

N° d'ordre : 41474

# THÈSE

pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université de Lille 1**

Spécialité : **Micro- et Nanotechnologies, Acoustique et Télécommunications**

Préparée au sein de l'**Institut d'Électronique, de Micro- et de Nanotechnologies**

dans le cadre de l'école doctorale **Sciences Pour l'Ingénieur**

Soutenue le 25 Juin 2014 par

**Ophélie Saison-Francioso**

*Etude théorique et modélisation par la méthode FDTD  
de nanostructures plasmoniques : Application à la  
conception de biocapteurs.*

## Composition du jury :

|                                 |                    |                                                                     |
|---------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------|
| <b>Président :</b>              | Tuami LASRI        | Professeur<br><i>Université de Lille 1</i>                          |
| <b>Rapporteurs :</b>            | Pierre-Michel ADAM | Professeur<br><i>Université de Troyes</i>                           |
|                                 | Abdelkrim KHELIF   | Chargé de recherche au CNRS<br>HDR<br><i>Université de Besançon</i> |
| <b>Examinatrice :</b>           | Béatrice DAGENS    | Professeur<br><i>Université de Paris-Sud</i>                        |
| <b>Directeur de thèse :</b>     | Abdellatif AKJOUJ  | Professeur<br><i>Université de Lille 1</i>                          |
| <b>Co-directrice de thèse :</b> | Sabine SZUNERITS   | Professeur<br><i>Université de Lille 1</i>                          |
| <b>Membre invité :</b>          | Gaëtan LÉVÊQUE     | Maître de conférences<br><i>Université de Lille 1</i>               |



*Une personne est toujours plus, toujours autre, que ce qu'on peut – et que ce qu'elle peut elle-même – appréhender. Et c'est cette part essentielle, qui échappe à toute description, qui fait de chaque personne à la fois une personne à nulle autre pareille et l'égale de toutes les autres.*

*Amartya Sen*



À ma grand-mère, Thérèse Minne.



# Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse Abdellatif Akjouj, ainsi que ma co-directrice de thèse Sabine Szunerits, pour m'avoir encadrée lors de mes recherches et pour m'avoir aidée à acquérir de nouvelles connaissances et aptitudes scientifiques. Je les remercie également de m'avoir accordé leur confiance et d'avoir su s'adapter à ma façon de travailler, ce qui a permis à ma thèse de se dérouler dans les meilleures conditions. Je tiens à exprimer plus particulièrement ma sympathie et ma profonde estime envers mon directeur de thèse, qui m'a énormément soutenue et de qui j'ai beaucoup appris, que ce soit sur le plan scientifique ou humain.

J'aimerais également remercier l'ensemble des membres de l'équipe EPhONI pour leur accueil et leur gentillesse, et pour avoir fait de ces trois années de thèse, une période aussi agréable qu'instructive. Merci à Yan Pennec, qui est toujours disponible, abordable et très sympathique. Ses explications sur la méthode FDTD m'ont beaucoup aidée. Un grand merci aussi à Gaëtan Lévêque, avec qui travailler a été vraiment très enrichissant.

Par ailleurs, j'aimerais remercier le pôle Calcul du CRI (Centre de Ressources Informatiques) de l'Université de Lille 1, sans qui nombre de mes résultats n'auraient pas pu être obtenus à temps.

Je remercie aussi Béatrice Dagens, Tuami Lasri, Pierre-Michel Adam et Abdelkrim Khelif pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Parce qu'il n'y a pas de construction solide sans bonnes fondations, je tiens à remercier Belkacem Meziane, Jean-François Henninot, Jean-François Blach, Denis Bormann, Chuin Li, Amine El Gradechi et Carole Baheux, dont j'ai pu suivre les cours lorsque j'étais en licence à la faculté des Sciences Jean Perrin de l'université d'Artois.

De plus, il m'aurait été impossible de mener à bien cette thèse sans l'aide précieuse de ma famille, notamment de ma mère qui m'a beaucoup entourée et protégée. Je suis également redevable envers mon époux, qui a souvent mis entre parenthèse ses projets personnels et professionnels, afin de combler mes lacunes sociales. Je ne le remercierai jamais assez de m'avoir supportée, et ce dans tous les sens du terme.

Je souhaitais aussi profiter de cette fin de cursus universitaire pour remercier ma grand-mère, Thérèse Minne, sans savoir qu'elle ne serait malheureusement plus là pour lire ces lignes une fois écrites. Ma grand-mère a eu et aura toujours une grande place dans ma vie et dans mon cœur. Même si j'aimais beaucoup apprendre, mon parcours scolaire puis

universitaire s'est parfois avéré un peu compliqué à gérer en raison de mes inaptitudes sociales. Ma grand-mère savait à quel point je tenais à atteindre les objectifs que je m'étais fixés et elle m'a épaulée avec beaucoup de douceur, d'amour et de patience à chaque fois que j'en avais besoin, luttant souvent contre moi pour améliorer les choses. Elle n'a pas eu le temps de voir l'aboutissement de nos efforts, mais je pense qu'elle aurait été fière de moi. En feuilletant mon manuscrit, elle aurait certainement hoché la tête avec un petit sourire, puis aurait dit avec toute la subjectivité dont peut faire preuve une grand-mère quand il s'agit de ses petits-enfants : « Je n'y comprends rien, mais je suis sûre c'est très bien ». Merci Mamie, merci.

Et merci à Marie-Françoise Haas et à tous ceux que j'ai croisés à un moment ou un autre de ma vie qui, pour la plupart sans le savoir, ont contribué à me faire avancer.





# Table des matières

|                                                                                                                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introduction .....</b>                                                                                                                                        | <b>13</b> |
| <b>Chapitre 1 : Méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD).....</b>                                                                          | <b>23</b> |
| 1) Les équations de Maxwell.....                                                                                                                                 | 24        |
| 2) Principe de la FDTD.....                                                                                                                                      | 25        |
| 3) Discrétisation des équations de Maxwell.....                                                                                                                  | 26        |
| 3-1) Discrétisation spatiale .....                                                                                                                               | 26        |
| 3-2) Discrétisation temporelle.....                                                                                                                              | 29        |
| 3-3) Equations de Maxwell discrétisées .....                                                                                                                     | 30        |
| 3-4) Choix des pas spatiaux et temporel .....                                                                                                                    | 33        |
| 4) Description des propriétés électriques des métaux nobles.....                                                                                                 | 34        |
| 4-1) Le modèle de Drude .....                                                                                                                                    | 35        |
| 4-2) Le modèle de Lorentz-Drude .....                                                                                                                            | 39        |
| 4-3) La méthode ADE (Auxiliary Differential Equation) .....                                                                                                      | 45        |
| 5) Troncature du domaine de calcul : conditions aux limites .....                                                                                                | 51        |
| 5-1) Les conditions PML (Perfectly Matched Layers) .....                                                                                                         | 51        |
| 5-2) Les conditions aux limites périodiques.....                                                                                                                 | 56        |
| <b>Chapitre 2 : Etude de la réponse plasmonique de nanofils métalliques organisés en réseau périodique au sein d'une matrice diélectrique multi-couches.....</b> | <b>61</b> |
| 1) Description du système étudié .....                                                                                                                           | 62        |
| 2) Influence de la hauteur, de la largeur et de la période des nanoparticules sur la réponse plasmonique .....                                                   | 63        |
| 2-1) Influence de la hauteur $h$ .....                                                                                                                           | 64        |
| 2-2) Influence de la largeur $l$ .....                                                                                                                           | 68        |
| 2-3) Influence de la période $a$ .....                                                                                                                           | 70        |
| 2-4) Evolution de la position de la résonance plasmonique en fonction du rapport d'aspect $r=l/h$ .....                                                          | 75        |
| 3) Influence de l'environnement diélectrique sur la réponse plasmonique .....                                                                                    | 81        |
| 3-1) Quelques résultats obtenus par la méthode FDTD .....                                                                                                        | 82        |

|                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3-2) Origine des oscillations de $\lambda_{LSPR}$ avec l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanoparticules.....                                                        | 84  |
| 3-2-1) Description du modèle analytique.....                                                                                                                                 | 84  |
| 3-2-2) Vérification de la validité du modèle analytique .....                                                                                                                | 87  |
| 3-3) Influence des indices de réfraction $n_1$ , $n_2$ et $n_3$ sur les oscillations de $\lambda_{LSPR}$ avec l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanoparticules..... | 91  |
| 3-3-1) Influence des indices de réfraction $n_1$ , $n_2$ et $n_3$ sur la période des oscillations $P$ .....                                                                  | 92  |
| 3-3-2) Influence des indices de réfraction $n_1$ , $n_2$ et $n_3$ sur l'amplitude des oscillations $A$ .....                                                                 | 94  |
| 3-3-3) Influence des indices de réfraction $n_1$ , $n_2$ et $n_3$ sur la longueur d'onde moyenne des oscillations $\lambda_{moy}$ .....                                      | 97  |
| 3-3-4) Influence des indices de réfraction $n_1$ , $n_2$ et $n_3$ sur le décalage spectral initial $\Delta\lambda_i$ .....                                                   | 98  |
| 4) Sensibilité du système étudié.....                                                                                                                                        | 99  |
| 4-1) Influence de l'épaisseur $d$ du diélectrique recouvrant les nanoparticules sur la sensibilité du système étudié .....                                                   | 100 |
| 4-2) Influence des indices de réfraction $n_1$ et $n_2$ sur la sensibilité du système étudié .....                                                                           | 102 |

### **Chapitre 3 : Détermination et étude de différents facteurs contrôlant la sensibilité des capteurs à résonance de plasmons de surface localisés.....109**

|                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1) Influence du substrat sur la sensibilité .....                                                                                                                                         | 110 |
| 2) Influence du matériau recouvrant les nanoparticules sur la sensibilité .....                                                                                                           | 118 |
| 3) Etude de la sensibilité de réseaux de nanoparticules d'or de différentes tailles et formes géométriques .....                                                                          | 130 |
| 3-1) Lien entre sensibilité et rapport d'aspect.....                                                                                                                                      | 130 |
| 3-2) Comparaison de la sensibilité de réseaux composés de nanoparticules d'or possédant différentes géométries à 3 dimensions.....                                                        | 132 |
| 3-3) Optimisation de la sensibilité d'un réseau de nanofils d'or de section droite en forme de « U » .....                                                                                | 136 |
| 4) Lien entre sensibilité et longueur d'onde de résonance.....                                                                                                                            | 143 |
| 4-1) Représentation de la sensibilité de nanofils de différentes géométries en fonction de leur longueur d'onde de résonance .....                                                        | 143 |
| 4-2) Origine de l'indépendance, vis-à-vis de la forme des nanoparticules, de l'évolution de la sensibilité en fonction de $\lambda_{LSPR}$ , dans le cas d'une matrice hôte homogène..... | 145 |

|                                                                                                                                                                          |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4-3) Levée de l'indépendance vis-à-vis de la forme des nanoparticules, de l'évolution de la sensibilité en fonction de $\lambda_{LSPR}$ , en présence d'un substrat..... | 154        |
| <b>Conclusion.....</b>                                                                                                                                                   | <b>177</b> |
| <b>Annexe 1 .....</b>                                                                                                                                                    | <b>185</b> |
| <b>Annexe 2 .....</b>                                                                                                                                                    | <b>189</b> |



# Introduction

L'étude des propriétés optiques de structures plasmoniques comme les nanoparticules métalliques, est un domaine de recherche très actif aux applications potentielles variées. Par exemple, l'intense confinement du champ électromagnétique, se produisant à proximité des nanoparticules à la résonance plasmonique, est mis à profit en spectroscopie Raman exaltée par effet de surface ou SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) [1, 2, 3]. En outre, le guidage sub-longueur d'onde des champs électromagnétiques, s'effectuant de proche en proche le long de chaînes de nanoparticules métalliques par l'intermédiaire d'excitations dipolaires, ouvre la voie vers la réalisation de composants optiques ultracompacts [4, 5]. Parmi les autres débouchés de l'utilisation des nanoparticules métalliques figurent également l'amélioration du rendement des cellules photovoltaïques [6, 7], ainsi que la conception de capteurs chimiques et biologiques [8, 9]. C'est d'ailleurs à cette dernière application que ce travail de thèse est consacré.

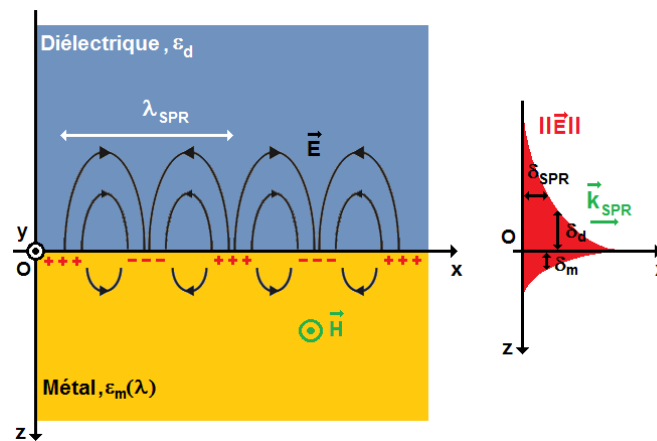
Les plasmons de surface sont des modes électromagnétiques liés à une interface métal/diélectrique, et sont associés à une oscillation collective et cohérente des électrons libres du métal. Il existe deux types de plasmons de surface, pouvant tous les deux être utilisés afin de concevoir des capteurs.

Les premiers sont les plasmons de surface dits délocalisés [10]. Ils doivent leur nom au fait que l'oscillation des électrons libres du métal, se produisant le long de l'interface métal/diélectrique, est accompagnée de la propagation parallèlement à l'interface et sur quelques dizaines à quelques centaines de micromètres [9], d'une onde électromagnétique dont le champ électrique décroît exponentiellement de part et d'autre de la surface métallique, soit perpendiculairement à l'interface. Les plasmons de surface délocalisés ne peuvent pas être excités en éclairant directement une interface métal/diélectrique plane par une source lumineuse. Il est nécessaire de passer par un système de couplage comme un prisme, généralement constitué de verre, ou d'utiliser une interface structurée en réseau périodique [11, 12]. En ce qui concerne l'élaboration de capteurs fonctionnant sur le principe de résonance de plasmons de surface délocalisés, ou capteurs SPR<sup>1</sup>, le couplage par un

---

<sup>1</sup> SPR est l'acronyme anglais de Surface Plasmon Resonance.

prisme dans la configuration Kretschmann et en condition de réflexion totale atténuée (ATR<sup>2</sup>) est majoritairement utilisé [13, 14, 15, 16]. Dans cette configuration, un film métallique mince dont l'épaisseur est d'environ 50 nm [14] est déposé sur le prisme. Quand les conditions de réflexion totale sont satisfaites, une onde évanescente est transmise du prisme dans le film métallique et vient exciter un mode plasmonique sur la face du film en contact avec l'échantillon à analyser. Il s'en suit une brusque chute de l'intensité lumineuse réfléchie par le prisme, du fait de la transmission de l'énergie incidente aux électrons libres du métal. La condition de résonance plasmonique est notamment dépendante de l'indice de réfraction de l'échantillon à analyser et n'est réalisée que pour un couple  $(\lambda_{SPR}, \theta_{SPR})$  particulier [11], où  $\lambda_{SPR}$  est la longueur d'onde du rayonnement lumineux incident et  $\theta_{SPR}$  est l'angle d'incidence. Il est donc possible de détecter un changement d'indice de réfraction de l'échantillon, soit par une variation de l'angle de résonance plasmonique, si on travaille avec un faisceau lumineux incident de longueur d'onde fixe, soit par une variation de longueur d'onde de résonance, si on travaille avec un angle d'incidence constant. En outre, les capteurs SPR peuvent être rendus sélectifs en fonctionnalisant la face du film métallique en contact avec l'échantillon étudié, c'est-à-dire en y accrochant des substances chimiques ou des biomolécules, qui ne sont réceptives qu'à un analyte spécifique [17, 18, 19].



**Figure 0.1 :** Représentation schématisée d'un plasmon de surface délocalisé. Les courbes noires sur le schéma de gauche représentent les lignes de champ électrique. Sur le graphe de droite, les paramètres  $\delta_{SPR}$ ,  $\delta_d$  et  $\delta_m$  représentent respectivement la distance de propagation du plasmon de surface et les profondeurs de pénétration du champ électrique dans le diélectrique et le métal.

<sup>2</sup> ATR est l'acronyme anglais d'Attenuated Total Reflection.

### Excitation d'un plasmon de surface délocalisé:

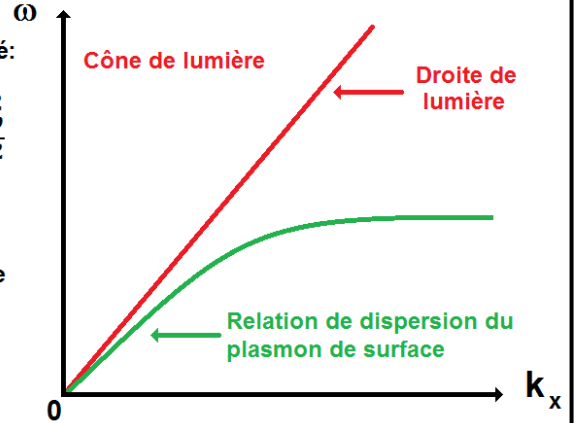
Couplage direct lumière incidente/plasmon de surface impossible car  $\forall \omega, k_x^{\text{inc}} \neq k_x^{\text{SPR}}$

Relation de dispersion d'un plasmon de surface délocalisé:

$$k_x^{\text{SPR}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d + \epsilon_m(\omega)}} \quad \text{où, } \epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{modèle de Drude})$$

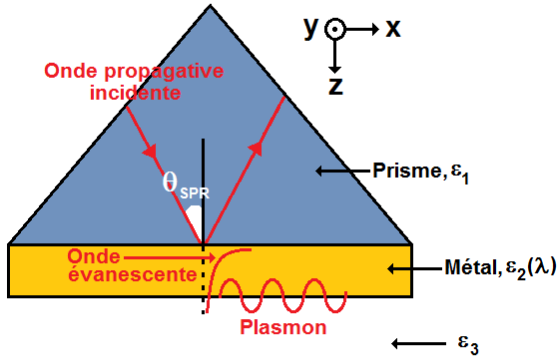
Relation de dispersion d'une onde lumineuse incidente se propageant dans le diélectrique de permittivité  $\epsilon_d$ :

$$k_x^{\text{inc}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d}$$



### Excitation d'un plasmon de surface délocalisé:

Utilisation d'un prisme en condition de réflexion totale et en configuration Kretschmann



Relation de dispersion de l'onde lumineuse se propageant dans le prisme:

$$\omega = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_1}} \sqrt{(k_x^{\text{inc}})^2 + (k_z^{\text{inc}})^2}$$

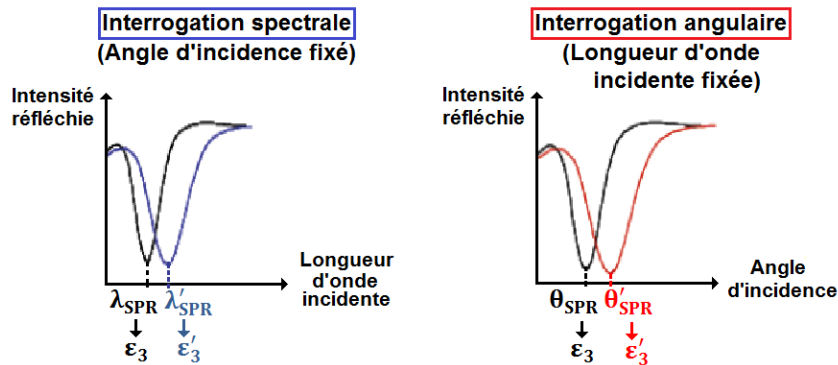
En condition de réflexion totale,  $k_z^{\text{inc}}$  est imaginaire (onde évanescente), ce qui permet d'augmenter  $k_x^{\text{inc}}$  et donc d'exciter un plasmon de surface à l'interface  $\epsilon_2(\lambda)/\epsilon_3$

La condition de couplage entre l'onde lumineuse incidente et le plasmon est:

$$k_x^{\text{inc}} = k_x^{\text{SPR}} \Leftrightarrow \sqrt{\epsilon_1} \sin(\theta_{\text{SPR}}) = \sqrt{\frac{\epsilon_3 \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_3 + \epsilon_m(\omega)}}$$

### Principe de fonctionnement d'un capteur SPR:

Si le milieu de détection change, alors la condition de couplage change aussi.



**Figure 0.2 :** Excitation des plasmons de surface délocalisés et principe de fonctionnement d'un capteur SPR. L'obtention des différentes relations mathématiques présentées est détaillée dans la référence [10].

Les nanoparticules métalliques peuvent également supporter des modes plasmoniques de surface qui eux sont dit localisés [20]. Ce second type de plasmons de surface est ainsi qualifié car l'onde électromagnétique associée à l'oscillation collective et cohérente des électrons libres du métal est confinée au voisinage de la nanoparticule et ne se propage pas. L'excitation d'un plasmon de surface localisé peut se faire sans système de couplage, en éclairant directement une nanoparticule métallique, à condition que le faisceau lumineux incident ait la bonne pulsation, appelée pulsation de résonance. A la résonance plasmonique, il se produit une forte amplification du champ électromagnétique à proximité de la surface de la nanoparticule, se traduisant sur son spectre d'absorption par un pic centré autour de la longueur d'onde de résonance du mode excité. La position spectrale de la résonance plasmonique est notamment dépendante du milieu environnant les nanoparticules, ce qui rend leur utilisation propice à la conception de capteurs. Comme pour les capteurs SPR, les capteurs à résonance de plasmons de surface localisés (ou capteurs LSPR<sup>3</sup>) peuvent être exploités en biologie par l'accrochage d'éléments de reconnaissance autour des nanoparticules servant de récepteurs à une molécule cible spécifique [9, 21].

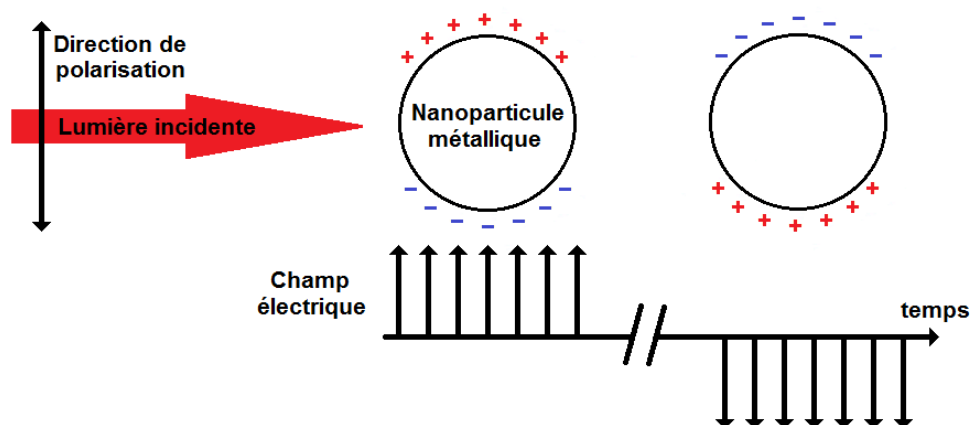
Bien que la sensibilité à un changement d'indice de réfraction des capteurs SPR soit supérieure à celle des capteurs LSPR [22], ces derniers présentent certains avantages, comme le fait de ne pas avoir besoin de se servir d'un système de couplage pour exciter les plasmons de surface localisés. De plus, la réponse de ces deux techniques devient comparable, quand il s'agit de mesurer des variations d'indice de réfraction se produisant à proximité de la surface métallique, par exemple suite à l'adsorption d'une couche de molécules. Ceci découle du fait que les plasmons de surface localisés possèdent une longueur caractéristique de décroissance de l'amplitude de leur champ électrique évanescent 40 à 50 fois plus petite que celle des modes plasmoniques propagatifs [22, 23, 24, 25]. Parmi les autres avantages de l'utilisation de la LSPR, on peut également citer la miniaturisation des capteurs et leur possible réduction à une nanoparticule unique, mais aussi et par voie de conséquence, la diminution du volume des échantillons analysés [26]. Enfin, la position spectrale de la résonance plasmonique des nanoparticules métalliques dépendant fortement de leur taille [27, 28, 29], de leur forme [30, 31, 32] et du matériau les constituant [33, 34, 35], il est possible d'ajuster en choisissant telle ou telle architecture, la gamme de longueurs d'onde dans laquelle le capteur travaillera. Ceci est d'autant plus réalisable du fait de la notable amélioration des techniques de fabrication qui permettent un contrôle de plus en plus précis de la taille, de la forme et de la distance séparant les nanoparticules. On a ainsi pu voir au cours de ces dernières années, la publication d'articles portant sur l'analyse de nanostructures métalliques en forme de croissants [31], d'anneaux

---

<sup>3</sup> LSPR est l'acronyme anglais de Localized Surface Plasmon Resonance.

[27], de cubes [36], de croix [37], de triangles [38], de grains de riz avec un cœur diélectrique [39] ou encore de coquilles concentriques, également appelées matriochkas [40]. D'un point de vue théorique, G. Mie [41] a apporté au début du 20<sup>e</sup> siècle une solution analytique rigoureuse au problème de la diffusion de la lumière par une sphère métallique de taille quelconque et située dans un milieu homogène. R. Gans a quant à lui étendu la solution de Mie au cas des nanoparticules de forme ellipsoïdales, à condition que celles-ci soient très petites par rapport à la longueur d'onde du rayonnement lumineux incident (régime quasi-statique) [42, 43, 44]. En ce qui concerne les nanoparticules de forme plus complexes, en interaction les unes avec les autres ou en contact avec un substrat, un traitement analytique simple n'est pas possible et il est nécessaire d'utiliser des outils de simulations numériques afin d'étudier les propriétés optiques de ces systèmes.

#### Résonance plasmonique dans les nanoparticules métalliques: approche quasi-statique



**Figure 0.3 :** Résonance plasmonique dans les nanoparticules métalliques. Sous l'influence du champ électrique appliqué, les électrons de conduction de la nanoparticule se mettent à osciller périodiquement. Si les dimensions de la nanoparticule sont très petites par rapport à la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique incident, alors les déphasages induits à la traversée de la nanoparticule sont négligeables (approximation quasi-statique). Par conséquent, le champ électrique est constant sur l'ensemble de la nanoparticule à chaque instant  $t$ .

Ce travail de thèse se situe en amont du processus de développement d'un biocapteur LSPR. Ses objectifs sont d'une part l'étude des propriétés optiques de diverses nanostructures plasmoniques, et d'autre part l'amélioration de la compréhension de l'influence de certains facteurs sur l'évolution de la sensibilité de ces nanostructures à un changement d'indice de réfraction. Pour cela, on s'appuiera sur des analyses réalisées à l'aide d'une méthode de simulation numérique, la FDTD<sup>4</sup> ou méthode des différences finies dans le domaine temporel. De plus, dans le but de mieux appréhender les phénomènes

<sup>4</sup> FDTD est l'acronyme anglais de Finite-Difference Time-Domain.

physiques mis en jeu, certains des résultats obtenus seront reliés à des calculs analytiques simples. Cette thèse s'organisera de la façon suivante :

- Le chapitre 1 sera consacré à la présentation de la méthode FDTD. Cet outil de simulation numérique permet d'obtenir l'évolution temporelle des composantes du champ électromagnétique à l'intérieur d'un système plasmonique, en discrétisant à la fois temporellement et spatialement les équations de Maxwell-Ampère et de Maxwell-Faraday. Ce chapitre montrera également comment prendre en compte les propriétés optiques des métaux constituant les nanoparticules, qui sont des matériaux dispersifs, quand on travaille avec une méthode temporelle comme la FDTD. On verra ainsi comment implémenter dans les équations de la FDTD les modèles de Drude [45] et de Lorentz-Drude [46], qui sont deux modèles décrivant la permittivité diélectrique des métaux.

- Le chapitre 2 retracera les différents résultats portant sur l'étude d'une structure plasmonique composée d'un réseau périodique de nanofils métalliques infinis de section droite rectangulaire, situés dans un environnement diélectrique multi-couches. L'influence de différents paramètres, comme la hauteur ou la largeur des nanofils, sur la position spectrale de la résonance plasmonique sera considérée. L'évolution des mécanismes de couplage entre les nanofils en fonction de la distance les séparant sera également abordée. Enfin, il sera démontré qu'il existe, dans certaines conditions, une oscillation de la longueur d'onde de résonance plasmonique du système étudié, oscillation dont l'origine physique sera explicitée à l'aide d'un modèle analytique simple.

- Le chapitre 3 portera sur l'étude de différents facteurs influençant la sensibilité à un changement d'indice de réfraction des nanostructures plasmoniques. Le problème de l'effet préjudiciable du substrat sur la sensibilité sera notamment traité et différentes alternatives pour minimiser cet effet seront proposées. L'utilité de couvrir les nanoparticules, et comment les couvrir, seront également des thèmes abordés. Les performances en matière de sensibilité de nanoparticules aux formes et tailles diverses seront comparées. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous attarderons sur le lien important qui existe entre sensibilité et longueur d'onde de résonance plasmonique. Nous verrons qu'un modèle analytique simple permet de comprendre l'origine physique de ce lien dans le cas de systèmes plasmoniques composés de nanoparticules métalliques situées dans une matrice hôte homogène. Le cas des nanoparticules déposées sur un substrat est quant à lui plus complexe. Des corrections seront apportées au modèle analytique précédent afin de prendre en compte la présence du substrat. Cependant, nous constaterons que ce modèle, même s'il apporte un éclairage sur certains des mécanismes physiques en jeu, reste incomplet et nécessite d'être affiné.

## Bibliographie

- [1] M. Moskovits, L.-L. Tay, J. Yang et T. Haslett, «SERS and the Single Molecule,» *Topics Appl. Phys.*, vol. 82, p. 215–227, 2002.
- [2] X. Qian, J. Li et S. Nie, «Stimuli-Responsive SERS Nanoparticles: Conformational Control of Plasmonic Coupling and Surface Raman Enhancement,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, p. 7540–7541, 2009.
- [3] S. Nie et S. R. Emory, «Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering,» *Science*, vol. 275, pp. 1102–1106, 1997.
- [4] S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. G. Requicha et H. A. Atwater, «Plasmonics - A Route to Nanoscale Optical Devices,» *Adv. Mater.*, vol. 13, pp. 1501–1505, 2001.
- [5] M. Février, P. Gogol, A. Aassime, R. Mégy, C. Delacour, A. Chelnokov, A. Apuzzo, S. Blaize, J.-M. Lourtioz et B. Dagens, «Giant Coupling Effect between Metal Nanoparticle Chain and Optical Waveguide,» *Nano Letters*, vol. 12, p. 1032–1037, 2012.
- [6] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke et M. A. Green, «Surface plasmon enhanced silicon solar cells,» *Journal of Applied Physics*, vol. 101, p. 093105, 2007.
- [7] K. R. Catchpole et A. Polman, «Design principles for particle plasmon enhanced solar cells,» *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 191113, 2008.
- [8] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao et R. P. Van Duyne, «Biosensing with plasmonic nanosensors,» *Nature materials*, vol. 7, pp. 442–453, 2008.
- [9] M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers et R. G. Nuzzo, «Nanostructured Plasmonic Sensors,» *Chem. Rev.*, vol. 108, pp. 494–521, 2008.
- [10] D. Courjon et C. Bainier, *Le champ proche optique: Théorie et applications*, Paris: Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer-Verlag France et France Télécom R&D, 2001, pp. 89–99.
- [11] D. Courjon et C. Bainier, *Le champ proche optique: Théorie et applications*, Paris: Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer-Verlag et France Télécom R&D, 2001, pp. 96,97.
- [12] J. Homola, I. Koudela et S. S. Yee, «Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 54, pp. 16–24, 1999.
- [13] C. E. H. Berger, T. A. M. Beumer, R. P. H. Kooyman et J. Greve, «Surface Plasmon Resonance Multisensing,» *Anal. Chem.*, vol. 70, pp. 703–706, 1998.

- [14] G. G. Nenninger, M. Piliarik et J. Homola, «Data analysis for optical sensors based on spectroscopy of surface plasmons,» *Meas. Sci. Technol.*, vol. 13, p. 2038–2046, 2002.
- [15] J. Homola, «Present and future of surface plasmon resonance biosensors,» *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 377, pp. 528–539, 2003.
- [16] J. Homola, S. S. Yee et G. Gauglitz, «Surface plasmon resonance sensors: review,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 54, pp. 3–15, 1999.
- [17] L. S. Jung, C. T. Campbell, T. M. Chinowsky, M. N. Mar et S. S. Yee, «Quantitative Interpretation of the Response of Surface Plasmon Resonance Sensors to Adsorbed Films,» *Langmuir*, vol. 14, pp. 5636–5648, 1998.
- [18] S. S. Mark, N. Sandhyarani, C. Zhu, C. Campagnolo et C. A. Batt, «Dendrimer-Functionalized Self-Assembled Monolayers as a Surface Plasmon Resonance Sensor Surface,» *Langmuir*, vol. 20, pp. 6808–6817, 2004.
- [19] C. Boozer, Q. Yu, S. Chen, C.-Y. Lee, J. Homola, S. S. Yee et S. Jiang, «Surface functionalization for self-referencing surface plasmon resonance (SPR) biosensors by multi-step self-assembly,» *Sensors and Actuators B*, vol. 90, p. 22–30, 2003.
- [20] A. Moores et F. Goettmann, «The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications,» *New Journal of Chemistry*, vol. 30, p. 1121–1132, 2006.
- [21] H.-Y. Lin, C.-T. Chen et Y.-C. Chen, «Detection of Phosphopeptides by Localized Surface Plasma Resonance of Titania-Coated Gold Nanoparticles Immobilized on Glass Substrates,» *Analytical Chemistry*, vol. 78, pp. 6873–6878, 2006.
- [22] T. A. Bendikov, A. Rabinkov, T. Karakouz, A. Vaskevich et I. Rubinstein, «Biological Sensing and Interface Design in Gold Island Film Based Localized Plasmon Transducers,» *Anal. Chem.*, vol. 80, p. 7487–7498, 2008.
- [23] M. Svedendahl, S. Chen, A. Dmitriev et M. Käll, «Refractometric Sensing Using Propagating versus Localized Surface Plasmons: A Direct Comparison,» *Nano Letters*, vol. 9, pp. 4428–4433, 2009.
- [24] K. A. Willets et R. P. Van Duyne, «Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing,» *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, pp. 267–297, 2007.
- [25] A. J. Haes et R. P. Van Duyne, «A unified view of propagating and localized surface plasmon resonance biosensors,» *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 379, p. 920–930, 2004.
- [26] T. Okamoto et I. Yamaguchi, «Local plasmon sensor with gold colloid monolayers deposited upon glass substrates,» *Optics Letters*, vol. 25, pp. 372–374, 2000.
- [27] E. M. Larsson, J. Alegret, M. Käll et D. S. Sutherland, «Sensing Characteristics of NIR Localized Surface Plasmon Resonances in Gold Nanorings for Application as

- Ultrasensitive Biosensors,» *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1256-1263, 2007.
- [28] L. B. Scaffardi et J. O. Tocho, «Size dependence of refractive index of gold nanoparticles,» *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 1309-1315, 2006.
- [29] P. Hanarp, M. Käll et D. S. Sutherland, «Optical Properties of Short Range Ordered Arrays of Nanometer Gold Disks Prepared by Colloidal Lithography,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 5768-5772, 2003.
- [30] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni et J. Wang, «Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles,» *Langmuir*, vol. 24, pp. 5233-5237, 2008.
- [31] R. Bukasov et J. S. Shumaker-Parry, «Highly Tunable Infrared Extinction Properties of Gold Nanocrescents,» *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1113-1118, 2007.
- [32] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant et F. J. Garcia de Abajo, «Optical Properties of Golf Nanorings,» *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 057401, 2003.
- [33] C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo et I. Zoric, «Localized Surface Plasmon Resonances in Aluminium Nanodisks,» *Nano Letters*, vol. 8, pp. 1461-1471, 2008.
- [34] J. Ye, P. Van Dorpe, L. Lagae, G. Maes et G. Borghs, «Observation of plasmonic dipolar anti-bonding mode in silver nanoring structures,» *Nanotechnology*, vol. 20, p. 465203, 2009.
- [35] I. Zoric, M. Zäch, B. Kasemo et C. Langhammer, «Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisks Plasmons Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms,» *ACS Nano*, vol. 5, pp. 2535-2546, 2011.
- [36] L. J. Sherry, S.-H. Chang, G. C. Schatz et R. P. Van Duyne, «Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes,» *Nano Letters*, vol. 5, pp. 2034-2038, 2005.
- [37] N. Verellen, P. Van Dorpe, D. Vercruysse, G. A. E. Vandenbosch et V. V. Moshchalkov, «Dark and bright localized surface plasmons in nanocrosses,» *Optics Express*, vol. 19, pp. 11034-11051, 2011.
- [38] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz et R. P. Van Duyne, «Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Triangular Nanoprisms,» *Nano Letters*, vol. 6, pp. 2060-2065, 2006.
- [39] H. Wang, D. W. Brandl, F. Le, P. Nordlander et N. J. Halas, «Nanorice: A Hybrid Plasmonic Nanostructure,» *Nano Letters*, vol. 6, pp. 827-832, 2006.
- [40] C. Radloff et N. J. Halas, «Plasmonic Properties of Concentric Nanoshells,» *Nano Letters*, vol. 4, pp. 1323-1327, 2004.

- [41] G. Mie, «Contributions on the optics of turbid media, particularly colloidal metal solutions,» *Annalen der Physik*, vol. 25, pp. 377-445, 1908.
- [42] V. Sharma, K. Park et M. Srinivasarao, «Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly,» *Materials Science and Engineering R*, vol. 65, pp. 1-38, 2009.
- [43] R. Gans, «The form of ultramicroscopic gold particles,» *Annalen der Physik*, vol. 37, pp. 881-900, 1912.
- [44] A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, Berlin: Springer, 2003.
- [45] E. J. Zeman et G. C. Schatz, «An accurate Electromagnetic Theory Study of Surface Enhancement Factors for Ag, Au, Cu, Li, Na, Al, Ga, In, Zn, and Cd,» *J. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 634-643, 1987.
- [46] A. D. Rakic, A. B. Djuricic, J. M. Elazar et M. L. Majewski, «Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices,» *Applied Optics*, vol. 37, pp. 5271-5283, 1998.

# **Chapitre 1 :**

## Méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD)

La méthode des différences finies dans le domaine temporel ou FDTD, acronyme anglais de Finite-Difference Time-Domain, permet d'étudier de manière précise et fiable de nombreux problèmes appartenant à l'électromagnétisme. C'est un outil utile pour explorer les propriétés optiques des nanoparticules métalliques car elle permet de modéliser des systèmes fortement hétérogènes, c'est-à-dire contenant des matériaux aux fonctions diélectriques différentes (diélectrique, métal, plasma...) et aux formes géométriques complexes. De plus, comme c'est une méthode temporelle, une seule simulation est nécessaire pour obtenir la réponse du système étudié sur une large bande de fréquences via la transformée de Fourier.

La FDTD est née des travaux pionniers de Yee en 1966 [1] et a continué à être développée par ceux de Taflové dans les années 1975 [2]. Son atout majeur réside dans la simplicité de son principe de fonctionnement. La base d'un code FDTD repose sur deux équations : les équations de Maxwell-Faraday et de Maxwell-Ampère sous leur forme locale et dans le domaine temporel.

## 1) Les équations de Maxwell

On considère un milieu linéaire, homogène, isotrope, non magnétique (c'est-à-dire de perméabilité magnétique relative  $\mu_r=1$ ) et non chargé. Les équations de Maxwell-Faraday et de Maxwell-Ampère sous leur forme locale s'écrivent donc comme suit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad \text{Equation de Maxwell – Gauss} \quad (1.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad \text{Equation de Maxwell – Thomson} \quad (1.2)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad \text{Equation de Maxwell – Faraday} \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{j} + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{Equation de Maxwell – Ampère} \quad (1.4)$$

où  $\vec{E}$  est le champ électrique,  $\vec{H}$  est le champ magnétique,  $\vec{j}$  est la densité de courant,  $\mu_0$  est la perméabilité magnétique du vide,  $\varepsilon_r$  et  $\varepsilon_0$  sont respectivement les permittivités diélectriques relative et du vide.

Dans un système de coordonnées cartésiennes à 3 dimensions, les équations de Maxwell-Faraday et de Maxwell-Ampère donnent 6 équations :

$$\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \quad (1.5)$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \quad (1.6)$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \quad (1.7)$$

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} - j_x \quad (1.8)$$

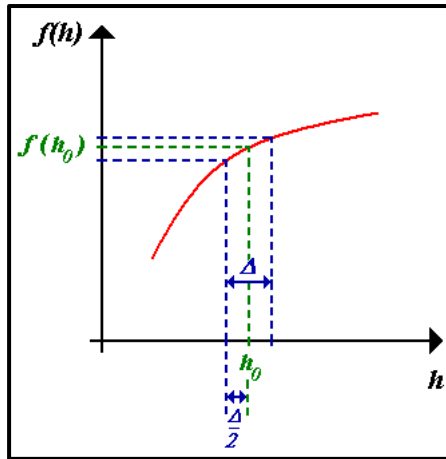
$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} - j_y \quad (1.9)$$

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} - j_z \quad (1.10)$$

Les équations (1.5) à (1.10) sont les équations d'évolution des composantes des champs électrique et magnétique. On observe que l'évolution temporelle du champ magnétique est reliée à la variation spatiale du champ électrique et inversement.

## 2) Principe de la FDTD

La méthode FDTD consiste à transformer les équations aux dérivées partielles que l'on veut résoudre, en équations aux différences finies. On utilise pour cela les développements limités en série de Taylor. Posons  $f(h)$  une fonction continue et dérivable représentant une composante du champ électrique ou magnétique :



**Figure 1.1 :** Représentation du principe de calcul de la dérivée première de  $f(h)$  en  $h_0$ . On l'approxime par un développement limité en série de Taylor à droite et à gauche de  $h_0$ .

Il est possible d'obtenir une approximation centrée de la dérivée première de  $f(h)$  en  $h_0$  par un développement limité en série de Taylor à droite et à gauche du point  $h_0$  :

$$f\left(h_0 + \frac{\Delta}{2}\right) = f(h_0) + \frac{\Delta}{2} f'(h) \Big|_{h=h_0} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 f''(h) \Big|_{h=h_0} + \dots \quad (1.11)$$

$$f\left(h_0 - \frac{\Delta}{2}\right) = f(h_0) - \frac{\Delta}{2} f'(h) \Big|_{h=h_0} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 f''(h) \Big|_{h=h_0} + \dots \quad (1.12)$$

En soustrayant l'équation (1.12) à l'équation (1.11) et en divisant par  $\Delta$ , on obtient :

$$\frac{\partial f}{\partial h} \Big|_{h=h_0} = \frac{f\left(h_0 + \frac{\Delta}{2}\right) - f\left(h_0 - \frac{\Delta}{2}\right)}{\Delta} + o(\Delta^2) \quad (1.13)$$

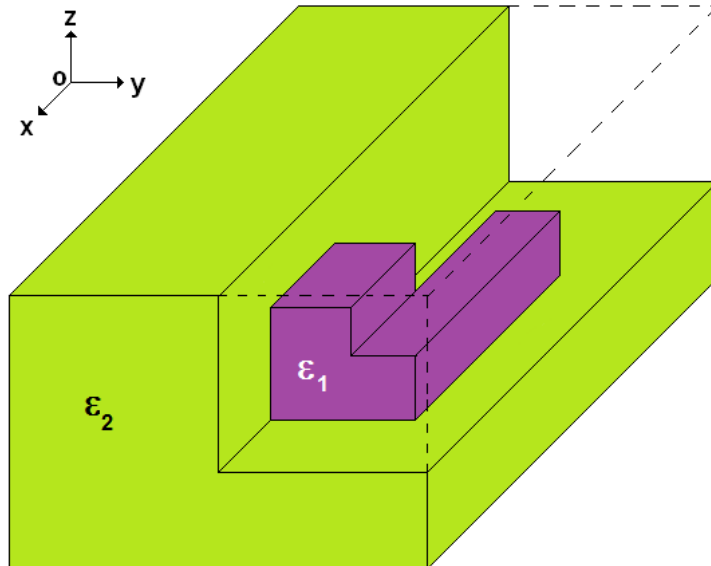
où  $o(\Delta^2)$  représente l'erreur d'ordre 2 qui est commise et négligée.

La méthode FDTD repose sur une double discrétisation à la fois temporelle et spatiale. L'espace 3D est discrétisé par un maillage uniforme de pas  $\Delta x = \Delta y = \Delta z$  et l'espace des temps est discrétisé avec un incrément temporel  $\Delta t$ . Ainsi, chaque dérivée partielle (temporelle ou spatiale) dans les équations d'évolution des composantes des champs électrique et magnétique (équations (1.5) à (1.10)) sera remplacée par un développement de Taylor au second ordre.

### 3) Discrétisation des équations de Maxwell

#### 3-1) Discrétisation spatiale

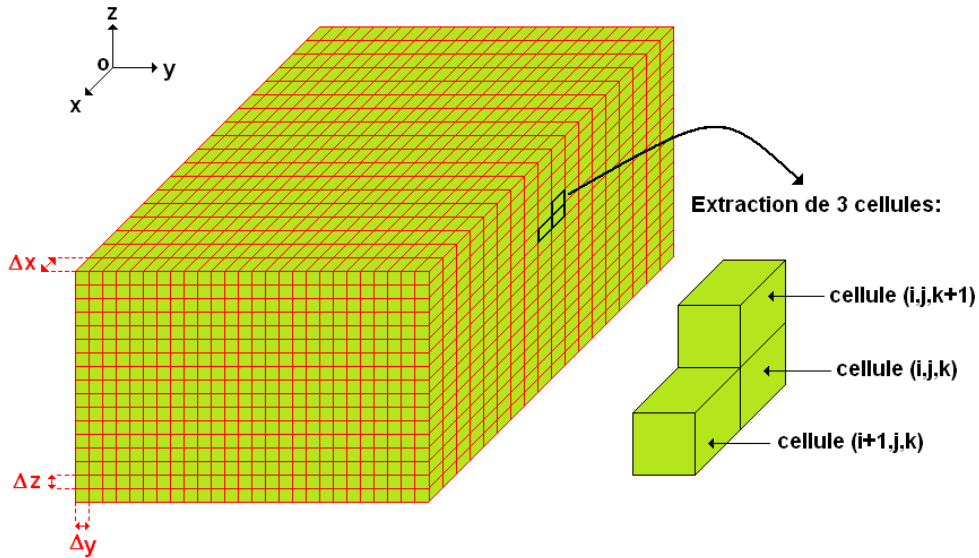
On considère un système composé de 2 milieux décrits par 2 constantes diélectriques différentes (Figure 1.2).



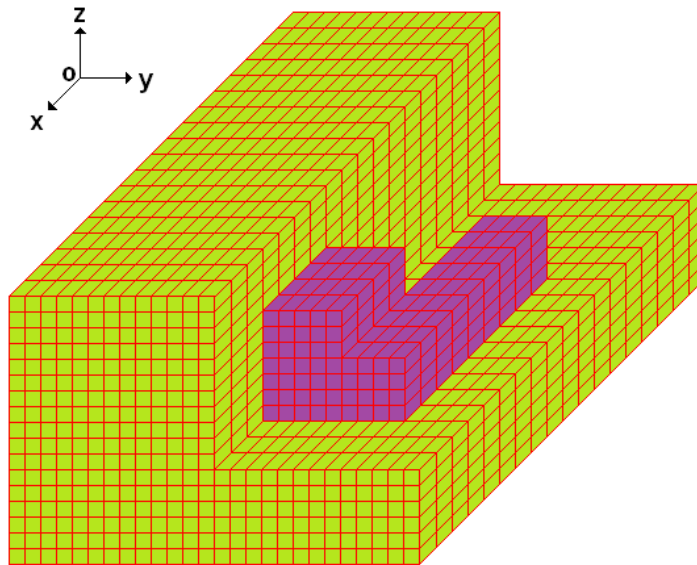
**Figure 1.2 :** Système à modéliser par la méthode FDTD.

Pour modéliser ce système, on construit un maillage régulier dans les 3 directions de l'espace ( $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ ) avec des incréments constants  $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ , appelés pas spatiaux

(Figure 1.3). Le volume de calcul est un parallélépipède composé de  $(n_x, n_y, n_z)$  cellules cubiques repérées par leurs indices  $i, j, k$  entiers. Les indices  $i, j, k$  varient respectivement de 1 à  $n_x$ , 1 à  $n_y$  et 1 à  $n_z$ .



**Figure 1.3 :** *Discretisation spatiale du système à modéliser.*



**Figure 1.4 :** *Discretisation spatiale du système à modéliser - Vue interne. Le coin supérieur droit du parallélépipède a été retiré pour permettre de voir la discrétisation du milieu de constante diélectrique  $\epsilon_1$ .*

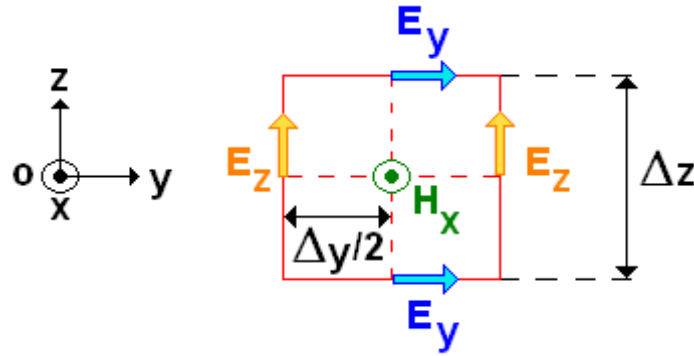
Reprenons les équations régissant l'évolution temporelle de la composante suivant  $x$  des champs électrique et magnétique (Equations (1.5) et (1.8)). Pour mémoire, ces équations sont les suivantes :

$$\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \quad (1.5)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} - j_x \quad (1.8)$$

D'après l'équation (1.5), le calcul de  $H_x$  fait intervenir la dérivée partielle de  $E_y$  par rapport à  $z$  et la dérivée partielle de  $E_z$  par rapport à  $y$ . L'approximation centrée de la dérivée première impose que le point où l'on calcule  $H_x$  soit situé à la fois :

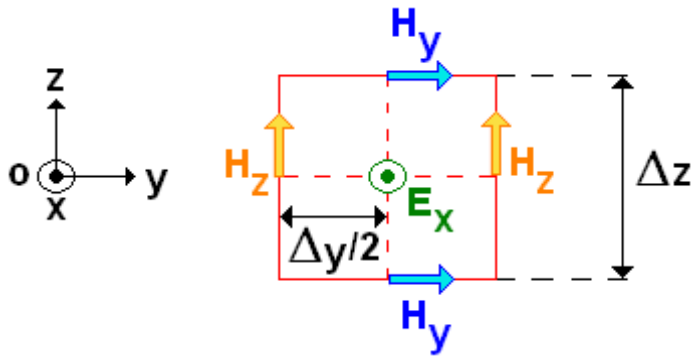
- au milieu d'un segment parallèle à  $Oz$  dont les 2 extrémités sont des points où  $E_y$  est connu et,
- au milieu d'un segment parallèle à  $Oy$  dont les 2 extrémités sont des points où  $E_z$  est connu.



**Figure 1.5 :** Circulation du champ  $\vec{E}$  autour du champ  $\vec{H}$ .

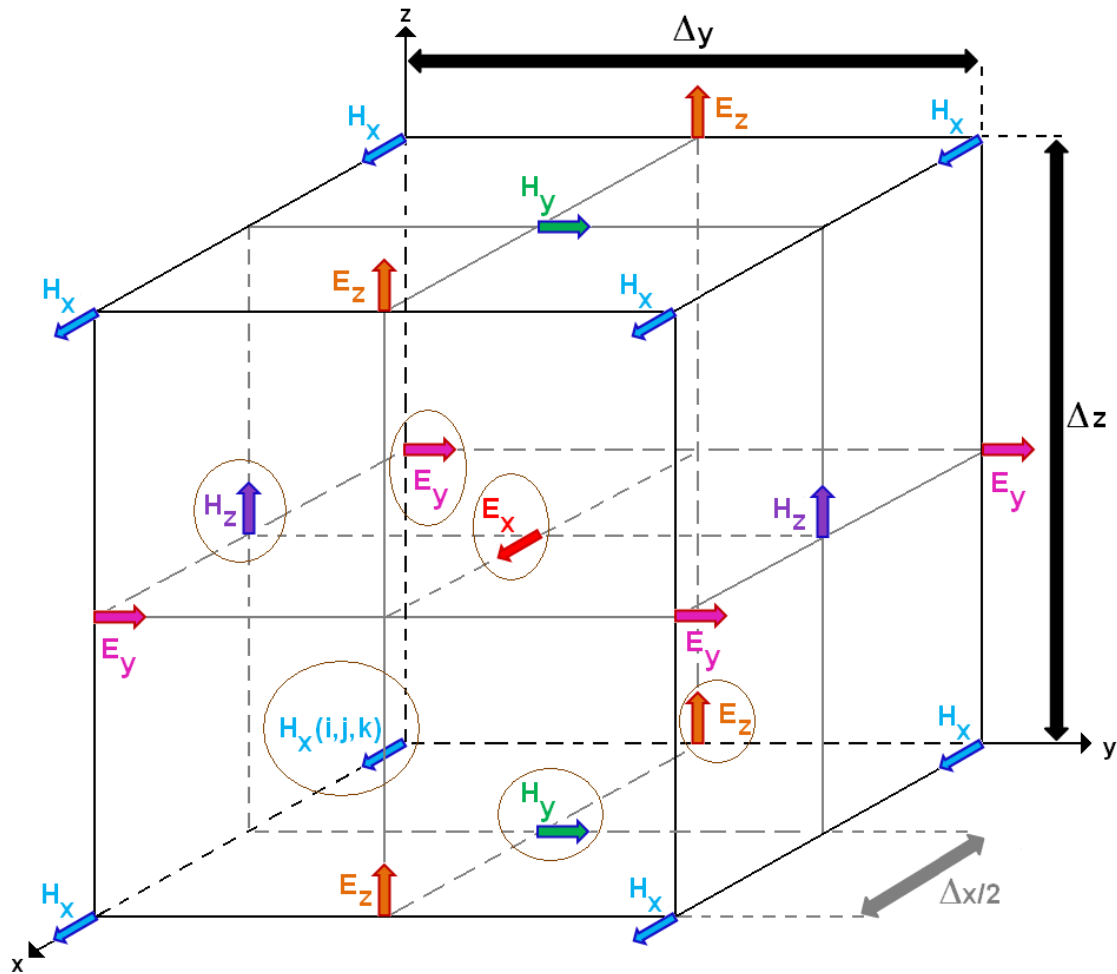
De même, d'après l'équation (1.8), le point où l'on calcule  $E_x$  est situé à la fois :

- au milieu d'un segment parallèle à  $Oz$  dont les 2 extrémités sont des points où  $H_y$  est connu et,
- au milieu d'un segment parallèle à  $Oy$  dont les 2 extrémités sont des points où  $H_z$  est connu.



**Figure 1.6 :** Circulation du champ  $\vec{H}$  autour du champ  $\vec{E}$ .

L'approximation centrée de la dérivée première appliquée aux équations (1.5) à (1.10) fournit des conditions qui prisent dans leur ensemble aboutissent au schéma de Yee [1] représenté sur la figure 1.7.



**Figure 1.7 :** Position des composantes des champs électrique et magnétique dans l'espace 3D discrétisé.

Le domaine de calcul est donc subdivisé en cellules cubiques où les composantes du champ électromagnétique sont « éclatées ». Les composantes entourées en marron sur la figure 1.7 appartiennent à la cellule élémentaire de Yee repérée par les indices  $(i, j, k)$ . Les autres composantes apparaissant sur la figure appartiennent aux cellules de Yee adjacentes à la cellule  $(i, j, k)$ .

### 3-2) Discrétisation temporelle

Reprenons l'équation (1.5) :

$$\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \quad (1.5)$$

Elle fait intervenir dans le membre de gauche, la dérivée temporelle de  $H_x$ . Le membre de droite est, quant à lui, considéré à l'instant  $t$ . Le principe de la dérivée centrée impose que les composantes  $E_y$  et  $E_z$  soient calculées entre deux instants successifs où l'on calcule  $H_x$ . En tenant compte des cinq autres équations de Maxwell (Equations (1.6) à (1.10)), on en arrive à la conclusion que le champ électrique et le champ magnétique ne peuvent pas être calculés au même instant mais à des instants décalés. En posant  $\Delta t$  le pas d'échantillonnage temporel, on calculera donc le champ électrique pour des multiples entiers de  $\Delta t$  et le champ magnétique pour des multiples demi-entiers de  $\Delta t$  (Figure 1.8).

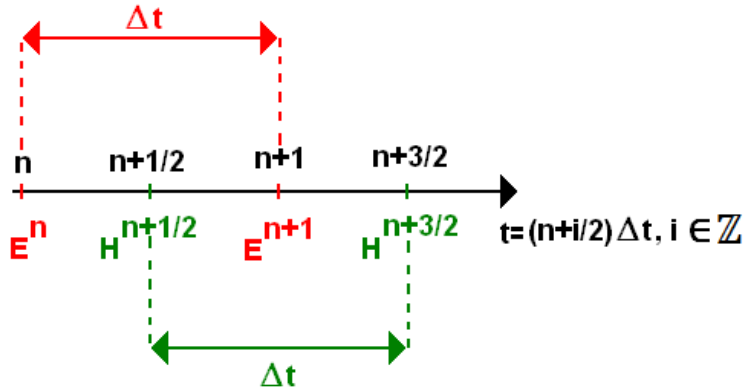


Figure 1.8 : Représentation de la discrétisation temporelle.

### 3-3) Equations de Maxwell discrétisées

Après discrétisation, les équations aux dérivées partielles (1.5) à (1.10) deviennent respectivement :

- $H_x^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k) = H_x^{n-\frac{1}{2}}(i, j, k) +$ 

$$\frac{\Delta t}{\mu_0} \left( \frac{E_y^n(i, j, k + \frac{1}{2}) - E_y^n(i, j, k - \frac{1}{2})}{\Delta z} - \frac{E_z^n(i, j + \frac{1}{2}, k) - E_z^n(i, j - \frac{1}{2}, k)}{\Delta y} \right)$$
(1.14)

- $H_y^{n+\frac{1}{2}}(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k) = H_y^{n-\frac{1}{2}}(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k) +$ 

$$\frac{\Delta t}{\mu_0} \left( \frac{E_z^n(i + 1, j + \frac{1}{2}, k) - E_z^n(i, j + \frac{1}{2}, k)}{\Delta x} - \right.$$

$$\left. \frac{E_x^n(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}) - E_x^n(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k - \frac{1}{2})}{\Delta z} \right)$$
(1.15)

$$\begin{aligned}
\bullet H_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) &= H_z^{n-\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) + \\
&\frac{\Delta t}{\mu_0} \left( \frac{E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) - E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j-\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right)}{\Delta y} - \right. \\
&\quad \left. \frac{E_y^n\left(i+1, j, k+\frac{1}{2}\right) - E_y^n\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right)}{\Delta x} \right)
\end{aligned} \tag{1.16}$$

$$\begin{aligned}
\bullet E_x^{n+1}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) &= E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) + \\
&\frac{\Delta t}{\epsilon_0 \epsilon_r\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right)} \left( \frac{H_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+1, k+\frac{1}{2}\right) - H_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right)}{\Delta y} - \right. \\
&\quad \left. \frac{H_y^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+1\right) - H_y^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right)}{\Delta z} - j_x^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) \right)
\end{aligned} \tag{1.17}$$

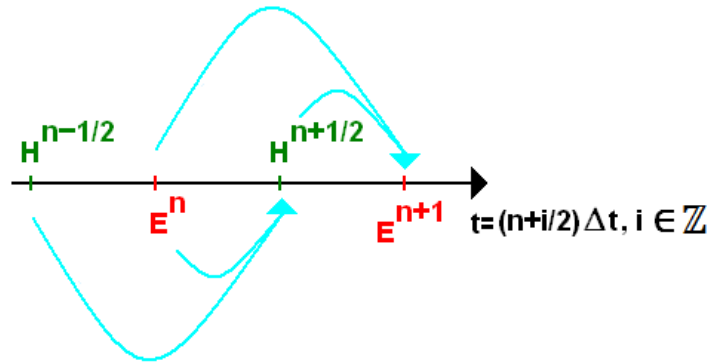
$$\begin{aligned}
\bullet E_y^{n+1}\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right) &= E_y^n\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right) + \\
&\frac{\Delta t}{\epsilon_0 \epsilon_r\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right)} \left( \frac{H_x^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k+1) - H_x^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k)}{\Delta z} - \right. \\
&\quad \left. \frac{H_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) - H_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i-\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right)}{\Delta x} - j_y^{n+\frac{1}{2}}\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right) \right)
\end{aligned} \tag{1.18}$$

$$\begin{aligned}
\bullet E_z^{n+1}\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) &= E_z^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) + \\
&\frac{\Delta t}{\epsilon_0 \epsilon_r\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right)} \left( \frac{H_y^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) - H_y^{n+\frac{1}{2}}\left(i-\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right)}{\Delta x} - \right. \\
&\quad \left. \frac{H_x^{n+\frac{1}{2}}(i, j+1, k) - H_x^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k)}{\Delta y} - j_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) \right)
\end{aligned} \tag{1.19}$$

Les équations (1.14) à (1.19) sont les équations de mise à jour des composantes du champ électromagnétique. Par exemple, la notation  $E_z^{n+1}\left(i, j + \frac{1}{2}, k\right)$  représente la valeur que prend la composante du champ électrique selon l'axe  $z$ , au point de coordonnées  $(x = i\Delta x, y = (j + \frac{1}{2})\Delta y, z = k\Delta z)$  et au temps  $t = (n + 1)\Delta t$ . L'équation (1.19) montre qu'à l'instant  $t = (n + 1)\Delta t$ , la composante  $E_z$  du champ électrique est calculée à partir :

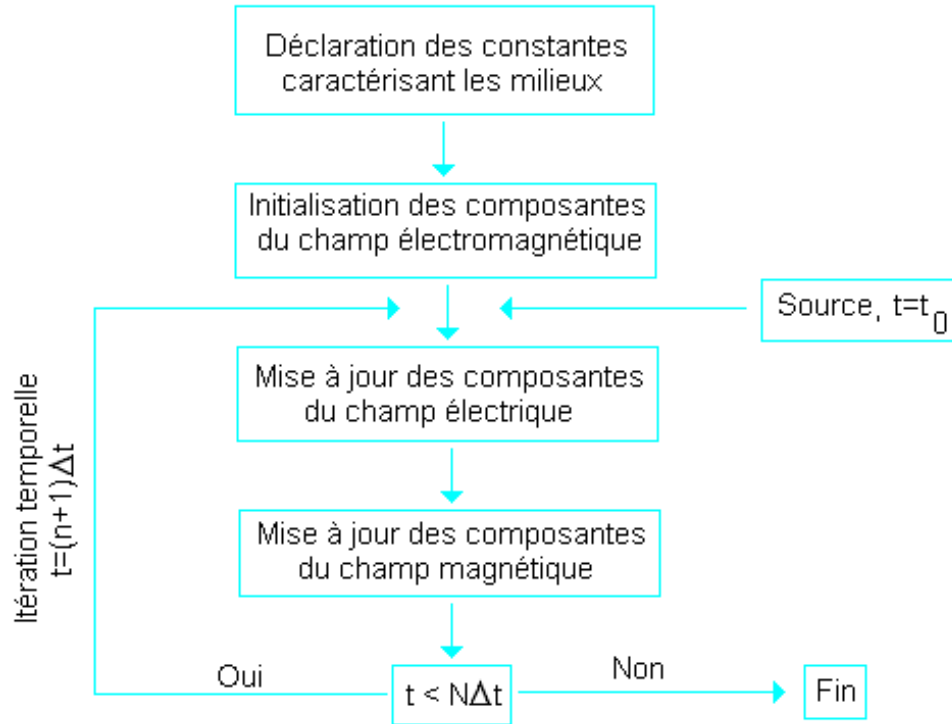
- de la composante  $E_z$  au même point de l'espace 3D discrétisé, mais à l'instant précédent ( $t = n\Delta t$ ) et,
- des valeurs au temps  $t = \left(n + \frac{1}{2}\right)\Delta t$ , des quatre plus proches composantes du champ magnétique qui l'entourent.

La mise à jour des six composantes du champ électromagnétique est répétée à chaque temps d'échantillonnage temporel. L'évolution du champ électromagnétique au cours du temps est donc déduite par un calcul itératif connu sous le nom de schéma « saute-mouton » (ou « leapfrog » en anglais):



**Figure 1.8 :** Schéma itératif dit « saute-mouton ».

Cette façon de calculer le champ électromagnétique est intuitive et représente bien la réalité physique dans la mesure où une variation du champ électrique engendre une variation du champ magnétique qui, à son tour, engendre une variation du champ électrique et ainsi de suite. On peut représenter l'algorithme FDTD comme suit :



**Figure 1.9 :** Algorithme FDTD. Il est également possible de commencer par le calcul des composantes de  $\vec{H}$  puis de procéder à celui des composantes de  $\vec{E}$ . De plus, l'ordre dans lequel on met à jour chacune des composantes de  $\vec{H}$  et de  $\vec{E}$  n'a pas d'importance.

### 3-4) Choix des pas spatiaux et temporel

Le choix des pas spatiaux et temporel n'est pas arbitraire. Il a un impact à la fois sur la précision et la stabilité de l'algorithme FDTD.

Premièrement, la discrétisation spatiale doit être suffisamment fine afin de décrire correctement la géométrie des objets appartenant au système étudié ainsi que la distance entre ces objets. De plus, le passage d'un problème physique dans un espace-temps continu à un problème discret dans un espace-temps échantillonné crée un effet parasite appelé dispersion numérique. Cet effet provient d'erreurs commises sur l'évaluation de la vitesse de propagation des ondes dans le domaine de calcul. Afin de minimiser la distorsion des signaux due à la dispersion numérique, la valeur des pas spatiaux est fixée en fonction de la longueur d'onde minimale présente dans la grille FDTD [2, 3] :

$$\text{Max}(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \leq \frac{\lambda_{\min}}{10} \quad (1.20)$$

ou, dans le cas d'un maillage uniforme avec  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$  :

$$\Delta \leq \frac{\lambda_{\min}}{10} \quad (1.21)$$

Il ressort de l'équation (1.21) qu'il est nécessaire d'avoir au moins 10 cellules par longueur d'onde pour obtenir des résultats corrects.

Deuxièmement, les algorithmes itératifs temporels comme la FDTD peuvent engendrer une augmentation erronée, le plus souvent exponentielle, des valeurs du champ électromagnétique conduisant à la divergence du calcul. Pour palier à ce problème, il faut veiller lors du choix de l'incrément temporel à respecter un critère appelé critère de stabilité numérique ou critère de Courant-Friedrichs-Lewy [2, 4, 5] :

$$\Delta t \leq \frac{1}{c \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}} \quad (1.22)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide. Dans le cas d'un maillage uniforme avec  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$ , l'inégalité (1.22) se simplifie et devient :

$$\Delta t \leq \frac{\Delta}{c\sqrt{3}} \quad (1.23)$$

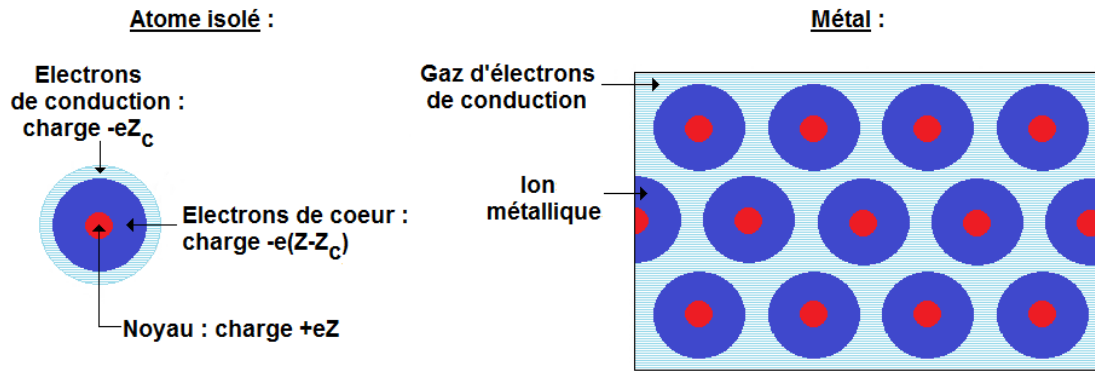
#### 4) Description des propriétés électriques des métaux nobles

Comme leur nom l'indique, la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique décrivent respectivement les propriétés électriques et magnétiques des matériaux. La permittivité diélectrique rend compte des phénomènes de polarisation induits dans la matière lors de la propagation d'une onde électromagnétique [6]. Les métaux sont des matériaux dispersifs. Ils possèdent une permittivité complexe, dépendant de la fréquence. Leur dispersion peut être formulée à l'aide de modèles microscopiques phénoménologiques comme le modèle de Drude [7] et celui de Lorentz-Drude. Le choix de l'un ou l'autre modèle dépend du métal étudié ainsi que du domaine spectral considéré.

La FDTD étant une méthode temporelle, l'implémentation des équations rotationnelles de Maxwell, dans lesquelles la fréquence apparaît explicitement via la fonction diélectrique, est impossible. Différentes méthodes [8, 9, 10, 11] existent pour résoudre ce problème dont la méthode ADE, pour Auxiliary Differential Equation [8]. Cette technique consiste à ajouter aux 6 équations de Maxwell de l'algorithme FDTD, de nouvelles équations différentielles en partant de la définition du vecteur déplacement électrique  $\vec{D}$  et en utilisant la transformée de Fourier inverse pour passer du domaine spectral au domaine temporel.

### 4-1) Le modèle de Drude

En 1900, soit quelques années après la découverte de l'électron par J.J. Thomson en 1897, Paul Drude a utilisé la théorie cinétique des gaz afin d'expliquer la conduction des métaux. La figure 1.10 représente la description d'un métal dans le modèle de Drude. Le métal est assimilé à un réseau ionique baigné dans un gaz d'électrons libres. Chaque atome de numéro atomique  $Z$  met à la disposition du gaz un certain nombre de ses électrons ( $Z_c$ ). Ces électrons sont ceux faiblement liés, situés sur les couches électroniques externes de l'atome, et sont appelés électrons de conduction. Ils sont soumis au potentiel positif créé par les ions métalliques. La surface du métal constitue donc la paroi rigide d'une boîte dans laquelle les électrons de conduction sont confinés et libres de se déplacer.



**Figure 1.10** : Description schématique du métal dans le modèle de Drude.

Le mouvement des électrons de conduction en présence d'un champ électromagnétique est décrit classiquement en négligeant les champs additionnels créés par les autres électrons et les ions.

Considérons une onde plane progressive, monochromatique de pulsation  $\omega$ , de vecteur d'onde  $\vec{k}$  parallèle à l'axe  $Oz$  et polarisée suivant l'axe  $Ox$  :

$$\vec{E} = E_0 \exp[i(\omega t - kz)] \vec{u}_x \quad (1.24)$$

D'après le principe fondamental de la dynamique de Newton, l'équation du mouvement d'un électron de conduction s'écrit comme suit :

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}_c}{dt^2} = -e\vec{E} - e \frac{d\vec{r}_c}{dt} \wedge \vec{B} - m_e \Gamma_D \frac{d\vec{r}_c}{dt} \quad (1.25)$$

où,  $m_e$  est la masse de l'électron et  $\vec{r}_c$  son vecteur position. L'électron de conduction est soumis à deux forces : la force de Lorentz et une force de frottements visqueux qui est due aux collisions qu'il subit. Drude attribuait ces collisions à des chocs avec les ions du réseau.

En réalité, elles correspondent à l'interaction électron-phonon et à la présence d'impuretés dans le réseau [6]. Le terme  $\Gamma_D$  est un terme d'amortissement égal à l'inverse du temps moyen entre deux collisions ou temps de relaxation :

$$\Gamma_D = \frac{1}{\tau} \quad (1.26)$$

La vitesse des électrons étant très inférieure à la vitesse de la lumière, la force de Laplace peut être négligée devant la force électrique [12]. En régime permanent, la solution de l'équation (1.25) sera donc une solution harmonique de la même forme que le champ électrique, soit :

$$\vec{r}_c = \frac{e}{m_e} \frac{1}{\omega^2 - i\omega\Gamma_D} \vec{E} \quad (1.27)$$

Si  $N_c$  est le nombre d'électrons de conduction par unité de volume, alors la polarisation induite dans le métal par la propagation de l'onde électromagnétique s'écrit comme suit :

$$\vec{P} = -N_c e \vec{r}_c = N_c \vec{p}_c \quad (1.28)$$

où  $\vec{p}_c$  est le moment dipolaire d'un électron de conduction.

$\vec{P}$  est appelé vecteur polarisation ou densité volumique de moment dipolaire électrique.

En remplaçant  $\vec{r}_c$  par son expression dans l'équation (1.28), on obtient :

$$\vec{P} = -\frac{N_c e^2}{m_e} \frac{1}{\omega^2 - i\omega\Gamma_D} \vec{E} \quad (1.29)$$

Or en régime linéaire, la polarisation macroscopique est proportionnelle au champ électrique appliqué :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.30)$$

où le coefficient de proportionnalité  $\chi$  est la susceptibilité diélectrique du métal.

La permittivité relative et la susceptibilité du métal sont liées l'une à l'autre par la relation suivante :

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi(\omega) \quad (1.31)$$

La permittivité relative du métal, dans le cadre du modèle de Drude, s'exprime donc comme suit :

$$\varepsilon_{r,D}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma_D} \quad (1.32)$$

où le terme  $\omega_p$  est une pulsation caractérisant l'oscillation collective des électrons de conduction du métal, appelée pulsation plasma :

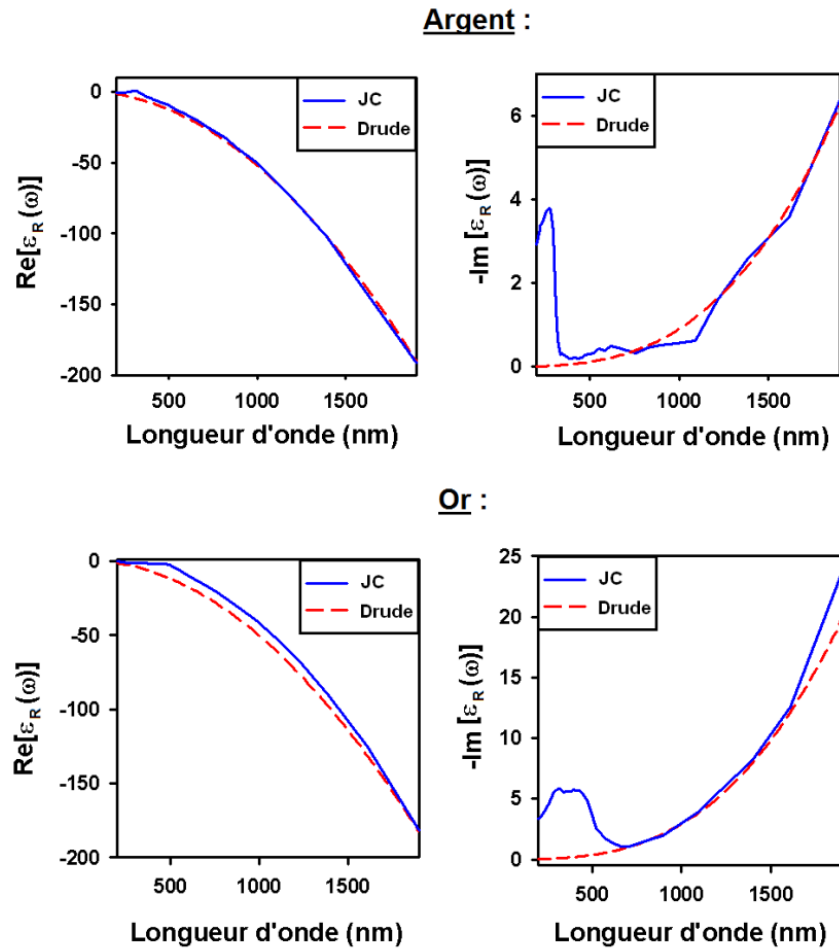
$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_c e^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad (1.33)$$

La figure 1.11 représente l'évolution en fonction de la longueur d'onde, des parties réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique relative de l'or et de l'argent. Les valeurs des paramètres  $\omega_p$  et  $\Gamma$  ont été prises dans la référence [13].

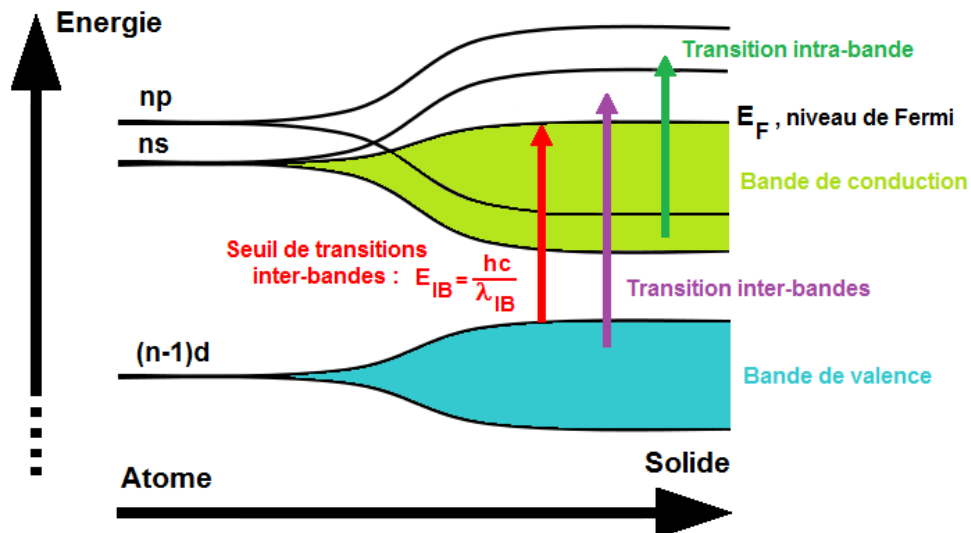
En ce qui concerne leur partie réelle, on constate une bonne concordance entre les prévisions du modèle de Drude et les mesures expérimentales. On observe également une divergence des parties réelles et imaginaires pour les grandes longueurs d'onde, sur les courbes expérimentales comme sur les courbes théoriques.

Par contre, en-dessous d'une longueur d'onde d'environ 330 nm pour l'argent et 667 nm pour l'or, le modèle de Drude ne suit pas l'augmentation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique mesurée expérimentalement. Cette différence est due au fait que le modèle de Drude décrit les propriétés optiques du métal uniquement à partir de la réponse de ses électrons libres. Or les métaux nobles comme l'argent et l'or, de par leur structure électronique particulière, possèdent des propriétés optiques notablement influencées par leurs électrons de cœur. Cette caractéristique est illustrée sur la figure 1.12. Les métaux nobles sont constitués d'atomes monovalents de structure électronique  $(n-1)d^{10}ns^1$ . La structure de bande du solide massif est formée :

- d'un ensemble de bandes énergétiquement très profondes puis,
- d'une bande de valence, ou bande  $d$ , qui est la bande totalement remplie la plus élevée en énergie. Ses électrons contribuent à la cohésion du solide en formant les liaisons interatomiques et sont peu délocalisés.
- Et enfin, de la bande de conduction dite  $sp$  car issue de l'hybridation, ou chevauchement, des bandes  $s$  et  $p$ . Ses électrons sont délocalisés sur tout le réseau cristallin. Elle est partiellement remplie et son niveau électronique occupé de plus haute énergie à température nulle ( $T=0$  K) est le niveau de Fermi.



**Figure 1.11 :** Comparaison entre les valeurs théoriques du modèle de Drude et expérimentales de Johnson et Christy [14] des composantes réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique de l'or et de l'argent.



**Figure 1.12 :** Représentation schématique de l'évolution de la structure électronique des métaux nobles, depuis les niveaux d'énergie discrets de l'atome vers les bandes d'énergie du solide massif [7, 15]. Le recouvrement partiel des bandes de valence et de conduction n'est pas représenté pour simplifier la lecture du schéma.

Le niveau de Fermi des métaux nobles n'est séparé que de quelques eV (environ 1.9 pour l'or et 3.8 pour l'argent) du niveau d'énergie le plus élevé de la bande de valence. Des transitions des niveaux de cœur appartenant à la bande  $d$  vers des niveaux supérieurs au niveau de Fermi sont alors possibles à partir d'un seuil d'énergie  $E_{IB}$  suffisamment bas pour être atteint avec des photons appartenant à la gamme spectrale du visible (cas de l'or) ou du proche UV (cas de l'argent). On parle de transitions inter-bandes par opposition aux transitions intra-bandes qui se font entre deux niveaux énergétiques situés dans la bande de conduction.

#### 4-2) Le modèle de Lorentz-Drude

Afin de modéliser correctement les propriétés de l'or et de l'argent pour des longueurs d'onde inférieures au seuil marquant le début des transitions inter-bandes, il faut compléter la formule de la permittivité obtenue avec le modèle de Drude. Ceci peut être fait en utilisant le modèle de l'électron élastiquement lié introduit par H. Lorentz à la fin du 19<sup>e</sup> siècle [12, 16].

En présence d'un champ électromagnétique, chaque électron de valence du métal est traité comme un oscillateur harmonique amorti, en régime sinusoïdal forcé<sup>5</sup>. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à l'électron donne l'équation de son mouvement :

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}_v}{dt^2} = -e\vec{E} - m_e \Gamma_L \frac{d\vec{r}_v}{dt} - k_L \vec{r}_v \quad (1.34)$$

L'électron de valence est soumis à trois forces : la force électrique, une force d'amortissement fluide traduisant la dissipation d'énergie et une force de rappel élastique de constante de raideur  $k_L$  égale à :

$$k_L = m_e \omega_L^2 \quad (1.35)$$

où  $\omega_L$  est la pulsation propre du système électron de valence-noyau atomique.

En régime permanent, la solution de l'équation (1.34) s'écrit comme suit :

$$\vec{r}_v = \frac{e}{m_e} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_L^2) - i\omega\Gamma_L} \vec{E} \quad (1.36)$$

Si  $N_v$  est la densité volumique d'électrons de valence du métal, alors la polarisation induite par les électrons de valence lors de la propagation d'une onde électromagnétique est :

$$\vec{P}_v = -N_v e \vec{r}_v = N_v \vec{p}_v \quad (1.37)$$

où  $\vec{p}_v$  est le moment dipolaire d'un électron de valence.

<sup>5</sup> Comme dans le paragraphe précédent sur le modèle de Drude, la force de Laplace est négligée devant la force électrique, car la vitesse des électrons est très inférieure à la vitesse de la lumière [12].

La polarisation totale induite dans le métal est la somme de la polarisation due aux électrons de cœur et de la polarisation due aux électrons de conduction :

$$\vec{P} = \vec{P}_v + \vec{P}_c = N_c \vec{p}_c + N_v \vec{p}_v \quad (1.38)$$

En introduisant les expressions des vecteurs position des électrons de conduction ( $\vec{r}_c$ , Equation (1.27)) et des électrons de valence ( $\vec{r}_v$ , Equation (1.36)) dans l'équation (1.38), on obtient la relation suivante pour la polarisation totale :

$$\vec{P} = \left( -\frac{N_c e^2}{m_e} \frac{1}{\omega^2 - i\omega\Gamma_D} - \frac{N_v e^2}{m_e} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_L^2) - i\omega\Gamma_L} \right) \vec{E} \quad (1.39)$$

Or,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (1.40)$$

D'où :

$$\chi(\omega) = -\frac{N_c e^2}{\epsilon_0 m_e} \frac{1}{\omega^2 - i\omega\Gamma_D} - \frac{N_v e^2}{\epsilon_0 m_e} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_L^2) - i\omega\Gamma_L} \quad (1.41)$$

La susceptibilité diélectrique du métal contient donc deux contributions. La première est due aux transitions intra-bandes et est décrite par le modèle de Drude. La seconde est due aux transitions inter-bandes et est décrite par le modèle de Lorentz.

On pose :

$$\Omega_L = \sqrt{\frac{N_v e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1.42)$$

La permittivité relative du métal, dans le cadre du modèle de Lorentz-Drude, s'écrit donc comme suit :

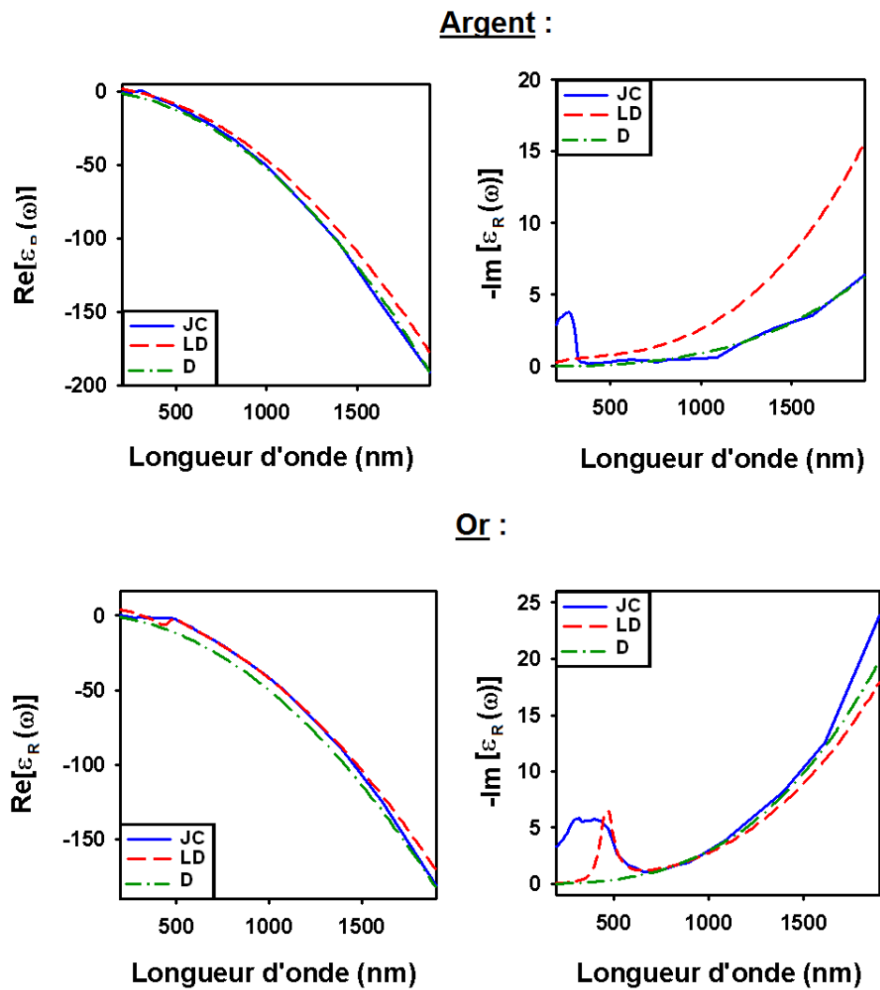
$$\epsilon_{r,LD}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma_D} - \frac{\Omega_L^2}{(\omega^2 - \omega_L^2) - i\omega\Gamma_L} \quad (1.43)$$

La figure 1.13 représente l'évolution des parties réelle et imaginaire de  $\epsilon_{r,LD}$  en fonction de la longueur d'onde. Les valeurs des paramètres entrant dans la formule de Lorentz-Drude ont été prises dans la référence [11] pour l'or et dans la référence [17] pour l'argent<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> Les paramètres du modèle théorique ont été ajustés à partir de données expérimentales. Par conséquent, la permittivité relative à des fréquences infinies n'est plus égale à 1 et est notée  $\epsilon_\infty$ .

En ce qui concerne la partie réelle de la permittivité, le modèle de Lorentz-Drude donne des résultats en accord avec l'expérience pour les deux métaux. Dans le cas de l'or, on note que ces résultats sont plus proches des valeurs expérimentales comparés au modèle de Drude. Par contre, pour des longueurs d'onde supérieures à 1000 nm environ, la partie réelle de l'argent est moins bien décrite qu'avec le modèle de Drude.

En ce qui concerne la partie imaginaire de la permittivité, on voit dans le cas de l'argent, que le modèle de Lorentz-Drude surestime sa divergence pour les grandes longueurs d'onde. De plus, il ne prend pas mieux en compte les transitions inter-bandes que le modèle de Drude. Pour ce qui est de l'or, en revanche, la divergence dans les grandes longueurs d'onde est bien décrite. Au niveau des transitions inter-bandes, le modèle de Lorentz-Drude suit l'augmentation de la partie imaginaire mesurée expérimentalement entre 667 et 490 nm puis la dépasse avant de décroître à partir de 450 nm pour rejoindre les valeurs du modèle de Drude vers 320 nm.



**Figure 1.13 :** Comparaison entre les valeurs théoriques des modèles de Drude et de Lorentz-Drude et les valeurs expérimentales de Johnson et Christy [14] des composantes réelles et imaginaires de la permittivité diélectrique de l'or et de l'argent.

Il est possible d'améliorer la description des transitions inter-bandes en complétant l'approche classique de Lorentz par une approche quantique simple [18, 19]. La structure électronique des atomes et des molécules est organisée en niveaux d'énergies discrets. L'interaction matière-rayonnement se traduit par des processus d'absorption et d'émission de photons associés à des transitions entre deux niveaux d'énergie telles que :

$$E_2 - E_1 = h\nu_{12} \quad (1.44)$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu_{12}$  la fréquence associée à la transition entre les deux niveaux d'énergie 1 et 2.

Les atomes et les molécules possèdent un ensemble discret de niveaux d'énergie excités possibles. Par conséquent, ils n'absorberont et n'émettront que certaines valeurs particulières de la fréquence. Les métaux, quant à eux, possèdent un continuum de niveaux d'énergie excités situés au-dessus du niveau de Fermi. Cet ensemble de transitions permises, depuis la bande de valence vers la bande de conduction, peut être décrit par un ensemble d'oscillateurs harmoniques amortis en régime sinusoïdal forcé :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \vec{r}_{v1}}{dt^2} + \Gamma_1 \frac{d\vec{r}_{v1}}{dt} + \omega_1^2 \vec{r}_{v1} &= -\frac{e}{m} \vec{E} \\ \frac{d^2 \vec{r}_{v2}}{dt^2} + \Gamma_2 \frac{d\vec{r}_{v2}}{dt} + \omega_2^2 \vec{r}_{v2} &= -\frac{e}{m} \vec{E} \\ &\vdots \\ \frac{d^2 \vec{r}_{vM}}{dt^2} + \Gamma_M \frac{d\vec{r}_{vM}}{dt} + \omega_M^2 \vec{r}_{vM} &= -\frac{e}{m} \vec{E} \end{aligned} \right\} \quad (1.45)$$

où :

$$\omega_m = 2\pi\nu_m, m = 1, 2, \dots, M \quad (1.46)$$

Chaque oscillateur possède son propre coefficient d'amortissement  $\Gamma_m$  et sa propre fréquence de résonance  $\nu_m$ . Chaque fréquence de résonance caractérise une transition inter-bandes autorisée par la relation de Planck.

Soit  $N$  le nombre d'atomes par unité de volume. Le nombre d'électrons impliqués dans une transition à la fréquence  $\nu_m$  n'est pas  $N$  mais  $Nf_m$ , où  $f_m$  représente une fraction d'électrons appelée force du  $m^{ieme}$  oscillateur. La polarisation due aux électrons de valence peut donc s'écrire comme suit :

$$\vec{P}_v = -N(f_1 \vec{r}_{v1} + f_2 \vec{r}_{v2} + \dots + f_M \vec{r}_{vM}) \quad (1.47)$$

Ce qui conduit à la polarisation totale :

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \vec{P}_c + \vec{P}_v \\ &= \left( -\frac{N_c e^2}{m_e} \frac{1}{\omega^2 - i\omega\Gamma_D} - \sum_{m=1}^M \frac{N e^2}{m_e} \frac{f_m}{(\omega^2 - \omega_m^2) - i\omega\Gamma_m} \right) \vec{E} \end{aligned} \quad (1.48)$$

Et enfin, à la permittivité relative du métal :

$$\varepsilon_{r,LD}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma_D} - \sum_{m=1}^M \frac{f_m \Omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_m^2) - i\omega\Gamma_m} \quad (1.49)$$

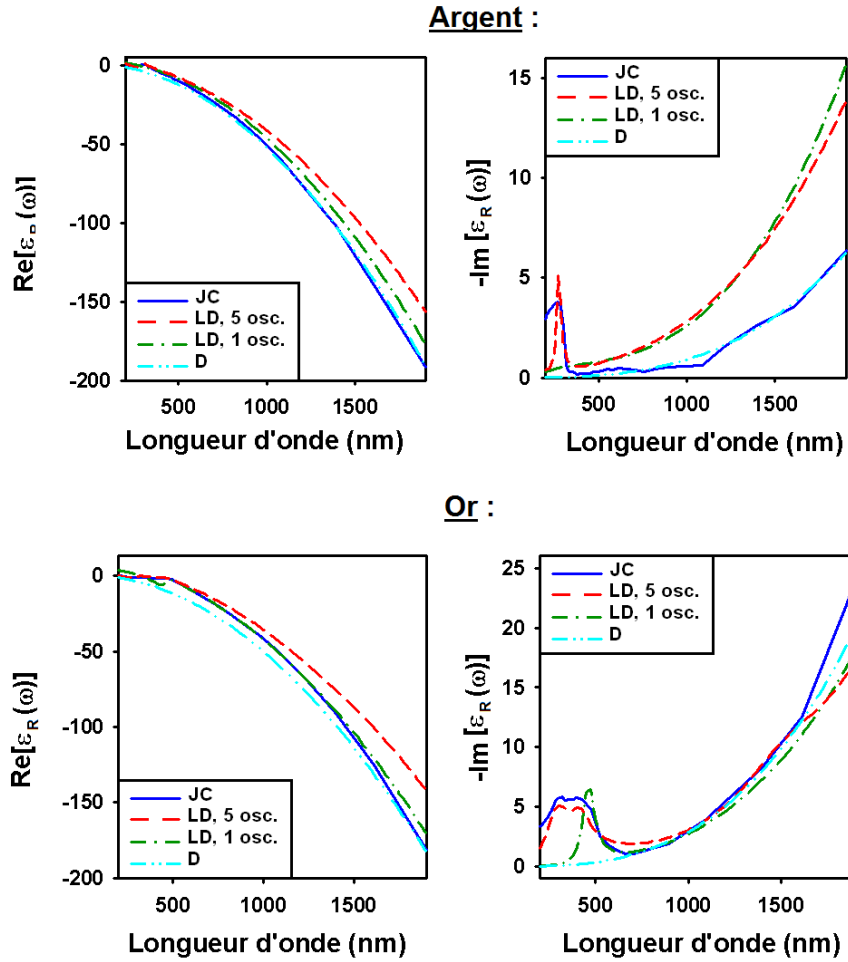
où  $M$  est le nombre de transitions inter-bandes de pulsation  $\omega_m$ , de force  $f_m$  et de durée de vie  $1/\Gamma_m$ . Le terme  $\Omega_p$  est la pulsation plasma du plasmon de volume, qui dépend de processus intra- et inter-bandes. Le terme  $\omega_p$ , est quant à lui, la pulsation plasma intra-bande. En posant :

$$\omega_p = \sqrt{f_0} \Omega_p \quad (1.50)$$

où  $f_0$  est la force de l'oscillateur associé au mouvement des électrons impliqués dans des transitions intra-bande, on obtient l'expression de la permittivité relative sous sa forme condensée :

$$\varepsilon_{r,LD}(\omega) = 1 - \sum_{m=0}^M \frac{f_m \Omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_m^2) - i\omega\Gamma_m} \quad (1.51)$$

La figure 1.14 représente l'évolution des parties réelle et imaginaire de  $\varepsilon_r$  en fonction de la longueur d'onde pour l'or et pour l'argent. On y retrouve les deux modèles de la permittivité précédemment abordés, celui de Drude et celui de Lorentz-Drude à 1 oscillateur. Le troisième modèle est un modèle de Lorentz-Drude à 5 oscillateurs dont les paramètres ont été pris dans la référence [20].



**Figure 1.14 :** Comparaison entre les différents modèles théoriques décrivant la permittivité relative de l'or et de l'argent et les valeurs expérimentales de Johnson et Christy [14].

Le fait d'avoir ajouté 4 oscillateurs au modèle de Lorentz-Drude permet de mieux décrire les transitions inter-bandes des deux métaux considérés. Dans le cas de l'or, la courbe théorique reproduit correctement la forme de la courbe expérimentale avec des valeurs légèrement plus faibles en dessous de 530 nm. Pour ce qui est de l'argent, le modèle à 5 oscillateurs donne de moins bons résultats. D'une part, tout comme le modèle à 1 oscillateur, il surestime la divergence de la partie imaginaire vers les grandes longueurs d'onde. D'autre part, il prend en compte les transitions inter-bandes sur un domaine spectral plus étroit que celui trouvé expérimentalement.

La présence de multiples oscillateurs de Lorentz dans la formule de la permittivité relative augmente les besoins en espace mémoire de l'algorithme FDTD ainsi que le temps de calcul. Pour l'argent, dans la mesure où son seuil de transitions inter-bandes est dans le proche UV, le modèle de Drude est suffisamment précis quand on travaille dans la gamme spectrale du visible. Ceci n'est pas le cas de l'or qui lui, nécessite d'être décrit par un modèle de Lorentz-Drude.

### 4-3) La méthode ADE (Auxiliary Differential Equation)

L'implémentation directe de la formule (1.51) dans l'algorithme FDTD est impossible du fait de sa dépendance spectrale. L'approche ADE [8, 21] (Auxiliary Differential Equation) est une des méthodes permettant de résoudre ce problème. Elle consiste à partir de la définition du vecteur déplacement électrique  $\vec{D}$  :

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (1.52)$$

avec :

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{m=0}^M \frac{f_m \Omega_p^2}{(\omega_m^2 - \omega^2) + i\omega \Gamma_m} \quad (1.53)$$

En insérant la formule de la permittivité relative<sup>7</sup> dans l'équation (1.52), on obtient :

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \vec{E}(\omega) + \varepsilon_0 \sum_{m=0}^M \frac{f_m \Omega_p^2}{(\omega_m^2 - \omega^2) + i\omega \Gamma_m} \vec{E}(\omega) \quad (1.54)$$



$\vec{P}(\omega)$  : Polarisation totale induite dans le métal  
par la propagation de l'onde électromagnétique

La polarisation totale peut également s'écrire sous la forme d'une somme de densités de moments dipolaires électriques :

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \vec{E}(\omega) + \varepsilon_0 \sum_{m=0}^M \vec{P}_m(\omega) \quad (1.55)$$

Une fois l'expression de  $\vec{D}$  posée, on passe du domaine fréquentiel au domaine temporel via la transformée de Fourier inverse :

$$\vec{D}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{D}(\omega) e^{+i\omega t} d\omega \quad (1.56)$$

Le calcul de la transformée de Fourier du moment dipolaire par unité de volume associé à l'oscillateur «  $m$  » se fait comme suit :

<sup>7</sup> Cette formule permet de décrire les modèles de Lorentz-Drude et de Drude. Si  $\varepsilon_\infty = 1$ ,  $M = 0$ ,  $f_0 = 1$ ,  $\Omega_p = \omega_p$ ,  $\omega_0 = 0$  et  $\Gamma_0 = \Gamma_D$ , alors on retombe sur la définition de Drude de la permittivité relative (Equation 1.32).

$$\vec{P}_m(\omega) = \frac{f_m \Omega_p^2}{(\omega_m^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_m} \vec{E}(\omega) \quad (1.57)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{P}_m(\omega) [(\omega_m^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_m] e^{+i\omega t} d\omega \\ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f_m \Omega_p^2 \vec{E}(\omega) e^{+i\omega t} d\omega \end{aligned} \quad (1.58)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{P}_m(t)}{\partial t^2} + \Gamma_m \frac{\partial \vec{P}_m(t)}{\partial t} + \omega_m^2 \vec{P}_m(t) = f_m \Omega_p^2 \vec{E}(t) \quad (1.59)$$

On remplace ensuite le champ électrique dans l'équation de Maxwell-Ampère (Equation 1.4) par le vecteur déplacement électrique :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1.60)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \underbrace{\varepsilon_0 \sum_{m=0}^M \frac{\partial \vec{P}_m(\vec{r}, t)}{\partial t}}_{\vec{J}_p : \text{Densité de courant de polarisation}} \quad (1.61)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \varepsilon_0 \sum_{m=0}^M \vec{J}_{p,m}(\vec{r}, t) \quad (1.62)$$

Dans l'équation (1.62), le terme  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  représente la source de courant utilisée pour créer une onde électromagnétique plane poly-chromatique qui va se propager dans la grille FDTD<sup>8</sup>. C'est une fonction temporelle sinusoïdale modulée par une gaussienne :

$$j(t) = \cos[\Omega(t_0 - t)] e^{[-\gamma(t_0 - t)^2]} \quad (1.63)$$

où  $\Omega$  est la pulsation temporelle du signal exciteur,  $t_0$  désigne le retard d'injection de l'excitation et  $\gamma$  est le coefficient qui caractérise la durée de l'impulsion excitatrice, donc la largeur de la bande de fréquences étudiée.

<sup>8</sup> D'autres moyens d'introduire une excitation dans un code FDTD figurent dans les références [8] et [24].

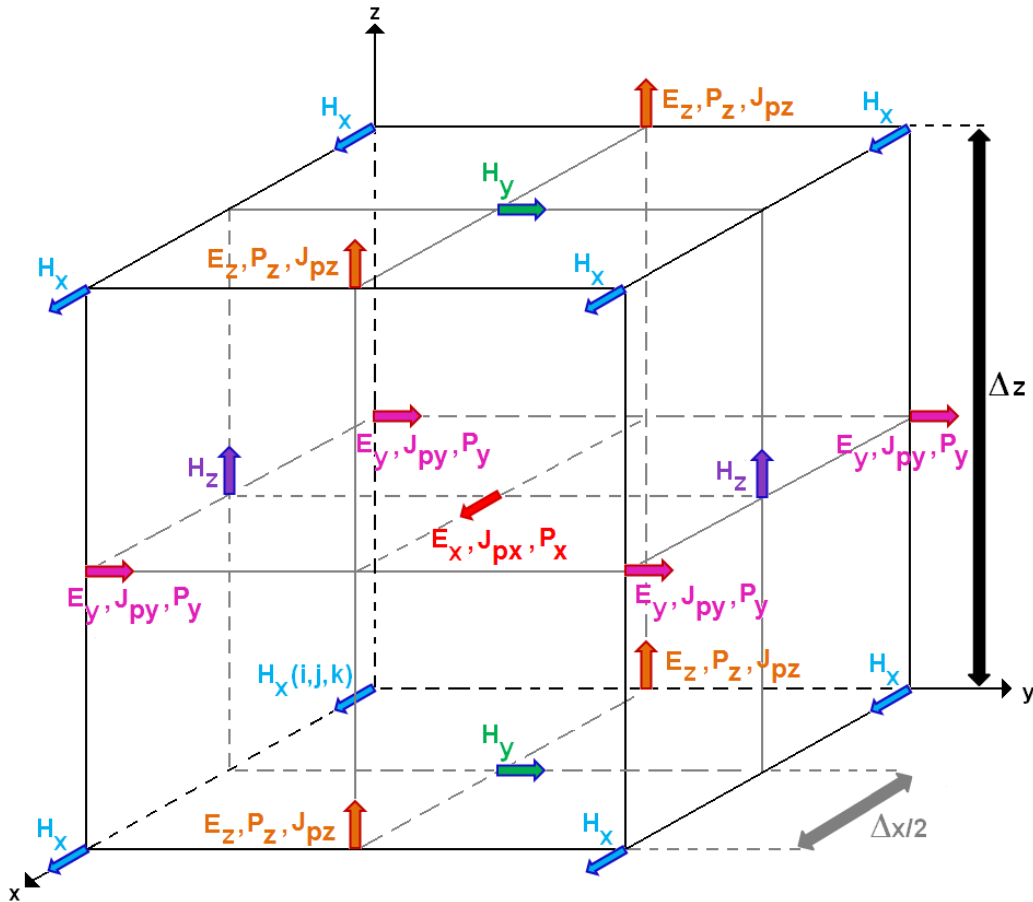
Les nouvelles équations permettant de décrire les matériaux dispersifs sont les suivantes :

$$\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \wedge \vec{H}(\vec{r}, t) - \varepsilon_0 \sum_{m=0}^M \vec{J}_{p,m}(\vec{r}, t) - \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (1.64)$$

$$\frac{\partial \vec{J}_{p,m}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \Gamma_m \vec{J}_{p,m}(\vec{r}, t) + \omega_m^2 \vec{P}_m(\vec{r}, t) = f_m \Omega_p^2 \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (1.65)$$

$$\frac{\partial \vec{P}_m(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{J}_{p,m}(\vec{r}, t) \quad (1.66)$$

L'algorithme ADE-FDTD introduit donc  $2 * (M + 1)$  nouvelles équations différentielles pour mettre à jour les composantes du champ électrique dans les matériaux dispersifs. Les équations de mise à jour du champ magnétique restent quant à elles inchangées. La figure 1.15 représente les positions des composantes des vecteurs  $\vec{P}$  et  $\vec{J}_p$  dans la grille FDTD imposées par la discrétisation des équations (1.64)-(1.66).



**Figure 1.15 :** Positions des composantes du champ électrique, du champ magnétique, de la polarisation et de la densité de courant de polarisation dans l'espace 3D discrétisé.

On considère un maillage uniforme de pas de discrétisation spatial  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$ .

L'équation (1.64) impose que le calcul des composantes de la densité de courant se fasse aux mêmes points de discrétisation et entre deux instants successifs où l'on détermine les composantes du champ électrique. Par exemple, l'équation de mise à jour de la composante suivant  $x$  de  $\vec{E}$  est la suivante :

$$\begin{aligned}
 E_x^{n+1} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) &= E_x^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \\
 &+ \frac{\Delta t}{\epsilon_0 \epsilon_\infty \Delta} \left\{ H_z^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + 1, k + \frac{1}{2} \right) - H_z^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) \right. \\
 &- H_y^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + 1 \right) + H_y^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right) \\
 &\left. - \epsilon_0 \Delta \sum_{m=0}^M J_{px,m}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - j_x^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \Delta \right\}
 \end{aligned} \tag{1.67}$$

La discrétisation de l'équation (1.65) donne les équations de mise à jour des composantes du vecteur densité de courant de polarisation. On a par exemple, pour la  $m^{\text{ième}}$  composante suivant  $x$  de  $\vec{J}_p$ :

$$\begin{aligned}
 J_{px,m}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) &= J_{px,m}^{n-\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - \Delta t \Gamma_m J_{px,m}^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \\
 &+ \Delta t \left\{ f_m \Omega_p^2 E_x^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - \omega_m^2 P_{x,m}^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \right\}
 \end{aligned} \tag{1.68}$$

On constate que l'équation (1.65) impose :

- que les composantes des vecteurs  $\vec{J}_p$ ,  $\vec{E}$  et  $\vec{P}$  soient calculées sur les mêmes points de la grille FDTD,
- que les composantes de  $\vec{P}$  et de  $\vec{E}$  soient calculées pour des multiples entiers de  $\Delta t$  et,
- que les composantes de  $\vec{J}_p$  soient calculées à la fois pour des multiples entiers et demi-entiers de  $\Delta t$ .

Or  $\Delta t \ll 1$  et  $\Delta t \Gamma_m \ll 1$ , on peut donc faire les approximations suivantes :

$$J_{px,m}^{n-\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) \cong J_{px,m}^n\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) \quad (1.69)$$

$$1 - \Gamma_m \Delta t \cong e^{-\Gamma_m \Delta t} \quad (1.70)$$

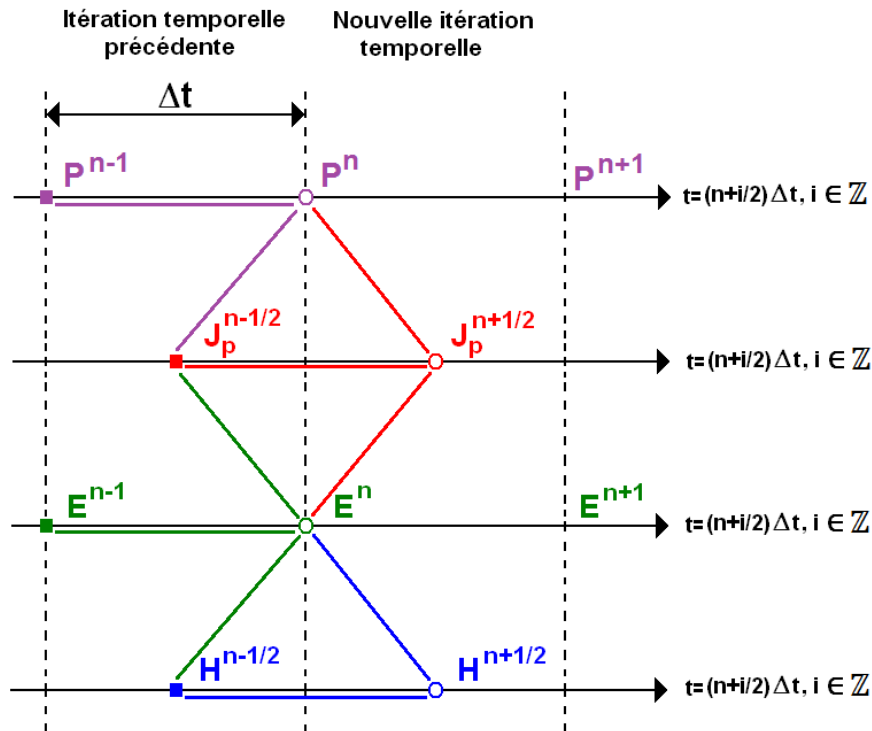
L'équation (1.68) devient alors :

$$\begin{aligned} J_{px,m}^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) &= e^{-\Gamma_m \Delta t} J_{px,m}^{n-\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) \\ &+ \Delta t \left\{ f_m \Omega_p^2 E_x^n\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) - \omega_m^2 P_{x,m}^n\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) \right\} \end{aligned} \quad (1.71)$$

Enfin, la dernière équation à discrétiser est celle régissant l'évolution temporelle des composantes de la polarisation totale (1.66). Par exemple, l'équation de mise à jour de la  $m^{\text{ième}}$  composante suivant  $x$  de  $\vec{P}$  est la suivante :

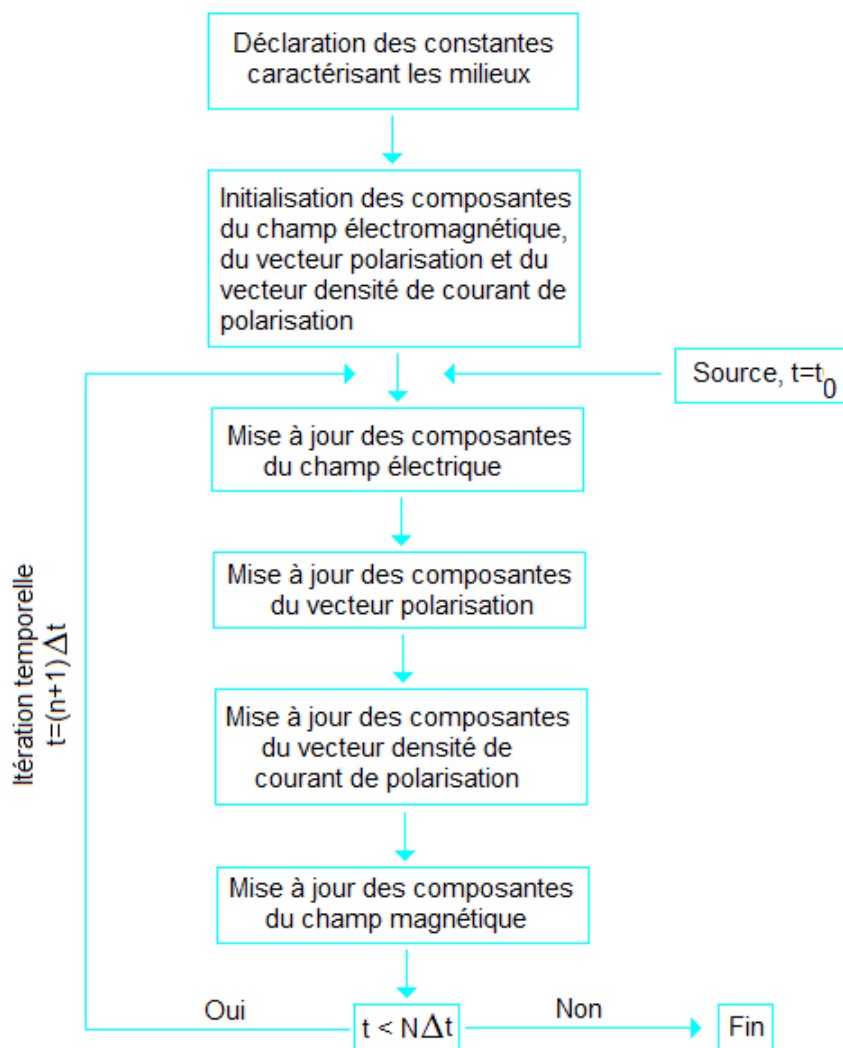
$$P_{x,m}^{n+1}\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) = P_{x,m}^n\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) + \Delta t J_{px,m}^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2}\right) \quad (1.72)$$

Une des difficultés de l'algorithme ADE-FDTD est de déterminer l'ordre dans lequel on doit écrire les équations de mise à jour des composantes des vecteurs  $\vec{E}$ ,  $\vec{H}$ ,  $\vec{P}$  et  $\vec{J}_p$ .



**Figure 1.16 :** Représentation schématisée de la discrétisation temporelle dans le cas des matériaux dispersifs.

La figure 1.16 représente schématiquement les instants auxquels sont calculées les composantes des vecteurs  $\vec{E}$ ,  $\vec{H}$ ,  $\vec{P}$  et  $\vec{J}_p$ . On considère deux itérations : l'itération  $n-1$  qui vient de s'achever et l'itération  $n$  qui commence. Les composantes qui ont été mises à jour lors de l'itération  $n-1$  sont représentées par des carrés. Les composantes qui vont être mises à jour au cours de l'itération  $n$  sont représentées par des cercles. Les traits violets, rouges, verts et bleus mettent respectivement en évidence les éléments nécessaires pour mettre à jour les composantes des vecteurs  $\vec{P}$ ,  $\vec{J}_p$ ,  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$ . On constate que les composantes du champ électrique et du vecteur polarisation calculées à l'instant  $t=n\Delta t$ , ne dépendent que d'éléments qui ont déjà été mis à jour lors de l'itération précédente. On pourra donc commencer l'algorithme par l'écriture des équations de mise à jour du champ électrique ou par celle du vecteur polarisation. Par contre, pour pouvoir mettre à jour les composantes du champ magnétique, il faut d'abord avoir mis à jour les composantes du champ électrique. De même, on ne pourra mettre à jour les composantes du vecteur densité de courant qu'après avoir mis à jour les composantes du vecteur polarisation et du champ électrique. Pour résumer, la figure 1.17 représente un des algorithmes ADE-FDTD possibles :



**Figure 1.17 :**  
Algorithme  
ADE-FDTD.

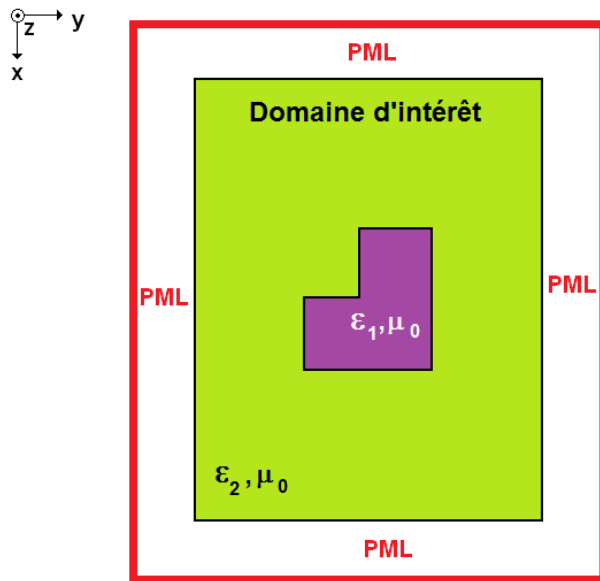
## 5) Troncature du domaine de calcul : conditions aux limites

La modélisation d'un système physique ouvert, où les ondes peuvent se propager à l'infini, par un espace 3D discrétisé et borné pose le problème des réflexions parasites sur les bords du domaine de calcul. Les équations de la FDTD précédemment déterminées ne peuvent donc pas être utilisées telles quelles, mais doivent être modifiées de façon à respecter des conditions particulières aux frontières du domaine de calcul. Deux types de conditions seront abordées :

- les conditions aux limites absorbantes PML (Perfectly Matched Layers) et,
- les conditions aux limites périodiques.

### 5-1) Les conditions PML (Perfectly Matched Layers)

Les PML ou couches parfaitement adaptées, ont été développées dans les années 1990 par J.-P. Bérenger [22, 23]. Il a montré qu'il était possible de simuler l'espace libre en ajoutant tout autour du domaine de calcul une couche composée d'un matériau fictif absorbant de conductivités électrique  $\sigma$  et magnétique  $\sigma^*$  non nulles.

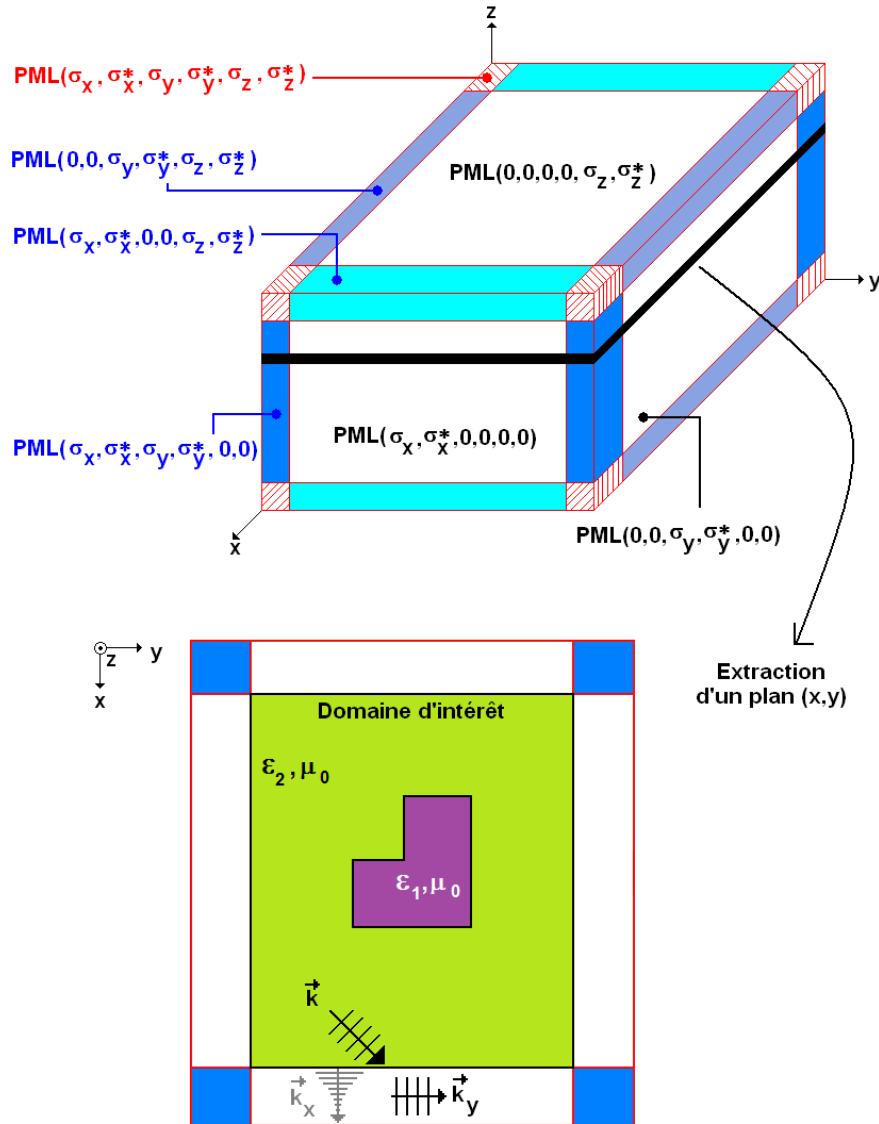


**Figure 1.18 :** *Domaine d'intérêt constitué de deux matériaux différents ( $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ ) et entouré d'une PML empêchant les réflexions parasites sur les bords de la fenêtre de calcul.*

Toute onde électromagnétique arrivant à l'interface entre deux milieux présentant des caractéristiques différentes est réfléchiée. Il est donc nécessaire de construire les PML de façon à ce que la transmission des ondes électromagnétiques à leur entrée soit parfaite. Leur indice optique doit être identique à celui du milieu d'intérêt qui leur est adjacent et leurs conductivités doivent vérifier l'équation suivante :

$$\frac{\sigma_i}{\epsilon_{\text{pml}}} = \frac{\sigma_i^*}{\mu_0}, i = x, y, z \quad (1.73)$$

La relation (1.73) est la condition d'adaptation d'impédance entre deux milieux de même indice optique dont l'un est absorbant.



**Figure 1.19 :** Principe de fonctionnement des PML de Bérenger.

La figure 1.19 représente la répartition des conductivités électrique et magnétique tout autour du domaine calcul. On distingue trois cas :

- les PML situées sur les faces du parallélépipède qui absorbent les ondes dans une seule direction ( $x$ ,  $y$  ou  $z$ ),
- les PML situées sur les côtés du parallélépipède qui absorbent les ondes dans deux directions ( $x$  et  $y$ ,  $y$  et  $z$  ou  $x$  et  $z$ ) et,
- les PML situées sur les coins du parallélépipède qui absorbent dans les trois directions de l'espace ( $x, y$  et  $z$ ).

En fait, les PML sont des milieux anisotropes à pertes absorbant les ondes électromagnétiques se propageant perpendiculairement à l'interface domaine d'intérêt/PML

et laissant se propager sans atténuation celles rasant cette interface. Cette propriété est illustrée sur la figure 1.19. L'onde arrivant en incidence oblique à l'entrée de la PML est décomposée en deux ondes. Une onde qui va continuer à se propager parallèlement à l'axe ( $Oy$ ) comme si elle était toujours dans le milieu vert puisque  $\varepsilon_{pml} = \varepsilon_2$  et  $\sigma_y = \sigma_y^* = 0$ . Et une onde se propageant suivant l'axe ( $Ox$ ) qui sera atténuée ( $\sigma_x \neq 0$ ,  $\sigma_x^* \neq 0$ ) de manière à ne subir qu'une très faible réflexion au bord du domaine de calcul.

Chaque composante du champ électromagnétique dans les milieux PML est donc décomposée en deux sous-composantes fictives. On a par exemple pour le champ magnétique :

$$\vec{H} \begin{cases} H_x = H_{xy} + H_{xz} \\ H_y = H_{yx} + H_{yz} \\ H_z = H_{zx} + H_{zy} \end{cases}$$

Reprenons l'équation régissant l'évolution temporelle de la composante suivant  $x$  du champ magnétique :

$$\mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \quad (1.5)$$

Il est possible de diviser cette équation en deux équations distinctes :

- l'équation de mise à jour de la sous-composante  $H_{xy}$  qui décrira l'évolution de  $H_x$  suivant l'axe  $y$  et,
- l'équation de mise à jour de la sous-composante  $H_{xz}$  qui décrira l'évolution de  $H_x$  suivant l'axe  $z$ .

$$\mu_0 \frac{\partial H_{xy}}{\partial t} + \sigma_y^* H_{xy} = - \frac{\partial (E_{zx} + E_{zy})}{\partial y} \quad (1.74)$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_{xz}}{\partial t} + \sigma_z^* H_{xz} = \frac{\partial (E_{yx} + E_{yz})}{\partial z} \quad (1.75)$$

Après discrétisation, l'équation (1.74) devient :

$$\begin{aligned} H_{xy}^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k) = & H_{xy}^{n-\frac{1}{2}}(i, j, k) - \frac{\sigma_y^*(i, j, k) \Delta t}{\mu_0} H_{xy}^n(i, j, k) \\ & - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left\{ E_{zx}^n \left( i, j + \frac{1}{2}, k \right) - E_{zx}^n \left( i, j - \frac{1}{2}, k \right) \right. \\ & \left. + E_{zy}^n \left( i, j + \frac{1}{2}, k \right) - E_{zy}^n \left( i, j - \frac{1}{2}, k \right) \right\} \end{aligned} \quad (1.76)$$

Compte tenu du fait que  $\Delta t \ll 1$ , on peut faire les approximations suivantes :

$$H_{xy}^{n-\frac{1}{2}}(i, j, k) \cong H_{xy}^n(i, j, k) \quad (1.77)$$

et,

$$1 - \frac{\sigma_y^*(i, j, k)\Delta t}{\mu_0} \cong e^{-\frac{\sigma_y^*(i, j, k)\Delta t}{\mu_0}} \quad (1.78)$$

L'équation de mise à jour de la sous-composante  $H_{xy}$  est donc :

$$\begin{aligned} H_{xy}^{n+\frac{1}{2}}(i, j, k) = e^{-\frac{\sigma_y^*(i, j, k)\Delta t}{\mu_0}} H_{xy}^{n-\frac{1}{2}}(i, j, k) - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left\{ E_{zx}^n \left( i, j + \frac{1}{2}, k \right) - E_{zx}^n \left( i, j - \frac{1}{2}, k \right) \right. \\ \left. + E_{zy}^n \left( i, j + \frac{1}{2}, k \right) - E_{zy}^n \left( i, j - \frac{1}{2}, k \right) \right\} \end{aligned} \quad (1.79)$$

Intéressons nous maintenant au cas du champ électrique et plus particulièrement à sa composante suivant  $x$ . L'équation régissant son évolution temporelle donne deux équations dans les milieux PML :

$$\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial E_{xy}}{\partial t} + \sigma_y E_{xy} = \frac{\partial (H_{zx} + H_{zy})}{\partial y} - \varepsilon_0 \sum_{m=0}^M J_{pxy,m} - j_{xy} \quad (1.80)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{\partial E_{xz}}{\partial t} + \sigma_z E_{xz} = -\frac{\partial (H_{yx} + H_{yz})}{\partial z} - \varepsilon_0 \sum_{m=0}^M J_{pxz,m} - j_{xz} \quad (1.81)$$

Après discrétisation, l'équation (1.80) devient :

$$\begin{aligned} E_{xy}^{n+1} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) = e^{-\frac{\sigma_y \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \Delta t}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right)}} E_{xy}^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \\ + \frac{\Delta t}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \Delta} \left\{ H_{zx}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + 1, k + \frac{1}{2} \right) \right. \\ - H_{zx}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) + H_{zy}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + 1, k + \frac{1}{2} \right) \\ - H_{zy}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) \\ - \varepsilon_0 \Delta \sum_{m=0}^M J_{pxy,m}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \\ \left. - j_{xy}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \Delta \right\} \end{aligned} \quad (1.82)$$

Comme précédemment, compte tenu du fait que  $\Delta t \ll 1$ , les approximations suivantes ont été faites pour trouver l'équation (1.82) :

$$E_{xy}^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \cong E_{xy}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \quad (1.83)$$

et,

$$1 - \frac{\sigma_y \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \Delta t}{\epsilon_0 \epsilon_\infty \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right)} \cong e^{-\frac{\sigma_y \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \Delta t}{\epsilon_0 \epsilon_\infty \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right)}} \quad (1.84)$$

Pour mettre à jour les sous-composantes du champ électrique, il faut aussi mettre à jour les vecteurs  $\vec{J}_p$  et  $\vec{P}$  dont les composantes sont elles aussi dédoublées dans les milieux PML. On a donc, si on considère uniquement l'axe (Ox) :

$$\frac{\partial J_{pxy,m}}{\partial t} = f_m \Omega_p^2 E_{xy} - \Gamma_m J_{pxy,m} - \omega_m^2 P_{xy,m} \quad (1.85)$$

$$\frac{\partial J_{pxz,m}}{\partial t} = f_m \Omega_p^2 E_{xz} - \Gamma_m J_{pxz,m} - \omega_m^2 P_{xz,m} \quad (1.86)$$

$$\frac{\partial P_{xy,m}}{\partial t} = J_{pxy,m} \quad (1.87)$$

$$\frac{\partial P_{xz,m}}{\partial t} = J_{pxz,m} \quad (1.88)$$

La discrétisation des équations (1.85) et (1.87) donne respectivement :

$$\begin{aligned} J_{pxy,m}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) &= e^{-\Gamma_m \Delta t} J_{pxy,m}^{n-\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \\ &+ \Delta t \left\{ f_m \Omega_p^2 E_{xy}^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - \omega_m^2 P_{xy,m}^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (1.89)$$

$$\begin{aligned} P_{xy,m}^{n+1} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) &= P_{xy,m}^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) + \Delta t J_{pxy,m}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (1.90)$$

L'application d'un raisonnement similaire à celui qui vient d'être fait permet d'obtenir les équations de mise à jour de toutes les sous-composantes des vecteurs  $\vec{E}$ ,  $\vec{H}$ ,  $\vec{J}_p$  et  $\vec{P}$  dans

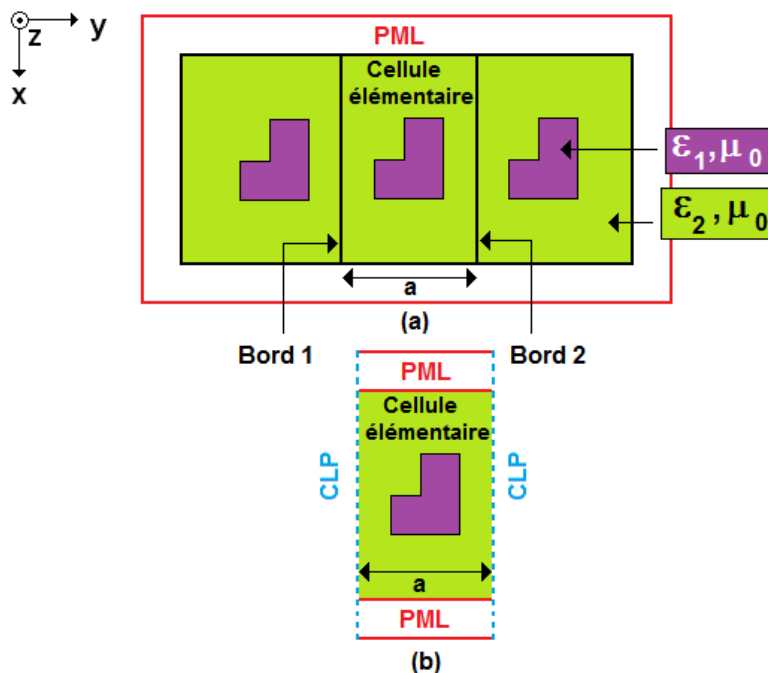
les PML. De plus, les équations déterminées dans ce paragraphe sont valables pour l'ensemble du domaine de calcul, c'est-à-dire dans les diélectriques, les matériaux dispersifs et bien évidemment les PML. Néanmoins, il est important de souligner que les PML telles qu'elles ont été définies ici ne permettent pas de traiter correctement le cas des matériaux dispersifs. Enfin, la valeur des coefficients  $\sigma$  et  $\sigma^*$  a une forte influence sur le comportement des ondes électromagnétiques à l'entrée des PML. En effet, un amortissement trop grand en début de PML peut engendrer des réflexions parasites vers la structure étudiée, car l'approximation aux différences centrées de la dérivée est inadaptée dans le cas de champs subissant de fortes variations. Pour éviter ce problème, l'absorption dans la couche PML est augmentée de manière progressive. Elle doit suivre la relation mathématique suivante :

$$\sigma = \sigma_{\max} \left( \frac{d}{e_{\text{pml}}} \right)^n \quad (1.91)$$

où  $\sigma_{\max}$  est la conductivité maximale,  $d$  est la distance parcourue par l'onde électromagnétique dans la PML,  $e_{\text{pml}}$  est la largeur de la PML et  $n$  est le degré de la loi polynomiale définissant l'augmentation de l'absorption. L'amortissement part donc de zéro à l'interface domaine d'intérêt/PML puis croît de façon à atteindre sa valeur maximale  $\sigma_{\max}$  sur le bord externe de la PML.

## 5-2) Les conditions aux limites périodiques

Les Conditions aux Limites Périodiques (CLP) sont issues du théorème de Floquet-Bloch [7] et permettent de modéliser des réseaux infiniment périodiques.



**Figure 1.20 :** Représentation d'un réseau périodique fini (a) et infini (b).

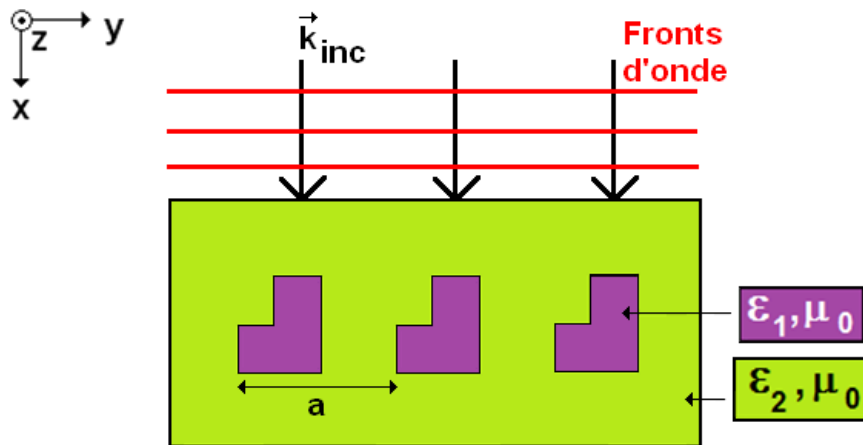
Soit un réseau linéaire de période  $a$  suivant l'axe  $(Oy)$  (voir la figure 1.20). Les CLP appliquées au champ électrique  $\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}_0 \exp[j(\omega t - k_x x - k_y y - k_z z)]$  donnent :

$$\begin{cases} \vec{E}(x, y + a, z, t) = \vec{E}(x, y, z, t) \exp[-jk_y a] \\ \vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x, y + a, z, t) \exp[+jk_y a] \end{cases} \quad (1.92)$$

Le théorème de Floquet-Bloch permet donc de calculer les champs dans une période spatiale du réseau (soit à l'intérieur de la cellule élémentaire représentée sur la figure 1.20) à partir des champs existant une période spatiale plus loin à un déphasage près. La FDTD étant une méthode purement temporelle, la dépendance fréquentielle de ce déphasage rend l'implémentation des CLP en incidence oblique compliquée. Par contre, en incidence normale (voir la figure 1.21), ce déphasage s'annule du fait de l'arrivée simultanée des fronts d'onde incidents sur la structure étudiée. On a donc :

$$\vec{E}(x, y + a, z, t) = \vec{E}(x, y, z, t) \quad (1.93)$$

Les champs électriques et magnétiques à l'intérieur de la cellule élémentaire vont donc se reproduire à l'identique de période spatiale en période spatiale. Pour mettre à jour les champs situés le bord 2, on ne fera donc pas intervenir les champs extérieurs à la cellule élémentaire comme l'impose le schéma de Yee, mais ceux du bord 1 situés une période spatiale avant. De même, pour mettre à jour les champs situés sur le bord 1, on utilisera les champs du bord 2, soit une période spatiale après. Le domaine de calcul est donc réduit à la simple cellule élémentaire et l'application des CPL sur les bords 1 et 2 permet de modéliser un réseau infiniment périodique (voir la figure 1.20 b).



**Figure 1.21 :** Représentation d'un réseau périodique excité en incidence normale.

## Bibliographie

- [1] K. S. Yee, «Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media,» *IEEE Trans. Antennas Propagat.*, vol. 14, pp. 302-307, 1966.
- [2] A. Taflove, *The Finite-Difference Time-Domain Method*, Norwood, MA: Artech House Inc., 1995.
- [3] L. Tarricone et A. Esposito, *Grid computing for electromagnetics*, Norwood, MA: Artech House, Inc., 2004.
- [4] A. Taflove et M. E. Brodwin, «Numerical Solution of Steady-state Electromagnetic Scattering Problems Using the Time-Dependent Maxwell's Equations,» *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 23, n° 8, pp. 623-630, 1975.
- [5] R. Courant, K. Friedrichs et H. Lewy, «On the Partial Difference Equations of Mathematical Physics,» *IBM Journal of Research and Development (Traduction de l'article original paru dans Mathematische Annalen, vol. 100, pp. 32-74, 1928)*, vol. 11, pp. 215-234, 1967.
- [6] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 8e éd., Paris: Dunod, 2007.
- [7] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Physique des solides*, Les Ulis: EDP Sciences, 2002.
- [8] A. Taflove et S. C. Hagness, *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method*, 3e éd., Norwood, MA: Artech House, Inc., 2005.
- [9] J. A. Pereda, A. Vegas et A. Prieto, «FDTD Modeling of Wave Propagation in Dispersive Media by Using the Mobius Transformation Technique,» *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 50, n° 7, pp. 1689-1695, 2002.
- [10] S. Liu, N. Yuan et J. Mo, «A Novel FDTD Formulation for Dispersive Media,» *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, vol. 13, n° 5, pp. 187-189, 2003.
- [11] A. Vial, A. -S. Grimault, M. Demetrio, D. Barchiesi et M. Lamy de la Chapelle, «Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with finite-difference time-domain method,» *Physical Review B*, vol. 71, p. 085416, 2005.
- [12] J.-C. Hulot et M. Venturi, *Ondes*, Nathan, 2009.
- [13] E. J. Zeman et G. C. Schatz, «An Accurate Electromagnetic Theory Study of Surface Enhancement Factors for Ag, Au, Cu, Li, Na, Al, Ga, In, Zn, and Cd,» *J. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 634-643, 1987.
- [14] P. B. Johnson et R. W. Christy, «Optical Constants of the Noble Metals,» *Phys. Rev. B*, vol. 6, pp. 4370-4379, 1972.

- [15] S. S. Zumdahl, Chimie Générale, 2e éd., De Boeck UNiversité, 1998.
- [16] R. Taillet, L. Villain et P. Febvre, Dictionnaire de Physique, 2e éd., Bruxelles: De Boeck Université, 2009.
- [17] T. Laroche et C. Girard, «Near-field optical properties of single plasmonic nanowires,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 233119, 2006.
- [18] J. C. Slater et N. H. Frank, Electromagnetism, New York: Dover Publications, Inc, 1969.
- [19] A. D. Rakic, «Algorithm for the determination of intrinsic optical constants of metal films: application to aluminium,» *Applied Optics*, vol. 34, pp. 4755-4767, 1995.
- [20] A. D. Rakic, A. B. Djuricic, J. M. Elazar et M. L. Majewski, «Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices,» *Applied Optics*, vol. 37, pp. 5271-5283, 1998.
- [21] A. Deinega et S. John, «Effective optical response of silicon to sunlight in the finite-difference time-domain method,» *Optics Letters*, vol. 37, pp. 112-114, 2012.
- [22] J. -P. Bérenger, «A Perfectly Matched Layer for the Absorption of Electromagnetic Waves,» *Journal of Computational Physics*, vol. 114, pp. 185-200, 1994.
- [23] J. -P. Bérenger, «Three-Dimensional Perfectly Matched Layer for the Absorption of Electromagnetic Waves,» *Journal of Computational Physics* , vol. 127, pp. 363-379, 1996.
- [24] F. Costen, J. -P. Bérenger et A. K. Brown, «Comparison of FDTD Hard Source with FDTD Soft Source and Accuracy Assessment in Debye Media,» *IEEE Transactions on antennas and propagation*, vol. 57, pp. 2014-2021, 2009.

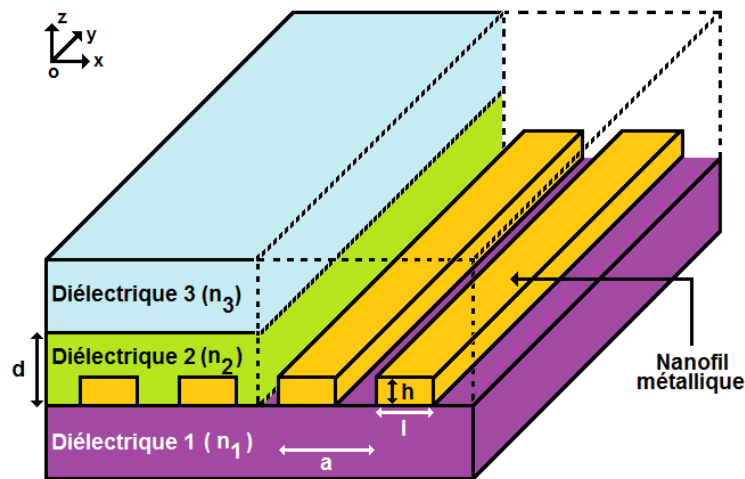


## **Chapitre 2 :**

Etude de la réponse  
plasmonique de nanofils  
métalliques organisés en  
réseau périodique au sein  
d'une matrice diélectrique  
multi-couches

La réponse plasmonique des nanoparticules métalliques est fortement dépendante de leur taille [1, 2, 3], de leur forme [4, 5, 6] et du matériau les constituant [7, 8, 9]. La compréhension de leurs propriétés est encore plus complexe quand celles-ci sont déposées sur un substrat [1, 10, 11] ou lorsqu'elles interagissent entre elles [12, 13, 14]. Il ressort des études théoriques et expérimentales déjà réalisées, qu'il existe de très nombreux paramètres régissant leur comportement. Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence de la taille, de la période et de l'environnement diélectrique sur la résonance plasmonique de réseaux de nanoparticules métalliques.

### 1) Description du système étudié

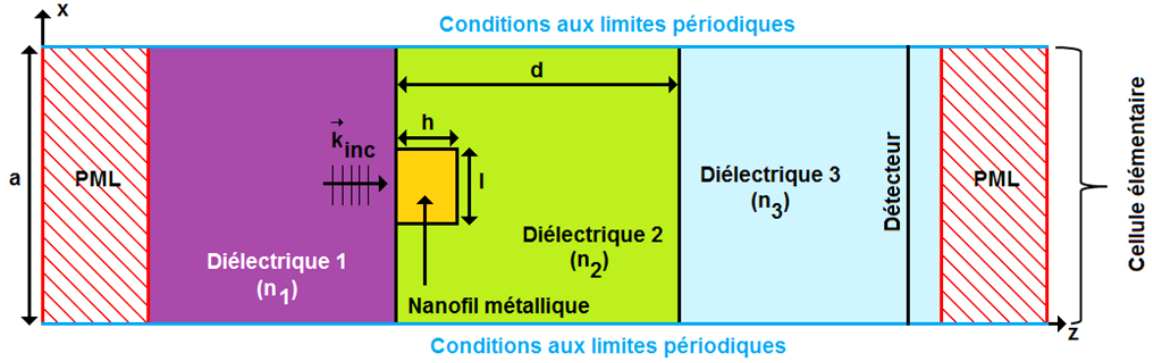


**Figure 2.1 :** Représentation schématique du système étudié.

Le système étudié se compose de nanofils métalliques infinis de section droite rectangulaire caractérisés par leur hauteur  $h$  et leur largeur  $l$ . Ces nanofils sont déposés périodiquement sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1$  (période  $a$  suivant l'axe  $Ox$ ). Ils sont recouverts par un second diélectrique d'indice de réfraction  $n_2$  et d'épaisseur  $d$ , qui est surmonté par un troisième diélectrique semi-infini d'indice de réfraction  $n_3$ . Les propriétés électromagnétiques de cette structure étant invariantes suivant l'axe  $Oy$ , son étude est réalisée à l'aide d'un code FDTD à 2 dimensions. L'excitation de la structure se fait dans le substrat par une ligne de courant parallèle à l'axe  $Ox$ , générant la propagation dans la grille FDTD d'une onde plane transverse magnétique<sup>9</sup> arrivant en incidence normale sur les nanofils métalliques. Des conditions aux limites périodiques appliquées suivant l'axe  $Ox$

<sup>9</sup> On entend ici par onde transverse magnétique, une onde dont le champ magnétique est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence (plan  $(xOz)$ ), soit dans la direction  $Oy$ .

permettent de simuler un réseau de nanoparticules infiniment périodique. De plus, suivant l'axe  $Oz$ , le domaine de calcul est tronqué avec des PML (voir la figure 2.2). Le signal transmis dans le milieu d'indice de réfraction  $n_3$  est enregistré en fonction du temps puis converti en réponse fréquentielle par une transformée de Fourier. Dans tout ce chapitre, les spectres de transmission des systèmes étudiés ont été normalisés par le spectre de transmission d'un milieu homogène de même indice de réfraction que le substrat ( $n_1$ ).



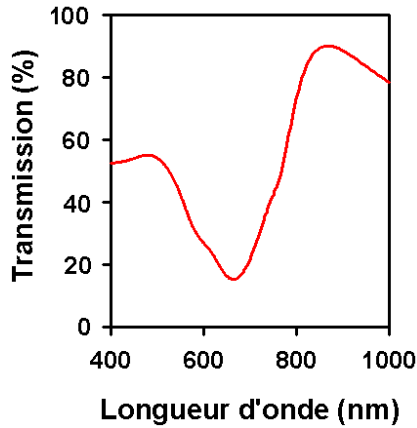
**Figure 2.2 :** Architecture numérique du système étudié. L'excitation de la structure est réalisée dans le diélectrique 1 par une onde plane (représentée sur la figure par le vecteur  $\vec{k}_{inc}$ ) se propageant suivant l'axe  $Oz$  et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe  $Ox$ . Le signal transmis est détecté dans le diélectrique 3.

## 2) Influence de la hauteur, de la largeur et de la période des nanoparticules sur la réponse plasmonique

Dans cette partie, le système de référence est constitué de nanofils d'or de hauteur  $h=15$  nm, de largeur  $l=25$  nm et de période  $a=70$  nm. Le substrat sur lequel sont déposées les nanoparticules est le verre ( $n_1=1.51$ ). Elles sont recouvertes par du diamant nanocristallin (NCD,  $n_2=2.40$ ) d'épaisseur  $d=140$  nm. Le milieu de détection est l'air ( $n_3=1.00$ ). La permittivité relative de l'or est décrite par un modèle de Lorentz-Drude dont les valeurs des paramètres ont été prises dans la référence [15] :

$$\varepsilon_{r,LD}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \sum_{m=0}^M \frac{f_m \Omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_m^2) - i\omega\Gamma_m} \quad (2.1)$$

$\varepsilon_{\infty}$  est la permittivité relative à des fréquences infinies,  $\Omega_p$  est la pulsation plasma du plasmon de volume,  $f_m$ ,  $\omega_m$  et  $\Gamma_m$  sont respectivement la force, la pulsation de résonance et le terme d'amortissement du  $m^{ième}$  oscillateur.

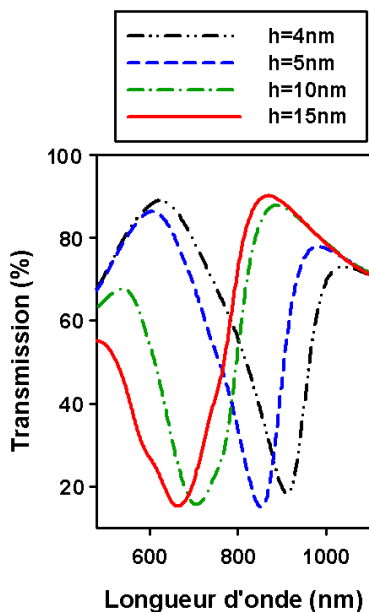


**Figure 2.3 :** Spectre de transmission du système de référence ( $h=15$  nm,  $l=25$  nm,  $a=70$  nm,  $n_1=1.51$ ,  $n_2=2.40$ ,  $d=140$  nm et  $n_3=1.00$ ).

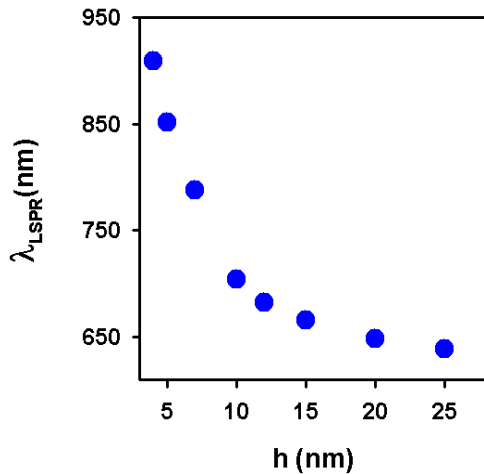
On voit sur la figure 2.3 que le spectre de transmission du système de référence présente une résonance plasmonique pour  $\lambda_{LSPR}=665$  nm. Dans les paragraphes suivants les paramètres caractérisant ce système seront changés un à un de façon à déterminer leurs effets respectifs sur la réponse plasmonique.

### 2-1) Influence de la hauteur $h$

On observe sur la figure 2.4 que la longueur d'onde de résonance plasmonique augmente quand  $h$  diminue : par exemple,  $\lambda_{LSPR}=704$  nm pour  $h=10$  nm et  $\lambda_{LSPR}=851$  nm pour  $h=5$  nm. La figure 2.5 apporte une précision supplémentaire. Elle montre que le déplacement vers le rouge de  $\lambda_{LSPR}$  est d'abord faible quand  $h$  diminue. On note, pour des valeurs de  $h$  allant de 25 à 12 nm, une augmentation de  $\lambda_{LSPR}$  de 44 nm. Par contre, à partir de  $h=12$  nm, la sensibilité de la réponse plasmonique à la diminution de la hauteur des nanoparticules d'or devient très importante. En effet, entre  $h=12$  nm et  $h=4$  nm, la longueur d'onde de résonance plasmonique augmente de 226 nm.

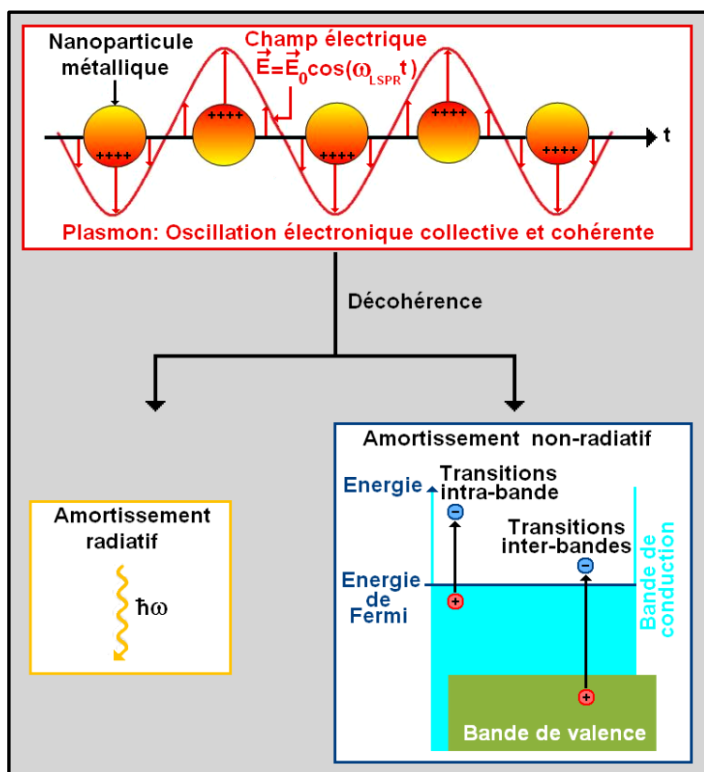


**Figure 2.4 :** Spectres de transmission pour  $h=4$ , 5, 10 et 15 nm. Les autres paramètres sont ceux du système de référence.



**Figure 2.5 :** Evolution de la longueur d'onde de résonance plasmonique en fonction de la hauteur des nanoparticules. La hauteur varie de 4 à 25 nm. Les autres paramètres sont ceux du système de référence.

On voit également sur la figure 2.4 que la largeur des bandes de résonance diminue quand  $h$  décroît. La largeur totale à mi-hauteur est de 213 nm pour  $h=15$  nm, 187 nm pour  $h=10$  nm et 98 nm pour  $h=5$  nm. Or, diminuer la hauteur des nanoparticules décale la longueur d'onde de résonance vers le rouge. On s'éloigne donc du seuil de transitions inter-bandes, situé aux alentours de 667 nm pour l'or, ce qui est lié à une diminution de l'amortissement non-radiatif dû à ce type de transitions [16, 17] (voir la figure 2.6).



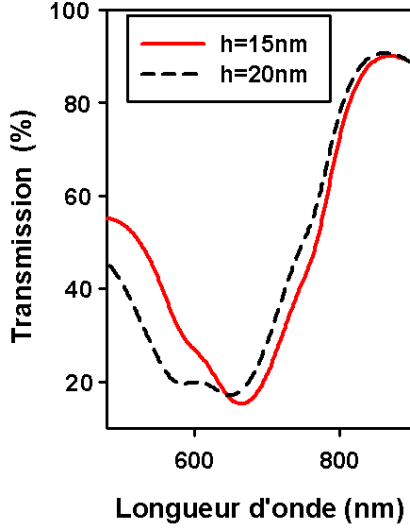
**Figure 2.6 :** Représentation schématique des mécanismes d'amortissement de la résonance plasmonique.

L'amortissement non-radiatif est lié à l'excitation de paires électron-trou à l'intérieur de la bande de conduction ou, entre la bande de valence et la bande de conduction.

L'amortissement radiatif, quant à lui, provient de l'émission d'un rayonnement électromagnétique en champ lointain causé par l'oscillation collective des électrons.

Par ailleurs, augmenter  $h$  revient à accroître la taille des particules, accroissement d'autant plus significatif que l'indice de réfraction du diélectrique recouvrant les nanoparticules est élevé ( $n_2=2.4$ ). De plus, moins une particule sera symétrique, plus la

distribution de charges induite à sa surface pourra s'arranger de façons différentes, conduisant à l'apparition de modes multipolaires même si l'approximation quasi-statique est satisfaite [18, 19]. La réponse du système étudié peut par conséquent devenir multimodale lorsque  $h$  augmente, ce qui contribue à l'élargissement de sa bande de résonance. C'est ce qu'on vérifie sur la figure 2.7. Alors que le spectre de transmission pour des nanoparticules de 15 nm de hauteur ne présente qu'une unique résonance, celui pour des nanoparticules de 20 nm de hauteur présente deux résonances.



**Figure 2.7 :** Spectres de transmission pour  $h=15$  et  $20$  nm. Les autres paramètres sont ceux du système de référence. Il y a deux résonances pour  $h=20$  nm : une première à  $590$  nm et une seconde à  $650$  nm.

Il est possible de tracer la distribution des charges de polarisation à la résonance pour chacun de ces deux modes en calculant la divergence du champ électrique. On a :

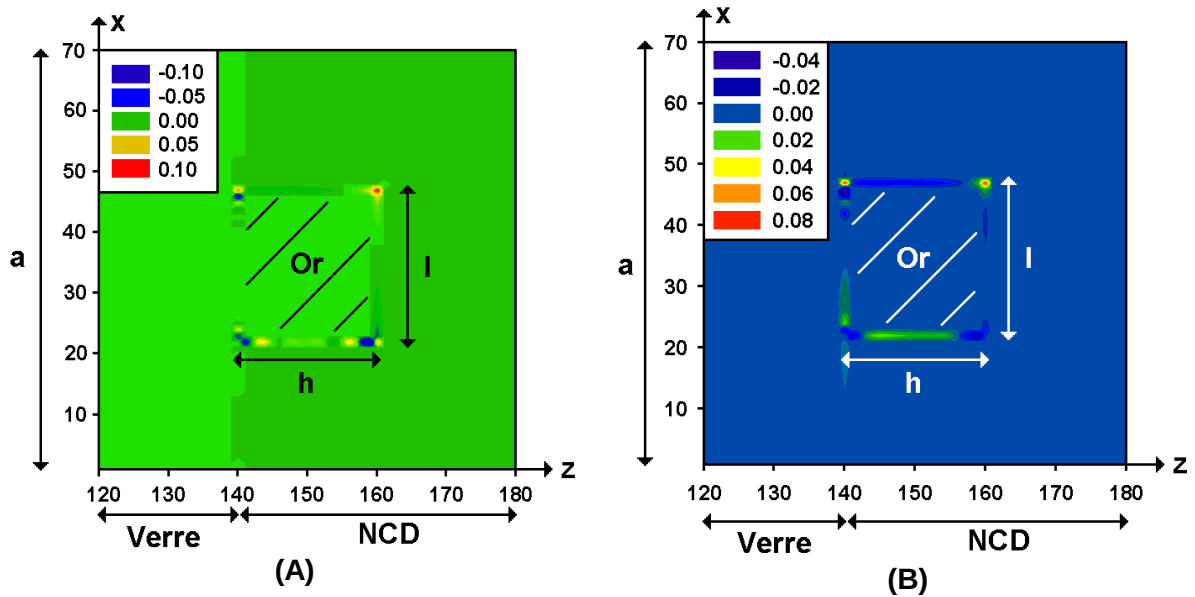
$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\rho(\vec{r}, t)}{\epsilon_0} \quad (2.2)$$

où  $\rho(\vec{r}, t)$  est la densité volumique de charges électriques au point  $\vec{r}$  et à l'instant  $t$ .

L'équation discrétisée donnant la densité volumique de charges électriques à l'instant  $t = n\Delta t$  et au point de coordonnées  $(x = i\Delta x, y = (j + \frac{1}{2})\Delta y, z = (k + \frac{1}{2})\Delta z)$  est la suivante :

$$\rho\left(n, i, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}\right) = \epsilon_0 \left\{ \frac{E_x\left(n, i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}\right) - E_x\left(n, i - \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2}\right)}{\Delta x} + \frac{E_y\left(n, i, j + 1, k + \frac{1}{2}\right) - E_y\left(n, i, j, k + \frac{1}{2}\right)}{\Delta y} + \frac{E_z\left(n, i, j + \frac{1}{2}, k + 1\right) - E_z\left(n, i, j + \frac{1}{2}, k\right)}{\Delta z} \right\} \quad (2.3)$$

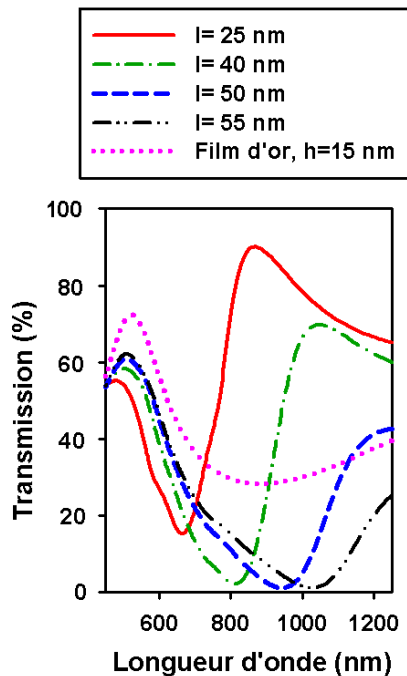
On observe, sur la figure 2.8 (A), la densité de charges surfacique du mode à 650 nm. Celle-ci n'est pas symétrique, probablement en raison de la perturbation par d'autres modes dont la longueur d'onde de résonance est très proche de 650 nm, comme on peut le constater sur la figure 2.7. On peut néanmoins entrevoir un mode à caractère dipolaire avec une distribution de charges présentant une forte amplitude au niveau des coins de la nanoparticule. De plus, les charges positives et négatives se répartissent principalement sur deux côtés opposés de la section rectangulaire et oscillent en phase avec le champ électrique incident, qui pour mémoire, est polarisé suivant l'axe des  $x$ . Le mode à 590 nm est également un mode dipolaire, mais d'ordre plus élevé (voir la figure 2.8 (B)). On observe toujours une forte amplitude de la distribution de charges au niveau des coins de la nanoparticule, mais aussi le long des deux arêtes perpendiculaires au substrat de verre. Les charges situées au niveau des coins oscillent en opposition de phase avec celles situées sur les arêtes. En fait, la géométrie rectangulaire des nanoparticules empêche la création d'un arrangement homogène des charges à la résonance, comme c'est le cas pour une petite sphère métallique. Ce type de nanoparticules présentera donc des modes additionnels, en plus du mode dipolaire principal observé à 650 nm pour  $h=20$  nm, modes résultant des différentes distributions de charges possibles inhérentes à leur géométrie [20, 21].



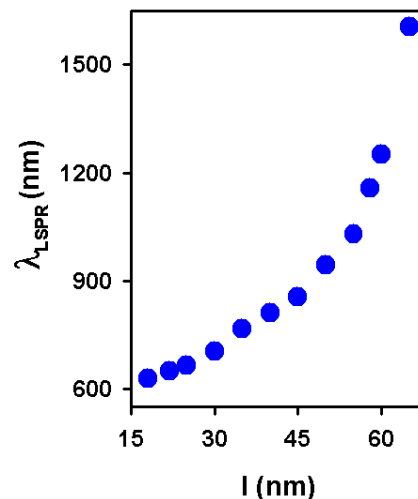
**Figure 2.8 :** Densité de charges surfacique ( $C.m^{-3}$ ) pour les résonances à 650 nm (A) et à 590 nm (B). La hauteur des nanoparticules est de 20 nm et les autres paramètres sont ceux du système de référence.

## 2-2) Influence de la largeur $l$

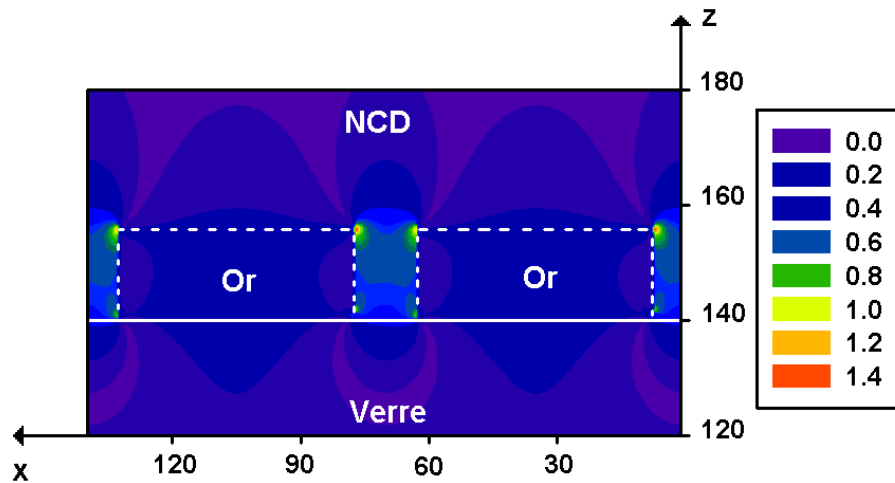
La figure 2.9 montre que la longueur d'onde de résonance plasmonique est décalée vers le rouge lorsqu'on élargit les nanoparticules : par exemple,  $\lambda_{LSPR}=665$  nm pour  $l=25$  nm et  $\lambda_{LSPR}=1028$  nm pour  $l=55$  nm. D'après la figure 2.10, au-delà de  $l=45$  nm, la réponse plasmonique du réseau de nanoparticules devient extrêmement sensible à l'augmentation de la largeur. En effet, lorsque  $l$  passe de 18 à 45 nm, soit une augmentation de 27 nm,  $\lambda_{LSPR}$  augmente de 227 nm. Par contre, lorsque  $l$  passe de 45 à 65 nm, donc pour un accroissement plus faible de  $l$  (20 nm), on observe une augmentation bien plus importante de  $\lambda_{LSPR}$  de l'ordre de 751 nm. Ce changement de comportement à partir de  $l=45$  nm est à rapprocher du couplage entre les nanoparticules qui est fort lorsque la distance les séparant est faible. C'est ce qu'illustre la figure 2.11. On voit que le champ électrique à la résonance est principalement localisé au niveau des quatre coins des nanoparticules. Or augmenter la largeur des nanoparticules, tout en gardant la période du réseau constante, revient à diminuer la distance inter-particules. Par conséquent, plus les nanoparticules seront larges, plus le recouvrement de leurs champs évanescents sera important. Le mode plasmonique associé sera donc un mode couplé, caractérisé par un très fort décalage spectral vers le rouge, et par une augmentation du confinement du champ dans l'espace inter-particules.



**Figure 2.9 :** Spectres de transmission pour  $l=25, 40, 50$  et  $55$  nm. La courbe en pointillés roses représente la réponse d'un film d'or de  $15$  nm d'épaisseur. Les autres paramètres sont ceux du système de référence.

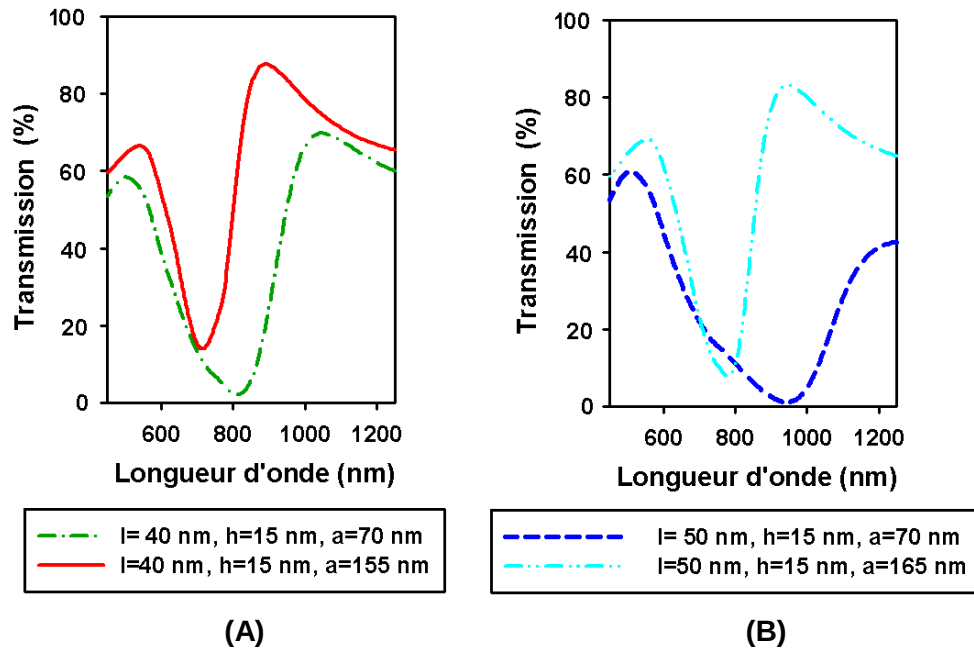


**Figure 2.10 :** Evolution de la longueur d'onde de résonance plasmonique en fonction de la largeur des nanoparticules. La largeur varie de  $18$  à  $65$  nm. Les autres paramètres sont ceux du système de référence.



**Figure 2.11 :** Amplitude moyenne sur une période de la composante du champ électrique suivant l'axe des  $x$  à la résonance ( $\lambda_{LSPR}=1028$  nm). La largeur des nanoparticules est de 55 nm. Les autres paramètres sont ceux du système de référence.

On observe également sur la figure 2.9 que la transmission à la résonance ( $T$ ) diminue quand  $l$  augmente :  $T \approx 15\%$  pour  $l=25$  nm,  $T \approx 2\%$  pour  $l=40$  nm et  $T \approx 1\%$  pour  $l=50$  nm. Cette diminution de la transmission est liée à l'accroissement des réflexions à l'interface substrat/nanoparticules. En effet, le pourcentage de métal constituant cette interface (représenté par le facteur  $l/a$ ) est de 35.7% pour  $l=25$  nm, 57.1% pour  $l=40$  nm et 71.4% pour  $l=50$  nm. La figure 2.12 confirme cette hypothèse puisqu'on y voit une augmentation de la transmission à la résonance quand on accroît la période du réseau :  $T \approx 14\%$  pour  $l=40$  nm ( $l/a=25.8\%$ ) et  $T \approx 8\%$  pour  $l=50$  nm ( $l/a=30.3\%$ ). On remarque aussi une forte diminution de la largeur des résonances quand les nanoparticules sont éloignées les unes des autres. L'élargissement des résonances constaté sur la figure 2.9 provient du fait que le système étudié devient de plus en plus proche d'un système composé d'un film métallique quand la largeur des nanoparticules est augmentée tout en gardant la période du réseau constante. De plus, la diminution de la transmission à la résonance n'est pas seulement due à l'augmentation des réflexions à l'interface substrat/nanoparticules. Elle est aussi due au couplage entre ces dernières comme le montre la figure 2.9 où l'on voit que la transmission du film d'or est, pour tous les cas représentés, supérieure à la transmission du réseau de nanoparticules.



**Figure 2.12 :** Comparaison des spectres de transmission de réseaux de nanoparticules ayant la même taille ( $l=40$  nm et  $h=15$  nm (A),  $l=50$  nm et  $h=15$  nm (B)) mais des périodes différentes ( $a=70$  et  $155$  nm (A),  $a=70$  et  $165$  nm (B)). Les autres paramètres sont ceux du système de référence.

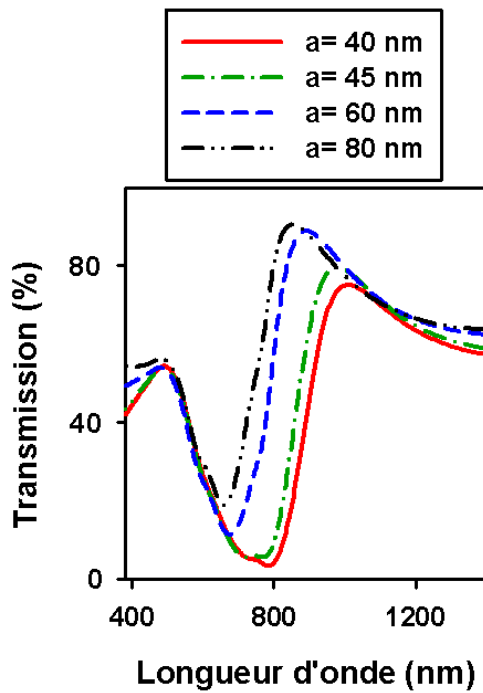
### 2-3) Influence de la période $a$

La période du réseau étudié est reliée à la distance inter-particules ( $d_{i-p}$ ) par la relation  $d_{i-p}=a-l$ . Par conséquent, à largeur fixée, plus la période sera petite et plus les nanoparticules seront proches les unes des autres. Ainsi, étudier l'influence de  $a$  sur la réponse plasmonique revient à étudier le couplage inter-particules à la résonance.

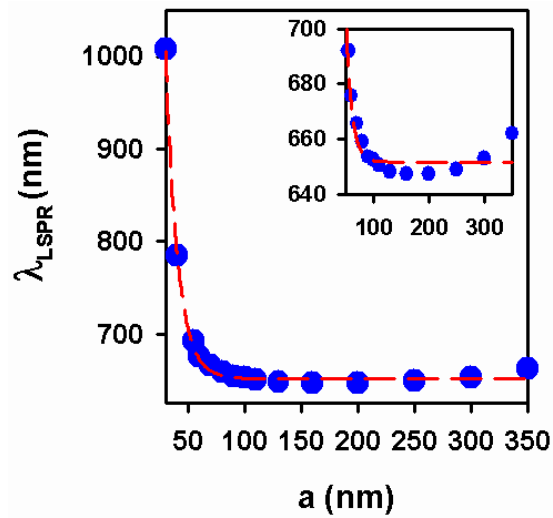
La figure 2.13 montre que la longueur d'onde de résonance plasmonique augmente quand la période diminue :  $\lambda_{LSPR}=659$  nm pour  $a=80$  nm et  $\lambda_{LSPR}=784$  nm pour  $a=40$  nm. Ce déplacement vers le rouge de  $\lambda_{LSPR}$  s'accompagne également d'une diminution de la transmission ( $T\cong 19\%$  pour  $a=80$  nm et  $T\cong 3\%$  pour  $a=40$  nm) et d'un élargissement de la bande de résonance. La figure 2.14 représente l'évolution de  $\lambda_{LSPR}$  en fonction de la période des nanoparticules. On peut séparer la courbe en trois parties :

- Premièrement, en deçà de  $a=60$  nm, l'augmentation de  $\lambda_{LSPR}$  avec la diminution de la période devient brusquement très importante. En effet lorsque la période passe de 60 à 30 nm,  $\lambda_{LSPR}$  augmente de 332 nm. Par contre,  $\lambda_{LSPR}$  augmente de seulement 28 nm lorsque l'on passe de  $a=130$  nm à  $a=60$  nm. Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, ce type de comportement est caractéristique d'un couplage entre les nanoparticules via leurs champs évanescents.

- Deuxièmement, pour des valeurs de la période comprises entre 130 et 250 nm, la longueur d'onde de résonance est à peu près constante. Les nanoparticules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour empêcher tout recouvrement de leurs champs évanescents. La réponse plasmonique du réseau tend par conséquent vers celle d'un système identique, mais ne comportant qu'une unique particule.
- Troisièmement, pour des valeurs de  $a$  supérieures à 250 nm, on observe une légère augmentation de la longueur d'onde de résonance. En effet,  $\lambda_{LSPR} = 649$  nm pour  $a=250$  nm,  $\lambda_{LSPR} = 653$  nm pour  $a=300$  nm, et  $\lambda_{LSPR} = 662$  nm pour  $a = 350$  nm.



**Figure 2.13 :** Spectres de transmission pour  $a=40, 45, 60$  et  $80$  nm. Les autres paramètres sont ceux du système de référence.



**Figure 2.14 :** Evolution de la longueur d'onde de résonance plasmonique en fonction de la période du réseau de nanoparticules. La période varie de 30 à 350 nm. Les autres paramètres sont ceux du système de référence. L'encart représente un zoom sur la courbe pour des valeurs de  $a$  comprises entre 50 et 350 nm. La courbe en pointillés rouges correspond à un fit mono-exponentiel des données issues de la FDTD (représentées par des points bleus) entre  $a=30$  et 200 nm :

$$\lambda_{LSPR} = \lambda_0 + \delta e^{-a/\Lambda} \text{ avec}$$

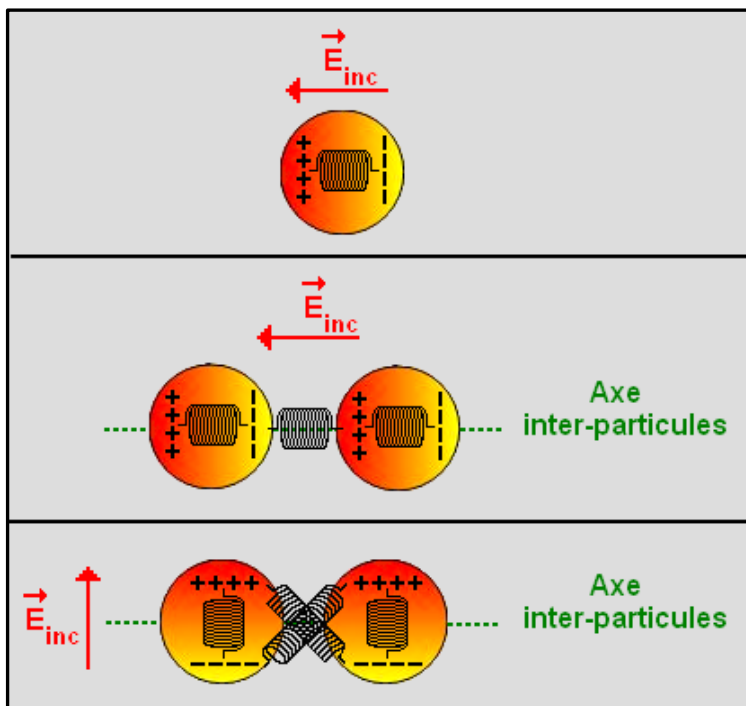
$$\lambda_0 = 651.6508 \pm 1.6849 \text{ nm,}$$

$$\delta = 5817.8226 \pm 562.7246 \text{ nm et}$$

$$\Lambda = 10.7181 \pm 0.3561 \text{ nm.}$$

On distingue en fait deux régimes de couplage : le couplage en champ proche qui a un caractère évanescent et le couplage en champ lointain qui a un caractère radiatif [22]. Le couplage en champ proche ne se produit que pour des distances inter-particules très faibles,

puisqu'il résulte de l'interaction entre les champs évanescents localisés à la surface des nanoparticules. Il est possible d'expliquer qualitativement le décalage de la résonance plasmonique dû à ce type de couplage à partir de considérations électromagnétiques simples [14]. Prenons afin d'illustrer notre propos, le cas d'une nanoparticule métallique individuelle située dans une matrice hôte homogène, de forme sphérique et dont le rayon est suffisamment petit pour pouvoir négliger les déphasages induits lorsque celle-ci est traversée par un rayonnement électromagnétique incident (approximation quasi-statique). Le champ électrique exciteur est alors, à chaque instant  $t$ , uniforme en tout point de la nanoparticule, et l'oscillation du nuage électronique observée à la résonance plasmonique se traduira par l'apparition d'une distribution surfacique de charges de type dipolaire (voir la figure 2.15 (A)). Dans le cas d'un réseau de sphères, la distribution de charges à la surface d'une nanoparticule sera susceptible d'interagir avec celles de ses voisines. Ce type de couplage est anisotrope. Son influence sur la réponse plasmonique dépend de la polarisation du champ électrique incident. S'il est polarisé parallèlement à l'axe inter-particules, alors l'attraction entre les charges de signes contraires situées sur les faces des nanoparticules en regard les unes des autres s'opposera au mouvement oscillatoire du nuage électronique. La fréquence des oscillations va donc diminuer et la longueur d'onde de résonance augmenter (voir la figure 2.15 (B)). Par contre, si le champ électrique incident est polarisé perpendiculairement à l'axe inter-particules, alors la force d'attraction entre les charges de signes opposés favorisera le mouvement oscillatoire du nuage électronique (voir la figure 2.15 (C)). Il en résultera une augmentation de la fréquence des oscillations, ou encore une diminution de la longueur d'onde de résonance plasmonique.



**Figure 2.15 :** Représentation schématique du couplage inter-particules en champ proche.

**(A)** Nanoparticule unique de forme sphérique et de réponse plasmonique dipolaire en régime quasi-statique.

**(B)** Couplage électromagnétique dans le cas d'un réseau excité par un champ électrique polarisé parallèlement à l'axe inter-particules.

**(C)** Couplage électromagnétique dans le cas d'un réseau excité par un champ électrique polarisé perpendiculairement à l'axe inter-particules.

Il est également intéressant de remarquer qu'en régime quasi-statique, l'oscillation du nuage électronique de la sphère métallique à la résonance plasmonique peut être représentée par un dipôle oscillant de moment dipolaire  $\vec{p}$  localisé au centre de la nanoparticule :

$$\vec{p} = \vec{p}_0 \cos(\omega_{LSPR} t) \quad (2.4)$$

où  $\omega_{LSPR}$  est la pulsation de résonance du mode plasmonique excité. Si le moment dipolaire est situé en  $\vec{r} = \vec{0}$ , où  $\vec{r}$  est le vecteur position, alors le champ électrique émis par le dipôle oscillant à la pulsation  $\omega_{LSPR}$  s'écrit de la manière suivante [23] :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_{LSPR} t)}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left\{ \frac{k^2}{r} (\vec{u}_r \wedge \vec{p}_0) \wedge \vec{u}_r + \{3\vec{u}_r (\vec{u}_r \cdot \vec{p}_0) - \vec{p}_0\} \left( \frac{1}{r^3} - i \frac{k}{r^2} \right) \right\} \quad (2.5)$$

où  $\vec{r}$  est le vecteur position,  $\vec{u}_r$  est un vecteur unitaire ( $\vec{u}_r = \vec{r}/\|\vec{r}\|$ ),  $k$  est le module du vecteur d'onde  $\vec{k}$  et  $\epsilon_r$  est la permittivité diélectrique relative de la matrice hôte.

En champ proche, l'expression (2.5) se simplifie comme suit :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_{LSPR} t)}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\{3\vec{u}_r (\vec{u}_r \cdot \vec{p}_0) - \vec{p}_0\}}{r^3} \quad (2.6)$$

Le terme oscillant ( $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_{LSPR} t)}$ ) mis à part, l'équation (2.6) correspond donc au champ électrique émis par un dipôle électrostatique. En outre, cette expression montre que la force du couplage inter-particules en champ proche diminue en  $1/r^3$  ou  $1/a^3$  (où  $a$  est la période du réseau), diminution qui peut être approximée par une exponentielle décroissante [24]. C'est ce qu'on peut voir sur la figure 2.14. Le terme  $\lambda_0$  dans l'expression de la courbe en pointillés rouges ( $\lambda_{LSPR} = \lambda_0 + \delta e^{-a/\Lambda}$ ) correspond à la longueur d'onde de résonance plasmonique du système étudié s'il ne comprenait qu'une unique nanoparticule. Le terme  $\Lambda$ , quant à lui, est une longueur caractérisant la décroissance du couplage évanescent entre les nanoparticules à mesure qu'on les éloigne les unes des autres.

Pour ce qui est du champ lointain, l'expression du champ électrique émis par le dipôle oscillant se simplifie également, et montre une dépendance du couplage en  $1/r$  ou  $1/a$ . On a en effet :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_{LSPR} t)}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{k^2}{r} (\vec{u}_r \wedge \vec{p}_0) \wedge \vec{u}_r \quad (2.7)$$

Le couplage en champ lointain, ou couplage radiatif, provient des champs diffusés par les nanoparticules qui sont de nature dipolaire lorsque les nanoparticules sont petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente. Il se traduit par une légère augmentation de la longueur d'onde de résonance plasmonique du système étudié à partir de  $a=300$  nm. Anatoliy O. Pinchuk et George C. Schatz ont trouvé théoriquement un résultat similaire dans le cas d'une chaîne linéaire composée de 10 sphères d'argent de rayon  $R=25$

nm et régulièrement espacées dans une matrice hôte constituée de verre d'indice de réfraction  $n=1.51$  [12]. Ils ont étudié, entre autres, l'influence de la polarisation de l'onde plane incidente sur la réponse plasmonique de la chaîne. Pour une onde incidente polarisée parallèlement à l'axe inter-particules, ils ont observé un léger accroissement de la longueur d'onde de résonance plasmonique à partir d'une période de 223 nm :  $\lambda_{LSPR}=426$  nm pour  $a=223$  nm et  $\lambda_{LSPR}=431$  nm pour  $a=324$  nm. En deçà de 223 nm de période, le couplage radiatif devient négligeable et fait place au couplage évanescent caractérisé par une importante augmentation de  $\lambda_{LSPR}$ . En fait, le couplage radiatif commence à être observé quand la période du réseau s'approche de la longueur d'onde de résonance d'une nanoparticule unique [12] :

$$a_{rad} \approx \lambda_{LSPR}/n \quad (2.8)$$

où  $a_{rad}$  est la période à partir de laquelle le couplage radiatif intervient dans la réponse plasmonique du réseau,  $\lambda_{LSPR}$  est la longueur d'onde de résonance d'une nanoparticule unique et  $n$  est l'indice de réfraction de la matrice hôte. Dans notre cas, la matrice hôte n'est pas homogène. Les nanoparticules sont déposées sur un substrat diélectrique puis recouvertes par un autre diélectrique (voir les figures 2.1 et 2.2). L'indice de réfraction «vu» par les nanoparticules n'est donc ni  $n_1$ , ni  $n_2$  mais un indice effectif  $n_{eff}$ . En considérant que l'épaisseur de diélectrique 2 ( $d=140$  nm) est suffisamment importante pour que l'indice effectif ne dépende pas de l'indice de réfraction du diélectrique 3, on aura :

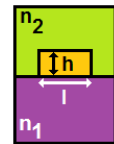
$$(n_1 = 1.51) < n_{eff} < (n_2 = 2.40) \quad (2.9)$$

D'après la figure 2.14, la longueur d'onde de résonance plasmonique d'une nanoparticule unique est d'environ 647 nm, ce qui donne :

$$270 \text{ nm} < a_{rad} < 428 \text{ nm} \quad (2.10)$$

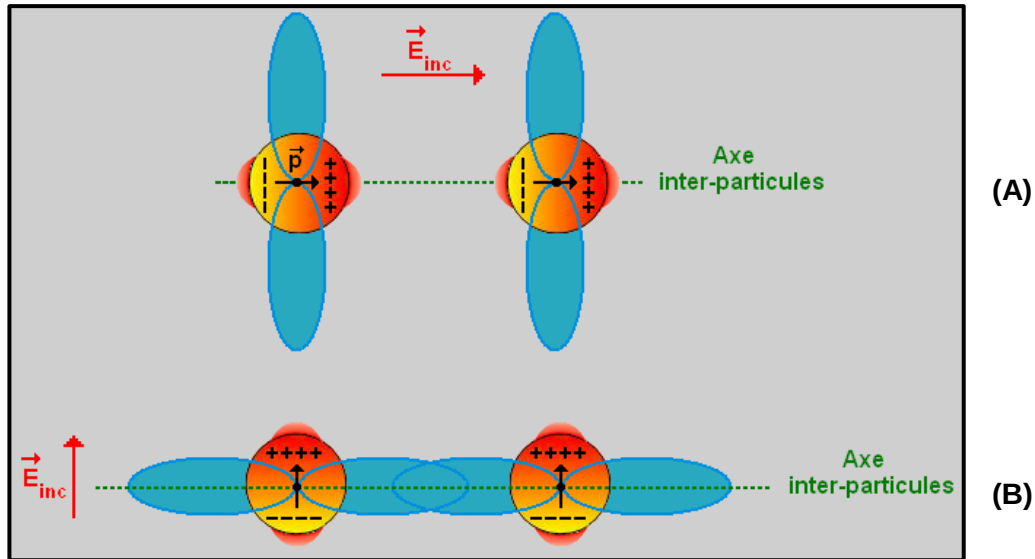
Les résultats obtenus par la FDTD ont permis de montrer l'apparition du couplage radiatif à partir d'une période de 300 nm (voir la figure 2.14). On constate que cette valeur est comprise dans l'intervalle donné par l'inégalité (2.10). Il est possible de faire une évaluation plus précise de l'indice effectif à partir d'une approche géométrique (voir la figure 2.2). On pose :

$$n_{eff} = \frac{n_1 l + n_2 (l + 2h)}{2(l + h)} \quad (2.11)$$



où  $l$  et  $h$  sont respectivement la largeur et la hauteur des nanofils étudiés,  $n_1$  est l'indice de réfraction du substrat sur lequel ils sont déposés, et  $n_2$  est l'indice de réfraction du matériau les recouvrant. On trouve après application numérique,  $n_{eff}=2.1$  et  $a_{rad}=308$  nm, ce qui est en accord avec le résultat obtenu numériquement.

Pour ce qui est du champ incident polarisé perpendiculairement à l'axe inter-particules, Anatoliy O. Pinchuk et George C. Schatz ont observé un couplage radiatif plus fort :  $\lambda_{LSPR}=426$  nm pour  $a=200$  nm et  $\lambda_{LSPR}=447$  nm pour  $a=300$  nm, soit une augmentation de 21 nm contre 5 nm dans le cas d'une polarisation parallèle à l'axe inter-particules. Ceci provient du fait que les champs diffusés par les nanoparticules sont concentrés dans la direction perpendiculaire à leur moment dipolaire (voir la figure 2.16).

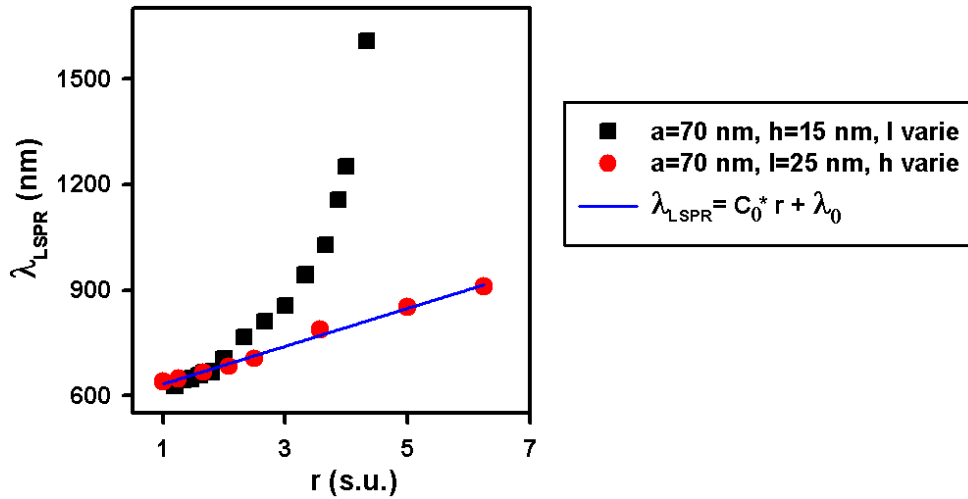


**Figure 2.16 :** Représentation schématique des différents types de couplage inter-particules. Les champs électriques de nature dipolaire et diffusés loin des nanoparticules sont représentés en bleu. Ils sont plus intenses dans la direction perpendiculaire au moment dipolaire des nanoparticules ( $\vec{p}$ ) et conduisent donc à un couplage radiatif fort dans le cas d'un champ incident polarisé perpendiculairement à l'axe inter-particules (B) et à un couplage radiatif faible dans le cas d'un champ incident polarisé parallèlement à l'axe inter-particules (A). Les champs évanescents quant à eux sont représentés en rouge et sont plus intenses dans la direction des moments dipolaires. Le couplage évanescent sera donc plus fort dans le cas d'un champ incident polarisé parallèlement à l'axe inter-particules (A) que dans le cas d'un champ incident polarisé perpendiculairement à l'axe inter-particules (B).

#### 2-4) Evolution de la position de la résonance plasmonique en fonction du rapport d'aspect $r=l/h$

La figure 2.17 représente l'évolution de la longueur d'onde de résonance du système étudié en fonction du rapport d'aspect  $r=l/h$ . Les points rouges ont été obtenus en faisant varier la hauteur  $h$  des nanoparticules du système de référence. Les carrés noirs, quant à eux, ont été obtenus en faisant varier la largeur  $l$  des nanoparticules du système de référence. On observe une augmentation linéaire de la longueur d'onde de résonance plasmonique avec le rapport d'aspect quand  $h$  varie. Par contre, quand  $l$  varie, l'augmentation de  $\lambda_{LSPR}$  avec le rapport d'aspect est plus compliquée. Elle est d'abord similaire à celle trouvée dans le cas de la variation de  $h$  pour des valeurs de  $r$  comprises

entre 1 et 1.9. Puis, pour des valeurs de  $r$  supérieures à 1.9,  $\lambda_{LSPR}$  augmente plus rapidement avec le rapport d'aspect que dans le cas où  $h$  varie. Cette tendance s'accroît d'ailleurs à partir de  $r=3.7$ . En effet, pour  $r=2.0$ , on a  $\lambda_{LSPR}=704$  nm et pour  $r=3.3$ , on a  $\lambda_{LSPR}=943$  nm, soit une augmentation de la longueur d'onde de 239 nm pour une augmentation du rapport d'aspect de 1.3. Par contre, pour  $r=3.7$ , on a  $\lambda_{LSPR}=1028$  nm et pour  $r=4.3$ , on a  $\lambda_{LSPR}=1606$  nm, soit une augmentation de la longueur d'onde de résonance de 578 nm pour une augmentation du rapport d'aspect de 0.6.

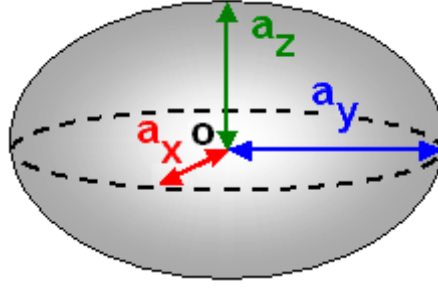


**Figure 2.17 :** Evolution de la longueur d'onde de résonance du système étudié en fonction du rapport d'aspect. Les paramètres ne figurant pas dans la légende de la figure sont ceux du système de référence. La courbe bleue provient du fit linéaire effectué sur l'ensemble des points rouges :  $C_0=53.6413 \pm 1.8728$  nm et  $\lambda_0=579.5271 \pm 6.3769$  nm.

En fait, la forte sensibilité de la réponse plasmonique du système en fonction du rapport d'aspect quand  $l$  varie provient du couplage entre les nanoparticules. En effet, augmenter la largeur des nanoparticules en gardant la période du réseau constante revient à diminuer la distance inter-particules et donc à augmenter le couplage évanescent entre celles-ci. Par contre, quand on fait varier  $h$ , la distance inter-particules ainsi que le couplage restent constants.

Il est intéressant de relever que la théorie de Gans [25, 26, 27] prédit elle aussi dans certains cas une augmentation linéaire de la longueur d'onde de résonance plasmonique avec le rapport d'aspect [28]. La théorie de Gans est l'extension de la théorie de Mie [29] au cas des nanoparticules de forme ellipsoïdale en régime quasi-statique. On considère donc un ellipsoïde général (voir la figure 2.18) dont les demi-axes principaux  $a_x$ ,  $a_y$  et  $a_z$  sont orientés suivant les trois axes d'un repère cartésien ( $O, x, y, z$ ) et vérifient l'équation :

$$\frac{x^2}{a_x^2} + \frac{y^2}{a_y^2} + \frac{z^2}{a_z^2} = 1 \quad (2.12)$$



**Figure 2.18 :** Représentation schématique d'un ellipsoïde.

Sous l'influence d'un champ électrique extérieur, une distribution de charges va se créer à l'interface entre l'ellipsoïde et sa matrice hôte. Pour satisfaire les conditions nécessaires à la réalisation de l'approximation quasi-statique, les dimensions de la nanoparticule doivent être petites par rapport aux variations locales du champ électromagnétique. Dans ce cas, la distribution surfacique de charges peut être assimilée à un dipôle qui, à la résonance, oscille à la même fréquence que le champ électrique excitateur. La polarisabilité de ce type de nanoparticule a la forme d'un tenseur diagonal d'ordre 2, dont les valeurs principales  $\alpha_i$  ( $i = x, y, z$ ) s'écrivent comme suit [30] :

$$\alpha_i = \frac{4}{3} \pi a_x a_y a_z \frac{\epsilon_{NP}(\lambda) - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i [\epsilon_{NP}(\lambda) - \epsilon_m]} \quad (2.13)$$

où  $\epsilon_{NP}(\lambda)$  et  $\epsilon_m$  sont respectivement les fonctions diélectriques de la nanoparticule et de sa matrice hôte ( $\epsilon_m = n^2$  où  $n$  est l'indice de réfraction de la matrice hôte). Le paramètre  $L_i$  est un facteur géométrique donné par [31] :

$$L_i = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{(a_i^2 + q)f(q)} \quad (2.14)$$

$$\text{où } f(q) = \sqrt{(q + a_x^2)(q + a_y^2)(q + a_z^2)} \quad (2.15)$$

Les facteurs géométriques satisfont la règle suivante:

$$\sum_i L_i = 1 \quad (2.16)$$

A la résonance, le dénominateur des valeurs principales du tenseur de polarisabilité s'annule. Si la composante imaginaire de la fonction diélectrique du métal constituant la nanoparticule est petite ou varie lentement avec la longueur d'onde, on a alors la condition de résonance suivante:

$$\text{Re}[\epsilon_{NP}(\lambda_{LSPR})] = \epsilon_m \left(1 - \frac{1}{L_i}\right) \quad (2.17)$$

Pour une sphère, les facteurs géométriques sont tous égaux :  $L_x = L_y = L_z = 1/3$ . Une nanoparticule sphérique, en régime quasi-statique, ne présentera donc qu'un unique mode de résonance plasmonique dipolaire triplement dégénéré. Une nanoparticule de forme ellipsoïdale possèdera quant à elle 3 modes de résonance plasmonique, correspondant chacun à une oscillation du nuage électronique le long d'un de ses trois axes principaux. Dans certains cas particuliers comme les sphéroïdes, il existe des expressions analytiques pour les facteurs de forme. On distingue deux types de sphéroïdes : les prolates qui sont de forme allongée et les oblates qui sont de forme aplatie. Si l'axe Oz est l'axe de révolution, alors les sphéroïdes de type prolates seront caractérisés par  $a_x = a_y < a_z$  et les sphéroïdes de type oblate par  $a_x = a_y > a_z$ . Leurs facteurs de forme s'écrivent comme suit [32] :

1) Pour les prolates

$$L_z = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left( \ln \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) - 2e \right) \quad (2.18)$$

où  $e$  est l'excentricité,

$$e^2 = 1 - \frac{a_x^2}{a_z^2} \quad (2.19)$$

$$L_x = L_y = \frac{1 - L_z}{2} \quad (2.20)$$

2) Pour les oblates

$$L_z = \frac{1}{e^2} \left( 1 - \frac{\sqrt{1 - e^2}}{e} \arcsin(e) \right) \quad (2.21)$$

où  $e$  est l'excentricité,

$$e^2 = 1 - \frac{a_z^2}{a_x^2} \quad (2.22)$$

$$L_x = L_y = \frac{1 - L_z}{2} \quad (2.23)$$

Considérons le cas d'une nanoparticule de type oblate dont l'axe de révolution, orienté dans la direction (Oz), est le petit axe, et dont les grands axes sont orientés suivant (Ox) et (Oy). Cette nanoparticule présentera deux modes de résonance plasmonique. Un mode correspondant à l'oscillation du nuage électronique le long de son axe de révolution, soit l'axe Oz, et un mode doublement dégénéré étant donné que  $L_x = L_y$ . Si le champ électrique incident est polarisé suivant l'axe Ox., alors c'est le mode de résonance plasmonique déterminé par le facteur de forme  $L_x$  qui sera excité. Nous allons utiliser ce mode pour

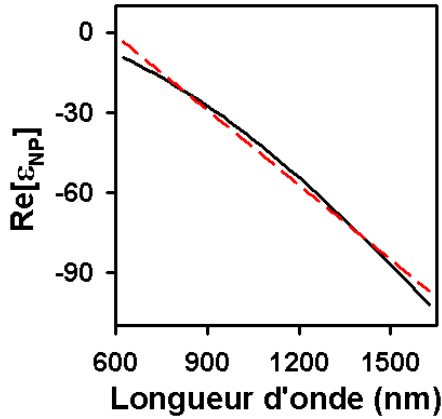
montrer que la théorie de Gans prévoit, dans certaines conditions, une dépendance linéaire de la longueur d'onde de résonance plasmonique avec le rapport d'aspect. On constate à partir des formules (2.21), (2.22) et (2.23), que le facteur géométrique  $L_x$  dépend de l'excentricité  $e$ , qui peut être reliée au rapport d'aspect  $r$  de la façon suivante :

$$e^2 = 1 - \frac{1}{r^2} \quad (2.24)$$

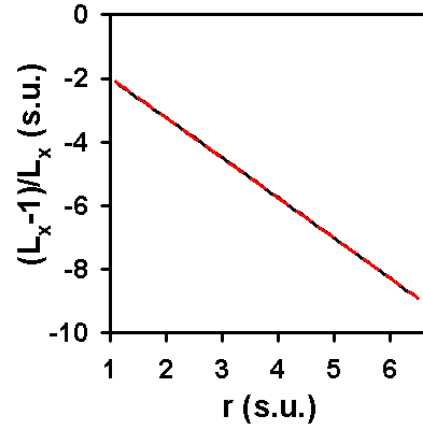
La condition de résonance du mode plasmonique examiné s'écrit ainsi :

$$\text{Re}[\varepsilon_{NP}(\lambda_{LSPR})] = \varepsilon_m \left(1 - \frac{1}{L_x}\right) \quad (2.25)$$

L'expression (2.25) établit deux conditions nécessaires pour que la longueur d'onde de résonance plasmonique dépende linéairement du rapport d'aspect. Premièrement, la composante réelle de la fonction diélectrique de l'or doit varier linéairement avec longueur d'onde sur le domaine spectral étudié (voir la figure 2.19). Deuxièmement, le rapport  $(L_x - 1)/L_x$  doit lui aussi posséder une dépendance linéaire avec le rapport d'aspect  $r$  (voir la figure 2.20).



**Figure 2.19 :** Evolution de la partie réelle de la fonction diélectrique de l'or entre 625 et 1625 nm. La courbe en trait plein noir a été obtenue à partir du modèle de Lorentz-Drude [15]. La courbe en pointillés rouges correspond à un fit linéaire de la courbe noire. Elle a pour équation :  $\text{Re}[\varepsilon_{NP}] = A\lambda + B$  avec  $A = -0.0936 \pm 0.0015$  et  $B = 55.1671 \pm 1.7080$ .



**Figure 2.20 :** Evolution du rapport  $(L_x - 1)/L_x$  en fonction du rapport d'aspect  $r$  pour une nanoparticule sphéroïdale de type oblate<sup>10</sup>. La courbe en trait plein noir a été obtenue à partir des équations (2.21), (2.23) et (2.24). La courbe en pointillés rouges correspond à un fit linéaire de la courbe noire. Elle a pour équation :  $(L_x - 1)/L_x = Cr + D$  avec  $C = -1.2617 \pm 0.0006$  et  $D = -0.7079 \pm 0.0027$ .

Si  $\text{Re}[\varepsilon_{NP}(\lambda_{LSPR})] = A\lambda_{LSPR} + B$  et  $(L_x - 1)/L_x = Cr + D$ , alors la condition de résonance, donnée par l'équation (2.25), devient :

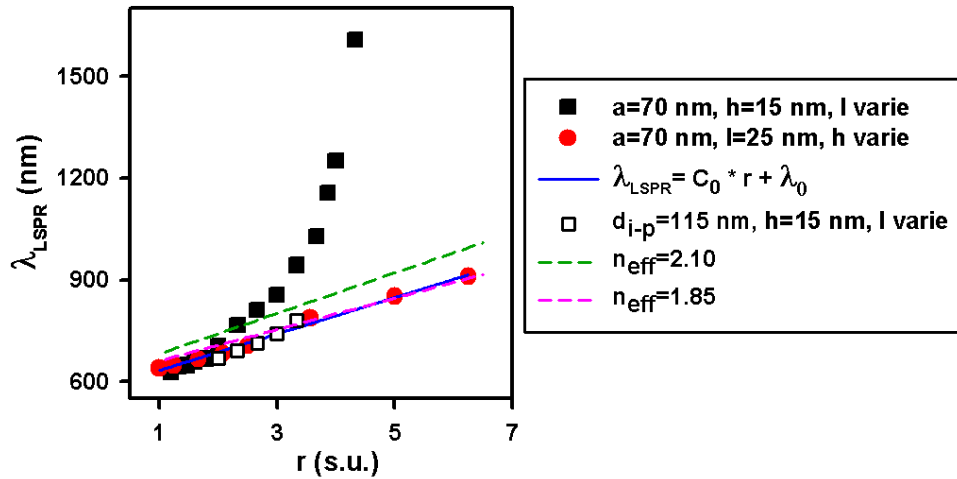
$$\lambda_{LSPR} = \frac{C \varepsilon_m}{A} r + \frac{D \varepsilon_m - B}{A} \quad (2.26)$$

<sup>10</sup> L'abréviation « s.u. » signifie « sans unités ».

Enfin, les résultats des fits fournis dans les légendes des figures 2.19 et 2.20 permettent d'obtenir, après application numérique, la relation suivante :

$$\lambda_{\text{LSPR}} = 13.4797 \varepsilon_m r + 7.5630 \varepsilon_m + 589.3921 \quad (2.27)$$

Revenons maintenant au système étudié par la méthode FDTD qui est constitué de nanofils métalliques de section droite rectangulaire. La figure 2.21 reprend les résultats qui avaient été présentés lors de la description de la figure 2.17. On rappelle que la courbe bleue correspond au fit linéaire des points obtenus en faisant varier la hauteur des nanoparticules, tout en gardant leur période constante et égale à 70 nm. Si on se réfère à la figure 2.14, on voit que le couplage évanescent entre les nanoparticules est faible dans ce cas. En ce qui concerne les carrés noirs, obtenus en faisant varier la largeur des nanoparticules, seuls ceux correspondant à un rapport d'aspect  $r \leq 1.9$  se situent sur la courbe bleue. Les autres s'en éloignent en raison de l'augmentation du couplage évanescent. Or, il est possible d'élargir les nanoparticules sans pour autant accroître le couplage évanescent, en maintenant une distance inter-particules suffisamment grande pour qu'il reste négligeable. C'est ce qui est représenté par les carrés blancs au contour noir. On constate qu'à rapport d'aspect égal, le fait d'être passé de  $a=70\text{nm}=\text{constante}$  à  $d_{i-p}=115\text{nm}=\text{constante}$ , fait descendre les points précédemment obtenus (carrés noirs) sur la courbe bleue (carrés blancs au contour noir).



**Figure**

**2.21 :** Evolution de la longueur d'onde de résonance du système étudié par la méthode FDTD en fonction du rapport d'aspect des nanofils métalliques. Les paramètres ne figurant pas dans la légende de la figure sont ceux du système de référence. Les carrés noirs ont été obtenus en faisant varier la largeur des nanoparticules. Les points rouges ont été obtenus en faisant varier la hauteur des nanoparticules. La courbe bleue provient du fit linéaire effectué sur l'ensemble des points rouges :  $C_0=53.6413 \pm 1.8728 \text{ nm}$  et  $\lambda_0=579.5271 \pm 6.3769 \text{ nm}$ . Les carrés blancs au contour noir ont été obtenus en faisant varier la largeur et la période de façon à conserver une distance inter-particules ( $d_{i-p}$ ) constante. Les courbes en pointillés verts et roses ont été obtenues à partir de l'équation (2.27) respectivement pour  $n_{\text{eff}}=2.10$  et  $n_{\text{eff}}=1.85$ .

Par simple curiosité, l'équation (2.27) a été représentée sur la figure 2.21 pour deux indices effectifs différents ( $n_{eff}=2.10$  et  $n_{eff}=1.85$ ). C'est pour cette raison que les fits du rapport  $(L_x - 1)/L_x$  et de la partie réelle de la fonction diélectrique de l'or, utilisés afin d'établir l'expression (2.27), ont été effectués sur les intervalles de rapports d'aspect et de longueurs d'onde considérés lors de l'étude du système de nanofils métalliques réalisée par la méthode FDTD. Bien qu'on ne puisse a priori comparer des sphéroïdes qui sont des objets à 3 dimensions à des nanofils qui ne possèdent que 2 dimensions, on constate que l'estimation de la longueur d'onde de résonance plasmonique fournie par la formule analytique (2.27) est étonnamment proche des résultats donnés par la méthode FDTD. On note toutefois une meilleure concordance pour  $n_{eff}=1.85$  que pour  $n_{eff}=2.10$ . Or, la valeur de l'indice effectif de l'environnement diélectrique multi-couches des nanofils métalliques, précédemment déterminée à l'aide d'un approche géométrique est  $n_{eff}=2.10$ , et non  $n_{eff}=1.85$  (voir la page 72). Néanmoins, la bonne concordance observée peut être expliquée par différents arguments. Premièrement, les nanofils, tout comme les sphéroïdes considérés ici, sont aplatis dans la direction (Oz). En effet, tous les cas étudiés par la méthode FDTD correspondent à des nanofils dont la largeur, qui est parallèle à la direction (Ox), est supérieure à la hauteur, qui elle est parallèle à la direction (Oz). De plus, les nanofils et les sphéroïdes analysés sont excités par un champ électrique polarisé suivant l'axe Ox et seule la position du mode dipolaire principal a été repérée sur les spectres de transmission obtenus par la méthode FDTD. Ces constatations nous amènent à un deuxième argument d'ordre géométrique. En effet, la section d'un sphéroïde oblate par le plan (xOz) est une ellipse, dont la forme peut être considérée comme proche de celle du rectangle, abstraction faite des coins qui, comme nous l'avons vu précédemment, peuvent générer des distributions surfaciques de charges à l'origine de plusieurs modes dipolaires (voir les pages 63 à 65). Enfin, le troisième argument concerne le couplage inter-particules. Même si la formule analytique (2.27) n'est valable que pour une particule unique, celle-ci donne des résultats proches de ceux obtenus par la méthode FDTD, quand le réseau de nanofils possède une période suffisamment grande pour que le couplage évanescent soit très faible.

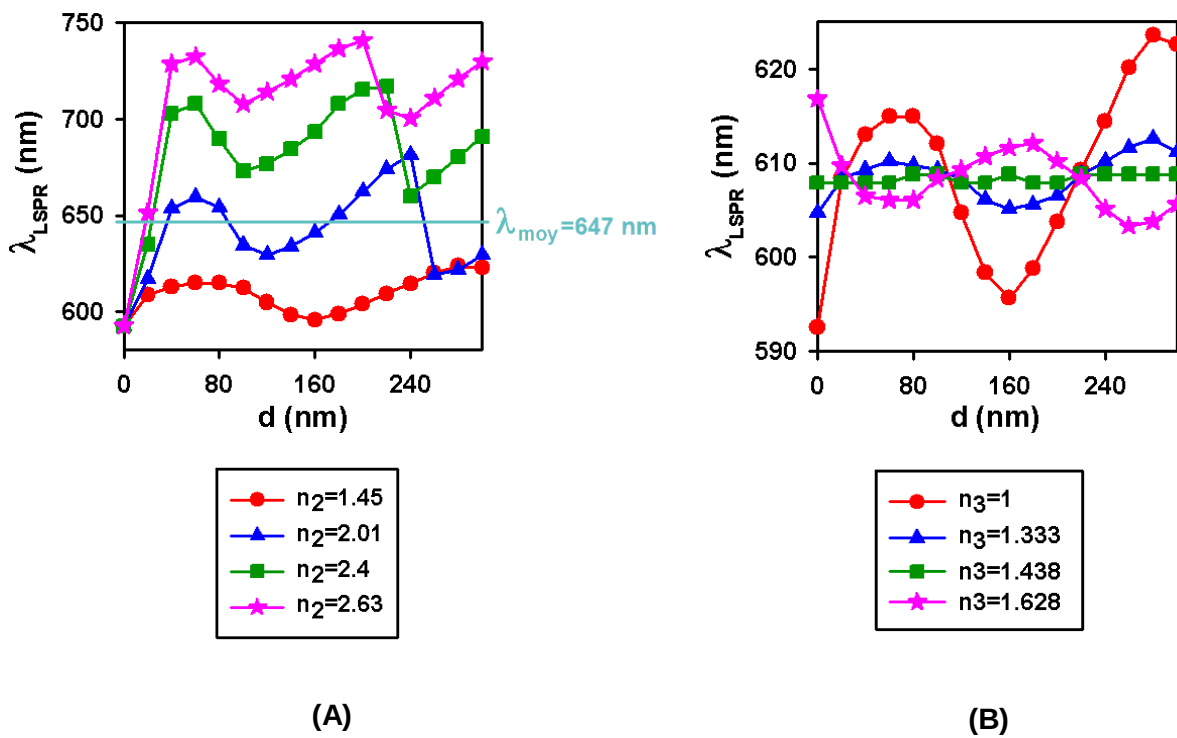
### 3) Influence de l'environnement diélectrique sur la réponse plasmonique

Comme dans la partie précédente, le système de référence est constitué de nanofils d'or de hauteur  $h=15$  nm, de largeur  $l=25$  nm et de période  $a=70$  nm. La permittivité relative de l'or est toujours décrite par un modèle de Lorentz-Drude dont les valeurs des paramètres ont été prises dans la référence [15]. Dans la suite, on fera varier les indices de réfraction du

substrat ( $n_1$ ), du diélectrique recouvrant les nanoparticules ( $n_2$ ) et du milieu de détection ( $n_3$ ) afin d'étudier leur influence sur la réponse plasmonique.

### 3-1) Quelques résultats obtenus par la méthode FDTD

La figure 2.22 représente l'évolution de la longueur d'onde de résonance plasmonique du système étudié quand on augmente l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanofils métalliques. Deux cas sont considérés. Premièrement, l'effet de l'indice de réfraction du diélectrique recouvrant les nanofils ( $n_2$ , figure 2.22 (A)). Deuxièmement, l'effet de l'indice de réfraction du milieu de détection ( $n_3$ , figure 2.22 (B)).



**Figure 2.22 :** Evolution de la longueur d'onde de résonance plasmonique en fonction de l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanoparticules. Les paramètres géométriques des nanofils d'or sont :  $l=25$  nm,  $h=15$  nm et  $a=70$  nm. L'indice de réfraction du substrat est  $n_1=2.00$ . **(A)** Influence de l'indice de réfraction du diélectrique recouvrant les nanoparticules. L'indice de réfraction du milieu de détection est  $n_3=1.00$ . Le trait bleu ciel représente la longueur d'onde moyenne autour de laquelle se produit l'oscillation de  $\lambda_{LSPR}$  pour  $n_2=2.01$  **(B)** Influence de l'indice de réfraction du milieu de détection. L'indice de réfraction du diélectrique recouvrant les nanoparticules est  $n_2=1.45$ .

On voit sur la figure 2.22 (A) que commencer à recouvrir les nanoparticules (faibles épaisseurs de  $d$ ) engendre une augmentation de  $\lambda_{LSPR}$ , qui est plus importante si l'indice de réfraction  $n_2$  est élevé. Puis, à partir d'une épaisseur  $d$  d'environ 60 nm,  $\lambda_{LSPR}$  se met à osciller de façon anharmonique autour d'une longueur d'onde moyenne que nous noterons  $\lambda_{moy}$ . Cette longueur d'onde moyenne est d'autant plus grande que l'indice de

réfraction  $n_2$  est élevé. On a ainsi :  $\lambda_{moy}=613$  nm pour  $n_2=1.45$ ,  $\lambda_{moy}=647$  nm pour  $n_2=2.01$ ,  $\lambda_{moy}=690$  nm pour  $n_2=2.40$  et  $\lambda_{moy}=722$  nm pour  $n_2=2.63$ . De plus, on constate globalement que quelle que soit l'épaisseur  $d$  recouvrant les nanofils, plus  $n_2$  est important, et plus la longueur d'onde de résonance ( $\lambda_{LSPR}$ ) est élevée, ce qui est dû à l'accroissement de l'indice effectif « vu » par les nanoparticules [33, 34]. On observe également sur la figure 2.22 (A) qu'accroître  $n_2$  engendre une diminution de la période des oscillations de  $\lambda_{LSPR}$  et une augmentation, puis une diminution, de l'amplitude des oscillations. Enfin, il est intéressant de remarquer que la formule donnant la condition de résonance des modes d'une cavité Pérot-Fabry linéaire, permet de prévoir la période des oscillations avec une bonne précision :

$$P = \frac{\lambda_{moy}}{2n_2} \quad (2.28)$$

où  $P$  et  $\lambda_{moy}$  sont respectivement la période et la longueur d'onde moyenne des oscillations, et où  $n_2$  est l'indice de réfraction du diélectrique recouvrant les nanoparticules. En effet, l'équation (2.28) estime la période des oscillations à 211 et 137 nm respectivement pour  $n_2=1.45$  et  $n_2=2.63$ . Or, les périodes des oscillations relevées sur les courbes issues de la FDTD sont quant à elles de 210 nm pour  $n_2=1.45$  et de 140 nm pour  $n_2=2.63$ .

La figure 2.22 (B) montre l'influence de l'indice de réfraction du milieu de détection sur la réponse plasmonique du système étudié. Contrairement à ce qui a été observé sur la figure 2.22 (A),  $\lambda_{LSPR}$  ne présente pas toujours un décalage spectral vers le rouge quand on commence à recouvrir les nanoparticules. En effet, pour  $n_3=1.000$  et  $n_3=1.333$ , la longueur d'onde de résonance est décalée vers le rouge. Par contre pour  $n_3=1.438$ , on ne constate presque aucune variation de la longueur d'onde de résonance. De plus pour  $n_3=1.628$ , la longueur d'onde de résonance est décalée non pas vers le rouge mais vers le bleu. Ces différences de comportement sont tout simplement dues à la façon dont l'indice effectif « vu » par les nanoparticules varie. On rappelle que l'indice de réfraction du substrat est  $n_1=2.000$ , et qu'on recouvre les nanoparticules avec un diélectrique d'indice de réfraction  $n_2=1.450$ . Ainsi, recouvrir les nanoparticules revient à augmenter l'indice effectif pour  $n_3=1.000$  et  $n_3=1.333$ , à conserver un indice effectif quasi-constant pour  $n_3=1.438$ , et à diminuer l'indice effectif pour  $n_3=1.628$ . Ensuite à partir de  $d \geq 60$  nm, on observe une oscillation anharmonique de  $\lambda_{LSPR}$ , dont la période est constante quelle que soit la valeur de  $n_3$ . La longueur d'onde moyenne des oscillations est aussi la même, quelle que soit la valeur de  $n_3$ . Ce résultat est en accord avec la formule (2.28) qui relie les variations de la période à la longueur d'onde moyenne des oscillations et à l'indice de réfraction du diélectrique

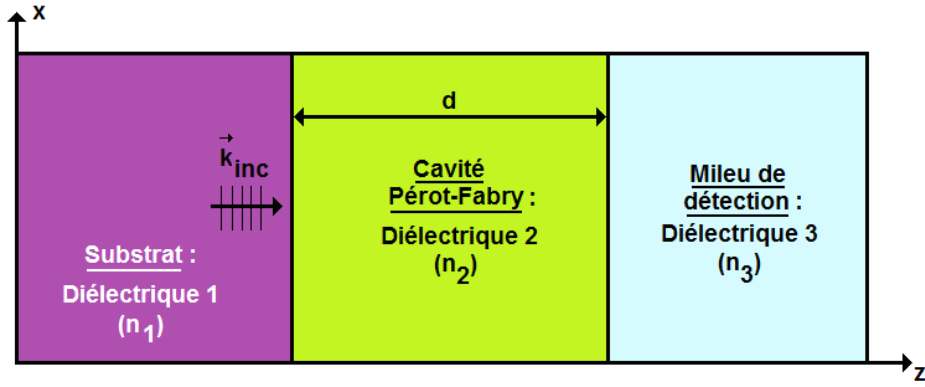
recouvrant les nanoparticules. En ce qui concerne l'amplitude des oscillations, elle diminue, devient presque nulle puis augmente au fur et à mesure de l'accroissement de  $n_3$ . Qui plus est, les courbes présentant un décalage spectral vers le rouge quand on commence à recouvrir les nanoparticules oscillent en opposition de phase par rapport à celle présentant un décalage spectral vers le bleu.

L'oscillation de la longueur d'onde de résonance plasmonique avec l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanoparticules a été reportée pour d'autres systèmes similaires théoriquement, mais aussi expérimentalement, grâce à la collaboration avec l'équipe Nano-bio-interfaces de l'Institut de Recherche Interdisciplinaire (IRI) de l'Université de Lille 1 [35, 36, 37, 38]. Tomas Rindzevicius et al. [39] se sont également penchés sur ce comportement oscillatoire et son origine. Ils ont étudié, entre autres, la réponse plasmonique de nanodisques d'or déposés sur un substrat de verre ( $n=1.52$ ) et recouverts par un diélectrique d'indice de réfraction compris entre 1.50 et 1.57, que nous nommerons *diélectrique 2*. Le milieu de détection est quant à lui l'air. En assimilant les nanoparticules à des dipôles oscillant infiniment petits et perturbés par le champ électromagnétique réfléchi à l'interface Diélectrique 2/Air (les réflexions à l'interface Verre/Diélectrique 2 sont supposées négligeables) et en appliquant le modèle classique du dipôle-image, ils ont réussi à retrouver la période des oscillations expérimentalement observée. Par contre, leur modèle analytique ne permet pas d'obtenir une bonne concordance avec l'expérience en ce qui concerne l'amplitude des oscillations. Nous verrons dans le paragraphe suivant qu'un autre modèle analytique très simple apporte un éclairage sur l'origine de ces oscillations.

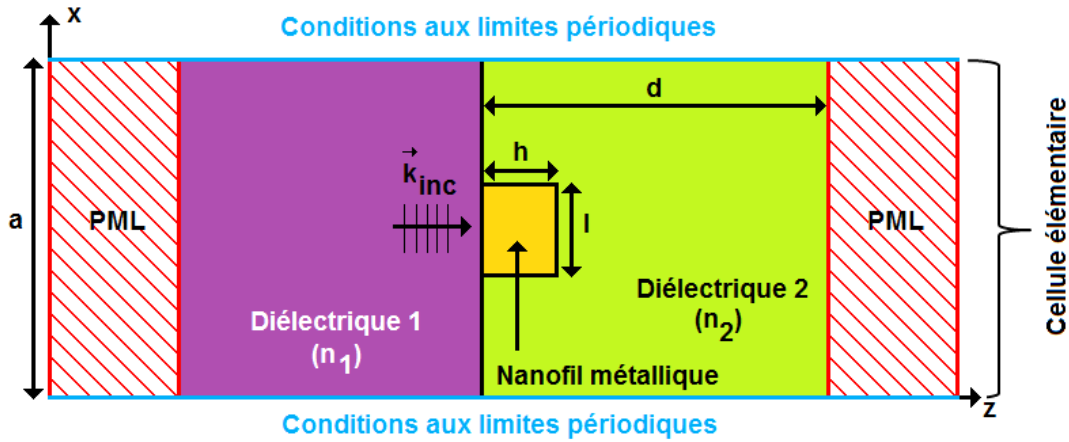
### 3-2) Origine des oscillations de $\lambda_{LSPR}$ avec l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanoparticules

#### 3-2-1) Description du modèle analytique

Les interfaces Substrat/Diélectrique 2 et Diélectrique 2/Milieu de détection de la structure étudiée forment une cavité Pérot-Fabry linéaire de largeur  $d$  (voir la figure 2.23). Il se crée à l'intérieur de cette cavité un système d'ondes électromagnétiques stationnaires, qui va interagir avec le mode de résonance plasmonique des nanoparticules [40]. La longueur d'onde associée à ce mode plasmonique est la longueur d'onde moyenne des oscillations. Elle correspond au cas où l'épaisseur de diélectrique 2 est suffisamment importante, pour que l'indice effectif « vu » par les nanoparticules soit indépendant de la valeur de  $n_3$  (voir la figure 2.24).



**Figure 2.23 :** Représentation de la cavité Pérot-Fabry délimitée par les interfaces Diélectrique 1/Diélectrique 2 et Diélectrique 2/Diélectrique 3.



**Figure 2.24 :** Représentation schématique du système ayant pour longueur d'onde de résonance la longueur d'onde moyenne des oscillations. Il correspond au réseau de nanofils métalliques étudié situé à l'interface de deux milieux diélectriques semi-infinis d'indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$ .

Si on néglige sa variation temporelle, l'amplitude complexe du champ électrique juste à droite de l'interface Diélectrique 1/Diélectrique 2 (c'est-à-dire du côté du diélectrique 2) s'écrit comme suit :

$$E(\lambda, d) = t_{12}E_{inc} + t_{12}r_{23}e^{-i\phi}E_{inc} + t_{12}r_{23}r_{21}e^{-i\phi}E_{inc} + t_{12}r_{23}^2r_{21}e^{-i2\phi}E_{inc} + t_{12}r_{23}^2r_{21}^2e^{-i2\phi}E_{inc} + t_{12}r_{23}^3r_{21}^2e^{-i3\phi}E_{inc} + t_{12}r_{23}^3r_{21}^3e^{-i3\phi}E_{inc} + \dots \quad (2.29)$$

avec,

$$t_{12} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \quad (2.30)$$

$$r_{2i} = \frac{n_2 - n_i}{n_2 + n_i} \text{ où } i = 1, 3 \quad (2.31)$$

$$\phi = \frac{4\pi n_2 d}{\lambda} \quad (2.32)$$

$E_{inc}$  est l'amplitude du champ électrique exciteur arrivant à l'interface Diélectrique 1/Diélectrique 2, interface caractérisée par le coefficient de transmission  $t_{12}$  et par le coefficient de réflexion  $r_{21}$ . Le coefficient  $r_{23}$  représente quant à lui les réflexions à l'interface Diélectrique 2/Diélectrique 3. Enfin, le paramètre  $\phi$  correspond au déphasage acquis par l'onde électromagnétique après un aller-retour dans la cavité Péro-Fabry.

En factorisant l'expression de  $E(\lambda, d)$  par  $t_{12} E_{inc}$ , on obtient :

$$E(\lambda, d) = t_{12} E_{inc} (1 + r_{23} e^{-i\phi} + r_{23} r_{21} e^{-i\phi} + r_{23}^2 r_{21} e^{-i2\phi} + r_{23}^2 r_{21}^2 e^{-i2\phi} + r_{23}^3 r_{21}^2 e^{-i3\phi} + r_{23}^3 r_{21}^3 e^{-i3\phi} + \dots) \quad (2.33)$$

$$E(\lambda, d) = t_{12} E_{inc} \left( 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (r_{23} r_{21} e^{-i\phi})^n + \sum_{n=1}^{\infty} (r_{23} e^{-i\phi})^n r_{21}^{n-1} \right) \quad (2.34)$$

$$E(\lambda, d) = t_{12} E_{inc} \left( \left( 1 + \frac{1}{r_{21}} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} (r_{23} r_{21} e^{-i\phi})^n \left( 1 + \frac{1}{r_{21}} \right) - \frac{1}{r_{21}} \right) \quad (2.35)$$

La relation (2.35) comporte une partie en caractères rouges et gras. Elle correspond à la somme des termes d'une suite géométrique infinie, de premier terme  $1 + 1/r_{21}$  et de raison  $r_{23} r_{21} e^{-i\phi}$ . La raison étant différente de 1, cette somme peut s'écrire de la façon suivante :

$$S = 1^{er} \text{terme} \times \frac{1 - \text{raison}^{\text{nombre de termes}}}{1 - \text{raison}} \quad (2.36)$$

D'où :

$$E(\lambda, d) = t_{12} E_{inc} \left( \frac{1 + r_{23} e^{-i\phi}}{1 - r_{23} r_{21} e^{-i\phi}} \right) \quad (2.37)$$

L'amplitude complexe  $E(\lambda, d)$  a donc pour module :

$$|E(\lambda, d)| = t_{12} \left( \frac{1 + 2 r_{23} \cos(\phi) + r_{23}^2}{1 - 2 r_{23} r_{21} \cos(\phi) + (r_{23} r_{21})^2} \right)^{1/2} \quad (2.38)$$

Le spectre d'absorption du système étudié (voir les figures 2.1 et 2.2 pour mémoire) peut être modélisé ainsi :

$$A_{th}(\lambda) = |E(\lambda, d)|^2 L(\lambda) \quad (2.39)$$

où l'indice *th* signifie que la formule de l'absorption a été obtenue théoriquement. Le terme  $L(\lambda)$  représente la réponse du système sans le milieu d'indice de réfraction  $n_3$ . Elle

correspond donc en première approximation, à une Lorentzienne centrée sur la longueur d'onde de résonance du système décrit sur la figure 2.24 :

$$L(\lambda) = \frac{K^2 H}{(\lambda - \lambda_{\text{moy}})^2 + K^2} \quad (2.40)$$

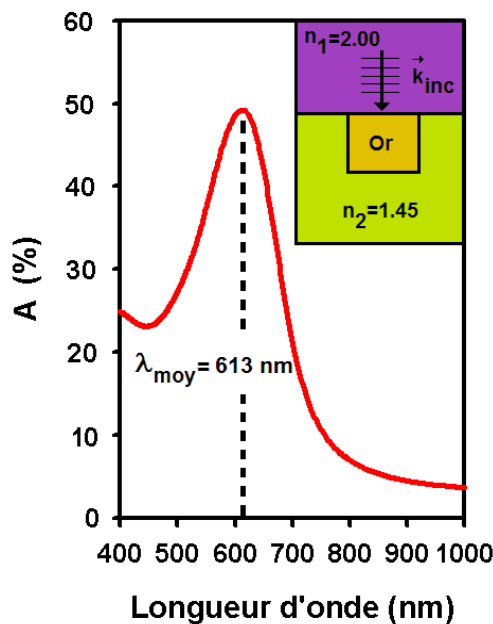
où  $H$ ,  $K$  et  $\lambda_{\text{moy}}$  sont respectivement la hauteur, la demi-largeur à mi-hauteur et la longueur d'onde centrale de la Lorentzienne. Les valeurs de ces paramètres sont fixées par comparaison avec le spectre d'absorption acquis numériquement par la méthode FDTD.

### 3-2-2) Vérification de la validité du modèle analytique

Afin de vérifier la validité du modèle décrit dans le paragraphe précédent, nous avons comparé les résultats obtenus analytiquement à ceux obtenus numériquement pour un même système composé de :

- nanoparticules d'or de hauteur  $h=15$  nm, de largeur  $l=25$  nm et de période  $a=70$  nm,
- d'un substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.00$ ,
- d'un diélectrique recouvrant les nanoparticules d'indice de réfraction  $n_2=1.45$  et d'épaisseur  $d$  variable,
- et d'un milieu de détection d'indice de réfraction  $n_3=1.00$ .

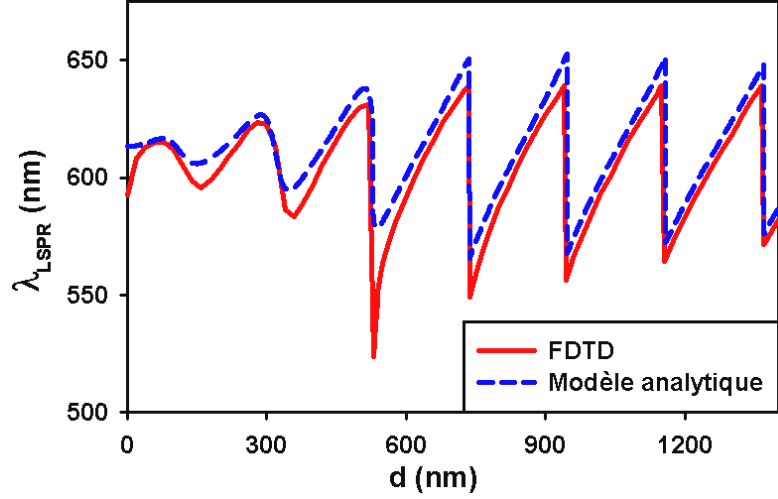
La figure 2.25 représente le spectre d'absorption, calculé numériquement, du système sans le milieu d'indice de réfraction  $n_3$ . Cette courbe permet d'obtenir les valeurs des paramètres  $H$ ,  $K$  et  $\lambda_{\text{moy}}$  intervenant dans la formule 2.40. On a :  $H=0.5$  s.u.,  $K=100$  nm,  $\lambda_{\text{moy}}=613$  nm.



**Figure 2.25 :** Spectre d'absorption obtenu par la méthode FDTD du système  $n_1=2.00$ /nanofils d'or/ $n_2=1.45$ . Ce système est représenté schématiquement dans l'encart. Le signal transmis est détecté et enregistré dans le milieu d'indice de réfraction  $n_2$ . Les réflexions à l'interface  $n_1/n_2$  ont été négligées. On a donc  $A=1-T$  où  $A$  et  $T$  sont respectivement les spectres d'absorption et de transmission.

On voit sur la figure 2.26, l'évolution de la longueur d'onde de résonance en fonction de l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanoparticules, prédite par le modèle analytique et par la méthode FDTD.

**Figure 2.26 :** Evolution de  $\lambda_{\text{LSPR}}$  en fonction de  $d$  pour le système  $n_1=2.00$  / nanofils d'or /  $n_2=1.45$  /  $n_3=1.00$ . La courbe en trait plein rouge a été obtenue par la méthode FDTD et la courbe en pointillés bleus a été obtenue à partir du modèle analytique.



On constate une bonne concordance en ce qui concerne l'allure globale des courbes, l'amplitude du décalage spectral vers le rouge et la période des oscillations. On retrouve également avec les deux méthodes de calcul, un décalage vers le bleu plus abrupt que celui vers le rouge. Il existe cependant une différence au niveau de l'amplitude du décalage vers le bleu. En effet, le modèle analytique sous-estime la décroissance de la longueur d'onde de résonance. Ce désaccord provient du fait que l'or est un métal noble dont les propriétés électromagnétiques ne dépendent pas seulement de ses électrons libres mais aussi de ses électrons de cœur (voir les pages 35 à 37). En conséquence, le spectre d'absorption des nanoparticules d'or n'a pas la forme d'une Lorentzienne comme décrit dans le modèle analytique. C'est ce qu'on peut observer sur la figure 2.25. La bande de résonance n'est pas symétrique mais s'élargit pour les longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de résonance et forme un « plateau » en-dessous de 446 nm aux alentours de  $A \approx 25\%$ . Afin de tenir compte des transitions inter-bandes dans le modèle analytique, il est nécessaire de modifier la formule de la Lorentzienne qui devient une bi-lorentzienne :

$$L_c(\lambda) = \frac{K_1^2 H_1}{(\lambda - \lambda_1)^2 + K_1^2} + \frac{K_2^2 H_2}{(\lambda - \lambda_2)^2 + K_2^2} \quad (2.41)$$

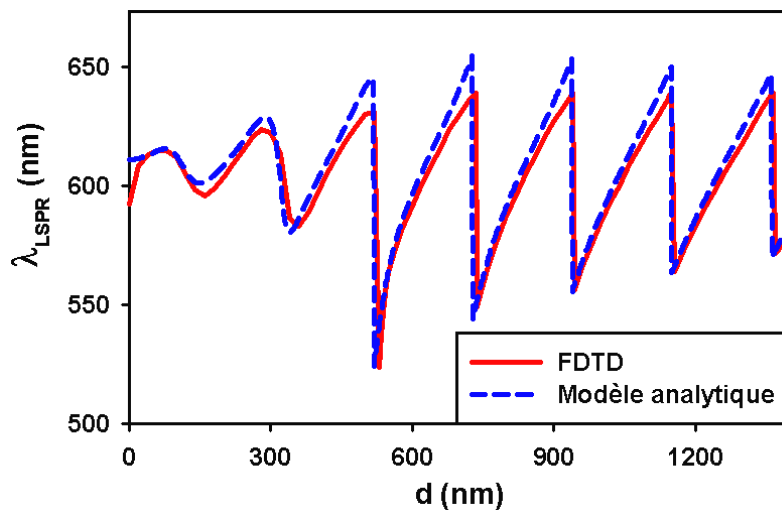
D'où :

$$A_{\text{th}}(\lambda) = |E(\lambda, d)|^2 L_c(\lambda) \quad (2.42)$$

Les nouveaux paramètres, ajustés de façon à mieux décrire le comportement du système sans le milieu d'indice de réfraction  $n_3$ , sont les suivants :

$K_1=78.1$  nm,  $H_1=0.5$  s.u.,  $\lambda_1=613$  nm,  $K_2=400$  nm,  $H_2=0.5$  s.u. et  $\lambda_2=5$  nm.

Les paramètres  $K_1$ ,  $H_1$  et  $\lambda_1$  servent à décrire la réponse plasmonique du système et les paramètres  $K_2$ ,  $H_2$  et  $\lambda_2$  caractérisent les transitions inter-bandes. On s'aperçoit en regardant la figure 2.27 que le modèle analytique corrigé permet d'obtenir un meilleur accord avec la FDTD, en particulier en ce qui concerne le décalage spectral vers le bleu.

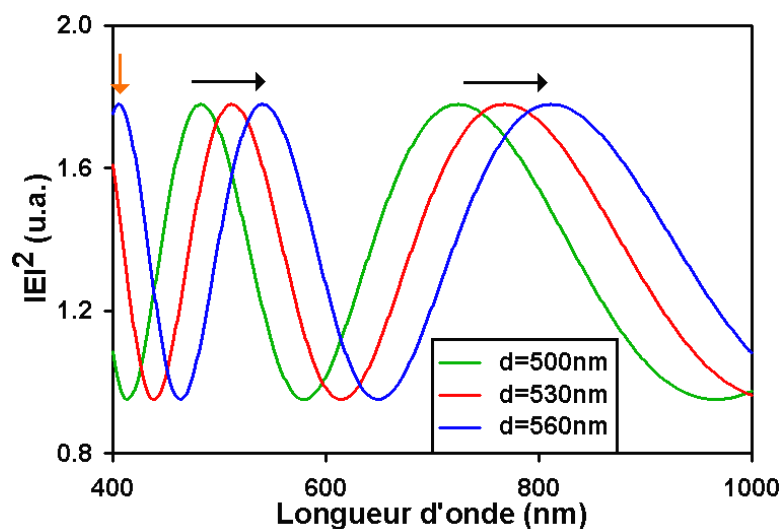


**Figure 2.27 :** Evolution de  $\lambda_{LSPR}$  en fonction de  $d$  pour le système  $n_1=2.00$  / nanofils d'or /  $n_2=1.45$  /  $n_3=1.00$ . La courbe en trait plein rouge a été obtenue par la méthode FDTD et la courbe en pointillés bleus a été obtenue à partir du modèle analytique corrigé.

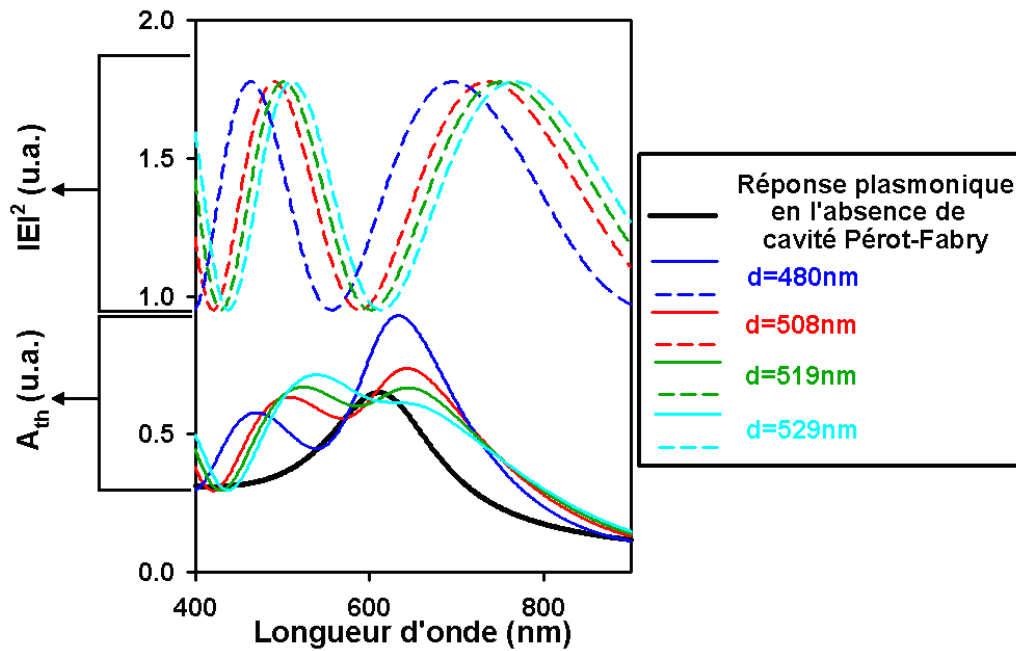
La principale différence entre le modèle analytique, qu'il soit corrigé ou non, et la méthode FDTD apparaît pour les faibles épaisseurs de diélectrique 2. En effet les valeurs de départ des courbes, c'est-à-dire pour  $d=0$  nm, sont :  $\lambda_{LSPR}=593$  nm pour la FDTD et  $\lambda_{LSPR}=613$  nm pour le modèle analytique. De plus, la courbe obtenue numériquement présente un décalage initial vers le rouge qui n'est pas retrouvé théoriquement. En fait dans le modèle analytique, seul l'effet des modes de la cavité Pérot-Fabry sur la réponse plasmonique a été considéré. En outre, la réponse plasmonique théoriquement modélisée correspond à celle de nanoparticules déposées sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1$  et recouvertes par un diélectrique d'indice de réfraction  $n_2$  d'épaisseur infinie. On ne tient donc pas compte du fait que pour des épaisseurs  $d$  inférieures puis comparables à la hauteur des nanoparticules, l'indice effectif « vu » par ces dernières et donc  $L_c(\lambda)$  changent progressivement. Pour  $d=0$  nm, l'indice effectif ne dépend que de  $n_1=2.00$  et  $n_3=1.00$ . Par contre pour  $d=\infty$ , sa valeur est plus importante et ne dépend que de  $n_1=2.00$  et  $n_2=1.45$ . Le

décalage vers le rouge, initialement observé, provient donc de l'accroissement de l'indice effectif « ressenti » par les nanoparticules lorsqu'on commence à les recouvrir.

Les figures 2.28 et 2.29 illustrent la modulation de la réponse plasmonique par le champ situé à l'intérieur de la cavité Péro-Fabry. La figure 2.28 représente le carré du module du champ électrique à l'interface  $n_1/n_2$  (voir l'équation 2.38) en fonction de la longueur d'onde et pour différentes épaisseurs de la cavité Péro-Fabry. On constate un déplacement des extrema vers les grandes longueurs d'onde quand la cavité s'élargit, déplacement symbolisé par les flèches noires. C'est ce phénomène qui est à l'origine de l'oscillation de la longueur d'onde de résonance plasmonique comme on peut le voir sur la figure 2.29. Les maxima et les minima du champ balayent successivement la bande de résonance des nanoparticules, représentée par la courbe en trait plein noir. Le fait que décalage de la longueur d'onde de résonance soit plus abrupt vers le bleu que vers le rouge trouve ici une explication. En effet, lorsqu'un maximum du champ se déplaçant vers le rouge devient trop éloigné de la longueur d'onde centrale de la bande de résonance, l'influence sur la réponse plasmonique du maximum suivant, dont la longueur d'onde est inférieure, devient brutalement prépondérante. De plus, on observe sur la figure 2.27 que l'amplitude des oscillations de la longueur d'onde de résonance augmente puis diminue lorsque la cavité Péro-Fabry s'élargit. Ceci est à rapprocher de l'apparition, dans le domaine spectral considéré, d'un nouveau maximum repéré par une flèche orange sur la figure 2.28, pour  $d=560$  nm. Ainsi, plus la cavité sera large, plus le nombre d'extrema dans le domaine spectral considéré sera important et plus ils seront rapprochés les uns des autres, engendrant par conséquent une diminution de l'amplitude des oscillations.



**Figure 2.28 :** Evolution, en fonction de la longueur d'onde et pour différentes épaisseurs  $d$ , du carré du module du champ électrique à l'interface  $n_1/n_2$  de la cavité Péro-Fabry.



**Figure 2.29 :** Evolution en fonction de la longueur d'onde, du carré du module du champ électrique situé à l'interface  $n_1/n_2$  de la cavité Péroto-Fabry (courbes en pointillés) et de l'absorption théorique (courbes en traits pleins). La courbe en trait plein noir représente l'absorption théorique des nanoparticules en l'absence de cavité Péroto-Fabry, soit  $L_c(\lambda)$  (voir l'équation 2.41 et la figure 2.24). Les autres courbes en traits pleins et les courbes en pointillés ont été tracées respectivement à partir des équations 2.42 et 2.38.

### 3-3) Influence des indices de réfraction $n_1$ , $n_2$ et $n_3$ sur les oscillations de $\lambda_{LSPR}$ avec l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanoparticules

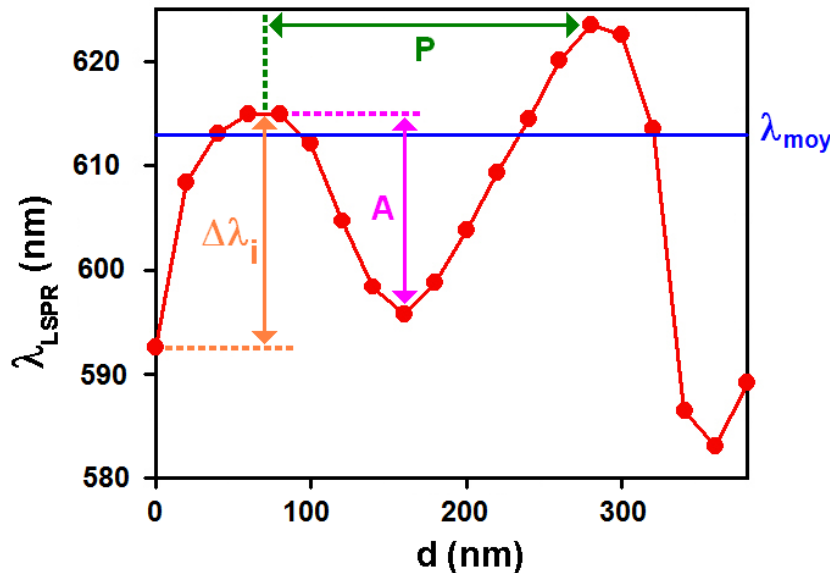
L'objectif de cette partie est d'étudier quantitativement à l'aide de la méthode FDTD, l'influence des indices de réfraction  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sur l'oscillation de la longueur d'onde de résonance plasmonique quand  $d$  varie. Pour cela, on part du même système que précédemment, c'est-à-dire pour rappel, un système composé de :

- nanoparticules d'or de hauteur  $h=15$  nm, de largeur  $l=25$  nm et de période  $a=70$  nm,
- d'un substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.00$ ,
- d'un diélectrique recouvrant les nanoparticules d'indice de réfraction  $n_2=1.45$  et d'épaisseur  $d$  variable,
- et d'un milieu de détection d'indice de réfraction  $n_3=1.00$ .

La courbe représentant l'évolution de la position de la résonance ( $\lambda_{LSPR}$ ) en fonction de l'épaisseur  $d$  peut être caractérisée par quatre paramètres définis sur la figure 2.30 :

- la période des oscillations  $P$ ,

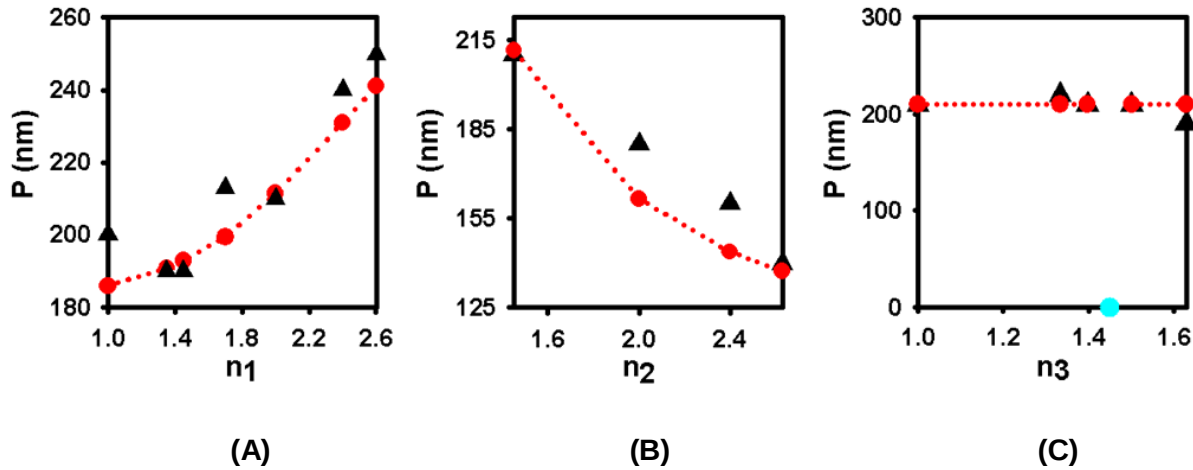
- l'amplitude des oscillations sur la première demi-période  $A = |\lambda_{LSPR}(1^{er} \text{extremum}) - \lambda_{LSPR}(2^{nd} \text{extremum})|$ ,
- la longueur d'onde de résonance moyenne  $\lambda_{moy}$  autour de laquelle les oscillations se produisent et qui correspond à la réponse du système sans l'interface  $n_2/n_3$  et,
- le décalage spectral initial  $\Delta\lambda_i = \lambda_{LSPR}(1^{er} \text{extremum}) - \lambda_{LSPR}(d = 0 \text{ nm})$ .



**Figure 2.30 :** Représentation schématisée des paramètres caractérisant l'oscillation de  $\lambda_{LSPR}$  en fonction de  $d$  dans le cas du système  $n_1=2.00$ / nanofils d'or/  $n_2=1.45$ /  $n_3=1.00$ . Ces paramètres sont la période des oscillations  $P$ , l'amplitude des oscillations sur la première demi-période  $A$ , la longueur d'onde moyenne des oscillations  $\lambda_{moy}$  et le décalage spectral initial  $\Delta\lambda_i$ .

### 3-3-1) Influence des indices de réfraction $n_1$ , $n_2$ et $n_3$ sur la période des oscillations $P$

La figure 2.31 représente l'influence des indices de réfraction  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sur la période des oscillations de la longueur d'onde de résonance plasmonique, prédite à la fois théoriquement et numériquement. On observe une légère différence entre la période évaluée à partir de la méthode FDTD et la période calculée à partir de l'expression (2.28). Cette différence peut être attribuée au fait que  $P$  a été mesurée, de façon à minimiser le temps de calcul, entre les deux premiers extrema de la courbe  $\lambda_{LSPR}(d)$  obtenue par la méthode FDTD (voir la figure 2.30). Or pour une meilleure précision, il aurait été préférable de travailler sur un nombre plus important de périodes. Cette façon de procéder permet néanmoins de vérifier que les variations de  $P$ , prévues par la théorie comme par la simulation numérique, suivent la même tendance.



**Figure 2.31 :** Influence des indices de réfraction sur la période des oscillations. **(A)** Effet de  $n_1$  (système  $n_1$ / nanofils d'or/  $n_2=1.45$ /  $n_3=1.00$ ). **(B)** Effet de  $n_2$  (système  $n_1=2.00$ / nanofils d'or/  $n_2$ /  $n_3=1.00$ ). **(C)** Effet de  $n_3$  (système  $n_1=2.00$ / nanofils d'or/  $n_2=1.45$ /  $n_3$ ). Les triangles noirs correspondent aux résultats issus de la méthode FDTD, tandis que les points rouges ont été obtenus à partir de la formule semi-analytique  $P = \lambda_{\text{moy}}/(2n_2)$ ,  $\lambda_{\text{moy}}$  ayant été déterminée par la méthode FDTD.

**Effet de  $n_1$  :** La période des oscillations  $P$  augmente avec l'indice de réfraction  $n_1$ , qui pour mémoire est l'indice de réfraction du substrat sur lequel sont déposées les nanoparticules. Ceci est en accord avec l'expression (2.28). En effet, accroître  $n_1$  revient à accroître la longueur d'onde de résonance du mode plasmonique correspondant au système sans l'interface  $n_2/n_3$ , c'est-à-dire la longueur d'onde autour de laquelle les oscillations vont se produire ( $\lambda_{\text{moy}}$ ). Par conséquent, l'indice de réfraction  $n_2$  étant gardé constant, la période  $P$  augmente.

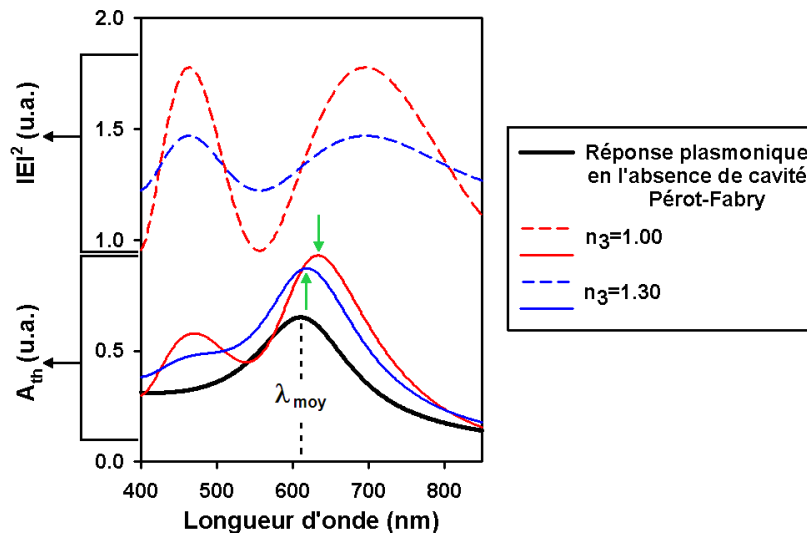
**Effet de  $n_2$  :** Deux phénomènes s'opposent quand l'indice de réfraction du diélectrique recouvrant les nanoparticules devient plus grand. Comme pour  $n_1$ , accroître  $n_2$  décale le mode plasmonique vers le rouge, et donc  $\lambda_{\text{moy}}$ . Cependant, la période des oscillations étant inversement proportionnelle à  $n_2$ , l'effet final de l'augmentation de  $n_2$  n'est pas trivial. On constate sur la figure 2.31 (B) que la période des oscillations diminue quand  $n_2$  augmente. Lorsque  $n_1=n_2=2.00$ , l'oscillation de  $\lambda_{\text{LSPR}}$  est due à l'interaction du mode de résonance plasmonique centré autour de  $\lambda_{\text{moy}}$  avec un système d'ondes partiellement stationnaires créé par les réflexions sur l'interface  $n_2/n_3$ . Un effet additionnel peut également intervenir par l'intermédiaire des réflexions à la surface du réseau de nanoparticules, effet qui n'a pas été pris en compte dans le modèle analytique.

**Effet de  $n_3$  :** On voit sur la figure 2.31 (C) que la période des oscillations  $P$  est la même, quelle que soit la valeur de l'indice de réfraction du milieu de détection  $n_3$ . De plus,  $P$  n'est pas définie quand  $n_2=n_3=1.45$  (point bleu clair) puisque dans ce cas, les réflexions à

l'interface  $n_2/n_3$  disparaissent. La longueur d'onde de résonance plasmonique ne dépend alors plus de  $d$  une fois  $\lambda_{moy}$  atteinte et aucune oscillation n'est observée.

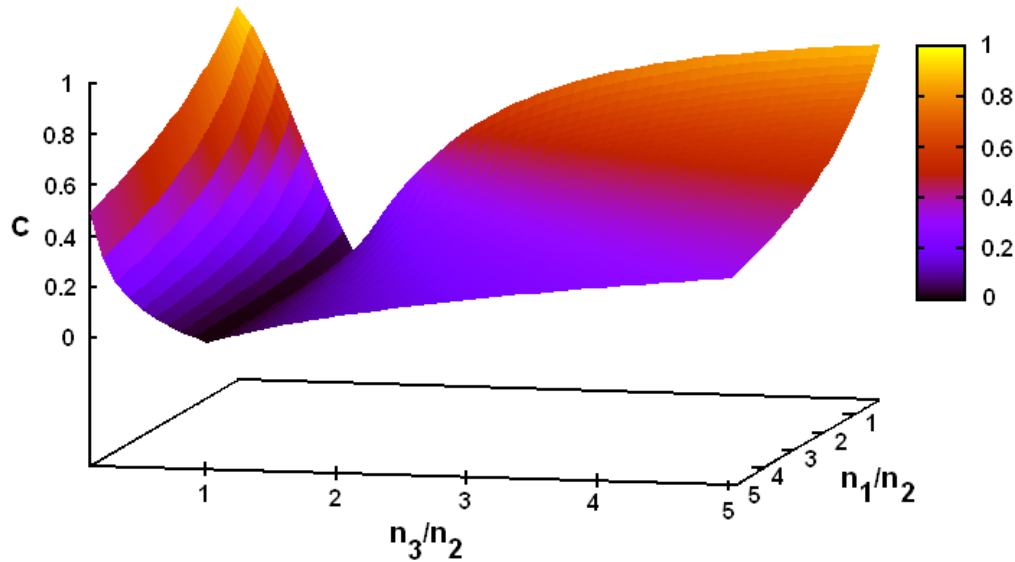
### 3-3-2) Influence des indices de réfraction $n_1$ , $n_2$ et $n_3$ sur l'amplitude des oscillations $A$

Il n'y a pas de règles simples permettant de prédire l'amplitude des oscillations de la longueur d'onde de résonance plasmonique ( $\lambda_{LSPR}$ ) avec le changement des différents indices de réfraction. Un éclairage peut cependant être apporté en considérant l'action du champ électrique situé à l'intérieur de la cavité Pérot-Fabry, sur la réponse plasmonique des nanoparticules. Par exemple, quand le contraste entre les indices de réfraction du diélectrique recouvrant les nanoparticules ( $n_2$ ) et du milieu de détection ( $n_3$ ) augmente, alors le contraste du système d'ondes stationnaires à l'intérieur de la cavité Pérot-Fabry augmente lui aussi. C'est ce qui est illustré sur la figure 2.32. On voit que le champ électrique à l'intérieur de la cavité Pérot-Fabry oscille avec une amplitude plus importante pour  $n_3=1.00$  que pour  $n_3=1.30$ , soit quand la différence d'indices entre  $n_2$  et  $n_3$  est plus grande. De plus, la longueur d'onde de résonance du système étudié (repérée par une flèche verte) est plus fortement décalée par rapport à la longueur d'onde de résonance du système en l'absence de cavité Pérot-Fabry pour  $n_3=1.00$ . En effet  $\lambda_{LSPR}=634$  nm pour  $n_3=1.00$ , ce qui correspond à un décalage de 23 nm par rapport  $\lambda_{moy}$  et  $\lambda_{LSPR}=619$  nm pour  $n_3=1.30$ , ce qui correspond à un décalage de 8 nm par rapport  $\lambda_{moy}$ .



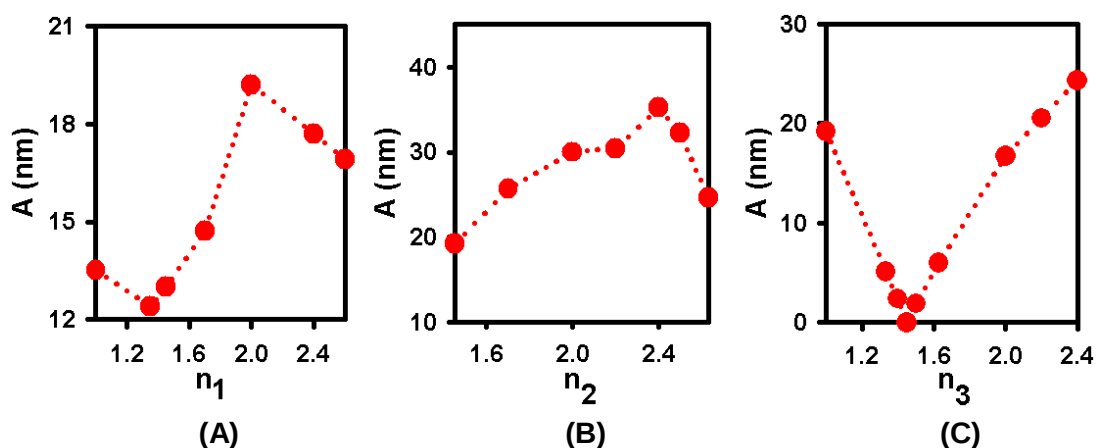
**Figure 2.32 :** Evolution en fonction de la longueur d'onde, du carré du module du champ électrique situé à l'interface  $n_1/n_2$  de la cavité Pérot-Fabry (courbes en pointillés) et de l'absorption théorique (courbes en traits pleins) pour le système  $n_1=2.00$ / nanofils d'or/  $n_2=1.45$ ,  $d=480$ nm/  $n_3$ . La courbe en trait plein noir représente l'absorption théorique des nanoparticules en l'absence de cavité Pérot-Fabry, soit  $L_c(\lambda)$  (voir l'équation 2.41 et la figure 2.24). Les autres courbes en traits pleins et les courbes en pointillés ont été tracées respectivement à partir des équations 2.42 et 2.38 pour deux milieux de détection différents  $n_3=1.00$  et  $n_3=1.30$ .

Le contraste du champ électrique à l'intérieur de la cavité Pérot-Fabry est donc un premier paramètre permettant de prédire l'évolution de l'amplitude des oscillations de  $\lambda_{LSPR}$ . Plus il sera important, plus il aura tendance à augmenter l'amplitude des oscillations de la longueur d'onde de résonance. La figure 2.33 fait le lien entre les indices de réfraction et le contraste du champ électrique, en représentant ce dernier en fonction des rapports  $n_3/n_2$  et  $n_1/n_2$ .



**Figure 2.33 :** Evolution du contraste du champ électrique ( $C$ ) à l'intérieur de la cavité Pérot-Fabry avec  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$ .

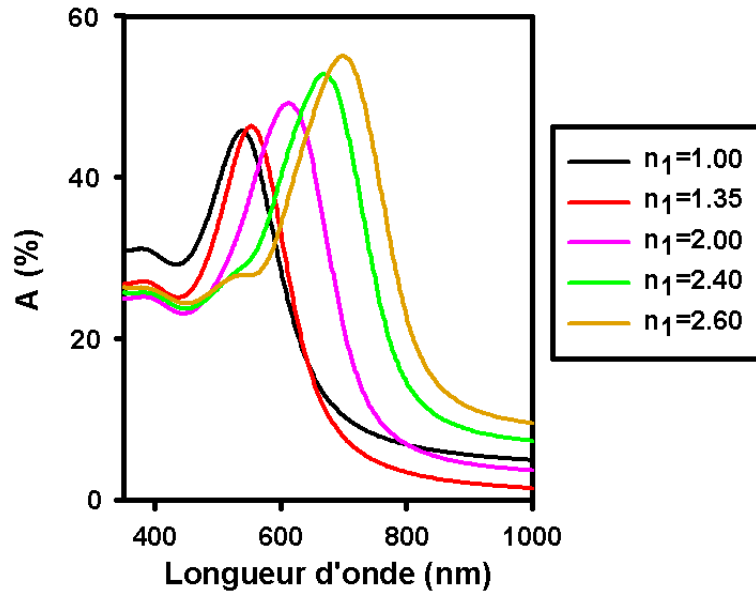
La figure 2.34 regroupe les résultats obtenus à partir de la méthode FDTD sur l'évolution de l'amplitude des oscillations de  $\lambda_{LSPR}$  en fonction de chacun des trois indices de réfraction.



**Figure 2.34 :** Influence des indices de réfraction sur l'amplitude des oscillations. **(A)** Effet de  $n_1$  (système  $n_1$ / nanofils d'or/  $n_2=1.45$ /  $n_3=1.00$ ). **(B)** Effet de  $n_2$  (système  $n_1=2.00$ / nanofils d'or/  $n_2$ /  $n_3=1.00$ ). **(C)** Effet de  $n_3$  (système  $n_1=2.00$ / nanofils d'or/  $n_2=1.45$ /  $n_3$ ).

*Effet de  $n_1$  :* L'amplitude des oscillations est fortement affectée par la valeur de l'indice de réfraction du substrat. Lorsque  $n_1$  augmente, on constate d'abord une diminution

de l'amplitude des oscillations (pour  $n_1 < 1.35$ ), puis une augmentation (pour  $1.35 < n_1 < 2.00$ ), et enfin à nouveau une diminution (pour  $n_1 > 2.00$ ). La diminution de  $A$  dans la première partie de la courbe, est en accord avec le fait que le contraste  $C$  diminue lui aussi quand  $n_1$  augmente (voir la figure 2.33). Pour des valeurs de  $n_1$  plus grandes, il est nécessaire de prendre en compte la modification de la bande de résonance plasmonique, afin d'expliquer l'évolution de l'amplitude des oscillations.

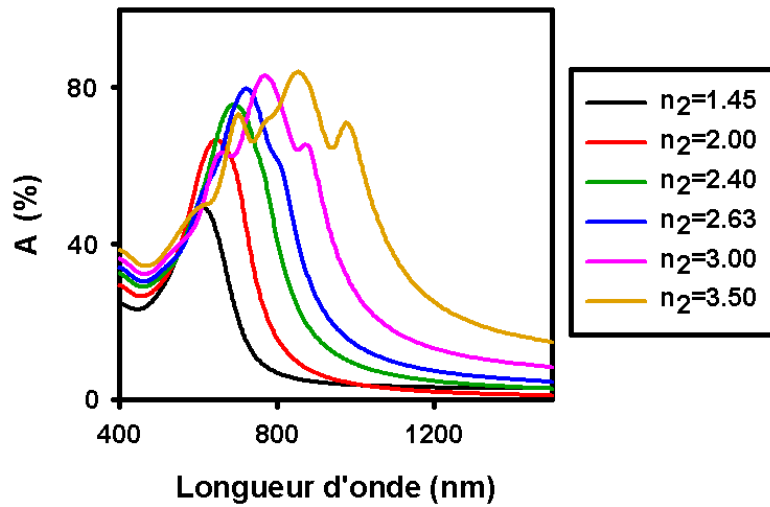


**Figure 2.35 :** Spectres d'absorption du système sans cavité Péro-Fabry, c'est-à-dire  $n_1/n_2 = n_3$ , pour des valeurs croissantes de  $n_1$ .

Sur la figure 2.35 sont représentés les spectres d'absorption du système étudié pour  $n_2 = n_3$ , soit sans la cavité Péro-Fabry, et pour des valeurs de  $n_1$  croissantes. On observe qu'augmenter  $n_1$  engendre un accroissement de la longueur d'onde de résonance, un élargissement de la bande plasmonique, ainsi que l'apparition d'une réponse multimodale. L'évolution de l'amplitude des oscillations semble donc résulter de la compétition entre plusieurs phénomènes. Deux d'entre eux contribuent à réduire l'amplitude des oscillations quand  $n_1$  devient plus grand. Il s'agit de la diminution du contraste du système d'ondes stationnaires à l'intérieur de la cavité Péro-Fabry et de l'apparition d'une réponse plasmonique multimodale. Le dernier phénomène est l'augmentation de la largeur spectrale du mode plasmonique principal avec l'accroissement de  $n_1$ , qui lui tend à augmenter l'amplitude des oscillations.

*Effet de  $n_2$  :* Accroître  $n_2$  engendre d'abord une augmentation (pour  $n_2 < 2.4$ ) puis une diminution de l'amplitude des oscillations. L'augmentation de  $A$  est en accord avec l'évolution du contraste du champ électrique à l'intérieur de la cavité Péro-Fabry observé sur la figure 2.33. Comme précédemment, nous avons tracé les spectres d'absorption du système étudié pour  $n_2 = n_3$ , afin d'analyser l'influence de  $n_2$  sur la réponse plasmonique des nanoparticules

(voir la figure 2.36). Il apparaît, de façon similaire à ce qui a été constaté pour  $n_1$ , que la décroissance de l'amplitude des oscillations lorsque  $n_2$  augmente, coïncide avec l'apparition de nouveaux modes de résonance plasmonique en plus du mode principal.

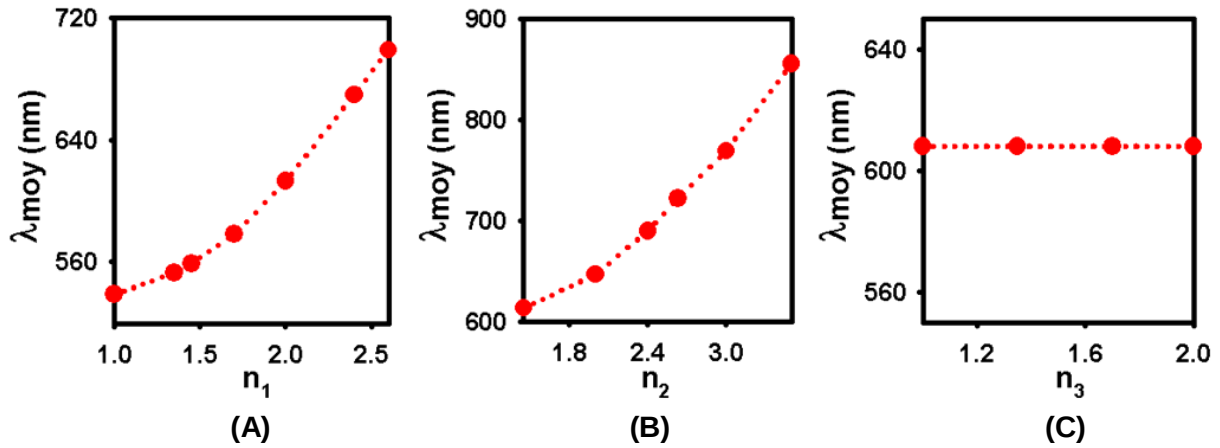


**Figure 2.36 :** Spectres d'absorption du système sans cavité Pérot-Fabry, c'est-à-dire  $n_1=2.00$ / nanofils d'or/  $n_2=n_3$ , pour des valeurs croissantes de  $n_2$ .

*Effet de  $n_3$  :* L'origine de l'évolution de l'amplitude des oscillations de  $\lambda_{LSPR}$  avec l'indice de réfraction du milieu de détection est la plus simple à appréhender. Elle concorde parfaitement avec l'évolution du contraste du champ électrique à l'intérieur de la cavité Pérot-Fabry présenté sur la figure 2.33. On observe ainsi sur la figure 2.34 (C) que l'amplitude des oscillations décroît pour  $1.00 < n_3 < 1.45$ , s'annule pour  $n_3 = n_2 = 1.45$ , puis augmente pour  $n_3 > n_2$ . En effet le coefficient de réflexion à l'interface  $n_2/n_3$ , et par conséquent le contraste  $C$ , commencent par diminuer quand  $n_3$  augmente à partir de 1.00. Ils s'annulent pour  $n_3 = n_2$ , puis se mettent à augmenter (avec un signe opposé pour le coefficient de réflexion) quand  $n_3$  devient supérieur à  $n_2$ .

### 3-3-3) Influence des indices de réfraction $n_1$ , $n_2$ et $n_3$ sur la longueur d'onde moyenne des oscillations $\lambda_{moy}$

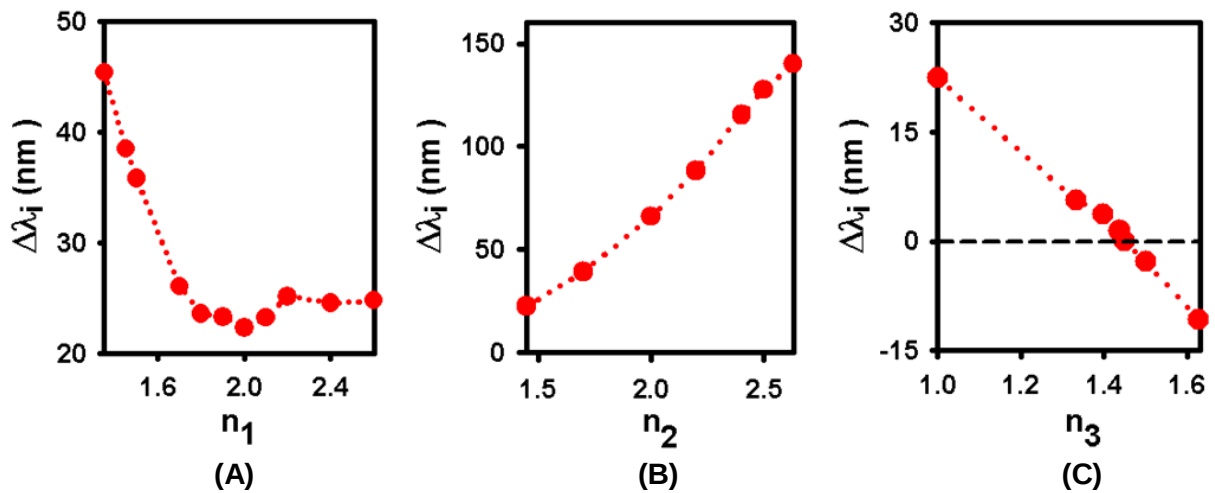
Les résultats issus de la FDTD montrent comme prévu un décalage vers le rouge de la longueur d'onde moyenne des oscillations, quand  $n_1$  et  $n_2$  augmentent (voir les figures 2.37 (A) et (B)). On note par ailleurs que  $\lambda_{moy}$  est plus sensible à la variation de  $n_2$  qu'à la variation de  $n_1$ . Ceci est probablement dû au fait qu'un seul des côtés de la section droite rectangulaire des nanofils étudiés est en contact avec le substrat. Enfin, la figure 2.37 (C) confirme que la longueur d'onde moyenne des oscillations est indépendante de la valeur de l'indice de réfraction du milieu de détection ( $n_3$ ).



**Figure 2.37 :** Influence des indices de réfraction sur la longueur d'onde moyenne des oscillations. **(A)** Effet de  $n_1$  (système  $n_1$ / nanofils d'or/  $n_2=1.45$ /  $n_3=1.00$ ). **(B)** Effet de  $n_2$  (système  $n_1=2.00$ / nanofils d'or/  $n_2$ /  $n_3=1.00$ ). **(C)** Effet de  $n_3$  (système  $n_1=2.00$ / nanofils d'or/  $n_2=1.45$ /  $n_3$ ).

### 3-3-4) Influence des indices de réfraction $n_1$ , $n_2$ et $n_3$ sur le décalage spectral initial $\Delta\lambda_i$

La figure 2.38 regroupe les résultats obtenus à partir de la méthode FDTD sur l'évolution du décalage spectral initial de  $\lambda_{LSPR}$  en fonction de chacun des trois indices de réfraction.



**Figure 2.38 :** Influence des indices de réfraction sur le décalage spectral initial. **(A)** Effet de  $n_1$  (système  $n_1$ / nanofils d'or/  $n_2=1.45$ /  $n_3=1.00$ ). **(B)** Effet de  $n_2$  (système  $n_1=2.00$ / nanofils d'or/  $n_2$ /  $n_3=1.00$ ). **(C)** Effet de  $n_3$  (système  $n_1=2.00$ / nanofils d'or/  $n_2=1.45$ /  $n_3$ ).

**Effet de  $n_1$  :** La figure 2.38 (A) montre que  $\Delta\lambda_i$  décroît puis atteint un minimum lorsque  $n_1$  passe de 1.45 à 1.80. Pour de plus grandes valeurs de  $n_1$ , le décalage spectral initial stagne aux alentours de 23 nm. Il devient donc indépendant de la valeur de l'indice de réfraction du substrat.

*Effet de  $n_2$*  : On voit sur la figure 2.38 (B) une importante augmentation de  $\Delta\lambda_i$  avec l'indice de réfraction  $n_2$ . En effet,  $\Delta\lambda_i=22$  nm pour  $n_2=1.45$  et  $\Delta\lambda_i=140$  nm pour  $n_2=2.63$ . Or, la valeur de départ de la longueur d'onde de résonance sur les courbes représentant  $\lambda_{LSPR}(d)$  ne dépend pas de  $n_2$  ( $d=0$  nm). L'accroissement de  $\Delta\lambda_i$  avec  $n_2$  est donc uniquement dû au décalage vers le rouge de  $\lambda_{LSPR}$  quand on commence à couvrir les nanoparticules, décalage dû à l'augmentation de l'indice effectif vu par ces dernières.

*Effet de  $n_3$*  : On remarque sur la figure 2.38 (C) que l'amplitude ainsi que le signe de  $\Delta\lambda_i$  dépendent fortement de la valeur que possède  $n_3$  comparée à celle de  $n_2$ . Cette observation avait déjà été faite lors de l'étude de la figure 2.22 (B) (voir les pages 80 à 82). Ainsi, quand  $n_3 < n_2$ , le signe de  $\Delta\lambda_i$  est positif, ce qui correspond à un décalage spectral initial vers le rouge. Par contre, pour  $n_3 > n_2$ , le signe de  $\Delta\lambda_i$  est négatif, ce qui correspond à un décalage spectral initial vers le bleu. Ces variations sont respectivement dues à l'augmentation ou à la diminution de l'indice effectif vu par les nanoparticules quand on commence à les recouvrir. En outre, plus la différence d'indices entre  $n_2$  et  $n_3$  sera grande, plus le décalage spectral initial sera important. Bien évidemment, lorsque  $n_2 = n_3$ , il n'y a aucun décalage spectral initial ni aucune variation de la longueur d'onde de résonance. Enfin, comme nous avons pu le voir sur la figure 2.22 (B), des décalages spectraux initiaux de signes opposés engendreront des oscillations de  $\lambda_{LSPR}$  avec l'augmentation de  $d$  en opposition de phase.

#### 4) Sensibilité du système étudié

On définit la sensibilité du système étudié comme étant la variation de sa longueur d'onde de résonance, engendrée par un changement d'indice de réfraction du milieu de détection, soit :

$$S = \frac{\partial \lambda_{LSPR}}{\partial n_3} \quad (2.43)$$

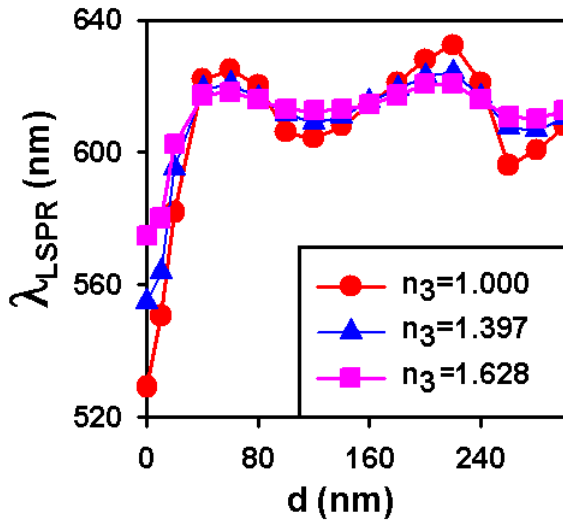
Plus le décalage spectral de  $\lambda_{LSPR}$  causé par une faible variation de  $n_3$  sera important, et plus la sensibilité sera grande. Dans tout ce qui suit  $S$  sera exprimée en nm/RIU, où RIU est l'acronyme anglais de *Refractive Index Unit*. Nous aborderons deux points dans les paragraphes suivants :

- Comment la sensibilité évolue en fonction de l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanoparticules ?
- Et quelle influence peuvent avoir les indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  sur cette sensibilité ?

#### 4-1) Influence de l'épaisseur $d$ du diélectrique recouvrant les nanoparticules sur la sensibilité du système étudié

Le système étudié dans cette partie se compose de nanoparticules d'or de hauteur  $h=15$  nm, de largeur  $l=25$  nm et de période  $a=70$  nm. L'indice de réfraction du substrat sur lequel elles sont déposées est  $n_1=1.51$ . Le diélectrique les recouvrant possède une épaisseur  $d$  variable et un indice de réfraction  $n_2=2.00$ . L'indice de réfraction du milieu de détection est lui aussi variable, afin de déterminer la sensibilité du système. Sauf mention contraire, tous les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus par la méthode FDTD.

La figure 2.39 représente l'évolution de la longueur d'onde de résonance en fonction de l'épaisseur  $d$ , pour différents milieux de détection. On constate que le décalage de  $\lambda_{LSPR}$  pour une même variation de  $n_3$  est différent selon la valeur de  $d$ .



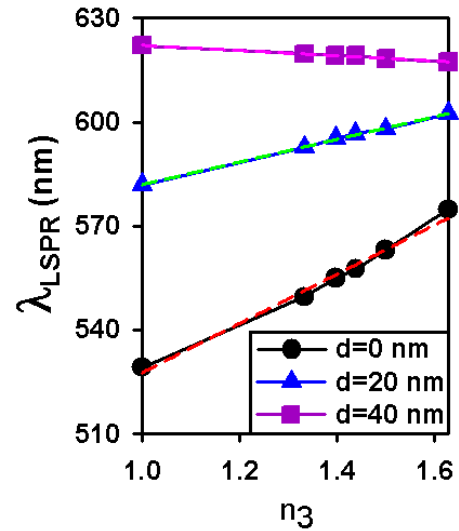
**Figure 2.39 :** Evolution de la longueur d'onde de résonance plasmonique en fonction de  $d$ , pour différents milieux de détection. Le système est composé d'un réseau de nanofils d'or de hauteur  $h=15$  nm, de largeur  $l=25$  nm et de période  $a=70$  nm. L'indice de réfraction du substrat sur lequel sont déposées les nanofils est  $n_1=1.51$  et celui du diélectrique les recouvrant est  $n_2=2.00$ .

La sensibilité du système étudié est donc dépendante de l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanoparticules. C'est ce que met en évidence la figure 2.40. On peut y voir l'évolution de la position de la résonance, lorsque le milieu de détection change d'indice de réfraction, pour trois valeurs de  $d$  distinctes :  $d=0$  nm,  $d=20$  nm et  $d=40$  nm. Quelle que soit l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanoparticules, la longueur d'onde de résonance est reliée à  $n_3$  par une loi affine :

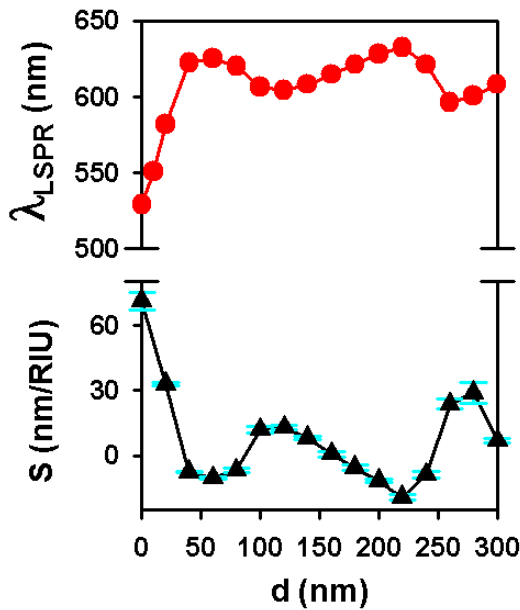
$$\lambda_{LSPR} = S * n_3 + \lambda_0 \quad (2.44)$$

On constate que la sensibilité diminue quand on passe de  $d=0$  nm à  $d=20$  nm. En effet,  $S \approx 71$  nm/RIU pour  $d=0$  nm et  $S \approx 33$  nm/RIU pour  $d=20$  nm, soit une baisse de plus de 50%. En outre, pour  $d=40$  nm, la sensibilité change de signe et devient négative.

**Figure 2.40 :** Evolution de la longueur d'onde de résonance plasmonique en fonction de  $n_3$ , pour différentes épaisseurs  $d$ . Le système étudié est le même que celui décrit dans la légende de la figure 2.39. Les courbes en pointillés ont été obtenues par un modèle de régression linéaire appliqué aux résultats issus de la FDTD. Elles ont pour équation :  $\lambda_{LSPR} = S * n_3 + \lambda_0$ .  
On a :  $S=71.1744 \pm 3.9767$  nm/RIU et  $\lambda_0=456.3435 \pm 5.5523$  nm pour la courbe en pointillés rouges ( $d=0$  nm),  $S=32.7832 \pm 0.6722$  nm/RIU et  $\lambda_0=549.0944 \pm 0.9385$  nm pour la courbe en pointillés verts ( $d=20$  nm),  $S=-7.5643 \pm 0.4257$  nm/RIU et  $\lambda_0=629.7374 \pm 0.5944$  nm pour la courbe en pointillés roses ( $d=40$  nm).



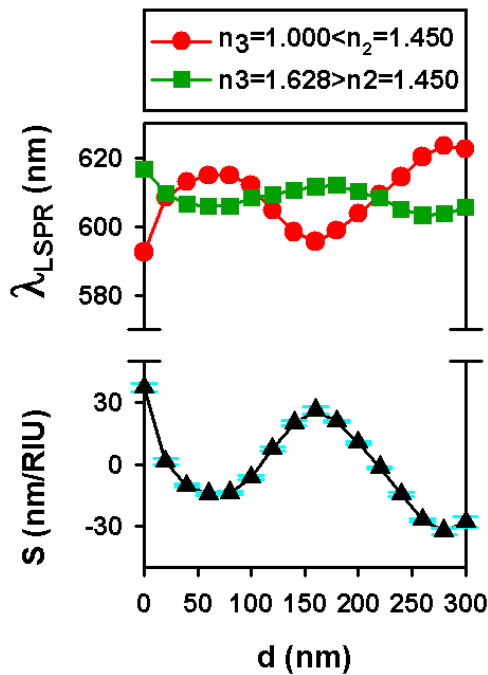
La figure 2.41 permet de comparer les évolutions de la sensibilité et de la longueur d'onde de résonance du système étudié lorsque  $n_3=1.00$ , pour des valeurs de  $d$  comprises entre 0 et 300 nm. Les valeurs de  $S$  ont été obtenues en appliquant un modèle de régression linéaire aux résultats issus de la FDTD pour six milieux de détection différents :  $n_3=1.000$ , 1.333, 1.397, 1.438, 1.500 et 1.628.



**Figure 2.41:** Evolution, en fonction de  $d$ , de la longueur d'onde de résonance plasmonique (points rouges) et de la sensibilité (triangles noirs). Le système étudié est le même que celui des figures 2.39 et 2.40. Pour la courbe  $\lambda_{LSPR} = f(d)$ , l'indice de réfraction du milieu de détection est  $n_3=1.000$ . Les valeurs de la sensibilité ont été obtenues, à un intervalle d'erreur près, par une méthode de régression linéaire appliquée aux résultats issus de la FDTD pour six milieux de détection différents. Les intervalles d'erreur sont représentés en bleu clair.

On constate que la sensibilité, comme la longueur d'onde de résonance, présente une oscillation anharmonique lorsque  $d$  augmente. Le système étudié possède donc une sensibilité non nulle à grande distance des nanoparticules, mais celle-ci est faible et toujours inférieure à la sensibilité des nanoparticules non couvertes, pour les valeurs de  $d$  considérées. On remarque également que sensibilité et longueur d'onde de résonance oscillent en opposition de phase. Or, on sait désormais que la valeur de l'indice de réfraction du milieu de détection ( $n_3$ ) n'a pas d'incidence sur la période des oscillations de  $\lambda_{LSPR}$ .

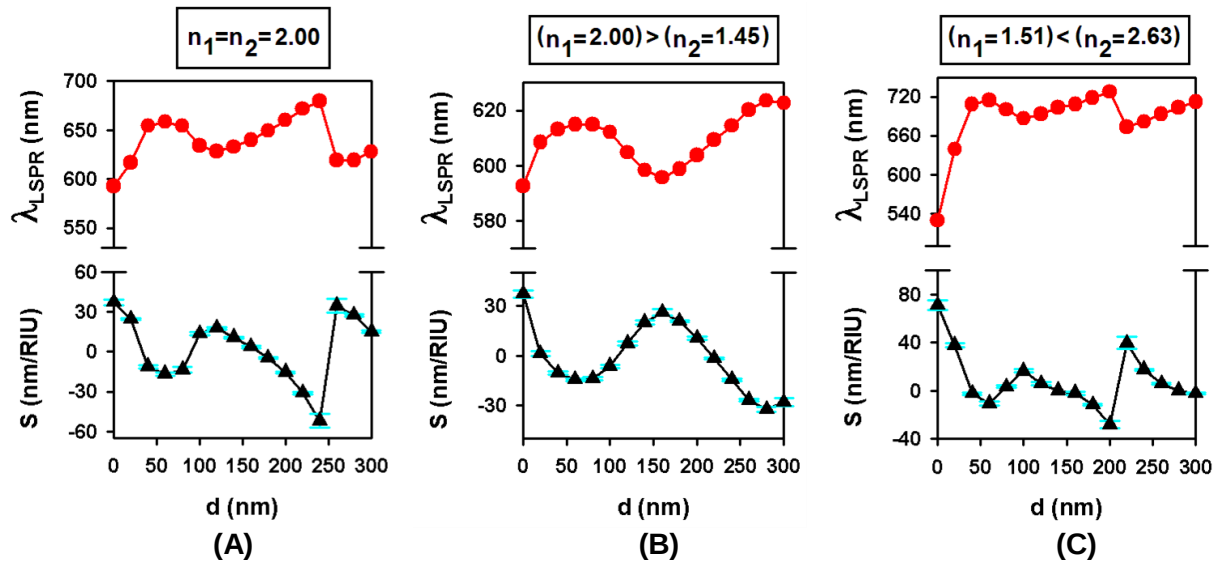
puisque  $P = \lambda_{\text{moy}}/(2n_2)$ , où la longueur d'onde moyenne des oscillations  $\lambda_{\text{moy}}$  dépend de  $n_1$ , de  $n_2$ , des caractéristiques géométriques des nanofils, et du métal les constituant. On en déduit que quelle que soit la valeur de  $n_3$ , la sensibilité et la longueur d'onde de résonance de la structure étudiée présenteront des extrema pour les mêmes épaisseurs de  $d$ . De plus, on peut supposer que la sensibilité et la longueur d'onde de résonance oscillent ici en opposition de phase pour deux raisons. D'une part, le fait de recouvrir les nanoparticules est préjudiciable à la sensibilité, et engendre une diminution de cette dernière pour de faibles épaisseurs de  $d$  ( $d \leq 60$  nm). D'autre part, l'indice de réfraction du diélectrique couvrant les nanoparticules ( $n_2=2.000$ ) étant supérieur à l'indice de réfraction du milieu de détection ( $n_3=1.000$ ), le décalage spectral initial de la longueur d'onde de résonance est positif. Un système dont les nanoparticules sont recouvertes par un diélectrique de plus faible indice de réfraction que le milieu de détection ( $n_2 < n_3$ ), présentera donc certainement une oscillation de sa longueur d'onde de résonance, en phase avec celle de sa sensibilité lorsque l'épaisseur  $d$  varie. C'est ce qu'on peut vérifier sur la figure 2.42.



**Figure 2.42 :** Evolution, en fonction de  $d$ , de la longueur d'onde de résonance plasmonique pour deux milieux de détection différents (points rouges et carrés verts) et de la sensibilité (triangles noirs) d'un système composé d'un réseau de nanofils d'or de hauteur  $h=15$  nm, de largeur  $l=25$  nm et de période  $a=70$  nm. L'indice de réfraction du substrat sur lequel sont déposées les nanofils est  $n_1=2.000$  et celui du diélectrique les recouvrant est  $n_2=1.450$ . Les valeurs de la sensibilité ont été obtenues, à un intervalle d'erreur près, par une méthode de régression linéaire appliquée aux résultats issus de la FDTD pour six milieux de détection différents ( $n_3=1.000, 1.333, 1.397, 1.438, 1.500$  et  $1.628$ ). Les intervalles d'erreur sont représentés en bleu clair.

#### 4-2) Influence des indices de réfraction $n_1$ et $n_2$ sur la sensibilité du système étudié

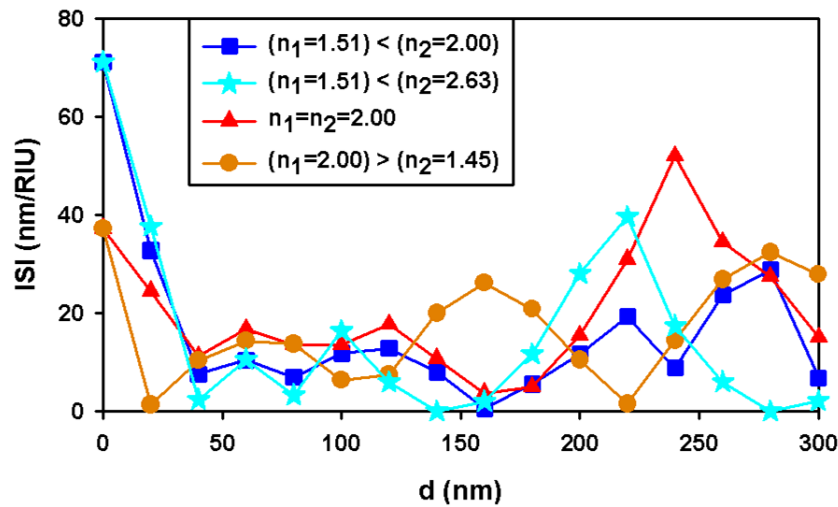
La figure 2.43 permet de comparer l'évolution de la sensibilité en fonction de l'épaisseur  $d$  de trois structures plasmoniques qui sont toutes composées d'un réseau de nanofils d'or identique, de hauteur  $h=15$  nm, de largeur  $l=25$  nm et de période  $a=70$  nm. Afin d'examiner l'influence des indices de réfraction du substrat ( $n_1$ ) et du diélectrique recouvrant les nanoparticules ( $n_2$ ), trois cas de figures ont été traités :  $n_1 = n_2$ ,  $n_1 > n_2$  et  $n_1 < n_2$ .



**Figure 2.43 :** Evolution, en fonction de  $d$ , de la longueur d'onde de résonance plasmonique (points rouges) et de la sensibilité (triangles noirs) pour  $n_1 = n_2 = 2.00$  (A),  $(n_1 = 2.00) > (n_2 = 1.45)$  (B) et  $(n_1 = 1.51) < (n_2 = 2.63)$  (C). Les systèmes étudiés sont constitués de nanofils d'or caractérisés par  $l = 25$  nm,  $h = 15$  nm et  $a = 70$  nm. Comme précédemment, les courbes  $\lambda_{LSPR} = f(d)$  correspondent au cas où l'indice de réfraction du milieu de détection est  $n_3 = 1.00$ . Les valeurs de la sensibilité ont été obtenues, à un intervalle d'erreur près, par une méthode de régression linéaire appliquée aux résultats issus de la FDTD pour six milieux de détection différents ( $n_3 = 1.00, 1.333, 1.397, 1.438, 1.50$  et  $1.628$ ). Les intervalles d'erreur sont représentés en bleu clair.

On constate que quelle que soit la valeur de  $n_1$  par rapport à celle de  $n_2$ , le fait de commencer à recouvrir les nanoparticules est préjudiciable à la sensibilité et s'accompagne d'une diminution de cette dernière, lorsque l'épaisseur  $d$  est comprise entre 0 et 60 nm environ, pour les trois cas analysés. De plus, et comme précédemment, on observe que les oscillations de la sensibilité sont anharmoniques et que leur amplitude augmente avec l'épaisseur  $d$  sur l'intervalle considéré. Cette propriété laisse envisager la possibilité que la sensibilité, pour de fortes valeurs de  $d$ , puisse devenir supérieure à celle du système sans diélectrique recouvrant les nanofils ( $d = 0$  nm). C'est d'ailleurs ce que l'on peut vérifier sur la figure 2.43 (A) et la figure 2.44. En effet, le système caractérisé par  $n_1 = n_2 = 2.00$  possède une sensibilité de 37 nm/RIU pour  $d = 0$  nm et une sensibilité de 52 nm/RIU pour  $d = 240$  nm. La figure 2.44 souligne également le fait que la sensibilité des systèmes dont les nanoparticules ne sont pas recouvertes, ou recouvertes par de faibles épaisseurs de diélectrique ( $d < 30$ -35 nm), est meilleure dans le cas où  $n_1$  est inférieur à  $n_2$ . Il faut néanmoins admettre que les systèmes étudiés ici possèdent une très faible sensibilité. C'est pourquoi dans le chapitre suivant, nous explorerons à l'aide de la méthode FDTD, des systèmes plasmoniques à l'architecture différente. Plusieurs géométries et tailles de nanoparticules seront présentées. Des paramètres favorables à la sensibilité et d'autres qui lui sont défavorables seront mis en évidence. A l'heure actuelle, on sait qu'il existe de nombreux facteurs jouant un rôle dans la sensibilité des capteurs basés sur la résonance de plasmons de surface localisés. Même si

ces facteurs sont souvent spécifiquement liés à une architecture donnée, nous verrons au travers des diverses simulations numériques effectuées, qu'il est possible de dégager des principes généraux permettant d'obtenir une meilleure sensibilité.



**Figure 2.44 :** Evolution, en fonction de  $d$ , de la valeur absolue de la sensibilité pour  $(n_1=1.51) < (n_2=2.00)$ ,  $(n_1=1.51) < (n_2=2.63)$ ,  $n_1=n_2=2.00$  et  $(n_1=2.00) > (n_2=1.45)$ . Les systèmes étudiés sont constitués de nanofils d'or caractérisés par  $l=25$  nm,  $h=15$  nm et  $a=70$  nm. Les valeurs de la sensibilité ont été obtenues, à un intervalle d'erreur près, par une méthode de régression linéaire appliquée aux résultats issus de la FDTD pour six milieux de détection différents ( $n_3=1.00, 1.333, 1.397, 1.438, 1.50$  et  $1.628$ ). Les intervalles d'erreur ne sont pas représentés sur cette figure pour une question de lisibilité.

## Bibliographie

- [1] E. M. Larsson, J. Alegret, M. Käll et D. S. Sutherland, «Sensing Characteristics of NIR Localized Surface Plasmon Resonances in Gold Nanorings for Application as Ultrasensitive Biosensors,» *Nanoletters*, vol. 7, pp. 1256-1263, 2007.
- [2] L. B. Scaffardi et J. O. Tocho, «Size dependence of refractive index of gold nanoparticles,» *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 1309-1315, 2006.
- [3] P. Hanarp, M. Käll et D. S. Sutherland, «Optical Properties of Short Range Ordered Arrays of Nanometer Gold Disks Prepared by Colloïdal Lithography,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 5768-5772, 2003.
- [4] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni et J. Wang, «Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles,» *Langmuir*, vol. 24, pp. 5233-5237, 2008.
- [5] R. Bukasov et J. S. Shumaker-Parry, «Highly Tunable Infrared Extinction Properties of Gold Nanocrescents,» *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1113-1118, 2007.
- [6] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant et F. J. Garcia de Abajo, «Optical Properties of Gold Nanorings,» *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 057401, 2003.
- [7] C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo et I. Zoric, «Localized Surface Plasmon Resonances in Aluminum Nanodisks,» *Nano Letters*, vol. 8, pp. 1461-1471, 2008.
- [8] J. Ye, P. Van Dorpe, L. Lagae, G. Maes et G. Borghs, «Observation of plasmonic dipolar anti-bonding mode in silver nanoring structures,» *Nanotechnology*, vol. 20, p. 465203, 2009.
- [9] I. Zoric, M. Zäch, B. Kasemo et C. Langhammer, «Gold, Platinum, and Aluminum Nanodisks Plasmons: Material Independence, Subradiance, and Damping Mechanisms,» *ACS Nano*, vol. 5, pp. 2535-2546, 2011.
- [10] A. Pinchuk, A. Hilger, G. Von Plessen et U. Kreibig, «Substrate effect on the optical response of silver nanoparticles,» *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 1890-1896, 2004.
- [11] M. Valamanesh, Y. Borensztein, C. Langlois et E. Lacaze, «Substrate Effect on the Plasmon Resonance of Supported Flat Silver Nanoparticles,» *J. Phys. Chem. C*, vol.

115, pp. 2914-2922, 2011.

- [12] A. O. Pinchuk et G. C. Schatz, «Nanoparticle optical properties: Far- and near-field electrodynamic coupling in a chain of silver spherical nanoparticles,» *Materials science & Engineering B*, vol. 149, pp. 251-258, 2008.
- [13] A. M. Funston, C. Novo, T. J. Davis et P. Mulvaney, «Plasmon Coupling of Gold Nanorods at Short Distances and in Different Geometries,» *Nano Letters*, vol. 9, pp. 1651-1658, 2009.
- [14] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht et F. R. Aussenegg, «Optical properties of two interacting gold nanoparticles,» *Optics Communications*, vol. 220, pp. 137-141, 2003.
- [15] A. D. Rakic, A. B. Djuricic, J. M. Elazar et M. L. Majewski, «Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices,» *Applied Optics*, vol. 37, pp. 5271-5283, 1998.
- [16] C. Dahmen, B. Schmidt et G. Von Plessen, «Radiation Damping in Metal Nanoparticle Pairs,» *Nano Letters*, vol. 7, pp. 318-322, 2007.
- [17] C. Sonnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. Von Plessen et J. Feldmann, «Drastic Reduction of Plasmon Damping in Gold Nanorods,» *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 077402, 2002.
- [18] C. Noguez, «Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 3806-3819, 2007.
- [19] C. Noguez, «Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles,» *Optical Materials*, vol. 27, pp. 1204-1211, 2005.
- [20] N. Grillet, D. Manchon, F. Bertorelle, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, J. Lermé, M. Hillenkamp et M. Pellarin, «Plasmon Coupling in Silver Nanocube Dimers: Resonance Splitting Induced by Edge Rounding,» *ACS Nano*, vol. 5, pp. 9450-9462, 2011.
- [21] S. Zhang, K. Bao, N. J. Halas, H. Xu et P. Nordlander, «Substrate-Induced Fano Resonances of a Plasmonic Nanocube: A route to Increased-Sensitivity Localized Surface Plasmon Resonance Sensors Revealed,» *Nano Letters*, vol. 11, pp. 1657-1663, 2011.

- [22] B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner et F. R. Aussenegg, «Influence of Dipolar Particle Interaction on the Plasmon Resonance,» *Physical Review Letters*, vol. 84, pp. 4721-4724, 2000.
- [23] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd ed., New-York: John Wiley & Sons, 1999, p. 411.
- [24] P. K. Jain, W. Huang et M. A. El-Sayed, «On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation,» *Nano Letters*, vol. 7, pp. 2080-2088, 2007.
- [25] V. Sharma, K. Park et M. Srinivasarao, «Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly,» *Materials Science and Engineering R*, vol. 65, pp. 1-38, 2009.
- [26] R. Gans, «The form of ultramicroscopic gold particles,» *Annalen der Physik*, vol. 37, pp. 881-900, 1912.
- [27] A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, Berlin: Springer, 2003.
- [28] S. Link, M. B. Mohamed et M. A. El-Sayed, «Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 3073-3077, 1999.
- [29] G. Mie, «Contributions on the optics of turbid media, particularly colloidal metal solutions,» *Annalen der Physik*, vol. 25, pp. 377-445, 1908.
- [30] C. F. Bohren et D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH, 2004.
- [31] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, New York: Springer Science+Business Media LLC, 2007, pp. 71, 72.
- [32] A. Moroz, «Depolarization field of spheroidal particles,» *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 26, pp. 517-527, 2009.
- [33] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao et G. C. Schatz, «The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 668-677, 2003.

- [34] T. R. Jensen, M. L. Duval, K. L. Kelly, A. A. Lazarides, G. C. Schatz et R. P. Van Duyne, «Nanosphere Lithography: Effect of the External Dielectric Medium on the Surface Plasmon Resonance Spectrum of a Periodic Array of Silver Nanoparticles,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 9846-9853, 1999.
- [35] E. Galopin, A. Noual, J. Niedziolka-Jönsson, M. Jönsson-Niedziolka, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, R. Boukherroub et S. Szunerits, «Short- and Long-Range Sensing Using Plasmonic Nanostructures: Experimental and Theoretical Studies,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 15921-15927, 2009.
- [36] E. Galopin, J. Niedziolka-Jönsson, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, A. Noual, R. Boukherroub et S. Szunerits, «Sensitivity of Plasmonic Nanostructures Coated with Thin Oxide Films for Refractive Index Sensing: Experimental and Theoretical Investigations,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 11769-11775, 2010.
- [37] S. Szunerits, O. Saison, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, E. Galopin, J. Niedziolka-Jönsson et R. Boukherroub, «Theoretical and experimental study of the short and long range sensing using gold nanostructures,» *Proc. of SPIE*, vol. 7712, p. 771235, 2010.
- [38] F. Barka-Bouaifel, J. Niedziolka-Jönsson, X. Castel, O. Saison, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, P. Woisel, J. Lyskawa, L. Sambe, G. Cooke, N. Bezzi, R. Boukherroub et S. Szunerits, «Optical and electrochemical properties of tunable host-guest complexes linked to plasmonic interfaces,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 3006-3013, 2011.
- [39] T. Rindzevicius, Y. Alaverdyan, M. Käll, W. A. Murray et W. L. Barnes, «Long-Range Refractive Index Sensing Using Plasmonic Nanostructures,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 11806-11810, 2007.
- [40] O. Saison-Francioso, G. Lévêque, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, S. Szunerits et R. Boukherroub, «Plasmonic Nanoparticles Array for High-Sensitivity Sensing: A Theoretical Investigation,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 17819-17827, 2012.

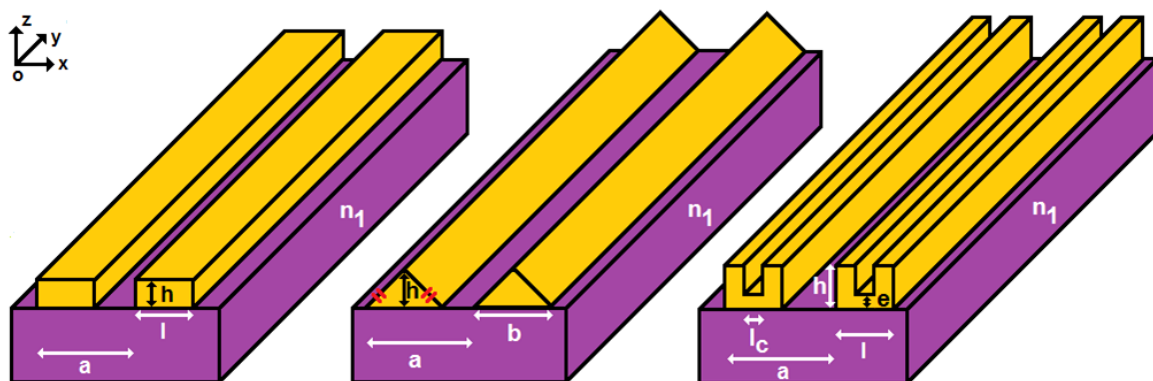
## **Chapitre 3 :**

Détermination et étude de différents facteurs contrôlant la sensibilité des capteurs à résonance de plasmons de surface localisés

Beaucoup d'efforts ont été déployés afin d'identifier le capteur à résonance de plasmons de surface localisés idéal. L'utilisation de diverses géométries de nanoparticules a notamment été explorée, parmi lesquelles des disques [1], des anneaux [2], des cubes [3], des croissants [4], ou encore des grains de riz formés d'un cœur diélectrique entouré d'une coquille métallique [5]. Toutes ces nanoparticules présentent des sensibilités et des propriétés différentes. Par exemple, en ce qui concerne les nanoparticules en forme de croissants, R. Bukasov et J. S. Shumaker-Parry [4] ont obtenu des sensibilités comprises entre 370 et 880 nm/RIU. De plus, ils ont constaté qu'il était possible d'ajuster la position des bandes de résonances de leurs nanocroissants d'or, par modification des paramètres géométriques les caractérisant, sur un domaine spectral allant de 560 à 3600 nm. Par ailleurs, N. Verellen et al. [6] ont présenté les propriétés intéressantes d'une cavité d'or asymétrique formée par la juxtaposition de deux nanoparticules : une en forme de croix et une en forme de bâton (XI). Ce type de système possède à la fois une sensibilité très élevée, pouvant dépasser les 1000 nm/RIU, et des résonances de faible largeur spectrale. En effet, N. Verellen et al. ont montré que le couplage entre les modes dipolaire et quadrupolaire de la croix et le mode dipolaire du bâton rendait possible l'apparition de résonances de Fano [7, 8], caractérisées entre autres, par une très faible largeur spectrale. Dans ce chapitre, nous examinerons quelques-unes des nombreuses quantités gouvernant les performances en matière de sensibilité des structures plasmoniques. En outre, nous tenterons de dégager des tendances générales pouvant s'avérer utiles dans le choix de l'une ou l'autre architecture de capteur.

### 1) Influence du substrat sur la sensibilité

Les systèmes étudiés dans cette partie se composent de nanofils d'or infinis de section droite en forme de rectangle, de triangle isocèle et de « U » (voir la figure 3.1).



**Figure 3.1 :** Représentation schématique des différents systèmes étudiés, constitués de nanofils d'or déposés périodiquement sur un substrat et de section droite rectangulaire, triangulaire et en forme de « U ». L'excitation des nanoparticules se fait dans le substrat, qui est représenté en violet, par une onde électromagnétique se propageant suivant l'axe Oz et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe Ox.

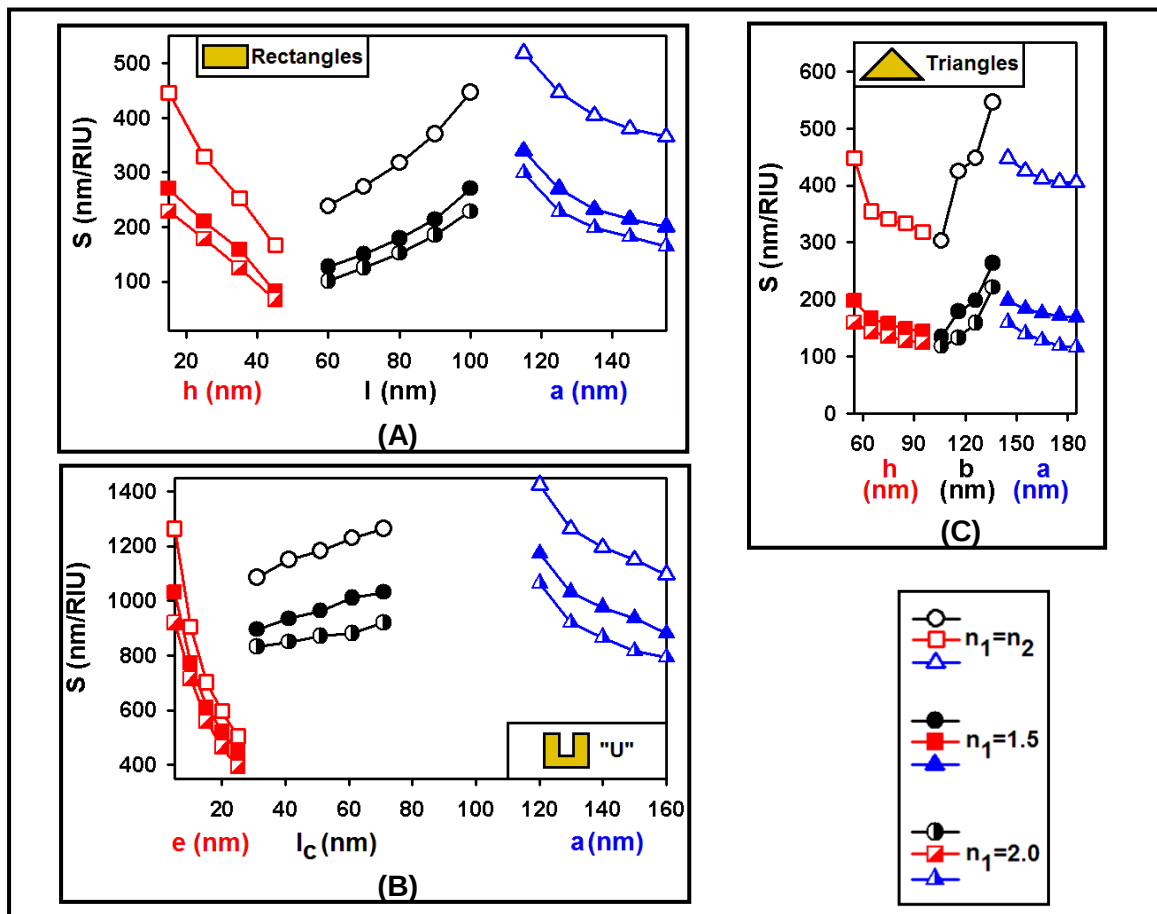
L'or constituant les nanoparticules est décrit par un modèle de Lorentz-Drude [9]. Comme dans le chapitre précédent, nous avons affaire à des structures dont les propriétés électromagnétiques sont invariantes suivant l'axe Oy. Le code FDTD utilisé est donc un code à 2 dimensions. Une ligne de courant parallèle à l'axe Ox, générée dans le substrat d'indice de réfraction  $n_1$ , entraîne la propagation dans la grille FDTD d'une onde plane transverse magnétique, arrivant en incidence normale sur les nanofils métalliques. Des conditions aux limites périodiques appliquées suivant l'axe Ox permettent de simuler un réseau de nanofils infiniment périodique. Le domaine de calcul est quant à lui tronqué par des PML appliquées suivant l'axe Oz. Le milieu de détection, situé au-dessus du substrat et autour des nanoparticules, n'est pas représenté sur la figure 3.1. Son indice de réfraction est  $n_2$ , et le signal transmis par les structures étudiées y est enregistré au cours du temps et converti en réponse fréquentielle par une transformée de Fourier.

Afin de déterminer l'influence du substrat sur la sensibilité, cette dernière est calculée dans trois cas différents. Premièrement, pour  $n_1=n_2$ , ce qui correspond au cas où les nanoparticules sont situées dans une matrice homogène. Deuxièmement, pour un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$ . Et troisièmement, pour un substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.0$ . Dans la suite, on désignera indifféremment les systèmes caractérisés par  $n_1=n_2$ , comme composés d'une matrice hôte homogène ou ne possédant pas de substrat sur lequel sont déposées les nanoparticules. On pourrait donc penser que ces systèmes correspondent au cas de nanoparticules en solution liquide. Or, ceci est en contradiction avec la disposition en réseau périodique de ces dernières. En fait, ces systèmes fictifs servent de base de comparaison pour déterminer l'impact du substrat sur la sensibilité. On définit donc ici le substrat comme un matériau solide, servant de support aux nanoparticules, et dont l'indice de réfraction est gardé constant lors de l'évaluation de la sensibilité. De plus, les spectres de transmission des nanoparticules étudiées dans ce chapitre peuvent présenter plusieurs modes de résonance. C'est le cas notamment des nanofils de section droites en forme de « U » et de triangles. Cependant, seule la sensibilité du mode principal, c'est-à-dire dont la transmission est la plus faible et dont la longueur d'onde de résonance est la plus élevée, est considérée dans cette analyse. En outre, la longueur d'onde de résonance augmentant linéairement avec l'indice de réfraction du milieu de détection, contrairement à ce qui a été fait dans le chapitre précédent, la sensibilité est ici estimée à partir de deux points au lieu de six, dans le but de minimiser le temps de calcul. On a ainsi :

$$S = \frac{\lambda_{\text{LSPR}}(n_2 = 1.5) - \lambda_{\text{LSPR}}(n_2 = 1.0)}{0.5} \quad (3.1)$$

La figure 3.2 représente les résultats des diverses simulations numériques réalisées. La période  $a$  des réseaux a été modifiée, ainsi que les dimensions de chaque type de nanofils, c'est-à-dire :

- la hauteur  $h$  et la largeur  $l$  des nanofils de section droite rectangulaire,
- la base  $b$  et la hauteur  $h$  des nanofils de section droite triangulaire,
- et pour les nanofils dont la section droite possède une forme de « U », l'épaisseur  $e$  de la base formant le « U » et la largeur  $l_c$  séparant les deux branches montantes du « U ». La largeur totale  $l$  et la hauteur  $h$  du « U » sont quant à elles gardées constantes et égales à  $l=100$  nm et  $h=50$  nm.



**Figure 3.2:** Comparaison de la sensibilité des différents types de nanofils étudiés lorsque la matrice hôte est homogène (symboles sans couleur de remplissage), lorsque  $n_1=1.50$  (symboles entièrement remplis) et lorsque  $n_1=2.00$  (symbole à moitié remplis). **(A)** Cas des nanofils de section droite rectangulaire. L'évolution de  $S$  est représentée par des carrés rouges quand  $h$  varie ( $l=100$  nm,  $a=125$  nm), des cercles noirs quand  $l$  varie ( $h=15$  nm,  $a=125$  nm) et des triangles bleus quand  $a$  varie ( $l=100$  nm,  $h=55$  nm). **(B)** Cas des nanofils de section droite en forme de « U ». Les paramètres  $l=100$  nm et  $h=50$  nm sont gardés constants. L'évolution de  $S$  est représentée par des carrés rouges quand  $e$  varie ( $l_c=71$  nm,  $a=130$  nm), des cercles noirs quand  $l_c$  varie ( $e=5$  nm,  $a=130$  nm), et des triangles bleus quand  $a$  varie ( $l_c=71$  nm,  $e=5$  nm). **(C)** Cas des nanofils de section droite triangulaire. L'évolution de  $S$  est représentée par des carrés rouges quand  $h$  varie ( $b=126$  nm,  $a=145$  nm), des cercles noirs quand  $b$  varie ( $h=55$  nm,  $a=145$  nm), et des triangles bleus quand  $a$  varie ( $b=126$  nm,  $h=55$  nm).

On constate que quelle que soit la forme, la taille ou encore la période des réseaux de nanofils, le fait d'introduire un substrat engendre une importante baisse de la sensibilité. Ainsi, les systèmes composés de nanofils de section droite rectangulaire et triangulaire subissent, en moyenne et respectivement, une perte de sensibilité de 42% et de 56% quand on passe de  $n_1=n_2=1.0$  à  $n_1=1.5$ . En ce qui concerne les nanoparticules de section droite en forme de « U », non seulement leur sensibilité est globalement plus élevée que celle des autres types de nanofils, mais elle est aussi moins affectée par la présence d'un substrat. En effet, la diminution moyenne de la sensibilité n'est que de 16% lors du passage d'un réseau situé dans une matrice hôte homogène à un réseau déposé sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$ . De plus, augmenter l'indice de réfraction du substrat sur lequel repose les nanoparticules accroît l'effet préjudiciable sur la sensibilité. On relève une perte supplémentaire de sensibilité de 10%, 16% et 20% respectivement pour les nanofils de section droite en forme de « U », de rectangle et de triangle quand l'indice de réfraction du substrat passe de  $n_1=1.5$  à  $n_1=2.0$ . L'impact négatif du substrat sur la sensibilité dépend donc de la forme des nanoparticules. Il est plus fort pour les nanofils de section droite en forme de triangle et les nanofils de section droite en forme de « U » sont les moins affectés.

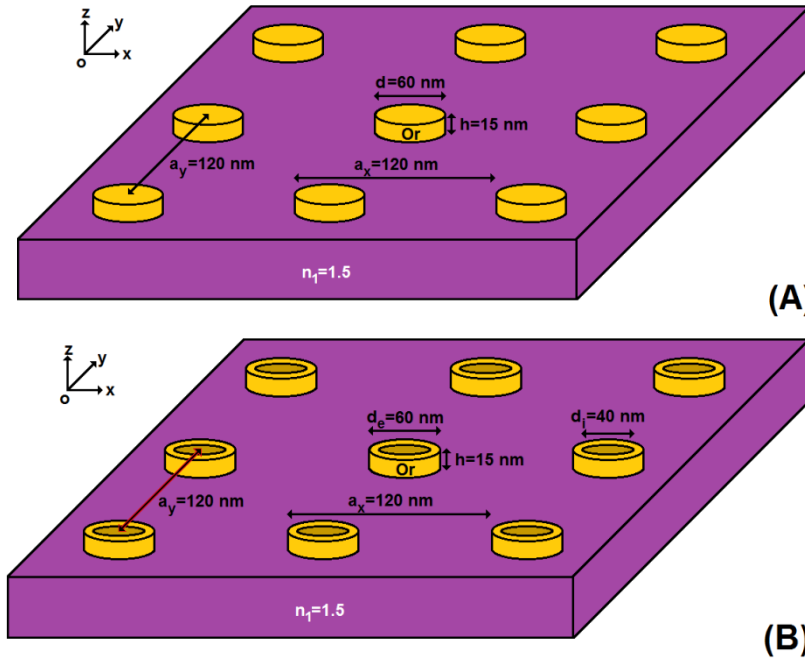
D'autres types de nanoparticules permettent d'illustrer l'influence du substrat sur la sensibilité. C'est le cas par exemple des nanoparticules en forme de disques et d'anneaux. La figure 3.3 représente deux systèmes qui ont été étudiés à partir d'un code FDTD à 3 dimensions. Le premier système est composé d'un réseau bi-périodique ( $a_x=a_y=120$  nm) de nanodisques d'or déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$ . Leur hauteur  $h$  est de 15 nm et leur diamètre  $d$  est de 60 nm (Figure 3.3 (A)). Le deuxième système est identique au premier, mais cette fois-ci les disques sont percés afin d'obtenir des nanoparticules en forme d'anneaux de hauteur  $h=15$  nm, de diamètre extérieur  $d_e=60$  nm et de diamètre intérieur  $d_i=40$  nm (Figure 3.3 (B)).

Ces structures sont décrites par un modèle de Lorentz-Drude dont les paramètres ont été pris dans la référence [10]. En outre, comme pour l'étude des nanofils, elles sont excitées par une ligne de courant parallèle à l'axe  $Ox$  générée dans le substrat d'indice de réfraction  $n_1$ . Ceci entraîne la propagation dans la grille FDTD d'une onde plane, dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe  $Ox$ , arrivant en incidence normale sur les nanoparticules. Des conditions aux limites périodiques appliquées suivant les axes  $Ox$  et  $Oy$  permettent de simuler des réseaux infiniment bi-périodiques. Le domaine de calcul est tronqué par des PML appliquées suivant l'axe  $Oz$ . Et enfin, le signal transmis dans le milieu de détection d'indice de réfraction  $n_2$ , situé au-dessus du substrat et autour des nanoparticules, est enregistré au cours du temps puis converti en réponse fréquentielle par une transformée de Fourier.

Les résultats obtenus ont montré que :

- le système composé de disques d'or présente un mode de résonance à 604 nm pour  $n_2=1.000$ , qui est décalé à 649 nm pour  $n_2=1.333$  et que,
- le système composé d'anneaux d'or présente un mode de résonance à 862 nm pour  $n_2=1.000$ , qui est décalé à 978 nm pour  $n_2=1.333$ .

En approximant la sensibilité par  $\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_2$ , on trouve  $S=135$  nm/RIU pour le système constitué de disques et  $S=348$  nm/RIU pour le système formé d'anneaux. Le simple fait d'avoir percé les disques a donc permis d'augmenter la sensibilité de 158 %.



**Figure 3.3 :** Représentation schématique de deux structures plasmoniques bi-périodiques composées de nanoparticules d'or en forme de disques (A) et en forme d'anneaux (B). L'excitation se fait dans le substrat, qui est représenté en violet, par une onde électromagnétique se propageant suivant l'axe Oz et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe Ox.

E. M. Larsson et al. [2] ont également comparé la sensibilité de capteurs plasmoniques constitués d'anneaux et de disques d'or déposés sur un substrat. En utilisant une approche basée sur le concept d'indice de réfraction effectif, ils ont montré que la meilleure sensibilité des anneaux provenait en grande partie du fait qu'ils possèdent une moindre surface de contact avec le substrat, comparés aux disques. De même, à partir d'une approche géométrique, on peut définir de la façon suivante les indices effectifs vus par les nanofils :

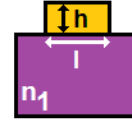
$$n_{\text{eff}} = \frac{\sum_{i=1}^2 n_i l_i}{\sum_{i=1}^2 l_i} \quad (3.2)$$

où le paramètre  $l_i$  représente la longueur de la section du nanofil en contact avec le milieu d'indice de réfraction  $n_i$  et la somme  $\sum_{i=1}^2 l_i$  représente le périmètre de la section du nanofil.

On a donc :

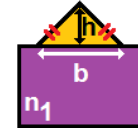
- pour les nanofils de section droite en forme de rectangle :

$$n_{eff} = \frac{n_1 l + n_2 (l + 2h)}{2(l + h)} \quad (3.3)$$



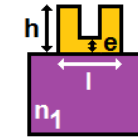
- pour les nanofils de section droite en forme de triangle isocèle :

$$n_{eff} = \frac{n_1 b + 2n_2 \sqrt{(b/2)^2 + h^2}}{b + 2\sqrt{(b/2)^2 + h^2}} \quad (3.4)$$



- pour les nanofils de section droite en forme de « U » :

$$n_{eff} = \frac{n_1 l + n_2 [l + 2h + 2(h - e)]}{2[l + h + (h - e)]} \quad (3.5)$$



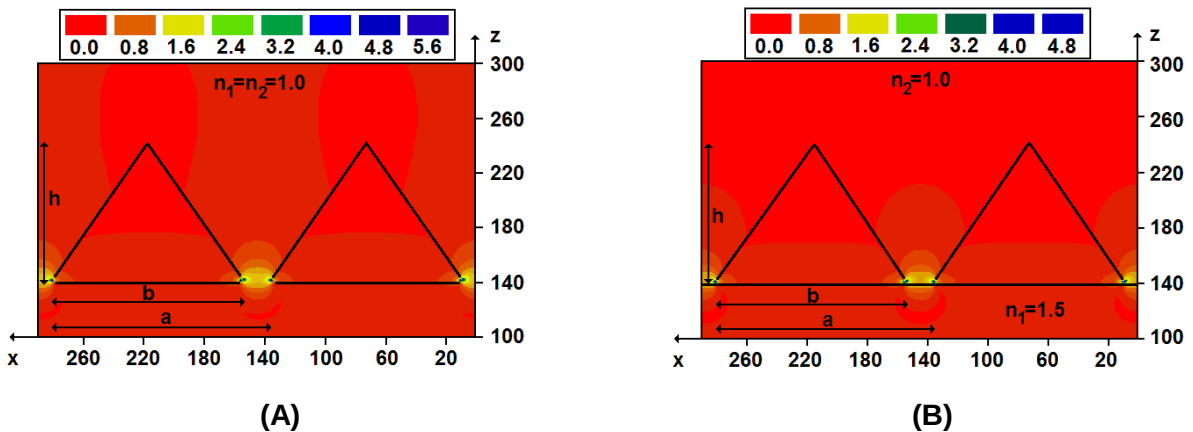
Les formules (3.3), (3.4) et (3.5) permettent de calculer la variation d'indice de réfraction effectif  $\Delta n_{eff}$  se produisant lors du changement de milieu de détection. Pour les nanofils situés dans une matrice hôte homogène, on a  $\Delta n_{eff} = \Delta n_2 = 0.50$  quand on passe de  $n_1 = n_2 = 1.00$  à  $n_1 = n_2 = 1.50$ . Par contre, lorsque les nanofils sont déposés sur un substrat,  $\Delta n_{eff}$  est inférieur à  $\Delta n_2$ . Ainsi, dans le cas du substrat d'indice de réfraction  $n_1 = 1.50$ , on a en moyenne :

- $\Delta n_{eff} = 0.30$  pour les nanofils de section droite rectangulaire et triangulaire, soit une variation d'indice 40% plus faible que  $\Delta n_2$  et,
- $\Delta n_{eff} = 0.36$  pour les nanofils de section droite en forme de « U », soit une variation d'indice 28% plus faible que  $\Delta n_2$ .

Ceci est un premier élément permettant d'expliquer la diminution de la sensibilité en présence d'un substrat. En effet, les nanoparticules percevant une variation d'indice plus faible que lorsqu'elles se situent dans une matrice hôte homogène, le décalage spectral de la longueur d'onde de résonance est a fortiori plus faible lui aussi. En outre, plus la proportion de surface en contact avec le substrat est réduite, plus  $\Delta n_{eff}$  est proche de  $\Delta n_2$  et moins l'impact négatif sur la sensibilité se fait sentir. Il est d'ailleurs intéressant de noter que dans le cas des nanofils de section droite rectangulaire déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1 = 1.50$ , on a en moyenne une baisse de sensibilité de 42%, une baisse de  $\Delta n_{eff}$  de 40% et une surface de contact avec le substrat de 39%, c'est-à-dire trois quantités quasi-équivalentes. De plus, dans le cas des nanofils de section droite en forme de « U » déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1 = 1.50$ , en moyenne, la baisse de sensibilité est de

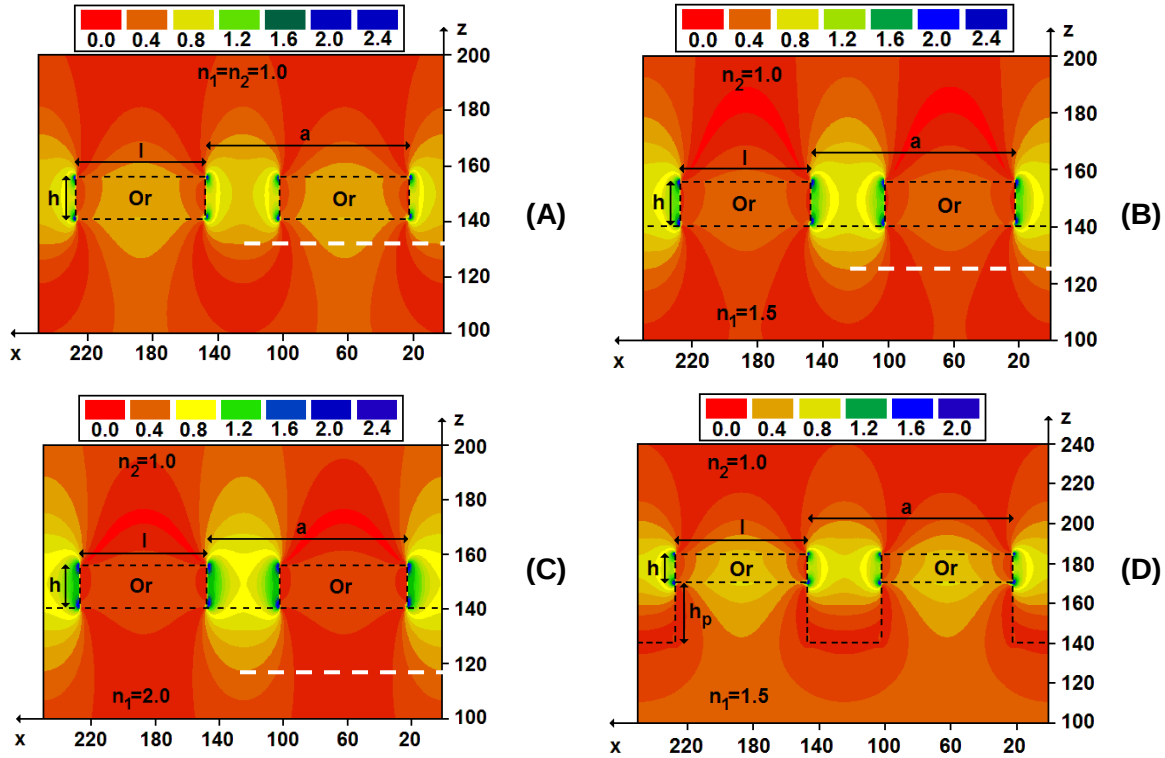
16%, la baisse de  $\Delta n_{\text{eff}}$  est de 28% et la surface de contact avec le substrat est de 27%. L'étude de la variation d'indice de réfraction effectif permet donc de retrouver le fait que les nanofils de section droite en forme de « U » sont moins affectés par la présence du substrat que ceux possédant une section droite rectangulaire. La géométrie du « U » permet en effet d'augmenter la surface de contact entre les particules et le milieu de détection et donc, à largeurs et hauteurs égales, d'avoir un  $\Delta n_{\text{eff}}$  plus proche de  $\Delta n_2$  comparée aux nanofils de section droite rectangulaire. Cependant, la diminution de  $\Delta n_{\text{eff}}$  est bien supérieure à la baisse de sensibilité observée. Par conséquent, la variation d'indice de réfraction effectif n'explique pas à elle seule l'évolution de la sensibilité des nanoparticules déposées sur un substrat. Le cas des nanofils de section droite triangulaire confirme cette hypothèse puisque lorsqu'ils sont déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.50$ , la baisse de leur sensibilité est de 56% alors que la baisse de  $\Delta n_{\text{eff}}$  est de seulement 40%. Autre point remarquable, le calcul de  $\Delta n_{\text{eff}}$  pour le substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.0$  donne quasiment les mêmes valeurs que pour le substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.50$ , et ce pour l'ensemble des nanofils étudiés. Or, la sensibilité continue à chuter quand cet indice de réfraction augmente.

En fait, la sensibilité d'une structure plasmonique est également dépendante de la localisation du champ autour des nanoparticules à la résonance. On observe sur la figure 3.4 que les nanofils de section droite triangulaire possèdent deux points chauds. L'importante diminution de la sensibilité de ce type de nanofils quand ils sont déposés sur un substrat est probablement corrélée à l'existence de ces points chauds, qui de par leur localisation, se retrouvent tous les deux en contact avec le substrat quand il y en a un. On constate d'ailleurs que l'amplitude du champ électrique au niveau des points chauds est plus faible en présence qu'en absence de substrat.



**Figure 3.4 :** Amplitude moyenne sur une période de la composante du champ électrique suivant l'axe des  $x$  à la résonance, pour des nanofils d'or de section droite triangulaire situés dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n_1=n_2=1.0$  ( $\lambda_{\text{LSPR}}=614$  nm) (A) et déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$  ( $\lambda_{\text{LSPR}}=701$  nm) (B). Les nanoparticules ont une hauteur  $h$  de 95 nm, une base  $b$  de 126 nm et une période  $a$  de 145 nm.

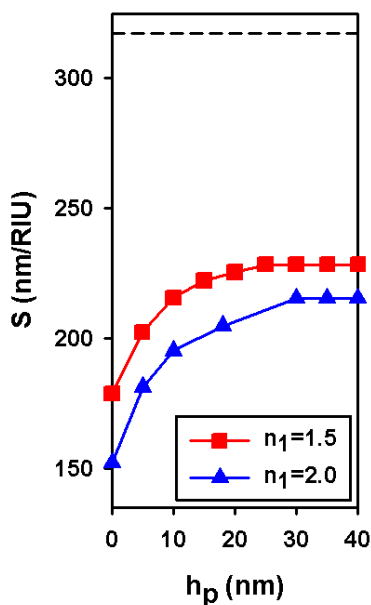
La figure 3.5, quant à elle, représente la localisation du champ électrique à la résonance à proximité de nanofils de section droite rectangulaire. On voit, en comparant les figures 3.5 (A), (B) et (C), que lorsque les nanoparticules reposent sur un substrat, une partie non négligeable du champ se retrouve piégée à l'intérieur de ce dernier. En outre, le champ s'étale de plus en plus profondément dans le substrat à mesure que son indice de réfraction augmente.



**Figure 3.5 :** Amplitude moyenne sur une période de la composante du champ électrique suivant l'axe des  $x$  à la résonance, pour des nanofils d'or de section droite rectangulaire situés dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n_1=n_2=1.0$  ( $\lambda_{\text{LSPR}}=601$  nm) (A), déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$  ( $\lambda_{\text{LSPR}}=670$  nm) (B), déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.0$  ( $\lambda_{\text{LSPR}}=764$  nm) (C), et surélevés par un pilier diélectrique de même indice de réfraction que le substrat ( $\lambda_{\text{LSPR}}=646$  nm) (D). Les nanoparticules ont une hauteur  $h$  de 15 nm, une largeur  $l$  de 80 nm et une période  $a$  de 125 nm. La hauteur du pilier de diélectrique est  $h_p=30$  nm. Les droites en pointillés blancs servent à illustrer qu'en présence d'un substrat, une partie non négligeable du champ n'est plus en contact avec le milieu de détection, et que plus l'indice de réfraction du substrat est élevé, plus le champ y pénètre profondément.

Ces figures mettent donc en évidence un autre élément important intervenant dans la perte de sensibilité des nanoparticules déposées sur un substrat : la diminution de la surface de contact entre le champ intense généré à la résonance à proximité des nanoparticules et le milieu de détection. Afin de palier à ce problème, A. Dmitriev et al. [11] ont proposé de surélever les nanoparticules grâce à des piliers diélectriques. On observe ainsi sur la figure 3.5 (D) que l'ajout d'un pilier sous les nanofils de section droite rectangulaire permet de déplacer une partie du champ localisé autour des nanoparticules à la résonance, du substrat

vers le milieu de détection. L'influence de la hauteur  $h_p$  des piliers sur la sensibilité de ce système plasmonique est représentée sur la figure 3.6 (symboles rouges de forme carrée). On constate qu'introduire des piliers sous les nanoparticules permet effectivement d'augmenter la sensibilité. On remarque également un phénomène de saturation lorsque les piliers atteignent une hauteur de 25 nm environ. Or, si on se réfère à la figure 3.5 (D), on voit que l'amplitude du champ situé dans la cavité formée par deux piliers successifs de hauteur  $h_p=30$  nm est quasi-nulle entre  $z=140$  nm et  $z=145$  nm. On en déduit que l'augmentation de la sensibilité avec  $h_p$  sature à partir du moment où la hauteur des piliers est suffisamment importante pour avoir fait basculer tout le champ situé entre les nanoparticules, du substrat vers le milieu de détection. Au final, en ajoutant des piliers sous les nanoparticules, la sensibilité est passée de 179 nm/RIU à 228 nm/RIU, soit une augmentation de 28%. Par contre, elle est restée bien inférieure à la sensibilité du même réseau de nanoparticules situé dans une matrice homogène, qui elle est de 317 nm/RIU. L'ajout d'un pilier a quand même permis de réduire significativement l'impact négatif du substrat sur la sensibilité puisqu'on est passé d'une perte de sensibilité de 44% sans les piliers, à une perte de sensibilité de 28% avec les piliers. En outre, la figure 3.6 montre également qu'avec ou sans piliers, plus l'indice de réfraction du substrat est élevé, moins la sensibilité sera bonne.



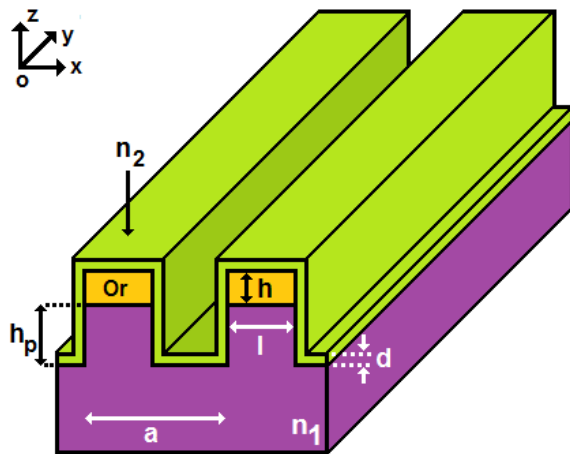
**Figure 3.6 :** Evolution de la sensibilité de nanofils d'or de section droite rectangulaire en fonction de la hauteur des piliers de diélectrique sur lesquels ils sont déposés, pour des substrats d'indices de réfraction  $n_1=1.5$  et  $n_1=2.0$ . Les piliers sont composés du même matériau que le substrat. Le réseau de nanofils est caractérisé par  $h=15$  nm,  $l=80$  nm et  $a=125$  nm. La droite en pointillés noirs correspond à la sensibilité du même réseau de nanofils en l'absence de substrat (317 nm/RIU).

## 2) Influence du matériau recouvrant les nanoparticules sur la sensibilité

Les nanoparticules métalliques déposées sur un substrat ont tendance à subir des changements morphologiques lorsqu'elles sont exposées à des solutions aqueuses ou à des solvants organiques [12, 13]. Leurs propriétés optiques étant fortement dépendantes de leur taille et de leur forme, cette instabilité morphologique pose donc un problème de fiabilité pour

leur utilisation dans la conception de biocapteurs. Une solution possible consiste à apporter une protection physico-chimique aux nanoparticules en les recouvrant avec un matériau transparent ou semi-transparent [14, 15, 16, 17, 18]. Or, nous avons vu à la fin du chapitre 2, que recouvrir les nanoparticules est souvent synonyme de perte de sensibilité. La diminution de la surface de contact entre le champ intense localisé à proximité des nanoparticules à la résonance et le milieu de détection, est probablement une des raisons de cette perte de sensibilité. C'est pourquoi nous étudierons dans cette partie des structures plasmoniques dont les nanoparticules sont protégées par de très fines couches de matériaux.

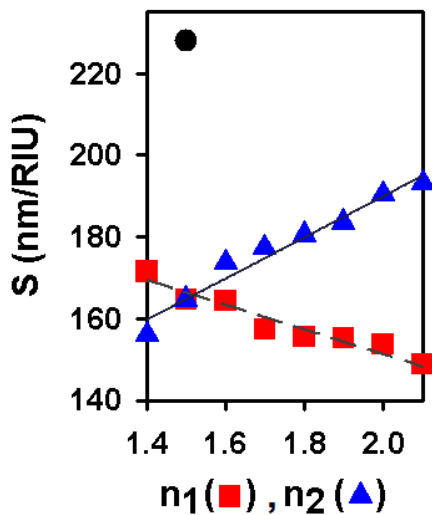
La figure 3.7 décrit l'architecture générale des systèmes ayant été utilisés afin d'évaluer l'influence du matériau recouvrant les nanoparticules sur la sensibilité. Elle se compose de nanofils d'or de section droite rectangulaire. Ces nanofils sont déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1$ , et surélevés par des piliers formés du même matériau que le substrat, dont la hauteur est  $h_p$ . De plus, l'interface plasmonique ainsi constituée est recouverte par un matériau d'épaisseur  $d$  et d'indice de réfraction  $n_2$ , qui épouse son relief.



**Figure 3.7 :** Représentation schématique d'un réseau de nanofils d'or de période  $a$ , et de section droite rectangulaire de largeur  $l$  et de hauteur  $h$ . Les nanofils sont déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1$ , sont surélevés par des piliers de hauteur  $h_p$  de même indice de réfraction que le substrat et sont recouverts par un matériau d'épaisseur  $d$  et d'indice de réfraction  $n_2$  épousant le relief de l'interface. L'excitation se fait dans le substrat par une onde plane se propageant suivant l'axe  $Oz$  et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe  $Ox$ .

Mis à part la couverture des nanoparticules, les systèmes étudiés ici sont donc identiques aux réseaux de nanofils de section droite rectangulaire considérés dans la première partie de ce chapitre. On rappelle donc pour mémoire que le code FDTD utilisé est un code à 2 dimensions (invariance des propriétés électromagnétiques suivant l'axe  $Oy$ ) et que l'or est décrit par un modèle de Lorentz-Drude [9]. Des conditions aux limites périodiques, appliquées suivant l'axe  $Ox$ , permettent de simuler un réseau de nanoparticules infiniment périodique. L'excitation du système se fait dans le substrat par une onde plane se propageant suivant l'axe  $Oz$  et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe  $Ox$ . Le domaine de calcul est quant à lui tronqué par des PML appliquées suivant l'axe  $Oz$ . Le milieu de détection, situé au-dessus du matériau d'indice de réfraction  $n_2$ , n'est pas représenté sur la figure 3.7. Son indice de réfraction est  $n_3$  et le signal transmis par les systèmes étudiés y est enregistré au cours du temps et converti en réponse fréquentielle par une transformée de

Fourier. En ce qui concerne la sensibilité, elle est approximée par  $\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_3$  et calculée pour deux milieux de détection différents d'indice de réfraction  $n_3=1.000$  et  $n_3=1.333$ . La figure 3.8 montre l'évolution de la sensibilité d'un réseau de nanofils de largeur  $l=80$  nm, de hauteur  $h=15$  nm, et de période  $a=125$  nm, en fonction des indices de réfraction du substrat le supportant ( $n_1$ ) et du matériau le recouvrant ( $n_2$ ). La hauteur des piliers permettant de surélever les nanoparticules est  $h_p=30$  nm. Le substrat et le matériau recouvrant les nanoparticules sont non absorbants et non dispersifs. On constate que recouvrir les nanoparticules est préjudiciable pour la sensibilité du capteur étudié. En effet, la sensibilité du réseau de nanofils non recouvert et déposé sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$ , représentée par un point noir sur la figure, est de 228 nm/RIU. Par contre, si ce même système est recouvert par une fine couche de diélectrique d'épaisseur  $d=5$  nm et d'indice de réfraction  $n_2=n_1=1.5$ , alors la sensibilité chute à 165 nm /RIU, soit une diminution de 28%.



**Figure 3.8 :** Evolution de la sensibilité d'un capteur plasmonique dont l'architecture est décrite sur la figure 3.7, en fonction de l'indice de réfraction du substrat  $n_1$  (carrés rouges,  $n_2=1.5$ ), et en fonction de l'indice de réfraction du matériau recouvrant les nanoparticules  $n_2$  (triangles bleus,  $n_1=1.5$ ). Les paramètres caractérisant les nanofils d'or sont :  $l=80$  nm,  $h=15$  nm et  $a=125$  nm. La hauteur des piliers sous les nanoparticules est  $h_p=30$  nm. L'épaisseur de matériau recouvrant les nanoparticules est  $d=5$  nm. Les courbes en trait plein et en pointillés de couleur grise ont été obtenues par une méthode de régression linéaire. Elles ont pour équation :

$$S = C_d \times n_i + S_0, \text{ avec } i=1, 2 \text{ et avec,}$$

- $C_d = -30.1667 \pm 2.6657 \text{ nm/RIU}^2$   
et  $S_0 = 211.5444 \pm 4.8474 \text{ nm/RIU}$  pour  $n_1$  et,
- $C_d = 50.2857 \pm 4.0250 \text{ nm/RIU}^2$   
et  $S_0 = 89.3500 \pm 7.1039 \text{ nm/RIU}$  pour  $n_2$ .

Le point noir représente la sensibilité du réseau de nanofils, déposé sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$ , quand il n'est pas recouvert.

On observe également sur la figure 3.8 qu'il est possible de minimiser l'impact négatif, du matériau recouvrant les nanoparticules, sur la sensibilité, en choisissant judicieusement son indice de réfraction. On note en effet un accroissement de la sensibilité lorsque  $n_2$  augmente. Par exemple,  $S=165$  nm/RIU pour  $n_2=1.5$  et  $S=193$  nm/RIU pour  $n_2=2.1$ . En ce qui concerne l'influence de la variation de  $n_1$  sur la sensibilité, on s'aperçoit une nouvelle fois que plus l'indice de réfraction du substrat est faible, meilleure est la sensibilité. On remarque aussi que l'indice de réfraction du substrat ( $n_1$ ) a une plus faible incidence sur la sensibilité que l'indice de réfraction du matériau recouvrant les nanoparticules ( $n_2$ ). Autrement dit, la

sensibilité croît plus vite avec l'augmentation de  $n_2$  qu'elle ne décroît avec l'augmentation de  $n_1$ . Il est possible de chiffrer cette constatation en considérant que la sensibilité évolue grossièrement de façon linéaire avec les indices de réfraction. A l'aide d'une méthode de régression linéaire, on trouve ainsi :

- que les triangles bleus représentant l'évolution de  $S$  en fonction de  $n_2$  appartiennent à une droite de coefficient directeur  $C_d = 50.2857 \pm 4.0250 \text{ nm/RIU}^2$ ,
- et que les carrés rouges représentant l'évolution de  $S$  en fonction de  $n_1$  appartiennent à une droite de coefficient directeur  $C_d = -30.1667 \pm 2.6657 \text{ nm/RIU}^2$ .

La sensibilité croît donc environ 1.67 fois plus vite avec l'augmentation de  $n_2$  qu'avec la diminution de  $n_1$ . Pour finir, on déduit de cette étude qu'une structure plasmonique présentera de meilleures performances en termes de sensibilité si l'indice de réfraction de son substrat est faible et si celui du diélectrique recouvrant ses nanoparticules est élevé.

Recouvrir les nanoparticules avec un matériau non absorbant et non dispersif n'est pas la seule option permettant de leur apporter une protection physico-chimique. Ainsi, un matériau comme le graphène, en plus de protéger les nanoparticules, présenterait des avantages pour leur sensibilité. Il a en effet été démontré que déposer des feuillets de graphène sur la face du film métallique en contact le milieu de détection des capteurs à résonance de plasmons de surface délocalisés engendre un accroissement de leur sensibilité [19, 20]. Cet accroissement est non seulement dû aux propriétés optiques du graphène, mais aussi à ses excellentes propriétés d'adsorption des biomolécules [21]. Le graphène est en fait un cristal bi-dimensionnel, composé d'atomes de carbone arrangés selon un motif hexagonal, et dont l'empilement constitue le graphite. Dans le domaine du visible, c'est un matériau absorbant et dispersif, dont l'indice de réfraction est donné par la formule suivante<sup>11</sup> [22] :

$$\tilde{n} = 3 - i \frac{A}{3} \lambda \quad (3.6)$$

où  $A \approx 5.446 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$  et  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le vide exprimée en  $\mu\text{m}$ .

La permittivité relative étant égale au carré de l'indice de réfraction, la formule (3.6) qui est valable pour le graphène comme pour le graphite, donne :

$$\epsilon_r(\omega) = 9 - \frac{A^2(2\pi c)^2 + i 36\pi c A \omega}{9\omega^2} \quad (3.7)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et  $\omega$  est la pulsation de l'onde électromagnétique se propageant dans le graphène.

<sup>11</sup> L'indice de réfraction du graphène prend ici la forme,  $\tilde{n} = n - ik$ , car on travaille avec des ondes électromagnétiques ayant une dépendance temporelle en  $e^{i\omega t}$ .

La dépendance spectrale de la formule (3.7) rend impossible son implémentation directe dans l'algorithme FDTD, qui est une méthode temporelle. L'implémentation des propriétés optiques du graphène est donc réalisée par l'approche ADE (Auxiliary Differential Equation) [23, 24]. Cette approche a déjà été abordée dans le chapitre 1 afin d'expliquer comment implémenter les modèles de Drude et de Lorentz-Drude dans l'algorithme FDTD. Pour mémoire, la méthode FDTD consiste à discrétiser les équations de Maxwell-Faraday et de Maxwell-Ampère, à la fois temporellement et spatialement.

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad \text{Equation de Maxwell – Faraday} \quad (3.8)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{J} + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{Equation de Maxwell – Ampère} \quad (3.9)$$

La méthode ADE, quant à elle, repose sur l'ajout de nouvelles équations différentielles en partant de la définition du vecteur déplacement électrique  $\vec{D}$  et en utilisant la transformée de Fourier inverse pour passer du domaine spectral au domaine temporel. On a donc :

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (3.10)$$

Soit en insérant la formule de la permittivité relative du graphène dans l'équation (3.10) :

$$\vec{D}(\omega) = 9\varepsilon_0 \vec{E}(\omega) - \varepsilon_0 \frac{A^2(2\pi c)^2 + i 36\pi c A \omega}{9\omega^2} \vec{E}(\omega) \quad (3.11)$$

Une fois l'expression de  $\vec{D}$  posée, on passe du domaine fréquentiel au domaine temporel via la transformée de Fourier inverse :

$$\vec{D}(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{D}(\omega) e^{+i\omega t} d\omega \quad (3.12)$$

La polarisation totale induite dans le graphène par la propagation d'une onde électromagnétique est :

$$\vec{P}(\omega) = \vec{D}(\omega) - \varepsilon_0 \vec{E}(\omega) \quad (3.13)$$

Soit,

$$\vec{P}(\omega) = 8\varepsilon_0 \vec{E}(\omega) + \vec{P}_g(\omega) \quad (3.14)$$

où,

$$\vec{P}_g(\omega) = \epsilon_0 \frac{A^2(2\pi c)^2 + i 36\pi c A \omega}{-9\omega^2} \vec{E}(\omega) \quad (3.15)$$

Le calcul de la transformée de Fourier inverse de l'équation (3.15) se fait comme suit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} -9\omega^2 \vec{P}_g(\omega) e^{+i\omega t} d\omega \\ = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} [\epsilon_0 A^2(2\pi c)^2 + i \epsilon_0 36\pi c A \omega] \vec{E}(\omega) e^{+i\omega t} d\omega \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$9 \frac{\partial^2 \vec{P}_g(t)}{\partial t^2} = \epsilon_0 A^2(2\pi c)^2 \vec{E}(t) + \epsilon_0 36\pi c A \frac{\partial \vec{E}(t)}{\partial t} \quad (3.17)$$

On remplace ensuite le champ électrique dans l'équation de Maxwell-Ampère (Equation 3.9) par le vecteur déplacement électrique :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.18)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + 9\epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}_g(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.19)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{j}(\vec{r}, t) + 9\epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}(t)}{\partial t} + \epsilon_0 \vec{J}_p(\vec{r}, t) \quad (3.20)$$

où  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  représente la source de courant utilisée afin de créer une onde électromagnétique qui va se propager dans la grille FDTD et  $\vec{J}_p(\vec{r}, t)$  est la densité de courant de polarisation.

Les nouvelles équations permettant de décrire le graphène sont donc les suivantes :

$$9\epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{\nabla} \wedge \vec{H}(\vec{r}, t) - \epsilon_0 \vec{J}_p(\vec{r}, t) - \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial \vec{J}_p(\vec{r}, t)}{\partial t} = \frac{\epsilon_0 A^2(2\pi c)^2}{9} \vec{E}(\vec{r}, t) + \epsilon_0 4\pi c A \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial \vec{P}_g(\vec{r}, t)}{\partial t} = \vec{J}_p(\vec{r}, t) \quad (3.23)$$

En considérant un maillage uniforme de pas de discrétisation spatial  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$ , l'équation (3.21) donne après discrétisation les équations de mise à jour des composantes du champ électrique. On a par exemple, pour la composante suivant  $x$  de  $\vec{E}$  la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 E_x^{n+1} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) &= E_x^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \\
 &+ \frac{\Delta t}{9\epsilon_0 \Delta} \left\{ H_z^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + 1, k + \frac{1}{2} \right) - H_z^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) \right. \\
 &- H_y^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + 1 \right) + H_y^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right) \\
 &\left. - \epsilon_0 \Delta \sum_{m=0}^M J_{px}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - j_x^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \Delta \right\}
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

La discrétisation de l'équation (3.22) donne les équations de mise à jour des composantes du vecteur densité de courant de polarisation. On a par exemple pour la composante suivant  $x$  de  $\vec{J}_p$  :

$$\begin{aligned}
 J_{px}^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) &= J_{px}^{n-\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) + \frac{\epsilon_0 A^2 (2\pi c)^2 \Delta t}{9} E_x^n \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \\
 &+ \epsilon_0 4\pi c A \left\{ E_x^{n+\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - E_x^{n-\frac{1}{2}} \left( i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \right\}
 \end{aligned} \tag{3.25}$$

L'équation (3.25) impose donc que les composantes du champ électrique soient calculées à la fois pour des multiples entiers et demi-entiers de  $\Delta t$ . Or, notre algorithme FDTD est construit sur la base d'un schéma itératif dit « saute-mouton ». Autrement dit, les composantes du champ électrique sont calculées uniquement pour des multiples entiers de

$\Delta t$  et les composantes du champ magnétique sont calculées uniquement pour des multiples demi-entiers de  $\Delta t$ . Dans la mesure où le laps de temps  $\Delta t$  entre deux itérations temporelles successives est très court, on peut résoudre ce problème en faisant les approximations suivantes :

$$E_x^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) \cong E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) \quad (3.26)$$

$$E_x^{n-\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) \cong E_x^{n-1}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) \quad (3.27)$$

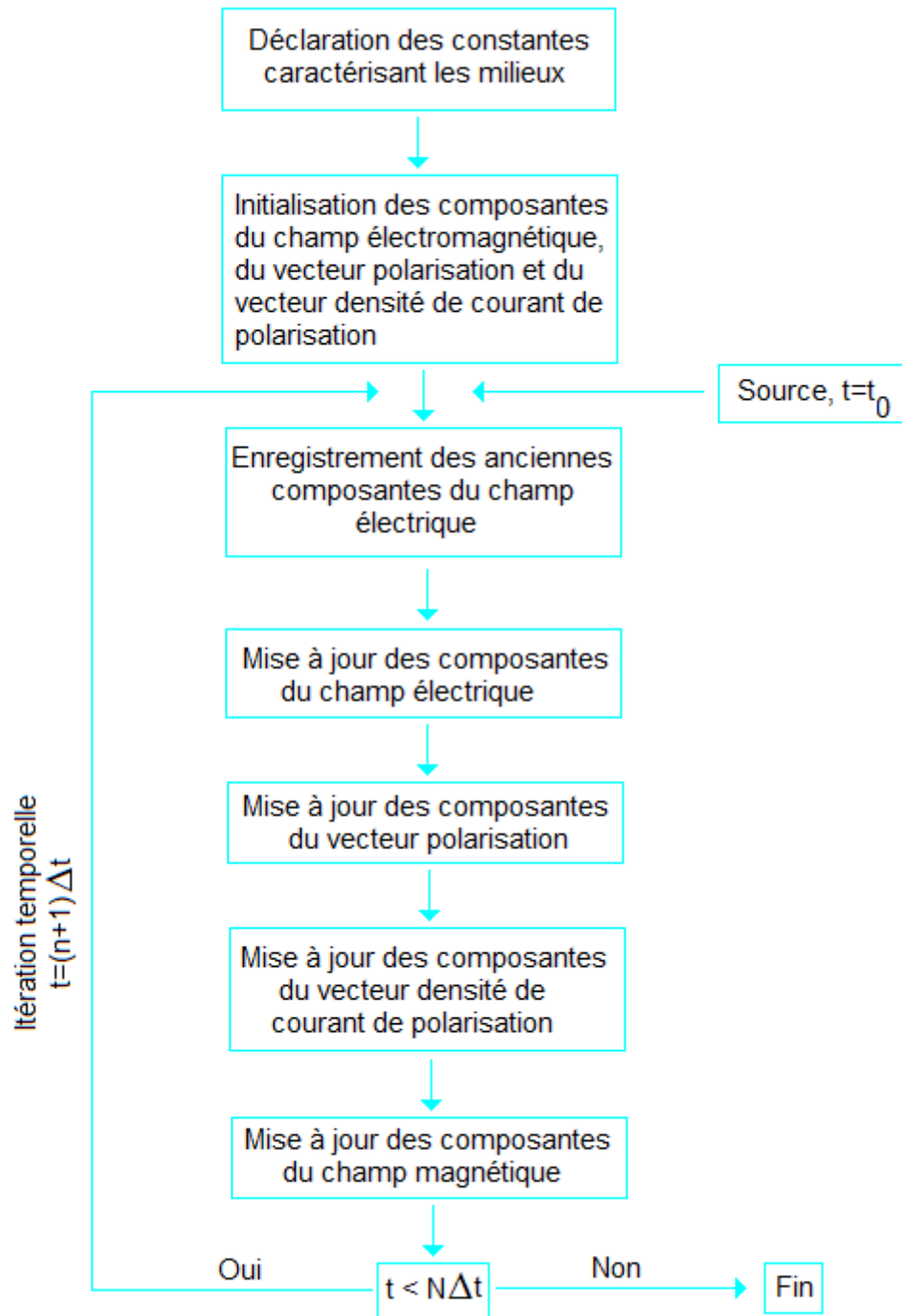
On a donc :

$$\begin{aligned} J_{px}^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) \\ = J_{px}^{n-\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) + \frac{\varepsilon_0 A^2 (2\pi c)^2 \Delta t}{9} E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) \\ + \varepsilon_0 4\pi c A \left\{ E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) - E_x^{n-1}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) \right\} \end{aligned} \quad (3.28)$$

Enfin, la dernière équation à discrétiser est celle régissant l'évolution temporelle des composantes du vecteur  $\vec{P}_g$  (3.23). Par exemple, l'équation de mise à jour de la composante suivant  $x$  de  $\vec{P}_g$  est la suivante :

$$P_{g,x}^{n+1}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) = P_{g,x}^n\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) + \Delta t J_{px}^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) \quad (3.29)$$

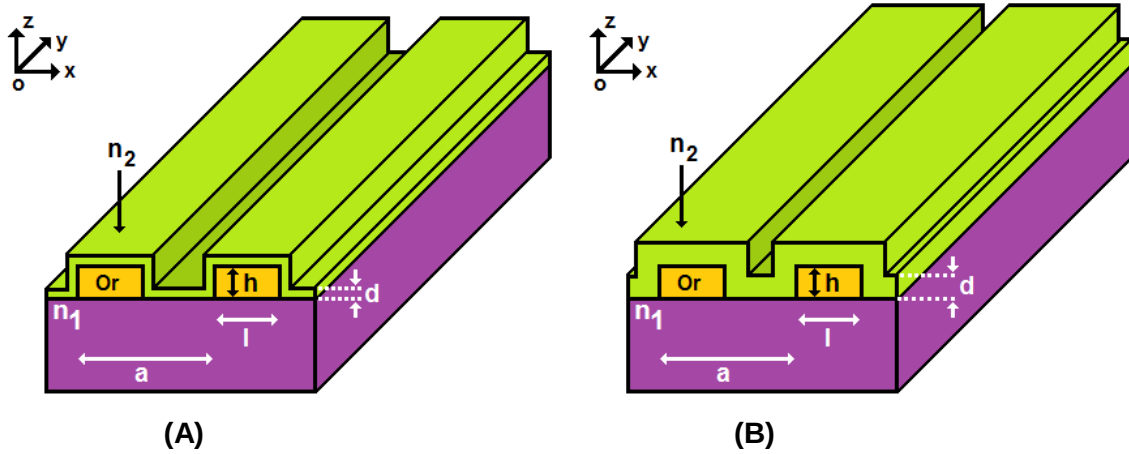
En ce qui concerne l'ordre dans lequel écrire les équations de l'algorithme ADE-FDTD, il est identique à celui présenté dans le chapitre 1. Il faut par contre veiller au début de chaque nouvelle itération temporelle, à garder en mémoire les valeurs des composantes du champ électrique calculées lors de la précédente itération temporelle. Elles sont en effet nécessaires à la mise à jour des composantes du vecteur densité de courant de polarisation (voir l'équation (3.28) et la figure 3.9).



**Figure 3.9 :** Algorithme ADE-FDTD dans le cas du graphène.  
Le vecteur polarisation désigne ici le vecteur  $\vec{P}_g$ .

L'implémentation de cet algorithme a permis d'analyser l'influence sur la sensibilité, du dépôt de plusieurs feuillets de graphène à la surface de nanofils d'or de section droite rectangulaire. La figure 3.10 représente schématiquement le système étudié. Le réseau de nanofils est caractérisé par  $l=100$  nm,  $h=15$  nm et  $a=125$  nm. Il est excité par une onde plane générée dans le substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.0$ , se propageant suivant l'axe  $Oz$  et

dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe  $Ox$ . Enfin, comme nous l'avons déjà évoqué à plusieurs reprises, le code FDTD utilisé est un code à 2 dimensions (invariance des propriétés électromagnétiques suivant l'axe  $Oy$ ), qui est construit de façon à simuler un réseau de nanofils infiniment périodique et l'or constituant les nanoparticules est décrit par un modèle de Lorentz-Drude [9].

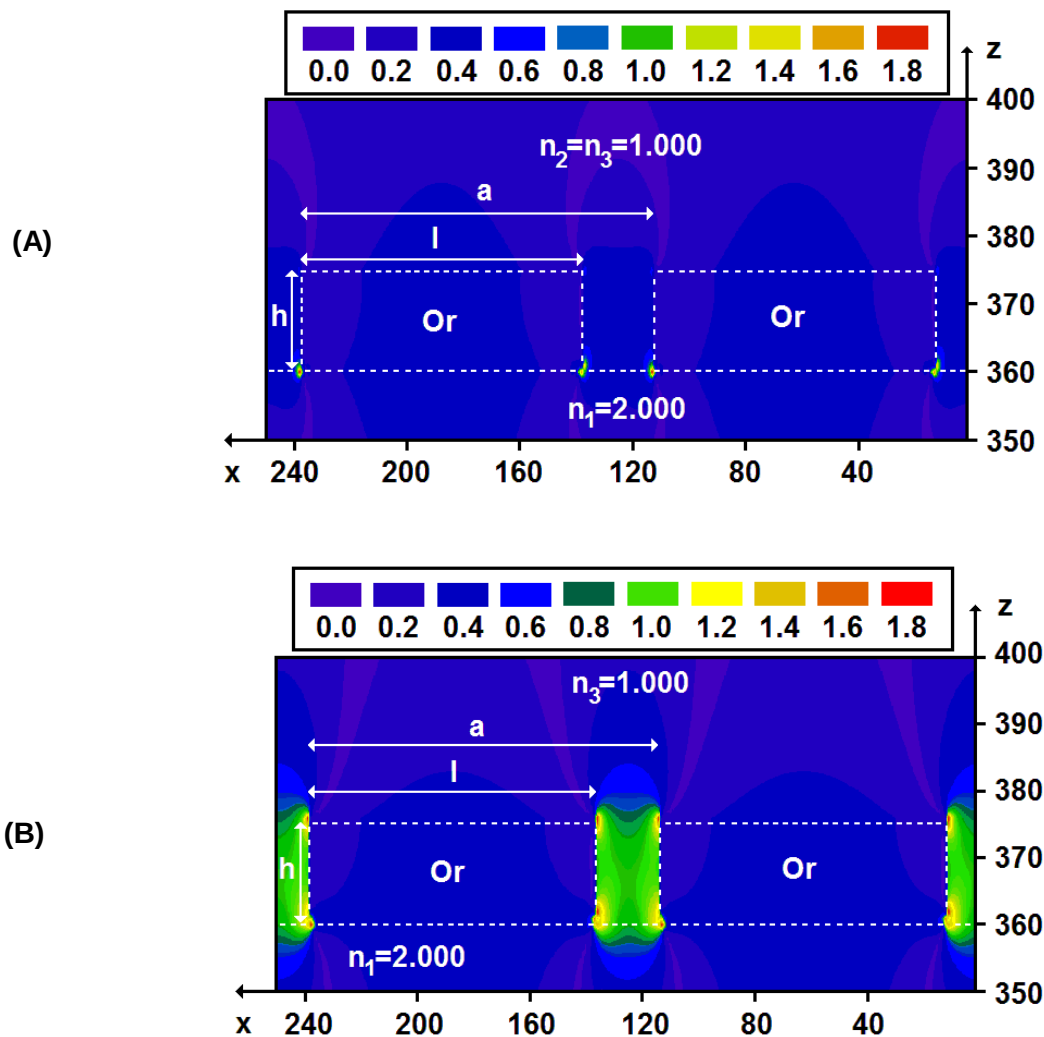


**Figure 3.10 :** Représentation schématisée de la structure plasmonique utilisée afin de déterminer l'influence du graphène sur la sensibilité. Les nanofils d'or ont une largeur  $l$  de 100 nm et une hauteur  $h$  de 15 nm. Ils sont organisés en réseau de période  $a=125$  nm et déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.0$ . Le matériau d'indice de réfraction  $n_2$  est le graphène. Il recouvre les nanoparticules en suivant leur relief et son épaisseur est  $d$ . La figure 3.10 (B) décrit comment l'augmentation de l'épaisseur de graphène a été simulée. Le milieu de détection n'est pas représenté sur les figures. Il est situé au-dessus du graphène et son indice de réfraction est  $n_3$ . L'excitation de la structure est réalisée dans le substrat par une onde électromagnétique plane arrivant en incidence normale sur les nanofils et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe  $Ox$ .

Nous avons dans un premier temps déterminé la sensibilité du système décrit sur la figure 3.10, sans l'épaisseur  $d$  de graphène au-dessus des nanofils d'or. La longueur d'onde de résonance d'un tel système est  $\lambda_{LSPR}=780$  nm pour  $n_3=1.000$  et  $\lambda_{LSPR}=845$  nm pour  $n_3=1.333$ . En approximant la sensibilité par  $\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_3$ , on trouve donc  $S=195$  nm/RIU. Par contre, pour  $d=1$  nm, soit quand les nanoparticules sont recouvertes par environ 3 feuillets de graphène<sup>12</sup>, la longueur d'onde de résonance est  $\lambda_{LSPR}=980$  nm pour  $n_3=1.000$  et  $\lambda_{LSPR}=1076$  nm pour  $n_3=1.333$ , ce qui correspond à une sensibilité de 288 nm/RIU. Le graphène a donc permis d'augmenter  $S$  d'environ 48%. Cet accroissement de la sensibilité est notamment dû au fait que le graphène influe fortement sur la localisation du champ électrique autour des nanoparticules à la résonance. On voit ainsi sur la figure 3.11 (A) qu'en absence de graphène, le champ électrique présente deux points chauds au niveau des coins des

<sup>12</sup> L'épaisseur d'un feuillet graphène, composé d'un unique plan atomique, est de 0.34 nm [22].

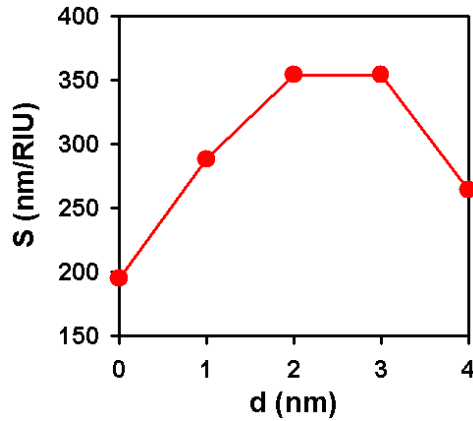
nanofils qui sont en contact avec le substrat. De plus, la figure 3.11 (B) montre que les nanoparticules recouvertes par 1 nm de graphène possèdent des points chauds à chacun de leurs coins et que les deux points chauds en contact avec le substrat se sont étendus spatialement. Par ailleurs, l'ajout de graphène a engendré une augmentation de l'amplitude du champ électrique dans l'espace interparticules.



**Figure 3.11 :** Amplitude moyenne sur une période de la composante du champ électrique suivant l'axe des  $x$  à la résonance du système décrit sur la figure 3.10 pour  $d=0$  nm, c'est-à-dire sans graphène ( $\lambda_{LSPR}=780$  nm) (A) et pour  $d=1$  nm ( $\lambda_{LSPR}=980$  nm) (B). Les nanofils sont caractérisés par  $l=100$  nm,  $h=15$  nm et  $a=125$  nm. La couche de graphène recouvrant les nanofils n'est pas représentée sur la figure 3.11 (B) pour des raisons d'échelle.

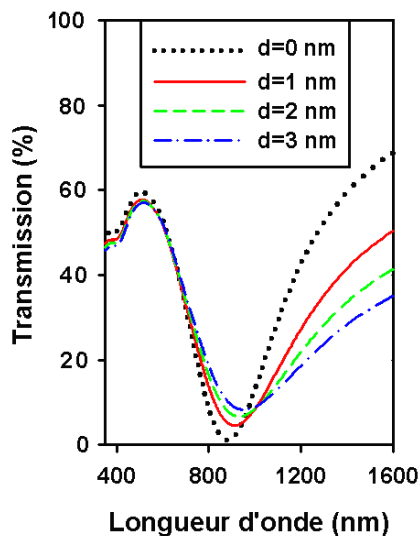
Dans un deuxième temps, plusieurs simulations numériques ont été réalisées afin de savoir comment évolue la sensibilité en fonction de l'épaisseur de graphène déposée sur les nanofils. Les résultats obtenus apparaissent sur la figure 3.12. On constate tout d'abord une augmentation de la sensibilité pour des épaisseurs de graphène comprises entre 0 et 2 nm.

En effet,  $S=195$  nm/RIU pour  $d=0$  nm et  $S=354$  nm/RIU pour  $d=2$  nm, ce qui correspond à un accroissement d'environ 82%. On relève ensuite une saturation de l'accroissement de la sensibilité entre  $d=2$  nm et  $d=3$  nm. Enfin, la sensibilité décroît à partir de  $d=3$  nm, pour atteindre 264 nm/RIU lorsque  $d=4$  nm.



**Figure 3.12 :** Evolution de la sensibilité du système décrit sur la figure 3.10 en fonction de l'épaisseur de graphène recouvrant les nanofils d'or. Les nanofils sont caractérisés par  $l=100$  nm,  $h=15$  nm et  $a=125$  nm. L'indice de réfraction du substrat sur lequel ils sont déposés est  $n_1=2.000$ . La sensibilité a été approximée par  $\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_3$  où  $n_3$  est l'indice de réfraction du milieu de détection. Les deux milieux utilisés pour déterminer la sensibilité ont pour indices  $n_3=1.000$  et  $n_3=1.333$ .

La figure 3.13 représente les spectres de transmission du système étudié pour différentes épaisseurs de graphène. On observe que l'ajout de graphène engendre une perte de symétrie des bandes de résonance, due à leur élargissement pour les grandes longueurs d'onde ( $\lambda > \lambda_{LSPR}$ ). Cet élargissement provient du fait que l'absorption du graphène augmente avec la longueur d'onde ( $\tilde{n} = 3 - iA\lambda/3$ ,  $A \approx 5.446 \mu\text{m}^{-1}$ ). Ce constat est important pour la recherche d'un capteur plasmonique aux propriétés optimales. En effet, les performances en matière de sensibilité ne sont pas uniquement corrélées à un fort décalage spectral de la résonance suite à une variation d'indice de réfraction. Elles sont aussi dépendantes de la largeur spectrale des bandes de résonance, dans la mesure où il est plus facile de repérer le déplacement de ces dernières lorsqu'elles sont fines.



**Figure 3.13 :** Spectres de transmission de la structure plasmonique décrite sur la figure 3.10 pour différentes épaisseurs de graphène ( $d=0, 1, 2$  et  $3$  nm). Les nanofils sont caractérisés par  $l=100$  nm,  $h=15$  nm et  $a=125$  nm. L'indice de réfraction du substrat sur lequel ils sont déposés est  $n_1=2.000$  et celui du milieu de détection est  $n_3=1.000$ . Les spectres ont été normalisés par le spectre de transmission d'un milieu homogène, de même indice de réfraction que le substrat ( $n_1=2.000$ ).

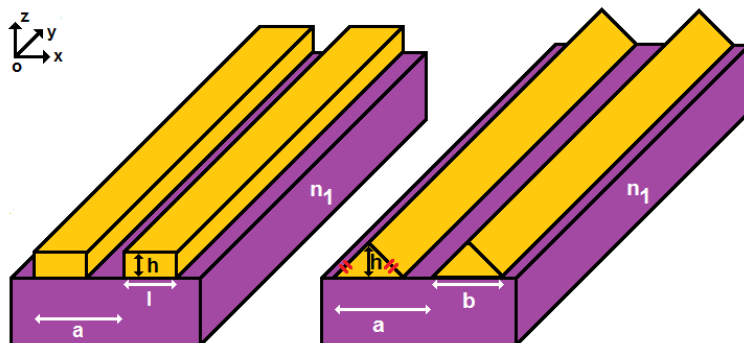
### 3) Etude de la sensibilité de réseaux de nanoparticules d'or de différentes tailles et formes géométriques

Il a été clairement établi que la réponse plasmonique des nanoparticules métalliques est fortement dépendante de leur taille [2, 25, 1] et de leur forme [26, 4, 27]. De plus, et par voie de conséquence, cette dépendance affecte l'importance du décalage spectral des bandes de résonance, suite au changement d'indice de réfraction du milieu dans lequel se situent les nanoparticules.

Dans cette partie sont regroupées les données issues de simulations numériques réalisées sur des capteurs plasmoniques, composés de nanoparticules de différentes tailles et formes géométriques. Le code FDTD utilisé est à 2 dimensions pour les structures de type nanofils (invariance des propriétés électromagnétiques suivant une des trois directions du repère cartésien dans lequel on travaille) et à 3 dimensions pour les autres types de nanoparticules considérés (disques, anneaux, ellipsoïdes et étoiles). Toutes les nanoparticules étudiées sont constituées d'or, dont les propriétés optiques sont prises en compte par un modèle de Lorentz-Drude à cinq oscillateurs [9] dans le cas du code FDTD à 2 dimensions. Pour le code FDTD à 3 dimensions, le modèle de Lorentz-Drude implémenté ne possède qu'un unique oscillateur [10] afin de minimiser le temps de calcul. Enfin, tous les réseaux simulés sont soit infiniment périodiques (code 2D), soit infiniment bi-périodiques (code 3D).

#### 3-1) Lien entre sensibilité et rapport d'aspect

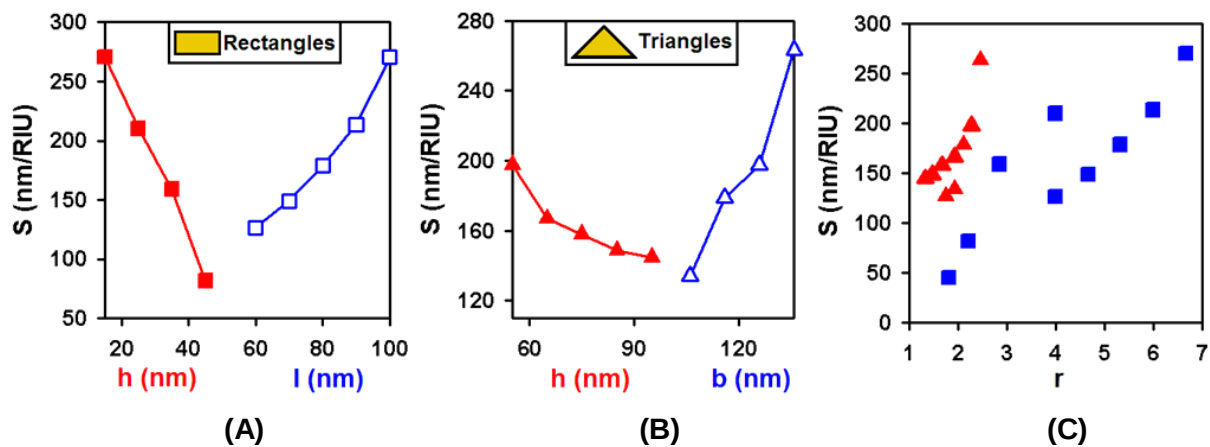
L'analyse des réseaux de nanofils d'or de section droite rectangulaire et triangulaire faite dans la première partie de ce chapitre consacrée à l'influence du substrat sur la sensibilité des capteurs plasmoniques, met également en évidence un lien entre sensibilité et rapport d'aspect.



**Figure 3.14 :** Représentation schématique de réseaux périodiques de nanofils d'or de section droite rectangulaire et triangulaire. L'indice de réfraction du substrat sur lequel ils sont déposés est  $n_1=1.5$ . L'excitation est réalisée dans le substrat par une onde électromagnétique se propageant suivant l'axe Oz et dont le champ électrique est

polarisé suivant l'axe Ox. Les spectres de transmission de ces structures sont enregistrés dans le milieu de détection situé au-dessus et autour des nanoparticules et dont l'indice de réfraction est  $n_2$ . La sensibilité est approximée par  $\Delta\lambda_{\text{LSPR}}/\Delta n_2$ , avec  $n_2=1.0$  et  $n_2=1.5$ .

On considère ici des réseaux de nanofils déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$ , qui sont excités en incidence normale par une onde électromagnétique dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe  $Ox$  (voir la figure 3.14). On observe sur la figure 3.15 (A) que la sensibilité des nanofils de section droite rectangulaire augmente quand  $h$  diminue. En effet, elle passe de 82 nm/RIU pour  $h=45$  nm à 270 nm/RIU pour  $h=15$  nm. Autrement dit, on constate que diviser la hauteur des nanoparticules par trois engendre une augmentation de la sensibilité de 229%. En ce qui concerne la largeur des nanofils, plus elle est grande, meilleure est la sensibilité. On relève ainsi une sensibilité de 127 nm/RIU pour  $l=60$  nm et une sensibilité de 270 nm/RIU pour  $l=100$  nm, soit un accroissement de  $S$  d'environ 113% pour une largeur augmentée de 40 nm. De même, la sensibilité des nanofils de section droite triangulaire croît lorsque leur hauteur  $h$  diminue et lorsqu'on élargit leur base  $b$  (voir la figure 3.15 (B)). On note par exemple que  $S=145$  nm/RIU pour  $h=95$  nm et que  $S=198$  nm/RIU pour  $h=55$  nm, ce qui correspond à un accroissement de la sensibilité d'environ 37% pour une diminution de la hauteur de 40 nm. Par ailleurs, la sensibilité est de 134 nm/RIU pour  $b=106$  nm et on remarque qu'augmenter la largeur de la base du triangle de 30 nm a pour effet de quasiment doubler la sensibilité, puisqu'elle passe de 134 nm/RIU pour  $b=106$  nm à 263 nm/RIU pour  $b=136$  nm.



**Figure 3.15 :** Evolution de la sensibilité des réseaux de nanofils d'or représentés sur la figure 3.14 en fonction des paramètres  $h$  (carrés pleins rouges,  $l=100$  nm,  $a=125$  nm) et  $l$  (carrés vides bleus,  $h=15$  nm,  $a=125$  nm) pour les nanofils de section droite rectangulaire (A), en fonction des paramètres  $h$  (triangles pleins rouges,  $b=126$  nm,  $a=145$  nm) et  $b$  (triangles vides bleus,  $h=55$  nm,  $a=145$  nm) pour les nanofils de section droite triangulaire (B) et en fonction du rapport d'aspect des nanofils. Les points obtenus pour les nanofils de section droite rectangulaire sont représentés par des carrés bleus et ceux obtenus pour les nanofils de section droite triangulaire sont représentés par des triangles rouges (C).

L'évolution de la sensibilité des nanofils de section droite rectangulaire et triangulaire en fonction des paramètres géométriques les caractérisant, soit leur hauteur et leur largeur pour

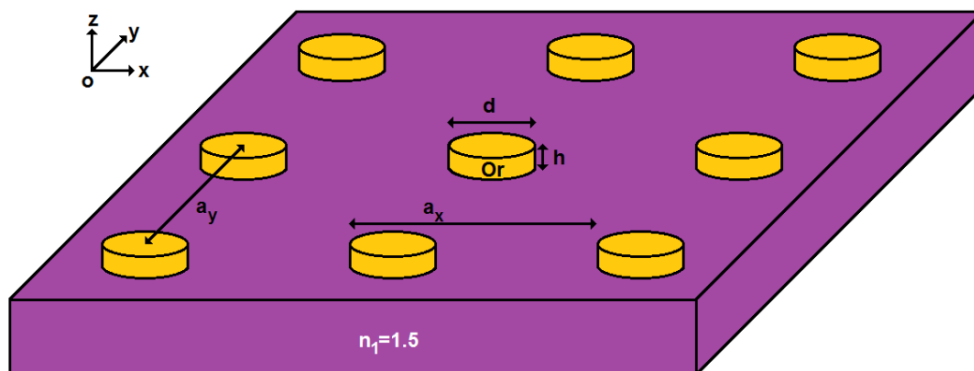
les premiers, et leur hauteur et leur base pour les seconds, peut également être illustrée en utilisant la notion de rapport d'aspect. On définit le rapport d'aspect  $r$  comme suit :

- pour les nanofils de section droite rectangulaire de largeur  $l$  et de hauteur  $h$ , on pose  $r=l/h$  et,
- pour les nanofils de section droite en forme de triangle isocèle de base  $b$  et de hauteur  $h$ , on pose  $r=b/h$ .

On voit sur la figure 3.15 (C) que la sensibilité des deux types de nanofils étudiés tend à augmenter avec le rapport d'aspect. Autrement dit, plus le rapport d'aspect est grand ou encore plus les nanofils sont aplatis dans la direction perpendiculaire à la direction de polarisation du champ électrique exciteur, meilleure est la sensibilité. M. M. Miller et A. A. Lazarides ont fait la même observation dans le cas de nanoparticules uniques en forme de cylindres constitués d'or, situées dans une matrice hôte homogène [28]. En outre, les expériences menées par E. M. Larsson et al. sur des anneaux d'or déposés à la surface d'un substrat de verre ont montré que la sensibilité, pour une hauteur fixée, augmente quand on accroît le diamètre des anneaux [2].

### 3-2) Comparaison de la sensibilité de réseaux composés de nanoparticules d'or possédant différentes géométries à 3 dimensions

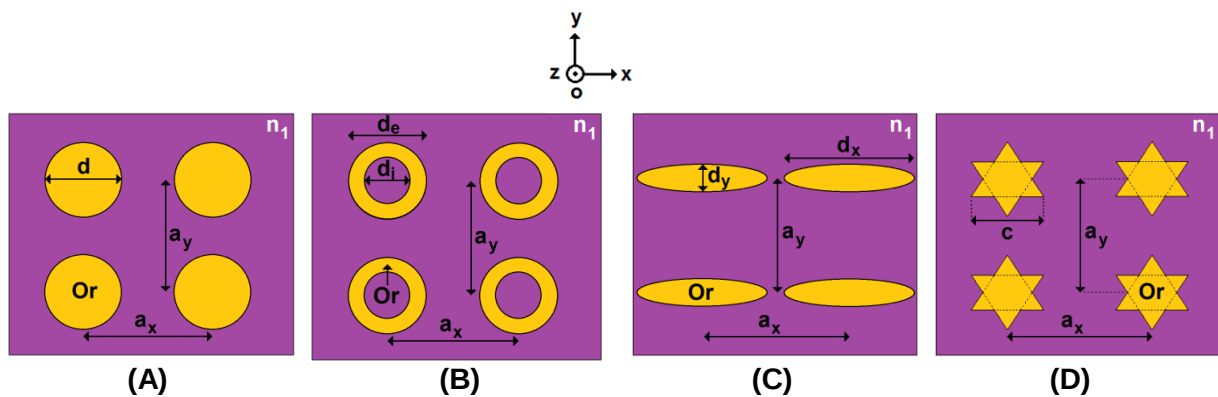
Les capteurs plasmoniques considérés ici sont constitués de réseaux bi-périodiques de nanoparticules d'or (période  $a_x$  suivant l'axe  $Ox$  et  $a_y$  suivant l'axe  $Oy$ ) déposées sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$  (voir la figure 3.16). L'excitation est réalisée dans le substrat par une onde électromagnétique se propageant suivant l'axe  $Oz$  et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe  $Ox$ . Le signal transmis dans le milieu de détection, situé au-dessus et autour des nanoparticules, est enregistré au cours du temps et converti en réponse fréquentielle par une transformée de Fourier.



**Figure 3.16 :** Représentation schématique d'un réseau de disques d'or de diamètre  $d$  et de hauteur  $h$  déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$ . Les périodes caractérisant le réseau sont  $a_x$  suivant l'axe  $Ox$  et  $a_y$  suivant l'axe  $Oy$ .

Quatre types de nanoparticules ont été étudiés :

- des disques de diamètre  $d=60$  nm et de hauteur  $h=15$  nm, organisés en réseau de périodes  $a_x=a_y=120$  nm (voir la figure 3.17 (A)),
- des anneaux de diamètre extérieur  $d_e=60$  nm, de diamètre intérieur  $d_i=40$  nm et de hauteur  $h=15$  nm, organisés en réseau de périodes  $a_x=a_y=120$  nm (voir la figure 3.17 (B)),
- des ellipsoïdes de diamètres  $d_x=150$  nm et  $d_y=d_z=16$  nm, organisés en réseau de périodes  $a_x=200$  nm et  $a_y=66$  nm (voir la figure 3.17 (C)) et enfin,
- des étoiles à six branches formées par la superposition de deux triangles équilatéraux de côté  $c=60$  nm, organisées en réseau de périodes  $a_x=a_y=130$  nm. Un deuxième réseau d'étoiles caractérisé par  $c=80$  nm et  $a_x=a_y=130$  nm a également été simulé (voir la figure 3.17 (D)).



**Figure 3.17 :** Vue du dessus des différents capteurs étudiés, constitués de réseaux de nanoparticules d'or en forme de disques (A), d'anneaux (B), d'ellipsoïdes (C) et d'étoiles (D). Le substrat apparaît en violet et possède un indice de réfraction de  $n_1=1.5$ .

La sensibilité a été calculée en repérant le décalage spectral de la bande de résonance lorsque le milieu de détection passe de  $n_2=1.000$  à  $n_2=1.333$  pour les capteurs composés de nanoparticules en forme d'anneaux et de disques, et lorsque le milieu de détection passe de  $n_2=1.333$  à  $n_2=1.5$  pour les capteurs composés de nanoparticules en forme d'ellipsoïdes et d'étoiles. De plus, peu importe que la réponse des capteurs étudiés soit multimodale ou non, puisque seule la sensibilité du mode principal, c'est-à-dire dont la longueur d'onde de résonance est la plus élevée et la transmission la plus faible, est analysée ici.

Les résultats suivants ont été obtenus :

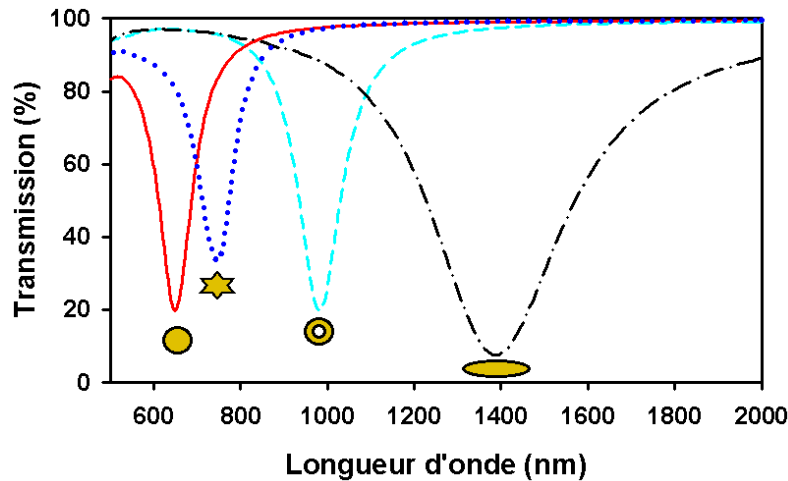
- la sensibilité des capteurs composés de disques est  $S=135$  nm/RIU,
- la sensibilité des capteurs composés d'anneaux est  $S=348$  nm/RIU,
- la sensibilité des capteurs composés d'ellipsoïdes est  $S=673$  nm/RIU et,
- la sensibilité des capteurs composés d'étoiles est  $S=269$  nm/RIU pour  $c=60$  nm et  $S=281$  nm/RIU pour  $c=80$  nm.

En se basant sur le rapport  $\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_2$  pour évaluer la sensibilité des capteurs étudiés, on trouve donc que la meilleure structure plasmonique est celle constituée de nanoparticules en forme d'ellipsoïdes. Or, un capteur sera plus performant s'il allie à la fois un décalage spectral  $\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_2$  élevé et une faible largeur de bande de résonance. C'est pourquoi la qualité des capteurs plasmoniques est aussi évaluée par une quantité sans dimension appelée « figure de mérite » et notée  $FoM$ <sup>13</sup> [4, 6, 26, 29, 30]. Cette quantité permet de tenir compte de la largeur des bandes de résonance puisqu'elle est définie comme suit [31] :

$$FoM = \frac{\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_2}{FWHM} \quad (3.30)$$

où  $\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_2$  est la sensibilité exprimée en nm/RIU et  $FWHM$ <sup>14</sup> est la largeur totale à mi-hauteur de la bande de résonance plasmonique exprimée en nm.

La figure 3.18 représente les spectres de transmission de quatre des cinq structures plasmoniques étudiées, lorsque l'indice de réfraction du milieu de détection est  $n_2=1.333$ . En effet, le spectre de transmission du réseau constitué d'étoiles, formées à partir de triangles équilatéraux de 80 nm de côté, n'y apparaît pas, afin d'assurer une meilleure lisibilité. On constate que la bande de résonance du réseau formé d'ellipsoïdes est nettement plus large que celle des autres capteurs ( $FWHM=362$  nm<sup>15</sup>). La bande de résonance du réseau formé de disques est quant à elle la plus fine avec une largeur totale à mi-hauteur de 79 nm.



**Figure 3.18 :** Spectres de transmission des différentes structures plasmoniques étudiées lorsque l'indice de réfraction du milieu de détection est  $n_2=1.333$ . La courbe en trait plein rouge correspond au réseau de disques, celle en pointillés bleus correspond au réseau d'étoiles caractérisé par  $c=60$  nm, celle en tirets bleus clairs correspond au réseau d'anneaux et celle en tirets et pointillés noirs correspond au réseau d'ellipsoïdes.

<sup>13</sup>  $FoM$  est l'acronyme anglais de « Figure of Merit ».

<sup>14</sup>  $FWHM$  est l'acronyme anglais de « Full Width at Half Maximum ».

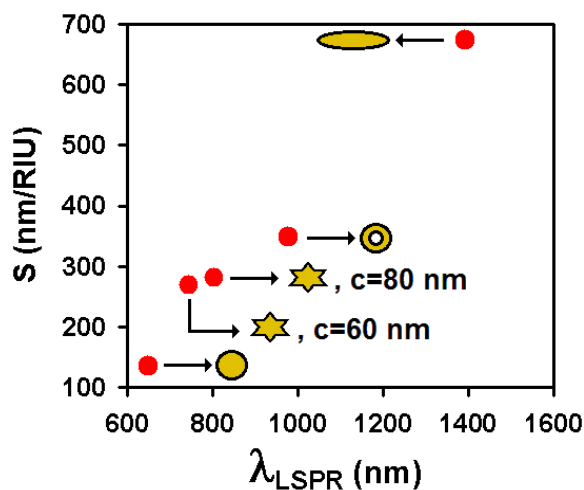
<sup>15</sup> La hauteur des bandes de résonance considérée ici correspond à celle mesurée quand  $\lambda < \lambda_{LSPR}$ .

Les figures de mérite des différents systèmes étudiés sont les suivantes <sup>16</sup> :

- pour le réseau formé de disques, on a  $FoM=1.70 \text{ RIU}^{-1}$ ,
- pour le réseau formé d'anneaux, on a  $FoM=2.95 \text{ RIU}^{-1}$ ,
- pour le réseau formé d'ellipsoïdes, on a  $FoM=1.86 \text{ RIU}^{-1}$  et,
- pour les réseaux formés d'étoiles, on a  $FoM=2.95 \text{ RIU}^{-1}$  lorsque  $c=60 \text{ nm}$  et  $FoM=2.18 \text{ RIU}^{-1}$  lorsque  $c=80 \text{ nm}$ .

Par conséquent, en ajoutant la prise en compte de la largeur des bandes de résonance pour juger de la qualité des capteurs plasmoniques analysés ici, on trouve que le meilleur capteur n'est plus celui composé de nanoparticules en forme d'ellipsoïdes. En effet, les systèmes présentant la plus grande figure de mérite sont ceux composés de nanoparticules en forme d'anneaux et en forme d'étoiles de 60 nm de côté.

Enfin la figure 3.19, en représentant la sensibilité des différentes structures considérées en fonction de  $\lambda_{LSPR}$  ( $n_2=1.333$ ), met en évidence un autre élément marquant. On remarque ainsi que les capteurs dont le décalage spectral face à un changement d'indice de réfraction est le plus élevé, sont également ceux possédant la plus grande longueur d'onde de résonance. En fait, sensibilité et longueur d'onde de résonance apparaissent comme étroitement liées. Par exemple, R. Bukasov et J. S. Shumaker-Parry ont trouvé que la sensibilité des diverses nanocroissants d'or qu'ils ont étudiés augmentait linéairement avec leur longueur d'onde de résonance [4]. Par ailleurs, E. M. Larsson et al. ont également relevé un accroissement de la sensibilité avec la longueur d'onde de résonance pour des nanoparticules d'or en forme de disques et d'anneaux [2]. En outre, ces résultats font aussi écho aux travaux réalisés par Molly McBain Miller au cours de sa thèse [28, 32, 33], qui portaient sur des systèmes composés de nanoparticules uniques situées dans une matrice hôte homogène et dont nous reparlerons en détails au cours de la quatrième partie de ce chapitre.

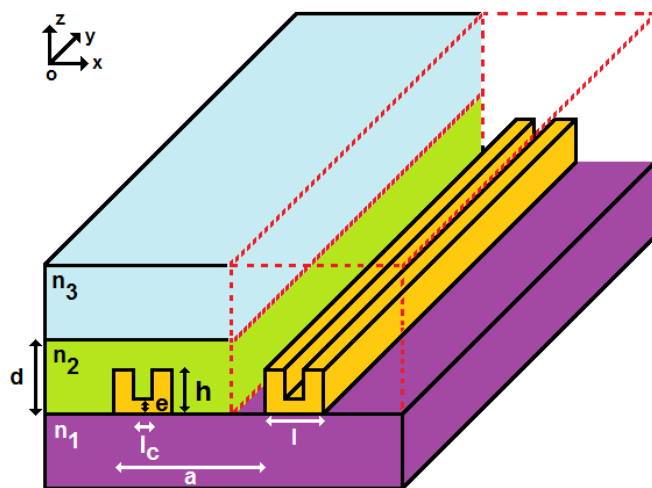


**Figure 3.19 :** Représentation de la sensibilité des différents capteurs plasmoniques étudiés en fonction de leur longueur d'onde de résonance, lorsque l'indice de réfraction du milieu de détection est  $n_3=1.333$ .

<sup>16</sup> Les largeurs totales à mi-hauteur utilisées dans le calcul des FoM sont celles des bandes de résonance lorsque l'indice de réfraction du milieu de détection est  $n_2=1.333$ .

### 3-3) Optimisation de la sensibilité d'un réseau de nanofils d'or de section droite en forme de « U »

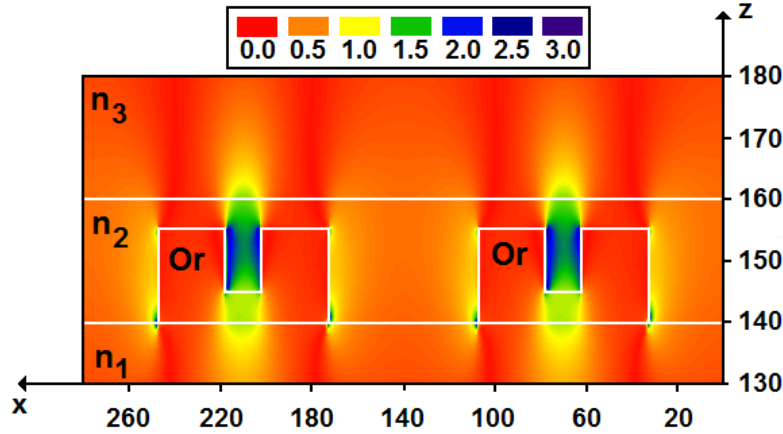
La figure 3.20 décrit la structure plasmonique considérée. Elle est constituée de nanofils d'or de section droite en forme de « U » qui sont déposés périodiquement ( $a=140$  nm) sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.00$ . Un diélectrique d'indice de réfraction  $n_2=1.45$  et d'épaisseur  $d=20$  nm recouvre les nanoparticules. Comme cela a déjà été évoqué précédemment, les nanoparticules métalliques ont tendance à subir des changements morphologiques quand elles sont exposées à des solutions aqueuses ou des solvants organiques [12, 13]. Les couvrir leur assure donc une protection physico-chimique. En ce qui concerne la taille des nanofils, leur largeur est  $l=75$  nm et leur hauteur est  $h=15$  nm. La base du « U » est définie par le paramètre  $e$  qui vaut 5 nm et l'écart entre les deux branches montantes du « U » est  $l_c=15$  nm. Le signal transmis par cette structure est enregistré dans le milieu de détection, dont l'indice de réfraction est désigné par  $n_3$ . Il présente une bande de résonance centrée autour de  $\lambda_{LSPR}=1040$  nm lorsque  $n_3=1.0$ , qui est décalée à  $\lambda_{LSPR}=1092$  nm lorsque  $n_3=1.5$ . En approximant la sensibilité par  $\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_3$ , on trouve que  $S=104$  nm/RIU, ce qui est assez faible. Nous allons voir dans cette partie, comment il est possible d'augmenter considérablement la sensibilité de ce système plasmonique, en modifiant les valeurs des paramètres le caractérisant.



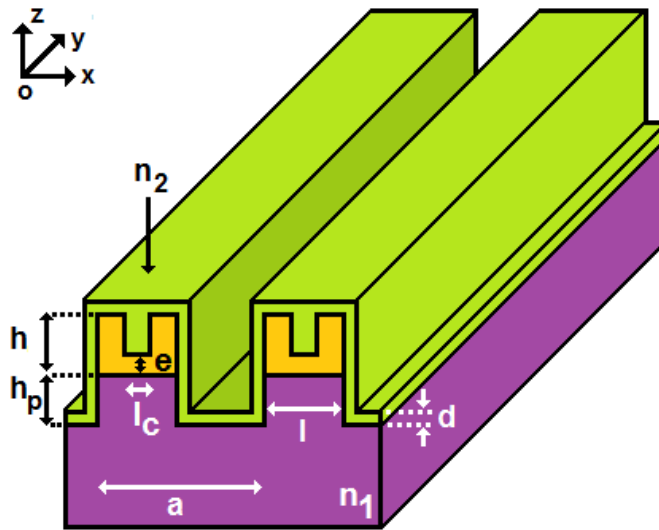
**Figure 3.20 :** Représentation schématique d'un réseau de nanofils d'or de section droite en forme de « U », déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.00$  et recouverts par un diélectrique d'indice de réfraction  $n_2=1.45$  d'épaisseur  $d=20$  nm. Les paramètres caractérisant les nanofils sont  $l=75$  nm,  $h=15$  nm,  $l_c=15$  nm et  $e=5$  nm. La période du réseau est  $a=140$  nm. L'excitation est réalisée dans le substrat par une onde électromagnétique se propageant suivant l'axe Oz et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe Ox.

La première démarche pour améliorer la sensibilité consiste à repenser la façon dont les nanoparticules sont recouvertes. En effet, les englober complètement dans le diélectrique d'indice de réfraction  $n_2$ , diminue fortement la surface de contact entre l'intense champ électrique localisé autour d'elles à la résonance et le milieu de détection (voir la figure 3.21). C'est pourquoi recouvrir les nanoparticules avec une fine couche de diélectrique épousant leur relief est plus judicieux. La nouvelle architecture du système étudié est représentée sur

la figure 3.22. On remarque que les nanofils sont surélevés par un pilier diélectrique de même indice de réfraction que le substrat et de hauteur  $h_p=30$  nm. Quant au matériau recouvrant les nanoparticules ( $n_2$ ), il suit le relief de ces dernières mis à part dans la cavité formée par les deux branches montantes du « U » qui est totalement obstruée. Ce système possède une bande de résonance centrée autour de  $\lambda_{LSPR}=974$  nm lorsque  $n_3=1.0$ , qui est décalée à  $\lambda_{LSPR}=1066$  nm lorsque  $n_3=1.5$ . La sensibilité est donc passée de  $S=104$  nm/RIU à  $S=184$  nm/RIU, ce qui correspond à une augmentation de 77%.

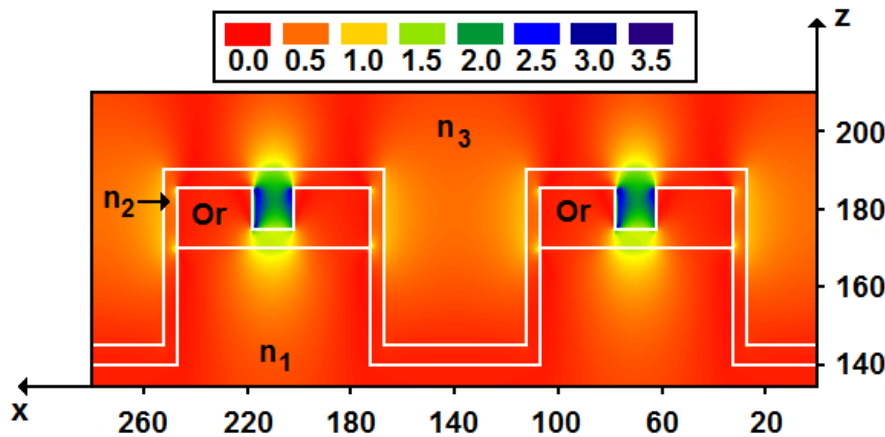


**Figure 3.21 :** Amplitude moyenne sur une période de la composante du champ électrique suivant l'axe des  $x$  à la résonance du système décrit sur la figure 3.20 ( $\lambda_{LSPR}=1040$  nm,  $n_3=1.00$ ).



**Figure 3.22 :** Représentation schématique d'un réseau de nanofils d'or de section droite en forme de « U », déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.00$  et surélevés par des piliers composés du même matériau ( $h_p=30$  nm). Les nanofils sont recouverts par un diélectrique d'indice de réfraction  $n_2=1.45$  d'épaisseur  $d=5$  nm, épousant leur relief et obstruant la cavité située entre les branches montantes du « U ». Les paramètres caractérisant les nanofils sont  $l=75$  nm,  $h=15$  nm,  $l_c=15$  nm et  $e=5$  nm. La période du réseau est  $a=140$  nm. L'excitation est réalisée dans le substrat par une onde électromagnétique se propageant suivant l'axe  $Oz$  et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe  $Ox$ .

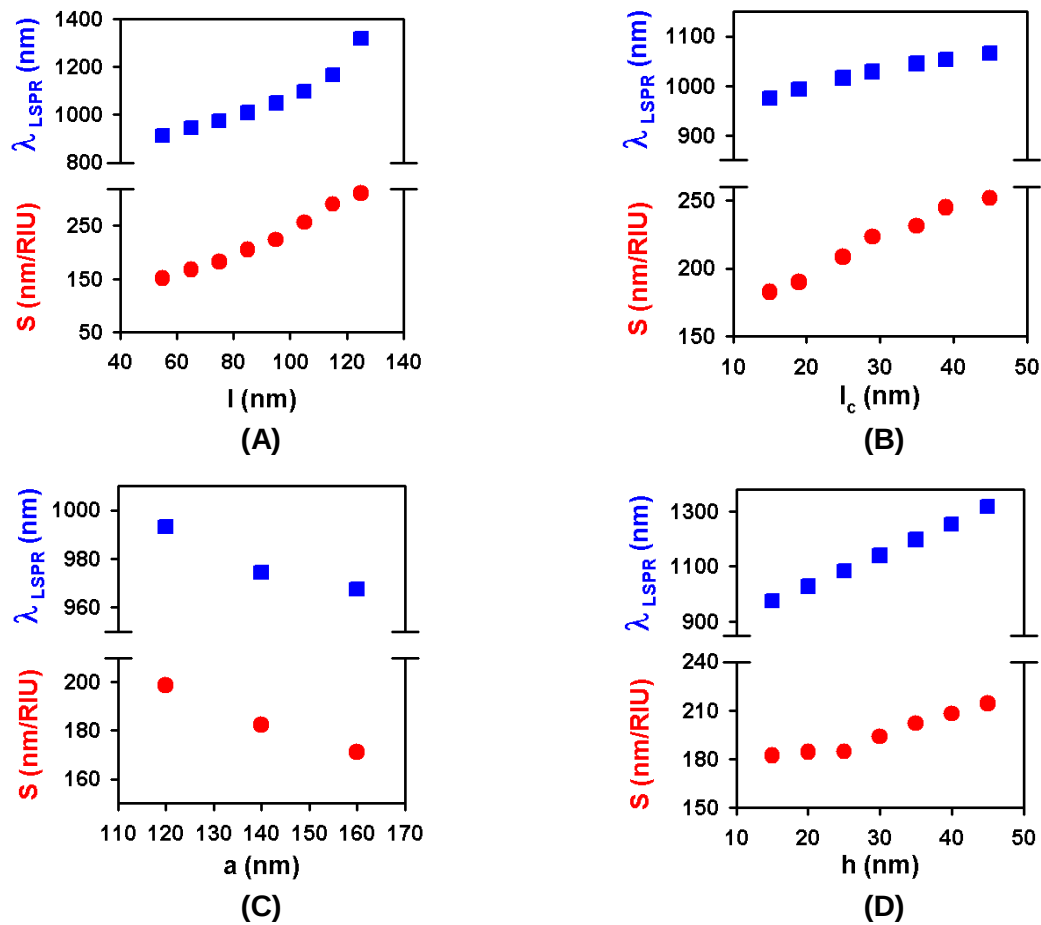
La figure 3.23 présente l'amplitude de la composante du champ électrique suivant l'axe des  $x$ , en chaque point de la grille FDTD à la résonance du système décrit sur la figure 3.22 ( $\lambda_{LSPR}=974$  nm,  $n_3=1.0$ ). On constate, comme sur la cartographie de champ précédente (figure 3.21), que la zone où le champ est le plus intense est située dans la cavité formée par les deux branches montantes du « U ». Il est par conséquent fort probable que la sensibilité augmente encore si on s'arrange pour que le diélectrique recouvrant les nanoparticules ( $n_2$ ) suive aussi leur relief dans cette zone, dégageant ainsi un nouvel accès au milieu de détection ( $n_3$ ).



**Figure 3.23 :** Amplitude moyenne sur une période de la composante du champ électrique suivant l'axe des  $x$  à la résonance du système décrit sur la figure 3.22 ( $\lambda_{LSPR}=974$  nm,  $n_3=1.0$ ).

Il est également possible d'optimiser la sensibilité du capteur étudié en jouant sur la valeur des paramètres géométriques le caractérisant, à savoir  $l$ ,  $h$ ,  $l_c$  et  $e$  ainsi que la période  $a$  du réseau. La figure 3.24 montre que plus les nanofils sont larges, meilleure est la sensibilité. En effet,  $S=151$  nm/RIU pour  $l=55$  nm et  $S=311$  nm/RIU pour  $l=125$  nm. Prendre des nanofils 2.27 fois plus larges a donc permis d'accroître la sensibilité de 106%. En ce qui concerne l'impact de la hauteur des nanofils, il est moindre, avec une augmentation de la sensibilité de 17% quand  $h$  passe de 15 à 45 nm. Par ailleurs, on observe que plus l'écart entre les deux branches montantes du « U » est important, plus la sensibilité est élevée. On relève entre autres que  $S=182$  nm/RIU pour  $l_c=15$  nm et que  $S=252$  nm/RIU pour  $l_c=45$  nm. Enfin, on note que la sensibilité augmente lorsque la période  $a$  du réseau diminue. La variation de la sensibilité en fonction du paramètre  $e$ , n'a quant à elle, pas été réalisée pour la structure considérée ici. On sait par contre, grâce à l'étude d'autres structures plasmoniques composées de réseaux de nanofils de section droite en forme de « U », commentée dans la première partie de ce chapitre illustrant l'influence du substrat sur la sensibilité (figure 3.2), qu'accroître  $e$  engendre une perte de sensibilité. Par exemple, le réseau de nanofils d'or en contact direct avec le milieu de détection, déposé sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.0$ , et caractérisé par les paramètres  $l=100$  nm,  $h=50$  nm,  $l_c=71$  nm,

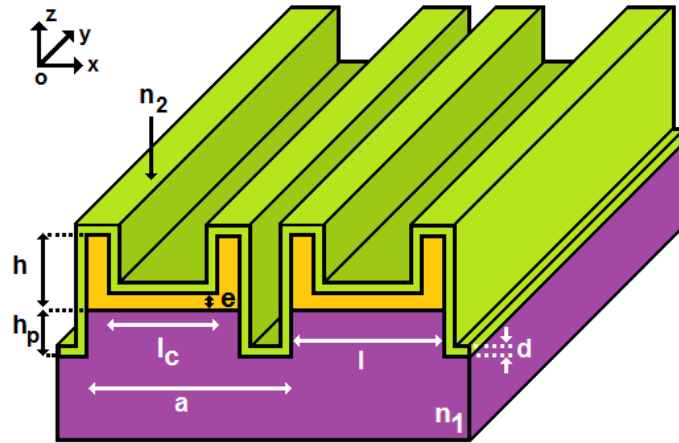
$a = 130$  nm présentait une sensibilité de 920 nm/RIU pour  $e = 5$  nm et de 393 nm/RIU, soit une diminution de 57%, pour  $e = 25$  nm.



**Figure 3.24 :** Evolution de la sensibilité (points rouges) et de la longueur d'onde de résonance pour  $n_3 = 1.0$  (carrés bleus) du système décrit sur la figure 3.22 en fonction de  $l$  (A),  $l_c$  (B),  $a$  (C) et  $h$  (D).

La figure 3.25 présente un capteur dont les paramètres ont été choisis de façon à combiner les facteurs ayant un impact positif sur la sensibilité. Par rapport au capteur décrit sur la figure 3.22, dont la sensibilité était de 184 nm/RIU, on observe les changements suivants :

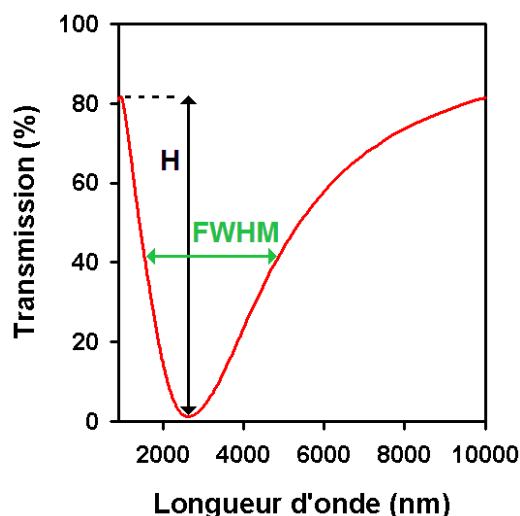
- l'indice de réfraction du substrat est réduit et passe de  $n_1 = 2.00$  à  $n_1 = 1.50$ ,
- le diélectrique recouvrant les nanoparticules épouse entièrement leur relief et son indice de réfraction est augmenté puisqu'il passe de  $n_2 = 1.45$  à  $n_2 = 2.63$ ,
- la hauteur des nanofils est augmentée et passe de  $h = 15$  nm à  $h = 50$  nm,
- la largeur des nanofils est augmentée et passe de  $l = 75$  nm à  $l = 125$  nm, diminuant ainsi l'espace inter-particules puisque la période du réseau est gardée constante ( $a = 140$  nm). Le fait que la largeur des nanofils soit plus grande permet également d'accroître l'écart entre les deux branches montantes du « U » et de faire passer  $l_c$  de 15 nm à 95 nm.



**Figure 3.25 :** Représentation schématisée d'un réseau de nanofils d'or de section droite en forme de « U », déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$  et surélevés par des piliers composés du même matériau ( $h_p=30$  nm). Les nanofils sont recouverts par un diélectrique d'indice de réfraction  $n_2=2.63$  d'épaisseur  $d=5$  nm et épousant leur relief. Les paramètres caractérisant les nanofils sont  $l=125$  nm,  $h=50$  nm,  $l_c=95$  nm et  $e=5$  nm. La période du réseau est  $a=140$  nm. L'excitation est réalisée dans le substrat par une onde électromagnétique se propageant suivant l'axe Oz et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe Ox.

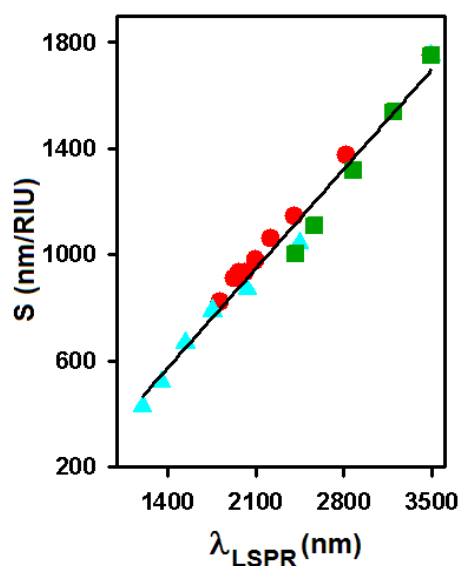
Ce nouveau capteur présente une bande de résonance située dans le proche infra-rouge, centrée autour de  $\lambda_{LSPR}=2621$  nm, lorsque l'indice de réfraction du milieu de détection est  $n_3=1.0$ . Pour  $n_3=1.5$ , la bande de résonance est déplacée de 875 nm, ce qui correspond à une sensibilité de 1750 nm/RIU. Les changements effectués permettent donc d'obtenir une sensibilité 9.5 fois supérieure à celle du capteur décrit sur la figure 3.22. L'origine de cette sensibilité élevée est due, entre autres, à la forme des nanofils. Par exemple, si on augmente le paramètre  $e$  de 5 à 50 nm, la section droite des nanofils change de forme et devient rectangulaire. La sensibilité et la longueur d'onde de résonance chutent alors respectivement à 327 nm/RIU et 734 nm ( $n_3=1.0$ ). Le fait que le diélectrique recouvrant les nanoparticules épouse leur relief, y compris dans la cavité située entre les deux branches montantes du « U », possède aussi son importance. En effet, si on remplit cette cavité de diélectrique, comme c'était le cas pour le système décrit sur la figure 3.22, on constate que la sensibilité tombe à 1363 nm/RIU. En outre, on remarque que les nanofils sont très proches les uns des autres (seuls 15 nm les séparent) et que l'indice de réfraction du diélectrique les recouvrant est assez élevé. La combinaison de ces deux facteurs engendre une intensification du confinement du champ électrique dans l'espace inter-particules, à l'origine d'un accroissement de la sensibilité [34]. Ainsi, enlever la couverture diélectrique des nanoparticules fait passer la sensibilité de 1750 nm/RIU à 1497 nm/RIU et augmenter le paramètre  $a$  de 140 à 246 nm fait chuter la sensibilité de 1750 nm/RIU à 823 nm/RIU. Cependant, ce capteur possède deux inconvénients dont le premier est illustré sur la figure 3.26. On constate que la bande de résonance est asymétrique et s'élargit fortement du côté

des longueurs d'onde supérieures à la longueur d'onde de résonance. La largeur totale à mi-hauteur relevée pour  $n_3=1.0$  est de 3367 nm, ce qui est très élevé.



**Figure 3.26 :** Spectre de transmission du système décrit sur la figure 3.25 pour  $n_3=1.0$ . Les flèches indiquent comment la largeur totale à mi-hauteur de la bande de résonance a été déterminée.

Le second inconvénient provient du fait que la résonance du capteur se produit autour de 2621 nm pour  $n_3=1.0$  et de 3496 nm pour  $n_3=1.5$ , soit bien au-dessus de 1900 nm, limite à partir de laquelle l'eau commence à présenter une forte absorption. Il apparaît donc nécessaire, pour des applications biologiques, d'avoir un capteur dont la bande de résonance se situe en-deçà de cette limite. La figure 3.27 illustre comment trouver le meilleur compromis entre sensibilité et longueur d'onde de résonance. Elle représente la sensibilité du capteur décrit sur la figure 3.25 en fonction de sa longueur d'onde de résonance pour  $n_3=1.5$ . Les points rouges ont été obtenus en faisant varier  $a$  entre 140 nm et 246 nm par pas de 10 nm, les triangles bleus clairs ont été obtenus en faisant varier  $e$  entre 5 nm et 35 nm par pas de 5 nm, et les carrés verts ont été obtenus en faisant varier  $l_c$  entre 15 nm et 95 nm par pas de 20 nm.



**Figure 3.27 :** Représentation de la sensibilité du capteur décrit sur la figure 3.25 en fonction de sa longueur d'onde de résonance pour  $n_3=1.5$ . Les points rouges ont été obtenus en faisant varier la période  $a$  du réseau, les triangles bleus clairs ont été obtenus en faisant varier le paramètre  $e$  et les carrés verts ont été obtenus en faisant varier la distance  $l_c$  entre les deux branches du « U ». L'équation de la droite noire est :  $S=C_d \times \lambda_{LSPR}+S_0$ . Les coefficients  $C_d$  et  $S_0$  ont été obtenus par une méthode de régression linéaire et sont égaux à :  $C_d=0.5361 \pm 0.0219 \text{ RIU}^{-1}$  et  $S_0=-180.5278 \pm 50.2605 \text{ nm/RIU}$ .

On constate que tous les points de la figure 3.27 sont quasiment alignés sur une même droite et que la sensibilité maximale pouvant être atteinte, tout en restant en dessous de la limite  $\lambda_{LSPR} < 1900$  nm, est d'environ 800 nm/RIU. Le tableau 3.1 donne les valeurs des paramètres d'un capteur dont la bande de résonance est située en-dessous de cette limite.

|                                                        | Valeurs des paramètres caractérisant le capteur plasmonique                     |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Nanofils d'or de section droite en forme de « U »      | $l=120$ nm, $h=50$ nm, $a=165$ nm, $e=10$ nm, $l_c=90$ nm                       |
| Piliers diélectriques                                  | $l=120$ nm, $h_p=30$ nm, $n_1=1.45$                                             |
| Substrat et diélectrique recouvrant les nanoparticules | $n_1=1.45$ , $n_2=2.63$ , $d=5$ nm                                              |
| Longueur d'onde de résonance, sensibilité et FWHM      | $\lambda_{LSPR}(n_3=1.00)=1197$ nm<br>S=783 nm/RIU<br>FWHM( $n_3=1.00$ )=559 nm |

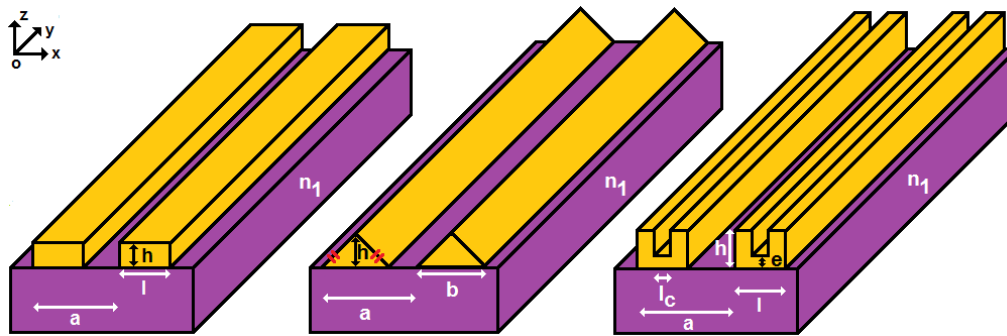
**Tableau 3.1:** Valeurs des paramètres caractérisant un capteur plasmonique dont bande de résonance est située en-dessous de la bande d'absorption de l'eau ( $\lambda_{LSPR} < 1900$  nm). Pour mémoire, le diélectrique recouvrant les nanoparticules épouse entièrement leur relief, y compris dans la cavité séparant les deux branches montantes du « U ».

Comme dans la partie 3, lors de la comparaison de la sensibilité des capteurs composés de réseaux de nanoparticules d'or en forme de disques, d'anneaux, d'ellipsoïdes et d'étoiles, on remarque ici une corrélation entre sensibilité et longueur d'onde de résonance. En effet, que ce soit sur les figures 3.24 et 3.27, on observe que l'accroissement de la sensibilité va de paire avec l'augmentation de la longueur d'onde de résonance. Nous analyserons plus en détails cet intéressant lien entre S et  $\lambda_{LSPR}$ , dans la quatrième et dernière partie de ce chapitre.

## 4) Lien entre sensibilité et longueur d'onde de résonance

### 4-1) Représentation de la sensibilité de nanofils de différentes géométries en fonction de leur longueur d'onde de résonance

On reprend ici les trois types de systèmes plasmoniques utilisés dans la première partie de ce chapitre afin d'explorer l'impact du substrat sur la sensibilité. La figure 3.28 rappelle comment ces systèmes sont construits et étudiés. On se limitera à deux cas : le cas où les nanofils sont situés dans une matrice hôte homogène ( $n_1=n_2$ ) et le cas où les nanofils sont déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$ . Pour mémoire, la sensibilité des différentes structures considérées a été déterminée, en repérant la position du mode de résonance principal<sup>17</sup> sur leurs spectres de transmission lorsque  $n_2=1.0$  et  $n_2=1.5$ , puis en l'approximant par  $\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_2$ .

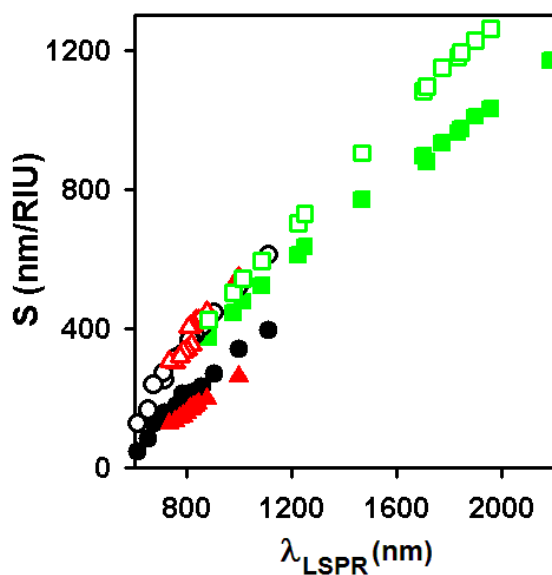


**Figure 3.28 :** Représentation schématique des différents systèmes étudiés, constitués de réseaux de nanofils d'or infiniment périodiques et de section droite rectangulaire, triangulaire et en forme de « U ». Le comportement de ces systèmes est simulé par un code FDTD à 2 dimensions et l'or est décrit par un modèle de Lorentz-Drude [9]. L'excitation des nanofils est faite dans le substrat, qui est représenté en violet, par une onde électromagnétique se propageant suivant l'axe Oz et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe Ox. Le signal transmis est enregistré dans le milieu de détection qui n'est pas représenté. Il est situé au-dessus et autour des nanoparticules et son indice de réfraction est désigné par  $n_2$ .

On voit sur la figure 3.29, l'évolution de la sensibilité des trois types de nanofils considérés en fonction de leur longueur d'onde de résonance. Les points correspondant aux nanofils de section droite rectangulaire sont représentés par des cercles. Un des ces points correspond à un système caractérisé par  $h=15$  nm,  $l=125$  nm et  $a=140$  nm. Les autres points ont été obtenus en modifiant tour à tour la hauteur, la largeur et la période d'un système de référence caractérisé par  $h=15$  nm,  $l=100$  nm et  $a=125$  nm. La variation de la hauteur a été réalisée sur un intervalle allant de 15 à 55 nm, celle de la largeur sur un intervalle allant de 60 à 100 nm et celle de la période sur un intervalle allant de 115 à 155 nm. Les points correspondant aux nanofils de section droite triangulaire sont représentés par des triangles.

<sup>17</sup> On entend par mode de résonance principal, le mode dont la longueur d'onde de résonance est la plus élevée et la transmission la plus faible. Seuls certains des systèmes étudiés présentent une réponse multimodale.

Ils ont été obtenus en modifiant tour à tour la hauteur, la base et la période d'un système de référence caractérisé par  $h=55$  nm,  $b=126$  nm et  $a=145$  nm. La variation de la hauteur a été réalisée sur un intervalle allant de 55 à 95 nm, celle de la base sur un intervalle allant de 96 à 126 nm et celle de la période sur un intervalle allant de 145 à 185 nm. Enfin, les points correspondant aux nanofils de section droite en forme de « U » sont représentés par des carrés. Trois de ces points se rapportent à des systèmes caractérisés par :  $l=80$  nm,  $h=50$  nm,  $a=130$  nm,  $e=10$  nm et  $l_c=51$  nm -  $l=80$  nm,  $h=50$  nm,  $a=150$  nm,  $e=15$  nm et  $l_c=41$  nm -  $l=80$  nm,  $h=50$  nm,  $a=160$  nm,  $e=20$  nm et  $l_c=41$  nm. Les autres ont été obtenus en modifiant tour à tour la période, l'épaisseur de la base ( $e$ ) et l'écart entre les deux branches montantes ( $l_c$ ) du « U » d'un système de référence caractérisé par  $l=100$  nm,  $h=50$  nm,  $a=130$  nm,  $e=5$  nm et  $l_c=71$  nm. La variation de la période a été réalisée sur un intervalle allant de 120 à 160 nm, celle de l'épaisseur  $e$  sur un intervalle allant de 5 à 25 nm et celle de l'écart entre les branches du « U » sur un intervalle allant de 31 à 71 nm. L'annexe 1 regroupe toutes ces données sous forme d'un tableau associant à chaque système sa longueur d'onde de résonance pour  $n_1=n_2=1.5$  et sa sensibilité en nm/RIU.



**Figure 3.29 :** Représentation de la sensibilité des différents nanofils étudiés en fonction de leur longueur d'onde de résonance pour  $n_2=1.5$ . Les points obtenus pour les nanofils de section droite rectangulaire, triangulaire et en forme de « U » sont représentés respectivement par des cercles, des triangles et des carrés. Les symboles non remplis correspondent au cas où les nanoparticules sont situées dans une matrice hôte homogène ( $n_1=n_2$ ). Les symboles remplis correspondent au cas où les nanoparticules sont déposées sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$ . Les paramètres géométriques de l'ensemble des systèmes considérés sont fournis dans l'annexe 1.

Deux éléments importants se dégagent de cette figure :

- Premièrement, considérons le cas des nanoparticules situées dans une matrice hôte homogène (points représentés par des cercles, des triangles et des carrés non remplis). On observe que l'évolution de la sensibilité des nanofils en fonction de leur longueur d'onde de résonance, quel que soit leur forme (triangulaire, rectangulaire, « U »), leur taille, ou leur degré de couplage, appartient à la même courbe. Autrement dit, l'évolution de la sensibilité en fonction de la longueur d'onde de résonance est

régie par une loi indépendante de la forme, de la taille et de la période des nanoparticules.

- Deuxièmement, dans le cas des réseaux de nanofils déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$ , on constate que la loi régissant l'évolution de la sensibilité en fonction de la longueur d'onde de résonance n'est plus indépendante de la forme des nanoparticules. On observe en effet trois courbes distinctes correspondant chacune à un type de nanofils. De plus, les cas étudiés ne montrent pas, pour un type de nanofils donné, de dépendance de la sensibilité en fonction de ses paramètres géométriques ou du degré de couplage. Enfin, l'écart entre sensibilité, en présence et en absence de substrat, s'accroît lorsque la longueur d'onde de résonance augmente, quelle que soit la forme des nanoparticules.

#### 4-2) Origine de l'indépendance vis-à-vis de la forme des nanoparticules de l'évolution de la sensibilité en fonction de $\lambda_{LSPR}$ dans le cas d'une matrice hôte homogène

Molly McBain Miller a étudié au cours de sa thèse les facteurs contrôlant la sensibilité de nanoparticules plasmoniques de différentes formes. Ses travaux l'ont amenée à développer une formule analytique valable dans l'approximation quasi-statique, reliant la sensibilité de nanoparticules métalliques uniques situées dans une matrice hôte homogène, à leur longueur d'onde de résonance [28, 32, 33]. Elle définit la sensibilité comme suit :

$$S = \frac{d\lambda_{LSPR}}{dn} = \frac{\frac{d\varepsilon'_{LSPR}}{dn}}{\left. \frac{d\varepsilon'(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda_{LSPR}}} \quad (3.31)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction de la matrice hôte et  $\varepsilon'$  est la partie réelle de la fonction diélectrique du métal constituant la nanoparticule. La sensibilité est subordonnée aux mêmes relations que celles déterminant la longueur d'onde de résonance plasmonique d'une nanoparticule, à savoir :

- la condition de résonance ( $\varepsilon'_{LSPR}$ ) qui dépend de la forme de la nanoparticule et de l'indice de réfraction de sa matrice hôte et,
- la façon dont la partie réelle de la permittivité diélectrique de la nanoparticule évolue en fonction de la longueur d'onde ( $\varepsilon'(\lambda)$ ).

De plus, la formule 3.31 montre que la sensibilité est reliée à la variation de la condition de résonance en fonction de  $n$  et qu'elle est inversement proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe  $\varepsilon'(\lambda)$  à la résonance.

On considère une nanoparticule dont les dimensions sont petites par rapport aux variations locales du champ électromagnétique (régime quasi-statique) et dont les valeurs principales du tenseur de polarisabilité peuvent être approximées par [35] :

$$\alpha_i = V \frac{\varepsilon_{NP}(\lambda) - n^2}{n^2 + L_i(\varepsilon_{NP}(\lambda) - n^2)}, i = x, y, z \quad (3.32)$$

où  $V$ ,  $\varepsilon_{NP}(\lambda) = \varepsilon'(\lambda) + i\varepsilon''(\lambda)$  et  $L_i$  sont respectivement le volume, la fonction diélectrique de la nanoparticule et des facteurs géométriques. Les paramètres  $L_i$  dépendent de la forme de la nanoparticule et reflètent la façon celle-ci se dépolarise dans les trois directions de l'espace. Si la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal constituant la nanoparticule est petite ou varie lentement avec la longueur d'onde, on a alors la condition de résonance suivante :

$$\varepsilon'_{LSPR} = -n^2 \left( \frac{1 - L_i}{L_i} \right) \quad (3.33)$$

Soit  $\chi_i$  un autre paramètre dépendant de la forme de la nanoparticule que l'on définit comme suit :

$$\chi_i = \frac{1}{2} \left( \frac{1 - L_i}{L_i} \right) \quad (3.34)$$

En insérant le paramètre  $\chi_i$  dans l'équation (3.33), la condition de résonance devient :

$$\varepsilon'_{LSPR} = -2\chi_i n^2 \quad (3.35)$$

Comme nous l'avons vu précédemment, la condition de résonance influence la sensibilité au travers de sa dérivée par rapport à l'indice de réfraction de la matrice hôte :

$$\frac{d\varepsilon'_{LSPR}}{dn} = -4\chi_i n = \frac{2}{n} \varepsilon'_{LSPR} \quad (3.36)$$

En approximant l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique du métal constituant la nanoparticule par une fonction affine ( $\varepsilon'(\lambda) \cong A\lambda + B$ ), on obtient :

$$\varepsilon'_{LSPR} = A\lambda_{LSPR} + B \quad (3.37)$$

$$\left. \frac{d\varepsilon'(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda_{LSPR}} = A \quad (3.38)$$

Ce qui conduit à la formule analytique suivante pour la sensibilité :

$$S = \frac{2}{n} \lambda_{LSPR} + \frac{2B}{nA} \quad (3.39)$$

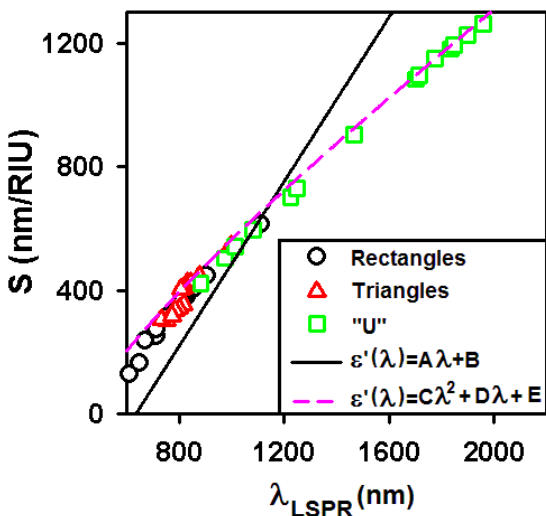
L'évolution de la sensibilité en fonction de la longueur d'onde de résonance donnée par la formule de Molly McBain Miller (équation (3.39)) est représentée sur la figure 3.30 pour  $n=1.5$ . Les coefficients  $A$  et  $B$  ont été obtenus par une méthode de régression linéaire réalisée sur la partie réelle de la permittivité de l'or, permittivité calculée par le même modèle de Lorentz-Drude [9] que celui implémenté dans le code FDTD, et sur un domaine spectral allant de 500 à 2200 nm (voir la figure 3.31). On n'observe pas de concordance entre les valeurs de la sensibilité calculées avec la formule analytique (3.39) et les valeurs de la sensibilité fournies par la méthode FDTD pour les différents types de nanofils d'or étudiés dans le cas d'une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n_1=n_2=1.5$ . La figure 3.31 apporte une explication. En effet, on constate qu'une fonction affine ne permet pas de bien représenter la dispersion de la partie réelle de la permittivité de l'or sur le domaine de longueurs d'onde considéré. Par ailleurs, on voit qu'utiliser un polynôme du second degré offre un bien meilleur ajustement. La nouvelle équation décrivant  $\varepsilon'(\lambda)$  est donc la suivante :

$$\varepsilon'(\lambda) = C\lambda^2 + D\lambda + E \quad (3.40)$$

Ce qui conduit à reformuler l'expression analytique de la sensibilité :

$$S = \frac{2(C\lambda_{LSPR}^2 + D\lambda_{LSPR} + E)}{n(2C\lambda_{LSPR} + D)} \quad (3.41)$$

On voit sur la figure 3.30 que les valeurs de la sensibilité obtenues par la formule analytique (3.41) concordent avec celles obtenues par la méthode FDTD. On observe tout de même une légère surestimation de la sensibilité par rapport aux résultats fournis par la simulation numérique, surestimation qui augmente lorsque la longueur d'onde diminue.



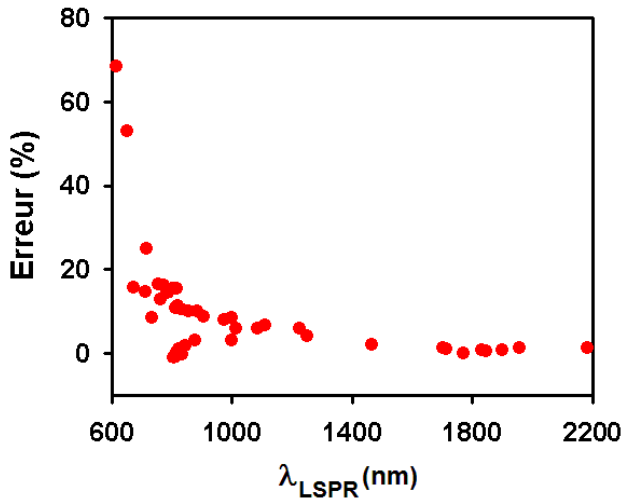
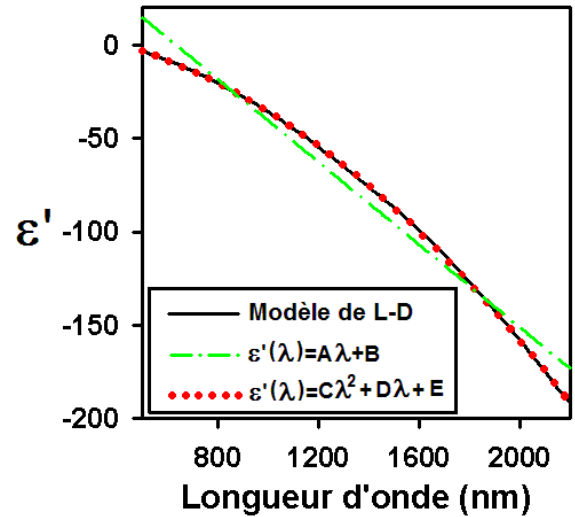
**Figure 3.30 :** Représentation de la sensibilité en fonction de la longueur d'onde de résonance. Les cercles noirs, les triangles rouges et les carrés vert clair correspondent aux résultats obtenus par la méthode FDTD, pour les différents types de nanofils d'or étudiés et dans le cas d'une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n_1=n_2=1.5$ . La courbe en trait plein noir représente la sensibilité calculée à partir de la formule analytique (3.39). La courbe en tirets roses représente la sensibilité calculée à partir de la formule analytique (3.41).

**Figure 3.31 :** Représentation de la partie réelle de la permittivité diélectrique de l'or en fonction de la longueur d'onde. La courbe en trait plein noir a été obtenue par un modèle de Lorentz-Drude [9]. La courbe en tirets et pointillés vert clair a été obtenue par un fit linéaire de la courbe noire. On a :

$A = -0.1107 \pm 0.0021$  et  $B = 70.3263 \pm 2.9979$ .

La courbe en pointillés rouges a été obtenue par un fit quadratique de la courbe noire. On a :

$C = -3.8251 \times 10^{-5} \pm 2.5340 \times 10^{-7}$ ,  $D = -0.0074 \pm 0.0007$  et  $E = 10.0976 \pm 0.4308$ . Les fits ont été réalisés sur un domaine de longueur d'onde allant de 500 à 2200 nm.



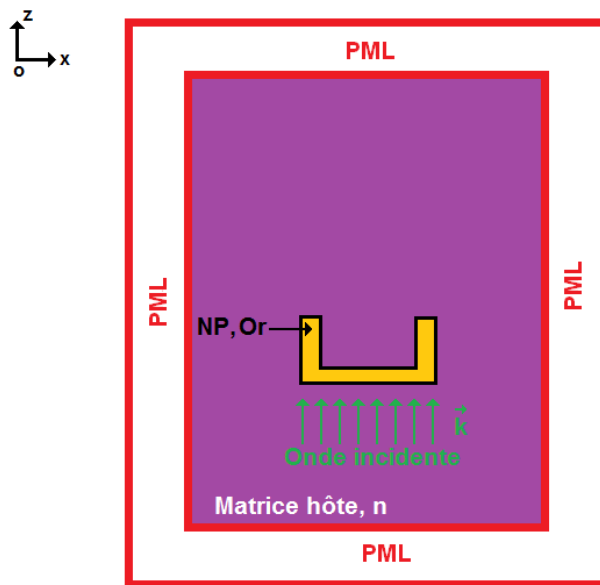
**Figure 3.32 :** Représentation du pourcentage d'erreur entre la sensibilité prédite par la formule analytique (3.41) ( $S_{th}$ ) et celle obtenue par la méthode FDTD ( $S_{FDTD}$ ). L'erreur a été calculée comme suit :

$$\text{Erreur} = \frac{S_{th} - S_{FDTD}}{S_{FDTD}}$$

La figure 3.32 montre également que la formule analytique (3.41) prédit la sensibilité des structures plasmoniques étudiées de façon plus précise pour les grandes longueurs d'onde. Par ailleurs, on constate que deux points présentent une erreur très importante. Il s'agit des points situés à  $\lambda_{LSPR} = 612.5$  nm et  $\lambda_{LSPR} = 650.5$  nm, qui possèdent respectivement une erreur de 68.5% et de 52.9%. Le premier de ces points correspond au cas d'un réseau de nanofils de section droite rectangulaire de largeur  $l = 100$  nm et de hauteur  $h = 55$  nm. Quant au deuxième de ces points, il correspond aussi au cas d'un réseau de nanofils de section droite rectangulaire de largeur  $l = 100$  nm, mais de hauteur légèrement plus faible, à savoir  $h = 45$  nm. Ces nanofils font partie des plus grands nanofils qui aient été étudiés. Il est donc fort possible que l'écart important entre les sensibilités prédites par la formule analytique, et les sensibilités obtenues par la méthode FDTD, soit dû au fait que leur taille (et notamment leur hauteur) est trop élevée pour satisfaire les conditions d'application de l'approximation quasi-

statique. De plus, la résonance plasmonique de ces nanofils se situe dans une gamme spectrale où la partie réelle de la permittivité de l'or est faible, et où la partie imaginaire augmente en raison de l'apparition des transitions inter-bandes en-deçà de  $\lambda=667$  nm. L'approximation ayant permis d'établir la condition de résonance (équation (3.33)) est donc moins bien respectée que dans le cas des nanofils présentant une bande de résonance dans le proche infra-rouge. Les autres points présentent tous une erreur inférieure à 20%, à l'exception du point dont l'abscisse est  $\lambda_{LSPR}=714.3$  nm et dont l'erreur est de 24.9%. Ce point correspond au cas d'un réseau de nanofils de section droite rectangulaire de largeur  $l=100$  nm et de hauteur  $h=35$  nm.

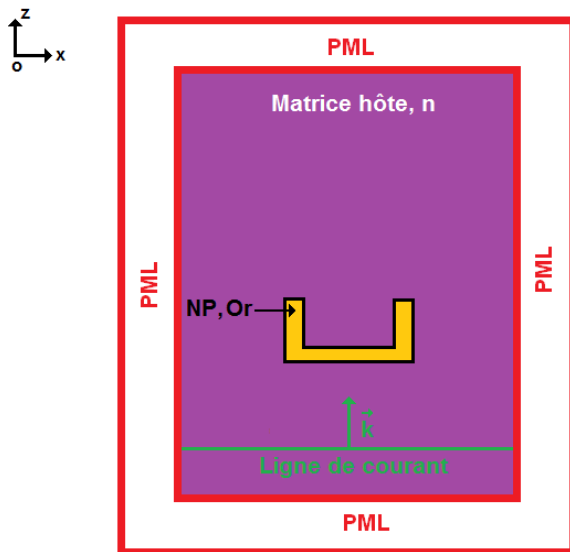
Il est intéressant de noter que la formule analytique (3.41) n'est a priori valable que dans le cas d'une nanoparticule unique. Or, les nanofils étudiés sont tous organisés sous forme de réseaux. L'analyse d'un nanofil unique situé dans une matrice hôte homogène passe par la création d'un espace 2D entièrement bordé de PML (Perfectly Matched Layers) [36], afin de simuler l'espace libre tout autour du domaine de calcul (voir la figure 3.33).



**Figure 3.33 :** Représentation schématique du domaine d'intérêt qui est constitué d'une unique nanoparticule d'or située dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n$ . La nanoparticule est excitée par une onde électromagnétique plane se propageant suivant l'axe  $Oz$  et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe  $Ox$ . Ce domaine est entièrement entouré de PML, de façon à empêcher les réflexions parasites sur les bords de la fenêtre de calcul.

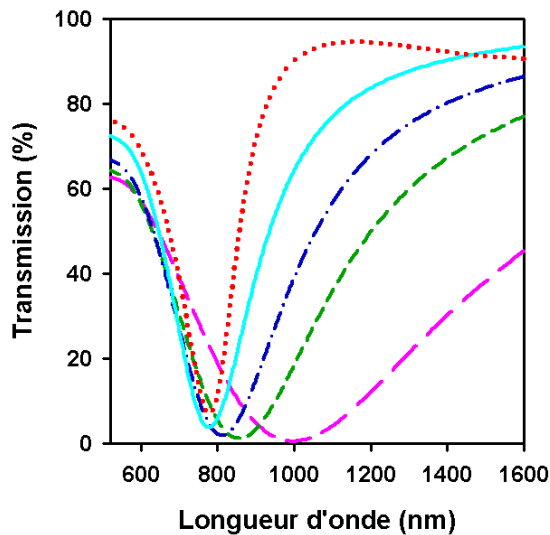
Une des difficultés rencontrées avec ce type de systèmes réside dans l'implémentation de la source, qui est une onde électromagnétique plane se propageant dans un domaine de calcul fini, alors que son front d'onde, lui, possède une extension spatiale infinie. Afin de pallier ce problème, il convient d'injecter la source dans la grille FDTD par une méthode appelée TF/SF, où TF/SF est l'acronyme anglais de Total-Field/Scattered-Field [37]. Une brève description du principe de cette méthode figure dans l'annexe 2. La méthode TF/SF n'a pas pu être implémentée à temps dans l'algorithme FDTD. Nous avons donc décidé de

compléter l'étude sur les nanofils en procédant autrement. Ainsi, le cas des nanofils uniques a été traité en utilisant le même code FDTD que précédemment. Les conditions aux limites périodiques appliquées suivant l'axe  $Ox$  ont simplement été remplacées par des PML. De plus, l'excitation de la structure ne se fait plus par une ligne de courant infinie, mais par une ligne de courant finie, s'arrêtant là où commencent les PML (voir la figure 3.35). Enfin, quelques précautions ont été prises dans le but de vérifier la fiabilité des résultats numériques obtenus.

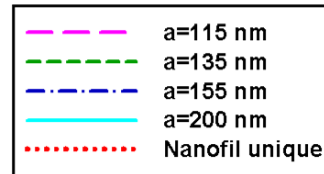


**Figure 3.35 :** Représentation schématique du domaine d'intérêt qui est constitué d'une unique nanoparticule d'or située dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n$ . Il est entièrement entouré de PML, de façon à empêcher les réflexions parasites sur les bords de la fenêtre de calcul. L'excitation est réalisée par une ligne de courant finie, parallèle à l'axe  $Ox$ , qui crée dans la grille FDTD une onde électromagnétique plane se propageant suivant l'axe  $Oz$  et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe  $Ox$ .

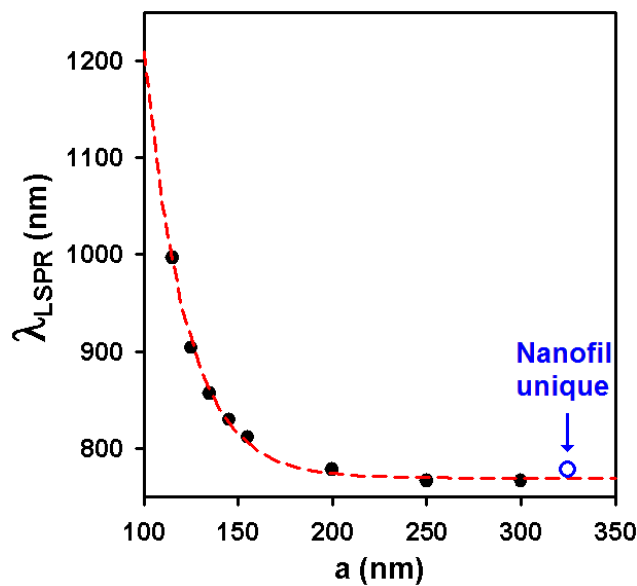
Par exemple, on voit sur la figure 3.36 différents spectres de transmission. Le spectre en pointillés rouges est celui d'un nanofil d'or unique, de section droite rectangulaire de largeur  $l=100$  nm et de hauteur  $h=15$  nm, situé dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n=1.5$ . Son allure est correcte et il présente une bande de résonance centrée autour de  $\lambda_{LSPR}=778$  nm. Les autres spectres de transmission sont ceux d'un réseau de nanofils d'or dont on fait varier la période  $a$ . Ces nanofils sont exactement identiques au nanofil unique, autrement dit, ils possèdent la même largeur et la même hauteur. En outre, tout comme le nanofil unique, ils sont situés dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n=1.5$ . On constate que la bande de résonance du réseau s'affine lorsque la période du réseau augmente. De plus, la longueur d'onde de résonance diminue à mesure que les nanofils s'éloignent les uns des autres. La bande de résonance du réseau caractérisé par  $a=200$  nm est d'ailleurs centrée autour de la même longueur d'onde que celle du nanofil unique.



**Figure 3.36 :** Comparaison des spectres de transmission de nanofils d'or de section droite rectangulaire ( $l=100$  nm,  $h=15$  nm), situés dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n=1.5$ . Les spectres ont été normalisés par le spectre de transmission de la matrice hôte sans la nanoparticule. La courbe en pointillés rouge correspond au spectre de transmission d'un nanofil unique. Les autres courbes correspondent aux spectres de transmission d'un réseau de nanofils de période  $a$ .



La figure 3.37 représente l'évolution de la longueur d'onde de résonance des réseaux de nanofils d'or en fonction de leur période  $a$ . Entre  $a=100$  nm et  $a=150$  nm, la position de la bande de résonance est très sensible à la valeur de la période et la décroissance de  $\lambda_{LSPR}$  quand  $a$  augmente peut être décrite par une fonction exponentielle (courbe tracée avec des tirets rouges). Ce phénomène est caractéristique d'un couplage des nanoparticules par l'intermédiaire de leurs champs évanescents. Au-delà de  $a=150$  nm, la diminution de la longueur d'onde de résonance avec l'accroissement de la période devient de plus en plus faible. Par ailleurs,  $\lambda_{LSPR}=766$  nm à la fois pour  $a=250$  nm et pour  $a=300$  nm. On en déduit que la réponse des nanoparticules appartenant à ces réseaux est très proche de celle d'une nanoparticule unique. En effet, entre  $a=250$  nm et  $a=300$  nm, la distance séparant les nanofils est assez grande pour empêcher tout recouvrement de leurs champs évanescents. De plus, ils ne sont pas encore suffisamment éloignés pour que le couplage radiatif entre en jeu, ce qui se serait traduit par une augmentation de la longueur d'onde de résonance. On dispose par conséquent d'un bon indicateur pour vérifier si la longueur d'onde de résonance du nanofil unique est correcte. Celle-ci est représentée par un cercle bleu sur la figure 3.37 pour  $a=325$  nm, ce qui est une position arbitraire sur l'axe des abscisses. On voit qu'elle est légèrement supérieure à la longueur d'onde de résonance observée dans le cas d'un réseau de nanofils découplés (+12 nm), ce qui constitue un résultat satisfaisant.



**Figure 3.37 :** Evolution de la longueur d'onde de résonance en fonction de la période, d'un réseau de nanofils d'or de section droite rectangulaire ( $l=100$  nm,  $h=15$  nm), situé dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n=1.5$ . Les points noirs ont été obtenus par la méthode FDTD. La courbe tracée avec des tirets rouges a été obtenue par un fit monoexponentiel réalisé sur les données issues de la FDTD :

$$\lambda_{LSPR} = \lambda_0 + \delta e^{-a/\Lambda} \text{ avec}$$

$$\lambda_0 = 769.5081 \pm 3.3848 \text{ nm,}$$

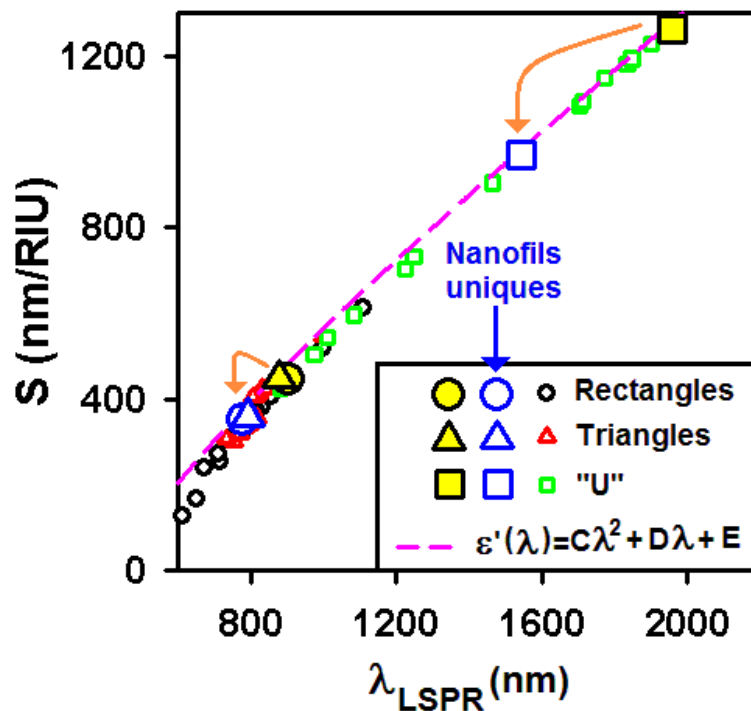
$$\delta = 42096.5571 \pm 12797.0535 \text{ nm et}$$

$$\Lambda = 21.9298 \pm 1.2504 \text{ nm.}$$

Le cercle bleu représente la longueur d'onde de résonance d'un nanofil unique de mêmes dimensions et situé dans la même matrice hôte que les nanofils organisés en réseaux. Ce point est arbitrairement positionné en  $a=325$  nm.

La figure 3.38 représente l'évolution de la sensibilité des différents réseaux de nanofils d'or étudiés par la méthode FDTD, en fonction de leur longueur d'onde de résonance dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n=1.5$ . Le cas des nanofils de section droite rectangulaire correspond aux cercles noirs, le cas des nanofils de section droite triangulaire correspond aux triangles rouges et le cas des nanofils de section droite en forme de « U » correspond aux carrés vert clair. Les symboles ont été volontairement rétrécis afin de faciliter la lecture du graphique. La courbe en tirets roses a été obtenue à partir de la formule analytique de la sensibilité, déterminée grâce à un fit quadratique de la partie réelle de la permittivité de l'or (équation (3.41)). Des points bleus ont été ajoutés sur le graphique, dans le but de voir comment évolue la sensibilité de nanofils uniques, situés dans la même matrice hôte que les réseaux. Prenons le cas du nanofil unique de section droite en forme de « U » (carré bleu). Sa longueur d'onde de résonance est  $\lambda_{LSPR}=1542$  nm et sa sensibilité est  $S=970$  nm/RIU. Le carré jaune sur la figure 3.38 correspond au même système, mais avec des nanofils organisés en réseau de période  $a=130$  nm. Sa longueur d'onde de résonance est  $\lambda_{LSPR}=1956$  nm et sa sensibilité est  $S=1264$  nm/RIU. Passer d'un réseau de nanoparticules, à une nanoparticule unique, a donc engendré une diminution de la longueur d'onde de résonance et une perte de sensibilité. De plus, on remarque que le déplacement conjugué de la longueur d'onde de résonance et de la sensibilité, s'est fait le long de la courbe en tirets roses, ce qui est symbolisé par une flèche orange sur la figure. On retrouve un comportement identique lors du passage d'un réseau de nanofils de section droite

triangulaire (triangle bleu) et d'un réseau de nanofils de section droite rectangulaire (cercle bleu) à un système composé d'un unique nanofil (triangle et cercle jaunes). On en déduit donc que les réseaux sont plus sensibles, du fait de l'augmentation de leur longueur d'onde de résonance, augmentation due au couplage inter-particules. En outre, il est intéressant de noter que les points de coordonnées ( $\lambda_{LSPR}$ ,  $S$ ) des systèmes composés de réseaux de nanoparticules, tout comme ceux des systèmes composés d'une unique nanoparticule, appartiennent à la même courbe.



**Figure 3.38 :** Représentation de la sensibilité en fonction de la longueur d'onde de résonance. Les cercles noirs, les triangles rouges et les carrés vert clair correspondent aux résultats obtenus par la méthode FDTD, pour les différents réseaux de nanofils d'or étudiés et dans le cas d'une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n_1=n_2=1.5$ . La courbe en pointillés roses représente la sensibilité calculée à partir de la formule analytique (3.41), soit quand la partie réelle de la permittivité de l'or est représentée par un polynôme de degré 2. Les symboles bleus correspondent à des nanofils d'or uniques situés dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n=1.5$  :  $l=100$  nm et  $h=15$  nm pour le nanofil de section droite rectangulaire,  $b=126$  nm et  $h=55$  nm pour le nanofil de section droite triangulaire et  $l=100$  nm,  $h=50$  nm,  $l_c=71$  nm et  $e=5$  nm pour le nanofil de section droite en forme de « U ». Les symboles jaunes correspondent aux mêmes systèmes, mais les nanofils sont organisés en réseau de période  $a=125$  nm, 145 nm et 130 nm respectivement pour les nanofils de section droite rectangulaire, triangulaire et en forme de « U ».

#### 4-3) Levée de l'indépendance vis-à-vis de la forme des nanoparticules de l'évolution de la sensibilité en fonction de $\lambda_{LSPR}$ en présence d'un substrat

Reprenons la formule (3.31) définissant la sensibilité d'un capteur plasmonique :

$$S = \frac{d\lambda_{LSPR}}{dn} = \frac{\frac{d\varepsilon'_{LSPR}}{dn}}{\left. \frac{d\varepsilon'(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda_{LSPR}}}$$

où  $n$  est l'indice de réfraction de la matrice hôte et  $\varepsilon'$  est la partie réelle de la fonction diélectrique du métal constituant la nanoparticule. Dans le cas d'un système où les nanoparticules sont déposées sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1$  fixe et où l'indice de réfraction du milieu de détection  $n_2$  varie, la sensibilité peut être redéfinie ainsi :

$$S = \frac{d\lambda_{LSPR}}{dn_2} = \frac{\frac{d\varepsilon'_{LSPR}}{dn_2}}{\left. \frac{d\varepsilon'(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda_{LSPR}}} \quad (3.42)$$

La condition de résonance ( $\varepsilon'_{LSPR}$ ) est déterminée par l'annulation du dénominateur des valeurs principales du tenseur de polarisabilité de la nanoparticule. Si on considère une nanoparticule de forme ellipsoïdale, dont les dimensions sont petites par rapport aux variations locales du champ électromagnétique (régime quasi-statique), les valeurs principales du tenseur de polarisabilité s'écrivent comme suit [35] :

$$\alpha_i = \frac{4}{3} \pi a_x a_y a_z \frac{\varepsilon_{NP}(\lambda) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_i [\varepsilon_{NP}(\lambda) - \varepsilon_m]}, i = x, y, z \quad (3.43)$$

où  $a_x$ ,  $a_y$  et  $a_z$  sont les demi-axes principaux de l'ellipsoïde, qui sont orientés chacun suivant l'un des trois axes d'un repère cartésien ( $O, x, y, z$ ),  $\varepsilon_{NP}(\lambda) = \varepsilon'(\lambda) + i\varepsilon''(\lambda)$  est la fonction diélectrique du métal constituant la nanoparticule, et les paramètres  $L_i$  sont des facteurs géométriques reflétant la façon dont la nanoparticule se dépolarise. Ils dépendent de la forme et de l'orientation de cette dernière par rapport au champ électrique appliqué. Dans le cas d'une matrice hôte homogène,  $\varepsilon_m = n^2$  où  $n$  est l'indice de réfraction de la matrice hôte, ce qui conduit à la condition de résonance suivante<sup>18</sup> :

$$\varepsilon'_{LSPR} = -n^2 \left( \frac{1 - L_i}{L_i} \right) \quad (3.44)$$

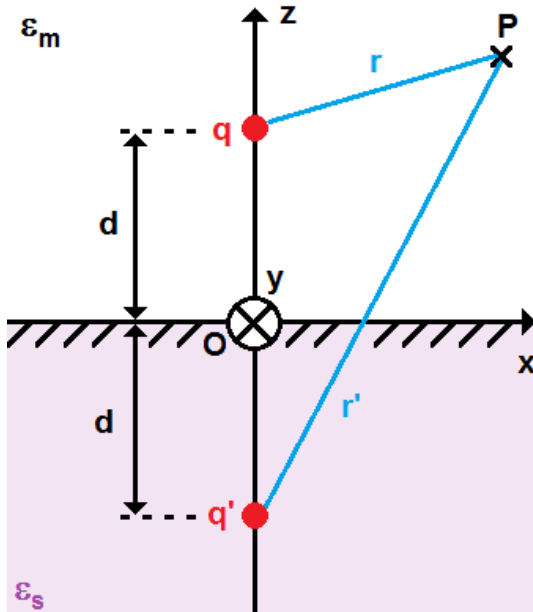
<sup>18</sup> Si la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal constituant la nanoparticule est petite ou varie lentement avec la longueur d'onde.

Or l'introduction d'un substrat sous les nanoparticules engendre une modification de la condition de résonance, et en particulier du facteur  $L_i$ . T. Yamaguchi et al. [38] ont développé une approche théorique, reprise plus récemment par A. Pinchuk et al. [39], permettant d'obtenir, dans les conditions d'application de l'approximation quasi-statique, les spectres d'absorption de nanoparticules de forme sphérique ou ellipsoïdale en interaction proche avec un substrat. Cette approche utilise le concept de charge image afin d'obtenir le champ électrique local agissant sur les nanoparticules [40]. En effet, lorsqu'une charge ponctuelle  $q$  est située à proximité d'une interface plane, séparant deux milieux possédant des permittivités diélectriques différentes ( $\epsilon_s$  et  $\epsilon_m$ ), alors le potentiel en n'importe quel point  $P(x,y,z)$ , se trouvant dans le milieu caractérisé par  $\epsilon_m$  (voir la figure 3.39), est donné par la somme des potentiels électriques dus à la charge  $q$  et à son image  $q'$  :

$$\phi_m(x,y,z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left( \frac{q}{r} + \frac{q'}{r'} \right) \quad (3.45)$$

Dans le milieu de permittivité  $\epsilon_s$ , on imagine que le potentiel en n'importe quel point d'observation  $P(x,y,z)$  est dû à une autre charge image, que l'on notera  $q''$  et qui est localisée sur l'axe Oz en ( $x=0, y=0, z=d$ ), soit à la même position que la charge  $q$ . On a donc :

$$\phi_s(x,y,z) = \frac{q''}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s r} \quad (3.46)$$



**Figure 3.39 :** Représentation schématisée d'un système composé d'une charge ponctuelle  $q$  localisée dans le milieu de permittivité diélectrique  $\epsilon_m$ . Son image,  $q'$ , est située dans le milieu de permittivité diélectrique  $\epsilon_s$ . Le plan  $(xOy)$  constitue l'interface entre les deux milieux. La distance entre les charges  $q$  et  $q'$  est  $2d$ . Le point  $P$ , de coordonnées  $(x, y, z)$ , est situé à une distance  $r$  de la charge  $q$  et à une distance  $r'$  de la charge  $q'$ .

Il est possible d'exprimer  $q'$  et  $q''$  en fonction de  $q$  en appliquant les conditions aux limites suivantes :

1) Le potentiel  $\phi$  est continu en  $z=0$ .

2) La composante normale du vecteur déplacement électrique  $\vec{D}$  est continue en  $z=0$ .

3) La composante tangentielle du champ électrique  $\vec{E}$  est continue en  $z=0$ .

La première condition aux limites donne :

$$\phi_m(x, y, z)|_{z=0} = \phi_s(x, y, z)|_{z=0} \quad (3.47)$$

soit,

$$\frac{q''}{\epsilon_s} = \frac{q + q'}{\epsilon_m} \quad (3.48)$$

car :

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - d)^2} \quad (3.49)$$

et,

$$r' = \sqrt{x^2 + y^2 + (z + d)^2} \quad (3.50)$$

Dans la mesure où l'interface entre les deux milieux considérés correspond au plan ( $xOy$ ), la composante normale du vecteur  $\vec{D}$  est celle dirigée suivant l'axe  $Oz$ . La deuxième condition aux limites donne donc :

$$-\epsilon_m \frac{\partial \phi_m(x, y, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\epsilon_s \frac{\partial \phi_s(x, y, z)}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (3.51)$$

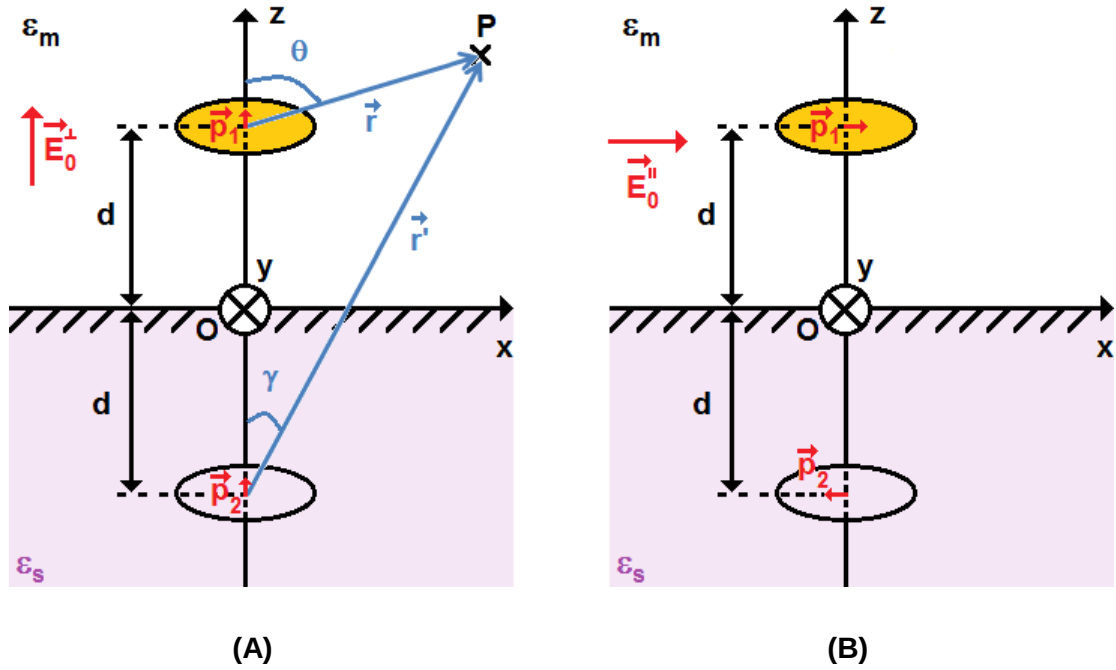
Soit,

$$q'' = q - q' \quad (3.52)$$

En injectant l'équation (3.52) dans l'équation (3.48), on trouve l'expression de  $q'$  en fonction de  $q$  :

$$q' = \frac{\epsilon_m - \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} q \quad (3.53)$$

On considère maintenant une nanoparticule métallique unique, de forme ellipsoïdale, située à une distance  $d$  du substrat de permittivité diélectrique  $\varepsilon_s$  (voir la figure 3.40). En présence d'un champ électrique exciteur  $\vec{E}_0$ , il va se produire une oscillation du nuage électronique de la nanoparticule, entraînant l'apparition d'une densité surfacique de charges. Dans l'approximation quasi-statique, cette dernière peut être représentée par un dipôle, de moment dipolaire  $\vec{p}_1 = q\vec{l}$ , localisé au centre de l'ellipsoïde ( $l$  étant la distance entre les charges constituant le dipôle). Les charges induites dans le milieu de permittivité diélectrique  $\varepsilon_s$ , peuvent quant à elles être décrites par un dipôle image, de moment dipolaire  $\vec{p}_2 = \pm q'\vec{l}$ , localisé au centre de l'ellipsoïde image. La direction et le sens des vecteurs  $\vec{p}_1$  et  $\vec{p}_2$  dépendent de la polarisation du champ électrique exciteur.



**Figure 3.40 :** Représentation schématique d'un système composé d'une nanoparticule métallique de forme ellipsoïdale, située dans un milieu de permittivité diélectrique  $\varepsilon_m$ , à une distance  $d$  du substrat ( $\varepsilon_s$ ). L'ellipsoïde représenté dans le substrat est l'image de la nanoparticule. La direction et le sens des moments dipolaires induits ( $\vec{p}_1$ ,  $\vec{p}_2$ ) ne sont pas les mêmes quand le champ électrique exciteur est polarisé suivant l'axe Oz (A) et quand le champ électrique exciteur est polarisé suivant l'axe Ox (B).

La polarisabilité de cette nanoparticule est décrite par un tenseur de rang 2  $[\alpha_{eff}]$  :

$$[\alpha_{eff}] = \begin{bmatrix} \alpha_{x,\parallel}^{eff} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{y,\parallel}^{eff} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp}^{eff} \end{bmatrix} \quad (3.54)$$

Les symboles "  $\parallel$  " et "  $\perp$  " se rapportent à la polarisation du champ électrique exciteur. Ils correspondent respectivement à un champ polarisé parallèlement et perpendiculairement au substrat.

### 1) Détermination de la composante normale $\alpha_{\perp}^{eff}$ du tenseur de polarisabilité de la nanoparticule

Le potentiel au point d'observation  $P$  est la somme :

- du potentiel créé par le champ électrique exciteur  $\vec{E}_0^{\perp}$ ,
- du potentiel créé par le dipôle induit dans la nanoparticule métallique par le champ électrique incident, soit  $\vec{p}_1$  et,
- du potentiel créé par le dipôle image  $\vec{p}_2$ , qui est le dipôle induit dans le substrat par  $\vec{p}_1$ .

On a donc :

$$\phi_{\perp}(P) = -\vec{E}_0^{\perp} \cdot \vec{r} + V_{\perp, \vec{p}_1}(P) + V_{\perp, \vec{p}_2}(P) \quad (3.55)$$

Si le point d'observation  $P$  est suffisamment éloigné des dipôles  $\vec{p}_1$  et  $\vec{p}_2$ , c'est-à-dire si  $r \gg l$  et  $r' \gg l$  alors [41] :

$$\phi_{\perp}(P) = -E_0^{\perp} r \cos \theta + \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} + \frac{\vec{p}_2 \cdot \vec{r}'}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r'^3} \quad (3.56)$$

Soit :

$$\phi_{\perp}(P) = -E_0^{\perp} r \cos \theta + \frac{ql \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^2} + \frac{q'l \cos \gamma}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r'^2} \quad (3.57)$$

où  $r$  et  $r'$  sont les distances entre le point d'observation  $P$  et les dipôles  $\vec{p}_1$  et  $\vec{p}_2$ ,  $l$  est la distance entre les charges constituant les dipôles,  $\theta = (\widehat{\vec{p}_1, \vec{r}})$  et  $\gamma = (\widehat{\vec{p}_2, \vec{r}'})$ .

En remplaçant la charge image  $q'$  dans l'équation (3.57) par l'expression (3.53) précédemment déterminée, on obtient :

$$\phi_{\perp}(P) = -E_0^{\perp} r \cos \theta + \frac{ql}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \left( \frac{\cos \theta}{r^2} + \frac{\cos \gamma}{r'^2} \left( \frac{\epsilon_m - \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \right) \right) \quad (3.58)$$

En présence d'un substrat, le champ électrique agissant sur la nanoparticule n'est donc plus  $\vec{E}_0^{\perp}$ , mais un champ effectif dépendant du champ électrique émis par le dipôle image. Soit  $O_1$

le centre de la nanoparticule, le champ électrique local agissant sur cette dernière est donc [42] :

$$\vec{E}_\perp = \vec{E}_0^\perp - \overrightarrow{\text{grad}} \phi_\perp(O_1) \quad (3.59)$$

$$\vec{E}_\perp = \vec{E}_0^\perp - \frac{3(\vec{p}_2 \cdot \vec{u}_z)\vec{u}_z - \vec{p}_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m(2d)^3} \quad (3.60)$$

où  $\vec{u}_z$  est un vecteur unitaire de même direction et de même sens que l'axe Oz, et  $d$  est la distance entre le centre de l'ellipsoïde et le substrat (voir la figure 3.40).

Or,

$$\vec{p}_2 = lq'\vec{u}_z = ql \left( \frac{\epsilon_m - \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \right) \vec{u}_z = \vec{p}_1 \left( \frac{\epsilon_m - \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \right) \quad (3.61)$$

On a par conséquent :

$$\vec{E}_\perp = \vec{E}_0^\perp + \frac{\vec{p}_1}{16\pi\epsilon_0\epsilon_md^3} \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \right) \quad (3.62)$$

En remplaçant  $\vec{p}_1$  dans l'expression (3.62) par  $\vec{p}_1 = \alpha_z\epsilon_0\epsilon_m\vec{E}_\perp$ , on obtient :

$$\vec{E}_\perp = \frac{\vec{E}_0^\perp}{1 - \frac{\alpha_z}{16\pi d^3} \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \right)} \quad (3.63)$$

où  $\alpha_z$  est une des valeurs principales du tenseur de polarisabilité  $[\alpha]$  d'un ellipsoïde situé dans une matrice hôte homogène de permittivité diélectrique  $\epsilon_m$  :

$$[\alpha] = \begin{bmatrix} \alpha_x & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_y & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_z \end{bmatrix} \quad (3.64)$$

Il est désormais possible de trouver l'expression de la composante normale du tenseur de polarisabilité de la nanoparticule en présence d'un substrat en considérant que :

$$\vec{p}_1 = \alpha_z\epsilon_0\epsilon_m\vec{E}_\perp = \alpha_\perp^{\text{eff}}\epsilon_0\epsilon_m\vec{E}_0^\perp \quad (3.65)$$

D'où :

$$\alpha_\perp^{\text{eff}} = \frac{\alpha_z}{1 - \frac{\alpha_z}{16\pi d^3} \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \right)} \quad (3.66)$$

Or, d'après l'équation (3.43) :

$$\alpha_z = \frac{4}{3} \pi a_x a_y a_z \frac{\epsilon_{NP}(\lambda) - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_z [\epsilon_{NP}(\lambda) - \epsilon_m]} \quad (3.67)$$

En remplaçant  $\alpha_z$  dans l'équation (3.66) par l'expression (3.67), on obtient :

$$\alpha_{\perp}^{eff} = \frac{4}{3} \pi a_x a_y a_z \frac{\epsilon_{NP}(\lambda) - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_{\perp}^{eff} [\epsilon_{NP}(\lambda) - \epsilon_m]} \quad (3.68)$$

avec,

$$L_{\perp}^{eff} = L_z - \frac{a_x a_y a_z}{12d^3} \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \right) \quad (3.69)$$

## 2) Détermination de la composante tangentielle $\alpha_{x,\parallel}^{eff}$ du tenseur de polarisabilité de la nanoparticule

En présence d'un champ électrique excitateur  $\vec{E}_0^{\parallel}$ , polarisé suivant l'axe Ox, le champ local agissant sur la nanoparticule s'écrit comme suit :

$$\vec{E}_{\parallel} = \vec{E}_0^{\parallel} - \frac{3(\vec{p}_2 \cdot \vec{u}_z) \vec{u}_z - \vec{p}_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m(2d)^3} \quad (3.70)$$

où  $\vec{u}_z$  est un vecteur unitaire de même direction et de même sens que l'axe Oz et  $d$  est la distance entre le centre de l'ellipsoïde et le substrat (voir la figure 3.40). Comme précédemment, on voit que le champ agissant effectivement sur la nanoparticule ne dépend pas que de  $\vec{E}_0^{\parallel}$ , mais aussi du champ émis par le dipôle image. Or  $\vec{p}_2 \cdot \vec{u}_z = 0$  car les vecteurs  $\vec{p}_2$  et  $\vec{u}_z$  sont perpendiculaires (voir la figure 3.40). Par conséquent :

$$\vec{E}_{\parallel} = \vec{E}_0^{\parallel} + \frac{\vec{p}_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m(2d)^3} \quad (3.71)$$

De plus :

$$\vec{p}_2 = -\vec{p}_1 \left( \frac{\epsilon_m - \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \right) \quad (3.72)$$

On a ainsi :

$$\vec{E}_{\parallel} = \vec{E}_0^{\parallel} - \frac{\vec{p}_1}{32\pi\epsilon_0\epsilon_m d^3} \left( \frac{\epsilon_m - \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \right) \quad (3.73)$$

En remplaçant  $\vec{p}_1$  dans l'expression (3.73) par  $\vec{p}_1 = \alpha_x \epsilon_0 \epsilon_m \vec{E}_\parallel$ , on obtient :

$$\vec{E}_\parallel = \frac{\vec{E}_0^\parallel}{1 - \frac{\alpha_x}{32\pi d^3} \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \right)} \quad (3.74)$$

où  $\alpha_x$  est une des valeurs principales du tenseur de polarisabilité  $[\alpha]$  d'un ellipsoïde situé dans une matrice hôte homogène de permittivité diélectrique  $\epsilon_m$ .

Finalement, il est possible de trouver l'expression de la composante tangentielle du tenseur de polarisabilité de la nanoparticule en présence d'un substrat en considérant que :

$$\vec{p}_1 = \alpha_x \epsilon_0 \epsilon_m \vec{E}_\parallel = \alpha_{x,\parallel}^{\text{eff}} \epsilon_0 \epsilon_m \vec{E}_0^\parallel \quad (3.75)$$

D'où :

$$\alpha_{x,\parallel}^{\text{eff}} = \frac{\alpha_x}{1 - \frac{\alpha_x}{32\pi d^3} \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \right)} \quad (3.76)$$

Or, d'après l'équation (3.43) :

$$\alpha_x = \frac{4}{3} \pi a_x a_y a_z \frac{\epsilon_{\text{NP}}(\lambda) - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_x [\epsilon_{\text{NP}}(\lambda) - \epsilon_m]} \quad (3.77)$$

En remplaçant  $\alpha_x$  par l'expression (3.77) dans l'équation (3.76), on obtient :

$$\alpha_{x,\parallel}^{\text{eff}} = \frac{4}{3} \pi a_x a_y a_z \frac{\epsilon_{\text{NP}}(\lambda) - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_{x,\parallel}^{\text{eff}} [\epsilon_{\text{NP}}(\lambda) - \epsilon_m]} \quad (3.78)$$

avec,

$$L_{x,\parallel}^{\text{eff}} = L_x - \frac{a_x a_y a_z}{24d^3} \left( \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \right) \quad (3.79)$$

Nous avons donc démontré que l'introduction d'un substrat sous les nanoparticules engendre une modification de leur tenseur de polarisabilité via leurs facteurs géométriques. Or, la sensibilité d'une nanoparticule métallique en présence d'un substrat a été définie comme suit (équation (3.42)) :

$$S = \frac{d\lambda_{\text{LSPR}}}{dn_2} = \frac{\frac{d\varepsilon'_{\text{LSPR}}}{dn_2}}{\left. \frac{d\varepsilon'(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda_{\text{LSPR}}}}$$

Dans la mesure où tous les systèmes étudiés dans ce travail ont été excités par un champ électrique polarisé suivant l'axe  $Ox$ , soit parallèlement à l'interface substrat/milieu de détection, on déterminera l'expression de la sensibilité uniquement dans ce cas. La condition de résonance est fixée par l'annulation du dénominateur de la composante tangentielle et suivant l'axe  $Ox$  ( $\alpha_{x,\parallel}^{eff}$ ) du tenseur de polarisabilité, soit :

$$\varepsilon_m + L_{x,\parallel}^{eff}[\varepsilon_{\text{NP}}(\lambda) - \varepsilon_m] = 0 \quad (3.80)$$

avec  $\varepsilon_m = n_2^2$ , où  $n_2$  est l'indice de réfraction du milieu de détection. Si la composante imaginaire de la fonction diélectrique du métal constituant la nanoparticule est petite ou varie lentement avec la longueur d'onde, on a donc :

$$\varepsilon'_{\text{LSPR}} = -n_2^2 \left( \frac{1 - L_{x,\parallel}^{eff}}{L_{x,\parallel}^{eff}} \right) \quad (3.81)$$

On pose :

$$\chi_{x,\parallel}^{eff} = \left( \frac{1 - L_{x,\parallel}^{eff}}{L_{x,\parallel}^{eff}} \right) \quad (3.82)$$

Ainsi,

$$\varepsilon'_{\text{LSPR}} = -n_2^2 \chi_{x,\parallel}^{eff} \quad (3.83)$$

Et,

$$\frac{d\varepsilon'_{\text{LSPR}}}{dn_2} = -2n_2 \chi_{x,\parallel}^{eff} - n_2^2 \frac{\partial \chi_{x,\parallel}^{eff}}{\partial n_2} \quad (3.84)$$

D'où :

$$\frac{d\varepsilon'_{\text{LSPR}}}{dn_2} = 2 \frac{\varepsilon'_{\text{LSPR}}}{n_2} - n_2^2 \frac{\partial \chi_{x,\parallel}^{eff}}{\partial n_2} \quad (3.85)$$

On constate donc qu'en présence d'un substrat, la variation de la condition de résonance, suite à un changement de milieu de détection, dépend de la géométrie des nanoparticules via le paramètre  $\chi_{x,\parallel}^{eff}$ .

Or,

$$\frac{\partial \chi_{x,\parallel}^{eff}}{\partial n_2} = \frac{\partial \chi_{x,\parallel}^{eff}}{\partial L_{x,\parallel}^{eff}} \frac{\partial L_{x,\parallel}^{eff}}{\partial n_2} \quad (3.86)$$

Par conséquent,

$$\frac{d\varepsilon'_{LSPR}}{dn_2} = 2 \frac{\varepsilon'_{LSPR}}{n_2} + \left( \frac{n_2}{L_{x,\parallel}^{eff}} \right)^2 \frac{\partial L_{x,\parallel}^{eff}}{\partial n_2} \quad (3.87)$$

D'après l'équation (3.79)

$$L_{x,\parallel}^{eff} = L_x - \frac{a_x a_y a_z}{24d^3} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right) \quad (3.88)$$

où  $n_1$  est l'indice de réfraction du substrat et  $n_2$  est l'indice de réfraction du milieu de détection.

$$\frac{\partial L_{x,\parallel}^{eff}}{\partial n_2} = \frac{a_x a_y a_z}{6d^3} \frac{n_2 n_1^2}{(n_1^2 + n_2^2)^2} \quad (3.89)$$

Ainsi,

$$\frac{d\varepsilon'_{LSPR}}{dn_2} = 2 \frac{\varepsilon'_{LSPR}}{n_2} + \left( \frac{n_2}{L_{x,\parallel}^{eff}} \right)^2 \frac{a_x a_y a_z}{6d^3} \frac{n_2 n_1^2}{(n_1^2 + n_2^2)^2} \quad (3.90)$$

Comme précédemment, on décrit la dispersion de la partie réelle de la permittivité diélectrique du métal constituant la nanoparticule, par un polynôme du second degré :

$$\varepsilon'(\lambda) = C\lambda^2 + D\lambda + E \quad (3.91)$$

Ce qui conduit à la formule suivante pour la sensibilité :

$$S = \frac{2(C\lambda_{LSPR}^2 + D\lambda_{LSPR} + E) + \left( \frac{n_2}{L_{x,\parallel}^{eff}} \right)^2 \frac{a_x a_y a_z}{6d^3} \frac{n_2^2 n_1^2}{(n_1^2 + n_2^2)^2}}{n_2(2C\lambda_{LSPR} + D)} \quad (3.92)$$

ou encore,

$$S = \frac{2(C\lambda_{LSPR}^2 + D\lambda_{LSPR} + E)}{n_2(2C\lambda_{LSPR} + D)} + \frac{\left(\frac{n_2}{L_{x,\parallel}^{eff}}\right)^2 \frac{a_x a_y a_z}{6d^3} \frac{n_2 n_1^2}{(n_1^2 + n_2^2)^2}}{2C\lambda_{LSPR} + D} \quad (3.93)$$

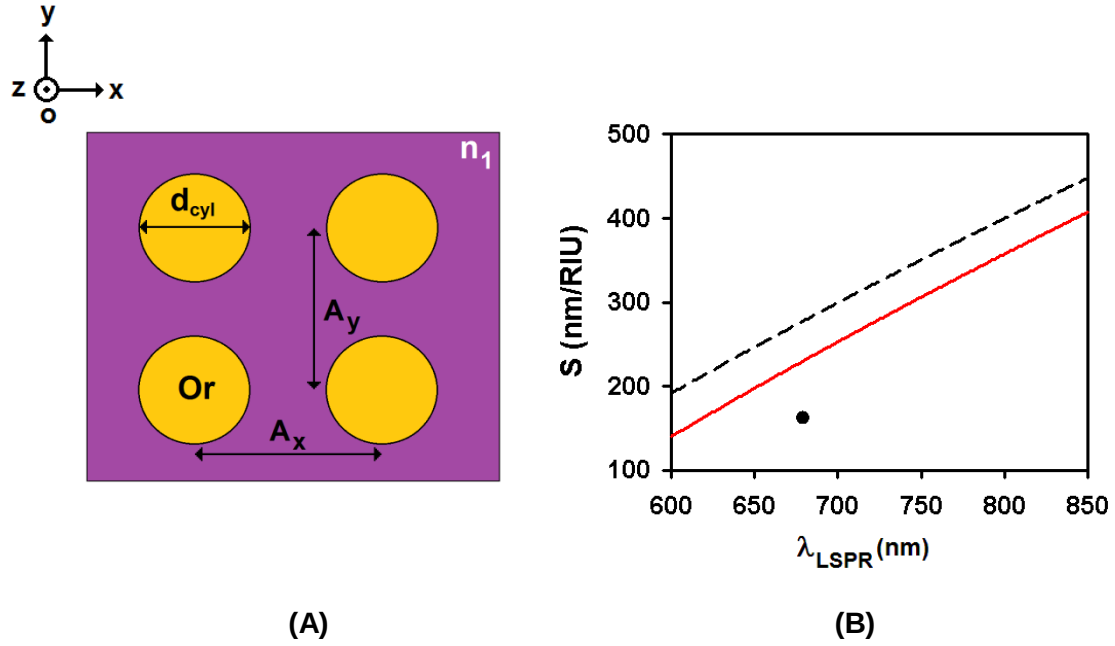
La partie de l'équation (3.93) écrite en rouge décrit l'évolution de la sensibilité, en fonction de leur longueur d'onde de résonance, de nanoparticules de forme quelconque, situées dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n_2$ . En fait, toutes les informations concernant la forme ou l'éventuel couplage entre les nanoparticules sont comprises dans le paramètre  $\lambda_{LSPR}$ . L'autre partie de l'équation est un terme négatif qui rend compte de la diminution de la sensibilité en présence d'un substrat d'indice de réfraction  $n_1$ . Cette correction, contrairement à la partie de l'équation écrite en rouge, dépend explicitement de la forme des nanoparticules, via les paramètres  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $a_z$ , et  $L_{x,\parallel}^{eff}$ . La figure 3.41 (B) permet de comparer la sensibilité prédite par la formule analytique (3.93) et la sensibilité obtenue par la méthode FDTD. On considère ici des cylindres d'or déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.48$ , de hauteur  $h=52$  nm et de diamètre  $d_{cyl}=96$  nm. En ce qui concerne le système étudié par la méthode FDTD, il s'agit d'un réseau infiniment bi-périodiques ( $A_x=A_y=340$  nm), excité par une onde électromagnétique générée dans le substrat, se propageant suivant l'axe Oz et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe Ox (voir la figure 3.41 (A)). L'or constituant les cylindres est décrit par un modèle de Lorentz-Drude, dont les paramètres ont été pris dans la référence [10]. La sensibilité a été approximée par  $\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_2$ , en repérant la position du mode de résonance principal sur les spectres transmission obtenus pour deux milieux de détection différents ( $n_2=1.0$  et  $n_2=1.5$ ). En ce qui concerne le calcul analytique de la sensibilité, l'équation (3.88) montre que le facteur de dépolarisation  $L_{x,\parallel}^{eff}$  de l'équation (3.93) dépend de  $L_x$ . Dans la mesure où le système étudié par la méthode FDTD est composé de cylindres dont le diamètre est supérieur à la hauteur, le facteur de forme  $L_x$  utilisé dans la formule analytique de la sensibilité est celui d'un sphéroïde de type oblate et d'axe de révolution Oz. L'expression de  $L_x$  est donc la suivante [43] :

$$L_x = (1 + \xi_0^2) \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\xi_0^2}{1 + \xi_0^2} + \frac{1}{2} \xi_0 \arctan\left(\frac{1}{\xi_0}\right) \right\} \quad (3.94)$$

avec,

$$\xi_0 = \frac{1}{\sqrt{r^2 - 1}} \quad (3.95)$$

où,  $r$  est le rapport d'aspect de la nanoparticule ( $r = d_{cyl}/h$ ).



**Figure 3.41 : (A)** Vue du dessus d'un système plasmonique à 3 dimensions, constitué de cylindres d'or organisés en réseau bi-périodiques caractérisé par  $A_x=A_y=340$  nm. Le diamètre des cylindres est  $d_{cyl}=96$  nm et leur hauteur est  $h=52$  nm. Les nanoparticules sont déposées sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.48$ . **(B)** Le point noir a été obtenu par la méthode FDTD. Son abscisse et son ordonnée correspondent respectivement à la longueur d'onde de résonance pour  $n_2=1.5$  et à la sensibilité de la structure décrite sur la figure 3.41 (A). La courbe en tirets noir et la courbe en trait plein rouge ont été obtenues à partir de la formule analytique (3.93) avec  $n_1=1.48$  et  $n_2=1.5$  pour les indices de réfraction,  $a_x=a_y=d_{cyl}/2$  et  $a_z=h/2$  pour la nanoparticule et  $C=-3.6195 \times 10^{-5} \pm 1.0844 \times 10^{-6}$ ,  $D=-0.0228 \pm 0.0016$  et  $E=17.2108 \pm 0.5659$  pour  $\epsilon'(\lambda)$ , ce qui correspond à un fit quadratique du modèle de Lorentz-Drude [10] implémenté dans le code FDTD réalisé sur un domaine spectral compris entre 600 et 850 nm. La courbe en tirets noirs correspond à la partie écrite en rouge de l'équation (3.93), soit à la sensibilité en absence de substrat. La courbe en trait continu rouge correspond, quant à elle, à la sensibilité en présence du substrat.

La sensibilité évaluée par la méthode FDTD est  $S_{FDTD}=162$  nm/RIU, avec une longueur d'onde de résonance de  $\lambda_{LSPR}=679$  nm pour  $n_2=1.5$ . Ces résultats sont représentés par un point noir sur la figure 3.41 (B). On observe également deux courbes sur la figure 3.42 (B) : une courbe en tirets noirs et une courbe en trait plein rouge. La courbe en tirets noirs correspond à l'évolution de la sensibilité en fonction de  $\lambda_{LSPR}$  de nanoparticules de forme quelconque, situées dans une matrice hôte homogène d'indice de réfraction  $n_2=1.5$ . Elle a été obtenue en ne traçant que la partie écrite en rouge de l'équation (3.93). La courbe en trait plein rouge, a quant à elle, était obtenue en traçant l'équation (3.93) en entier. Elle est située sous la courbe en tirets noirs en raison de la diminution de la sensibilité, engendrée par la correction correspondant à la perturbation de la réponse plasmonique en présence d'un substrat. On remarque que la sensibilité prédite par la méthode FDTD ne se situe pas sur la courbe en trait continu rouge. En effet, la sensibilité obtenue par la formule analytique est  $S_{th}=230$  nm/RIU, alors que  $S_{FDTD}=162$  nm/RIU, ce qui correspond à une erreur

$((S_{th} - S_{FDTD})/S_{FDTD})$  de 42%. La valeur de  $S_{th}$  correspond en fait à l'ordonnée du point d'intersection, entre la droite d'équation  $\lambda_{LSPR}=679$  nm et la courbe en trait continu rouge. La longueur d'onde  $\lambda_{LSPR}=679$  nm a été déterminée par la méthode FDTD, et correspond à la position spectrale du mode de résonance principal du système décrit sur la figure 3.41 (A) pour  $n_2=1.5$ . L'erreur entre la sensibilité donnée par la méthode FDTD et celle donnée par la formule analytique est probablement partiellement due au fait que la forme d'un cylindre n'est pas exactement la même que celle d'un sphéroïde de type oblate. De plus, le fit de la partie réelle de la fonction diélectrique de l'or joue également un rôle dans la précision. Par exemple, utiliser un fit linéaire de  $\varepsilon'(\lambda)$ , réalisé sur le même domaine spectral que le fit quadratique, donne  $S_{th}=221$  nm/RIU<sup>19</sup>, soit une erreur d'environ 36% ( $\varepsilon'(\lambda) = A\lambda + B$ , avec  $A=-0.0752\pm0.0008$  et  $B=36.0094\pm0.6166$ ). En outre, la formule analytique (3.93) a été établie pour une nanoparticule unique. Or, nous avons vu qu'en absence de substrat, le couplage n'engendrait qu'une augmentation de la longueur d'onde de résonance, et que la formule analytique de la sensibilité était par conséquent aussi valable dans le cas d'un réseau. Par contre, la question de savoir si le couplage des nanoparticules obéit au même mécanisme en présence d'un substrat reste ouverte. L'étude réalisée ici nécessite donc d'être complétée par d'autres simulations numériques afin de déterminer plus précisément quel est le degré de fiabilité de la formule analytique (3.93) et quelles sont ses limites d'application. En effet, on peut citer comme exemple de limite d'application, le cas des nanoparticules déposées sur un substrat ( $d=a_z$ ) et possédant une forme très aplatie, c'est-à-dire un rapport d'aspect  $r = a_x/a_z$  élevé. Dans ce cas, la quantité  $a_x a_y a_z/d^3$  s'accroît fortement, ce qui conduit à une surestimation de l'interaction de la nanoparticule avec son substrat, se traduisant par une correction trop importante des facteurs de dépolarisation effectifs (voir l'équation (3.88)). C'est pourquoi M. Valamanesh et al. [43] ont proposé, en se basant sur les travaux de P. A. Bobbert et J. Vlieger [44], d'utiliser d'autres expressions pour les facteurs de dépolarisation effectifs [43] :

$$\begin{aligned} \widetilde{L}_{x,y,\parallel}^{eff} = L_{x,y} + \frac{1}{2} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right) (1 + \xi_0^2) \left\{ \left( \frac{3}{2} + \xi_0^2 \right) \xi_0^2 \ln \left( 1 + \frac{1}{\xi_0^2} \right) \right. \\ \left. - \xi_0 \arctan \left( \frac{1}{\xi_0} \right) - \xi_0^2 \right\} \end{aligned} \quad (3.96)$$

---

<sup>19</sup> Dans le cas d'un fit linéaire de  $\varepsilon'(\lambda)$ , on a :  $S_{th} = \frac{2(A\lambda_{LSPR}+B)}{An_2} + \frac{\left( \frac{n_2}{L_{x,\parallel}^{eff}} \right)^2 \frac{a_x a_y a_z}{6d^3} \frac{n_2 n_1^2}{(n_1^2 + n_2^2)^2}}{A}$   
(équation (3.93\*))

$$\widetilde{L}_{z,\perp}^{eff} = L_z + \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right) (1 + \xi_0^2) \left\{ \left( \frac{3}{2} + \xi_0^2 \right) \xi_0^2 \ln \left( 1 + \frac{1}{\xi_0^2} \right) - \xi_0 \arctan \left( \frac{1}{\xi_0} \right) - \xi_0^2 \right\} \quad (3.97)$$

avec,

$$L_{x,y} = (1 + \xi_0^2) \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\xi_0^2}{1 + \xi_0^2} + \frac{1}{2} \xi_0 \arctan \left( \frac{1}{\xi_0} \right) \right\} \quad (3.98)$$

$$L_z = (1 + \xi_0^2) \left\{ 1 - \xi_0 \arctan \left( \frac{1}{\xi_0} \right) \right\} \quad (3.99)$$

$$\xi_0 = \frac{1}{\sqrt{r^2 - 1}}, r = \frac{a_x}{a_z} \quad (3.100)$$

Il est à noter que ces corrections sont uniquement valables dans le cas de nanoparticules sphéroïdales, dont l'axe de révolution est perpendiculaire à l'interface substrat/milieu de détection. De plus, ceci conduit à une nouvelle formule pour la sensibilité des nanoparticules excitées par un champ électrique polarisé suivant l'axe Ox, à savoir :

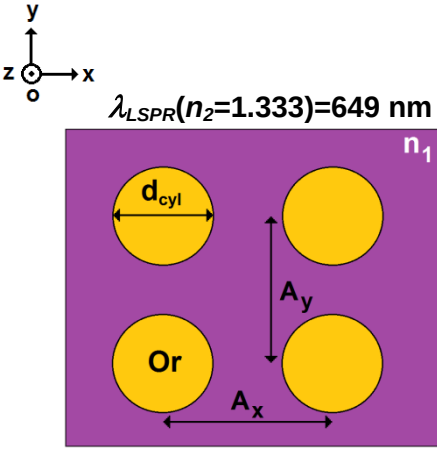
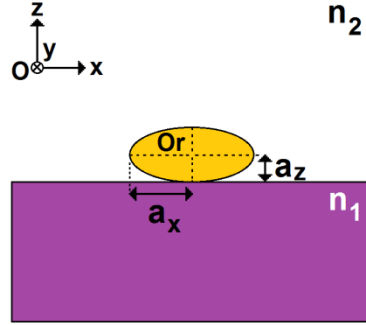
$$S = \frac{2(C\lambda_{LSPR}^2 + D\lambda_{LSPR} + E)}{n_2(2C\lambda_{LSPR} + D)} - \frac{\left( \frac{n_2}{\widetilde{L}_{x,\parallel}^{eff}} \right)^2 \frac{2\Psi n_2 n_1^2}{(n_1^2 + n_2^2)^2}}{2C\lambda_{LSPR} + D} \quad (3.101)$$

où,

$$\Psi = (1 + \xi_0^2) \left\{ \left( \frac{3}{2} + \xi_0^2 \right) \xi_0^2 \ln \left( 1 + \frac{1}{\xi_0^2} \right) - \xi_0 \arctan \left( \frac{1}{\xi_0} \right) - \xi_0^2 \right\} \quad (3.102)$$

Le tableau 3.2 représente les résultats obtenus pour un système composé de cylindres d'or de hauteur  $h=15$  nm et de diamètre  $d_{cyl}=60$  nm, organisés en réseau bi-périodique de période  $A_x=A_y=120$  nm. L'indice de réfraction du substrat sur lequel les cylindres sont déposés est  $n_1=1.5$ . La méthode FDTD évalue la sensibilité de cette structure à  $S_{FDTD}=135$  nm/RIU. La formule analytique (3.93), quant à elle, donne une valeur erronée de la sensibilité, en raison du rapport d'aspect élevé des nanoparticules considérées ( $r=4$ ). Par contre, on constate que la formule analytique (3.101) fournit une évaluation plausible de la sensibilité. On a en effet  $S_{th,2}=215$  nm/RIU, ce qui correspond à une erreur tout de même

assez élevée et égale à 59%  $((S_{th,2} - S_{FDTD})/S_{FDTD})$ . Comme pour le système précédent, utiliser dans la formule analytique de la sensibilité, un fit linéaire de  $\varepsilon'(\lambda)$  réalisé sur le même domaine spectral que le fit quadratique, donne un résultat légèrement plus précis avec  $S_{th,2}=199$  nm/RIU<sup>20</sup>, soit une erreur d'environ 47% ( $\varepsilon'(\lambda) = A\lambda + B$ , avec  $A=-0.0752\pm0.0008$  et  $B=36.0094\pm0.6166$ ).

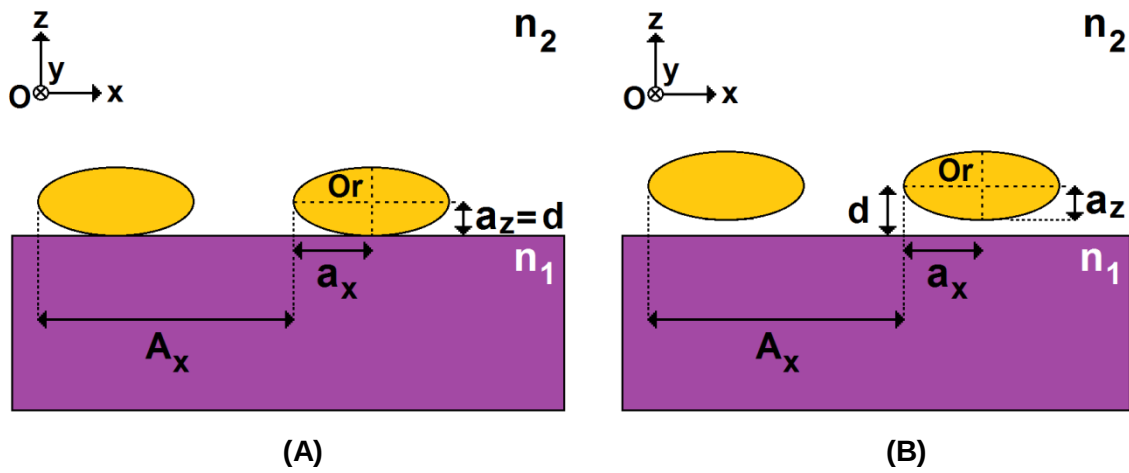
| Système étudié par la méthode FDTD                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Système étudié avec les formules analytiques                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Résultats obtenus                                                                                                                                                                                                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p><math>\lambda_{LSPR}(n_2=1.333)=649</math> nm</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Nanoparticules</b> : cylindres d'or décrits par un modèle de Lorentz-Drude [10], <math>h=15</math> nm, <math>d_{cyl}=60</math> nm, réseau infiniment bi-périodique <math>A_x=A_y=120</math> nm.</li> <li>- <b>Substrat</b> : <math>n_1=1.5</math></li> <li>- <b>Excitation de la structure</b> : Onde électromagnétique plane générée dans le substrat, se propageant suivant l'axe Oz et dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe Ox.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- <b>Nanoparticule unique</b> : forme sphéroïdale de type oblate, <math>a_x=a_y=d_{cyl}/2=30</math> nm, <math>a_z=h/2=7.5</math> nm</li> <li>- <b>Substrat</b> : <math>n_1=1.5</math></li> <li>- <b>Milieu de détection</b> : <math>n_2=1.333</math></li> <li>- <b>Excitation de la structure</b> : Onde électromagnétique dont le champ électrique est polarisé suivant l'axe Ox.</li> </ul>  | <p><b>FDTD</b> :<br/><math>S_{FDTD}=135</math> nm/RIU</p> <p><b>Formule analytique (3.93)</b> :<br/><math>S_{th,1} = -2302</math> nm/RIU<br/><b>Valeur erronée</b></p> <p><b>Formule analytique (3.101)</b> :<br/><math>S_{th,2} = 215</math> nm/RIU</p> |

**Tableau 3.2 :** Comparaison de la sensibilité obtenue par la méthode FDTD et par les formules analytiques (3.93) et (3.101). Le fit quadratique de la partie réelle de la permittivité diélectrique de l'or a été réalisé sur le modèle de Lorentz-Drude [10] utilisé dans le code FDTD et sur un domaine spectral allant 600 à 850 nm. On a ainsi :  $C=-3.6195\times10^{-5}\pm1.0844\times10^{-6}$ ,  $D=-0.0228\pm0.0016$  et  $E=17.2108\pm0.5659$  pour  $\varepsilon'(\lambda)$ .

Pour finir, un dernier système composé d'un réseau bi-périodique de nanoparticules d'or de forme sphéroïdale de type oblate a été étudié (voir la figure 3.42). Les demi-axes principaux

<sup>20</sup> Dans le cas d'un fit linéaire de  $\varepsilon'(\lambda)$ , on a :  $S_{th,2} = \frac{2(A\lambda_{LSPR}+B)}{An_2} - \frac{\left(\frac{n_2}{L_{x,||}^{eff}}\right)^2 \frac{2\Psi n_2 n_1^2}{(n_1^2+n_2^2)^2}}{A}$  (équation (3.101\*))

des nanoparticules considérées ont pour valeur  $a_x=a_y=25$  nm et  $a_z=12.5$  nm. Les périodes du réseau suivant les axes  $Ox$  et  $Oy$  sont quant à elles égales à  $A_x=A_y=120$  nm. L'indice de réfraction du substrat est  $n_1=1.5$  et la sensibilité de ce système a été approximée par  $\Delta\lambda_{LSPR}/\Delta n_2$ , en repérant la position du mode de résonance principal sur les spectres transmission obtenus par la méthode FDTD pour deux milieux de détection différents ( $n_2=1.0$  et  $n_2=1.333$ ). Deux cas ont été traités : le cas des nanoparticules en contact direct avec le substrat ( $d=a_z$ ) et le cas des nanoparticules en interaction proche avec le substrat, puisque situées 5 nm au-dessus de ce dernier ( $d-a_z=5$  nm). Le tableau 3.3 permet de comparer les résultats obtenus par la méthode FDTD aux différentes valeurs de la sensibilité évaluées par le calcul analytique.



**Figure 3.42 :** Représentation schématisée (coupe dans le plan  $(xOz)$ ) d'un réseau de nanoparticules d'or de forme sphéroïdale ( $a_x=a_y>a_z$ ) déposées sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1$  (A) et en interaction proche avec un substrat d'indice de réfraction  $n_1$  (B).

On constate que les pourcentages d'erreur entre les valeurs de la sensibilité prédites par la méthode FDTD et les valeurs de la sensibilité calculées à partir des formules analytiques sont plus faibles que précédemment. Ceci est certainement lié au fait que la forme des nanoparticules étudiées est identique pour les calculs numériques et les calculs analytiques. On remarque également que les formules analytiques prédisent plus précisément la sensibilité du système étudié quand  $d-a_z=5$  nm, soit quand les nanoparticules se situent légèrement au-dessus du substrat. En effet, quand des nanoparticules aplaties sont en contact avec le substrat, le modèle analytique utilisé (équations (3.93) et (3.93\*)) conduit à une surestimation des interactions électrostatiques entre le dipôle créé par l'oscillation du nuage électronique de la nanoparticule à la résonance et son image qui se situe dans le substrat. Les formules analytiques (3.101) et (3.101\*) ont été introduites de façon à résoudre ce problème. Quand les nanoparticules sont en interaction proche avec le substrat, les formules analytiques corrigées afin de mieux décrire le cas des nanoparticules aplaties donnent des résultats identiques à ceux des formules analytiques non corrigées. On note

une très bonne concordance avec les résultats issus de la FDTD dans le cas du fit linéaire de  $\varepsilon'(\lambda)$  puisque le pourcentage d'erreur est de -4%. Dans le cas d'un fit quadratique de  $\varepsilon'(\lambda)$ , le pourcentage d'erreur est un peu plus élevé et atteint 10%. En ce qui concerne les nanoparticules en contact avec le substrat ( $d=a_z$ ), on note que l'utilisation des formules analytiques corrigées pour les nanoparticules aplaties améliore la concordance entre la sensibilité prédite par la méthode FDTD et la sensibilité calculée analytiquement lorsque le fit de  $\varepsilon'(\lambda)$  est un fit linéaire. Par contre, lorsque le fit de  $\varepsilon'(\lambda)$  est un fit quadratique, on observe une augmentation de l'erreur qui passe de -14% à 28%.

|                            |                                                                                                                                | $d=a_z$                                                                   | $d-a_z=5\text{ nm}$                                                       |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| <b>FDTD</b>                |                                                                                                                                | $S_{FDTD}=111\text{ nm/RIU}$<br>$\lambda_{LSPR}(n_2=1.333)=570\text{ nm}$ | $S_{FDTD}=126\text{ nm/RIU}$<br>$\lambda_{LSPR}(n_2=1.333)=567\text{ nm}$ |
| <b>Calculs analytiques</b> | <b>Fit linéaire de <math>\varepsilon'(\lambda)</math></b><br>(équation 3.93*)                                                  | $S_{th}=83\text{ nm/RIU}$<br>Erreur : -25%                                | $S_{th}=121\text{ nm/RIU}$<br>Erreur : -4%                                |
|                            | <b>Fit linéaire de <math>\varepsilon'(\lambda)</math> + correction pour les nanoparticules aplaties</b><br>(équation 3.101*)   | $S_{th}=126\text{ nm/RIU}$<br>Erreur : 14%                                | $S_{th}=121\text{ nm/RIU}$<br>Erreur : -4%                                |
|                            | <b>Fit quadratique de <math>\varepsilon'(\lambda)</math></b><br>(équation 3.93)                                                | $S_{th}=95\text{ nm/RIU}$<br>Erreur : -14%                                | $S_{th}=138\text{ nm/RIU}$<br>Erreur : 10%                                |
|                            | <b>Fit quadratique de <math>\varepsilon'(\lambda)</math> + correction pour les nanoparticules aplaties</b><br>(équation 3.101) | $S_{th}=142\text{ nm/RIU}$<br>Erreur : 28%                                | $S_{th}=138\text{ nm/RIU}$<br>Erreur : 10%                                |

**Tableau 3.3 :** Comparaison des sensibilités obtenues par la méthode FDTD et par les formules analytiques (3.93), (3.93\*), (3.101) et (3.101\*). Les fits linéaire et quadratique de la partie réelle de la permittivité diélectrique de l'or ont été réalisés sur le modèle de Lorentz-Drude [10] utilisé dans le code FDTD et sur un domaine spectral allant 500 à 900 nm. On a ainsi :  $A=-0.0744\pm0.0009$  et  $B=35.1625\pm0.6222$  pour le fit linéaire ( $\varepsilon'(\lambda) = A\lambda + B$ ) et  $C=-3.0653\times10^{-5}\pm1.4339\times10^{-6}$ ,  $D=-0.0315\pm0.0020$  et  $E=20.6022\pm0.6901$  pour le fit quadratique ( $\varepsilon'(\lambda) = C\lambda^2 + D\lambda + E$ ). Les pourcentages d'erreur ont été calculés comme suit :  $Erreur = (S_{th} - S_{FDTD})/S_{FDTD}$ .

L'approche développée dans cette partie, basée sur le concept de dipôle image, nous a donc permis de retrouver théoriquement le fait que la présence d'un substrat sous les nanoparticules engendre une diminution de la sensibilité. Elle nous a également permis de mieux comprendre pourquoi l'évolution de la sensibilité des nanoparticules en fonction de leur longueur d'onde de résonance n'est plus indépendante de leur forme quand celles-ci interagissent avec un substrat. Même si peu de simulations numériques ont pu être réalisées dans le temps imparti afin de vérifier la validité des formules analytiques établies, nous

avons pu observer une bonne concordance avec les résultats issus de la méthode FDTD pour certains des systèmes présentés. Il serait donc intéressant d'affiner ce travail qui est une première approche permettant de mieux appréhender les phénomènes physiques intervenant sur la sensibilité des nanoparticules métalliques.

## Bibliographie

- [1] P. Hanarp, M. Käll et D. S. Sutherland, «Optical Properties of Short Range Ordered Arrays of Nanometer Gold Disks Prepared by Colloidal Lithography,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 5768-5772, 2003.
- [2] E. M. Larsson, J. Alegret, M. Käll et D. S. Sutherland, «Sensing Characteristics of NIR Localized Surface Plasmon Resonances in Gold Nanorings for Application as Ultrasensitive Biosensors,» *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1256-1263, 2007.
- [3] S. Zhang, K. Bao, N. J. Halas, H. Xu et P. Nordlander, «Substrate-Induced Fano Resonances of a Plasmonic Nanocube: A route to Increased-Sensitivity Localized Surface Plasmon Resonance Sensors Revealed,» *Nano Letters*, vol. 11, pp. 1657-1663, 2011.
- [4] R. Bukasov et J. S. Shumaker-Parry, «Highly Tunable Infrared Extinction Properties of Gold Nanocrescents,» *Nano Letters*, vol. 7, pp. 1113-1118, 2007.
- [5] H. Wang, D. W. Brandl, F. Le, P. Nordlander et N. J. Halas, «Nanorice: A Hybrid Plasmonic Nanostructure,» *Nano Letters*, vol. 6, pp. 827-832, 2006.
- [6] N. Verellen, P. Van Dorpe, C. Huang, K. Lodewijks, G. A. E. Vandenbosch, L. Lagae et V. V. Moshchalkov, «Plasmon Line Shaping Using Nanocrosses for High Sensitivity Localized Surface Plasmon Resonance Sensing,» *Nano Letters*, vol. 11, pp. 391-397, 2011.
- [7] M. Wang, M. Cao, X. Chen et N. Gu, «Subradiant Plasmon Modes in Multilayer Metal-Dielectric Nanoshells,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 20920-20925, 2011.
- [8] B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas et P. Nordlander, «The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials,» *Nature Materials*, vol. 9, pp. 707-715, 2010.
- [9] A. D. Rakic, A. B. Djuricic, J. M. Elazar et M. L. Majewski, «Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices,» *Applied Optics*, vol. 37, pp. 5271-5283, 1998.
- [10] A. Vial, A. -S. Grimault, M. Demetrio, D. Barchiesi et M. Lamy de la Chapelle, «Improved analytical fit of gold dispersion: Application to the modeling of extinction spectra with

finite-difference time-domain method,» *Physical Review B*, vol. 71, p. 085416, 2005.

- [11] A. Dmitriev, C. Hägglund, S. Chen, H. Fredriksson, T. Pakizeh, M. Käll et D. S. Sutherland, «Enhanced Nanoplasmonic Optical Sensors with Reduced Substrate Effect,» *Nano Letters*, vol. 8, pp. 3893-3898, 2008.
- [12] M. Duval Malinski, K. L. Kelly, G. C. Schatz et R. P. Van Duyne, «Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 1471-1482, 2001.
- [13] Y. Luo, J. Ruff, R. Ray, Y. Gu, H. J. Ploehn et W. A. Scrivens, «Vapor-Assisted Remodeling of Thin Gold Films,» *Chem. Mater.*, vol. 17, pp. 5014-5023, 2005.
- [14] I. Ruach-Nir, T. A. Bendikov, I. Doron-Mor, Z. Barkay, A. Vaskevich et I. Rubinstein, «Silica-Stabilized Gold Island Films for Transmission Localized Surface Plasmon Sensing,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 84-92, 2007.
- [15] F. Barka-Bouaifel, J. Niedziolka-Jönsson, X. Castel, O. Saison, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, P. Woisel, J. Lyskawa, L. Sambe, G. Cooke, N. Bezzi, Boukherroub, R. et S. Szunerits, «Optical and electrochemical properties of tunable host-guest complexes linked to plasmonic interfaces,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, pp. 3006-3013, 2011.
- [16] S. Gao, N. Koshizaki, E. Koyama, H. Tokuhisa, T. Sasaki, J.-K. Kim, Y. Cho, D.-S. Kim et Y. Shimizu, «Innovative Platform for Transmission Localized Surface Plasmon Transducers and Its Application in Detecting Heavy Metal Pd(II),» *Analytical Chemistry*, vol. 81, pp. 7703-7712, 2009.
- [17] A. V. Whitney, J. W. Elam, S. Zou, A. V. Zinovev, P. C. Stair, G. C. Schatz et R. P. Van Duyne, «Localized Surface Plasmon Resonance Nanosensor: A High-Resolution Distance-Dependence Study Using Atomic Layer Deposition,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 20522-20528, 2005.
- [18] S. Szunerits, S. Ghodbane, J. Niedziolka-Jönsson, E. Galopin, F. Klauser, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, R. Boukherroub et D. Steinmüller-Nethl, «Development and Characterization of a Diamond-Based Localized Surface Plasmon Resonance Interface,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 3346-3353, 2010.

- [19] L. Wu, H. S. Chu, W. S. Koh et E. P. Li, «Highly sensitive graphene biosensors based on surface plasmon resonance,» *Optics Express*, vol. 18, pp. 14395-14400, 2010.
- [20] E. Wijaya, N. Maalouli, R. Boukherroub, S. Szunerits et J.-P. Vilcot, «Graphene-based high-performance surface plasmon resonance biosensors,» *Proc. of SPIE*, vol. 8424, p. 84240R, 2012.
- [21] B. Song, D. Li, W. Qi, M. Elstner, C. Fan et H. Fang, «Graphene on Au (111) : A Highly Conductive Material with Excellent Properties for High-Resolution Bio/Nanodetection and Identification,» *ChemPhysChem*, vol. 11, pp. 585-589, 2010.
- [22] M. Bruna et S. Borini, «Optical constants of graphene layers in the visible range,» *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 031901, 2009.
- [23] A. Taflove et S. C. Hagness, *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method*, 3e éd., Nordwood, MA: Artech House, Inc., 2005.
- [24] A. Deinega et S. John, «Effective optical response of silicon to sunlight in the finite-difference time-domain method,» *Optics Letters*, vol. 37, pp. 112-114, 2012.
- [25] L. B. Scaffardi et J. O. Tocho, «Size dependence of refractive index of gold nanoparticles,» *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 1309-1315, 2006.
- [26] H. Chen, X. Kou, Z. Yang, W. Ni et J. Wang, «Shape- and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles,» *Langmuir*, vol. 24, pp. 5233-5237, 2008.
- [27] J. Aizpurua, P. Hanarp, D. S. Sutherland, M. Käll, G. W. Bryant et F. J. Garcia de Abajo, «Optical properties of gold nanorings,» *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 057401, 2003.
- [28] M. M. Miller et A. A. Lazarides, «Sensitivity of metal nanoparticle plasmon resonance band position to the dielectric environment as observed in scattering,» *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 8, pp. S239-S249, 2006.
- [29] S. -D. Liu, Z. Yang, R. -P. Liu et X. -Y. Li, «High Sensitivity Localized Surface Plasmon Resonance Sensing Using a Double Split Nanoring Cavity,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 24469-24477, 2011.
- [30] C. L. Nehl, H. Liao et J. H. Hafner, «Optical Properties of Star-Shaped Gold

Nanoparticles,» *Nano Letters*, vol. 6, pp. 683-688, 2006.

- [31] L. J. Sherry, S. -H. Chang, G. C. Schatz et R. P. Van Duyne, «Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes,» *Nano Letters*, vol. 5, pp. 2034-2038, 2005.
- [32] M. McBain Miller, «Plasmonic Nanoparticles: Factors Controlling Refractive Index Sensitivity,» Thèse de doctorat, Université de Duke, 2007.
- [33] M. M. Miller et A. A. Lazarides, «Sensitivity of Metal Nanoparticle Surface Plasmon Resonance to the Dielectric Environment,» *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 21556-21565, 2005.
- [34] O. Saison-Francioso, G. Lévêque, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, R. Boukherroub et S. Szunerits, «Search of Extremely Sensitive Near-Infrared Plasmonic Interfaces: A Theoretical Study,» *Plasmonics*, DOI 10.1007/s11468-013-9588-9, Online First Article, 2013.
- [35] C. F. Bohren et D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH, 2004.
- [36] J.-P. Bérenger, «A Perfectly Matched Layer for the Absorption of Electromagnetic Waves,» *Journal of Computational Physics*, vol. 114, pp. 185-200, 1994.
- [37] J. B. Schneider, «Plane Waves in FDTD Simulations and a Nearly Perfect Total-Field/Scattered-Field Boundary,» *IEEE TRANSACTIONS ON ANTENNAS AND PROPAGATION*, vol. 52, n°12, pp. 3280-3287, 2004.
- [38] T. Yamaguchi, S. Yoshida et A. Kinbara, «Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films,» *Thin Solid Films*, vol. 21, p. 173–187, 1974.
- [39] A. Pinchuk, A. Hilger, G. Von Plessen et U. Kreibitz, «Substrate effect on the optical response of silver nanoparticles,» *Nanotechnology*, vol. 15, pp. 1890-1896, 2004.
- [40] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3e éd., New-York: John Wiley, 1999, pp. 155-159.
- [41] J.-M. Brébec, *Electromagnétisme 1ère année - MPSI - PCSI - PTSI*, Paris: Hachette

Supérieur, 2003, pp. 83-84.

[42] J.-M. Brébec, *Electromagnétisme 1ère année - MPSI - PCSI - PTSI*, Paris: Hachette Supérieur, 2003, p. 85.

[43] M. Valamanesh, Y. Borensztein, C. Langlois et E. Lacaze, «Substrate Effect on the Plasmon Resonance of Supported Flat Silver Nanoparticles,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 2914-2922, 2011.

[44] P. Bobbert et J. Vlieger, «The polarizability of a spheroidal particle on a substrate,» *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 147, pp. 115-141, 1987.

# Conclusion

Ce travail de thèse est une contribution à l'étude des propriétés optiques de structures plasmoniques composées de nanoparticules métalliques. Nous avons utilisé pour cela la méthode des différences finies dans le domaine temporel ou FDTD (Finite-Difference Time-Domain). Nous avons vu que cette méthode de simulation numérique consiste à transformer les équations aux dérivées partielles que l'on veut résoudre — soit dans le cadre de ce travail, les équations de Maxwell-Faraday et de Maxwell-Ampère sous leur forme locale et dans le domaine temporel — en équations aux différences finies par le biais d'une discrétisation à la fois temporelle et spatiale. Différents modèles permettant de décrire la permittivité diélectrique des métaux constituant les nanoparticules étudiées ont été présentés, à savoir les modèles de Drude et de Lorentz-Drude. Le modèle de Lorentz-Drude, à la différence du modèle de Drude, tient non seulement compte des transitions électroniques se produisant au sein de la bande de conduction des métaux, mais aussi des transitions qui ont lieu entre leur bande de valence et leur bande de conduction. Nous avons ainsi vu qu'il était plus approprié pour analyser les propriétés optiques de métaux nobles comme l'or, dans le domaine du visible. En outre, la question de l'implémentation de la permittivité diélectrique des métaux qui sont des matériaux dispersifs dans les équations de la FDTD, qui elle est une méthode temporelle, a été abordée. C'est pourquoi la méthode ADE (Auxiliary Differential Equation) a été présentée. Cette méthode repose sur l'ajout de nouvelles équations différentielles dans l'algorithme FDTD, en partant de la définition du vecteur déplacement électrique, puis en utilisant la transformée de Fourier inverse afin de passer du domaine spectral au domaine temporel.

La première structure plasmonique analysée au cours de ce travail de thèse était constituée d'un réseau périodique de nanofils d'or de section droite rectangulaire situé au sein d'un environnement diélectrique multi-couches. En effet, les nanoparticules déposées sur un substrat diélectrique ( $n_1$ ), étaient recouvertes par un second diélectrique ( $n_2$ ), lui-même surmonté par un troisième diélectrique ( $n_3$ ) constituant le milieu de détection. La transmission de ce système, suite à une excitation réalisée dans le substrat en incidence

normale par une onde électromagnétique dont le champ électrique était polarisé parallèlement à l'axe inter-particules, a été analysée.

L'influence de la hauteur, de la largeur et du rapport d'aspect (largeur/hauteur) des nanoparticules sur le décalage spectral du mode plasmonique principal, sa largeur de bande et l'éventuelle apparition de modes de résonance d'ordre supérieur, a été considérée. La question du couplage inter-particules a également été abordée. Nous avons notamment vu que lorsque les nanofils sont très proches les uns des autres, ils interagissent via leurs champs évanescents, ce qui engendre un important décalage vers le rouge de la longueur d'onde de résonance plasmonique. Ce type de couplage devient rapidement très faible quand on écarte les nanoparticules les unes des autres, et peut être décrit par une décroissance mono-exponentielle en fonction de la période du réseau. En outre, nous avons montré l'apparition d'un couplage inter-particules radiatif, lorsque la période du réseau s'approche de la longueur d'onde de résonance d'une nanoparticule unique ( $a \approx \lambda_{LSPR}/n$ , où  $a$  est la période du réseau,  $\lambda_{LSPR}$  est la longueur d'onde de résonance d'une nanoparticule unique et  $n$  est l'indice de réfraction de la matrice hôte. Dans notre cas, la matrice hôte étant hétérogène,  $n$  est un indice effectif.). De plus, nous avons pu constater que l'apparition de ce couplage radiatif, qui résulte de l'interaction entre les champs diffusés par les nanofils, se traduit par une légère augmentation de la longueur d'onde de résonance plasmonique.

Par ailleurs, le comportement le plus remarquable mis en évidence au cours de l'étude de ce premier système plasmonique est l'oscillation de la longueur d'onde de résonance quand l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanoparticules varie. Nous avons démontré à l'aide d'un modèle analytique simple que ces oscillations sont dues à la modulation de la réponse plasmonique du réseau de nanofils situé à l'interface entre deux milieux semi-infinis : le substrat ( $n_1$ ) sur lequel sont déposés les nanofils et le diélectrique d'indice de réfraction  $n_2$ . Cette modulation de la réponse plasmonique est réalisée par le système d'ondes électromagnétiques stationnaires créé à l'intérieur de la cavité Pérot-Fabry délimitée par les interfaces  $n_1/n_2$  et  $n_2/n_3$ . Enfin, diverses simulations numériques ont permis de mieux comprendre l'influence des indices de réfraction  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sur les paramètres de l'oscillation : période, amplitude et longueur d'onde moyenne.

Une autre partie importante de ce travail de thèse a été consacrée à la détermination et à l'étude de facteurs contrôlant la sensibilité des capteurs à résonance de plasmons de surface localisés. Différents axes de recherche ont été explorés, comme l'influence du substrat sur lequel sont déposées les nanoparticules, l'influence du matériau recouvrant les

nanoparticules et l'utilité de les recouvrir, mais aussi l'origine du lien existant entre la longueur d'onde de résonance plasmonique et la sensibilité des nanoparticules à un changement d'indice de réfraction.

Premièrement, en ce qui concerne l'influence du substrat, nous avons vu que sa présence est toujours préjudiciable à la sensibilité, et ce quelle que soit la forme, la taille, ou encore le degré de couplage existant entre les nanoparticules. Cette perte de sensibilité est notamment due à la diminution de la surface de contact entre l'intense champ électromagnétique généré à la résonance à proximité des nanoparticules et le milieu de détection. Parmi les stratégies permettant de minimiser l'impact négatif du substrat sur la sensibilité des capteurs LSPR, nous avons abordé la solution qui consiste à surélever les nanoparticules par un pilier diélectrique. D'autres stratégies ont été mises en évidence, comme diminuer la surface de contact entre le substrat et les nanoparticules, en utilisant par exemple des nanoparticules en forme d'anneaux, ou encore augmenter la surface de contact entre les nanoparticules et le milieu de détection, en utilisant par exemple des nanoparticules en forme de « U ». Enfin, nous avons vu que plus l'indice de réfraction du substrat sur lequel sont déposées les nanoparticules est élevé, moins la sensibilité sera bonne.

Deuxièmement, les nanoparticules déposées sur un substrat ont tendance à subir des changements morphologiques lorsqu'elles sont exposées à des solutions aqueuses ou à des solvants organiques. Dans la mesure où leurs propriétés optiques sont fortement dépendantes de leur taille et de leur forme, cette instabilité morphologique pose un problème de fiabilité pour leur utilisation dans la conception de biocapteurs. Le fait de les recouvrir avec un matériau transparent ou semi-transparent apporte une solution à ce problème, en assurant une protection physico-chimique aux nanoparticules. Or, nous avons vu que couvrir les nanoparticules avec un diélectrique est synonyme de perte de sensibilité. La diminution de la surface de contact entre l'intense champ électromagnétique localisé à proximité des nanoparticules à la résonance et le milieu de détection est certainement en cause. C'est pourquoi il est intéressant de recouvrir les nanoparticules avec une très fine couche de matériau ( $\leq 5$  nm) épousant leur relief. Nous avons également montré que plus l'indice de réfraction du diélectrique recouvrant les nanoparticules est élevé, meilleure est la sensibilité, et que l'idéal pour améliorer les performances en matière de sensibilité, est de combiner un substrat de faible indice de réfraction avec une couverture diélectrique de fort indice de réfraction. Par ailleurs, l'utilisation de graphène pour recouvrir les nanoparticules a été explorée. Ce cristal bidimensionnel, composé d'atomes de carbone arrangés selon un motif hexagonal et dont l'empilement constitue le graphite, est dispersif et absorbant. Nous avons montré comment implémenter la formule décrivant sa permittivité diélectrique sur la gamme spectrale du visible dans les équations de l'algorithme FDTD. L'étude de l'effet du dépôt de

plusieurs feuillets de graphène à la surface d'un réseau de nanofils d'or de section droite rectangulaire de 100 nm de largeur, de 15 nm de hauteur, espacés de 25 nm les uns des autres et déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=2.0$ , a été réalisée. Nous avons pu constater que le dépôt de graphène engendre un accroissement de la sensibilité que l'on peut corrélérer à l'augmentation de l'intensité du champ électromagnétique localisé à proximité des nanoparticules à la résonance. Nous avons également montré que la sensibilité augmentait avec l'épaisseur  $d$  de graphène jusqu'à  $d \approx 2-3$  nm, puis commençait à diminuer. Par contre, l'étude de l'effet du dépôt d'un unique feuillet de graphène, dont l'épaisseur est d'environ 0.34 nm, n'a pas été réalisée car elle impliquait une diminution du pas de discrétisation spatiale très coûteuse en temps de calcul. Il existe des techniques de sous-maillage [1, 2] permettant de palier ce problème, et il serait intéressant de travailler sur leur implémentation dans notre code FDTD, afin d'examiner plus finement les propriétés électromagnétiques du graphène. Un autre avantage de l'utilisation de ce matériau dans la conception de biocapteurs, provient de ses excellentes propriétés d'adsorption des biomolécules. Néanmoins, nous avons vu au cours de l'analyse effectuée, que le graphène engendre une augmentation de la largeur spectrale des bandes de résonance plasmonique, dans la mesure où c'est un matériau absorbant. Or ceci est un inconvénient, puisque les performances en matière de sensibilité d'un capteur LSPR ne sont pas uniquement liées à un fort décalage spectral de la résonance suite à un changement d'indice de réfraction. En effet, elles sont aussi dépendantes de la largeur spectrale des bandes de résonance, car plus elles sont fines, plus il est facile de repérer leur déplacement.

Troisièmement, la comparaison de la sensibilité de structures plasmoniques composées de nanoparticules d'or en forme de disques, d'anneaux, d'ellipsoïdes et d'étoiles, a mis en évidence le fait que les nanostructures possédant la plus grande longueur d'onde de résonance présentaient aussi une sensibilité plus importante. Cette observation a été corroborée lors de l'étude menée afin d'optimiser la sensibilité d'un réseau de nanofils d'or de section droite en forme de « U ». En effet, les résultats issus de la FDTD ont montré que les paramètres engendrant un accroissement de la sensibilité du réseau, comme prendre des nanofils plus larges ou plus hauts, provoquaient également une augmentation de la longueur d'onde de résonance plasmonique. Enfin, il ressort des simulations numériques réalisées sur des réseaux de nanofils d'or de section droite en forme de rectangle, de triangle et de « U », que le lien existant entre sensibilité et longueur d'onde de résonance, est différent en absence et en présence d'un substrat. En effet, en absence de substrat, soit quand les nanoparticules sont situées dans une matrice hôte homogène, nous avons constaté que l'évolution de la sensibilité en fonction de la longueur d'onde de résonance est régie par la même loi quelle que soit la forme du nanofil. L'origine de l'indépendance de cette

loi vis-à-vis de la forme des nanoparticules a été explicitée analytiquement lors de la présentation du modèle développé par Molly McBain Miller. Ce modèle est valable en régime quasi-statique pour des nanoparticules uniques situées dans une matrice hôte homogène. En fait, la sensibilité est subordonnée aux mêmes relations que celles déterminant la longueur d'onde de résonance d'une nanoparticule, à savoir, à la condition de résonance qui est liée à la forme de la nanoparticule et à l'indice de réfraction de sa matrice hôte, mais aussi à la dépendance spectrale de la partie réelle de la permittivité diélectrique de la nanoparticule ( $\varepsilon'(\lambda)$ ). Plus précisément, la sensibilité dépend de la variation de la condition de résonance en fonction de l'indice de réfraction de la matrice hôte et elle est inversement proportionnelle à la pente de la tangente à la courbe  $\varepsilon'(\lambda)$  à la résonance. Le modèle de Molly McBain Miller montre que la sensibilité est uniquement reliée à la longueur d'onde de résonance, à l'indice de réfraction de la matrice hôte, et aux résultats du fit de la partie réelle de la permittivité diélectrique de la nanoparticule sur la gamme spectrale considérée. Nous avons obtenu une bonne concordance entre la formule analytique de la sensibilité et les données issues de la FDTD en réalisant un fit quadratique de  $\varepsilon'(\lambda)$ . Par ailleurs, nous avons démontré que la formule analytique de la sensibilité, bien qu'établie pour une nanoparticule unique, est aussi valable pour un réseau de nanoparticules. Pour ce qui est des nanoparticules déposées sur un substrat, l'évolution de la sensibilité en fonction de la longueur d'onde de résonance n'est pas indépendante de la forme des nanoparticules. Nous avons complété le modèle de Molly McBain Miller en utilisant le concept de charge et de dipôle image afin de prendre en compte l'effet du substrat. Nous avons ainsi pu montrer théoriquement que la présence du substrat engendre une modification de la condition de résonance, et surtout des facteurs géométriques qui représentent la façon dont la nanoparticule se dépolarise, et qui sont liés comme leur nom l'indique à la forme des nanoparticules. En effet, en présence d'un substrat, ces facteurs géométriques deviennent dépendants de l'indice de réfraction du substrat et de l'indice de réfraction du milieu de détection. Par conséquent, ils apparaissent dans la formule analytique de la sensibilité, levant ainsi l'indépendance vis-à-vis de la forme des nanoparticules. Les nouvelles formules analytiques ainsi obtenues sont composées de la formule analytique de Molly McBain Miller, à laquelle est ajouté un terme négatif dépendant de la forme des nanoparticules. On retrouve donc théoriquement le fait que la présence du substrat engendre une diminution de la sensibilité. Peu de simulations numériques ont pu être réalisées dans le temps imparti afin de vérifier la validité des formules analytiques établies. Néanmoins, nous avons pu vérifier pour certains des systèmes étudiés que ces formules donnaient une estimation de la sensibilité en accord avec celle obtenue par la méthode FDTD. Ce travail constitue donc une première approche permettant de mieux appréhender les phénomènes physiques

intervenant sur la sensibilité des nanoparticules métalliques. C'est pourquoi il serait intéressant de le compléter par d'autres simulations numériques dans le but d'estimer plus précisément le degré de fiabilité du modèle analytique développé et ses limites d'applications. De plus, nous avons montré qu'en absence de substrat le couplage inter-particules n'engendrait qu'une augmentation de la longueur d'onde de résonance, et que la formule analytique de la sensibilité était par conséquent aussi valable dans le cas d'un réseau. Par contre, la question de savoir si le couplage des nanoparticules obéit au même mécanisme en présence d'un substrat reste ouverte et il serait intéressant d'explorer cette question à l'aide de la simulation numérique, mais aussi en cherchant à établir une formule analytique tenant compte du couplage entre deux nanoparticules déposées sur un substrat [3].

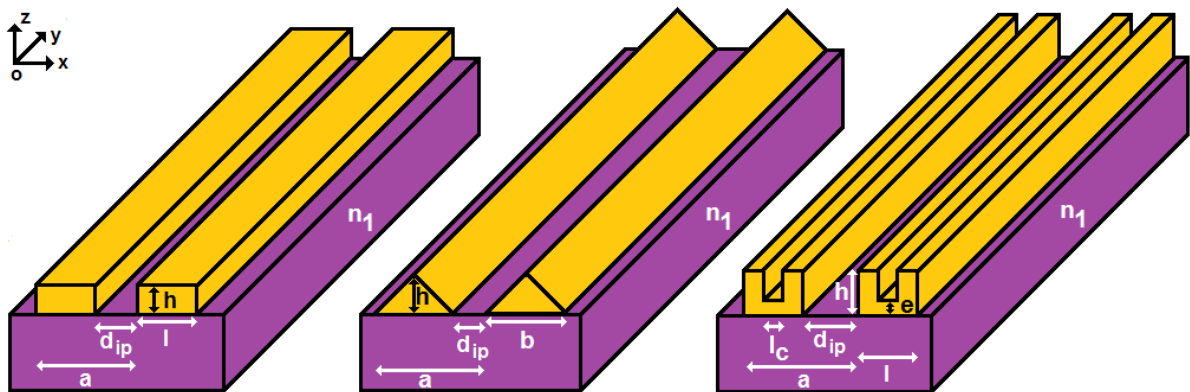
## Bibliographie

- [1] M. K. Kärkkäinen, «Subcell FDTD Modeling of Electrically Thin Dispersive Layers,» *IEEE TRANSACTIONS ON MICROWAVE THEORY AND TECHNIQUES*, vol. 51, n°16, pp. 1774-1780, 2003.
- [2] X. Yu et C. D. Sarris, «A Perfectly Matched Layer for Subcell FDTD and Applications to the Modeling of Graphene Structures,» *IEEE ANTENNAS AND WIRELESS PROPAGATION LETTERS*, vol. 11, pp. 1080-1083, 2012.
- [3] A. Pinchuk et G. Schatz, «Anisotropic polarizability tensor of a dimer of nanospheres in the vicinity of a plane substrate,» *Nanotechnology*, vol. 16, p. 2209–2217, 2005.



# Annexe 1

Cette annexe regroupe sous la forme d'un tableau les valeurs des paramètres géométriques, de la longueur d'onde de résonance et de la sensibilité des différents réseaux périodiques de nanofils d'or déposés sur un substrat d'indice de réfraction  $n_1=1.5$  étudiés.



Représentation schématique des différents types de nanofils d'or étudiés

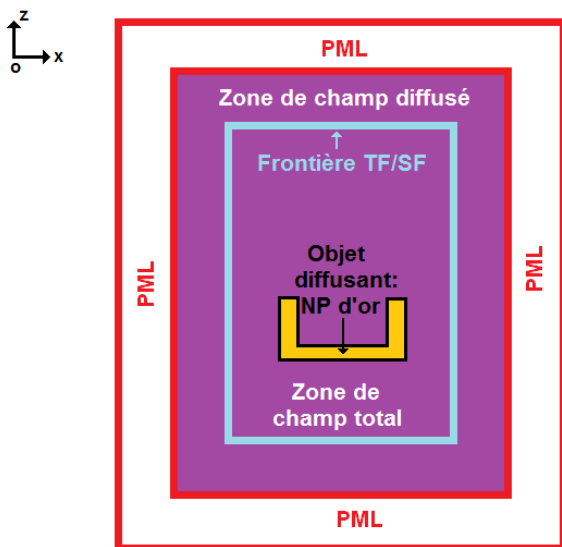
| Paramètres caractérisant les capteurs plasmoniques |             |             |                  |                                              | Sensibilité (nm/RIU)             |                                  |
|----------------------------------------------------|-------------|-------------|------------------|----------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Nanofils de section droite rectangulaire           | $l$<br>(nm) | $h$<br>(nm) | $d_{ip}$<br>(nm) | $\lambda_{LSPR}$<br>(nm, $n_1 = n_2 = 1.5$ ) | Avec substrat<br>( $n_1 = 1.5$ ) | Sans substrat<br>( $n_1 = n_2$ ) |
|                                                    | 100         | 15          | 25               | 904.0                                        | 270.3                            | 446.2                            |
|                                                    | 90          | 15          | 35               | 819.2                                        | 213.6                            | 370.3                            |
|                                                    | 80          | 15          | 45               | 759.9                                        | 178.8                            | 317.3                            |
|                                                    | 70          | 15          | 55               | 712.4                                        | 149.0                            | 273.8                            |
|                                                    | 60          | 15          | 65               | 672.2                                        | 126.5                            | 238.3                            |
|                                                    | 100         | 25          | 25               | 782.5                                        | 210.2                            | 328.5                            |
|                                                    | 100         | 35          | 25               | 714.3                                        | 159.1                            | 253.0                            |
|                                                    | 100         | 45          | 25               | 650.5                                        | 81.7                             | 166.3                            |
|                                                    | 100         | 55          | 25               | 612.5                                        | 45.5                             | 128.1                            |
|                                                    | 100         | 15          | 15               | 996.8                                        | 339.6                            | 518.9                            |
|                                                    | 100         | 15          | 35               | 856.7                                        | 232.5                            | 404.5                            |
|                                                    | 100         | 15          | 45               | 829.5                                        | 214.8                            | 380.3                            |
|                                                    | 100         | 15          | 55               | 811.5                                        | 200.3                            | 365.8                            |
|                                                    | 125         | 15          | 15               | 1110.8                                       | 394.6                            | 613.2                            |
| Nanofils de section droite triangulaire            | $b$<br>(nm) | $h$<br>(nm) | $d_{ip}$<br>(nm) | $\lambda_{LSPR}$<br>(nm, $n_1 = n_2 = 1.5$ ) | Avec substrat<br>( $n_1 = 1.5$ ) | Sans substrat<br>( $n_1 = n_2$ ) |
|                                                    | 126         | 55          | 19               | 876.8                                        | 197.8                            | 447.7                            |
|                                                    | 136         | 55          | 9                | 996.8                                        | 263.4                            | 545.3                            |
|                                                    | 116         | 55          | 29               | 832.1                                        | 178.9                            | 424.7                            |
|                                                    | 106         | 55          | 39               | 753.3                                        | 134.2                            | 302.7                            |
|                                                    | 96          | 55          | 49               | 732.2                                        | 126.8                            | 307.0                            |
|                                                    | 126         | 65          | 19               | 816.7                                        | 166.8                            | 354.5                            |
|                                                    | 126         | 75          | 19               | 799.2                                        | 158.0                            | 341.1                            |
|                                                    | 126         | 85          | 19               | 784.9                                        | 148.9                            | 333.4                            |
|                                                    | 126         | 95          | 19               | 773.3                                        | 144.7                            | 318.8                            |
|                                                    | 126         | 55          | 29               | 842.6                                        | 183.5                            | 425.0                            |
|                                                    | 126         | 55          | 39               | 824.4                                        | 176.0                            | 412.3                            |
|                                                    | 126         | 55          | 49               | 814.2                                        | 171.9                            | 406.2                            |
|                                                    | 126         | 55          | 59               | 806.6                                        | 168.9                            | 405.1                            |

| Paramètres caractérisant les capteurs plasmoniques |                  |               |             |                  | Sensibilité (nm/RIU)                      |                                |                                 |
|----------------------------------------------------|------------------|---------------|-------------|------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Nanofils de section droite en forme de « U »       | l=100nm, h=50 nm | $I_c$<br>(nm) | $e$<br>(nm) | $d_{ip}$<br>(nm) | $\lambda_{LSPR}$<br>(nm, $n_1= n_2=1.5$ ) | Avec substrat<br>( $n_1=1.5$ ) | Sans substrat<br>( $n_1= n_2$ ) |
|                                                    |                  | 71            | 5           | 30               | 1956.0                                    | 1031.2                         | 1263.8                          |
|                                                    |                  | 61            | 5           | 30               | 1899.3                                    | 1010.2                         | 1228.8                          |
|                                                    |                  | 51            | 5           | 30               | 1833.2                                    | 963.6                          | 1182.0                          |
|                                                    |                  | 41            | 5           | 30               | 1771.5                                    | 934.6                          | 1149.2                          |
|                                                    |                  | 31            | 5           | 30               | 1702.1                                    | 895.6                          | 1084.0                          |
|                                                    |                  | 71            | 10          | 30               | 1464.7                                    | 772.0                          | 905.2                           |
|                                                    |                  | 71            | 15          | 30               | 1225.1                                    | 610.6                          | 702.8                           |
|                                                    |                  | 71            | 20          | 30               | 1083.1                                    | 522.8                          | 596.4                           |
|                                                    |                  | 71            | 25          | 30               | 974.4                                     | 446.4                          | 504.4                           |
|                                                    |                  | 71            | 5           | 20               | 2184.6                                    | 1171.8                         | 1423.6                          |
|                                                    |                  | 71            | 5           | 40               | 1845.9                                    | 975.4                          | 1195.0                          |
|                                                    |                  | 71            | 5           | 50               | 1771.5                                    | 934.6                          | 1149.2                          |
|                                                    |                  | 71            | 5           | 60               | 1713.1                                    | 880.8                          | 1095.8                          |
|                                                    | l=80nm, h=50nm   | 51            | 10          | 50               | 1248.4                                    | 634.6                          | 731.6                           |
|                                                    |                  | 41            | 15          | 70               | 1012.1                                    | 477.8                          | 543.2                           |
|                                                    |                  | 41            | 20          | 80               | 882.6                                     | 374.6                          | 424.2                           |



## Annexe 2

Cette annexe décrit brièvement le principe de la méthode TF/SF (Total-Field/Scattered-Field). Cette méthode consiste à diviser le domaine de calcul en deux parties : la zone de champ total (TF) dans laquelle se situe la nanoparticule et la zone de champ diffusé (SF). Ces deux régions sont séparées par une frontière fictive appelée « frontière TF/SF » (voir la figure ci-dessous).



*Représentation schématique de la fenêtre de calcul principale lorsque l'onde plane incidente est implémentée dans la grille FDTD par la méthode TF/SF. Le domaine de calcul est entièrement bordé de PML et est divisé en deux zones : la zone de champ total où se situe la nanoparticule et la zone de champ diffusé. Ces deux zones sont séparées par la frontière TF/SF au niveau de laquelle le champ incident est introduit.*

Le champ électromagnétique est lui aussi divisé en deux parties et on a :

$$\vec{E}_{\text{tot}} = \vec{E}_{\text{inc}} + \vec{E}_{\text{diff}}$$

$$\vec{H}_{\text{tot}} = \vec{H}_{\text{inc}} + \vec{H}_{\text{diff}}$$

On appelle donc champ total, la somme du champ incident et du champ diffusé par la nanoparticule. Le champ incident est introduit dans la grille FDTD au niveau de la frontière TF/SF. Il est calculé sur une grille FDTD auxiliaire à 1 dimension, possédant les mêmes caractéristiques que la grille principale, comme le pas spatial ou le pas temporelle. On s'assure ainsi que les résultats de cette simulation décrivent correctement la façon dont le

champ électromagnétique incident se serait propagé dans la grille principale en l'absence de nanoparticule. De plus, seuls les champs diffusés sont propagés dans la zone de champ diffusé, qui n'a pas de réalité physique, afin de confiner l'onde plane incidente dans la zone de champ total. Les équations de mise à jour du champ électromagnétique sont celles de l'algorithme FDTD classique définies dans le chapitre 1 et sont identiques dans les deux zones de calculs. La seule différence provient du fait que l'on travaille avec  $\vec{E}_{tot}$  et  $\vec{H}_{tot}$  dans la zone de champ total et avec  $\vec{E}_{diff}$  et  $\vec{H}_{diff}$  dans la zone de champ diffusé. Par contre, les équations changent au niveau de la frontière TF/SF et de ses cellules adjacentes, car leur discrétisation peut engendrer par exemple l'apparition d'une composante du champ magnétique diffusé dans l'équation de mise à jour d'une composante du champ électrique total. Pour rester cohérent, il est donc nécessaire d'écrire des équations de passage d'une zone à l'autre dans lesquelles le champ incident sera soit ajouté, soit retranché selon l'endroit où l'on se situe dans la grille FDTD.

# Abstract

This thesis is a contribution to the optical properties study of plasmonic structures composed by metallic nanoparticles. This study is based on numerical simulation results obtained by the Finite-Difference Time-Domain method (FDTD).

The first part of this work is related to the analysis of gold nanowires periodic arrays, which section is rectangular, placed in a multi-layered dielectric environment. The nanowires are deposited on a dielectric substrate ( $n_1$ ), and covered by a second dielectric ( $n_2$ ) which is also covered by a third dielectric ( $n_3$ ). The influence of the nanowires geometrical parameters (height, width), of the array period and of the dielectric thickness ( $n_2$ ) covering the nanowires on the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) spectral position has been explored. This study especially demonstrated that the resonance wavelength oscillates when the dielectric thickness ( $n_2$ ) covering the nanowires is varying. A simple analytical model has been developed in order to better understand the oscillations origin. The influence of the refractive indexes  $n_1$ ,  $n_2$  and  $n_3$  on the oscillation parameters (period, amplitude, average wavelength) has been analyzed too.

The second part of this work concerns the determination and the study of factors controlling LSPR sensors sensitivity. Different shapes of nanoparticles (ellipsoïds, disks, rings, stars) and different kinds of nanowires (rectangular, triangular and U-shaped section) have been considered. Moreover, three wide topics have been approached in this part:

- the influence of the nanoparticles substrate on the sensitivity,
- the influence of the material covering the nanoparticles on the sensitivity and,
- the origin of the relationship between the LSPR wavelength and the refractive index sensitivity of the nanoparticles.

## **Keywords :**

plasmonics, localized surface plasmons, nanoparticles, numerical simulation, FDTD, Drude model, Lorentz-Drude model, sensor, sensitivity

# Résumé

Ce travail de thèse est une contribution à l'étude des propriétés optiques de structures plasmoniques composées de nanoparticules métalliques. Il s'appuie pour cela sur diverses simulations numériques réalisées à l'aide de la méthode des différences finies dans le domaine temporel ou FDTD (Finite-Difference Time-Domain).

La première partie de ce travail concerne l'étude d'un réseau périodique de nanofils d'or, de section droite rectangulaire, situé au sein d'un environnement diélectrique multicouches. Les nanofils sont déposés sur un substrat diélectrique ( $n_1$ ) et recouverts par un deuxième diélectrique ( $n_2$ ), lui-même surmonté par un troisième diélectrique ( $n_3$ ) constituant le milieu de détection. L'influence des paramètres géométriques des nanofils (hauteur, largeur), de la période du réseau et de l'épaisseur de diélectrique recouvrant les nanofils sur la position spectrale de la résonance plasmonique a été explorée. Cette étude a notamment démontré que la longueur d'onde de résonance oscille quand l'épaisseur du diélectrique recouvrant les nanofils ( $n_2$ ) varie. Un modèle analytique simple a été développé et a permis de mieux appréhender l'origine de ces oscillations. L'influence des indices de réfraction  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  sur les paramètres de l'oscillation (période, amplitude, longueur d'onde moyenne) a également été analysée.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à la détermination et à l'étude de facteurs contrôlant la sensibilité des capteurs à résonance de plasmons de surface localisés. Différentes formes de nanoparticules (ellipsoïdes, disques, anneaux, étoiles) et différents types de nanofils (section droite rectangulaire, triangulaire et en forme de « U ») ont été analysés. De plus, trois grands thèmes ont été abordés dans cette partie :

- l'influence sur la sensibilité du substrat sur lequel sont déposées les nanoparticules,
- l'influence sur la sensibilité du matériau recouvrant les nanoparticules et,
- l'origine du lien existant entre la longueur d'onde de résonance plasmonique et la sensibilité des nanoparticules à un changement d'indice de réfraction.

## **Mots clés :**

plasmonique, plasmons de surface localisés, nanoparticules, simulation numérique, FDTD, modèle de Drude, modèle de Lorentz-Drude, capteur, sensibilité