulation de la bande interdite d’un cristal photonique circulaire (CPC). (a) Résultats des spectres de transmission pour différents angles d’incidence ( $\phi$ ). Pour ces simulations, on suppose que le déphasage  $\Delta\theta_N = 0^\circ$ , que l’indice de réfraction du matériau diélectrique est de 1,6, que le facteur de remplissage est de 0,4,  $d$  étant la distance entre deux colonnes diélectriques (“période” de la structure), et  $\lambda$  étant la longueur d’onde. Les lignes pointillées et les lignes continues indiquent respectivement les modes TE et TM. (b) Résultats de simulation des bandes latérales en fonction de l’angle d’incidence pour le mode TE et pour les CPCs avec des déphasages différents. Pour ces calculs, on suppose que l’indice de réfraction du matériau diélectrique est de 3,46.

Nous avons tout d’abord calculé la transformée de Fourier de la structure du CPC, en supposant que la longueur des piliers est infinie le long de l’axe  $z$ , le nombre de cercle  $N$  étant égale à 10, et le rapport de volume “matériau/air”,  $\beta = 0,4$ . La figure Annexe 4 (colonne du milieu) montre le résultat des calculs pour trois cas,  $\Delta\theta_N = 0^\circ$ ,  $\Delta\theta_N = 20^\circ$ , et  $\Delta\theta_N = 45^\circ$ . Toutes ces structures possèdent donc une symétrie circulaire, représentée par des cercles concentriques, sauf dans le cas où  $\Delta\theta_N = 0^\circ$  où les six spots distincts sont encore dominants sur le cercle de diffraction du premier ordre. Nous avons également fabriqué ces CPCs (avec ou sans déphasage) avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pour les calculs ( $N = 10$ ,  $d = 50 \mu\text{m}$  et  $\beta = 0,4$ ) en utilisant la méthode de gravure directe par laser<sup>1</sup>, et réalisé la mesure de diffraction de ces structures. La figure Annexe 4 (colonne à droite) montre les figures de diffraction des structures quand on envoie un faisceau laser parallèle à 633 nm en incidence normale à la surface des structures. Ces images de diffraction sont en bon accord avec les calculs théoriques. Ce résultat montre que le CPC doit avoir les mêmes propriétés optiques pour tous les directions dans le plan  $xy$ , c’est à dire une bande interdite photonique parfaitement isotrope.

Pour étudier le gap photonique de ce CPC, nous avons utilisé la méthode de calcul de différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [229, 230] pour une structure de taille

1. La structure est réalisée dans un co-polymère DR1/PMMA grâce à l’effet de transport de masse. Pour cette fabrication, nous avons utilisé la technique de gravure directe par laser en employant un laser à 514 nm, une platine de translation 2D de grande course (quelques centimètres) avec une résolution micrométrique, et un objectif de microscope de faible ouverture numérique.

limitée. La lumière se propage de gauche (suivant l'axe  $y$ , par exemple) à droite en passant par le CPC. Les spectres de transmission pour différents angles d'incidence ( $\phi$ ) ont été calculés en changeant l'orientation du CPC par rapport à l'axe  $y$ . Dans un premier temps, nous avons supposé que l'indice de réfraction du matériau est de 1,6 (matériau polymère) et que le CPC possède un déphasage de  $\Delta\theta_N = 0^\circ$ , et nous avons calculé la transmission de la lumière à travers le CPC en fonction de l'angle d'incidence,  $\phi$ . Pour tous les angles d'incidence, il apparaît un trou commun dans le spectre de transmission (pour le mode TE par exemple), situé entre  $0,304 (d/\lambda)$  et  $0,373 (d/\lambda)$ , comme le montre la figure Annexe 5(a). Cela montre que la bande interdite photonique de ce CPC est bien isotrope. Afin de confirmer cette observation, nous avons ensuite calculé les bords inférieur et supérieur du gap photonique en fonction des angles d'incidence  $\phi$  et aussi en fonction du déphasage  $\Delta\theta$ . Les fréquences correspondant aux bords inférieurs et supérieurs du gap photonique ont été définies comme les fréquences pour lesquelles la transmittance est égale à -15 dB. La figure Annexe 5(b) montre les bandes latérales (fréquences au bord de la bande interdite photonique) pour différents déphasages et pour différents angles d'incidence. Il est clair que les CPCs possèdent des bandes photoniques quasi-isotropes. En particulier, avec un grand déphasage ( $\Delta\theta_N = 15^\circ$ , par exemple) le gap photonique du CPC devient parfaitement isotrope. Ce résultat est en bon accord avec la prédiction précédente, se basant sur les mesures de la diffraction de la structure CPC. Cette étude montre plus clairement la compréhension des propriétés optiques isotropes du quasi-cristal photonique. En particulier, la structure CPC sera très utile pour de nombreuses applications telles que les microcavités de grand facteur de qualité [82], ou encore les guides d'ondes ondulés à base de cristal photonique [84].

## Annexe 4 : Auto-assemblage d'opales par assistance thermique

Pour fabriquer des cristaux photoniques, il existe actuellement plusieurs méthodes [22–32], chacune présentant ses avantages. La méthode d'auto-assemblage des opales est l'une des techniques prometteuses, qui permet d'obtenir des structures de grande taille et épaisses. Plusieurs méthodes d'auto-assemblage sont utilisées, telles que la sédimentation due à la gravité [231], le dépôt vertical [232], etc. Bien que ces techniques soient très simples, le temps consacré à la fabrication d'un échantillon est très long, jusqu'à une semaine.

Nous avons donc développé une nouvelle méthode pour réduire le temps de fabrication de ces structures d'opales, à l'aide d'une cellule fermée à une température plus élevée que l'ambiante [30]. La figure Annexe 6(a) montre le schéma expérimental de cette méthode. Une solution (de l'eau) contenant des particules de silice (1 wt.%) est injectée dans une cellule composée de deux substrats de verre séparés par une couche de photorésine de l'épaisseur de  $20 \mu\text{m}$ . La cellule est placée sur une plaque chauffante dont la température peut être ajustée entre  $30^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ . La formation de structures périodiques des opales par assistance thermique peut s'expliquer comme le montre la figure Annexe 6(b). Un ménisque est formé entre deux substrats en raison de la tension de surface de l'eau. Grâce à la température élevée du substrat du bas, l'eau est évaporée ce qui induit un flux de convection thermique qui pousse les particules près du ménisque. En raison de la force de gravitation, les particules de silice suivent la ligne du ménisque et se déplacent vers le substrat du bas. Sur ce substrat, les particules de silice sont associées de membrane ordonnée grâce à la force capillaire. A une température de  $90^\circ\text{C}$ , une bonne structure périodique d'opales est donc obtenue en quelques minutes. Le temps utilisé pour obtenir un cristal photonique à base d'opales est donc beaucoup plus court par rapport à celui utilisé dans les méthodes habituelles.

Nous avons testé la fabrication en fonction de la température de la plaque chauffante, et trouvé que les meilleures structures sont obtenues avec des températures entre  $30^\circ\text{C}$  et  $90^\circ\text{C}$ .

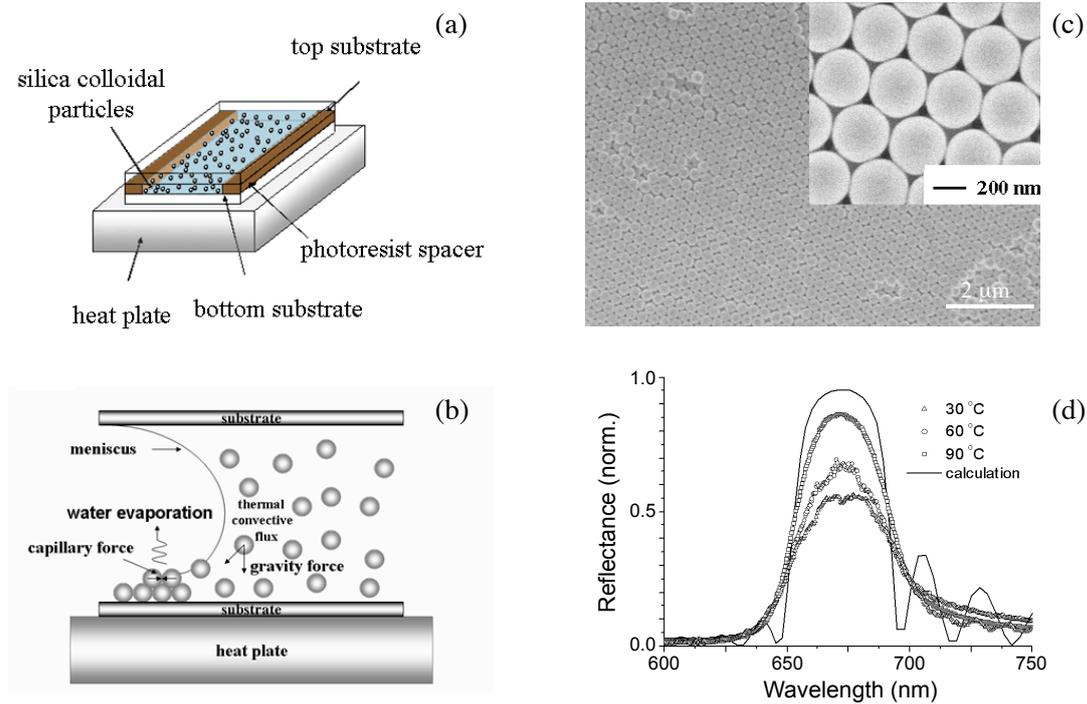


FIGURE Annexe 6 – (a) Schéma expérimental de la cellule composée de deux substrats de verre séparés par une couche de résine photosensible. La cellule contient une solution d’“eau/particules  $\text{SiO}_2$ ” et est montée sur une plaque chauffante qui permet de contrôler température. (b) Illustration de la procédure d’auto-assemblage des opales, grâce à l’effet de température. (c) Image en microscope électronique d’une structure 3D d’une opale, formée à la température de  $70^\circ\text{C}$ . L’encart représente une vue de dessus de la structure formée par des particules de  $308\text{ nm}$  de diamètre, qui montre une organisation du type cubique faces centrées (fcc). (d) Spectres de réflexion des opales obtenus par l’envoi d’un faisceau de lumière blanche le long de l’axe  $[111]$  de la structure.

Avec une température supérieure à  $100^\circ\text{C}$  (température d’ébullition de l’eau), la solution s’évapore trop vite et les particules ne peuvent pas s’organiser périodiquement. La figure Annexe 6(c) montre une image en microscope électronique d’une structure 3D d’opales (diamètre de la particule =  $308\text{ nm}$ ), formée à la température de  $70^\circ\text{C}$ . La structure est bien uniforme pour un domaine de quelques centaines de  $\mu\text{m}^2$  (la surface totale de l’échantillon est de quelques  $\text{cm}^2$ ). La figure Annexe 6(d) montre le spectre de réflexion d’une lumière blanche envoyée en direction normale à la surface des structures. La bande interdite photonique centrée à  $670\text{ nm}$  est bien observée dans le visible. Une largeur à mi-hauteur du pic de la bande interdite de  $41\text{ nm}$  est obtenue pour la meilleure structure fabriquée avec une température de  $90^\circ\text{C}$ . Les mesures du spectre de transmission et de réflexion sont en bon accord avec les calculs théoriques utilisant la méthode de la matrice de transfert [233], montrés également sur la figure Annexe 6(d).

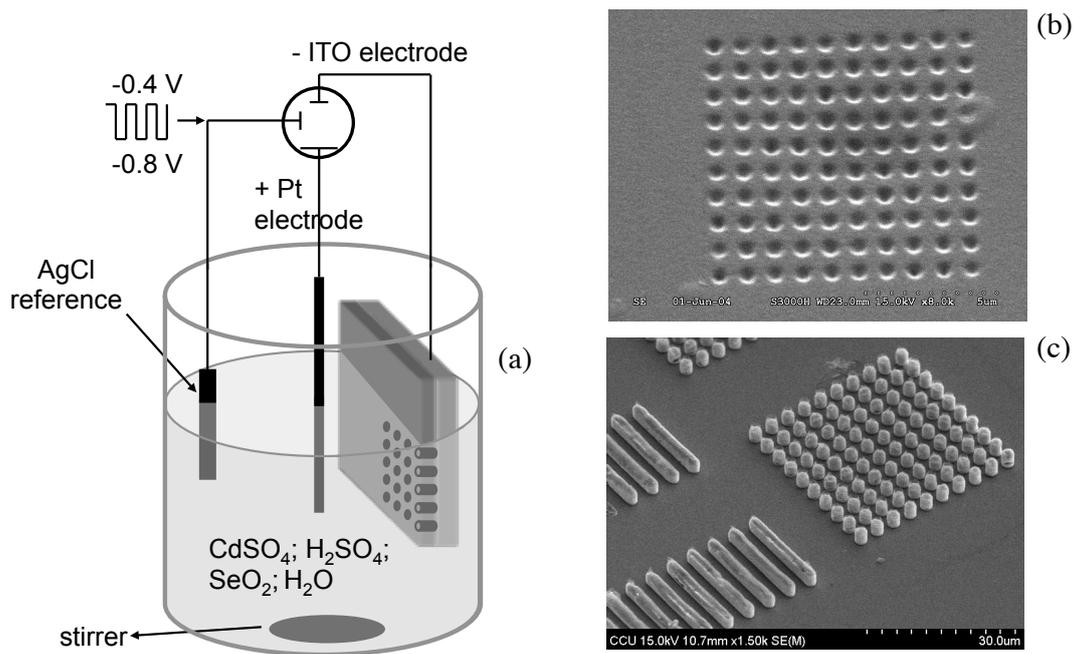


FIGURE Annexe 7 – (a) Représentation schématique de l'expérience de dépôt électrophorétique utilisant les structures 2D (AZ-4620) fabriquées par la méthode de gravure directe par laser par absorption à deux photons (c.f. chapitre 4). (b) Image en microscope électronique d'une structure carrée (moule) à base de AZ-4620. (c) Image en microscope électronique des structures 1D et 2D en CdSe après le développement de la résine photosensible AZ-4620.

## Annexe 5 : Transfert des microstructures par la méthode de dépôt de l'électrode

La fabrication des cristaux photoniques est bien maîtrisée par différentes méthodes. Mais la plupart des structures sont fabriquées en matériaux polymères. Il est intéressant de voir comment transformer ces structures en polymères vers d'autres types de matériaux pour répondre à des applications telles que le laser, le composant électro-optique, la diode électroluminescente (LED), ou simplement pour augmenter l'indice de réfraction de la structure photonique. Plusieurs méthodes de transferts sont proposées et mises en évidence avec succès. La méthode la plus simple est de remplir les espaces libres de la structure en polymère par d'autres matériaux, et d'enlever le matériau polymère pour obtenir une structure inversée. Nous avons mis au point deux techniques pour transférer les structures en polymère fabriquées par les méthodes d'interférence et de gravure directe par laser vers d'autres matériaux possédant des indices de réfraction plus élevés.

La première méthode se base sur le dépôt électrophorétique<sup>2</sup> de nanocristaux de sélénure de cadmium (CdSe) [234,235]. Ce matériau CdSe est intéressant car son indice de réfraction est de l'ordre de 2,55 à la longueur d'onde de 1  $\mu\text{m}$ . Pour la fabrication, les structures 1D et 2D en photorésine positive AZ-4620 sont d'abord fabriquées par la technique d'interférences (voir le

2. Ce travail est réalisé en collaboration avec le département de chimie de l'université nationale de Chung Cheng, Taïwan.

chapitre 2) ou de gravure directe par laser par absorption à deux photons (voir la section 4.3 du chapitre 4). Notons que le film de photorésine est déposé sur un substrat de verre transparent conducteur (ITO) pour être utilisé dans l'expérience de dépôt électrophorétique. Un exemple de la structure 2D en photorésine fabriquée par gravure directe par laser est présenté dans la figure Annexe 7(b). Pour transférer ces structures 1D et 2D en polymère vers le matériau CdSe, nous avons utilisé l'expérience représentée sur la figure Annexe 7(a). La structure en polymère est immergée dans une solution de CdSe, SeO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O. Une tension modulée entre -400 mV et -800 mV avec une vitesse de balayage de 750 mV/s est appliquée aux électrodes. Les espaces libres (les trous dans le cas des structures 2D) de la structure en polymère (électrode négative) sont donc remplies de matériau CdSe. L'épaisseur du matériau CdSe peut être contrôlée jusqu'à quelques micromètres. Après le dépôt, la structure en photorésine est supprimée par dissolution dans l'acétone, d'où on obtient une structure inverse de matériau CdSe. La figure Annexe 7(c) montre une image en microscope électronique d'une réplique de CdSe.

Notons qu'il est difficile de fabriquer des structures 2D contenant des trous dont la taille est plus petite que 1  $\mu\text{m}$  et avec une épaisseur plus grande que 1  $\mu\text{m}$  en utilisant la méthode de gravure directe par laser, à cause du problème du développement de la photorésine positive. En conséquence, le matériau CdSe ne peut être déposé que dans des petits trous avec un épaisseur submicrométrique ou dans des grands trous avec un épaisseur de quelques micromètres. Il sera intéressant de travailler avec la photorésine négative, SU8 par exemple, afin de fabriquer des structures 2D, voir 3D, de grande épaisseur et de petite taille pour faciliter le transfert vers d'autres matériaux afin d'obtenir des bandes interdites photoniques dans le domaine du visible.

## Annexe 6 : Transfert de microstructures en matériau ZnO

La deuxième méthode a pour but de transférer les structures en polymères vers des structures en ZnO [236]. Ce matériau est très intéressant pour de nombreuses applications, quelle que soit la forme du matériau, massive ou structurée : diode laser et diode électroluminescente fonctionnant à température ambiante [237,238], optique non-linéaire [239–242], capteur biologique [243–246], etc. Concernant le cristal photonique, ce matériau présente également des avantages, car son indice de réfraction est de l'ordre de 2 pour les longueurs d'onde dans le visible [234,247,248].

Il existe plusieurs techniques pour obtenir des structures à base de matériau ZnO [249]. Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode appelée "la surcroissance épitaxiale latérale" (Lateral epitaxial overgrowth (LEO) en anglais) [250,251]<sup>3</sup> pour faire croître des matériaux ZnO dans les films de polymère structurés. La surcroissance latérale par épitaxie de ZnO a été démontrée dans l'eau à basse température (90°C) [252]. Le processus commence par une croissance épitaxiale hydrothermale de ZnO(0001) sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111). La croissance hydrothermale est la technologie la plus mature, et des substrats fabriqués par cette méthode sont commercialisés par plusieurs fabricants. Ensuite, une couche mince de photorésine AZ-4620 est déposée sur le substrat de ZnO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et suivie d'une étape de fabrication de microstructures 2D utilisant la figure d'interférence de deux faisceaux. Ces structures 2D jouent le rôle d'un masque, ce qui permettrait de faire croître les lingots de ZnO dans des trous vides de la structure en polymère. Finalement, la structure en photorésine est supprimée par une solution d'acétone, laissant seulement la structure inversée en matériau ZnO.

La figure Annexe 8 montre le schéma de fabrication et les structures obtenues en matériaux ZnO. Au contraire du cas de CdSe, le matériau ZnO peut être élaboré très haut par rapport à la hauteur du trou de la photorésine. Ici, l'épaisseur de la structure AZ-4620 est moins de 1  $\mu\text{m}$ , mais la hauteur des piliers de ZnO est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . La fabrication des structures de

---

3. Ce travail est réalisé en collaboration avec le département matériaux de l'université de Californie à Santa Barbara, États Unies.

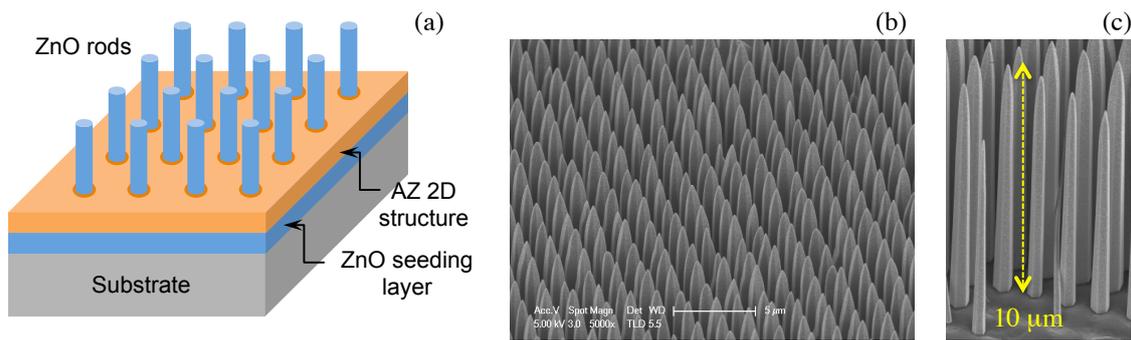


FIGURE Annexe 8 – (a) Illustration de la méthode de croissance épitaxiale hydrothermale qui permet d’élaborer des structures de ZnO dans les trous des structures 2D (AZ-4620) fabriquées par la méthode d’interférence (c.f. chapitre 2). (b), (c) Images en microscopie électronique d’une structure périodique carrée 2D en matériau ZnO, élaborée à la température de 90°C. La période de la structure est de 900 nm, l’épaisseur de la structure à base de AZ-4620 est de 700 nm, et l’épaisseur de la structure en ZnO est de 10  $\mu\text{m}$ , comme le montre la figure (c).

grande hauteur consomme beaucoup de temps, car la vitesse de croissance de cette technique est relativement lente (1 cm en deux semaines). Malgré le succès de la fabrication de ces structures, nous n’avons pas eu d’occasion de tester leurs propriétés photoniques, car il s’agit pour ce moment de structures 2D avec une périodicité de 900 nm. Pour mesurer la bande interdite, il faut coupler cette structure à un guide d’onde par exemple, et la bande interdite photonique, si elle existe, devrait être observée dans la gamme infrarouge, ce qui semble difficile avec notre équipement. Par ailleurs, nous avons démontré la possibilité d’utiliser ces structures comme surface super-hydrophobe, grâce à la forme pointue des piliers ZnO, et nous avons également étudié la photoluminescence de ces structures par excitation multi-photon [236].

## Publications dans ce thème

- A.1 D. B. Do, J. Richardson, N. D. Lai, J. H. Lin, C. Y. Wu, F. F. Lange, and C. C. Hsu, “*Fabrication and properties of 2D periodic ZnO rods structures*”, in preparation (2011).
- A.2 D. B. Do, N. D. Lai, C. Y. Wu, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Fabrication of ellipticity-controlled microlens arrays by controlling parameters of multiple-exposure two-beam interference technique*”, *Appl. Opt.* **50**, 579–585 (2011).
- A.3 C. Y. Wu, T. H. Chiang, N. D. Lai, D. B. Do, and C. C. Hsu, “*Fabrication of SU-8 microlens arrays by multi-exposure two-beam interference technique*”, *Appl. Opt.* **48**, 2473–2479 (2009).
- A.4 C. Y. Wu, N. D. Lai, and C. C. Hsu, “*Rapidly self-assembling three-dimensional opal photonic crystals*”, *J. Korean Phys. Soc.* **52**, 1585–1588 (2008).
- A.5 S. Liu, T. H. Tsai, P. W. Chen, J. H. Lin, N. D. Lai, C. Y. Wu, and C. C. Hsu, “*Fabrication of CdSe micro/nano structures by two-photon absorption induced polymerization technique cooperated with electrochemical deposition technique*”, *Instrument Today* **29** (# 164), 7–19 (2008).
- A.6 N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, “*Rapid fabrication of large-area periodic structures containing well-defined defects by combining holography and mask techniques*”, *Opt. Express* **13**, 5331–5337 (2005).

# Bibliographie

- [1] E. Yablonovitch, *Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059–2062 (1987).
- [2] S. John, *Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices*, Phys. Rev. Lett. **58**, 2486–2489 (1987).
- [3] M. Fujita, S. Takahashi, Y. Tanaka, T. Asano, and S. Noda, *Simultaneous inhibition and redistribution of spontaneous light emission in photonic crystals*, Science **308**, 1296–1298 (2005).
- [4] S. Noda, M. Fujita, and T. Asano, *Spontaneous-emission control by photonic crystals and nanocavities*, Nature Photon. **1**, 449–458 (2007).
- [5] J. N. Winn, Y. Fink, S. Fan, and J. D. Joannopoulos, *Omnidirectional reflection from a one-dimensional photonic crystal*, Opt. Lett. **23**, 1573–1575 (1998).
- [6] D. N. Chigrin, A. V. Lavrinenko, D. A. Yarotsky, and S. V. Gaponenko, *All-dielectric one-dimensional periodic structures for total omnidirectional reflection and partial spontaneous emission control*, J. Light. Technol. **17**, 2018–2024 (1999).
- [7] S. Kocaman, M. S. Aras, P. Hsieh, J. F. McMillan, C. G. Biris, N. C. Panoiu, M. B. Yu, D. L. Kwong, A. Stein, and C. W. Wong, *Zero phase delay in negative-refractive-index photonic crystal superlattices*, Nature Photon. **5**, 499–505 (2011).
- [8] J. Chen, Y. Wang, B. Jia, T. Geng, X. Li, L. Feng, W. Qian, B. Liang, X. Zhang, M. Gu, and S. Zhuang, *Observation of the inverse Doppler effect in negative-index materials at optical frequencies*, Nature Photon. **5**, 239–245 (2011).
- [9] I. Inoue and T. M. Ohtaka (eds), *Photonic crystals : physics, fabrication and applications*, Springer, Berlin (2004).
- [10] C. Sibilia, T. M. Benson, M. Marciniak, and T. Szoplik (eds), *Photonic crystals : physics and technology*, Springer, Berlin (2008).
- [11] J.-M. Lourtioz, H. Benisty, V. Berger, J.-M. Gerard, D. Maystre, A. Tchebnokov, *Photonic crystals - Towards nanoscale photonic devices*, 2<sup>nd</sup> ed., Springer, Berlin (2008).
- [12] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, and R. D. Meade, *Photonic Crystals : Molding the Flow of Light*, 2<sup>nd</sup> ed., Princeton Univ. Press (2008).
- [13] Y. Dumeige, I. Sagnes, P. Monnier, P. Vidakovic, I. Abram, C. Mériadec, and A. Levenson, *Phase-matched frequency doubling at photonic band edges : efficiency scaling as the fifth power of the length*, Phys. Rev. Lett. **89**, 043901 (2002).
- [14] M. Soljacic and J. D. Joannopoulos, *Enhancement of nonlinear effects using photonic crystals*, Nature Mater. **3**, 211–219 (2004).
- [15] P. Lodahl, A. Floris van Driel, I. S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh, and W. L. Vos, *Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals*, Nature **430**, 654–657 (2004).

- [16] A. Badolato, K. Hennessy, M. Atature, J. Dreiser, E. Hu, P. M. Petroff, and A. Imamoglu, *Deterministic coupling of single quantum dots to single nanocavity modes*, *Science* **308**, 1158–1161 (2005).
- [17] H. Misawa and S. Juodkazis, *3D Laser Microfabrication*, Wiley-VCH Verlag GmbH (2006).
- [18] S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, and A. Chutinan, *Full Three-Dimensional Photonic Bandgap Crystals at Near-Infrared Wavelengths*, *Science* **289**, 604–606 (2000).
- [19] K. Aoki, H. T. Miyazaki, H. Hirayama, K. Inoshita, T. Baba, K. Sakoda, N. Shinya, and Y. Aoyagi, *Microassembly of semiconductor three-dimensional photonic crystals*, *Nature Mater.* **2**, 117–121 (2003).
- [20] J. H. Wulbern, M. Schmidt, U. Hubner, R. Boucher, W. Volksen, Y. Lu, R. Zentel, and M. Eich, *Polymer based tuneable photonic crystals*, *phys. stat. sol. (a)* **204**, 3739–3753 (2007).
- [21] C. Paquet and E. Kumacheva, *Nanostructured polymers for photonics*, *Mat. Today* **11**, 48–58 (2008).
- [22] C.-S. Wu, C.-F. Lin, H.-Y. Lin, C.-L. Lee, and C.-D. Chen, *Polymer-Based Photonic Crystals Fabricated with Single-Step Electron-Beam Lithography*, *Adv. Mater.* **19**, 3052–3056 (2007).
- [23] V. Berger, O. Gauthier-Lafaye, and E. Costard, *Photonic band gaps and holography*, *J. Appl. Phys.* **82**, 60–64 (1997).
- [24] M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning and A. J. Turberfield, *Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography*, *Nature* **404**, 53–56 (2000).
- [25] A. C. Edrington, *Polymer-Based photonic crystals*, *Adv. Mater.* **13** 421–425 (2001).
- [26] A. K. G. Tavakkoli, K. W. Gotrik, A. F. Hannon, A. Alexander-Katz, C. A. Ross, and K. K. Berggren, *Templating Three-Dimensional Self-Assembled Structures in Bilayer Block Copolymer Films*, *Science* **336**, 1294–1298 (2012).
- [27] G. M. Gratson, M. J. Xu, and J. A. Lewis, *Microperiodic structures - Direct writing of three-dimensional webs*, *Nature* **428**, 386 (2004).
- [28] Z. Nie and E. Kumacheva, *Patterning surfaces with functional polymers*, *Nature Mater.* **7**, 277–290 (2008).
- [29] S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *Colloidal crystal films : advances in universality and perfection*, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15589–15598 (2003).
- [30] C. Y. Wu, N. D. Lai, and C. C. Hsu, *Rapidly self-assembling three-dimensional opal photonic crystals*, *J. Korean Phys. Soc.* **52**, 1585–1588 (2008).
- [31] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L. L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I.-Y. S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Rockel, M. Rumi, X.-L. Wu, S. R. Marder, and J. W. Perry, *Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication*, *Nature* **398**, 51–54 (1999).
- [32] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka, and K. Takada, *Finer features for functional microdevices*, *Nature* **412**, 697–698 (2001).
- [33] N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin, C. C. Hsu, and C. H. Lin, *Fabrication of two- and three-dimensional periodic structures by multi-exposure of two-beam interference technique*, *Opt. Express* **13**, 9605–9611 (2005).
- [34] N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, *Rapid fabrication of large-area periodic structures containing well-defined defects by combining holography and mask techniques*, *Opt. Express* **13**, 5331–5337 (2005).

- [35] N. D. Lai, J. H. Lin, D. B. Do, W. P. Liang, Y. D. Huang, T. S. Zheng, Y. Y. Huang, and C. C. Hsu, *Fabrication of two- and three-dimensional photonic crystals and photonic quasi-crystals by interference technique*, Book chapter, Holography, Research and Technologies, INTECH, 253–278 (2011).
- [36] S. Gallego, M. Ortuno, C. Neipp, A. Marquez, A. Belendez, I. Pascual, J. Kelly, and J. Sheridan, *Physical and effective optical thickness of holographic diffraction gratings recorded in photopolymers*, Opt. Express **13**, 1939–1947 (2005).
- [37] R. C. Rumpf and E. G. Johnson, *Fully three-dimensional modeling of the fabrication and behavior of photonic crystals formed by holographic lithography*, J. Opt. Soc. Am. A **21**, 1703–1713 (2004).
- [38] N. D. Lai, T. S. Zheng, D. B. Do, J. H. Lin, and C. C. Hsu, *Fabrication of desired three-dimensional structures by holographic assembly technique*, Appl. Phys. A **100**, 171–175 (2010).
- [39] E. Ozbay, A. Abeyta, G. Tuttle, M. Tringides, R. Biswas, C. Soukoulis, C. Chan, and K. Ho, *Measurement of a three-dimensional photonic band gap in a crystal structure made of dielectric rods*, Phys. Rev. B **50**, 1945–1948 (1994).
- [40] M. Thiel, G. von Freymann, and M. Wegener, *Layer-by-layer three-dimensional chiral photonic crystals*, Opt. Lett. **32**, 2547–2549 (2007).
- [41] T. T. N. Nguyen, Q. L. Nguyen, J. Zyss, I. Ledoux-Rak, and N. D. Lai, *Optimization of thickness and uniformity of photonic structures fabricated by interference lithography*, Appl. Phys. A **111**, 297–302 (2013).
- [42] S. W. Lee and S. S. Lee, *Application of Huygens-Fresnel diffraction principle for high aspect ratio SU-8 micro-/nanotip array*, Opt. Lett. **33**, 40–42 (2008).
- [43] B. de A. Mello, I. F. da Costa, C. R. A. Lima, and L. Cescato, *Developed profile of holographically exposed photoresist gratings*, Appl. Opt. **34**, 597–603 (1995).
- [44] N. D. Lai, J. H. Lin, W. P. Liang, C. C. Hsu, and C. H. Lin, *Precisely introducing defects into periodic structures by using a double-step laser scanning technique*, Appl. Opt. **45**, 5777–5782 (2006).
- [45] S. H. Park, T. W. Lim, D. Y. Yang, N. C. Cho, and K. S. Lee, *Fabrication of a bunch of sub-30-nm nanofibers inside microchannels using photopolymerization via a long exposure technique*, Appl. Phys. Lett. **89**, 173133 (2006).
- [46] S. Juodkazis, V. Mizeikis, K. K. Seet, M. Miwa, and H. Misawa, *Two-photon lithography of nanorods in SU-8 photoresist*, Nanotechnology **16**, 846–849 (2005).
- [47] F. Qi, Y. Li, D. Tan, H. Yang, and Q. Gong, *Polymerized nanotips via two-photon photopolymerization*, Opt. Express **15**, 971–976 (2007).
- [48] D. Tan, Y. Li, F. Qi, H. Yang, Q. Gong, X. Dong, and X. Duan, *Reduction in feature size of two-photon polymerization using SCR500*, Appl. Phys. Lett. **90**, 071106 (2007).
- [49] W. Haske, V. W. Chen, J. M. Hales, W. Dong, S. Barlow, S. R. Marder, and J. W. Perry, *65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography*, Opt. Express **15**, 3426–3436 (2007).
- [50] N. D. Lai, Y. D. Huang, D. B. Do, J. H. Lin, and C. C. Hsu, *Fabrication of periodic nano-vein structures by holography lithography technique*, Opt. Express **17**, 3362–3369 (2009).
- [51] K. M. Ho, C. T. Chan, and C. M. Soukoulis, *Existence of a photonic bandgap in periodic dielectric structures*, Phys. Rev. Lett. **65**, 3152–3155 (1990).
- [52] M. Plihal and A. A. Maradudin, *Photonic band structure of two-dimensional systems : the triangular lattice*, Phys. Rev. B **44**, 8565–8571 (1991).

- [53] H. K. Fu, Y. F. Chen, R. L. Chern, and C. C. Chang, *Connected hexagonal photonic crystals with largest full band gap*, Opt. Express **13**, 7854–7860 (2005).
- [54] P. J. Steinhardt and S. Ostlund, *The Physics of Quasicrystals*, World Scientific, Singapore (1987).
- [55] Z. M. Stadnik, *Physical Properties of Quasicrystals*, Springer, Berlin (1999).
- [56] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951–1953 (1984).
- [57] Y. S. Chan, C. T. Chan, and Z. Y. Liu, *Photonic band gaps in two dimensional photonic quasicrystals*, Phys. Rev. Lett. **80**, 956–959 (1998).
- [58] C. Jin, B. Cheng, B. Man, Z. Li, D. Zhang, S. Ban, and B. Sun, *Band gap and wave guiding effect in a quasiperiodic photonic crystal*, Appl. Phys. Lett. **75**, 1848–1850 (1999).
- [59] M. E. Zoorob, M. D. B. Charlton, G. J. Parker, J. J. Baumberg, and M. C. Netti, *Complete photonic bandgaps in 12-fold symmetric quasicrystals*, Nature **404**, 740–743 (2000).
- [60] M. A. Kaliteevski, S. Brand, R. A. Abram, T. F. Krauss, R. De La Rue, and P. Millar, *Two-dimensional Penrose-tiled photonic quasicrystals : from diffraction pattern to band structure*, Nanotechnology **11**, 274–280 (2000).
- [61] X. Zhang, Z. Q. Zhang, and C. T. Chan, *Absolute photonic bandgaps in 12-fold symmetric photonic quasicrystals*, Phys. Rev. B **63**, 081105R (2001).
- [62] M. Hase, H. Miyazaki, N. Shinya, K. M. Kojima, and S. I. Uchida, *Isotropic photonic bandgap and anisotropic structures in transmission spectra of two-dimensional five fold and eight fold symmetric quasiperiodic photonic crystals*, Phys. Rev. B **66**, 214205 (2002).
- [63] W. Man, M. Megens, P. J. Steinhardt, and P. M. Chaikin, *Experimental measurement of the photonic properties of icosahedral quasicrystals*, Nature **436**, 993–996 (2005).
- [64] A. Ledermann, L. Cademartiri, M. Hermatschweiler, C. Toninelli, G. A. Ozin, D. S. Wiersma, M. Wegener, and G. von Freymann, *Three-dimensional silicon inverse photonic quasicrystals for infrared wavelengths*, Nature Mater. **5**, 942–945 (2006).
- [65] A. Ledermann, M. Wegener, and G. von Freymann, *Rhombicuboctahedral Three-Dimensional Photonic Quasicrystals*, Adv. Mater. **22**, 2363–2366 (2010).
- [66] X. Wang, C. Y. Ng, W. Y. Tam, C. T. Chan, and P. Sheng, *Large-area two-dimensional mesoscale quasi-crystals*, Adv. Mater. **15**, 1526–1528 (2003).
- [67] J. H. Klein-Wiele and P. Simon, *Fabrication of periodic nanostructures by phase-controlled multiple-beam interference*, Appl. Phys. Lett. **83**, 4707–4709 (2003).
- [68] S. P. Gorkhali, J. Qi, and P. Crawford, *Electrically switchable mesoscale Penrose quasi-crystal structure*, Appl. Phys. Lett. **86**, 011110 (2005).
- [69] W. Mao, G. Liang, H. Zou, R. Zhang, H. Wang, and Z. Zeng, *Design and fabrication of two-dimensional holographic photonic quasi crystals with high-order symmetries*, J. Opt. Soc. Am. B **23**, 2046–2050 (2006).
- [70] R. Gauthier and A. Ivanov, *Production of quasi-crystal template patterns using a dual beam multiple exposure technique*, Opt. Express **12**, 990–1003 (2004).
- [71] X. Wang, J. Xu, J. C. W. Lee, Y. K. Pang, W. Y. Tam, C. T. Chan, and P. Sheng, *Realization of optical periodic quasicrystals using holographic lithography*, Appl. Phys. Lett. **88**, 051901 (2006).
- [72] N. D. Lai, J. H. Lin, Y. Y. Huang, and C. C. Hsu, *Fabrication of two- and three-dimensional quasi-periodic structures with 12-fold symmetry by interference technique*, Opt. Express **14**, 10746–10752 (2006).

- [73] N. D. Lai, J. H. Lin, and C. C. Hsu, *Realization of highly rotational symmetric quasi-periodic structures by multi-exposure of three-beam interference technique*, Appl. Opt. **46**, 5645–5648 (2007).
- [74] X. Yang, L. Cai, and Q. Liu, *Polarization optimization in the interference of four umbrellalike symmetric beams for making three-dimensional periodic microstructures*, Appl. Opt. **41**, 6894–6900 (2002).
- [75] L.Z. Cai, X.L. Yang, Q. Liu, and Y.R. Wang, *What kind of Bravais lattices can be made by the interference of four umbrellalike beams*, Opt. Commun. **224**, 243–246 (2003).
- [76] X. Wu, T. T. N. Nguyen, I. Ledoux-Rak, C. T. Nguyen, and N. D. Lai, *Optically formation of one- and two-dimensional holographic surface relief grating*, Chapitre 7 du livre “**Holography - Basic principles and Contemporary applications**”, INTECH, 147–170 (2013).
- [77] K. I. Petsas, A. B. Coates, and G. Grynberg, *Crystallography of optical lattices*, Phys. Rev. A **50**, 5173–5189 (1994).
- [78] S. G. Johnson and J. D. Joannopoulos, *Photonic Crystals : The Road from Theory to Practice*, Springer, Berlin (2002).
- [79] K. Yasumoto, *Electromagnetic Theory and Applications for Photonic Crystals*, CRC Press (2005).
- [80] P. Rose T., E. Di Gennaro, G. Abbate, and A. Andreone, *Isotropic properties of the photonic band gap in quasicrystals with low-index contrast*, Phys. Rev. B **84**, 125111 (2011).
- [81] N. Horiuchi, Y. Segawa, T. Nozokido, K. Mizuno, and H. Miyazaki, *Isotropic photonic gaps in a circular photonic crystal*, Opt. Lett. **29**, 1084–1086 (2004).
- [82] X. Zhang, X. Sun, and H. X. Tang, *A 1.16- $\mu\text{m}$ -radius disk cavity in a sunflower-type circular photonic crystal with ultrahigh quality factor*, Opt. Lett. **37**, 3195–3197 (2012).
- [83] L. Dal Negro and S. V. Boriskina, *Deterministic aperiodic nanostructures for photonics and plasmonics applications*, Laser Photonics Rev. **6**, 178–218 (2012).
- [84] Y. Zhang and B. Li, *Photonic crystal-based bending waveguides for optical interconnections*, Opt. Express **14**, 5723–5732 (2006).
- [85] P. Rose T., G. Zito, E. Di Gennaro, G. Abbate, and A. Andreone, *Control of the light transmission through a quasiperiodic waveguide*, Opt. Express **20**, 26056–26061 (2012).
- [86] B. Ma, T. Wang, Y. Sheng, P. Ni, Y. Wang, B. Cheng, and D. Zhang, *Quasiphase matched harmonic generation in a two-dimensional octagonal photonic superlattice*, Appl. Phys. Lett. **87**, 251103 (2005).
- [87] Y. Sheng, K. Koynov, J. Dou, B. Ma, J. Li, and D. Zhang, *Collinear second harmonic generations in a nonlinear photonic quasicrystal*, Appl. Phys. Lett. **92**, 201113 (2008).
- [88] D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, *Three-dimensional optical storage memory*, Science **245**, 843–845 (1989).
- [89] D. G. Grier, *A revolution in optical manipulation*, Nature **424**, 810–816 (2003).
- [90] K. Dholakia and P. Reece, *Optical micromanipulation takes hold*, Nano Today **1**, 18–27 (2006).
- [91] M. Gu, *Principles of Three-Dimensional Imaging in Confocal Microscopes*, World Scientific Publishing (1996).
- [92] G. J. Brakenhoff and M. Müller, *Improved axial resolution by point-spread autocorrelation function imaging*, Opt. Lett. **21**, 1721–1723 (1996).

- [93] W. Denk, J. Strickler, and W. Webb, *Two-photon laser scanning fluorescence microscopy*, Science **248**, 73–76 (1990).
- [94] O. Haeberle, C. Xu, A. Dieterlen, and S. Jacquy, *Multiple-objective microscopy with three-dimensional resolution near 100 nm and a long working distance*, Opt. Lett. **26**, 1684–1686 (2001).
- [95] K. Kitamura, K. Sakai, and S. Noda, *Sub-wavelength focal spot with long depth of focus generated by radially polarized, narrow-width annular beam*, Opt. Express **18**, 4518–4525 (2010).
- [96] Q. Zhan and J. Leger, *Focus shaping using cylindrical vector beams*, Opt. Express **10**, 324–331 (2002).
- [97] K. Youngworth and T. Brown, *Focusing of high numerical aperture cylindrical-vector beams*, Opt. Express **7**, 77–87 (2000).
- [98] B. Tian and J. Pu, *Tight focusing of a double-ring-shaped, azimuthally polarized beam*, Opt. Lett. **36**, 2014–2016 (2011).
- [99] G. M. Lerman and U. Levy, *Effect of radial polarization and apodization on spot size under tight focusing conditions*, Opt. Express **16**, 4567–4581 (2008).
- [100] Y. Kozawa and S. Sato, *Sharper focal spot formed by higher-order radially polarized laser beams*, J. Opt. Soc. Am. A **24**, 1793–1798 (2007).
- [101] I. Cooper, M. Roy, and C. J. Sheppard, *Focusing of pseudoradial polarized beams*, Opt. Express **13**, 1066–1071 (2005).
- [102] N. D. Lai, J. H. Lin, P. W. Chen, J. L. Tang, and C. C. Hsu, *Three-dimensional superresolution of focus-region of high numerical aperture objective lens : applied for multi-photon-absorption irradiation*, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **5931**, 593118 (2005).
- [103] H. Wang, L. Shi, B. Lukyanchuk, C. Sheppard, and C. T. Chong, *Creation of a needle of longitudinally polarized light in vacuum using binary optics*, Nature Photon. **2**, 501–505 (2008).
- [104] X. Hao, C. Kuang, T. Wang, and X. Liu, *Phase encoding for sharper focus of the azimuthally polarized beam*, Opt. Lett. **35**, 3928–3930 (2010).
- [105] J. Chen, Q. Xu, and G. Wang, *A four-quadrant phase filter for creating two focusing spots*, Opt. Commun. **285**, 900–904 (2012).
- [106] K. Huang, P. Shi, G. W. Cao, K. Li, X. B. Zhang, and Y. P. Li, *Vector-vortex besel-gauss beams and their tightly focusing properties*, Opt. Lett. **36**, 888–890 (2011).
- [107] E. Mudry, E. Le Moal, P. Ferrand, P. C. Chaumet, and A. Sentenac, *Isotropic diffraction-limited focusing using a single objective lens*, Phys. Rev. Lett. **105**, 203903 (2010).
- [108] J. B. Pawley (ed.), *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, 3<sup>rd</sup> ed., Springer, Berlin (2006).
- [109] W. R. Zipfel, R. M. Williams, and W. W. Webb, *Nonlinear magic : multiphoton microscopy in the biosciences*, Nature Biotechnol. **21**, 1369–1377 (2003).
- [110] D. A. Parthenopoulos and P. M. Rentzepis, *Three-Dimensional Optical Storage Memory*, Science **245**, 843–845 (1989).
- [111] M. Deubel, G. Von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, and C. M. Soukoulis, *Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications*, Nature Mater. **3**, 444–447 (2004).
- [112] W. Haske, V. W. Chen, J. M. Hales, W. Dong, S. Barlow, S. R. Marder, and J. W. Perry, *65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography*, Opt. Express **15**, 3426–3436 (2007).

- [113] M. Farsari and B. N. Chichkov, *Materials processing : Two-photon fabrication*, Nature Photon. **3**, 450–452 (2009).
- [114] B. Richards and E. Wolf, *Electromagnetic diffraction in optical systems II. structure of the image field in an aplanatic system*, Proc. Roy. Soc. A **253**, 358–379 (1959).
- [115] N. D. Lai, J. H. Lin, P. W. Chen, J. L. Tang, and C. C. Hsu, *Controlling aspect ratio of focal spots of micro-focus-region of high numerical aperture objective lens in multi-photon absorption process*, Opt. Commun. **258**, 167–172 (2006).
- [116] S. Hell, *Toward fluorescence nanoscopy*, Nature Biotechnol. **21**, 1347–1355 (2003).
- [117] N. D. Lai, O. Faklaris, D. Zheng, V. Jacques, H.-C. Chang, J.-F. Roch, and F. Treussart, *Quenching nitrogen-vacancy center photoluminescence with infrared pulsed laser*, New J. Phys. **15**, 033030 (2013).
- [118] A. Punge, S. O. Rizzoli, R. Jahn, J. D. Wildanger, L. Meyer, A. Schönle, L. Kastrup, and S. W. Hell, *3D Reconstruction of High-Resolution STED Microscope Images*, Microsc Res Tech. **71**, 644–650 (2008).
- [119] E. McLeod and C. B. Arnold, *Subwavelength direct-write nanopatterning using optically trapped microspheres*, Nature Nano. **3**, 413–417 (2008).
- [120] N. D. Lai, J. H. Lin, W. P. Liang, C. C. Hsu, and C. H. Lin, *Precisely introducing defects into periodic structures by using a double-step laser scanning technique*, Appl. Opt. **45**, 5777–5782 (2006).
- [121] N. D. Lai, W. P. Liang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, *Rapid fabrication of large-area photonic crystals containing arbitrary defects by combining the interference and multi-photon polymerization techniques*, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **5931**, 593108 (2005).
- [122] C. Rensch, S. Hell, M. v. Schickfus, and S. Hunklinger, *Laser scanner for direct writing lithography*, Appl. Opt. **28**, 3754–3758 (1989).
- [123] Q. Li, M. T. Do, I. Ledoux-Rak, and N. D. Lai, *A novel concept for three-dimensional imaging by ultralow one-photon absorption method*, soumission (2013).
- [124] M. T. Do, T. T. N. Nguyen, Q. Li, H. Benisty, I. Ledoux-Rak, and N. D. Lai, *Submicrometer 3D structures fabrication enabled by one-photon absorption direct laser writing*, Opt. Express, accepted (2013).
- [125] M. T. Do, Q. Li, T. T. N. Nguyen, H. Benisty, I. Ledoux-Rak, and N. D. Lai, *High aspect ratio sub-micrometer two-dimensional structures fabricated by one-photon absorption direct laser writing*, Microsystem Technologies, accepted (2013).
- [126] M. Thiel, H. Fischer, G. von Freymann, and M. Wegener, *Three-dimensional chiral photonic superlattices*, Opt. Lett. **35**, 166–168 (2010).
- [127] H.-B. Sun, T. Tanaka, and S. Kawata, *Three-dimensional focal spots related to two-photon excitation*, Appl. Phys. Lett. **80**, 3673–3675 (2002).
- [128] Z. Sekkat and W. Knoll (eds), *Photoreactive Organic Thin Films*, Academic Press, USA (2002).
- [129] M. Irie and M. Mohri, *Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives*, J. Org. Chem. **53**, 803–806 (1988).
- [130] M. Irie, *Diarylethenes for memories and switches*, Chem. Rev. **100**, 1685–1716 (2000).
- [131] M. Irie, S. Kobatake, and M. Horichi, *Reversible surface morphology changes of a photochromic diarylethene single crystal by photoirradiation*, Science **291**, 1769–1772 (2001).
- [132] M. Hoshino, F. Ebisawa, T. Yoshida, and K. Sukegawa, *Refractive index change in photochromic diarylethene derivatives and its application to optical switching devices*, J. PhotoChem. PhotoBiol. A : Chem. **105**, 75–81 (1997).

- [133] A. Toriumi, S. Kawata, and M. Gu, *Reflection confocal microscope readout system for three-dimensional photochromic optical data storage*, Opt. Lett. **23**, 1924–1926 (1998).
- [134] H. Ishitobi, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Individualized optically induced orientation of photochemical isomers*, Chem. Phys. Lett. **300**, 421–428 (1999).
- [135] J. A. Delaire, I. Fanton-Maltes, J. Chauvin, K. Nakatani, and M. Irie, *Nonlinear optical properties of diarylethenes*, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **345**, 233–238 (2000).
- [136] H. Tian and S. Yang, *Recent progresses on diarylethene based photochromic switches*, Chem. Soc. Rev. **33**, 85–97 (2004).
- [137] Z. Sekkat, H. Ishitobi, and S. Kawata, *Two-photon isomerization and orientation of photoisomers in thin films of polymer*, Opt. Commun. **222**, 269–276 (2003).
- [138] Z. Sekkat, *Isomeric orientation by two-photon excitation : a theoretical study*, Opt. Commun. **229**, 291–233 (2004).
- [139] N. D. Lai, W. L. Wang, J. H. Lin, and C. C. Hsu, *Optical manipulation of third-harmonic generation via either one- or two-photon excitation in diarylethene-polymethylmethacrylate polymer thin films*, Appl. Phys. B **80**, 569–572 (2005).
- [140] J. H. Lin, N. D. Lai, W. L. Wang, and C. C. Hsu, *Photoreactive third-harmonic generation via either one- or two-photon excitation in diarylethene-polymethylmethacrylate polymer thin films : theory and experiment*, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **5935**, 593511 (2005).
- [141] Z. Sekkat and M. Dumont, *Photoinduced orientation of azo dyes in polymeric films. Characterization of molecular angular mobility*, Synth. Met. **54**, 373–381 (1993).
- [142] C. Fiorini, F. Charra, J.-M. Nunzi, and P. Raimond, *Quasi-permanent all-optical encoding of noncentrosymmetry in azo-dye polymers*, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 1984–2003 (1997).
- [143] V. M. Churikov and C. C. Hsu, *Optical control of third-harmonic generation in azo-doped polymethylmethacrylate thin films*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2095–2097 (2000).
- [144] M. Maeda, H. Ishitobi, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Polarization storage by nonlinear orientational hole burning in azo dye-containing polymer films*, Appl. Phys. Lett. **85**, 351–353 (2004).
- [145] J. H. Lin, N. D. Lai, and C. C. Hsu, *Optical control of recovery speed of photoinduced third-harmonic generation in azo-copolymer thin films*, Appl. Phys. Lett. **88**, 131111 (2006).
- [146] T. -S. Chung, *Pit formation during laser marking of organic thin films*, J. Appl. Phys. **60**, 55–60 (1986).
- [147] N. Tsutsumi and A. Fujihara, *Pulsed laser induced spontaneous gratings on a surface of azobenzene polymer*, Appl. Phys. Lett. **85**, 4582–4584 (2004).
- [148] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, *Interactions between light waves in a nonlinear dielectric*, Phys. Rev. **127**, 1918–1939 (1962).
- [149] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt, and R. L. Byer, *Quasi-phase-matched second harmonic generation : tuning and tolerances*, IEEE J. Quant. Electron. **28**, 2631–2654 (1992).
- [150] S. Tomaru, T. Watanabe, M. Hikita, M. Amano, Y. Shuto, I. Yokohama, T. Kaino, and M. Asobe, *Quasi phase-matched second harmonic generation in a polymer waveguide with a periodic poled structure*, Appl. Phys. Lett. **68**, 1760–1762 (1996).
- [151] Y. Shuto, T. Watanabe, S. Tomaru, I. Yokohama, M. Hikita, and M. Amano, *Quasi-phase-matched second-harmonic generation in diazo-dye-substituted polymer channel waveguides*, IEEE J. Quant. Electron. **33**, 349–357 (1997).

- [152] G. Martin, S. Ducci, R. Hierle, D. Josse, and J. Zyss, *Quasiphase matched second-harmonic generation from periodic optical randomization of poled polymer channel waveguides*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1086–1088 (2003).
- [153] G. L. J. A. Rikken, C. J. E. Seppen, S. Nijhuis, and E. W. Meijer, *Poled polymers for frequency doubling of diode lasers*, Appl. Phys. Lett. **58**, 435–437 (1991).
- [154] O. Sugihara, Y. Che, N. Okamoto, H. Fujimura, C. Egami, and S. Umegaki, *High-resolution periodically poled structure in diazo-dye-substituted polymer film based on direct electron-beam writing technique*, Appl. Phys. Lett. **73**, 3028–3030 (1998).
- [155] O. Sugihara, M. Nakanishi, Y. Che, C. Egami, Y. Kawata, and N. Okamoto, *Single-pulse ultraviolet laser recording of periodically poled structures in polymer thin films*, Appl. Opt. **39**, 5632–5637 (2000).
- [156] X. Ni, M. Nakanishi, O. Sugihara, and N. Okamoto, *Fabrication of  $\chi^{(2)}$  grating in poled polymer waveguide based on direct laser beam writing*, Opt. Rev. **5**, 9–11 (1998).
- [157] J. H. Lin, N. D. Lai, C. H. Chiu, C. Y. Lin, G. W. Rieger, J. F. Young, F. S. S. Chien, and C. C. Hsu, *Fabrication of spatial modulated second order nonlinear structures and quasi-phase matched second harmonic generation in a poled azocopolymer planar waveguide*, Opt. Express **16**, 7832–7841 (2008).
- [158] D. B. Do, J. H. Lin, N. D. Lai, H. C. Kan, and C. C. Hsu, *Fabrication of three-dimensional polymer quadratic nonlinear grating structures by layer-by-layer direct laser writing technique*, Appl. Opt. **50**, 4664–4670 (2011).
- [159] D. S. Chemla and J. Zyss (Eds), *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Elsevier Inc. (1987).
- [160] J. H. Lin, Y. C. Huang, N. D. Lai, H. C. Kan, and C. C. Hsu, *Optical modulation of guided mode resonance in the waveguide grating structure incorporated with azo-doped-poly(methylmethacrylate) cladding layer*, Opt. Express **20**, 377–384 (2012).
- [161] A. Natansohn and P. Rochon, *Photoinduced motions in azo-containing polymers*, Chem. Rev. **102**, 4139–4175 (2002).
- [162] H. Ishitobi, S. Shoji, T. Hiramatsu, H.-B. Sun, Z. Sekkat, and S. Kawata, *Two-photon induced polymer nanomovement*, Opt. Express **16**, 14106–14114 (2008).
- [163] A. Ambrosio, L. Marrucci, F. Borbone, A. Roviello, and P. Maddalena, *Light-induced spiral mass transport in azo-polymer films under vortex-beam illumination*, Nature Commun. **3**, 989–991 (2012).
- [164] T. G. Pedersen, P. M. Johansen, N. C. R. Holme, P. S. Ramanujam, and S. Hvilsted, *Mean-Field Theory of Photoinduced Formation of Surface Reliefs in Side-Chain Azobenzene Polymers*, Phys. Rev. Lett. **80**, 89–92 (1998).
- [165] J. Kumar, L. Li, X. L. Jiang, D. Y. Kim, T. S. Lee, and S. K. Tripathy, *Gradient force : The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers*, Appl. Phys. Lett. **72**, 2096–2098 (1998).
- [166] K. Sumarua, T. Yamanaka, T. Fukuda, and H. Matsuda, *Photoinduced surface relief gratings on azopolymer films : Analysis by a fluid mechanics model*, Appl. Phys. Lett. **75**, 1878–1880 (1999).
- [167] C. Fiorini, N. Prudhomme, G. de Veyrac, I. Maurin, P. Raimond, and J.-M. Nunzi, *Molecular migration mechanism for laser induced surface relief grating formation*, Synth. Met. **115**, 121–125 (2000).
- [168] D. Baradaa, M. Itoh, and T. Yatagai, *Computer simulation of photoinduced mass transport on azobenzene polymer films by particle method*, J. Appl. Phys. **96**, 4204–4210 (2004).

- [169] X. Wu, T. T. N. Nguyen, D. Sun, I. Ledoux-Rak, C. T. Nguyen, and N. D. Lai, *Incoherent UV/VIS lasers assisted surface relief grating formation*, *Advanced Materials Research* **560-561**, 456–461 (2012).
- [170] X. Wu, T. T. N. Nguyen, I. Ledoux-Rak, C. T. Nguyen, and N. D. Lai, *UV beam-assisted efficient formation of surface relief grating on azobenzene polymers*, *Appl. Phys. B* **107**, 819–822 (2012).
- [171] C. Jager, T. Bieringer, and S. Zilker, *Bicolor Surface Reliefs in Azobenzene Side-chain Polymers*, *Appl. Opt.* **40**, 1776–1778 (2001).
- [172] H. F. Yu, K. Okano, A. Shishido, T. Ikeda, K. Kamata, M. Komura, and T. Iyoda, *Enhancement of Surface-relief Gratings Recorded on Amphiphilic Liquid-crystalline Diblock Copolymer by Nanoscale Phase Separation*, *Adv. Mater.* **17**, 2184–2188 (2005).
- [173] A. Sobolewska and S. Bartkiewicz, *Three gratings coupling during the holographic grating recording process in azobenzene-functionalized polymer*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 253305 (2008).
- [174] A. Zaitsev and A. M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond. A Data Handbook*, Springer, Berlin (2001).
- [175] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. Von Borczyskowsky, *Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers*, *Science* **276** 2012–2014 (1997).
- [176] A. Beveratos, S. Kühn, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Room temperature stable single-photon source*, *Eur. Phys. J. D* **18**, 191–196 (2002).
- [177] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, and J. Wrachtrup, *Observation of coherent oscillations in a single electron spin*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 076401 (2004).
- [178] D. D. Awschalom, R. Epstein, and R. Hanson, *The diamond age of spintronics*, *Scient. American* **297**, 84–91 (2007).
- [179] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, and M. D. Lukin, *High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution*, *Nature Phys.* **4**, 810–816 (2008).
- [180] M. Barth, N. Nüsse, B. Löchel, and O. Benson, *Controlled coupling of a single-diamond nanocrystal to a photonic crystal cavity*, *Opt. Lett.* **34**, 1108–1110 (2009).
- [181] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *Generation of single color centers by focused nitrogen implantation*, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 261909 (2005).
- [182] Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang, and W. Fann, *Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds*, *Nature Nano.* **3**, 284–288 (2008).
- [183] S. Pezzagna, D. Rogalla, D. Wildanger, J. Meijer, and A. Zaitsev, *Creation and nature of optical centres in diamond for single-photon emission—overview and critical remarks*, *New J. Phys.* **13**, 035024 (2011).
- [184] P. Spinicelli, A. Dréau, L. Rondin, F. Silva, J. Achard, S. Xavier, S. Bansropun, T. Debuischert, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques, and J.-F. Roch, *Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of  $CN^-$  molecules through nanoapertures*, *New J. Phys.* **13**, 025014 (2011).
- [185] R. Epstein, F. M. Mendoza, Y. K. Kato, and D. D. Awschalom, *Anisotropic interactions of a single spin and dark-spin spectroscopy in diamond*, *Nature Phys.* **1**, 94–98 (2005).

- [186] N. D. Lai, D. Zheng, F. Jelezko, F. Treussart, and J.-F. Roch, *Influence of a static magnetic field on the photoluminescence of an ensemble of nitrogen-vacancy color centers in a diamond single-crystal*, Appl. Phys. Lett. **95**, 133101 (2009).
- [187] L. Rondin, G. Dantelle, A. Slablab, F. Treussart, P. Bergonzo, S. Perruchas, T. Gacoin, M. Chaigneau, H.-C. Chang, V. Jacques, and J.-F. Roch, *Surface-induced charge state conversion of nitrogen-vacancy defects in nanodiamonds*, Phys. Rev. B **15**, 115449 (2010).
- [188] Thèse de Dingwei Zheng, *Étude et manipulation des propriétés de spin du centre coloré photoluminescent NV (Nitrogen-Vacancy) dans des nanocristaux de diamant*, ENS Cachan (2010).
- [189] D. Zheng, N. D. Lai, F. Jelezko, J. Wrachtrup, X. Xu, F. Treussart, and J. F. Roch, *Determination of the spin and optical transition dipoles orientations of a single NV color center in diamond nanocrystals*, communication privée (2010).
- [190] V. Jacques, N. D. Lai, A. Dreau, D. Zheng, D. Chauvat, F. Treussart, P. Grangier, and J.-F. Roch, *Illustration of quantum mechanics complementarity using diffraction of single photons by a grating*, New J. Phys. **10**, 113035 (2008).
- [191] S. S. Afshar, *Sharp complementary wave and particle behaviours in the same welcher weg experiment*, Proc. SPIE **5866**, 229–244 (2005).
- [192] S. S. Afshar, E. Flores, K. F. McDonald, and E. Knoesel, *Paradox in wave-particle duality*, Found. Phys. **37**, 295–305 (2007).
- [193] N. Bohr, *The quantum postulate and the recent development of atomic theory*, Naturwissenschaften, **16**, 245–247 (1928).
- [194] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. L. Sands, *Lectures on Physics*, Reading : Addison Wesley (1963).
- [195] G. Jaeger, A. Shimony, and L. Vaidman, *Two interferometric complementarities*, Phys. Rev. A **51**, 54–67 (1995).
- [196] B. G. Englert, *Fringe visibility and which-way information : An inequality*, Phys. Rev. Lett. **77**, 2154–2157 (1996).
- [197] R. Alleaume, F. Treussart, G. Messin, J.-F. Roch, Y. Dumeige, A. Beveratos, R. Brouri, J.-P. Poizat, and P. Grangier, *Experimental open-air quantum key distribution with a single photon source*, New J. Phys. **6**, 92 (2004).
- [198] F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, C. Tietz, J. Wrachtrup, A. Nizovtsev, and S. Kilin, *Single spin states in a defect center resolved by optical spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **81**, 2160 (2002).
- [199] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, and J. Wrachtrup, *Observation of Coherent Oscillations in a Single Electron Spin*, Phys. Rev. Lett. **93**, 130501 (2004).
- [200] M. V. Gurudev Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, and M. D. Lukin, *Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond*, Science **316**, 1312–1316 (2007).
- [201] P. Neumann, N. Mizuochi, F. Rempp, P. Hemmer, H. Watanabe, S. Yamasaki, V. Jacques, T. Gaebel, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *Multipartite entanglement among single spins in diamond*, Science **320**, 1326–1329 (2008).
- [202] J. J. L. Morton and S. C. Benjamin, *Quantum computing : Snapshots of diamond spins*, Nature Phys. **7**, 929–930 (2011).
- [203] G. Balasubramanian, I. Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F.

- Jelezko, and J. Wrachtrup, *Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions*, *Nature* **455**, 648–651 (2008).
- [204] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. Gurudev Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin, *Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond*, *Nature* **455**, 644–647 (2008).
- [205] V. M. Acosta, E. Bauch, M. P. Ledbetter, C. Santori, K.-M. C. Fu, P. E. Barclay, R. G. Beausoleil, H. Linget, J. F. Roch, F. Treussart, S. Chemerisov, W. Gawlik, and D. Budker, *Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications*, *Phys. Rev. B* **80**, 115202 (2009).
- [206] L. M. Pham, D. Le Sage, P. L. Stanwix, T. K. Yeung, D. Glenn, A. Trifonov, P. Cappellaro, P. R. Hemmer, M. D. Lukin, H. Park, A. Yacoby, and R. L. Walsworth, *Magnetic field imaging with nitrogen-vacancy ensembles*, *New J. Phys.* **13**, 045021 (2011).
- [207] F. Dolde, H. Fedder, M. W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L. C. L. Hollenberg, F. Jelezko, and J. Wrachtrup, *Electric-field sensing using single diamond spins*, *Nature Phys.* **7**, 459–463 (2011).
- [208] The spin Hamiltonian, which includes the  $\mathbf{B}$ -field coupling, is solved using the EasySpin software (S. Stoll and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178**, 42 (2006)) which has been adapted for our purpose.
- [209] N. D. Lai, D. Zheng, F. Treussart, and J.-F. Roch, *Optical determination and magnetic manipulation of single nitrogen-vacancy color center in diamond nanocrystal*, *Adv. Nat. Sci : Nanosci. Nanotechnol.* **1**, 015014 (2010).
- [210] T. Plakhotnik and D. Gruber, *Luminescence of nitrogen-vacancy centers in nanodiamonds at temperatures between 300 and 700 K : perspectives on nanothermometry*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 9751 (2010).
- [211] T. Plakhotnik and R. Chapman, *Nitrogen-vacancy centers in nano-diamond reversibly decrease the luminescence quantum yield under strong pulsed-laser irradiation*, *New J. Phys.* **13**, 045001 (2011).
- [212] N. D. Lai, O. Faklaris, D. Zheng, V. Jacques, H.-C. Chang, J.-F. Roch, F. Treussart, *Quenching nitrogen-vacancy center photoluminescence with infrared pulsed laser*, *New J. Phys.* **15**, 033030 (2013).
- [213] D. N. Papadopoulos, S. Forget, M. Delaigue, F. Druon, F. Balembois, and P. Georges, *Passively mode-locked diode-pumped Nd:YVO<sub>4</sub> oscillator operating at an ultralow repetition rate*, *Opt. Lett.* **28**, 1838–1840 (2003).
- [214] Y. D. Glinka, K. W. Lin, and S. H. Lin, *Multiphoton-excited luminescence from diamond nanoparticles and an evolution to emission accompanying the laser vaporization process*, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 236–238 (1999).
- [215] S. K. Sudheer, V. P. M. Pillai, and V. U. Nayar, *Diode pumped Q-switched Nd :YAG laser at 1064 nm with nearly diffraction limited output beam for precise micromachining of natural diamond for micro-electro-mechanical systems (MEMS) applications*, *J. Optoelectron, Adv. Mater.* **8**, 363–367 (2006).
- [216] H. Y. O. Zalloum, M. Parrish, A. Terekhov, and W. Hofmeister, *On femtosecond micromachining of HPHT single-crystal diamond with direct laser writing using tight focusing*, *Opt. Express* **18**, 13122–13135 (2010).
- [217] R. Hanson, *Mother Nature outgrown*, *Nature Mater.* **8**, 368–369 (2009).

- [218] N. Mohan, Y.-K. Tzeng, L. Yang, Y.-Y. Chen, Y. Y. Hui, C.-Y. Fang, and H.-C. Chang, *Sub 20 nm Fluorescent Nanodiamonds as Photostable Biolabels and Fluorescence Resonance Energy Transfer Donors*, *Adv. Mater.* **21**, 843–847 (2009).
- [219] L. P. McGuinness, Y. Yan, A. Stacey, D. A. Simpson, L. T. Hall, D. Maclaurin, S. Prawer, P. Mulvaney, J. Wrachtrup, F. Caruso, R. E. Scholten, and L. C. L. Hollenberg, *Quantum measurement and orientation tracking of fluorescent nanodiamonds inside living cells*, *Nature Nano.* **6**, 358–363 (2011).
- [220] J. Tisler, R. Reuter, A. Lammle, F. Jelezko, G. Balasubramanian, P. R. Hemmer, F. Reinhard, and J. Wrachtrup, *Highly Efficient FRET from a Single Nitrogen-Vacancy Center in Nanodiamonds to a Single Organic Molecule*, *ACS Nano* **5**, 7893–7898 (2011).
- [221] E. Rittweger, D. Wildanger, and S. W. Hell, *Far-field fluorescence nanoscopy of diamond color centers by ground state depletion*, *Europhys. Lett.* **86**, 14001 (2009).
- [222] K. Y. Han, K. I. Willig, E. Rittweger, F. Jelezko, C. Eggeling, and S. W. Hell, *Three-Dimensional Stimulated Emission Depletion Microscopy of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Using Continuous-Wave Light*, *Nano Lett.* **9**, 3323–3329 (2009).
- [223] E. Rittweger, K. Young Han, S. E. Irvine, C. Eggeling, and S. W. Hell, *STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution*, *Nature Photon.* **3**, 144–147 (2009).
- [224] D. Wildanger, J. R. Maze, and S. W. Hell, *Diffraction Unlimited All-Optical Recording of Electron Spin Resonances*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 017601 (2011).
- [225] J. J. Greffet, J. P. Hugonin, M. Besbes, N. D. Lai, F. Treussart, and J. F. Roch, *Diamond particles as nanoantennas for nitrogen-vacancy color centers*, *arXiv 1107.0502v1* (2011).
- [226] C. Y. Wu, T. H. Chiang, N. D. Lai, D. B. Do, and C. C. Hsu, *Fabrication of SU-8 microlens arrays by multi-exposure two-beam interference technique*, *Appl. Opt.* **48**, 2473–2479 (2009).
- [227] D. B. Do, N. D. Lai, C. Y. Wu, J. H. Lin, and C. C. Hsu, *Fabrication of ellipticity-controlled microlens arrays by controlling parameters of multiple-exposure two-beam interference technique*, *Appl. Opt.* **50**, 579–585 (2011).
- [228] J. H. Lin, N. D. Lai, D. B. Do, C.-H. Hsu, H.-C. Kan, G. W. Rieger, J. F. Young, and C. C. Hsu, *Improvement of isotropic photonic gaps and quality factor in circular photonic crystals with phase shift*, communication privée (2010).
- [229] Z. Qiang and W. Zhou, *Fast calculation of cavity-mode characteristics of photonic crystal cavities*, *IEEE Photon. Technol. Lett.* **18**, 1940–1942 (2006).
- [230] P. T. Lee, T. W. Lu, J. H. Fan, and F. M. Tsai, *High quality factor microcavity lasers realized by circular photonic crystal with isotropic photonic bandgap effect*, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 151125 (2007).
- [231] Q. Zhou, P. Dong, L. Liu, and B. Cheng, *Study on the sedimentation self-assembly of colloidal SiO<sub>2</sub> particles under gravitational field*, *Colloids and Surfaces A* **253**, 169–174 (2005).
- [232] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, *Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness*, *Chem. Mater.* **11**, 2132–2140 (1999).
- [233] A. Reynolds, F. Lopez-Tejeira, D. Cassagne, F. J. Gacia-Vidal, C. Jouanin, and J. Sanchez-Dehesa, *Spectral properties of opal-based photonic crystals having a SiO<sub>2</sub> matrix*, *Phys. Rev. B* **60**, 11422–11426 (1999).
- [234] I. B. Divliansky, A. Shishido, I.-C. Khoo, T. S. Mayera, D. Pena, S. Nishimura, C. D. Keating, and T. E. Mallouk, *Fabrication of two-dimensional photonic crystals using interference lithography and electrodeposition of CdSe*, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3392–3394 (2001).

- [235] S. Liu, T. H. Tsai, P. W. Chen, J. H. Lin, N. D. Lai, C. Y. Wu, and C. C. Hsu, *Fabrication of CdSe micro/nano structures by two-photon absorption induced polymerization technique cooperated with electrochemical deposition technique*, *Instrument Today* **29** (# 164), 7–19 (2008).
- [236] D. B. Do, J. Richardson, N. D. Lai, J. H. Lin, C. Y. Wu, F. F. Lange, and C. C. Hsu, *Fabrication and properties of 2D periodic ZnO rods structures*, in preparation (2011).
- [237] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, *Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers*, *Science* **293**, 1289–1899 (2001).
- [238] A. B. Djurišić and Y. H. Leung, *Optical Properties of ZnO Nanostructures*, *Small* **2**, 944–961 (2006).
- [239] H. Cao, J. Y. Wu, H. C. Ong, J. Y. Dai, and R. P. H. Chang, *Second harmonic generation in laser ablated zinc oxide thin films*, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 572–574 (1998).
- [240] U. Neumann, R. Grunwald, U. Griebner, and G. Steinmeyer, *Second-harmonic efficiency of ZnO nanolayers*, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 170–172 (2002).
- [241] W. Zhang, H. Wang, K. S. Wong, Z. K. Tang, and G. K. L. Wong, *Third-order optical nonlinearity in ZnO microcrystallite thin films*, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3321–3323 (1999).
- [242] T. Tritschler, O. D. Mücke, M. Wegener, U. Morgner, and F. X. Kärtner, *Evidence for Third-Harmonic Generation in Disguise of Second-Harmonic Generation in Extreme Non-linear Optics*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217404 (2003).
- [243] C. Badre, T. Pauporté, M. Turmine, and D. Lincot, *A ZnO nanowire array film with stable highly water-repellent properties*, *Nanotechnology* **18**, 365705 (2007).
- [244] Z. Zhang, H. Chen, J. Zhong, G. Saraf, and Y. Lu, *Fast and Reversible Wettability Transitions on ZnO Nanostructures*, *J. Electron. Mater.* **36**, 895–899 (2007).
- [245] H. Liu, L. Feng, J. Zhai, L. Jiang, and D. Zhu, *Reversible Wettability of a Chemical Vapor Deposition Prepared ZnO Film between Superhydrophobicity and Superhydrophilicity*, *Langmuir* **20**, 5659–5661 (2004).
- [246] G. Li, T. Chen, B. Yan, Y. Ma, Z. Zhang, T. Yu, Z. Shen, H. Chen, and T. Wu, *Tunable wettability in surface-modified ZnO-based hierarchical nanostructures*, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 173104 (2008).
- [247] Y.-W. Su, C.-S. Wu, C.-C. Chen, C.-D. Chen, *Fabrication of Two-Dimensional Arrays of CdSe Pillars Using E-Beam Lithography and Electrochemical Deposition*, *Adv. Mater.* **15**, 49–51 (2003).
- [248] Y. Zhong, Z. Yue, G. K. L. Wong, Y. Y. Xi, Y. F. Hsu, A. B. Djurisić, J.-W. Dong, W.-J. Chen, and K. S. Wong, *Enhancement of spontaneous emission rate and reduction in amplified spontaneous emission threshold in electro-deposited three-dimensional ZnO photonic crystal*, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 191102 (2010).
- [249] Z. L. Wang, *Zinc oxide nanostructures : growth, properties and applications*, *J. Phys. : Condens. Matter.* **16**, R829–R858 (2004).
- [250] B. Y. Tsaur, R.W. McClelland, J. C. C. Fan, R. P. Gale, J. P. Salerno, B.A. Vojak, and C. O. Bozler, *Low-dislocation-density GaAs epilayers grown on Ge-coated Si substrates by means of lateral epitaxial overgrowth*, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 347–349 (1982).
- [251] D. Andeen, J. H. Kim, F. F. Lange, G. K. L. Goh, and S. Tripathy, *Lateral Epitaxial Overgrowth of ZnO in Water at 90°C*, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 799–804 (2006).
- [252] D. Andeen, L. Loeffler, N. Padture, and F.F. Lange, *Crystal chemistry of epitaxial ZnO on (111) MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produced by hydrothermal synthesis*, *J. Crystal Growth.* **259**, 103–109 (2003).



## RÉSUMÉ

Les propriétés des cristaux photoniques et quasi-cristaux photoniques sont étudiées théoriquement et expérimentalement. Nous avons démontré l'intérêt des structures quasi-périodiques en vue de l'obtention d'une bande photonique interdite isotrope avec un matériau de faible indice de réfraction. Ces structures photoniques sont très prometteuses pour améliorer les propriétés optiques des particules actives via un couplage photonique.

A cet effet, nous avons mis en œuvre de nouvelles technologies de fabrication pour réaliser des structures photoniques sub-micrométriques 1D, 2D, et 3D à base de matériaux polymères. Les deux techniques originales sont i) l'interférences de deux faisceaux laser avec une exposition multiple et ii) la gravure directe par absorption ultra-faible à un photon. Chaque technique présente ses avantages propres, mais elles sont toutes simples et à faible coût.

Nous avons ensuite réalisé des études en optique linéaire et non-linéaire de matériaux polymères sous leurs différentes formes (couches minces ou structures), et mis en évidence un vaste choix d'applications intéressantes. Les propriétés optiques et magnétiques des centres colorés NV dans le diamant (massif ou nanocristal) sont également étudiées en détail. Ces centres peuvent déboucher sur plusieurs applications telles que la source de photons uniques à température ambiante, le capteur ultrasensible de champs magnétiques et électriques, ou encore l'information quantique. Les interactions entre ces matériaux actifs et les structures photoniques sont également étudiées.

Finalement, nous avons mis au point théoriquement et expérimentalement quelques techniques pour surmonter le problème de la limite de diffraction dans un microscope optique, afin de réaliser une imagerie optique super-résolue.

**Mots clés :** *Cristal photonique, Interférence, Gravure directe par laser, Optique non-linéaire, Centre coloré NV du diamant, Source de photons uniques, Résonance de spin, Super-résolution.*

## ABSTRACT

We have investigated the optical properties of polymer-based photonic crystals and photonic quasicrystals. We have demonstrated a great interest of using quasi-periodic structures to obtain an isotropic photonic bandgap, with material possessing low refractive index. These photonic structures are very promising for different applications, for example, coupling to active particles to enhance the fluorescence or nonlinear signal.

We have proposed and implemented new technologies for the fabrication of polymer-based sub-micrometer photonic structures. Two original techniques are successfully demonstrated : i) the multiple-exposure two-beam interference technique, and ii) the direct laser writing based on ultra-low one-photon absorption. Each technique has its own advantages, but they are all simple and low-cost, and allows to realize arbitrary structures in 1D, 2D, and 3D.

Besides, we have investigated the linear/nonlinear optical properties of various polymers. In particular, two kinds of polymers, photochromic and azobenzene, with different forms (thin films or micro-structures) are studied in detail, showing different promising applications. The optical and magnetic properties of NV color centers in diamond (bulk or nanocrystal) are also investigated and demonstrated to be very useful. Indeed, it allows to realize a perfectly stable single photon source at room temperature. The optical manipulation of a single electron spin associated to an individual NV center is also demonstrated, showing promising applications such as ultrasensitive magnetic or electric sensor.

Finally, we have demonstrated theoretically and experimentally a few techniques to overcome the diffraction limit barrier in an optical microscope, which are useful for super-resolution imaging and fabrication.

**Keywords :** *Photonic crystal, Interference, Direct laser writing, Nonlinear Optics, NV color center in diamond, Single photon source, Electron spin resonance, Super-resolution.*