

UNIVERSITÉ DE LILLE - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

MÉMOIRE

Présenté par

Gaëtan LÉVÊQUE

En vue d'obtenir une

Habilitation à Diriger des Recherches

CONFINEMENT ET EXALTATION DE LA LUMIÈRE DANS DES NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES : SIMULATIONS NUMÉRIQUES ET APPLICATIONS

Présentée le 23 novembre 2017 devant la commission d'examen composée de :

V. LAUDE, Directeur de Recherche à l'Institut Femto-ST, Besançon	RAPPORTEUR
Y. QUIQUEMPOIS, Professeur à l'Université de Lille, Sc. et Technologies	RAPPORTEUR
J.-C. WEEBER, Professeur à l'Université de Bourgogne, Dijon	RAPPORTEUR
P.-M. ADAM, Professeur à l'Université Technologique de Troyes	EXAMINATEUR
J. BELLESSA, Professeur à l'Université Lyon 1	EXAMINATEUR
T. MÉLIN, Directeur de Recherche à l'IEMN, Lille	EXAMINATEUR
A. AKJOUJ, Professeur à l'Université de Lille, Sc. et Technologie	GARANT

À ma Famille "+", y a mi Guerrera.

Table des matières

Préface	9
1 Principes de base de la plasmonique	13
1.1 Généralités sur les modes plasmons de surface	14
1.1.1 Plasmons de surfaces propagatifs	14
1.1.2 Plasmons de surface localisés	18
1.2 Simulation numérique et méthode du tenseur de Green	22
1.2.1 Méthode du tenseur de Green	23
1.2.2 Implémentation de la méthode du tenseur de Green	26
1.3 Exemples d'utilisation de la méthode de Green	29
1.3.1 Absorption de nanofils de silicium	29
1.3.2 Simulation d'une expérience de spectroscopie en champ sombre .	30
1.3.3 Densité locale d'états photoniques et fluorescence	32
1.4 Conclusion	36
2 Particules et films métalliques en interaction	37
2.1 Du champ lointain au champ proche	38
2.1.1 Particule unique sur film métallique	39
2.1.2 Chaînes finies de particules	41
2.1.3 Chaîne infinie de nanofils	46
2.2 Cas des distances particules-film nanométriques	48
2.2.1 Modes MIM-PSL dans un système particule-film isolé	48
2.2.2 Effet de la périodicité	51
2.3 Le graphène comme couche séparatrice	53
2.4 Conclusion	57

3	Sensibilité des plasmons de surface localisés	59
3.1	Biocapteurs à plasmons de surface localisés	60
3.1.1	Nanofils métalliques sur substrat diélectrique	61
3.1.2	Influence de la forme des particules sur la sensibilité optique	63
3.1.3	Systèmes particules-films métalliques pour les biocapteurs	66
3.2	Affinement de résonances dans des systèmes périodiques	67
3.2.1	Comparaison expérience-théorie sur un réseau carré de monomères	69
3.2.2	Étude théorique de réseaux de dimères sur substrat diélectrique . . .	70
3.3	Interaction de la lumière avec des ondes élastiques	74
3.3.1	Cas bidimensionnel : particule métallique dans un cristal phoxonique	78
3.3.2	Cas tridimensionnel : interaction plasmon-phonon dans des systèmes MIM-PSL	81
3.4	Conclusion	84
	Perspectives	87
	Références	93

Préface

Ce mémoire a pour objet de présenter une synthèse des travaux que j'ai réalisés depuis l'obtention de mon doctorat en décembre 2003. Le thème central est la plasmonique, branche de la nanophotonique qui est au cœur du développement de nouveaux dispositifs basés sur le confinement et l'exaltation de la lumière par des structures métalliques de dimensions nanométriques, et dont les applications touchent des domaines aussi variés que les technologies de l'information, la chimie, la biologie ou le photovoltaïque.

J'ai abordé le domaine de la nanophotonique par mon travail de thèse de doctorat, réalisée de 2000 à 2003 au Laboratoire Collision Agrégats Réactivité de l'Université Toulouse III, co-encadrée par le Professeur John Weiner, alors enseignant-chercheur à Toulouse III, et le Docteur Christian Girard, directeur de recherche au CNRS, du Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales de Toulouse. Il s'est agi d'étudier théoriquement et numériquement différents dispositifs de manipulation d'atomes froids avec des potentiels d'origine optique et structurés à une échelle sub-longueur d'onde. Je me suis intéressé à deux types de systèmes. Le premier était un réseau de nanostructures diélectriques qui, illuminé en réflexion totale interne, permettrait de créer un miroir atomique modulé périodiquement sur lequel rebondiraient et diffracteraient des atomes froids libérés juste au-dessus de la surface ([Lévêque et al. \(2002b\)](#); [Mathevet and Lévêque \(2005\)](#)). Le deuxième était une possible réalisation, sur la base de résonateurs diélectriques annulaires, d'un « entonnoir atomique », potentiel optique formant une lentille atomique convergente et permettant de déposer un petit nombre d'atomes sur une surface afin d'écrire des nanostructures de forme arbitraire ([Lévêque et al. \(2004\)](#)).

À partir de mon premier post-doctorat, mes recherches se sont essentiellement axées sur la plasmonique. J'ai rejoint en 2004 le laboratoire Nanophotonique et Métrologie (NAM), dirigé par le Professeur Olivier J. F. Martin, à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL, Suisse), pour une durée de trois ans. J'y ai abordé différents thèmes, tels que l'ex-

citation de modes plasmons propagatifs par un réseau de diffraction, les couplages plasmoniques dans des systèmes particules-films, ou l'étude de forces optiques exercées sur des nano-objets métalliques. Ces travaux ont été réalisés localement mais également au cours de collaborations, entre autres avec le Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne ou l'Institut de Ciències Fotòniques de Barcelone. J'ai également pu participer à l'encadrement de plusieurs étudiants en thèse et en master.

Mon second post-doctorat s'est déroulé de 2007 à 2010 à l'Institut Tyndall de Cork (Irlande), dans le cadre d'un programme européen Marie Curie "Transfert of Knowledge" pour lequel plusieurs chercheurs avaient été recrutés afin de développer une activité plasmonique. J'ai travaillé essentiellement dans le groupe Photonics Theory du Professeur Eoin O'Reilly et le groupe III-V Materials and Devices, dirigé par Brian Corbett. L'un des projets que nous avons mis en place visait à intégrer des sources plasmoniques sur des cavités laser de type VCSEL, dans le but de concevoir des dispositifs photoniques portables et compatibles avec les méthodes de fabrication industrielle. J'ai également collaboré avec le groupe Phononic and Photonic Nanostructures de l'Institut Catalan de Nanotechnologie à Barcelone, dirigé par le Professeur Clivia Sotomayer Torrès, sur l'amélioration de l'extraction de la lumière émise par des substrats dopés en agents fluorescents en utilisant des nanoparticules d'or ou des films métalliques structurés. J'ai par ailleurs eu l'occasion de travailler sur l'étude de convertisseurs champ-proche pour l'enregistrement de données à haute densité par chauffage local d'une surface magnétique, dans le cadre d'un projet en partenariat avec l'entreprise Seagate.

J'ai finalement été recruté à l'Université Lille 1 en septembre 2010 sur un poste de maître de conférences, dans l'Équipe de Physique des Ondes, Nanostructures et Interfaces (Ephoni), composante de l'Institut d'Électronique, Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN). Le thème principal de l'équipe est l'étude de la propagation d'ondes électromagnétiques et acoustiques dans des systèmes matériels hétérogènes, par des méthodes analytiques et numériques. Une partie des travaux s'articulent autour de l'interaction photon-phonon, pour la conception de dispositifs de manipulation du son par lumière ou inversement. Un exemple est les cristaux phoxoniques, structures périodiques supportant simultanément des bandes interdites photoniques et phononiques, qui permettent d'exalter le couplage entre les deux types d'ondes dans des défauts de différentes géométries. L'activité plasmonique concerne l'étude de systèmes de filtrage et de démultiplexage de modes

plasmons propagatifs, ainsi que le développement de biocapteurs à plasmons de surface localisés. Je me suis donc naturellement intégré aux travaux déjà en cours sur la plasmonique, mais j'ai également commencé à étudier le couplage plasmon-phonon, thème qui a fait l'objet d'une thèse réalisée au sein de l'équipe. Comme nous le verrons dans ce mémoire, une part importante de mon activité dans l'équipe Ephoni est effectuée dans le cadre de collaborations avec des groupes expérimentaux, essentiellement au niveau local et national.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Le premier débutera par une présentation des notions de bases de plasmonique, puis nous introduirons la méthode de simulation numérique par le tenseur de Green, utilisée dans la plupart des travaux exposés dans ce mémoire. Cette partie sera illustrée de plusieurs exemples tirés de mon parcours. Le deuxième chapitre portera sur le système, très étudié dans cette discipline, composé d'une particule métallique interagissant avec un film également métallique. Nous verrons quels sont les phénomènes impliqués dans la modification des propriétés optiques d'une particule s'approchant depuis l'infini jusqu'au quasi-contact, comment le film influence les propriétés de systèmes plus complexes tels que des chaînes de particules, et présenterons quelques effets particuliers liés à l'utilisation du graphène comme couche séparatrice. Dans la troisième partie, nous montrerons que la sensibilité des modes plasmons de surface à des modifications des paramètres géométriques ou physiques des nanosystèmes peut être exploitée pour la conception de biocapteurs ou afin d'étudier les propriétés acoustiques de nanoparticules métalliques. Nous terminerons par une présentation des travaux en cours accompagnée de quelques perspectives de recherches.

Chapitre 1

Principes de base de la plasmonique

La plasmonique porte sur l'étude des phénomènes optiques liés au confinement de la lumière au voisinage de la surface de systèmes métalliques, sur une échelle de l'ordre ou inférieure à la longueur d'onde du champ électromagnétique avec lequel ils interagissent. Ce dernier est à l'origine d'une charge de surface dont le couplage résonant avec le champ qu'elle génère donne lieu à la formation d'un mode plasmon de surface, à une longueur d'onde caractéristique du système et de son environnement. Ces modes sont liés à l'excitation de transitions électroniques dans la bande de conduction, et leur domaine de fréquence s'étend de l'ultraviolet au proche infrarouge pour les métaux usuels tels que l'or, l'argent ou l'aluminium. Malgré le fait que leur facteur de qualité est limité par l'absorption dans le métal, leurs propriétés d'exaltation et de confinement de la lumière permettent en particulier de s'affranchir de la limite de diffraction qui dicte les dimensions minimales des nanodispositifs diélectriques.

On distingue traditionnellement deux grandes familles de modes plasmons de surface (Maier, 2007). Les objets métalliques dont au moins l'une des dimensions est infinie (films ou rubans sur substrats, nanofils, pointes métallisées...) possèdent des modes évanescents appelés plasmons de surface propagatifs (PSP), se déplaçant le long du métal et dont la profondeur de pénétration dans le diélectrique est de l'ordre d'une fraction de la longueur d'onde de la lumière (Barnes et al., 2003). Parmi les exemples d'applications de ces modes, citons la réalisation de nanocircuits optiques (Fang and Sun, 2015), de biocapteurs (Li et al., 2015), ou de nouvelles générations de sources lasers ultra-compactes (Berini and De Leon, 2011; Symonds et al., 2013). Par opposition, les résonances plasmons de surface localisés (PSL) sont supportées par les nanoparticules métalliques de dimension typique quelques

dizaines à quelques centaines de nanomètres. L'excitation d'un tel mode s'accompagne d'une augmentation de l'absorption et de la diffusion de la lumière par la particule, ainsi que d'une amplification de l'intensité du champ électromagnétique dans un volume d'extension comparable à sa taille. Cette génération de "points chauds" est l'une des principales raisons de l'engouement suscité par les nanoparticules métalliques, que ce soit pour la caractérisation de molécules uniques par la spectroscopie Raman exaltée par surface (SERS, *surface-enhanced Raman spectroscopy*) (Sharma et al., 2013), la création de nanosources thermiques pour la médecine et la biologie (Baffou and Quidant, 2013; Jaque et al., 2014), ou pour les applications dans le photovoltaïque (Mubeen et al., 2014).

Nous débutons ce chapitre par une brève présentation des propriétés de base des modes plasmons de surface propagatifs et localisés. Nous verrons ensuite le principe de la méthode de simulation numérique utilisant le tenseur de Green, que j'ai utilisée préférentiellement ces dernières années. Cette méthode sera finalement illustrée par plusieurs exemples tirés de mes travaux.

1.1 Généralités sur les modes plasmons de surface

Dans cette section, nous considérons un objet métallique de volume V , de constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ où ω est la pulsation du champ monochromatique incident. Nous notons respectivement λ et $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda$ la longueur d'onde et le vecteur d'onde dans le vide. L'objet est environné d'un milieu de constante diélectrique ϵ_b .

1.1.1 Plasmons de surfaces propagatifs

Si la première mise en évidence des modes plasmons de surface propagatifs est attribuée à Richard W. Wood, qui au début du XX^{ème} siècle nota des anomalies dans le spectre de la lumière réfléchi par un réseau de diffraction métallique, il faut attendre 1941 pour que Ugo Fano fasse le lien entre ces expériences et les ondes de surfaces prédites par Arnold J.W. Sommerfeld à la toute fin du XIX^{ème} siècle (Maier, 2007). La difficulté de leur observation peut être expliquée par le fait que ces modes sont liés à l'interface métallique : l'onde, évanescence, est exponentiellement décroissante dans l'air et ne peut être ni excitée ni observée depuis le champ lointain si la surface est parfaitement plane. Comme le montre la figure 1.1(a), la courbe de dispersion du mode est ainsi en dehors du cône de lumière de

l'air. Dans les années 70, Erwin Kretschmann résolut le problème du couplage des PSP en

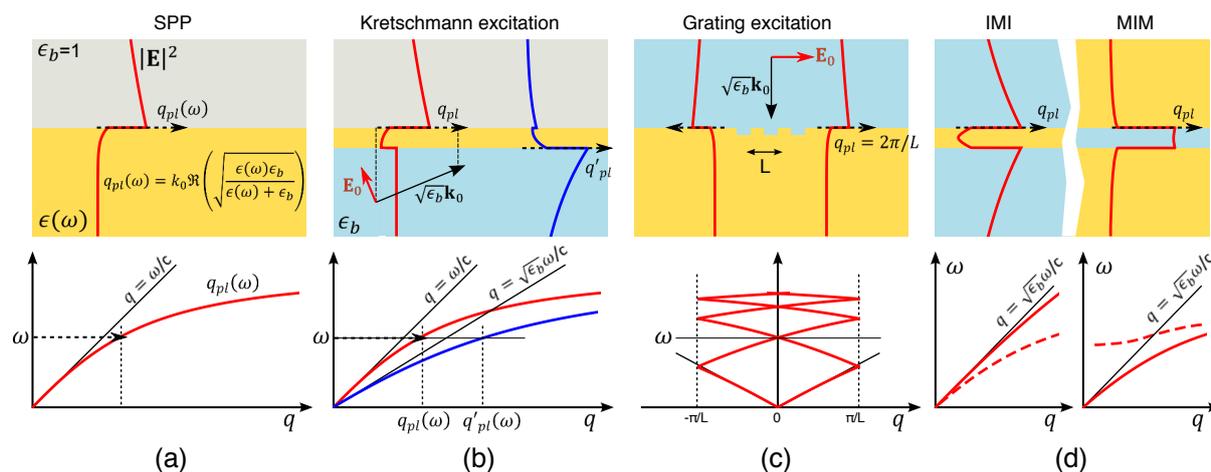


FIGURE 1.1 – Différents systèmes supportant des modes plasmons de surface propagatifs (figure issue de Maurer et al. (2015a), rp. 158). Le profil typique du mode est tracé au-dessus des courbes de dispersion. (a) Mode plasmon propagatif supporté par une interface simple métal-air, q_{pl} étant la partie réelle (\Re) du vecteur d'onde. (b) Configuration Kretschmann permettant l'excitation du mode côté air à partir d'une onde plane incidente depuis un milieu de constante diélectrique $\epsilon_b > 1$. (c) Couplage par réseau de diffraction de période $L \approx 2\pi/q_{pl}(\omega) = \lambda_{PSP}$ pour une onde plane en incidence normale. (d) Profils d'intensité et courbes de dispersion du mode plasmon propagatif à longue portée, symétrique, supporté par une structure isolant-métal-isolant (IMI), ainsi que du mode plasmon propagatif antisymétrique supporté par une structure métal-isolant-métal (MIM). Les lignes pointillées correspondent aux plasmons à courte portée.

employant une configuration maintenant classique dans laquelle l'interface est illuminée par une onde évanescente (Kretschmann, 1972). Pour cela, un film métallique de quelques dizaines de nanomètres est déposé sur un substrat diélectrique éclairé par une onde plane en réflexion totale interne (figure 1.1(b)) : la composante parallèle du vecteur d'onde incident est alors augmentée, ce qui permet l'excitation du mode PSP de la face supérieure du film. Le couplage est réalisé pour un couple lié de valeurs de longueur d'onde et d'angle d'incidence, dépendant des caractéristiques du substrat et en particulier de l'indice de réfraction dans les quelques centaines de nanomètres au-dessus de la couche métallique, ce qui est la base du fonctionnement des biocapteurs à plasmon de surface propagatifs, sur lesquels nous reviendrons dans le chapitre 3. Notons que la distance de propagation du mode PSP est limitée par les pertes internes au métal et radiatives dans le substrat, que l'on peut compenser partiellement en plaçant un milieu actif au voisinage de l'interface (Grandidier et al., 2009; Paul et al., 2014).

Une méthode alternative pour exciter un mode plasmon propagatif est d'utiliser un défaut localisé, dont le rôle est d'augmenter par diffraction la composante parallèle du vecteur d'onde incident de manière à le faire coïncider avec celui du PSP. Un système particuliè-

rement adapté est un réseau périodique de protusions ou de trous (Devaux et al., 2003; Lévêque and Martin, 2006b) : si celui-ci perturbe faiblement la surface, la relation de dispersion est simplement repliée dans la première zone de Brillouin, comme indiqué sur la figure 1.1(c). Dans le cas d'un réseau unidimensionnel illuminé en incidence normale, l'excitation du mode plasmon est obtenue lorsque la période vaut $L \approx 2\pi/q_{pl}(\omega)$, où q_{pl} est la partie réelle du vecteur d'onde du mode PSP. Lors de mon second post-doctorat, nous avons étudié avec le groupe de Brian Corbett la possibilité de fabriquer des sources plasmoniques intégrées directement sur la surface supérieure d'une cavité laser VCSEL (*vertical-cavity-surface-emitting-laser*), voir figure 1.2(a) (Porta et al., 2009, rp. 88¹). Ce

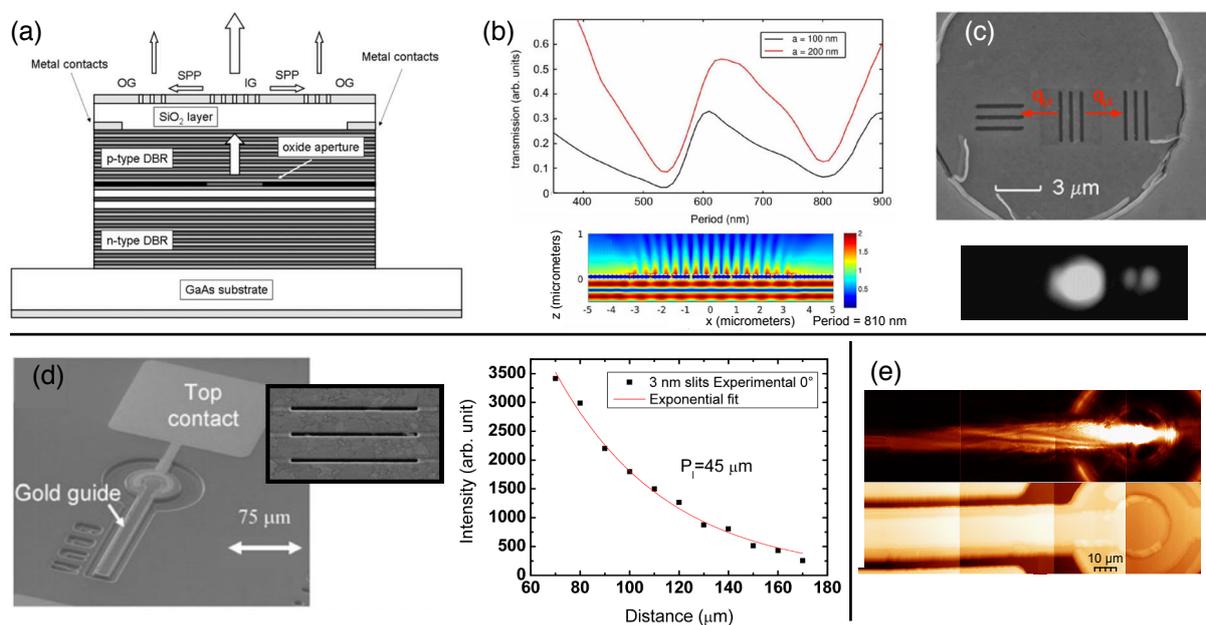


FIGURE 1.2 – (a) Vue en coupe du VCSEL plasmonique de la référence Porta et al. (2009). Le VCSEL, qui émet à 852 nm, est recouvert d'une couche de SiO_2 et d'un film d'or, au travers duquel sont gravés un réseau de couplage et deux réseaux de découplage de part et d'autre. (b) Transmission d'un réseau de trois fentes de largeur a en fonction de la période, à $\lambda = 852$ nm, calculée avec la méthode du tenseur de Green bidimensionnelle, et distribution de l'intensité du champ électrique pour une période de 810 nm. (c) Haut : image par microscopie électronique de la surface métallique et des réseaux. Bas : image optique de la surface. (d) Gauche : image d'un VCSEL similaire à (a) et de son réseau de couplage, mais connecté à un guide linéaire métallique de 180 μm de long et 10 μm de large (Lamy et al., 2011). Droite : intensité diffusée par des fentes placées à distance variable de la source mettant en évidence la propagation du mode. (e) Image SNOM du mode plasmon se propageant dans un guide similaire à (d), et carte de topographie acquise simultanément (collaboration groupe Nano-Optics, Pr. Anatoly Zayats, Queen's University of Belfast).

travail, dans lequel j'ai pris en charge les simulations numériques, a été réalisé avec John Justice pour la partie fabrication et Pierpaolo Porta pour la caractérisation optique. Après

1. Dans tout le mémoire, la notation rp. indique le numéro de page dans le recueil de publications.

dépôt d'une bicouche verre/or sur la surface supérieure d'un VCSEL conventionnel émettant à $\lambda = 852$ nm, un réseau de diffraction est gravé par faisceau d'ions focalisé au-dessus du faisceau émergent, en choisissant la période de manière à exciter le mode plasmon à cette longueur d'onde (figure 1.2(a)). Comme le montre la figure 1.2(b), la simulation numérique prévoit un minimum de transmission pour une période de 810 nm, valeur à laquelle le PSP côté air est excité, le second minimum pour la période de 520 nm correspondant au PSP côté verre. Deux réseaux de découplage placés de part et d'autre du réseau de couplage et orientés dans deux directions perpendiculaires permettent de mettre en évidence la propagation du mode de surface, diffusé uniquement par le réseau orthogonal à sa direction de propagation (figure 1.2(c)). Par la suite, nous avons connecté un ruban métallique de 180 μm de long, support de propagation d'un même mode PSP excité de manière similaire, voir figure 1.2(d) (Lamy et al., 2011, rp. 94). Pour un film d'or de 200 nm d'épaisseur, la longueur de propagation théorique était de 60 μm , en bon accord avec la valeur de l'ordre de 45 μm mesurée en évaluant l'intensité diffusée par des fentes gravées tout au long du guide (figure 1.2(d), droite). Nous avons également vérifié en employant un ruban métallique coudé que le mode pouvait être dévié à 90° au moyen d'un réseau de diffraction de période adaptée, de manière similaire à (Weeber et al., 2005). En 2010, nous avons entamé une collaboration avec le groupe Nano-Optics du Pr. Anatoly Zayats (Queen's University of Belfast) afin d'imager par microscopie SNOM (*scanning near-field optical microscope*) la forme de l'onde de surface se propageant le long du guide (figure 1.2(e)). Il apparaît que le profil du champ dans le ruban est fortement modulé par les effets de diffraction sur les bords et imperfections de la partie métallique. Ce travail préliminaire, non publié à l'époque, a servi de base pour une démonstration ultérieure de l'utilisation de cavités VCSEL comme sources intégrées plasmoniques de circuits plus complexes, de type interféromètre de Mach-Zehnder en particulier (McPolin et al., 2016).

Enfin, deux autres configurations complémentaires possèdent des propriétés intéressantes. Dans la première, dite isolant-métal-isolant, (IMI, Fig.1.1(d), gauche), un film métallique de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur est placé entre deux milieux diélectriques de même indice de réfraction. Les deux modes PSP associés à chaque interface se combinent en modes symétriques et antisymétriques (nous parlons ici de la symétrie du champ électrique ou des charges de surfaces, par rapport à un plan placé au milieu du film métallique), respectivement modes à longue et à courte portée. Dans le mode symétrique,

le champ électrique est principalement localisé à l'extérieur de la couche métallique, ce qui réduit les pertes par effet Joule et augmente la longueur de propagation du mode. Cette configuration est pour cela particulièrement intéressante pour la conception de biocapteurs à plasmons propagatifs car elle augmente les surfaces d'interaction et permet de sonder des systèmes biologiques de grande taille tels que des cellules (Krupin et al., 2013). Dans la configuration métal-isolant-métal (MIM, Fig.1.1(d), droite), deux demi-espaces de métaux identiques sont séparés par un film diélectrique. Pour les très faibles séparations, seul le mode antisymétrique subsiste (Dionne et al., 2006). Cette géométrie a été étudiée théoriquement dans l'équipe Ephoni pour la conception de guides d'ondes plasmoniques comportant des fonctions de filtrage (Noual et al., 2009b) ou de démultiplexage (Noual et al., 2009a) par l'adjonction de cavités dans ou autour du film diélectrique. Par ailleurs, notons que quand l'épaisseur du film diminue (jusqu'à quelques nanomètres), le vecteur d'onde du mode plasmon antisymétrique augmente, ce qui correspond à une diminution de sa longueur d'onde parallèle au guide mais également de sa distance de propagation. Nous verrons dans le chapitre 2.2.1 que ces modes PSP sont à l'origine de modes plasmons de surface localisés supportés par des systèmes de particules métalliques placées à quelques nanomètres d'un film également métallique.

1.1.2 Plasmons de surface localisés

L'autre grande famille de modes plasmons de surface est associée aux particules métalliques de dimensions beaucoup plus petites ou de l'ordre d'une fraction de la longueur d'onde de la lumière. Bien qu'exploitées empiriquement depuis l'antiquité, les plus anciennes publications sur les propriétés optiques des colloïdes métalliques remontent au milieu du XIX^{ème} avec le travail expérimental de Michael Faraday (Faraday, 1857). Par la suite, Gustav Mie (Horvath, 2009) et Richard M. Gans (Gans, 1912) proposeront une description théorique du phénomène, le premier pour des sphères de taille arbitraire dans un milieu homogène (avec la théorie de diffusion de Mie), le second pour des particules sphéroïdales, c'est-à-dire dont la surface est un ellipsoïde dont deux des demi-axes sont égaux, décrites dans la limite électrostatique.

La limite électrostatique s'applique aux particules très petites devant la longueur d'onde du champ incident. On peut alors négliger les variations de phase du champ électromagnétique dans le métal et supposer que l'excitation y est uniforme. Elle permet de décrire

correctement dans le visible des objets métalliques dont la taille n'excède pas quelques dizaines de nanomètres. On peut montrer en particulier que les particules de forme ellipsoïdale sont caractérisées dans cette limite par une valeur homogène du champ électrique \mathbf{E} et de la densité de polarisation \mathbf{P} dans leur volume, alors reliés linéairement par $\mathbf{P} = \bar{\alpha}_0 \mathbf{E}$. La polarisabilité $\bar{\alpha}_0$ est matricielle et s'écrit suivant chacun des trois axes principaux $j = 1, 2, 3$ de l'ellipsoïde :

$$\alpha_{0,j} = V \epsilon_b \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_b}{\epsilon_b + L_j [\epsilon(\omega) - \epsilon_b]} \quad (1.1)$$

Les facteurs de dépolarisation L_j dépendent de la forme de la particule (Bohren and Huffman, 1998). Dans le cas des sphéroïdes, deux sont identiques, et tous valent $1/3$ pour la sphère. Ainsi, un mode PSL dipolaire sera excité le long de l'axe j à la fréquence pour laquelle $\Re\{\epsilon(\omega)\} = (1 - 1/L_j)\epsilon_b$, \Re indiquant la partie réelle, en supposant que la partie imaginaire de ϵ varie peu autour de cette valeur.

L'équation 1.1 implique que la position de l'unique résonance de la particule ne dépend pas de sa taille, uniquement de sa forme. Cependant, l'expérience montre que lorsque le volume de la particule augmente, le mode plasmon dipolaire se décale vers le rouge en s'élargissant, tandis que des modes d'ordres plus élevés sont progressivement excités à plus basse longueur d'onde. Si la théorie de Mie permet d'aller au-delà de l'approximation électrostatique en fournissant une description exacte des nanoparticules sphériques, il est intéressant de disposer d'une forme plus générale de la polarisabilité rendant compte de l'influence de la taille sur le mode dipolaire (Maier, 2007). C'est ce qu'ont réalisé M. Meier et A. Wokaun pour les particules sphériques (Meier and Wokaun, 1983), en employant une procédure que A. Moroz a adapté plus tard aux sphéroïdes (Moroz, 2009). La particule est toujours supposée polarisée uniformément, mais le champ dépolarisant est calculé en tenant compte du retard de propagation dans la particule, ce qui donne pour les composantes de polarisabilité suivant la direction j :

$$\frac{1}{\alpha_j(\lambda)} = \frac{1}{\alpha_{0,j}(\lambda)} - \frac{\epsilon_b}{4\pi} \left(k^2 \frac{D_j}{l_j} + i \frac{2}{3} k^3 \right), \quad k = \sqrt{\epsilon_b} k_0 \quad (1.2)$$

Cette expression comporte ainsi deux corrections dépendantes de la dimension du sphéroïde : le terme de dépolarisation dynamique (en k^2) introduit un décalage de la résonance dû aux différences de phases entre les contributions des différents points de la particule au champ dépolarisant, tandis que le terme en k^3 (correction de réaction dynamique) traduit

l'augmentation des pertes radiatives avec la taille. Les coefficients D_j et l_j sont explicités dans [Moroz \(2009\)](#). Nous utiliserons cette expression dans le chapitre 3 pour modéliser simplement les réponses optiques de dimères de particules au voisinage d'un substrat diélectrique, isolés ou arrangés en réseau périodique.

À titre d'illustration, nous présentons les résultats d'un travail réalisé en 2013-2014 lors d'une collaboration avec le Professeur George Fytas de l'Université d'Heraklion en Grèce et son étudiante en thèse Amelie Koch ([Koch et al., 2014](#), rp. 151). Le but était d'étudier expérimentalement et théoriquement l'arrangement de ligands autour d'une nanoparticule d'or. Des simulations informatiques avaient en effet montré que des molécules peuvent s'assembler en une couche très anisotrope même sur des cœurs métalliques sphériques ([Lane and Grest, 2010](#)), mais aucune confirmation expérimentale n'avait été obtenue jusque-là. Les mesures ont porté sur une solution de nanoparticules d'or de 40 nm de diamètre, recouvertes d'une couche de différents ligands (citrate, PEG (Polyéthylène glycol) ou ADN). Les spectres d'extinction des différentes solutions sont très similaires, la résonance PSL se trouvant toujours à 1 nm près autour de 525 nm (figure 1.3(a)). Pour mettre en évidence l'anisotropie de la couche de ligands, des mesures de dépolarisation de la lumière par PCS (*photon correlation spectroscopy*) ont été effectuées pour une première longueur d'onde proche de la résonance plasmon ($\lambda = 532$ nm) et une seconde hors résonance ($\lambda = 632$ nm). Comme représenté sur la figure 1.3(b), le plan de détection est perpendiculaire au plan de polarisation du champ incident \mathbf{E}_0 . La composante dépolarisée \mathbf{E}_h , perpendiculaire à \mathbf{E}_0 , est nulle si la particule ainsi que la couche de ligands sont isotropes. Expérimentalement, on mesure cependant un taux de dépolarisation $\rho = |\mathbf{E}_h|^2/|\mathbf{E}_v|^2$ non nul et dépendant du ligand. Par ailleurs, ce taux est plus faible proche de la résonance plasmon pour tous les ligands excepté l'ADN. Les mécanismes à l'origine de la dépolarisation de la lumière sont d'une part, l'anisotropie de forme due à l'arrangement irrégulier du ligand autour du cœur métallique, et d'autre part, l'anisotropie interne due à la cristallinité du cœur métallique (voir insert de la figure 1.3(a)). J'ai donc essayé de reproduire numériquement l'effet de dépolarisation et son comportement en longueur d'onde en utilisant un modèle analytique dans l'approximation électrostatique, complété de simulations numériques réalisées avec la méthode du tenseur de Green.

L'anisotropie interne a été modélisée dans l'approche analytique et la simulation numérique en s'inspirant de la méthode de correction des constantes diélectriques des particules

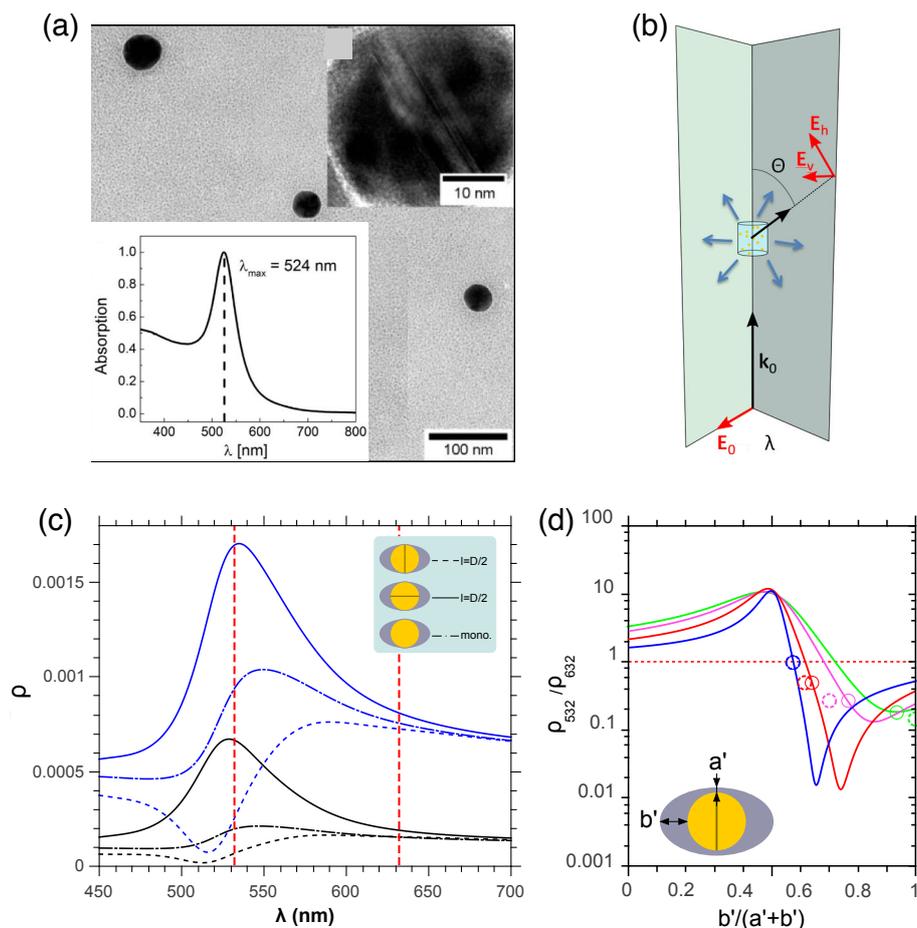


FIGURE 1.3 – (a) Image TEM des nanoparticules d’or et d’une particule unique, et spectre d’absorption d’une solution diluée de particules stabilisées par du citrate Koch et al. (2014). (b) Configuration en illumination et en détection pour la mesure par PCS des composantes polarisées E_v et dépolarisées E_h du champ diffusé. (c) Évolution du taux de dépoliarisation $\rho = |\mathbf{E}_h|^2/|\mathbf{E}_v|^2$ de la lumière, le plan de coupe cristallin étant parallèle (trait plein) ou perpendiculaire (trait pointillé) à l’axe de la coquille couvrante, ou absent (particule monocristalline, trait point-tiret), pour deux indices de réfraction de la couche ($n_1 = 1.41$, noir, $n_1 = 1.5$, bleu). Les traits verticaux rouges pointillés indiquent les longueurs d’ondes expérimentales $\lambda = 532$ et 632 nm. (d) Rapport des taux de dépoliarisation à 532 et 632 nm, en fonction de la forme de la coquille, pour ($n_1 = 1.5$, vert), le PEG₄₅ ($n_1 = 1.46$, magenta), le PEG₁₀₇ (rouge) et l’ADN ($n_1 = 1.6$, bleu). Les cercles solides (resp. tiretés) indiquent les valeurs numériques (resp. expérimentales).

métalliques dont la taille est de l’ordre de grandeur ou plus petite que le libre parcours moyen des électrons libres dans le matériau (Berciaud et al., 2005). Le cœur métallique est divisé en deux parties égales, entre lesquelles l’interface se comporte comme une barrière qui augmente le taux de collisions des électrons. La constante diélectrique de l’or est alors anisotrope et s’écrit suivant les axes principaux j du cœur :

$$\epsilon_j(\omega) = \epsilon(\omega) + \omega_p^2 \left[\frac{1}{\omega(\omega + i\Gamma)} - \frac{1}{\omega(\omega + i\tilde{\Gamma}_j)} \right]$$

où $\tilde{\Gamma}_j$ est deux fois plus grand dans la direction perpendiculaire que parallèle à l'interface.

Dans le modèle analytique, l'anisotropie de forme est modélisée en assimilant la couche de ligands à une coquille sphéroïdale homogène de constante diélectrique $\epsilon_1 = n_1^2$ et de demi-axes a et b (suivant l'axe de révolution), le cœur métallique étant supposé sphérique de rayon R . Les composantes de polarisabilité suivant les trois axes principaux i s'écrivent alors (Bohren and Huffman, 1998) :

$$\alpha_i = V\epsilon_b \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_b)[\epsilon_1 + (\epsilon(\omega) - \epsilon_1)(1/3 - fL_i)] + f\epsilon_1(\epsilon(\omega) - \epsilon_1)}{[\epsilon_1 + (\epsilon(\omega) - \epsilon_1)(1/3 - fL_i)][\epsilon_b + L_i(\epsilon_1 - \epsilon_b)] + fL_i(\epsilon(\omega) - \epsilon_1)}, \quad f = \frac{R^3}{a^2b}$$

La figure 1.3(c) montre le résultat des simulations numériques du taux de dépolarisation de la lumière en fonction de la longueur d'onde. Ces calculs indiquent que la diminution du taux de dépolarisation à la résonance plasmon n'est obtenue que si l'axe anisotrope du cœur métallique est parallèle à l'axe de symétrie de révolution de la coquille de ligands. Sur cette base, nous avons utilisé le modèle analytique pour faire varier les paramètres géométriques de la particule encapsulée dans un espace de paramètres bien trop grand pour pouvoir être exploré avec les simulations numériques. La figure 1.3(d) synthétise ces résultats en reportant sur les courbes analytiques, obtenues en faisant varier la forme de la coquille de ligands pour chaque type de molécule étudiée, les valeurs expérimentales (cercles tiretés) et théoriques (cercles solides) du rapport des taux de dépolarisation à 532 et 632 nm. La correspondance entre les calculs et les mesures est bonne, puisque la diminution du taux de dépolarisation à la résonance est bien reproduite pour les différents ligands en prenant des paramètres géométriques issus des mesures expérimentales. La coquille la plus asymétrique est donc le citrate, le PEG donnant des rapports d'aspect intermédiaires, et l'ADN étant réparti de manière isotrope sur la surface métallique.

1.2 Simulation numérique et méthode du tenseur de Green

Le recours à la simulation numérique s'avère indispensable dès que l'on s'éloigne des quelques cas présentés dans la section précédente. Les particules non sphéroïdales, même dans l'approximation électrostatique, doivent être traitées numériquement (voir par exemple l'article de R. Fuchs qui a calculé de cette manière en 1975 les modes propres radiatifs d'un cristal ionique cubique dans l'infrarouge (Fuchs, 1975)). En-dehors de l'approximation électrostatique, la théorie de Mie s'applique aux particules sphériques dans un environnement

homogène, et peut être étendue simplement à des sphères multi-couches ou des cylindres infinis. Notons que le formalisme de la matrice T prolonge la théorie de Mie à d'autres formes de particules, isolées ou en petits agrégats, mais au prix d'un effort numérique plus conséquent (Xu and Gustafson, 2001; Khlebtsov, 2013). Cependant, les méthodes de fabrications actuelles, par voie lithographique (*top-down*) ou chimique (*bottom-up*) permettent de concevoir des objets de forme presque arbitraire, et de les arranger en systèmes localisés ou étendus, désordonnés ou périodiques, en interaction avec différents types d'excitations et d'environnements. Cette variété impose l'utilisation et le développement d'outils numériques capables de prendre en compte la diversité des situations rencontrées expérimentalement. Une liste exhaustive n'est pas le propos de ce mémoire, cependant la référence Gallinet et al. (2015) propose une revue récente des différentes approches, accompagnée d'une présentation des futurs défis numériques en nanophotonique. Les méthodes utilisées dans l'équipe Ephoni sont d'une part des techniques reposant sur une résolution directe des équations de Maxwell, telles que la méthode FDTD (*finite difference time domain*) et la méthode des éléments finis (FEM, *finite elements method*), et d'autre part des méthodes intégrales utilisant les fonctions de Green (Akjouj et al., 2013). Elles sont exactes dans la limite où les systèmes peuvent être décrits de manière continue et locale par leurs constantes diélectriques. Le prochain paragraphe est consacré à la description de la méthode du tenseur de Green, apprise au cours de ma thèse et de mon premier post-doctorat, qui est celle que j'ai le plus utilisée au cours de la période couverte dans ce mémoire.

1.2.1 Méthode du tenseur de Green

La méthode du tenseur de Green est similaire à la méthode de l'approximation du dipôle discret (DDA, *discrete dipole approximation*) introduite par B.T. Draine et P.G. Flatau (Draine and Flatau, 1994), initialement pour traiter la diffusion de la lumière par des poussières interstellaires. Elle repose sur une discrétisation volumique de l'objet à étudier en un ensemble de cellules de réponse dipolaire interagissant par leur champ diffusé. Cette méthode a l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation de conditions aux limites particulières sur les frontières d'un domaine d'étude, comme c'est le cas pour les méthodes FDTD ou FEM, car seul l'objet est discrétisé. Elle est donc particulièrement utile pour décrire des systèmes isolés dans des substrats homogènes ou multicouches. Nous exposons ici la version tridimensionnelle de la méthode, l'extension à une géométrie bidimensionnelle étant

détaillée dans la référence [Paulus and Martin \(2001\)](#).

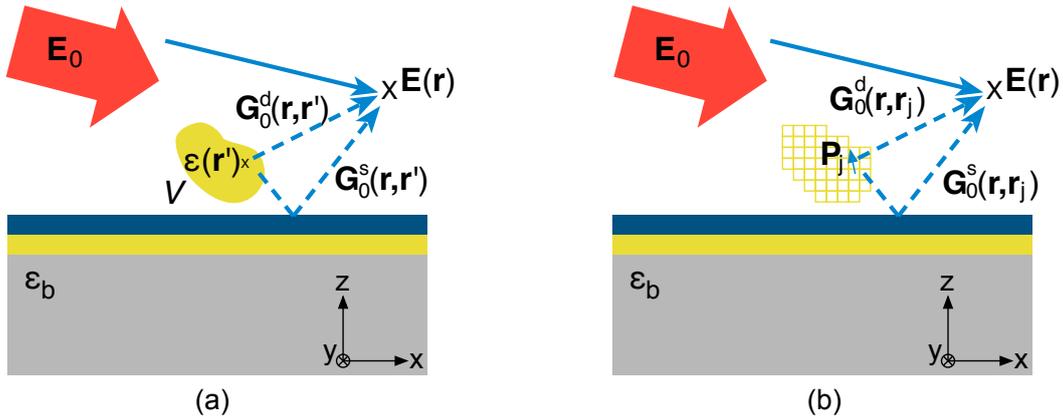


FIGURE 1.4 – Principe de la méthode du tenseur de Green. Un objet de volume V et de constante diélectrique ϵ , placé dans un environnement multicouche de constante diélectrique ϵ_b , est illuminé par un champ incident \mathbf{E}_0 . (a) Problème continu. (b) Problème discrétisé.

Tous les matériaux considérés ici sont linéaires, le champ électromagnétique est monochromatique de pulsation ω , sous-entendue dans la suite. Nous nous intéressons à un objet de volume V et de constante diélectrique ϵ , placé dans un environnement multicouche dont les interfaces sont perpendiculaires à la direction z , et de constante diélectrique $\epsilon_b(z)$. L'ensemble est illuminé par un champ incident \mathbf{E}_0 de forme quelconque (onde plane, dipôle électrique, mode guidé...) dont on suppose connaître la valeur dans l'ensemble du multicouche. On montre alors à partir des équations de Maxwell dans la matière que le champ électrique total \mathbf{E} en n'importe quel point de l'espace obéit à l'équation de Lippmann-Schwinger :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + k_0^2 \int_V d\mathbf{r}' \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{P}(\mathbf{r}') \quad (1.3)$$

où $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = [\epsilon(\mathbf{r}) - \epsilon_b(\mathbf{r})]\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est la densité de polarisation dans l'objet (figure 1.4(a)). Le tenseur de Green \mathbf{G}_0 décrit la réponse de l'environnement de la particule à une excitation dipolaire localisée : le produit $k_0^2 \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{p}_0$ est ainsi égal au champ électrique retardé rayonné en \mathbf{r} par un dipôle source \mathbf{p}_0 placé en \mathbf{r}' . Dans notre cas, \mathbf{G}_0 se décompose en deux contributions :

$$\mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{G}_0^d(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \mathbf{G}_0^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

Le terme \mathbf{G}_0^d est la fonction de Green d'un milieu homogène, qui décrit le rayonnement direct de \mathbf{r}' à \mathbf{r} , sans interaction avec les interfaces du multicouche. Le terme supplémentaire \mathbf{G}_0^s est la contribution de surface, qui décrit la diffusion du champ électrique après

avoir subi toutes les réflexions et transmissions possibles sur les différentes interfaces. La contribution directe est analytique et ne pose aucun problème numérique. En revanche, le terme de surface $\mathbf{G}_0^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ doit être évalué à partir de son expression $\tilde{\mathbf{G}}_0^s(\mathbf{k}_{\parallel}, z, z')$ dans l'espace de Fourier pour les vecteurs d'onde \mathbf{k}_{\parallel} parallèles aux interfaces. Cette procédure est un peu plus longue mais peut être réalisée numériquement pour n'importe quel type de multicouche unidimensionnel. Notons que pour un objet *localisé*, on peut tirer profit de l'invariance de l'environnement par rotation autour de l'axe z et ramener l'intégration sur \mathbf{k}_{\parallel} à l'intégration sur sa norme, ce qui accélère l'évaluation numérique de \mathbf{G}_0^s (Paulus et al., 2000).

La résolution numérique de l'équation 1.3 passe par une discrétisation de l'objet en N cellules de volume v_j , $j = 1, \dots, N$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) + k_0^2 \sum_j v_j \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j) \mathbf{P}_j \quad (1.4)$$

où $\mathbf{P}_j = \mathbf{P}(\mathbf{r}_j)$. Le champ extérieur à l'objet peut ainsi être calculé continûment pourvu que l'on connaisse le champ électrique à l'intérieur de chacune de ses cellules.

L'évaluation du champ interne passe par la résolution de l'équation auto-cohérente suivante :

$$\left\{ \delta_{ij} [\mathbf{1} - \mathbf{S}_i] - k_0^2 \sum_{j \neq i} v_j \mathbf{G}_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right\} \mathbf{P}_j = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}_i) \quad (1.5)$$

où $\mathbf{1}$ est la matrice unité de dimension 3. À cause de la divergence en $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ de la contribution directe \mathbf{G}_0^d du tenseur de Green, il est nécessaire d'introduire séparément la réponse de la cellule i sur elle-même par un terme \mathbf{S}_i (Yaghjian, 1980; Martin and Piller, 1998). Étant donné le nombre très important de cellules de discrétisation que peut comporter l'objet, l'inversion directe de l'équation 1.5 est difficile pour des problèmes de mémoire et de stabilité numérique. Pour cette raison, la résolution est souvent effectuée en utilisant une méthode itérative de type gradients conjugués. Une fois la valeur du champ électrique obtenue dans l'objet, on en déduit directement, pour une illumination par onde plane, les sections efficaces d'extinction C_{ext} , d'absorption C_{abs} , et de diffusion $C_{dif} = C_{ext} - C_{abs}$ données par les relations :

$$C_{ext} = \frac{k_0}{n|\mathbf{E}_0|^2} \Im \left[\int_V d\mathbf{r} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}) \right] \quad C_{abs} = \frac{k_0}{n|\mathbf{E}_0|^2} \Im \left[\int_V d\mathbf{r} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}) \right]$$

n étant l'indice de réfraction du milieu d'incidence et \Im la partie imaginaire. Le champ à l'infini est également rapidement calculable en utilisant les formes asymptotiques de la fonction de Green (Des Francs, 2002).

Le champ externe s'obtient en général dans un deuxième temps à partir de l'équation 1.4. Il permet entre autres :

- d'accéder à la distribution de champ électrique autour de la particule;
- d'obtenir les distributions de charges de surface par l'évaluation numérique de la divergence de \mathbf{P} ;
- d'évaluer le champ magnétique \mathbf{B} , soit en calculant numériquement sa valeur par différence finie à partir de l'équation de Maxwell-Faraday, soit en utilisant le tenseur de Green $\mathbf{G}_0^{BE} = (1/i\omega)\nabla_{\mathbf{r}} \times \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ reliant \mathbf{P} et \mathbf{B} ;
- de calculer, à partir de la connaissance du couple (\mathbf{E}, \mathbf{B}) sur une surface fermée entourant une particule métallique, les forces optiques que celle-ci subit en utilisant le tenseur des contraintes de Maxwell (Stratton, 2007). C'est en particulier ce que nous avons réalisé avec Élodie Lamothe, une étudiante de master que j'ai encadrée lors de mon premier post-doctorat, en étudiant les forces optiques qui s'établissent entre les deux composants d'un dimère de nanofils d'or couplés (Lamothe et al., 2007, rp. 47).

1.2.2 Implémentation de la méthode du tenseur de Green

Pendant mon premier post-doctorat, j'ai utilisé les codes bi- et tri-dimensionnels développés antérieurement dans le groupe NAM. J'ai alors participé à l'enrichissement du code en introduisant de nouveaux champs incidents ou le calcul des forces optiques. Dans cette version, les composantes du tenseur de Green étaient stockées pour chaque paire ij de cellules dans l'espace direct, correspondant donc à une matrice $3N \times 3N$ de taille mémoire rapidement très importante, ce qui limitait la dimension des problèmes abordables ou la taille de la cellule de discrétisation.

Lors de ma première année comme post-doctorant au Tyndall National Institute, j'ai commencé à développer mes propres codes de simulation par la méthode de Green, en deux et trois dimensions. Utilisant au départ une approche semblable dans laquelle le tenseur de Green était stocké dans l'espace réel (avec une mémoire nécessaire proportionnelle à N^2), j'ai finalement opté pour un stockage dans l'espace réciproque, ce qui permet de

profiter pleinement de l'invariance du tenseur de Green par translation parallèlement au substrat et de réduire considérablement la mémoire nécessaire : elle devient proportionnelle à Nn_z pour une simulation sur un multicouche (n_z étant le nombre de cellules dans l'épaisseur de l'objet), mais à N dans un milieu homogène et isotrope. De plus, le recours à des transformées de Fourier rapides pour les produits matriciels permet un gain de temps important lors de la résolution de l'équation 1.5 par la méthode des gradients conjugués. J'ai également parallélisé le calcul de la fonction de Green avec OpenMP. Finalement, j'ai utilisé la méthode décrite dans les références [Gao et al. \(2005\)](#) et [Agha et al. \(2014\)](#) permettant d'améliorer la convergence de la simulation en remplaçant le terme $\mathbf{G}_0^d(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ par sa valeur moyennée dans la cellule de discrétisation numéro j .

Durant mon année de délégation CNRS (2014-2015), j'ai étendu ce programme à des systèmes périodiques bidimensionnels. L'adaptation pose plusieurs difficultés :

- le calcul n'est possible que pour des illuminations par ondes planes, et le tenseur de Green devient fonction de la composante parallèle à l'interface du vecteur d'onde incident;
- par rapport au cas des systèmes localisés, on perd l'invariance par rotation autour de la normale au substrat de \mathbf{G}_0 , qui permettait d'accélérer l'évaluation de \mathbf{G}_0^s à partir de son expression dans l'espace de Fourier. Ici, le calcul se fait par sommation directe des différentes harmoniques $\tilde{\mathbf{G}}_0^s(\mathbf{k}_{\parallel}, z, z')$ sur les vecteurs d'ondes de Bloch \mathbf{k}_{mn} du réseau;
- par ailleurs, comme expliqué dans [Chaumet et al. \(2003\)](#), le calcul de la contribution directe du tenseur de Green par sommation dans l'espace réel sur toutes les mailles du réseau est délicat du fait de la lente convergence pour les couples de cellules de discrétisation placées à la même hauteur z . La solution est de sommer la série simultanément dans l'espace direct et dans l'espace de Fourier en utilisant la méthode décrite dans [Jorgenson and Mittra \(1990\)](#);
- la sommation peut être encore optimisée en utilisant un accélérateur de Shank, dont l'inconvénient est cependant d'introduire des instabilités numériques ([Redivo Zaglia, 1992](#)).

J'ai utilisé ce code pour toutes les simulations optiques de systèmes périodiques réalisées entre 2015 et 2017, dont certains résultats seront présentés dans le chapitre 3.

La figure 1.5 présente des simulations effectuées sur différents systèmes modèles avec

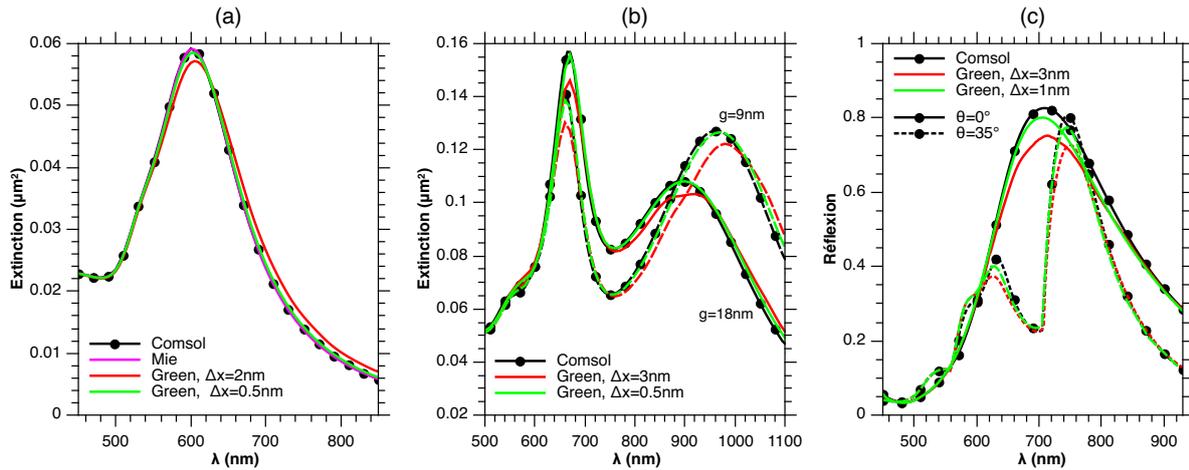


FIGURE 1.5 – Courbes d’extinctions pour différents systèmes modèles calculés par une méthode d’éléments finis et la méthode du tenseur de Green, pour deux tailles de cellules de discrétisation Δx . (a) Sphère d’or de rayon 50 nm dans du verre, la courbe magenta donnant la solution exacte de Mie. (b) Dimère de cylindres d’or de 72 nm de rayon et 48 nm d’épaisseur dans l’eau, séparés d’un espace g et éclairés par une onde plane polarisée p en incidence oblique (40° par rapport à la verticale). (c) Réseau carré de période 300 nm, composé de nanocylindres de rayon 99 nm et de hauteur 48 nm, déposés sur une couche d’ITO (Indium Tin Oxyde) de 30 nm d’épaisseur recouvrant un substrat de verre, et éclairés depuis le verre par une onde plane polarisée p , d’angle θ par rapport à la normale, le plan d’incidence contenant l’un des axes principaux du réseau.

un programme commercial utilisant la méthode des éléments finis (Comsol Multiphysics) et la méthode de Green. Pour une nanosphère d’or de 50 nm de rayon dans du verre (figure 1.5(a)), la courbe de Comsol se superpose très bien à la solution de Mie. La convergence de la méthode de Green est plus lente à cause de la discrétisation de la surface sphérique par un maillage carré (effet de marche d’escalier), mais l’accord est correct même pour une cellule de discrétisation de 2 nm. La figure 1.5(b) compare les résultats pour deux cylindres couplés séparés d’une distance $g = 9$ ou 18 nm. Ici, la difficulté est de décrire avec suffisamment de précision l’espace inter-particules, raison pour laquelle la position de la résonance à grande longueur d’onde calculée avec la méthode de Green pour une cellule de 3 nm est décalée (de l’ordre de 2% par rapport à la valeur obtenue avec Comsol). Finalement, un exemple de simulation d’un réseau de nanocylindres d’or sur substrat d’ITO(30nm)/verre est donné sur la figure 1.5(c), pour deux angles d’incidence. L’accord avec la simulation Comsol est à nouveau très correct, même pour la cellule de 3 nm, les différences étant principalement notables sur l’amplitude des résonances, et moins sur leur position.

1.3 Exemples d'utilisation de la méthode de Green

Nous proposons maintenant trois exemples d'application de la méthode de Green. Le premier consiste en l'étude des propriétés d'absorption d'un système bidimensionnel de nanofils de silicium. Dans le deuxième, nous présentons une reproduction numérique d'une expérience de spectroscopie en champ sombre sur des dimères de nanocylindres d'or. Enfin, nous montrons comment la méthode de Green permet d'étudier la fluorescence au voisinage de nanosystèmes par évaluation de la densité locale d'états optiques.

1.3.1 Absorption de nanofils de silicium

Le premier exemple est tiré d'un travail publié en 2013 et réalisé en collaboration avec l'Equipe de physique des nanostructures et composants quantiques de l'IEMN (Xu et al., 2012, rp. 119). Il s'agissait de fournir un support théorique pour interpréter des mesures de la photo-conductivité de nanofils de silicium. Ces systèmes sont étudiés en opto-électronique pour les possibilités d'amélioration de la conversion d'énergie par rapport aux technologies de films minces, par augmentation de la vitesse des photo-détecteurs ou du gain photo-conductif des cellules solaires. Les résultats sont synthétisés sur la figure 1.6.

Le système a été modélisé par des nanofils de silicium infiniment longs dans la direction z , et déposés sur un substrat de silice. Nous avons utilisé deux méthodes numériques, la méthode du tenseur de Green bidimensionnelle pour les nanofils isolés ou en nombre fini, et la méthode FDTD pour des systèmes périodiques infinis. La figure 1.6(a) montre l'évolution des spectres d'absorption avec le diamètre d'un nanofil isolé placé dans l'air, moyennés sur les deux polarisations TE et TM du champ incident. Les lignes de maxima correspondent au couplage du champ incident et des modes de volume du nanofil, dont les distributions transverses de l'intensité du champ électrique sont tracées sur la figure 1.6(b) pour chacune des polarisations (la branche la plus basse sur la figure (a) correspond aux modes TM₁₁ et TE₀₁). Ces résultats sont en très bon accord avec les calculs FDTD pour un réseau de fils. Les simulations numériques permettent notamment de vérifier que, pour des énergies inférieures à 3 eV pour lesquelles l'absorption est faible, les courbes de dispersion des modes sont hyperboliques, ce qui signifie que leur énergie de résonance est inversement proportionnelle au diamètre du fil à cause de la faible dispersion du silicium

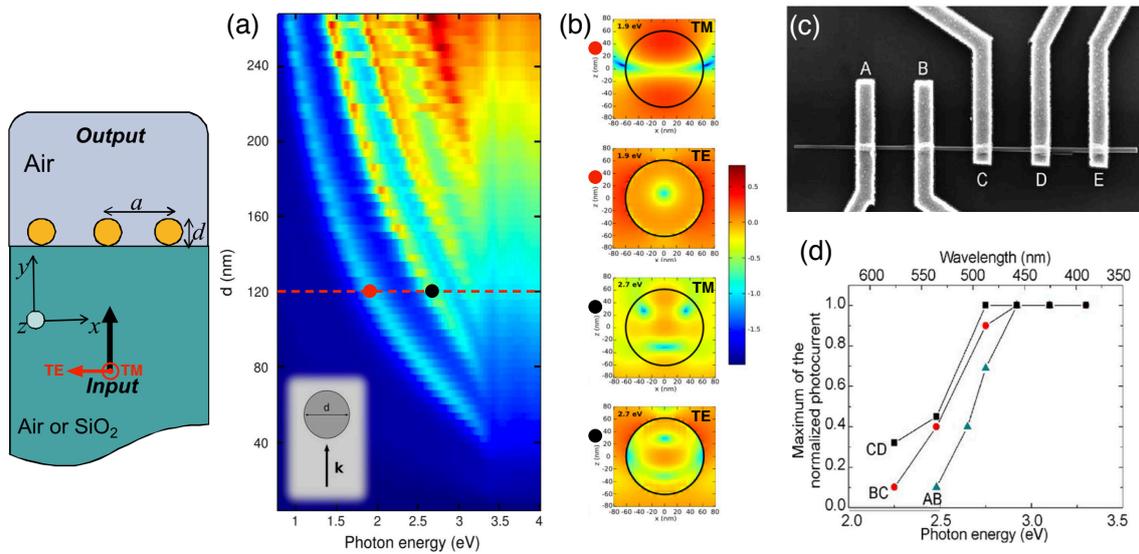


FIGURE 1.6 – Le système étudié dans la référence [Xu et al. \(2012\)](#) est composé de nanofils de silicium déposés sur un substrat de verre. (a) Spectres d'absorption par unité de volume en fonction du diamètre d'un nanofil unique, calculés avec la méthode du tenseur de Green bidimensionnelle et moyennés sur les polarisations TE et TM (bleu : minimum, rouge : maximum). (b) Distributions de champ électrique en intensité normalisée par rapport à celle de l'onde plane incidente, pour chaque polarisation, aux énergies de 1.9 et 2.7 eV. (c) Image SEM du système de mesure de conductivité, consistant en un nanofil légèrement effilé connecté à cinq électrodes. (d) Maximum de photo-courant en fonction de l'énergie du champ incident pour différentes portions du nanofil.

dans cette gamme de fréquence. La conductivité d'un nanofil de silicium a été mesurée en le connectant en cinq points à des électrodes. Le nanofil s'affinant légèrement d'une extrémité à l'autre, la mesure de photoconductivité sur différentes portions permet d'évaluer l'effet du diamètre (figure 1.6(c)). Il a été alors mis en évidence que la longueur d'onde correspondant au seuil de saturation du photo-courant dépend également du diamètre du nanofil de silicium. La figure 1.6(d) montre que lorsque celui-ci passe de 70 (portion AB) à 85 nm (portion CD), le seuil est décalé vers le bleu de 300 meV, en accord avec la valeur trouvée numériquement pour le décalage du mode de volume de plus basse énergie.

1.3.2 Simulation d'une expérience de spectroscopie en champ sombre

Dans l'exemple suivant, nous cherchons à reproduire numériquement des expériences de spectroscopie en champ sombre sur des systèmes plasmoniques. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Anne-Laure Baudrion, maître de conférence à l'Université Technologique de Troyes (UTT), en 2016. Il s'est agi d'interpréter des spectres de diffusion mesurés sur des dimères de particules d'or déposées sur un substrat diélectrique, en fonction du diamètre et de la distance inter-particules. La caractérisation linéaire de ce système a servi de

support à l'interprétation d'expériences de plasmonique non-linéaire, portant sur la génération de seconde harmonique et la diffusion à deux photons (Wang et al., 2016, rp. 227). La partie non-linéaire de la théorie, non présentée, a été réalisée dans le groupe NAM de l'EPFL.

En spectroscopie en champ sombre, la lumière provenant d'une source polychromatique illumine l'objet après passage dans un condenseur champ sombre dont le rôle est de faire converger la lumière latéralement suivant un cône d'angle suffisamment grand pour que la lumière directe (ici transmise) ne soit pas collectée par l'objectif (figure 1.7(a)). Celui-ci ne reçoit alors que la lumière diffusée par l'échantillon, qui est ensuite analysée par un spectrophotomètre. On peut donc décrire en première approximation le champ incident comme une superposition incohérente d'ondes planes, incidentes avec le même angle polaire mais distribuées isotropiquement en angle azimutal. Les simulations basées sur la méthode du tenseur de Green ont été réalisées en utilisant huit ondes planes inclinées de $\theta = 63^\circ$ par rapport à la normale et d'angle azimutal variant entre 0 et 360° tous les 45° (figure 1.7(b)). La direction de polarisation de chaque onde plane a été choisie de manière à ce que la projection du champ électrique sur le plan du substrat soit parallèle (polarisation longitudinale) ou perpendiculaire (polarisation transverse) à l'axe du dimère. Nous avons finalement évalué la diffusion en intégrant numériquement le champ diffusé dans le substrat dans un cône d'ouverture 20° autour de la normale à l'interface, le champ à l'infini étant calculé avec la forme asymptotique du tenseur de Green. Les figures 1.7(c) et (d) présentent les spectres expérimentaux (gauche) et numériques (centre) pour la polarisation longitudinale, soit en fonction du diamètre d des particules (séparées de 20 nm), (c), soit en fonction de l'espace inter-particules ($d = 175$ nm), (d). Les distributions de charges de surface présentées sur la droite correspondent aux modes qui contribuent majoritairement à la diffusion aux longueurs d'onde de résonance indiquées par une étoile. Notons que les particules séparées par un espace inférieur à 20 nm étaient reliées par une petite jonction métallique, qui a été prise en compte dans les simulations, en particulier sur celles de la figure 1.7(c). Pour les deux séries de spectres, les courbes expérimentales et numériques sont très semblables. Les profils asymétriques pour les dimères connectés sont reproduits, et correspondent à l'excitation du mode résultant de la combinaison à basse énergie des deux quadripôles, $Q_1 + Q_2$. Pour les particules de 175 nm de diamètre, (d), le spectre est dominé par une seule résonance autour de 700 nm dès que l'espace g est supérieur à 40

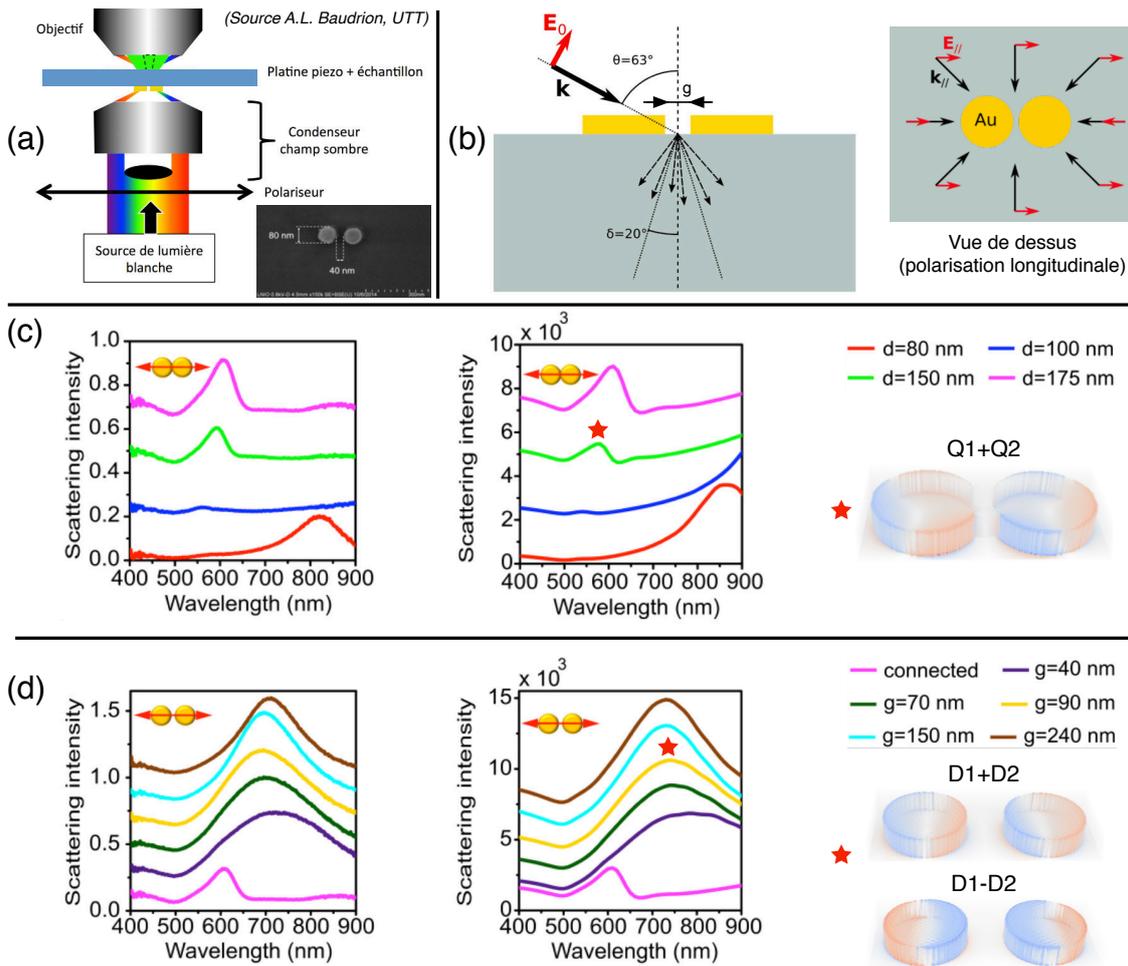


FIGURE 1.7 – Simulations numériques de spectres en champ sombre mesurés sur un dimère de particules cylindriques en or (Wang et al., 2016). (a) Schéma de principe de caractérisation en champ sombre en transmission (figure A. L. Baudrion, UTT), et image SEM d'un dimère de nanoparticules d'or sur substrat de verre. (b) Configuration numérique pour la simulation des spectres, en vue de côté et de dessus. (c) Spectres expérimentaux (gauche) et numériques (centre) de diffusion en champ sombre pour la polarisation longitudinale et en fonction du diamètre d , les particules étant connectées par une jonction de 20 nm. Droite : partie réelle de la distribution de charges de surface du mode dominant le maximum indiqué par l'étoile. (d) Identique à (c), mais pour des particules de 175 nm de diamètre, en fonction de l'espace inter-particules g .

nm, qui correspond à la superposition des deux combinaisons à haute, $D_1 - D_2$, et basse, $D_1 + D_2$, énergie des modes dipolaires longitudinaux.

1.3.3 Densité locale d'états photoniques et fluorescence

Une notion importante en photonique est celle de densité locale d'états optiques (LDOS, *local density of optical states*), car elle permet entre autres d'évaluer les modifications de la durée de vie de fluorescence d'un fluorochrome placé au voisinage d'un nanosystème (Des Francs, 2002; Lévêque et al., 2002a). La LDOS ρ est reliée à la trace de la partie

imaginaire du tenseur de Green \mathbf{G} du système complet particule + environnement :

$$\rho(\omega, \mathbf{r}) = \frac{2k_0^2}{\pi c} \Im \{ \text{tr}[\mathbf{G}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r})] \}$$

Par ailleurs, la relation entre la densité locale d'états photoniques et le taux de décroissance de la transition considérée est :

$$\Gamma_u(\omega, \mathbf{r}) = \frac{d^2 \pi c}{\hbar \epsilon_0} \rho_u(\omega, \mathbf{r}) = \frac{2d^2 k_0^2}{\hbar \epsilon_0} \Im \{ \mathbf{u} \mathbf{G}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}) \mathbf{u} \}$$

où $\mathbf{d} = d\mathbf{u}$ est le dipôle, de vecteur unitaire \mathbf{u} , caractéristique de la transition, et ρ_u est la LDOS polarisée suivant la direction \mathbf{u} . Le calcul de la fonction de Green du système complet est effectué par résolution de l'équation de Dyson, équivalent de l'équation de Lippmann-Schwinger pour le tenseur de Green :

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + k_0^2 \int_V d\mathbf{r}'' \mathbf{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \Delta\epsilon(\mathbf{r}'') \mathbf{G}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')$$

Le calcul numérique de \mathbf{G} est alors réalisé de manière analogue à la section 1.2.1, en prenant comme champ incident successivement chaque colonne de \mathbf{G}_0 . Notons que cette opération est gourmande en ressources informatiques, d'autant plus que le calcul de la LDOS en un point \mathbf{r} extérieur à l'objet demande au préalable l'évaluation des termes $\mathbf{G}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r})$ pour chaque cellule i . Le calcul peut être simplifié quand la perturbation du champ et du tenseur de Green induite par l'objet est faible par rapport à l'environnement de référence. On peut alors se placer dans l'approximation de Born en remplaçant \mathbf{E} et \mathbf{G} respectivement par \mathbf{E}_0 et \mathbf{G}_0 dans les membres de droite des équations de Lippmann-Schwinger et de Dyson. De cette manière, T. Sadi et al. ont pu étudier l'amplification de fluorescence dans des structures métalliques périodiques (Sadi et al., 2013).

Durant mon post-doctorat à l'Institut Tyndall, j'ai utilisé la méthode du tenseur de Green pour étudier l'amélioration de l'extraction de lumière d'un milieu comportant des émetteurs luminescents (Reboud et al., 2013, rp. 130), voir figure 1.8. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec Vincent Reboud, alors post-doctorant dans le groupe Nanostructures Phononiques et Photoniques de Clivia S. Torrès, à l'Institut Catalan de Technologie de Barcelone. Les systèmes expérimentaux consistaient en des nanocristaux de (CdSe)ZnS incorporés dans un polymère comportant des nano-bâtons d'or (figure 1.8(a)).

La longueur d'onde de fluorescence du cristal est proche de la résonance plasmon du petit axe du nano-bâton, à 550 nm (contre 760 nm pour la résonance du grand axe). La diminution de la durée de vie de fluorescence due au couplage aux nanoparticules est illustrée sur la figure 1.8(b). Elle passe de 9.2 à 7.9 ns en présence des nanoparticules d'or à la concentration qui maximise l'intensité extraite du polymère. L'extraction de lumière est alors augmentée d'un facteur 3.8 en présence des nanoparticules par rapport au polymère comportant uniquement les nanocristaux.

Pour étudier numériquement l'augmentation de la photoluminescence par les particules métalliques, le nanocristal a été modélisé par un système à trois niveaux (figure 1.8(c)), la fluorescence se produisant entre les niveaux g et f à la longueur d'onde λ , pour une longueur d'onde d'excitation de λ_0 . L'intensité de fluorescence $I_{\mathbf{u}}$ pour un dipôle de direction \mathbf{u} s'écrit :

$$I_{\mathbf{u}}(\lambda, \mathbf{r}) = \hbar\omega\rho_{ff}(\lambda_0, \lambda, \mathbf{r})\Gamma_{\mathbf{u}}(\lambda, \mathbf{r})T(\lambda, \mathbf{r})$$

où ρ_{ff} est la population de l'état f , et $T = 1 - P_{abs}/P_{ray}$ est le facteur d'extraction, correspondant à la fraction de la puissance totale rayonnée P_{ray} par l'émetteur qui n'est pas absorbée dans la particule d'or. Celui-ci a été évalué numériquement en calculant la puissance absorbée P_{abs} par la particule pour une source dipolaire de même position et direction que le nanocristal. Le calcul de ρ_{ff} est réalisé avec le formalisme des équations de Bloch optique, détaillé dans la référence Girard et al. (2005), rp. 7. Finalement, l'intensité $I_{\mathbf{u}}$ a été moyennée sur l'orientation du dipôle, ainsi que l'orientation et la polarisation de l'onde plane incidente.

Les résultats de ce calcul, effectués pour une longueur d'onde d'excitation de $\lambda_0 = 420$ nm et une longueur d'onde d'émission de $\lambda = 550$ nm, sont présentés sur les figures 1.8(d) et (e). Elles montrent l'évolution de l'intensité de fluorescence pour un émetteur placé à une distance variable de la nanoparticule d'or, le long respectivement du petit ou du grand axe, et pour différentes puissances de l'onde incidente. Pour des distances inférieures à 10 nm, la fluorescence est supprimée à cause de l'augmentation de la densité d'états photoniques près de la surface métallique, qui entraîne un effondrement de la durée de vie et de la population de l'état f . Une amplification de la photoluminescence est obtenue pour une intensité incidente supérieure à $50 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ et des distances de 10 à 15 nm, valeurs en accord avec celle déduite de la concentration expérimentale en nanoparticules d'or maximisant la fluorescence. Enfin, les calculs mettent clairement en évidence que les

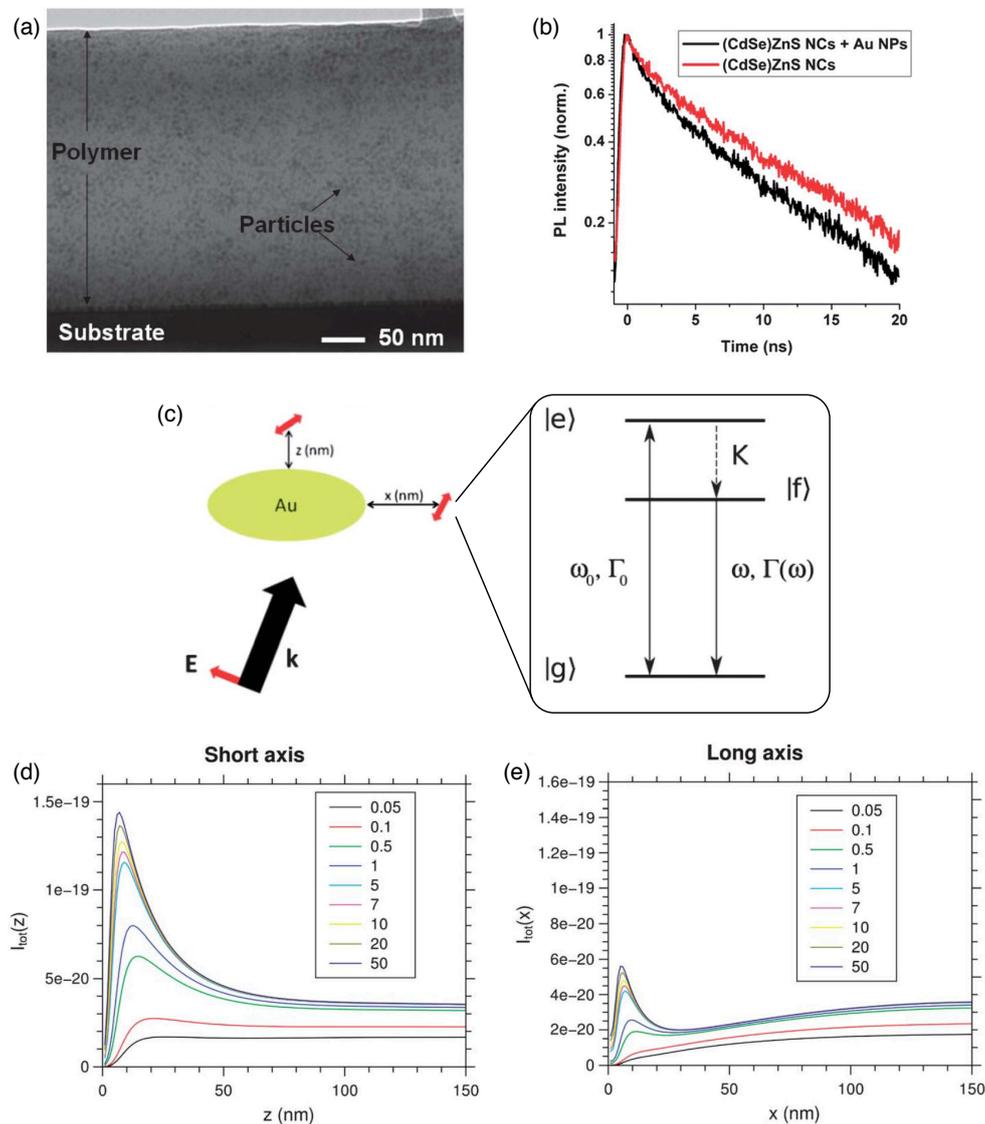


FIGURE 1.8 – Extraits de [Reboud et al. \(2013\)](#). (a) Image TEM du film mince dopé en nanocristaux de (CdSe)ZnS. (b) Dynamique d'émission du film mince dopé, avec (noir) et sans (rouge) nanoparticules d'or, illustrant la diminution de la durée de vie de fluorescence par couplage aux particules métalliques. (c) Modèle utilisé dans la simulation numérique, le nanocristal étant décrit comme un système à trois niveaux, situé à une distance variable le long des axes principaux du sphéroïde métallique. (d) Évolution de l'intensité émise par le nanocristal en fonction de la distance le long du petit axe pour différentes puissances de la lumière incidente, en mW, le faisceau étant focalisé sur 10 mm^2 . (e) Similaire à (d), l'émetteur étant déplacé le long du grand axe.

cristaux placés au voisinage du petit axe contribuent plus à l'augmentation de la photoluminescence que ceux placés au voisinage du grand axe, ceci résultant de la proximité entre la longueur d'onde d'émission du nanocristal et celle du mode plasmon localisé le long du petit axe de la particule. Ainsi ce modèle donne un bon accord avec les résultats expérimentaux, qui par ailleurs ont montré que l'intensité extraite peut encore être augmentée en structurant périodiquement le polymère pour optimiser le couplage de la lumière émise

par les nanocristaux avec les modes radiatifs dans l'air.

1.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de présenter les notions de base et les outils employés dans ce mémoire. Nous avons tout d'abord exposé séparément les caractéristiques des modes plasmons de surface propagatifs, associés à des systèmes étendus suivant une ou deux dimensions, et celles des modes localisés, supportés par des particules entièrement sub-longueur d'onde. Nous avons ensuite introduit la méthode de simulation numérique par le tenseur de Green, dont j'ai développé différentes versions depuis mon post-doctorat à l'Institut Tyndall permettant de traiter des systèmes multicouches bi- et tri-dimensionnels, éventuellement périodiques dans ce dernier cas. Cette méthode de simulation a ensuite été illustrée par plusieurs exemples. Le premier portait sur le cas bidimensionnel de nanofils de silicium dont nous avons étudié les propriétés d'absorption afin d'interpréter des mesures de photo-conductivité. Dans le deuxième exemple, nous avons reproduit numériquement une expérience de spectroscopie en champ sombre réalisée sur des dimères de nanoparticules d'or. Enfin, nous avons montré comment le calcul de la densité locale d'états photoniques par la résolution de l'équation de Dyson permet de simuler la modification des propriétés d'émission d'un fluorochrome placé au voisinage de nanostructures métalliques. Si les travaux présentés dans ce chapitre ont porté sur des systèmes appartenant à l'une des deux familles introduites dans la première partie, celles-ci constituent cependant deux cas limites de l'ensemble des phénomènes étudiés en plasmonique. On montre par exemple qu'en étirant géométriquement une nanoparticule dans une direction, l'apparition progressive de modes plasmons localisés d'ordres élevés finit par reconstituer la courbe de dispersion des modes propagatifs ([Farhang and Martin, 2011](#)). Cependant, la richesse de cette discipline provient surtout des multiples combinaisons que l'on peut réaliser entre les systèmes étendus et localisés, par des assemblages de nanoparticules de formes et matériaux divers, mais également par interaction entre des particules et des films métalliques.

Chapitre 2

Particules et films métalliques en interaction

Les systèmes de particules métalliques en interaction avec des films également métalliques offrent des perspectives riches autant du point de vue fondamental qu'appliqué, et l'activité de recherche qui leur est dédiée s'est accrue depuis une dizaine d'années (Maurer et al., 2015a). Les raisons de cet intérêt sont multiples. Tout d'abord, ces configurations permettent d'atteindre des confinements et des facteurs d'exaltation de la lumière supérieurs à ceux obtenus avec les particules isolées. En effet, lorsque la distance entre les deux constituants est de l'ordre de quelques nanomètres se forment des modes localisés dans l'interstice, dont la nature va dépendre de la forme de la particule (Chikkaraddy et al., 2017). Quand l'interaction entre cette dernière et le film a lieu sur une surface étendue, comme dans le cas de nanocubes ou nanocylindres, des modes plasmons propagatifs piégés entre les deux interfaces forment des modes stationnaires, intéressants notamment pour la réalisation de super-absorbeurs (Lassiter et al., 2013). Dans le cas d'une nanosphère, la brisure de symétrie due à la proximité du film introduit, en plus de modes de Mie très similaires à ceux de la particule dans un milieu homogène, des modes d'interstice de confinement latéral plus important que pour les particules étendues (Yamamoto et al., 2011). Cet effet est accompagné d'une exaltation de l'intensité de la lumière de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à celle du champ incident qui peut par exemple être exploitée pour des applications SERS (Mubeen et al., 2012). Par ailleurs, la distance particule-film est contrôlable avec une précision sub-nanométrique en déposant des monocouches auto-assemblées, ce qui permet d'accorder la résonance dans une large gamme de longueur d'onde. Il est alors

possible, sur le principe de la "plasmon ruler equation" (Jain et al., 2007), d'exploiter la dépendance rapide de la longueur d'onde de résonance avec la distance pour en sonder de faibles variations (Hill et al., 2012). Dans le cas extrême des distances sub-nanométriques, de nouveaux effets entrent en jeu, résultant du passage par effet tunnel des électrons entre les particules et le film (Ciraci et al., 2012), ou encore liés à l'utilisation de molécules bidimensionnelles d'épaisseur monoatomique telles que le graphène, dont les propriétés offrent de nouvelles perspectives pour les applications en optoélectronique.

Ce chapitre a pour objectif de présenter différents phénomènes entrant en jeu lorsque qu'une ou plusieurs particules métalliques de formes parallélépipédique ou cylindrique sont approchées d'un film métallique. La première partie portera sur la transition entre le champ lointain et des distances intermédiaires de l'ordre de la dizaine de nanomètres, pour une seule particule mais également pour de petites chaînes de particules identiques ou différentes. Dans la partie suivante, nous examinerons le cas des couches séparatrices dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres, pour lesquelles se forment des modes plasmons localisés résultant du confinement de modes propagatifs entre la particule et le film. Nous terminerons ce chapitre en examinant le cas où les particules et le film sont séparés par un petit nombre de monocouches de graphène, et mettrons en évidence les particularités et les difficultés posées par la description de ce système par rapport aux configurations précédentes.

2.1 Du champ lointain au champ proche

J'ai commencé à travailler sur le thème de l'interaction entre des particules et des films métalliques au cours de mon premier post-doctorat, à l'occasion d'un projet réalisé en collaboration avec l'Equipe optique sub-micronique, dirigée alors par le professeur Alain Dereux, du Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne, à Dijon. J'ai plus particulièrement interagi avec Anne-Laure Baudrion et Jean-Claude Weeber, à l'époque respectivement étudiante en thèse et enseignant-chercheur dans ce même laboratoire. Ce travail portait sur l'étude numérique des propriétés d'accordabilité d'une particule d'or séparée d'un film d'or par un petit socle diélectrique (Lévêque and Martin, 2006c, rp. 12). Nous avons étudié comment la résonance de la particule pouvait être réglée dans le visible ou le proche infrarouge en agissant sur l'épaisseur ou l'indice de réfraction du socle. Le but était

à terme de développer des cristaux plasmoniques, consistant en un film d'or décoré d'un ensemble périodique de ces nanostructures, dont les résonances permettraient de contrôler la propagation des modes plasmons PSP. La même année, nous avons étendu cette étude au cas plus académique d'une particule suspendue dans l'air et amenée depuis une distance très supérieure à la longueur d'onde à quelques nanomètres d'un film métallique, en mettant en évidence les différences entre les couplages champ-lointain (par les composantes à longue portée de la lumière) et champ-proche (par les composantes à courte portée, typiquement évanescentes). Par la suite, je me suis intéressé à des chaînes de particules, en étudiant notamment comment l'interaction avec le film permettait de jouer sur le couplage inter-particules et d'améliorer certaines propriétés spécifiques de ces systèmes.

2.1.1 Particule unique sur film métallique

Considérons tout d'abord le cas le plus simple d'une unique particule en or approchée d'un film également en or (Lévêque and Martin, 2006a, rp. 15). Comme indiqué sur la figure 2.1, la particule, parallélépipédique et de base carrée, est placée dans l'air à une distance d variable de la surface supérieure du substrat, lequel est constitué d'un film d'or de 50 nm d'épaisseur déposé sur un demi-espace de silice. L'ensemble est illuminé en configuration Kretschmann par une onde plane polarisée p (le champ magnétique incident est donc parallèle au plan du substrat), incidente en réflexion totale interne dans la silice avec un angle de 45° par rapport à la normale à l'interface. Le champ incident peut exciter à la fois le mode plasmon propagatif associé à l'interface or/air du film et le mode plasmon localisé dipolaire de la particule, parallèle au substrat. Pour les paramètres choisis, les deux longueurs d'onde de résonances coïncident et valent 600 nm. Les figures 2.1(a) et (b) montrent l'évolution avec d du spectre de diffusion, qui a été évalué avec la méthode du tenseur de Green en calculant l'intensité du champ électrique diffusé en un point situé à 5 μm du substrat au-dessus du centre de la particule. Deux régimes sont clairement mis en évidence. Quand la particule est à une distance supérieure à 100 nm, le couplage dominant est de type champ lointain et s'effectue principalement par les composantes propagatives du champ diffusé par la particule (figure 2.1(a)). Quand au contraire la distance est inférieure à 100 nm, nous entrons dans un régime de couplage champ proche pour lequel les composantes évanescentes du champ diffusé jouent un rôle prépondérant, figure 2.1(b)).

Examinons tout d'abord la première situation (figure 2.1(a)). Afin de compenser la di-

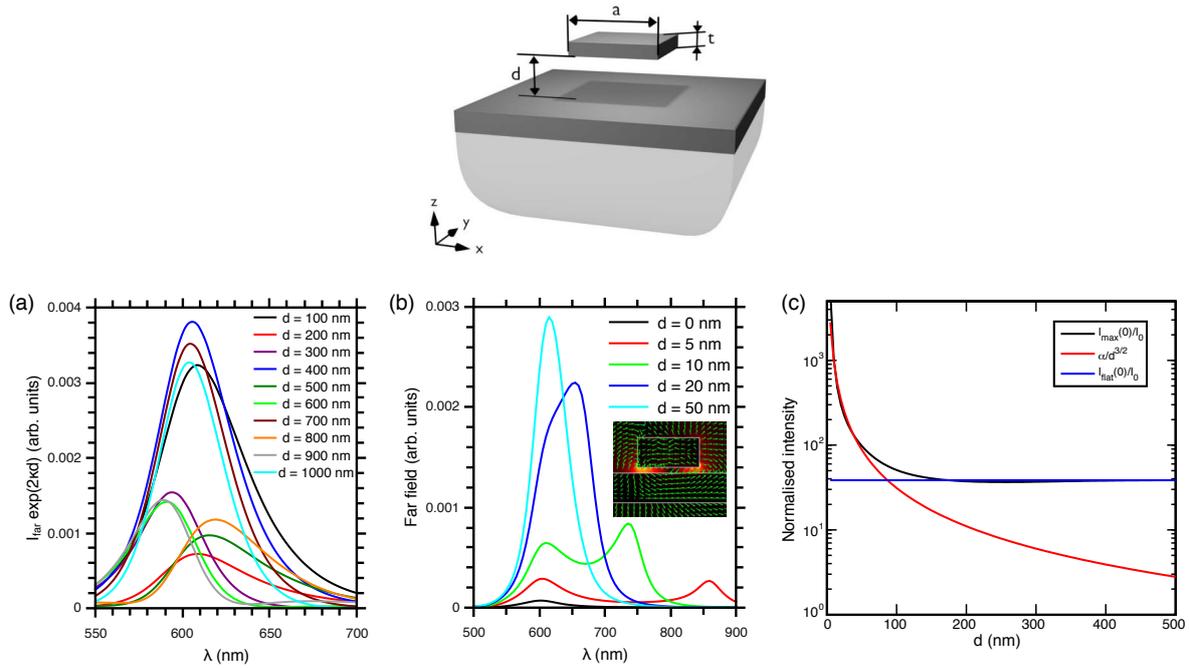


FIGURE 2.1 – Système étudié dans la référence [Lévêque and Martin \(2006a\)](#), consistant en une particule parallélépipédique en or, de côté 110 nm et d'épaisseur 50 nm, placée dans l'air et approchée à une distance d d'un substrat composé d'un film d'or de 50 nm d'épaisseur déposé sur de la silice. (a) Spectres de diffusion pour des distances particule-film supérieures à 100 nm. (b) Spectres de diffusion pour des distances inférieures à 100 nm, et carte de champ électrique à $\lambda = 740$ nm pour $d = 10$ nm (couleur : $|\mathbf{E}| / |\mathbf{E}_0|$, vert : $\Re\{\mathbf{E}\}$). (c) Évolution de l'intensité normalisée du champ électrique sous la particule avec d (noir); interpolation pour les courtes distances (rouge); valeur asymptotique pour les grandes distances.

minution exponentielle avec d du champ évanescent excitant la particule, les valeurs d'intensité du champ électrique ont été multipliées par un facteur $\exp(2\kappa d)$, où κ est le taux de décroissance de l'onde perpendiculairement à la surface. Il n'y a qu'un maximum dans le domaine de longueur d'onde étudié, dont la position et l'amplitude oscillent avec la distance avec une période de 300 nm, égale à la demi-longueur d'onde de résonance du plasmon propagatif du film. Cette oscillation résulte de l'interaction du champ diffusé par la particule avec la cavité de type Fabry-Pérot qu'elle forme avec le film métallique. Lorsque $d \approx (m + 1/2)\lambda/2$, la cavité est accordée à la longueur d'onde plasmon du film et la diffusion à la résonance est maximale.

Dans le deuxième cas, la distance d varie entre 5 et 50 nm. Les spectres de diffusion tracés sur la figure 2.1(b) font clairement apparaître deux maxima quand $d < 20$ nm. Le premier, dont la longueur d'onde de 600 nm est quasiment indépendante de la distance, correspond à l'excitation du mode PSP de l'interface or/air, excité directement par l'onde plane incidente et diffusé par la particule, qui se comporte essentiellement comme un

convertisseur champ-proche/champ-lointain. Le second pic est associé au mode plasmon dipolaire de la particule, dont la position se décale rapidement vers les grandes longueurs d'ondes quand elle s'approche du film métallique. La carte de champ électrique, caractéristique de ce type de mode, montre une exaltation de la lumière entre la particule et le film, près du bord de la base de la particule. Ce mode peut être interprété comme résultant du couplage anti-symétrique entre le dipôle horizontal de la particule et son image dans le film métallique, comme l'indiquent les lignes de champs formant des boucles fermées dans la zone d'interaction entre les deux systèmes. La figure 2.1(c) représente l'évolution avec la distance du facteur d'exaltation du champ en l'intensité, calculé juste au-dessus de la surface supérieure du film métallique (courbe noire). Une interpolation par une loi de puissance montre que celui-ci varie en $d^{-3/2}$ pour une distance comprise entre $d = 5$ nm et $d = 100$ nm. Cette décroissance est plus lente que ce que l'on pourrait attendre si le champ était simplement la superposition du champ incident et du champ dipolaire émis par une particule non résonante, en $\exp(-2\kappa d)/d^6$. Cette différence est la signature de l'accumulation des charges de surfaces entre la base de la particule et l'interface métallique qui est exaltée à la résonance plasmon localisée. Pour des distances supérieures à 150 nm, on retrouve l'intensité de l'onde évanescente du champ incident (ligne bleue), la particule étant trop éloignée pour en modifier significativement la valeur.

2.1.2 Chaînes finies de particules

Un prolongement de ce travail a été d'étudier l'influence d'une couche de métal sur les propriétés optiques de chaînes finies de particules. Nous abordons tout d'abord le cas d'une chaîne de particules identiques, pour ses propriétés de conduction de la lumière, puis celui d'une chaîne de particules de tailles différentes, pour le contrôle temporel de la localisation de la lumière à l'échelle sub-longueur.

Conduction de la lumière par une chaîne de particules identiques

Par rapport à la conduction de la lumière dans des modes PSP supportés par des rubans métalliques, dont la largeur doit être au minimum de l'ordre de la demi-longueur d'onde, les chaînes de particules promettent un confinement latéral beaucoup plus faible, équivalent à la taille des nanoparticules (Brongersma et al., 2000; Girard and Quidant, 2004). Expérimentalement, le guidage de la lumière par des chaînes de particules est limité par les

difficultés liées à la régularité de la chaîne, aux pertes et au couplage défavorable au substrat. Ce thème reste cependant toujours un axe de recherche important à l'heure actuelle, comme en témoignent par exemple les travaux de I.L. Rasskazov et V.A. Markel (Rasskazov et al., 2013, 2014), qui ont en particulier montré que des particules aplaties placées perpendiculairement au substrat constituaient la meilleure géométrie afin d'en minimiser les effets (Rasskazov et al., 2016).

J'ai étudié en 2008 les propriétés de conduction de la lumière par une chaîne finie de particules métalliques, placée ou non au voisinage d'un film métallique (Lévêque et al., 2008, rp.78). Ce travail a été réalisé lors de mon second post-doctorat, en collaboration avec Romain Quidant, alors chercheur à l'Institut de Ciències Fotòniques de Barcelone, Espagne. Le système, représenté sur la figure 2.2, est constitué de N nanoparticules d'or de

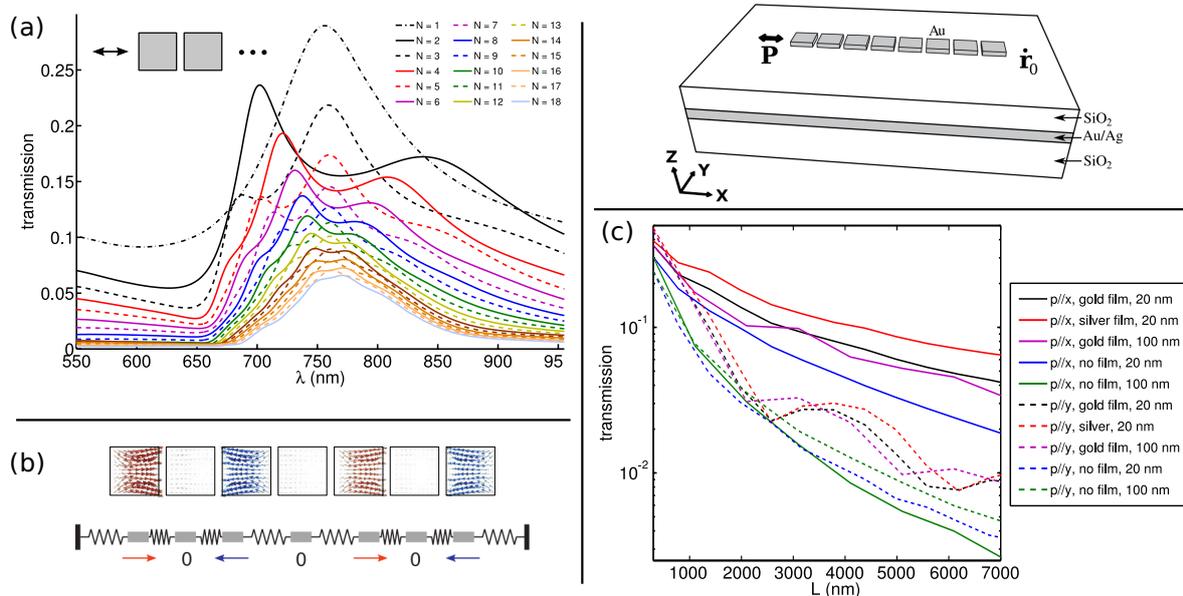


FIGURE 2.2 – Le système est une chaîne de N particules d'or parallélépipédiques de 100 nm de côté et 20 nm d'épaisseur, séparée d'un film métallique de 40 nm d'épaisseur par 100 nm de silice (Lévêque et al., 2008). (a) Évolution avec N du spectre de transmission sans film métallique, pour une excitation longitudinale. (b) Distribution du champ électrique (partie réelle) dans les nanoparticules pour $N = 7$ et $\lambda = 760$ nm, et mode mécanique équivalent dans une chaîne d'oscillateurs couplés. (c) Transmission de la chaîne en fonction de sa longueur L , en présence ou non d'un film métallique d'or ou d'argent, pour des distances inter-particules de 20 ou 100 nm et pour une illumination transverse ou longitudinale.

100 nm de côté et 20 nm d'épaisseur, déposées sur un demi-espace de silice dans lequel peut être incorporé un film métallique de 40 nm d'épaisseur, placé 100 nm en-dessous de l'interface supérieure. La chaîne est excitée optiquement par un dipôle électrique placé 100 nm en avant de la première particule, et l'intensité transmise est calculée par la méthode

du tenseur de Green 100 nm derrière la dernière particule. Le champ émis par le dipôle se couple aux modes collectifs de la chaîne, résultant de la combinaison des modes plasmons dipolaires dégénérés supportés par chacune des particules. La figure 2.2(a) montre l'évolution avec N du spectre de transmission de la lumière à travers une chaîne de période 120 nm, sur substrat de silice sans film métallique et pour une illumination longitudinale (le dipôle d'excitation étant alors parallèle à l'axe de la chaîne). On note dans les chaînes comportant un nombre impair de particules un pic central à 760 nm, dont la position ne dépend pas de N et qui coïncide avec celle de la résonance d'une particule isolée. La distribution de champ électrique correspondante (figure 2.2(a)) montre qu'une particule sur deux est "éteinte". Dans cette configuration, les particules "allumées" se retrouvent optiquement isolées de leur voisines, et la chaîne se comporte comme $(N + 1)/2$ particules indépendantes. Ce système est très similaire à la chaîne d'oscillateurs mécaniques représentée sur la même figure, qui possède un mode équivalent (pour N impair) dans lequel une masse sur deux est immobile, les autres oscillant à leur fréquence propre.

Les propriétés de conduction des chaînes de particules sont fortement modifiées par le film métallique. La figure 2.2(c) regroupe les courbes de transmission de la lumière en fonction de la longueur réelle de la chaîne (L en nm), pour les différents types de substrats étudiés. L'espace inter-particules est de 20 ou 100 nm, l'illumination est longitudinale ou transverse (dipôle perpendiculaire à l'axe et parallèle au substrat). Nous pouvons voir très clairement que la lumière se propage sur de plus grandes distances dans le mode longitudinal (lignes pleines) que dans le mode transverse (lignes pointillées). La longueur de propagation maximale, de 8.0 μm , est atteinte avec le mode longitudinal pour une chaîne placée au-dessus du film d'argent, métal de plus faible absorption que l'or dans le visible, avec un espace inter-particules de 20 nm. Sans le film métallique, la transmission décroît beaucoup plus vite car le couplage s'effectue entre plus proches voisins uniquement par le champ que chaque particule diffuse, alors que le film métallique introduit une interaction supplémentaire par le dipôle image dans le film, accompagnée d'un couplage par le mode plasmon propagatif, de décroissance plus lente.

Particules distinctes : analogue optique du xylophone

Dans cette étude datant de 2008, nous nous sommes intéressés aux propriétés plasmoniques d'une petite structure multi-résonante composée d'un ensemble de six particules

métalliques parallélépipédiques de largeurs différentes, assemblées en une chaîne compacte dont la longueur totale est plus petite que la longueur d'onde du champ incident (Lévêque and Martin, 2008, rp. 74). L'intérêt d'un tel système est de pouvoir contrôler la position d'un "point chaud" sur une échelle de quelques dizaines de nanomètres en jouant sur la fréquence de la lumière incidente. Ce contrôle peut être étendu au domaine temporel en générant des impulsions femtosecondes dont une dérive de fréquence ad-hoc permet de balayer les résonances de chaque particule. Ce travail s'est inspiré des premiers articles portant sur le contrôle cohérent sub-longueur d'onde de la lumière dans des structures plasmoniques aléatoires (Stockman et al., 2002), coniques (Lee and Gray, 2005), ou lithographiées (Aeschlimann et al., 2007). La structure que nous avons proposée est un analogue optique du xylophone, dans laquelle les particules métalliques jouent le rôle des lames de bois, chacune résonant à sa fréquence plasmon particulière. Le système, représenté sur la figure 2.3, est constitué de six particules d'or d'épaisseur 20 nm, de largeurs identiques 50 nm et de longueurs variant de 50 à 100 nm par pas de 10 nm, séparées par un espace inter-particules de 10 nm. L'ensemble de la structure, de longueur totale de 350 nm, est éclairée en configuration Kretschmann par une onde plane en réflexion totale, d'angle 45° par rapport à la normale au substrat et de polarisation s (le champ électrique incident est parallèle au substrat et perpendiculaire à l'axe de la chaîne). La principale difficulté est de faire en sorte que, malgré la faible distance entre les particules et le couplage qui en résulte, chacune d'elles conserve un mode plasmonique propre, c'est à dire sans étalement spatial de la lumière sur les particules voisines. Nous avons montré que ceci peut être réalisé en plaçant un film d'or de 40 nm d'épaisseur 20 nm en-dessous de la chaîne. Notons que les modes plasmon propagatifs ne peuvent pas être excités directement par le champ incident dans cette polarisation. La figure 2.3(a) montre les spectres d'absorption de chaque particule dans la chaîne, sans (lignes tiretées) et avec (lignes continues) le film d'or, pour une excitation monochromatique. L'effet du film est clairement mis en évidence : sans, les résonances apparaissant dans les spectres sont plus larges, voir multiples, alors qu'en présence du film chaque particule ne présente qu'un seul pic d'absorption, plus étroit. Les différences sont les plus visibles sur les particules de longueurs 50, 80 et 90 nm. Ce phénomène s'explique par le confinement du champ électromagnétique entre la particule et le film (voir paragraphe 2.1.1 et figure 2.1(b)), le couplage particule-film dominant alors le couplage inter-particules. Le système étudié possède ainsi six modes bien définis spectralement et

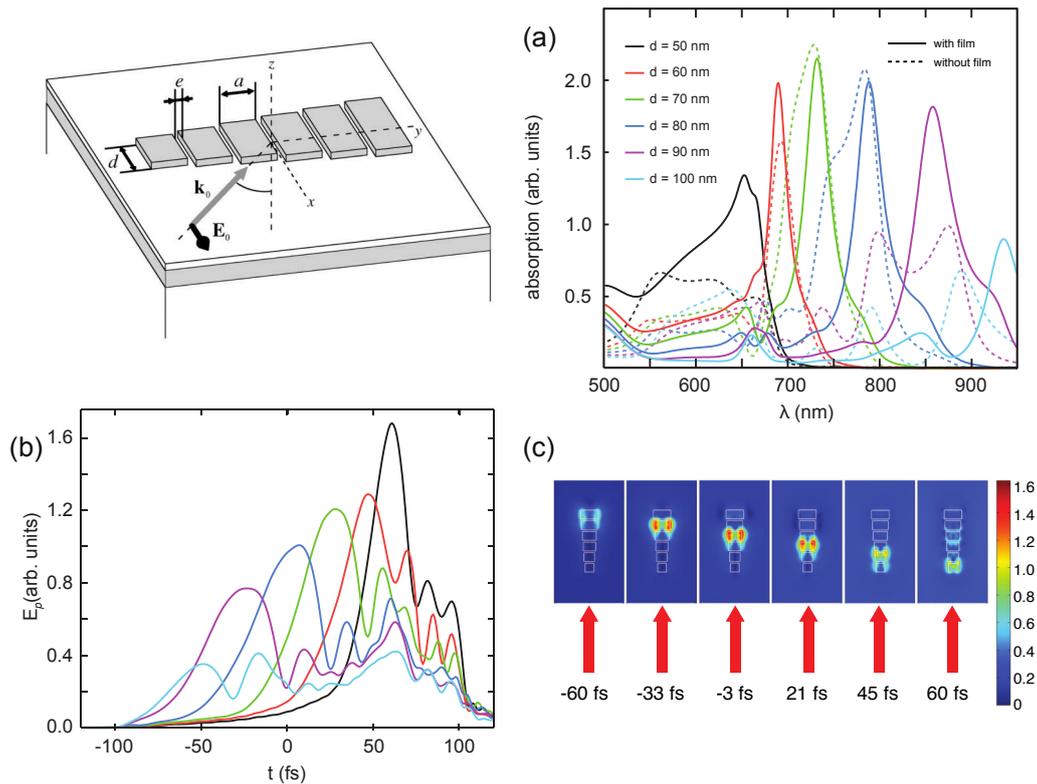


FIGURE 2.3 – Le système étudié est formé de six particules d’or de 20 nm d’épaisseur, séparées de 10 nm, de largeurs identiques égales à 50 nm et de longueurs évoluant de 50 à 100 nm par pas de 10 nm. L’ensemble, séparé d’un film d’or de 40 nm d’épaisseur par 20 nm de silice, est illuminé par une onde plane polarisée s en réflexion totale interne avec un angle de 45° par rapport à la normale au substrat (Lévêque and Martin, 2008). (a) Spectres d’absorption de chacune des six particules de la chaîne, avec et sans film d’or. (b) Évolution temporelle de l’amplitude moyenne du champ électrique dans chacune des particules, la chaîne étant excitée par une impulsion femtoseconde à dérive de fréquence. (c) Distributions en amplitude du champ électrique aux instants correspondants aux maxima de champ électrique moyen pour chaque particule.

spatialement, dont la longueur d’onde augmente régulièrement de 650 à 950 nm avec la largeur des particules : c’est cette propriété qui va permettre de contrôler temporellement la localisation de la lumière dans la structure.

Afin de montrer cet effet, on illumine la chaîne avec une impulsion femtoseconde à dérive de fréquence de même angle d’incidence et polarisation que précédemment. Cette impulsion est obtenue en superposant des ondes planes monochromatiques de longueurs d’onde échantillonnées tous les nanomètres. Dans l’exemple présenté sur les figures 2.3(b) et (c), l’amplitude et la phase de chaque composante spectrale ont été choisies de manière à générer un pulse d’amplitude homogène sur une durée de 200 fs, dont la longueur d’onde instantanée décroît régulièrement au cours du temps de $1 \mu\text{m}$ à 570 nm. La figure 2.3(b) montre l’évolution de l’amplitude moyenne E_p du champ électrique à l’intérieur de chaque particule en fonction du temps, et la figure 2.3(c) présente les cartes de champ

électrique en amplitude calculées à différents instants dans un plan situé 30 nm au-dessus de l'interface de silice. Il apparaît clairement que, lorsque l'impulsion arrive sur la chaîne, chaque particule est excitée l'une après l'autre alors que le champ électrique reste plus faible sur les autres particules. La forme choisie de la dérive de fréquence implique que les particules sont excitées de la plus longue à la plus petite, en direction inverse de celle de la propagation de l'onde incidente, créant ainsi une illusion de vitesse de propagation négative de la lumière dans la structure. On peut également modifier la séquence d'excitation des particules en jouant sur la forme l'impulsion.

2.1.3 Chaîne infinie de nanofils

Examinons pour finir le cas d'une chaîne infinie de nanofils d'argent couplés à un film de même métal. Il s'agit d'une étude réalisée à l'EPFL lors de mon premier post-doctorat, en collaboration avec André Christ, alors post-doctorant dans le même laboratoire (Christ et al., 2008, rp. 32). Comme indiqué sur la figure 2.4, le système est bidimensionnel, environné de silice et illuminé par une onde plane en incidence normale, le champ électrique incident étant polarisé perpendiculairement à l'axe des nanofils.

La figure 2.4(a) montre l'évolution du spectre de diffusion d'un unique nanofil placé à $L_{sp} = 20$ nm au-dessus d'un film d'épaisseur variant de $L_{film} = 20$ à 50 nm par pas de 5 nm (bas en haut), calculé avec la méthode du tenseur de Green bidimensionnelle. Dans un milieu homogène de silicium (courbe pointillée rouge), le nanofil isolé possède un mode plasmon dipolaire horizontal à 1.67 eV (742 nm), mais la résonance est décalée à 1.28 eV en présence du film. Par ailleurs, le film d'argent supporte deux modes plasmons délocalisés, l'un à longue portée, antisymétrique, et l'autre de plus basse énergie, à courte portée et symétrique. La figure 2.4(b) présente les spectres de réflexion, de transmission et d'absorption calculés avec le formalisme des matrices de diffusion (Tikhodeev et al., 2002) pour un réseau de période 500 nm placé 20 nm au-dessus d'un film d'argent de 20 nm d'épaisseur. En plus du mode localisé, que l'on retrouve à une position voisine de la résonance du fil isolé, le réseau permet de coupler le champ incident aux deux modes propagatifs symétrique et antisymétrique, excités respectivement à 1.55 eV (800 nm) et 1.685 eV (736 nm). La largeur du mode antisymétrique est la plus faible car les pertes par absorption y sont les plus réduites. Les trois résonances apparaissent dans les spectres de transmission avec un profil asymétrique de type Fano. Seul le mode propagatif

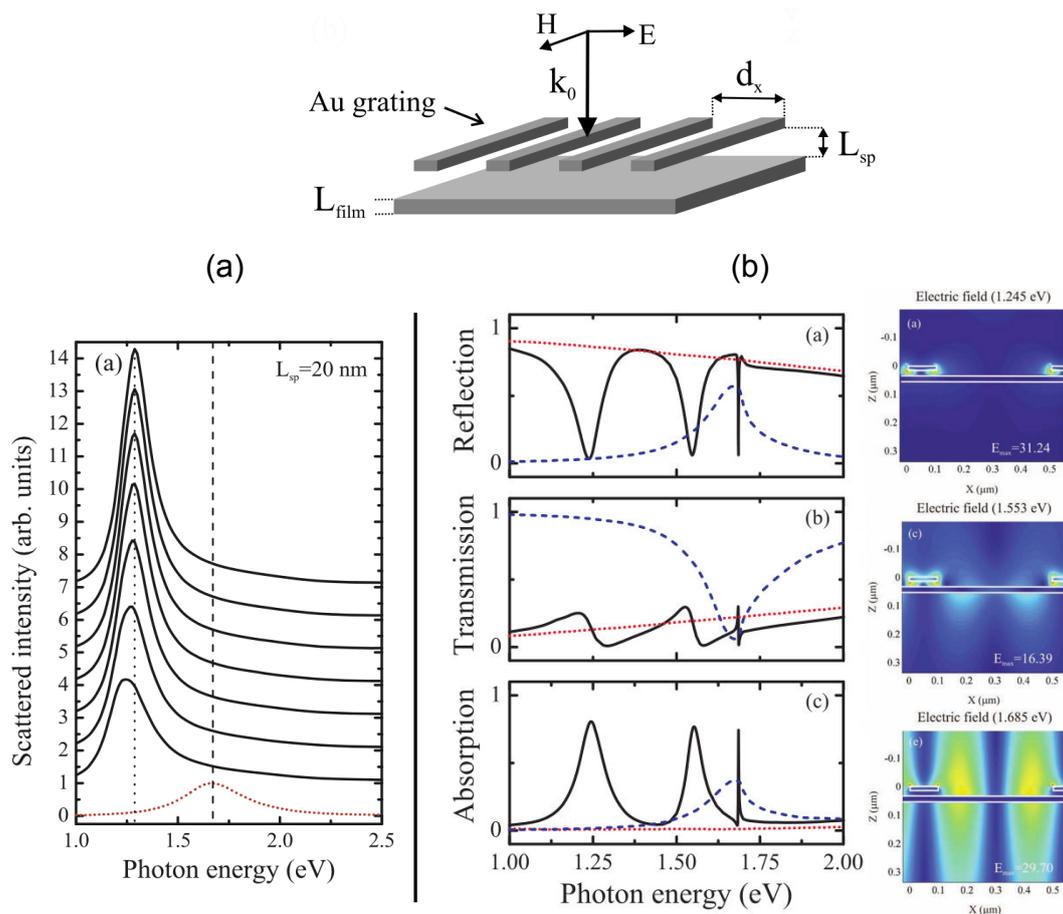


FIGURE 2.4 – Étude d'un réseau unidimensionnel (période d_x) de nanofils d'argent, de section rectangulaire (épaisseur 15 nm, largeur 100 nm), placés à une distance variable L_{sp} d'un film d'argent d'épaisseur L_{film} (Christ et al., 2008). (a) Spectres de diffusion d'un nanofil isolé séparé par $L_{sp} = 20$ nm d'un film d'épaisseur variant de bas en haut entre $L_{film} = 20$ et 50 nm par pas de 5 nm (courbe pointillée rouge : pas de film). (b) Spectres de réflexion, transmission et absorption tracés pour $d_x = 500$ nm, $L_{film} = 20$ nm et $L_{sp} = 20$ nm, et distributions de l'amplitude du champ électrique aux trois maxima d'absorption. La courbe pointillée bleue correspond au réseau sans le film, la courbe pointillée rouge au film seul.

à longue portée conserve ce profil dans les spectres de réflexion et d'absorption, les deux autres apparaissant symétriques. De manière générale, un profil de Fano se forme quand un mode étroit interfère avec un mode plus large ou un continuum (Limonov et al., 2017). Dans le cas présent, le mode PSP antisymétrique, à faibles pertes optiques, interfère avec le mode à courte portée de plus large bande, et le profil de Fano associé est visible dans les trois spectres. Pour les deux autres modes, le champ diffusé par le système interfère avec le champ transmis provenant directement de l'onde incidente. Nous retrouverons un effet similaire dans la section suivante de ce chapitre.

2.2 Cas des distances particules-film nanométriques

Dans la partie précédente, nous avons considéré des distances particules-film supérieures à la dizaine de nanomètres, pour lesquelles le mode dominant est le mode plasmon dipolaire horizontal, qui résonne d'autant plus dans le rouge que la particule est proche du film. Pour des distances de quelques nanomètres, et lorsque la zone de contact entre la particule et le film est étendue, de nouveaux modes plasmons localisés se forment, résultant de la superposition de modes plasmons propagatifs de courte longueur d'onde spatiale contraints à se propager dans la portion de l'espace située entre la base de la particule et le film (Moreau et al., 2012). C'est ce type de problème que nous avons abordé au cours d'une collaboration avec le Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique de l'UTT, et plus particulièrement avec le Professeur Pierre-Michel Adam et le Docteur Thomas Maurer. Ce travail s'est inscrit dans le cadre de la thèse de Rana Nicolas, intitulée "*Squeezing light in nanoparticle-film plasmonic metasurface : from nanometric to atomically thin spacer*", encadrée par T. Maurer et le Docteur Ziad Herro, de l'Université Libanaise, et soutenue le 20 octobre 2015. Ce problème a également fait l'objet d'une partie de la thèse d'Abdelali Mrabti, doctorant dans l'équipe Ephoni, intitulée "*Propriétés optomécaniques dans des matériaux nanostructurés : couplage plasmons-phonons*", encadrée par le Professeur Abdellatif Akjouj et soutenue le 12 décembre 2016 à Lille.

2.2.1 Modes MIM-PSL dans un système particule-film isolé

Il s'est agi au départ de réaliser des simulations numériques permettant d'interpréter des résultats expérimentaux obtenus à l'UTT sur un système de nanocylindres d'or séparés d'un film d'or de 50 nm par un film diélectrique de 6 nm (figure 2.5). Cette structure a été caractérisée par des mesures de spectres d'extinction en fonction du rayon des particules et de l'angle d'incidence de la lumière. Les résultats des travaux théoriques ont été publiés en partie en 2015 (Nicolas et al., 2015, rp. 197) puis en 2016 (Mrabti et al., 2016, rp. 239).

La figure 2.5(a) montre les spectres d'extinction expérimentaux obtenus pour des nanocylindres de diamètres 80 à 200 nm, arrangés en réseau carré de période 300 nm. Ils sont dominés par un profil de Fano dont la position varie de 650 à 850 nm quand le diamètre du cylindre augmente. Une étude en fonction de la périodicité montre que la position de ces pics est très peu dépendante de la période du réseau, ce qui indique que le mode à l'ori-

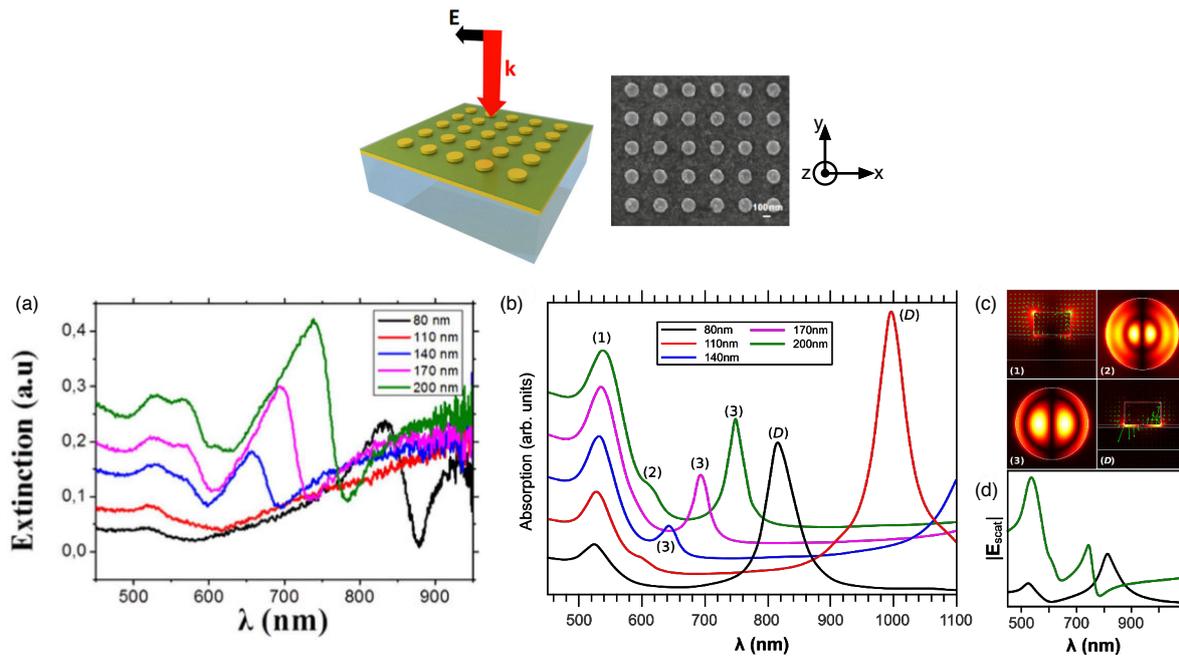


FIGURE 2.5 – Le système étudié consiste en un réseau carré, de période 300 nm, de cylindres d'or de 50 nm d'épaisseur et de diamètre 80, 110, 140, 170 ou 200 nm, séparés d'un film de 50 nm d'or par une couche de verre de 6 nm (Nicolas et al., 2015). Le système est ici éclairé en incidence normale depuis l'air par une onde plane polarisée parallèlement à l'une des directions principales du réseau. (a) Spectres d'extinction expérimentaux pour les différents diamètres. (b) Spectres d'absorption numériques pour les systèmes isolés. (c) Distributions de champ électrique dans le plan de polarisation de l'onde incidente (modes (1) et (D)) et dans un plan horizontal situé dans la couche diélectrique (modes (2) et (3)) (en couleur la distribution en amplitude, les flèches vertes indiquent la partie réelle du champ électrique). (d) Intensité du champ diffusé dans l'air par une seule particule dans la direction normale au substrat, pour un diamètre de 80 nm (noir) et 200 nm (vert).

gine de ce profil est un plasmon localisé. Un deuxième maximum d'extinction est visible à 520 nm, sa position ne change que très peu avec la taille de la particule. Afin d'interpréter ces mesures, des simulations ont dans un premier temps été effectuées avec la méthode de Green sur une seule particule en interaction avec le multicouche. La figure 2.5(b) montre les spectres d'absorption de particules de diamètres identiques à l'expérience. Ils présentent plusieurs résonances, symétriques, dont la position correspond très bien avec les valeurs expérimentales. Les cartes de distribution de champ électrique tracées sur la figure 2.5(c) sont représentatives des modes associés aux maxima des spectres d'absorption. Le mode (1) est caractérisé par un champ localisé sur la face supérieure du nanocylindre et d'intensité plus faible dans la couche diélectrique. Il diffère en cela des modes (2) à (4), pour lesquels le champ électrique est localisé principalement dans la portion de la couche séparatrice située juste en-dessous de la base de la particule. Ils présentent un ensemble de lignes nodales et ventrales typiques des modes provenant de la superposition stationnaire d'ondes

propagatives. En fait, la portion cylindrique du diélectrique délimitée par le bord de la particule métallique se comporte comme une cavité résonante pour les modes PSP de type métal-isolant-métal (MIM-PSP) qui y sont confinés et excités par diffraction du champ incident. Leur réflexion sur les bords circulaires de cette cavité conduit à la formation d'ondes stationnaires résonantes pour des longueurs d'onde spécifiques.

Modèle analytique. Un modèle simple permet de prédire la structure et la longueur d'onde de ces modes (Mrabti et al., 2016, rp. 239). La relation de dispersion du mode MIM-PSP antisymétrique confiné sous la particule est tracée sur la figure 2.6(a). Sa longueur d'onde effective, petite devant celle de la lumière dans le vide (par exemple 72 nm pour une longueur d'onde incidente de 600 nm), est comparable aux diamètres des particules considérées. Nous décrivons donc les modes localisés dans la couche séparatrice comme une superposition linéaire de tels modes MIM-PSP, dont la composante E_z perpendiculaire au film obéit à l'équation d'onde $\Delta_{\parallel} E_z - q_{pl}^2 E_z = 0$ où $\Delta_{\parallel} = \partial_x^2 + \partial_y^2$ est le laplacien parallèle à l'interface et q_{pl} la norme du vecteur d'onde du mode propagatif. Les solutions de cette équation en coordonnées polaires (ρ, ϕ) sont de la forme $E_z = A \cos(n\phi) J_n(q_{pl}\rho)$, où A est un facteur d'amplitude et J_n est la fonction de Bessel du premier type et d'ordre entier n . Le confinement sous la particule implique que les valeurs prises par q_{pl} sont quantifiées. Pour les exprimer, nous supposons que E_z est maximal en $\rho = R$, conséquence de l'accumulation de charges de surface sur le bord circulaire de la base du nanocylindre à la résonance. Nous obtenons ainsi :

$$E_z(\rho, \phi) = A \cos(n\phi) J_n(x'_{np}\rho/R), \quad \frac{1}{q_{pl}(\lambda, e)} = \frac{R}{x'_{np}} \quad (2.1)$$

où n et p sont des entiers ($p > 0$) et x'_{np} sont les racines de la dérivée de la fonction de Bessel. Les distributions de champ de ces modes, appelés MIM-PSL dans la suite, sont tracées sur la figure 2.6(b), où l'on remarque que les modes notés (2) et (3) sur la figure 2.5(c) correspondent aux modes $(n, p) = (1, 3)$ et $(n, p) = (1, 2)$ du modèle analytique. Notons également que le mode dipolaire (D) indiqué sur la figure 2.5(b) s'identifie au mode fondamental $(n, p) = (1, 1)$. La plupart des autres modes n'apparaissent pas dans les spectres simulés soit à cause de la symétrie imposée par l'incidence normale, soit parce que leur recouvrement avec le champ incident est faible par rapport à ceux des modes dominants.

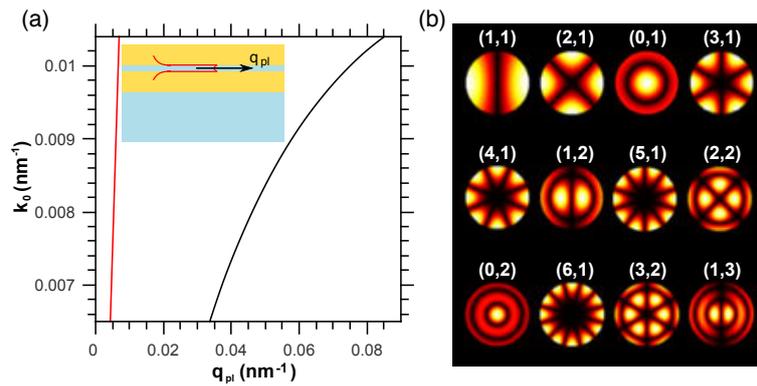


FIGURE 2.6 – (a) Ligne noire : courbe de dispersion du mode MIM-PSP antisymétrique supporté par la structure air/Au(50nm)/SiO₂(6nm)/Au(50nm)/SiO₂(144nm)/air ; ligne rouge : ligne de lumière dans la silice. (b) Formes des douze premiers modes prédits par le modèle analytique.

Origine du profil de Fano. Une question intéressante est l'origine des profils asymétriques observés dans les spectres d'extinction autour des longueurs d'onde d'excitation des modes (D), pour la particule de diamètre 80 nm, et (3) pour les diamètres supérieurs. Nous pouvons faire l'observation qualitative sur les spectres expérimentaux de la figure 2.5(a) que le minimum de la résonance associée au mode (D) est plus profond que celui associé au mode (3). Cette différence de comportement indique deux origines possibles pour les profils de Fano observés. Cette hypothèse est confirmée par les spectres numériques de la figure 2.5(d) montrant l'intensité diffusée dans la direction normale au substrat par les particules de diamètre 80 et 200 nm, puisque le profil du mode (D) vers 800 nm pour la particule de diamètre 80 nm est symétrique alors que celui du mode (3) pour la particule de 200 nm est clairement de type Fano. Ainsi, le profil asymétrique du mode (D) provient essentiellement de l'interférence du champ diffusé par la particule avec le champ incident directement transmis à travers l'interface, alors que le profil de Fano pour le mode (3) résulte de l'interférence de ce mode avec le mode (D), dont la résonance, très large, se trouve pour les particules de diamètre supérieur à 140 nm au-delà du micromètre.

2.2.2 Effet de la périodicité

Bien que l'étude numérique précédente ne prenne pas en compte la périodicité du système, elle permet d'expliquer la plupart des phénomènes observés dans les expériences en incidence normale. Ceci provient d'une part du fait que tous les ordres diffractés par le réseau sont évanescents dans le domaine de longueur d'onde étudié, et d'autre part que les modes localisés sont très confinés sous les particules, ce qui minimise leur interaction.

Cependant, des effets propres à la nature périodique du système sont observables en incidence oblique, puisqu'il devient possible de coupler par diffraction l'onde plane incidente aux modes plasmons se propageant le long de chaque interface du film métallique (voir la figure 1.1(c) du paragraphe 1.1.1). Dans la limite où le réseau interagit peu avec le film, et en notant k_{inc}^{\parallel} la composante parallèle au substrat du vecteur d'onde incident, le mode de vecteur d'onde q_{pl} sera excité si $|q_{pl}| \approx |k_{mn}|$, où $\mathbf{k}_{mn} = \mathbf{k}_{inc}^{\parallel} + m\mathbf{K}_x + n\mathbf{K}_y$, avec $\mathbf{K}_x = 2\pi/Le_x$ et $\mathbf{K}_y = 2\pi/Le_y$ pour un réseau carré de période L dans les directions x et y .

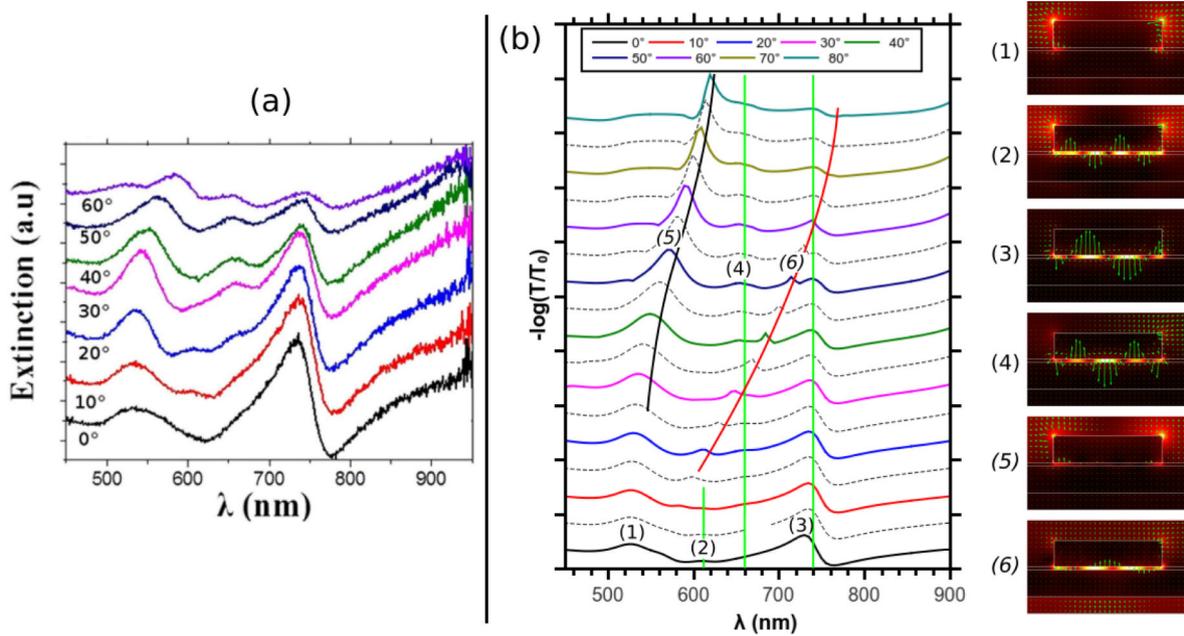


FIGURE 2.7 – (a) Spectres d’extinction expérimentaux pour des angles d’incidence de 0 à 60°, correspondant à la particule cylindrique de rayon 100 nm. (b) Spectres d’extinction calculés numériquement avec la méthode du tenseur de Green périodique pour les mêmes paramètres, complétés des distributions de champ électrique sur le côté droit pour les longueurs d’ondes et angles d’incidence correspondant aux étiquettes. Extraits de [Nicolas et al. \(2015\)](#).

La figure 2.7 montre l’évolution avec l’angle d’incidence des spectres d’extinctions mesurés expérimentalement, (a), et calculés numériquement avec la méthode du tenseur de Green périodique, (b), pour le réseau de période $L = 300$ nm composé de particules de diamètre 200 nm. Le vecteur d’onde incident est incliné le long de l’axe x et la polarisation est p . Les spectres numériques sont complétés par des cartes de distribution de champ électrique dans le plan d’incidence de la lumière. Notons que l’illumination par onde plane dans la simulation est assez éloignée des conditions expérimentales puisque l’ouverture numérique est de 0.28, correspondant à un faisceau de demi-angle d’ouverture 16°. Malgré cette différence, nous trouvons un très bon accord entre les résultats expérimentaux et

numériques. En plus des modes localisés déjà discutés précédemment, les spectres numériques révèlent en incidence oblique un autre mode MIM-PSL à 660 nm, noté (4). La carte de champ permet de l'identifier comme le mode $(n, p) = (0, 2)$ du modèle analytique, qui ne peut pas être excité en incidence normale puisqu'il ne respecte pas la symétrie du champ incident. Ensuite, la comparaison avec le calcul numérique permet d'attribuer la résonance à 560 nm qui se décale vers le rouge pour un angle supérieur à 30° au mode PSP côté air, indiqué par la ligne continue noire. Le mode propagatif côté verre est en revanche difficile à identifier sur les courbes expérimentales, mais les spectres numériques montrent qu'il devrait être excité entre 20 et 60° pour des longueurs d'onde incidentes comprises entre 600 et 750 nm (ligne continue rouge). Le fait que le mode PSP côté verre est difficilement identifiable sur les courbes expérimentales peut être en partie expliqué par l'ouverture numérique qui moyenne les spectres en onde plane sur l'orientation du vecteur d'onde incident.

2.3 Le graphène comme couche séparatrice

Nous avons vu que plus la distance de séparation particule-film diminue, plus les modes plasmons du système deviennent complexes, sensibles à des petites variations de gap, et accompagnés d'une exaltation importante de l'intensité de la lumière. Pour ces raisons, il est intéressant de disposer de couches séparatrices d'épaisseur nanométrique ou sub-nanométrique. De telles échelles sont expérimentalement accessibles avec des espaceurs moléculaires de différents types. Une méthode souvent utilisée est le dépôt de monocouches auto-assemblées, constituées de molécules comportant une chaîne dont la longueur peut varier de quelques angströms à quelques nanomètres. Hill et al. ont pu montrer de cette manière que pour des couches d'épaisseur 5 à 20 Å, la longueur d'onde plasmon de nanosphères métalliques se décalait de 5 nanomètres pour une variation d'épaisseur de 1 Å (Hill et al., 2012). Dans la perspective d'atteindre des distances de plus en plus faibles, le graphène, molécule bidimensionnelle composée d'un arrangement hexagonal d'atomes de carbone, apparaît comme l'un des meilleurs choix, puisque son épaisseur monoatomique de 3.4 Å en fait la plus fine couche séparatrice disponible.

Le graphène est, depuis que Andre K. Geim et Konstantin S. Novoselov l'ont isolé en 2004 par exfoliation mécanique du graphite (Geim and Novoselov, 2007), l'objet d'un

nombre croissant de travaux théoriques et expérimentaux motivés par les développements technologiques qu'il promet. L'intérêt qu'il suscite en opto-électronique découle essentiellement de l'existence d'un cône de Dirac dans son diagramme de bandes, autour duquel les électrons se comportent comme des particules sans masse, de mobilité beaucoup plus grande que dans les semi-conducteurs. Ses propriétés peuvent être modifiées par fonctionnalisation chimique, adjonction d'hétéro-atomes, mais aussi modulées par un champ électrostatique dont l'application permet de déplacer le niveau de Fermi dans la bande de valence (dopage p) ou la bande de conduction (dopage n). De nombreuses applications concernent le développement de photo-détecteurs accordables et ultra-rapides fonctionnant de l'ultraviolet au terahertz ([Koppens et al., 2014](#)).

Une autre collaboration entamée avec le LNIO, toujours au cours de la thèse de Rana Nicolas, avait pour objet d'étudier l'utilisation du graphène dans les systèmes particule-film, notamment pour des applications en biodétection. En plus du fait que c'est un bon adsorbeur moléculaire et que son imperméabilité aux petites molécules permet de protéger l'argent contre l'oxydation ou la sulfidation ([Reed et al., 2012](#)), l'interaction du graphène avec des nanostructures métalliques est intéressante car cela pourrait offrir la possibilité d'en contrôler électriquement le dopage et par cet intermédiaire la position et la largeur des résonances plasmons ([Kim et al., 2012](#)).

Dans un article publié récemment, nous avons étudié l'influence de ce matériau sur les propriétés plasmoniques de particules d'or ou d'argent ([Nicolas et al., 2017](#), rp. 280). De diamètre variable, elles sont arrangées en réseau carré de période 300 nm et séparées d'un substrat de silice par une monocouche de graphène. La figure 2.8 montre les spectres d'extinction expérimentaux obtenus au LNIO pour les particules d'or, (a), et d'argent, (b), de diamètres 140 nm et 170 nm. L'ajout du graphène sous les particules d'or a pour effet d'affiner le pic d'extinction associé au mode dipolaire horizontal en le décalant vers le bleu de 13 nm environ, alors qu'il s'élargit et se déplace de 29 nm vers le rouge pour l'argent. Les décalages en longueurs d'onde observés pour les deux métaux sont à mettre en relation avec le dopage par transfert de charges entre les nanoparticules métalliques et le graphène. En effet, les spectres Raman confirment un dopage n pour l'argent et p pour l'or, en accord avec les résultats théoriques de Giovannetti et al. qui ont utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité pour évaluer le déplacement du niveau de Fermi du graphène lorsqu'il est en contact avec différents métaux ([Giovannetti et al., 2008](#)). J'ai effectué des

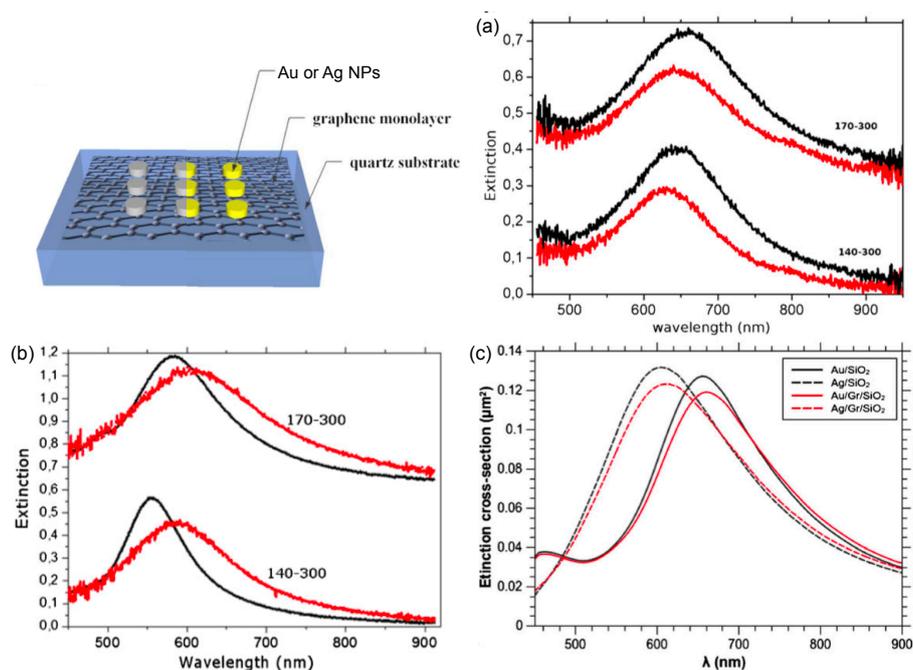


FIGURE 2.8 – Le système est un réseau carré de période 300 nm, constitué de particules d’or ou d’argent déposées sur un substrat de quartz, en présence ou non d’une monocouche de graphène intermédiaire (Nicolas et al., 2017). (a) Spectres d’extinction pour des particules d’or de 140 et 170 nm de diamètre, avec (ligne noire) ou sans (ligne rouge) monocouche de graphène. (b) Similaire à (a) mais pour des particules d’argent. (c) Simulation numérique des spectres d’extinction, dans lesquelles le graphène est modélisé par une couche d’épaisseur 0.3 nm et d’indice de réfraction $n(\lambda) = 3 + i5.446\lambda[\mu\text{m}]/3$ (Bruna and Borini, 2009).

simulations numériques avec la méthode du tenseur de Green en utilisant une description simplifiée du graphène comme matériau d’indice de réfraction homogène, isotrope et indépendant de son environnement, dont l’expression $n(\lambda) = 3 + i5.446\lambda[\mu\text{m}]/3$ est issue de Bruna and Borini (2009). Cette relation a été établie dans le visible en cherchant à reproduire les courbes expérimentales de réflectivité d’empilements de couches de graphène sur un substrat homogène. Les simulations présentées sur la figure 2.8(c) montrent que ce modèle prévoit un léger décalage de la résonance, toujours vers le rouge, de 4 nm pour l’or et de 8 nm pour l’argent, correspondant à l’augmentation de l’indice de réfraction moyen autour de la particule métallique due à la couche de graphène placée au-dessous des particules. Ce modèle simplifié est donc insuffisant pour retrouver les résultats expérimentaux, qui dépendent des mécanismes gouvernant l’interaction graphène-métal et en particulier du type de dopage qui en résulte.

La même expérience a été effectuée sur un film métallique (Maurer et al., 2013, rp. 145). Le système étudié ici est un réseau carré de particules d’or, de paramètres géométriques similaires à l’étude précédente, mais séparé d’un film d’or par trois feuillets de graphène

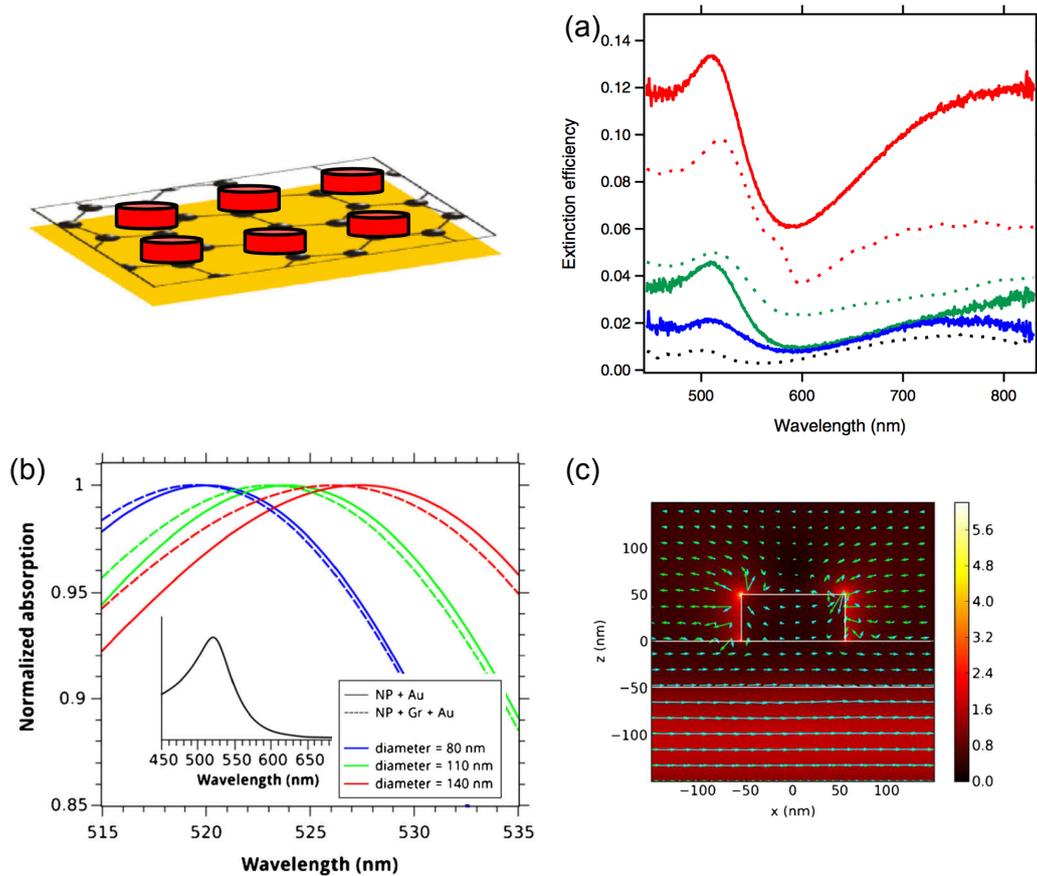


FIGURE 2.9 – Le système étudié est un réseau de nanocylindres d’or, de hauteur 50 nm et de diamètres 80, 110 ou 140 nm, séparé d’un film d’or d’épaisseur 50 nm par trois monocouches de graphène (Maurer et al., 2013). (a) Spectres d’extinction expérimentaux pour des particules de 50 (noir), 80 (bleu), 110 (vert) et 140 nm (rouge) de diamètre, avec (trait plein) et sans (trait pointillé) couche de graphène. (b) Spectres d’absorption simulés pour les mêmes paramètres. (c) Distribution de champ électrique pour la particule de 110 nm de diamètre, tracée dans le plan de polarisation (couleur : $|\mathbf{E}|^2 / |\mathbf{E}_0|^2$, vert : $\Re\{\mathbf{E}\}$, cyan : $\Im\{\mathbf{E}\}$).

dont l’épaisseur totale est de l’ordre du nanomètre. Les spectres d’extinction expérimentaux présentés sur la figure 2.9(a) sont assez différents de ceux obtenus sur substrat diélectrique. En effet, la proximité du film métallique entraîne un décalage de la résonance plasmon dipolaire dans l’infrarouge, en-dehors du domaine de longueur d’onde étudié : un seul maximum apparaît donc autour de 510 nm. Sans graphène, la position de ce mode dépend légèrement de la taille des particules, puisque sa longueur d’onde passe de 514 à 520 nm quand le diamètre augmente de 110 à 140 nm. En présence du graphène, la résonance est décalée à 507 nm, sans influence du diamètre. Ces résultats expérimentaux ont été comparés avec des simulations réalisées avec la méthode du tenseur de Green périodique sur des particules uniques et en utilisant à nouveau l’expression de Bruna et al. pour l’indice de réfraction du graphène (figure 2.9(b)). Nous retrouvons bien un seul

maximum, entre 520 nm et 528 nm. Le décalage de la résonance par rapport aux valeurs expérimentales est attribué aux effets de réseau et au fait que la résonance en absorption peut être décalée par rapport au maximum en extinction. La distribution de champ pour la particule de 110 nm de diamètre, indiquée sur la figure 2.9(c), montre que le mode associé est de nature dipolaire, mais que le champ est localisé sur la face supérieure de la particule (il est par ailleurs identique au mode (1) de la figure 2.5(b)). Lorsque le graphène est ajouté entre les particules et le film, la simulation prévoit bien un décalage vers le bleu de la résonance mais plus faible que dans les spectres expérimentaux. Dans la simulation, l'effet est essentiellement dû au léger éloignement de la particule du substrat métallique par la couche d'épaisseur nanométrique, tandis que dans l'expérience la valeur plus importante du décalage en longueur d'onde est attribuée à nouveau au transfert de charge entre l'or et le graphène, également responsable du léger affinement de la résonance observé expérimentalement, en cohérence avec l'étude précédente.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'interaction entre une particule parallélépipédique ou cylindrique et un film métallique, en mettant en évidence les différents phénomènes physiques qui interviennent en fonction de la distance entre les deux objets. En partant de l'infini, la particule commence par interagir avec le substrat métallique par les composantes radiatives du champ électromagnétique qu'elle diffuse, ce qui se traduit par une modulation de type Fabry-Pérot de la résonance plasmon dans son spectre de diffusion. Lorsque la distance de séparation est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, les composantes évanescentes dominent, le mode dipolaire horizontal se couple antisymétriquement à son image dans le métal en se décalant vers le rouge et le champ se localise entre la particule et le film. La modification relative des couplages inter-particules et particule-film permet ainsi d'améliorer les propriétés de conduction de la lumière dans une chaîne de particules identiques, mais également de préserver les résonances individuelles de chaque composante d'une chaîne compacte de particules de tailles différentes. Notons que dans cette gamme de paramètres de distance de séparation les systèmes de particules couplées à des films métalliques sont depuis quelques années l'une des briques de base pour la conception de méta-surfaces à gradient, analogues bidimensionnels des métamatériaux (Ding et al., 2017).

En assemblant des particules de formes optimisées, il est possible de contrôler le profil, le front d'onde et la polarisation d'un faisceau incident afin de réaliser différentes fonctions optiques (focalisation, conversion de polarisation, génération d'hologrammes), ou des coupleurs directionnels à plasmons propagatifs (Pors et al., 2014). Dans le cas où l'épaisseur de la couche séparatrice entre les particules et le film est de l'ordre de quelques nanomètres, des modes particuliers se forment, résultant de l'excitation de plasmons propagatifs confinés sous la base de la particule. Des résultats expérimentaux obtenus sur des réseaux de nanocylindres en or ont été interprétés en utilisant une approche numérique et un modèle analytique simplifié, ce qui a permis d'une part, d'élucider l'origine des différentes résonances observées expérimentalement, et d'autre part de proposer deux mécanismes pour la formation des profils asymétriques apparaissant dans les spectres d'extinction. Si de tels systèmes sont souvent étudiés pour leurs propriétés d'absorption ou pour des applications en SERS, l'extrême sensibilité des modes confinés dans des gaps nanométriques permet maintenant de suivre des faibles modifications morphologiques ou chimiques de produisant dans la zone de contact. C'est ce qu'ont montré récemment Sigle et al. en irradiant des couches semi-conductrices ou des monocouches de MoS_2 placées entre une particule sphérique tronquée et un film d'or (Sigle et al., 2015). Nous avons terminé ce chapitre en étudiant le cas limite où la couche séparatrice est constituée d'un ou plusieurs feuillets de graphène. L'interaction de ce matériau avec les nanoparticules se traduit par des modifications des positions et des largeurs des résonances plasmons localisées, qu'un modèle simple du graphène par une constante diélectrique volumique indépendante de l'environnement est insuffisant à interpréter. Ces effets sont attribués au dopage par transfert de charge localisé au niveau de la surface de contact entre le graphène et le métal. Notons que des modèles plus élaborés de la constante diélectrique du graphène existent dans le domaine terahertz et infrarouge, notamment à la base de l'étude des propriétés plasmiques de ce matériau (Huang et al., 2016), mais ne sont à l'heure actuelle pas directement applicables dans le visible.

Chapitre 3

Sensibilité des plasmons de surface localisés

Les modes plasmons de surface sont sensibles à de faibles perturbations des caractéristiques physiques et géométriques du système métallique et de son environnement. Par exemple, l'adsorption d'une molécule à la surface d'une particule métallique fonctionnalisée avec un récepteur ad-hoc modifie l'indice de réfraction dans son voisinage et déplace la résonance. Par ailleurs, des déformations mécaniques, résultant soit de la mise en vibration d'un nano-objet ou de l'application d'une contrainte macroscopique sur un système composé d'une assemblée de particules, vont en modifier la géométrie mais également perturber les constantes diélectriques des matériaux, affectant ainsi les conditions de résonance de ces mêmes modes. Le dispositif plasmonique est alors un transducteur, convertissant la grandeur physique d'intérêt (concentration, contrainte, force...) en un signal optique (transmission ou réflexion de la lumière, longueur d'onde de résonance, couleur, phase...). Ce principe est la base de la conception de détecteurs ultrasensibles à modes plasmons de surface, appliqués à la biodétection en temps réel et sans marqueur (Li et al., 2015), ou à la mesure de déformations (Maurer et al., 2015b, rp. 181). D'un point de vue plus fondamental, il permet aussi d'étudier les propriétés acoustiques de nanosystèmes métalliques (Crut et al., 2015), qui supportent des modes de vibration résultant du confinement du son imposé par leur interface, dans une gamme de fréquence s'étendant du giga au terahertz.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux capteurs à plasmons de surface localisés pour la biologie. Nous présenterons plusieurs études, théoriques et expérimentales, montrant comment leurs performances peuvent être améliorées en optimisant la forme des

objets mais également en jouant sur la structure du substrat et les matériaux qui le composent. Nous verrons ensuite que les réseaux périodiques de particules métalliques peuvent améliorer les performances des capteurs à plasmons de surface en exploitant l'interaction des modes plasmons localisés avec les ondes diffractées se propageant parallèlement au réseau. Enfin, nous nous intéresserons à l'interaction entre un mode plasmon et un mode élastique localisés dans la particule, en étudiant tout d'abord un système bidimensionnel inspiré des cristaux à bande interdite photonique et phononique, puis un système tridimensionnel particule-film métalliques supportant des modes MIM-PSL.

3.1 Biocapteurs à plasmons de surface localisés

Les performances des biocapteurs à plasmons de surface sont généralement quantifiées par la sensibilité optique, correspondant au décalage de la longueur d'onde de résonance par unité d'indice de réfraction (en nm/RIU, RIU : *refractive index unit*), le facteur de mérite (en RIU⁻¹), rapport de la sensibilité optique à la largeur à mi-hauteur de la résonance, et la résolution (en RIU), qui est la variation minimale d'indice de réfraction que le dispositif permet de mesurer. Les biocapteurs utilisant des modes plasmons propagatifs sont commercialisés depuis plus de vingt ans (Baird and Myszka, 2001), et sont communément utilisés en médecine, biologie, ou pour le contrôle sanitaire dans l'industrie alimentaire (Wijaya et al., 2011). Leur résolution est de l'ordre de 10⁻⁷ à 10⁻⁸ RIU et leur sensibilité optique peut atteindre 59000 nm/RIU dans les configurations les plus performantes à base de modes plasmons à longue portée, associés aux systèmes symétriques isolant-métal-isolant (Vala et al., 2009). Ils ont récemment été appliqués au diagnostic de certaines maladies telles que la dengue ou la leucémie (Krupin et al., 2016) ou à la détection de microorganismes pathogènes (Yoo and Lee, 2016). Les modes localisés supportés par les nanoparticules métalliques ont une sensibilité optique plus faible (typiquement 60 nm/RIU pour une particule sphérique d'or dans l'eau, dans l'approximation électrostatique), mais possèdent un facteur d'exaltation plus grand et un volume de détection plus réduit. Les avantages des biocapteurs à PSL sont leurs meilleures possibilités de miniaturisation, le fait que l'excitation des modes ne demande pas de configuration particulière et qu'il est possible de détecter plusieurs espèces en parallèle en combinant des particules de différentes formes ou matériaux. La sensibilité optique de ces capteurs peut être améliorée en jouant

sur le métal ou la forme des particules, mais il est également possible d'augmenter leur facteur de mérite en exploitant des profils de Fano, de largeur plus faible car résultant de l'interférence entre un mode sombre et un mode brillant dans une même nanostructure (Limonov et al., 2017). Sur ce dernier principe, des sensibilités de l'ordre de 1000 nm/RIU et des facteurs de mérite de 5 RIU^{-1} ont été obtenus sur des nanoparticules couplées de type "croix-bâtons", pour une longueur d'onde de fonctionnement dans l'infrarouge (Verellen et al., 2011).

3.1.1 Nanofils métalliques sur substrat diélectrique

À mon arrivée dans le groupe Ephoni en 2010, j'ai participé à l'encadrement d'Ophélie Saison, alors étudiante en deuxième année de thèse avec Sabine Szunerits et A. Akjouj, soutenue le 25 juin 2014 et intitulée *Étude théorique et modélisation par la méthode FDTD de nanostructures plasmoniques : Application à la conception de biocapteurs*. L'équipe Ephoni a commencé à travailler sur le thème des biocapteurs lors d'une collaboration avec S. Szunerits et Rabah Boukherroub, alors chercheurs à l'Institut de Recherches Interdisciplinaires de Villeneuve d'Ascq, portant sur les propriétés optiques de films d'ITO décorés de petites particules métalliques et stabilisés par une couche protectrice transparente, voir figure 3.1. Le but de ce dispositif était de concevoir un biocapteur PSL reposant sur la variation de l'indice de réfraction au-dessus de la couche protectrice, consécutive à l'adsorption de molécules cibles. En première approximation, ce changement d'indice peut être reproduit par une légère augmentation de l'épaisseur de la couche, qui était le paramètre clef étudié dans ce projet. Les expériences ont montré que la longueur d'onde de résonance du système oscille avec l'épaisseur, même si celle-ci est de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Ce phénomène a été reproduit par des simulations numériques réalisées avec la méthode FDTD dans le groupe Ephoni lors de la thèse d'Adnane Noual (soutenue en 2010), en modélisant les particules d'or par un réseau unidimensionnel de nanofils (Galopin et al., 2009; Szunerits et al., 2010), voir figure 3.1(a).

Ophélie Saison a poursuivi ce travail en approfondissant l'interprétation théorique (Saison-Francioso et al., 2012, rp.110). Parallèlement aux simulations FDTD qu'elle a réalisées, j'ai appliqué la méthode du tenseur de Green bidimensionnelle au cas du nanofil isolé. Nous pouvons voir en comparant les figures 3.1(b) et (c) que les deux approches reproduisent les oscillations anharmoniques de la longueur d'onde de résonance avec l'épaisseur ob-

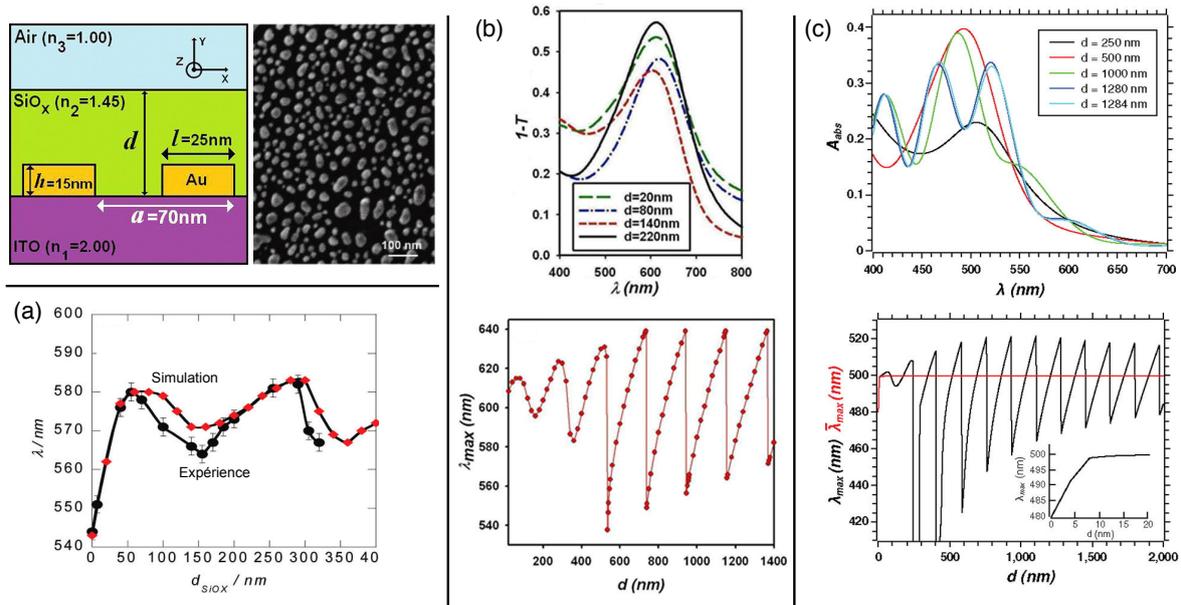


FIGURE 3.1 – Le système étudié est un réseau de nanofils d’or déposés sur un substrat d’ITO et recouvert d’une couche de silice d’épaisseur variable d , modélisant une interface ITO/nanoparticules formée par recuit haute température d’un film d’or de 4 nm d’épaisseur (Saison-Francioso et al., 2012). L’ensemble est éclairé depuis le verre par une onde plane en incidence normale, polarisée le long de l’axe x . (a) Courbes extraites de Galopin et al. (2009), comparant les évolutions expérimentales (disques noirs) et théoriques (losanges rouges) des longueurs d’onde de résonance du système en fonction de d . (b) Haut : courbes d’extinction calculées pour plusieurs valeurs d’épaisseur de couche d avec la méthode FDTD ; bas : évolution correspondante de la longueur d’onde du maximum d’extinction avec d . (c) Haut : courbes d’absorption d’un nanofil unique calculées avec la méthode du tenseur de Green pour plusieurs valeurs de $d > 250$ nm ; bas : évolution de la longueur d’onde du maximum d’absorption avec d (noir) et du maximum d’absorption normalisée par l’intensité du champ incident au niveau de la particule (rouge). L’insert montre l’évolution de la longueur d’onde pour les faibles épaisseurs.

servées expérimentalement, et qu’elles sont marquées par plusieurs discontinuités pour $d > 200$ nm. Pour les épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres (voir l’insert de la figure 3.1(c), bas), la résonance plasmon subit un décalage rapide lié à la modification de l’indice de réfraction moyen dans la zone de champ-proche de la particule, et dont le sens dépend du signe du contraste d’indice entre la couche couvrante et le milieu de détection. Si $n_2 > n_3$, l’indice de réfraction moyen autour de la particule augmente et le décalage initial s’effectue vers le rouge (cas de la figure 3.1), mais vers le bleu dans le cas contraire (diminution de l’indice moyen). L’allure de la courbe pour des épaisseurs plus grandes peut être retrouvée avec un modèle analytique simplifié, dans lequel on suppose que la réponse plasmon de la particule métallique est modulée par l’onde partiellement stationnaire créée par le champ incident dans la couche couvrante. Ainsi, les spectres observés sont essentiellement le produit de la réponse Fabry-Pérot du multicouche et de la

courbe de résonance plasmon de la particule plongée dans un demi-espace de matériau n_2 : l'excitation de la particule est maximale quand le champ dans la couche présente un maximum d'intensité au voisinage de l'interface avec l'ITO. Comme nous pouvons le voir sur les spectres d'absorption de la figure 3.1(c), pour une épaisseur donnée le maximum est atteint à la longueur d'onde Fabry-Pérot la plus proche de la longueur d'onde plasmon de la particule. Puisque les maxima Fabry-Pérot défilent toujours du bleu vers le rouge quand l'épaisseur augmente, la longueur d'onde de résonance "saute" au maximum de longueur d'onde immédiatement plus courte lorsque son écart à la résonance plasmon du nanofil est trop important. Cette interprétation est renforcée par le fait que si l'absorption calculée avec la méthode du tenseur de Green est normalisée par l'intensité du champ incident dans le multicouche à la position de la particule, l'oscillation pour $d > 20$ nm disparaît et seul subsiste le décalage initial de la longueur d'onde (courbe rouge de la figure 3.1(c), bas).

3.1.2 Influence de la forme des particules sur la sensibilité optique

Si le système précédent était constitué de particules de forme simple, la sensibilité optique des capteurs à plasmon de surface localisés peut être fortement augmentée en jouant sur leur géométrie. C'est notamment ce qu'a étudié O. Saison au cours de sa thèse (Saison-Francioso et al., 2013, rp. 137) avec un réseau de nanofils d'or de section en U, représenté sur la figure 3.2(a), dont sept paramètres pouvaient être modifiés : la hauteur h et la longueur l_p de la partie métallique, la hauteur h_p du plateau diélectrique supportant les nanofils, l'épaisseur d d'une couche diélectrique d'indice de réfraction 2.65, la longueur l_c et l'épaisseur e de la connexion métallique, et l'écart a entre deux structures adjacentes. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.2(b), la structure possède deux résonances, pour lesquelles la lumière est concentrée entre les deux branches métalliques de deux nanostructures adjacentes, l'une de longueur d'onde proche de 800 nm et l'autre entre 1400 et 3500 nm. En particulier, l'augmentation de l'épaisseur e de la connexion métallique décale la résonance principale des spectres de transmission de l'infrarouge au visible (figure 3.2(c)). En jouant l'un après l'autre sur chacun des paramètres géométriques, il est possible de trouver une configuration permettant d'atteindre une sensibilité de l'ordre de 1750 nm/RIU dans l'infrarouge ($\lambda_p = 2621$ nm), pour les valeurs indiquées sur la figure 3.2(a). La sensibilité du mode à courte longueur d'onde est dix fois plus faible (188 nm/RIU pour une résonance à 830 nm), en revanche son facteur de mérite est beaucoup plus élevé (6,6

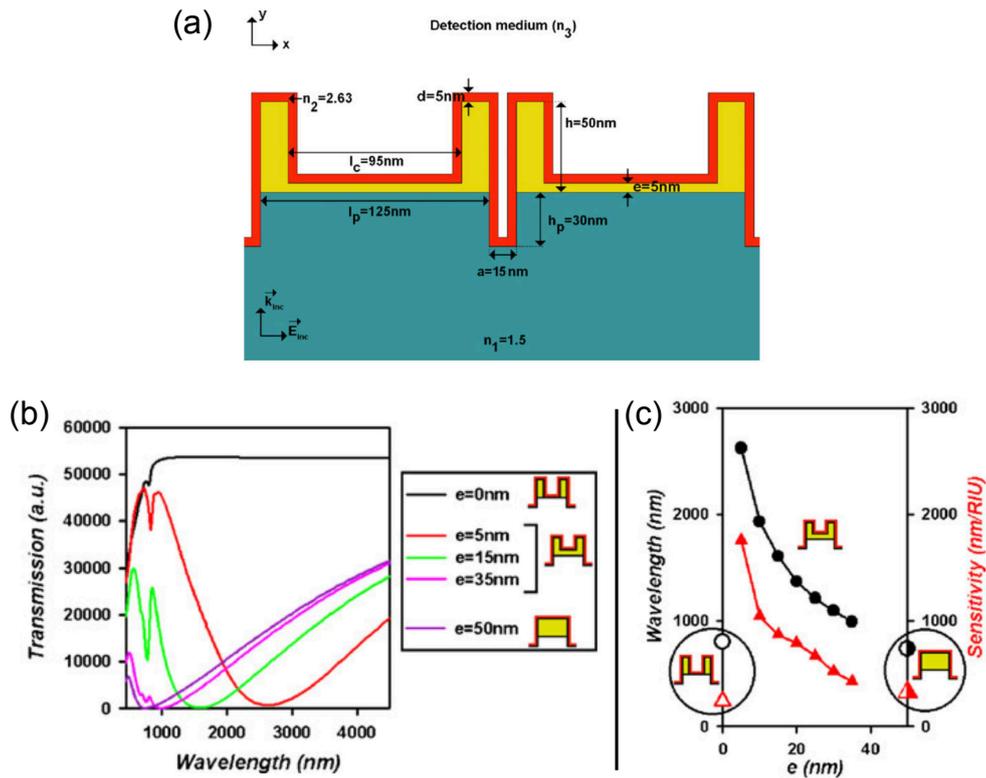


FIGURE 3.2 – (a) Section du nanofil métallique optimisée en terme de sensibilité optique en jouant sur les sept paramètres géométriques du profil (Saison-Francioso et al., 2013). (b) Évolution du spectre de transmission de la structure en fonction de l'épaisseur e de la connexion horizontale. (c) Évolution de la longueur d'onde de résonance et de la sensibilité optique en fonction du même paramètre.

RIU⁻¹ contre 0,5 RIU⁻¹ pour la résonance de grande longueur d'onde). Cette étude montre que l'optimisation de la géométrie d'une nanostructure métallique permet d'atteindre des sensibilités optiques très élevées, mais il apparaît que cette amélioration se fait avec comme contrepartie le décalage de la résonance dans l'infrarouge. Ce résultat est en fait plus général et peut apparaître comme une limite contraignante des biocapteurs à modes plasmons de surface localisés (Zalyubovskiy et al., 2012).

Le modèle dipolaire permet de montrer que, dans l'approximation électrostatique, la sensibilité optique d'une nanoparticule placée dans un milieu transparent uniforme ne dépend que de la longueur d'onde du mode plasmon : puisque la position de la résonance PSL et donc la sensibilité optique ne dépendent que du rapport d'aspect de la particule, celui-ci peut être éliminé de la sensibilité de manière à ne l'exprimer qu'en fonction de la longueur d'onde de résonance. Ce résultat a été vérifié par Lazarides et al. (Miller and Lazarides, 2005) sur des particules de formes et de tailles variées, pour peu que leur dimension respecte $n2\pi a \ll \lambda_p$, a étant le diamètre de la sphère de même volume, n l'indice

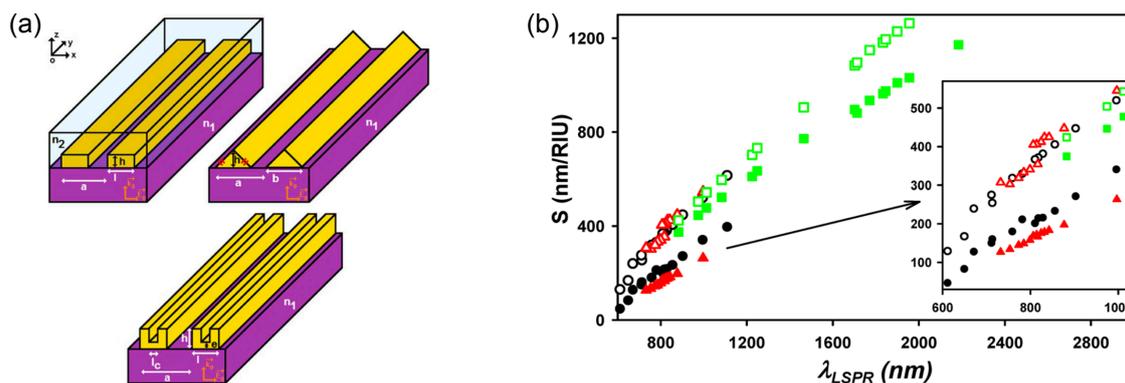


FIGURE 3.3 – (a) Différentes formes de nanofils métalliques supportés sur un substrat diélectrique étudiées dans la référence [Saison-Francioso et al. \(2015\)](#). (b) Synthèse de l'évolution de la sensibilité optique pour différents nanofils en fonction de leur longueur d'onde de résonance. Les symboles vides correspondent aux nanofils dans le verre (sans substrat), les symboles pleins aux nanofils sur substrat de silice. Les symboles circulaires, triangulaires et carrés correspondent respectivement aux nanofils de forme rectangulaire, triangulaires et en U.

de réfraction du milieu et λ_p la longueur d'onde de résonance plasmon. Quand les nanoparticules sont déposées sur un substrat, la sensibilité optique devient dépendante de la longueur d'onde de résonance de la particule mais également de sa forme. C'est ce qu'a montré O. Saison en simulant avec la méthode FDTD la réponse de nanofils métalliques supportés par un substrat diélectrique, voir figure 3.3(a) ([Saison-Francioso et al., 2015](#), rp. 208). La figure 3.3(b) synthétise les résultats numériques obtenus avec différentes formes et dimensions de nanofils, dans un environnement homogène (symboles vides), ou déposés sur un substrat diélectrique (symboles pleins). On retrouve le fait que sans interface la sensibilité optique ne dépend que de la longueur d'onde plasmon, mais les valeurs sur substrat diélectrique dépendent de la forme de la particule. Ces calculs montrent par ailleurs que le couplage au substrat dégrade les performances du capteur, puisque les sensibilités calculées sont toujours plus faibles que celle des particules dans un milieu homogène. Ces résultats numériques ont également été reproduits par une méthode analytique reposant sur une modélisation de la particule métallique comme un sphéroïde couplé avec son dipôle image dans le substrat, dans l'approximation électrostatique. La modification des facteurs de dépolarisation de la particule par l'interaction avec la surface introduit dans la sensibilité optique une correction négative à sa valeur dans un milieu homogène, en cohérence avec la simulation.

3.1.3 Systèmes particules-films métalliques pour les biocapteurs

Plusieurs des systèmes présentés dans le chapitre précédent, composés de particules métalliques en interaction avec des films métalliques, ont été évalués du point de vue de leur performances pour la biodétection. Expérimentalement, le principe est de recouvrir les particules d'un mélange eau/glycérol en différentes proportions afin de faire varier l'indice de réfraction entre 1.33 (eau pure) et 1.47 (glycérol pur). Il en résulte un déplacement du ou des maxima d'extinction de chaque mode PSL, dont la mesure donne accès à la sensibilité optique et au facteur de qualité. Pour le système de la référence [Maurer et al. \(2013\)](#), dans lequel des particules d'or sont séparées du film d'or par trois monocouches de graphène, la sensibilité optique du mode à 520 nm (dans l'eau) a été évaluée pour les particules de diamètre 140 nm à 139 nm/RIU, contre 124 nm/RIU pour le même système sans graphène. L'affinement de la résonance provenant du dopage par transfert de charge entre l'or et le graphène entraîne logiquement une nette amélioration du facteur de mérite, qui passe de 2.1 sans graphène à 2.8 avec graphène. À l'époque à laquelle ce travail a été réalisé, ces valeurs étaient parmi les plus élevées pour des biocapteurs utilisant des particules d'or de longueur d'onde de résonance dans la gamme 500-600 nm.

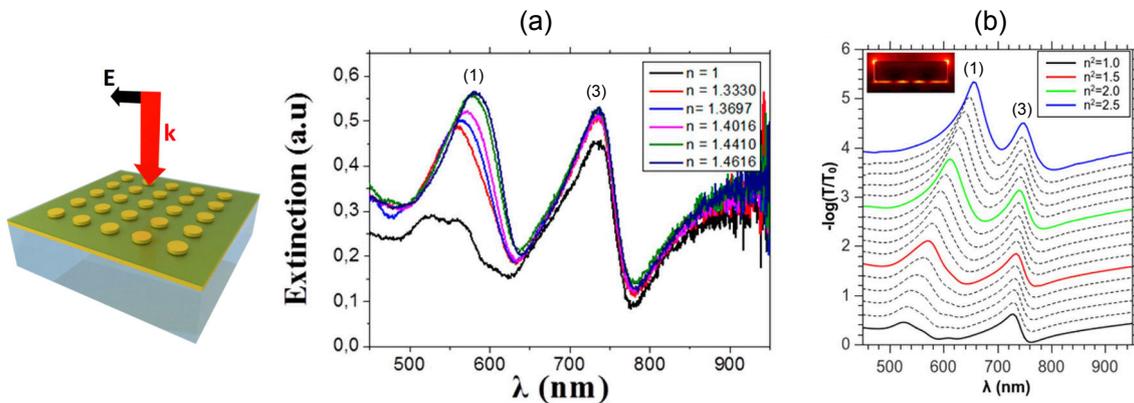


FIGURE 3.4 – Courbes expérimentales, (a), et numériques, (b), d'extinction pour plusieurs valeurs de l'indice de réfraction n du milieu couvrant les particules, obtenues à partir d'un mélange eau/glycérol ([Nicolas et al., 2015](#)). Les particules d'or ont un diamètre de 200 nm.

La même procédure a été employée sur le système particule-film de la référence [Nicolas et al. \(2015\)](#), dans lequel la couche séparatrice est un film de silice d'épaisseur 6 nm, voir paragraphe 2.2.1. Nous avons pu confronter les mesures (figure 3.4(a)) à des simulations numériques (figure 3.4(b)). Nous voyons clairement que le mode (1), résonant entre 550 et 650 nm, est beaucoup plus sensible à l'indice de réfraction du liquide recouvrant les particules que le mode MIM-PSL (3), localisé entre la particule et le film métallique, que ce soit

expérimentalement ou numériquement. Cette différence vient du fait que le mode à courte longueur d'onde est un dipôle localisé sur la surface supérieure de la nanoparticule, qui est en contact avec le liquide, ce qui n'est bien entendu pas le cas du mode (3). La sensibilité optique expérimentale du mode (1) est de 192 nm/RIU pour la particule de diamètre 140 nm, pour un facteur de mérite de 3.76, ce qui correspond à une amélioration de 29% par rapport à la couche séparatrice de graphène. La simulation numérique prédit des sensibilités optiques plus élevées que les valeurs expérimentales, 246 nm/RIU contre 185 nm/RIU pour les particules de diamètres de 200 nm. L'écart est probablement dû au fait que dans la simulation les particules ont des bords plus effilés sur leur surface supérieure que dans l'expérience, et que l'intensité du champ ainsi que son confinement sont numériquement surestimés. Ces valeurs de sensibilité optiques sont cependant légèrement plus élevées que celles que l'on peut déduire de la figure 3.3, à des longueurs d'onde similaires.

3.2 Affinement de résonances dans des systèmes périodiques

Les performances d'un biocapteur sont quantifiées par la sensibilité optique mais également par le facteur de mérite, inversement proportionnel à la largeur de la résonance du mode plasmon. Une première stratégie pour optimiser cette grandeur est d'utiliser un mode sombre, étroit car de faibles pertes radiatives, dans des configurations où il se couple au champ incident par l'intermédiaire d'un mode brillant, plus large. L'interférence entre les deux modes fait apparaître dans le spectre de diffusion un profil de Fano, de position et largeur fixées par le mode sombre (Luk'yanchuk et al., 2010). Une autre stratégie est d'utiliser des arrangements périodiques de particules métalliques, qui peuvent également présenter des profils très étroits dus à l'interaction des modes PSL des particules avec les ondes planes diffractées parallèlement au réseau. Ces systèmes suscitent un grand intérêt depuis le début des années 2000, et plus particulièrement depuis 2008 (Chu et al., 2008; Auguie and Barnes, 2008), période à laquelle ont été réalisées les premières expériences mettant en évidence ces effets. Sur ce principe, Shen et al. ont obtenu en 2013 un facteur de mérite de 108 pour une sensibilité optique de 1000 nm/RIU à une longueur d'onde de résonance de 1200 nm en utilisant un réseau carré de particules métalliques surélevées par un pilier diélectrique, également appelés "plasmonic mushroom" (Shen et al., 2013).

Les travaux qui composent cette section ont été réalisés en collaboration avec le LNIO,

toujours avec P.-M. Adam et T. Maurer. Il s'agissait d'apporter un support théorique aux expériences réalisées par Joseph Marae Djouda lors de sa thèse *Caractérisations optiques des déformations à l'échelle nanométrique*, encadrée par T. Maurer et soutenue en avril 2016, dont l'un des objets était d'étudier différentes configurations de capteurs plasmoniques de déformations mécaniques. L'essentiel des simulations numériques a été effectué dans le groupe Ephoni par Nabil Mahi au cours d'un séjour de 18 mois qui a débuté en octobre 2014. Sa venue s'inscrivait dans le cadre de son travail de thèse, réalisée à l'Université Abou Bekr Belkaid (Tlemcen, Algérie) sous la direction du Professeur Benemar Bouhafs.

Les configurations présentées dans la suite consistent en des réseaux périodiques de petits ensembles de particules parfois appelés "molécules plasmoniques" (Liu et al., 2012). Des profils particuliers peuvent se former dans les spectres d'extinctions de ces systèmes au voisinage de longueurs d'ondes, dites "de Rayleigh", auxquelles un ordre diffracté se propage parallèlement à l'interface, cas limite entre l'état évanescent et radiatif. Considérons ainsi un réseau rectangulaire de périodes L_x et L_y , dont les nanoparticules métalliques sont recouvertes d'un milieu de constante diélectrique ϵ_1 et supportées par un substrat de constante diélectrique ϵ_2 , illuminé par une onde plane de vecteur d'onde incident \mathbf{k}_{inc} et de composante parallèle à l'interface $\mathbf{k}_{inc}^{\parallel} = k_{inc}^x \mathbf{e}_x + k_{inc}^y \mathbf{e}_y$. Les ondes planes d'ordres (m, n) diffractées dans les milieux 1 et 2 ont pour composante perpendiculaire à l'interface :

$$k_{mn,i}^z = \sqrt{\epsilon_i k_0^2 - \left(k_{inc}^x + m \frac{2\pi}{L_x}\right)^2 - \left(k_{inc}^y + n \frac{2\pi}{L_y}\right)^2}, \quad i = 1, 2 \quad (3.1)$$

Il y a donc deux familles de longueurs d'ondes de Rayleigh λ_{RA} , solutions de $k_{z,mn}^i(\lambda_{RA}) = 0$, selon que la diffraction est rasante dans le milieu 1 ou 2. Autour de ces longueurs d'onde, l'ordre est quasi-rasant et induit un couplage supplémentaire entre les particules. Lorsque ce phénomène se produit au voisinage de résonances plasmons localisés, les profils des spectres sont fortement modifiés et peuvent faire apparaître des résonances de largeur beaucoup plus petites que pour les systèmes isolés. L'apparition de ces profils dépend de la forme du mode PSL, de l'ordre de diffraction, du milieu dans lequel l'incidence est rasante, de la polarisation du champ incident et des constantes diélectriques ϵ_1 et ϵ_2 .

Nous présentons dans une première partie les simulations de réseaux de monomères qui ont permis d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus par J. Marae Djouda. La deuxième partie, entièrement théorique, porte sur une étude de réseaux rectangulaires

de dimères de nanocylindres. Toutes les simulations présentées ont été réalisées avec la méthode du tenseur de Green périodique.

3.2.1 Comparaison expérience-théorie sur un réseau carré de monomères

Dans [Marae-Djouda et al. \(2016\)](#), rp. 217, nous avons étudié un réseau carré de période 300 nm, constitué de particules cylindriques en or, de rayon 100 nm et d'épaisseur 50 nm, voir figure 3.5. Le réseau repose sur un substrat de silice recouvert d'un film de 30 nm d'ITO. L'ensemble est éclairé du côté substrat par une onde plane polarisée linéairement, dont le plan d'incidence contient l'un des axes principaux du réseau. La figure 3.5(a) montre les spectres d'extinction expérimentaux en fonction de l'angle d'incidence (l'angle est celui du faisceau dans l'air, avant d'entrer dans le substrat de verre), pour les deux polarisations TE et TM. Nous constatons un clair décalage vers le rouge du maximum d'extinction lorsque l'angle d'incidence augmente, ainsi que l'apparition de plusieurs maxima secondaires (un en TE vers 670 nm, et deux en TM vers 570 et 670 nm), d'autant plus prononcés que l'angle est important. Les modes de particules isolées étant non-dispersifs, ce décalage résulte du comportement collectif des nanocylindres composant le réseau, couplés par le champ qu'ils diffusent. Le maximum est donc dû à l'excitation d'un mode plasmon associé à l'ensemble des nanoparticules, et dont la position dépend de la direction du champ incident. La figure 3.5(b) présente les spectres d'extinction simulés pour trois angles d'incidence et pour les deux polarisations, qui reproduisent le décalage vers le rouge de la résonance principale et possèdent le même nombre de maxima pour les angles d'incidence non-nuls. Les cartes de champ électrique, tracées juste en dessous des nanoparticules, montre que le mode de plus grande longueur d'onde, noté (1) sur les spectres, est bien de nature dipolaire, tandis que le mode entre 600 et 650 nm est un quadripôle parallèle à l'interface du substrat. La particularité des spectres numériques est la présence d'un minimum effilé à 709 nm pour $\theta = 60^\circ$, que l'équation 3.1 permet d'identifier comme l'anomalie de Rayleigh associée à l'ordre diffracté $(-1, 0)$, rasant dans le verre. Les cartes de champ électrique (2) de la figure 3.5(b) montrent que cet ordre domine alors le champ diffusé par les particules. Plus précisément, nous avons montré dans la référence [Mahi et al. \(2017\)](#) que ce profil résultait de l'interaction combinée de l'ordre rasant avec le mode dipolaire mais aussi avec le mode quadripolaire, dont on note sur les spectres en TE que sa largeur évolue notablement lorsque l'angle d'incidence varie de 30 à 60°. Par ailleurs,

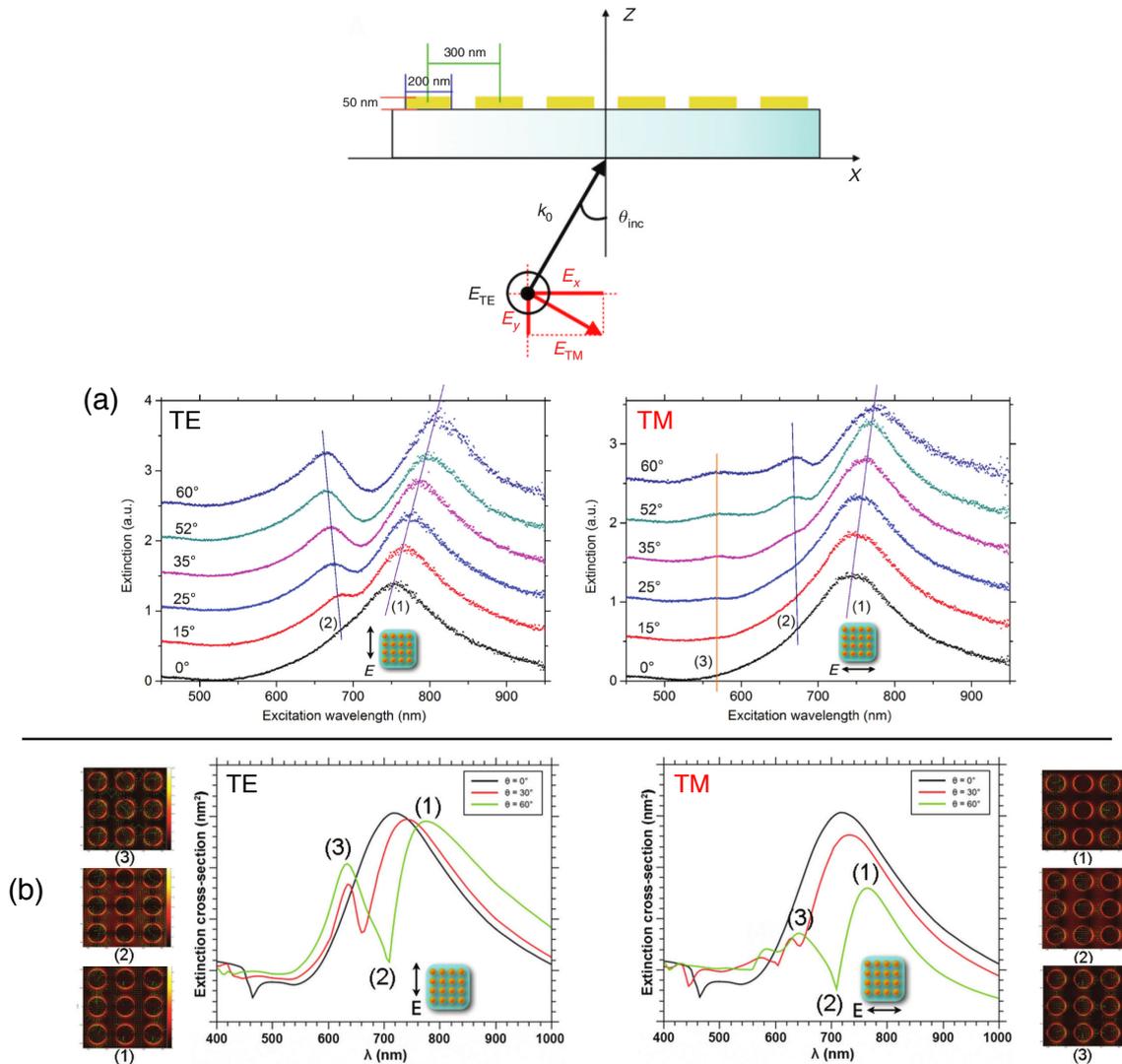


FIGURE 3.5 – Le système étudié est un réseau carré (période 300 nm) de nanocylindres d’or (diamètre 200 nm et épaisseur 50 nm) déposés sur un substrat d’ITO(30 nm)/SiO₂, éclairé par une onde plane polarisée linéairement, d’angle θ par rapport à la normale avant le substrat de silice (Marae-Djouda et al., 2016). (a) Spectres d’extinction expérimentaux en polarisation TE et TM, en fonction de l’angle θ . (b) Spectres numériques d’extinction pour les polarisations TE et TM et plusieurs valeurs de θ , ainsi que les distributions de champ électrique juste en dessous de la base des nanoparticules.

le fait que ce minimum est moins bien défini dans les expériences peut être attribué, au moins en partie, à l’ouverture numérique du faisceau incident qui conduit à une moyenne sur θ des courbes d’extinction, de manière similaire au cas de la section 2.2.2.

3.2.2 Étude théorique de réseaux de dimères sur substrat diélectrique

Lors de son séjour à l’Université de Lille, Nabil Mahi a réalisé un nombre important de simulations sur des configurations plus complexes, notamment des arrangements pé-

riodiques de dimères, trimères et de quadrimères de nanocylindres, menées également en parallèle avec des expériences. Bien que l'exploitation complète de ces résultats soit toujours en cours, nous avons publié un article entièrement théorique sur les réseaux de monomères et de dimères, dont le but était d'étudier leur propriétés optiques pour un large ensemble de paramètres (angle d'incidence, polarisation, période), mais également d'interpréter le type de profils que l'on peut observer dans les spectres d'extinction autour des longueurs d'onde de Rayleigh (Mahi et al., 2017, rp. 266). Pour cela, nous avons comparé les spectres numériques simulés par la méthode du tenseur de Green périodique avec un calcul simplifié reposant sur l'approximation des dipôles couplés (CDA, *coupled dipoles approximation*), consistant à assimiler les nanoparticules à des sphéroïdes décrits par leur polarisabilité, suivant l'expression 1.2 du chapitre 1.

Afin de présenter sommairement le modèle CDA, considérons tout d'abord un ensemble isolé de N particules sphéroïdales couplées, $N = 2$ correspondant à un dimère seul sur l'interface. Sous l'effet du champ incident, chaque particule i se polarise et acquiert un moment dipolaire \mathbf{p}_i , que l'on peut regrouper au sein d'un même vecteur $\mathcal{P} = [\mathbf{p}_1 \ \mathbf{p}_2 \ \dots \ \mathbf{p}_N]$. En écrivant le champ local dans chacune des particules comme la somme du champ incident et du champ diffusé par ses voisines, on déduit :

$$\mathcal{P} = \mathcal{A}(\mathcal{E}_{inc} + \mathcal{G}\mathcal{P}) \quad \Rightarrow \quad \mathcal{P} = [\mathcal{A}^{-1} - \mathcal{G}]^{-1} \mathcal{E}_{inc} = \mathcal{A}_{eq} \mathcal{E}_{inc} \quad (3.2)$$

où \mathcal{A} est la matrice diagonale regroupant les polarisabilités α_i des particules, \mathcal{G} la matrice des tenseurs de Green décrivant les couplages entre particules différentes (incluant l'interaction avec le substrat), \mathcal{E}_{inc} le champ incident à chaque position et \mathcal{A}_{eq} une matrice équivalente à une polarisabilité pour l'ensemble des particules. La résolution numérique de cette équation permet d'obtenir l'extinction du système, $C_{ext}(\lambda) = k\Im[\mathcal{P} \cdot \mathcal{E}_{inc}^*]$ (k étant la norme du vecteur d'onde de la lumière dans le milieu d'incidence), mais également les modes plasmoniques du groupe de particules par diagonalisation de \mathcal{A}_{eq}^{-1} . L'exemple de la figure 3.6(a) montre les spectres d'extinctions obtenus en polarisation p avec la méthode du tenseur de Green pour un dimère de nanocylindres d'or identiques aux précédents, séparés par un espace de 40 nm et déposés sur un substrat ITO(30 nm)/SiO₂. Ces simulations sont comparées au modèle CDA, en choisissant les paramètres de forme des sphéroïdes et de distance à la surface donnant le meilleur accord entre les deux approches. La figure 3.6(b) présente les spectres d'extinction de chaque mode propre du dimère, obtenu par

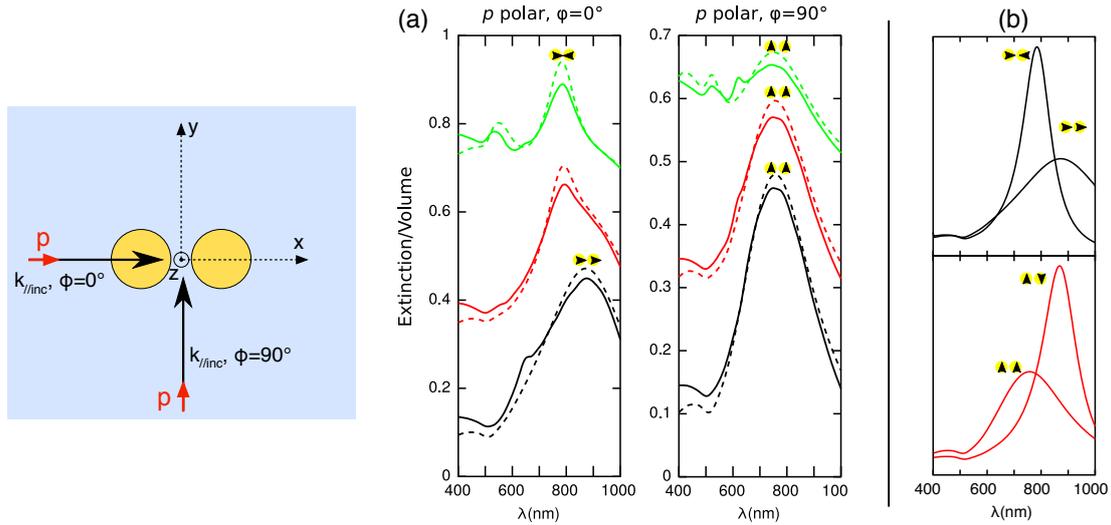


FIGURE 3.6 – (a) Courbes d’extinction calculées avec la méthode du tenseur de Green (traits pleins) et le modèle CDA (traits pointillés) en polarisation p pour les directions longitudinale ($\phi = 0^\circ$) et transverse ($\phi = 90^\circ$). Les angles d’incidence sont 0° (noir), 20° (rouge) et 35° (vert) par rapport à la normale au substrat, l’onde se propageant depuis le verre. La forme des modes est indiquée schématiquement par les triangles noirs. (b) Spectres partiels associés à chaque mode du dimère, correspondant à la partie imaginaire des valeurs propres de \mathcal{A}_{eq}^{-1} .

diagonalisation de \mathcal{A}_{eq}^{-1} , pour les modes longitudinaux (haut) et transverse (bas), sur lesquels on remarquera les différences de largeur entre les modes radiatifs (brillants), $\rightarrow\rightarrow$ et $\uparrow\uparrow$, et les modes non-radiatifs (sombres), $\rightarrow\leftarrow$ et $\downarrow\uparrow$.

Ce formalisme peut être étendu à un arrangement périodique bidimensionnel de groupes de N particules couplées. Si le système est illuminé par une onde plane, les vecteurs de polarisation \mathcal{P}_{mn} de chaque cellule (m, n) du réseau sont reliés à celui de la cellule centrale \mathcal{P}_{00} par le théorème de Bloch, $\mathcal{P}_{mn} = \mathcal{P}_{00} \exp(i\mathbf{k}_{inc}^{\parallel} \mathbf{l}_{mn})$. L’équation 3.2 doit alors être modifiée en ajoutant au champ local de la structure isolée le champ diffusé par les autres cellules du réseau, ce qui conduit à :

$$\mathcal{P}_{00} = [\mathcal{A}_{eq}^{-1} - \mathcal{S}]^{-1} \mathcal{E}_{inc,00} \quad (3.3)$$

où \mathcal{S} est la matrice des tenseurs de Green décrivant les interactions entre les particules de toutes les cellules $(m, n) \neq (0, 0)$ et celles de la cellule $(0, 0)$. De même que pour le groupe isolé de sphéroïdes, l’extinction est donnée par la relation $C_{ext}(\lambda) = k\Im [\mathcal{P}_{00} \cdot \mathcal{E}_{inc,00}^*]$, et les modes plasmons de réseau sont obtenus par diagonalisation de la matrice $\mathcal{A}_{eq}^{-1} - \mathcal{S}$. Notons que ces modes sont maintenant dispersifs et dépendent donc de $\mathbf{k}_{inc}^{\parallel}$.

La figure 3.7 compare les spectres calculés avec la méthode du tenseur de Green pé-

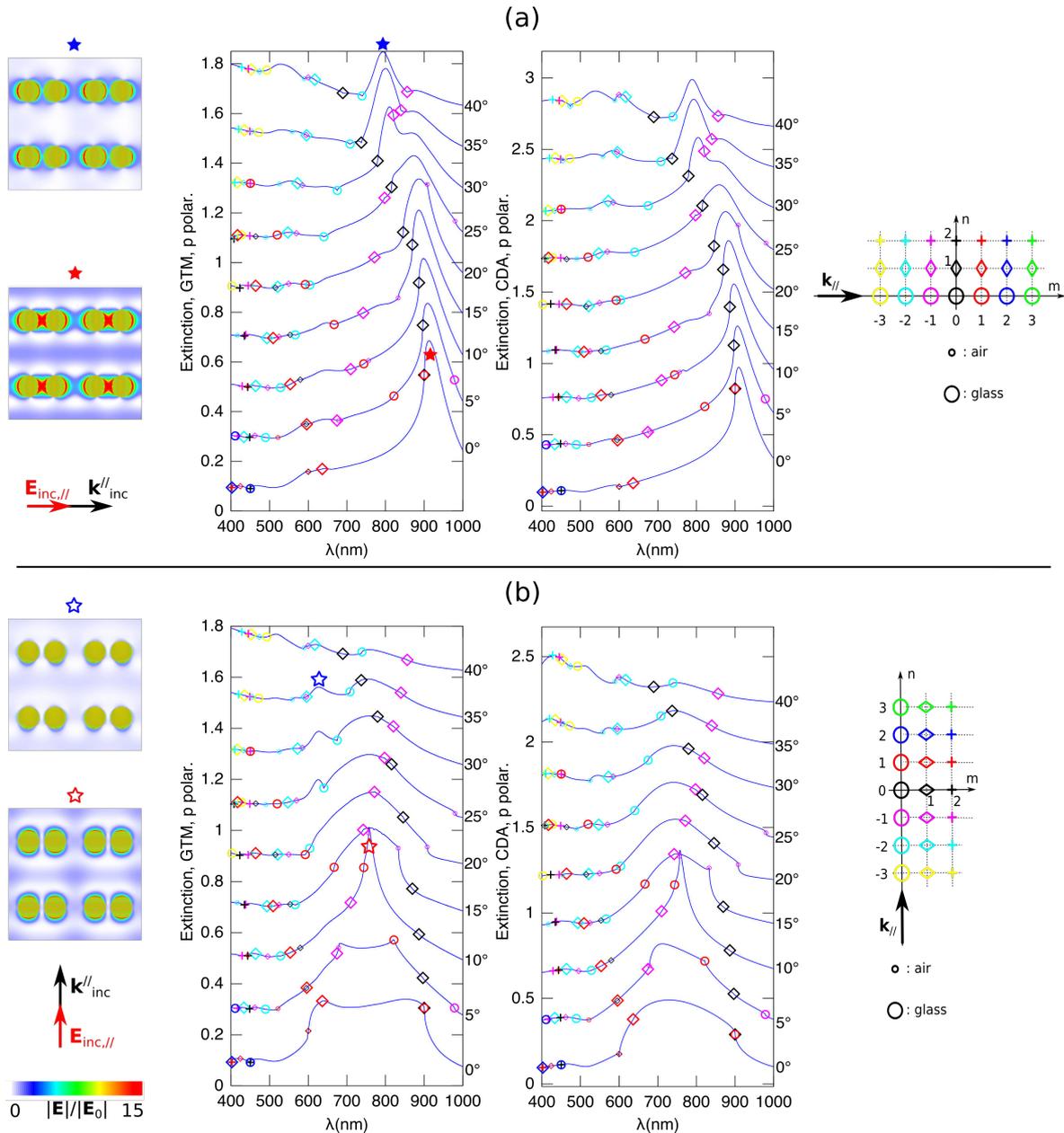


FIGURE 3.7 – Spectres d’extinction d’un réseau carré de dimères de nanocylindres d’or, de période 600 nm, calculés en polarisation p pour une incidence $\theta = 0, \dots, 40^\circ$ par rapport à la normale à l’interface, avec la méthode du tenseur de Green périodique (gauche) et le modèle CDA (droite) (Mahi et al., 2017). (a) Illumination longitudinale. (b) Illumination transversale. Les distributions de champ électrique sont tracées pour les conditions d’illumination indiquées par des étoiles. Les symboles marquent la position des ordres de Rayleigh, les couleurs indiquant l’ordre de diffraction dans le plan d’incidence, les formes correspondant à l’ordre de diffraction perpendiculaire au plan d’incidence. Les petits symboles indiquent une propagation rasante côté air, les grands symboles une propagation rasante côté verre.

riodique et le modèle CDA pour un arrangement en réseau carré des mêmes dimères que la figure 3.6, de période 600 nm, éclairés longitudinalement, (a), ou transversalement, (b), par une onde plane polarisée p en fonction de l’angle d’incidence. Les symboles apparaissant sur les courbes marquent les positions des anomalies de Rayleigh pour chaque ordre

de diffraction, suivant le code indiqué sur le côté de chaque figure. La correspondance entre les simulations de Green et le modèle CDA est très correcte, tout du moins pour la partie des spectres ne faisant pas intervenir les modes quadripolaires des nanocylindres. Les différences avec les spectres du dimère isolé de la figure 3.6 sont évidentes. Nous pouvons voir notamment sur la figure 3.7(a) que la résonance du mode radiatif $\rightarrow\rightarrow$ vers 900 nm (étoile rouge) est nettement plus fine que pour le dimère isolé. La raison en est la proximité de l'anomalie de Rayleigh associée à l'ordre $(0, 1)$, rasant dans le verre, qui recouple dans le réseau une partie de l'énergie rayonnée par chaque particule, réduisant ainsi les pertes radiatives et la largeur de la résonance. Pour un angle d'incidence supérieur à 30° , c'est le mode sombre $\rightarrow\leftarrow$ (étoile bleue) qui est excité, de même que pour le dimère isolé. La figure 3.7(b) met en évidence un maximum très effilé dans le spectre d'extinction pour un angle d'incidence de 10° , qui se forme à la longueur d'onde correspondant à la coïncidence de l'anomalie de Rayleigh associée à l'ordre $(0, -1)$, rasant dans l'air, avec la longueur d'onde de résonance plasmon d'un des modes du dimère (étoile rouge). La carte de champ correspondante montre, en accord avec les résultats du dimère isolé, que c'est le mode radiatif transverse $\uparrow\uparrow$ qui est excité. Notons cependant que la coïncidence d'une anomalie de Rayleigh et d'un mode PSL n'est pas une condition suffisante pour obtenir une résonance effilée : le mode $(1, -1)$, rasant dans le verre, ne produit en l'occurrence aucun effet.

3.3 Interaction de la lumière avec des ondes élastiques

Les particules métalliques supportent des modes de vibrations résultant du confinement des ondes élastiques imposé par leur surface, dans une gamme de fréquence s'étendant du GHz au THz. Ils ont été mis en évidence expérimentalement dès les années 80 par la spectroscopie Raman à basse fréquence (Duval et al., 1986). Ces oscillations modifient non seulement la forme des nanoparticules mais également leur constante diélectrique en interagissant avec le réseau cristallin, et vont donc légèrement moduler leurs propriétés plasmoniques. Un nombre important de travaux ont été menés afin d'étudier les oscillations cohérentes de nanoparticules métalliques par spectroscopie pompe-sonde (Crut et al., 2015) et Raman (Large et al., 2009), en mettant à profit l'amplification du signal à proximité du mode PSL. La modulation d'un mode plasmon par un mode élastique a été étudié pour

un large ensemble de nanoparticules métalliques (sphères (van Dijk et al., 2005), cubes (Petrova et al., 2007), croix (O'Brien et al., 2014), bi-pyramides (Kirschner et al., 2016)). En plus de l'aspect fondamental de ces études, des systèmes exploitant cette interaction pourraient déboucher sur la conception de nanobalances (Dacosta Fernandes et al., 2013).

Les travaux présentés dans la suite s'appuient sur l'expérience du groupe Ephoni dans l'étude théorique de l'interaction photon-phonon, notamment dans les systèmes périodiques appelés cristaux phoxoniques (Pennec et al., 2010). Ces systèmes consistent en des réseaux uni- ou bi-dimensionnel d'inclusions insérés dans une matrice, caractérisées par des vitesses du son et des constantes diélectriques différentes. En fonction de leurs paramètres géométriques, acoustiques et optiques, de tels matériaux peuvent présenter simultanément des bandes de fréquences interdites optiques et acoustiques, et ce quelle que soit la direction de propagation de l'onde. Le son et la lumière peuvent alors être confinés dans un défaut localisé dans le cristal, dont l'effet est de faire apparaître des modes non dispersifs dans les bandes interdites phononique et photonique, exaltant ainsi l'interaction entre les deux types d'ondes (Rolland et al., 2012).

L'interaction photon-phonon est réalisée suivant deux mécanismes. Le couplage *opto-mécanique* est un phénomène de surface lié au déplacement de l'interface entre deux milieux de constantes diélectriques différentes, tandis que le couplage *photo-élastique* résulte de la modification de ces mêmes constantes diélectriques dans le volume des matériaux par les déformations du réseau cristallin. Les méthodes de simulation numériques de cette interaction employées dans le groupe repose sur une approximation quasi-statique, justifiée par le fait que la fréquence plasmonique est plus grande par plusieurs ordres de grandeur que la fréquence acoustique. Dans un premier temps, on calcule le champ de déplacement à partir des constantes élastiques du matériau par résolution de l'équation de Navier, soit de manière modale, soit en utilisant une source acoustique. Ensuite, les propriétés optiques sont calculées pour des déformations correspondant à plusieurs valeurs de la phase acoustique, la structure déformée étant alors considérée comme figée. Le déplacement géométrique des interfaces avec la phase reproduit le couplage opto-mécanique, tandis que le couplage photo-élastique est décrit en calculant la variation volumique de constante diélectrique, proportionnelle au champ de contrainte à la phase considérée (Royer and Dieulesaint, 2000). Les coefficients photo-élastiques, qui relient les deux grandeurs, sont tabulés pour un grand nombre de matériaux. Notons qu'il est généralement nécessaire,

pour pouvoir réaliser la simulation numérique, d'exagérer la déformation par rapport à la réalité, les déplacements générés par les excitations élastiques étant souvent de plusieurs ordres de grandeurs inférieures aux dimensions des systèmes et donc impossible à décrire numériquement de manière réaliste. Un exemple de calcul de couplage entre des modes

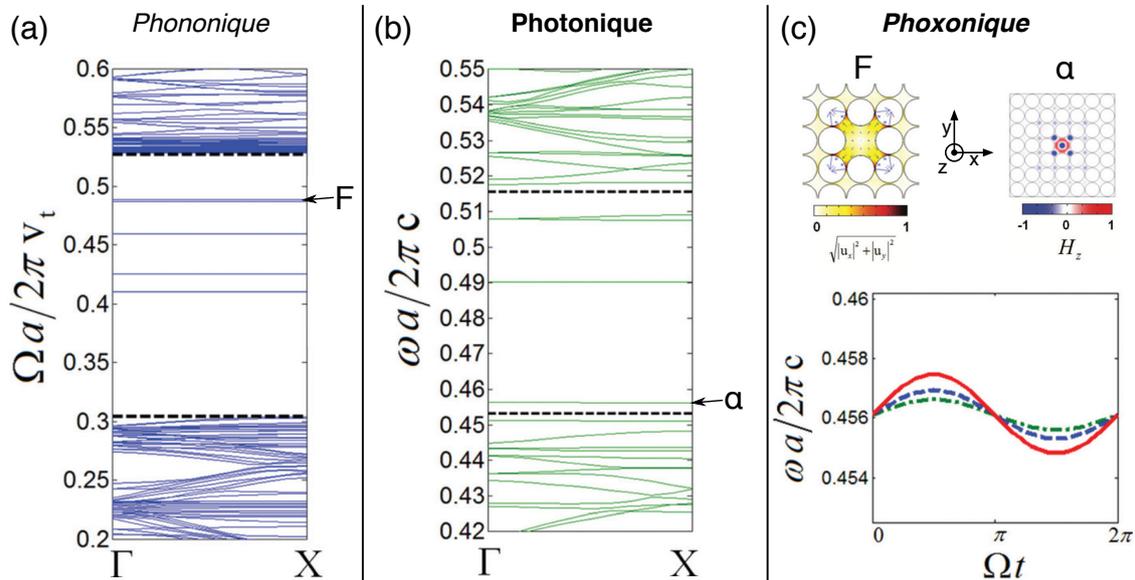


FIGURE 3.8 – Système phoxonique bidimensionnel consistant en un réseau carré de trous d'air dans une matrice de silicium et comportant un défaut localisé (trou comblé) (Rolland et al., 2012). (a) Diagramme de bandes phononique dans la direction ΓX du réseau réciproque, montrant une bande interdite partielle entre les deux lignes pointillées et plusieurs modes élastiques localisés. (b) Similaire à (a) pour les modes photoniques en polarisation TM. (c) Distributions du champ de déplacement pour le mode phononique F et du champ magnétique pour le mode photonique α , accompagnées des courbes montrant l'évolution de la longueur d'onde du mode α en fonction de la phase de l'onde acoustique du mode F : couplage opto-mécanique (tirets bleu), photo-élastique (point-tirets vert), et couplages combinés (rouge).

acoustiques et optiques est donné sur la figure 3.8. Le système étudié consiste en un réseau de trous d'air dans une matrice de silicium comportant un défaut localisé (Rolland et al., 2012, rp. 126). Les figures 3.8(a) et (b) montrent les courbes de dispersion acoustique, (a), et optique, (b), calculées par une méthode d'éléments finis en prenant une supercellule 7×7 . Le cristal possède bien des bandes interdites phononique, (a), et photonique (pour la polarisation TM), (b), à l'intérieur desquelles plusieurs modes localisés existent. Le mode élastique noté F est un mode de respiration, qui se dilate et se contracte en alternance toutes les demi-périodes, tandis que le mode optique α est un mode annulaire caractérisé en son centre par un maximum de champ magnétique en intensité mais un minimum de champ électrique (figure 3.8(c)). En utilisant la méthodologie présentée plus haut, on calcule l'évolution de la longueur d'onde du mode α pour une déformation du cristal selon le

mode F en fonction de la phase acoustique (rouge), ainsi que les contributions respectives des couplages opto-mécanique (bleu) et photo-élastique (vert), voir la figure 3.8(c), bas. Dans cette situation, les deux effets contribuent dans le même sens au décalage de longueur d'onde, mais ce résultat dépend des propriétés physiques des matériaux ainsi que des symétries des modes impliqués.

Les mécanismes de couplage plasmon-phonon sont similaires au couplage photon-phonon. La partie opto-mécanique modifie uniquement la forme des particules (par exemple son rapport d'aspect, son volume...), la partie photo-élastique, en agissant sur le réseau cristallin du métal, modifie la fonction diélectrique des métaux. Cette dernière est en particulier à l'origine de l'observation de modes de respiration de particules métalliques dans les expériences Raman (Bachelier and Mlayah, 2004). Dans les travaux présentés dans la suite, nous nous sommes limités à l'étude du couplage opto-mécanique, d'abord par souci de simplification car il s'agissait d'une première approche du sujet au sein de l'équipe. Le couplage photo-élastique peut cependant être décrit dans les métaux à partir d'un modèle de Drude-Lorentz de la constante diélectrique : les variations de la fréquence plasmon de volume sont calculées à partir de celles de la densité des électrons de conduction, tandis que la modulation de la contribution des inter-bandes est reliée aux contraintes locales et aux potentiels de déformations associés à chacune des transitions (Ahmed et al., 2017; Szczepanek and Glosser, 1974).

La plupart des travaux qui vont suivre ont été réalisés dans le cadre de la thèse d'Abdelali Mrabti, *Propriétés opto-mécaniques dans des matériaux nanostructurés : couplage plasmons-phonons*, dirigée par le Pr. Abdellatif Akjouj et soutenue de 12 décembre 2016. J'ai co-encadré Abdelali sur toute la partie concernant l'interaction plasmon-phonon, qui a constitué l'essentiel de son travail. Lors de sa thèse, il a étudié théoriquement et numériquement différents systèmes consistant en des ensembles périodiques de particules d'or déposées sur des substrats de différentes complexités. Les simulations ont été effectuées avec Comsol. Nous allons commencer par étudier un système bidimensionnel consistant en un nanofil d'or placé au centre d'une cavité ponctuelle dans un cristal phoxonique, puis nous nous intéresserons au système particule-film de la partie 2.2.2 du chapitre précédent.

3.3.1 Cas bidimensionnel : particule métallique dans un cristal phoxonique

L'un des tout premiers travaux réalisés dans l'équipe Ephoni sur le couplage plasmon-phonon a porté sur le système bidimensionnel de la figure 3.9. Il est composé d'un réseau carré de trous d'air dans une matrice d'un matériau modèle d'indice de réfraction $n = 2.9$, dont l'un a été remplacé par un nanofil d'or de rayon variable R . Les propriétés élastiques de la matrice diélectrique sont décrites en utilisant les paramètres du TiO_2 . On suppose ici que le champ électrique est dans le plan (Oxy).

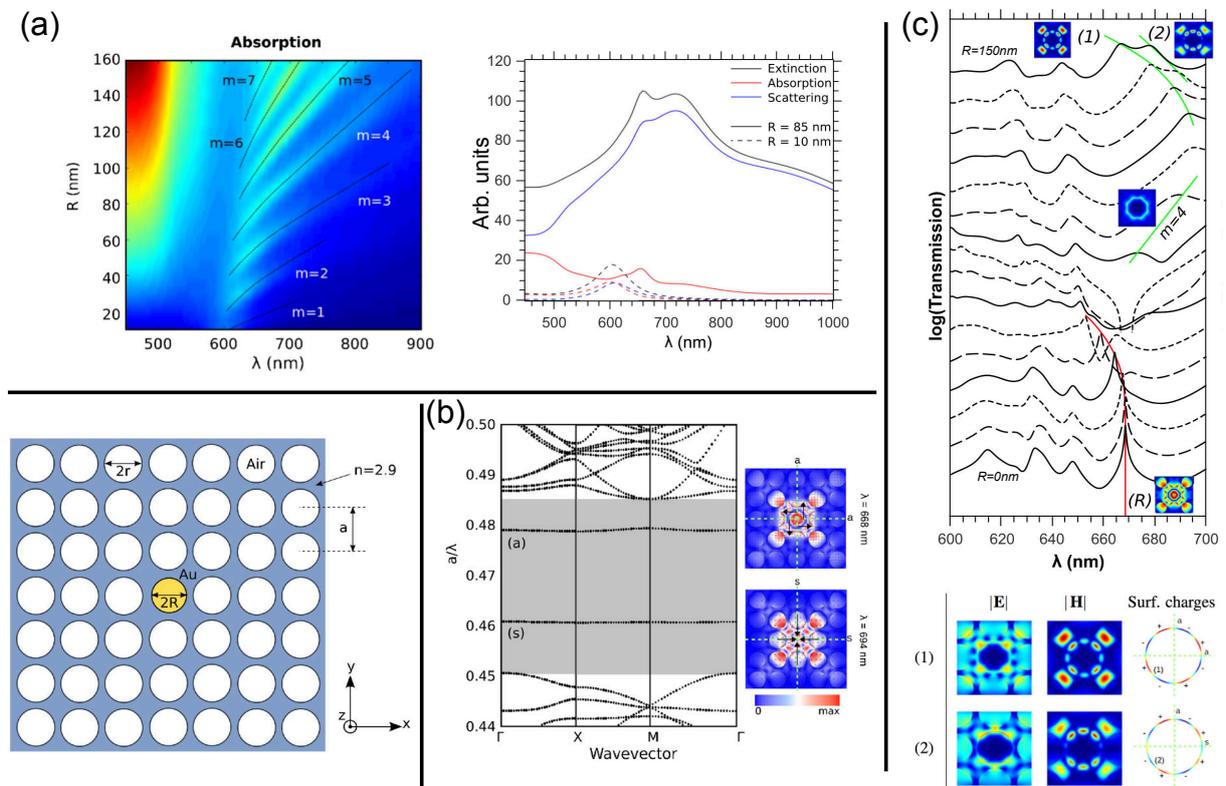


FIGURE 3.9 – Le système comporte un nanofil d'or de rayon R incorporé dans un réseau carré de trous d'air dans un matériau modèle d'indice $n = 2.9$ (Mrabti et al., 2015). (a) Gauche : absorption d'un nanofil isolé dans une matrice homogène, en fonction de la longueur d'onde dans le vide λ et de R . Droite : courbes d'extinction, absorption et diffusion pour des nanofils de rayon 10 ou 85 nm. (b) Courbes de dispersion du réseau, de période $a = 320$ nm, comportant une lacune (trou comblé). Les cartes de champs montrent la répartition d'intensité pour les deux modes localisés apparaissant dans la bande interdite (surface grisée). (c) Haut : évolution du spectre de transmission, en échelle logarithmique, en fonction du rayon du nanofil d'or pour un rayon croissant de 0 nm (bas) à 150 nm (haut) par pas de 10 nm. Les cartes de champ magnétique indiquent la structure des modes pour quelques situations typiques. Bas : distribution des champs électrique, magnétique et des charges de surface des modes (1) et (2) pour $R = 150$ nm.

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés aux propriétés optiques de ce système (Mrabti et al., 2015, rp. 189). La figure 3.9(a) montre l'évolution du spectre d'ab-

sorption du nanofil dans la matrice homogène de matériau modèle en fonction de son rayon. Il possède plusieurs modes plasmons localisés d'ordre m élevés (jusqu'à $m = 7$ dans la gamme de paramètres étudiés, $m = 1$ correspondant au mode dipolaire) dont les résonances se trouvent dans la bande de longueurs d'onde 600-700 nm. En comparant les spectres tracés pour $R = 10$ ou 85 nm, il apparaît que la diffusion domine l'absorption autour de la résonance plasmon pour les fils de rayon plus grand que quelques dizaines de nanomètres, car l'indice de réfraction est tel que les effets de retard du champ ne sont rapidement plus négligeables. Le diagramme de bande du réseau comportant un défaut ponctuel (trou comblé, sans nanofil métallique) a été calculé en utilisant une super-cellule de 7×7 trous (figure 3.9(b)). Il présente une bande interdite partielle, indiquée en gris, le long de la direction ΓX ainsi que deux modes photoniques localisés. Pour $a = 320$ nm, nous retrouvons à $\lambda \approx a/0.48 = 668$ nm le mode annulaire α de la figure 3.8(c), possédant un minimum de champ électrique au centre de la cavité. Le spectre de transmission en présence du nanofil d'or a été calculé en considérant une onde plane incidente dans la direction Oy , polarisée suivant Ox , le système étant réduit à une supercellule de 7 motifs répétée périodiquement suivant l'axe Ox . La figure 3.9(c) synthétise les différents spectres obtenus pour un rayon croissant de 0 nm à 150 nm, ainsi que quelques distributions de champ électrique représentatives. Nous pouvons assez clairement séparer deux régimes en fonction du rayon du nanofil. Pour $R \ll a$, le mode photonique annulaire, indiqué en rouge, est progressivement décalé vers le bleu lorsque R augmente : le fil repousse le champ hors de la zone centrale de la cavité, dont la réduction de la surface entraîne une diminution de la longueur d'onde de résonance. Pour $R > 100$ nm, la surface latérale du nanofil est plus proche des trous d'air adjacents et la lumière se retrouve confinée dans un petit domaine entre les deux parois, ce qui favorise le couplage entre le nanofil et le cristal photonique. Deux modes, notés (1) et (2), apparaissent alors pour des longueurs d'onde $\lambda > 660$ nm. Ils diffèrent par leur distribution de champ et leur symétrie, et se décalent vers le bleu quand le rayon augmente, conséquence de la diminution de l'indice de réfraction moyen autour des nanofils lorsque l'interface métallique se rapprochent des trous d'air. Une caractéristique intéressante du mode (1) est que sa largeur à mi-hauteur est seulement de 6 nm, ce qui est beaucoup plus faible que celle des modes dans le substrat homogène (par exemple 36 nm pour le mode $m = 6$ à 680 nm). Cette différence importante est à mettre essentiellement sur le compte de la diminution des pertes radiatives, la propagation

dans le cristal du champ diffusé par le nanofil à la résonance étant bloquée à cause de la bande interdite : la largeur de la résonance est principalement limitée par les pertes Joule dans l'or.

L'interaction entre ces modes optiques et les modes élastiques supportés par ce même système a été étudiée par Abdelali Mrabti et Saïd El Jallal, également étudiant en thèse dans l'équipe Ephoni (soutenance le 16 juin 2015), voir figure 3.10 (El-Jallal et al., 2016, rp. 239). Le diagramme de bande élastique a été calculé pour la même super-cellule 7×7 que

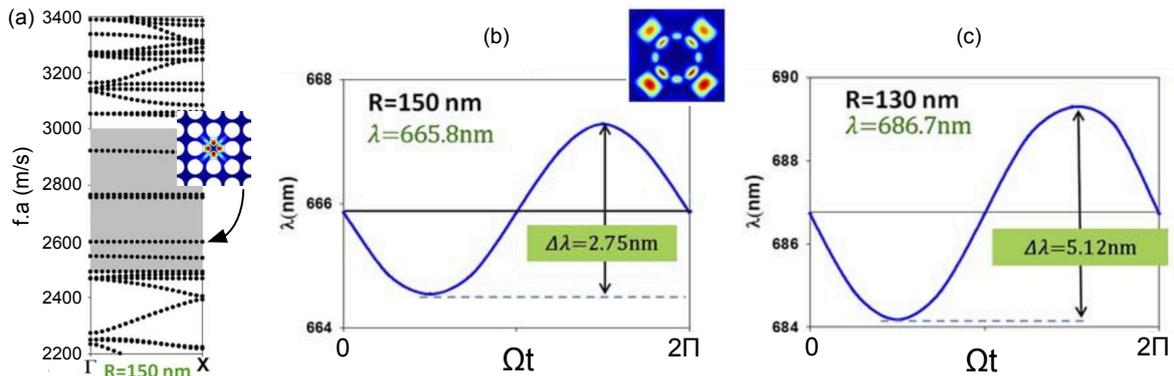


FIGURE 3.10 – Couplage phonon-plasmon dans le système de la figure 3.9 (El-Jallal et al., 2016). (a) Diagramme de bandes acoustique dans la direction ΓX en présence d'un nanofil d'or de diamètre 300 nm. La distribution de champ de déplacement est indiquée pour le mode de fréquence réduite $f.a = 2600$ m/s. (b) Évolution de la longueur d'onde de résonance du mode (1) de la figure 3.9(c) au cours d'une période acoustique du mode à 2600 m/s, pour $R = 150$ nm. Le taux de déformation maximal est de 1%. (c) Similaire à (b) mais pour un rayon $R = 130$ nm.

précédemment, comportant en son centre le nanofil de diamètre variable. Le diagramme de la figure 3.10(a) est tracé pour $R = 150$ nm, et montre cinq modes élastiques localisés à l'intérieur d'une bande interdite partielle le long de la direction ΓX . Nous nous intéressons ici au mode de fréquence réduite $f.a = 2600$ m/s. Sa distribution de champ de déplacement montre que la déformation est maximale au voisinage de l'interface métal-diélectrique. Il s'agit d'un mode de respiration qui étend et contracte en alternance le nanofil le long des axes du réseau. Il semble donc être un bon candidat pour se coupler par le mécanisme optomécanique au mode plasmon puisqu'il va perturber la distribution de charges de surface à l'origine de la formation du mode plasmon. Les figures 3.10(b) et (c) montrent l'évolution de la longueur d'onde de résonance du mode (1) (figure 3.9(c)) au cours d'une période acoustique, en prenant une déformation maximale de 1%, pour des rayons respectifs de 150, (b), et 130 nm, (c). La forme quasi-sinusoidale de la modulation montre que celle-ci est proportionnelle à l'amplitude du déplacement, malgré la valeur importante de la déformation utilisée. Par ailleurs, il apparaît clairement que l'amplitude de modulation $\Delta\lambda$

diminue quand le rayon du nanofil augmente, et atteint 10.5 nm pour un rayon de 100 nm. Une explication à cette augmentation est le meilleur recouvrement entre le mode plasmon et le mode élastique pour les plus faibles rayons.

3.3.2 Cas tridimensionnel : interaction plasmon-phonon dans des systèmes MIM-PSL

Les méthodes employées pour étudier le réseau bidimensionnel ont pu être étendues à des systèmes tri-dimensionnels, composés de particules métalliques reposant sur différents substrats. Nous nous sommes en particulier demandés dans quelle mesure les modes plasmons MIM-PSL supportés par le système particule-film de la partie 2.2.2 pouvaient être intéressants du point de vue de l'interaction plasmon-phonon, la nature de ces modes étant très différente des modes localisés supportés par une particule isolée sur substrat diélectrique homogène. Ce travail a été l'objet de la dernière partie de la thèse d'A. Mrabti, et a combiné la simulation numérique par éléments finis et une extension du modèle analytique de la partie 2.2.1 (Mrabti et al., 2016, rp. 239).

Rappelons que les modes MIM-PSL supportés par cette structure proviennent du confinement de modes MIM-PSP se propageant entre la particule et le film métalliques, et sont donc susceptibles d'être influencés par un changement de l'épaisseur de la couche (qui modifie l'indice effectif du mode et donc sa longueur d'onde), mais aussi de la surface de la cavité diélectrique en-dessous de la particule (qui impose la condition de résonance). En utilisant le modèle analytique, nous avons évalué l'effet sur la position des résonances MIM-PSL d'une modification de la forme de la cavité diélectrique, supposée être induite par le mouvement de la particule d'or quand un mode élastique est excité. Nous nous sommes limités dans cette approche à deux types de déformations (figure 3.11(a)). La première est un mode de respiration radiale, pour lequel la particule d'or subit un mouvement de compression-dilatation dans la direction perpendiculaire à l'interface, imprimant la même déformation à la cavité diélectrique dont le rayon est modulé en opposition de phase avec son épaisseur. Dans le mode quadripolaire, la particule est déformée parallèlement à l'interface de telle manière que son rayon, et donc également celui de la cavité, évolue de manière harmonique en fonction de l'angle polaire, $R(\varphi) = R_0 + \delta R \cos(\varphi)$, alors que son épaisseur reste constante. En tenant compte de ces hypothèses, on peut alors évaluer à partir des relations 2.1 les taux de variation $S = \delta\lambda/\delta R$ de la longueur d'onde de résonance

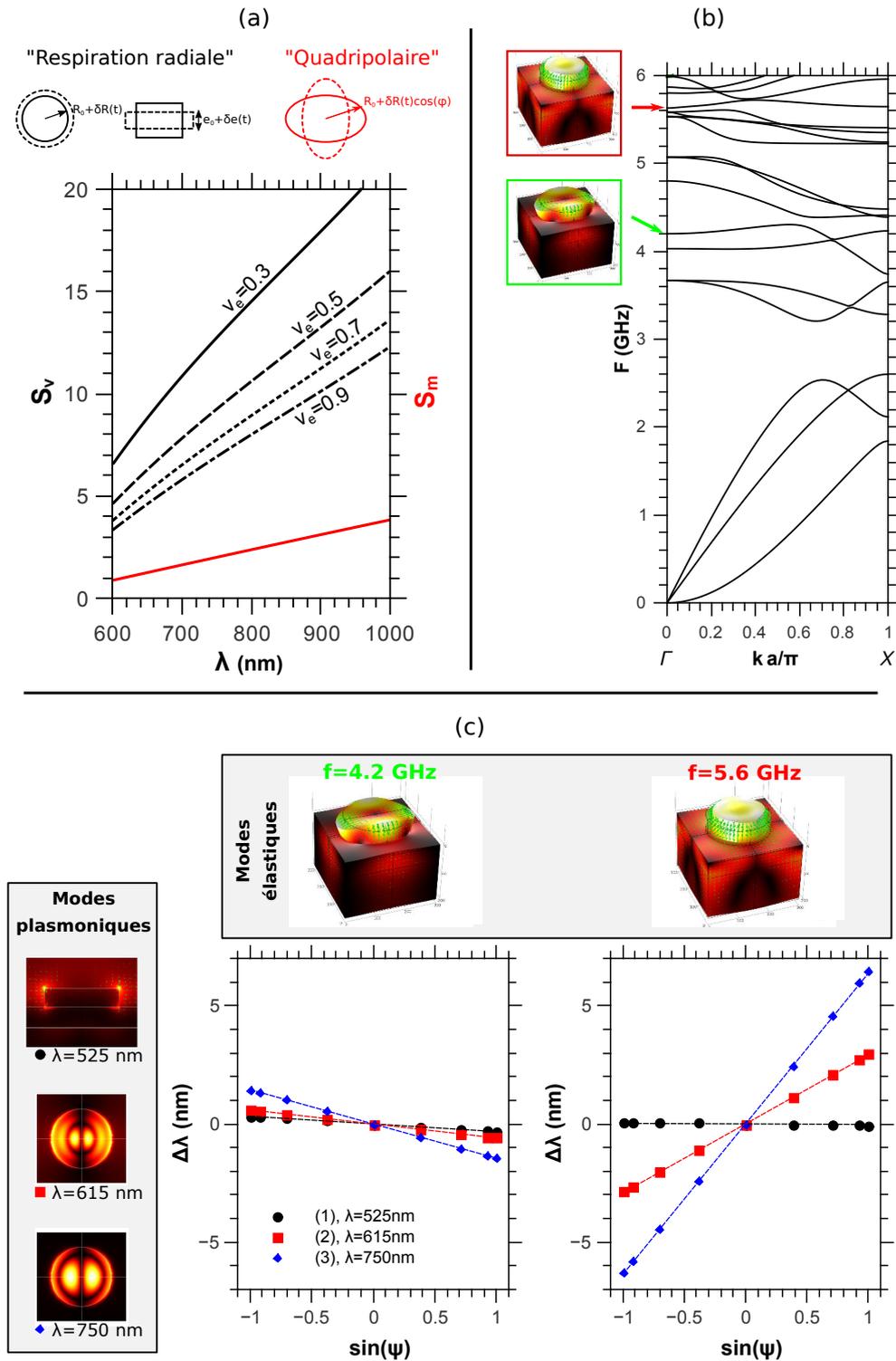


FIGURE 3.11 – Couplage plasto-élastique dans la structure particule-film métallique de la partie 2.2.1 (Mrabti et al., 2016). (a) Déformation de la cavité diélectrique dans les modes de respiration radiale et quadripolaire, ainsi que les sensibilités associées. (b) Diagramme de bandes élastique du système de période $a = 300$ nm, calculé suivant la direction ΓX . La flèche verte indique le mode de respiration radiale, la flèche rouge le mode quadripolaire. (c) Tableau récapitulatif des couplages entre les deux modes élastiques et les trois modes plasmons principaux, les courbes indiquant le décalage en longueur d'onde de résonance plasmonique avec le sinus de la phase du mode élastique, pour un déplacement maximal de 2 nm dans la particule d'or.

rapporté au rayon de la cavité, pour les modes de respiration radiale, S_ν , et quadripolaire, S_m :

$$\begin{aligned} S_\nu &= S_R - \frac{1}{\nu_e} S_e \quad \text{avec} \quad \nu_e = -\frac{dR}{R} / \frac{de}{e} \\ S_m &= \frac{1}{2} S_R \end{aligned}$$

où S_R et S_e sont respectivement les variations relatives de longueurs d'onde à épaisseur et rayon constants :

$$S_R = \left. \frac{\partial \lambda}{\partial R} \right|_e, \quad S_e = \left. \frac{e}{R} \frac{\partial \lambda}{\partial e} \right|_R$$

Pour le mode de respiration radiale, le paramètre ν_e ne peut pas être prédit *a priori* mais doit être estimé d'après les simulations numériques.

Sur la figure 3.11(a) sont tracées les évolutions de S_ν et S_m en fonction de la longueur d'onde de résonance du mode MIM-PSL. Il apparaît clairement que S_ν est toujours plus grand que S_m , car les variations relatives en épaisseur S_e et en rayon S_R se cumulent quand la cavité est déformée suivant un mode de respiration radiale : si l'épaisseur diminue, le rayon augmente, entraînant également une augmentation de la longueur d'onde de résonance, mais l'indice effectif du MIM-SPP croît simultanément, ce qui augmente d'autant plus la longueur d'onde dans le vide permettant de conserver la condition de résonance.

Le calcul du diagramme de bande élastique, effectué avec Comsol, fait apparaître au niveau du point Γ un certain nombre de modes dont le champ de déplacement est essentiellement localisé au voisinage de la nanoparticule, mais dont deux en particulier déforment la cavité diélectrique de manière significative (figure 3.11(b)). Le mode à $F = 4.2$ GHz est en effet de type quadripolaire (flèche verte), tandis que le mode à $F = 5.6$ GHz (flèche rouge) induit une déformation de la cavité de type respiration radiale. Le couplage entre les modes acoustiques et plasmoniques est alors évalué, toujours avec Comsol, en recalculant le spectre de transmission à travers la structure déformée par le mode acoustique considéré. Pour la simulation, un déplacement maximal de 2 nm est imposé dans la particule et la phase ψ de la déformation acoustique est variée entre 0 et 2π . Les résultats sont présentés sur la figure 3.11(c) pour les deux modes élastiques identifiés dans le diagramme de bande, et les trois modes localisés principaux : en noir le mode (1) à 525 nm, en rouge le mode MIM-PSL à 615 nm ($(n, p) = (1, 3)$) et en bleu le mode MIM-PSL à 750 nm ($(n, p) = (1, 2)$). Comme prévu par le modèle analytique, le décalage en longueur d'onde est nettement

plus important pour le mode de respiration radiale. L'estimation numérique de S_ν et S_m donne pour le mode à 750 nm respectivement des valeurs de 2.46 et 4.68 , contre 1.9 et 6.9 pour le modèle analytique, ce qui est un bon accord qualitatif compte tenu de la simplicité de l'approche. Notons que la déformation acoustique maximale imposée est de l'ordre de 2%, ce qui est irréaliste à l'échelle du réseau cristallin. Par exemple, les auteurs de [Soavi et al. \(2016\)](#) ont estimé que l'élongation de nanorods de 150 nm de long est de l'ordre de 5 pm dans une expérience pompe-sonde typique, ce qui donne une déformation de $3.3 \cdot 10^{-5}$. Les valeurs que nous avons obtenues numériquement peuvent toutefois être mises à l'échelle pour correspondre à un cas plus réaliste. Nous avons ainsi simulé une expérience de type pompe-sonde en fixant la déformation maximale à $3 \cdot 10^{-5}$, ce qui correspond à un déplacement maximal de 3 pm dans la nanoparticule. La variation relative de la transmission optique induite par le mode de respiration radiale atteint alors $8.9 \cdot 10^{-4}$ pour le mode MIM-PSL ($(n, p) = (1, 2)$), plus importante d'un facteur 4.6 que pour le mode quadrupolaire. L'ordre de grandeur de ces valeurs est en accord avec celles obtenues dans la littérature pour des systèmes comparables.

3.4 Conclusion

Ce dernier chapitre a porté sur l'étude de la dépendance des modes plasmons localisés à des perturbations de constantes diélectriques et de géométrie des nanoparticules et de leur environnement. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la sensibilité à l'indice de réfraction du milieu environnant les particules, exploitée pour la conception de biocapteurs. Après avoir expliqué l'origine des oscillations anharmoniques de la position de la résonance plasmon d'une collection de nanoparticules recouvertes d'une couche protectrice d'épaisseur variable, nous avons montré comment la sensibilité optique de systèmes reposant sur un substrat diélectrique semi-infini pouvait être améliorée par optimisation de leur forme, bien qu'elle obéisse à une limite dictée par la dépendance de la sensibilité optique à la seule longueur d'onde de résonance. Nous avons cependant vu que des modes plasmons localisés associés à des particules en interaction avec des films métalliques par l'intermédiaire d'un diélectrique de quelques nanomètres d'épaisseur ou de quelques monocouches de graphène présentait des valeurs de sensibilité légèrement supérieures. Dans la deuxième partie, nous nous sommes attachés à mettre en évidence comment les profils

de résonances plasmons localisés de particules isolées sont modifiés lorsqu'elles sont arrangées en réseau périodique. Ces phénomènes se produisent au voisinage d'anomalies de Rayleigh, le couplage collectif des particules étant alors amplifié par la diffraction d'ondes planes se propageant parallèlement au substrat. Cet effet a d'abord été illustré expérimentalement et numériquement sur un système périodique de nanocylindres d'or, puis nous avons présenté une étude théorique d'un réseau de dimères combinant la simulation par la méthode de Green et un calcul simplifié reposant sur une description des particules comme des sphéroïdes uniformément polarisés. Différents profils ont été observés dans les spectres d'extinction (minima ou maxima effilés, affinements de résonances de modes brillants par réduction de la diffusion), dépendant des caractéristiques des modes localisés, de l'illumination et de l'ordre diffracté à l'origine de l'anomalie considérée. Au-delà du domaine des biocapteurs, les réseaux de particules métalliques sont également étudiés pour la réalisation de nanolasers (Yang et al., 2015) ou l'obtention de couleurs brillantes et saturées dans tout le spectre visible pour la formation d'images de très haute résolution (Wang et al., 2017). La dernière partie a porté sur la description de l'interaction entre des modes plasmons localisés et des déformations élastiques. Nous avons dans un premier temps étudié une géométrie bidimensionnelle consistant en un nanofil d'or placé au centre d'une cavité d'un cristal phoxonique, et montré comment les modes plasmons du fil forment des résonances étroites par interaction avec la bande interdite photonique du réseau. La simulation du couplage plasmon-phonon par le mécanisme opto-mécanique a permis d'extraire les amplitudes de modulation des longueurs d'ondes de résonance de ces modes interagissant avec un mode élastique de la cavité. La même méthodologie a été ensuite appliquée au système tridimensionnel particule-film étudié dans le deuxième chapitre. En combinant des simulations numériques et une approche analytique, nous avons mis en évidence un couplage plus important des modes plasmons localisés dans le film avec le mode élastique de respiration radiale, résultant de l'effet combiné de la modulation de la surface de la cavité diélectrique et de l'indice effectif du mode plasmon propagatif confiné entre la base de la particule et le film. Mentionnons finalement le récent article de Chikkaraddy et al., qui ont étudié par spectroscopie pompe-sonde un système similaire consistant en une nanosphère tronquée en or séparée d'un film d'or par une monocouche assemblée d'épaisseur nanométrique (Chikkaraddy et al., 2017). Les auteurs ont en particulier mis en évidence un couplage acousto-plasmonique exalté dû au confinement simultané au niveau de l'in-

terstice d'un mode acoustique "de rebond" de la particule et du mode plasmon localisé, celui-ci agissant ainsi comme une sonde locale de la zone de contact.

Perspectives

Conception de pointe A-SNOM pour des applications AFM-TERS

En septembre 2014 a été initiée une collaboration entre l'IEMN et Horiba Jobin-Yvon Villeneuve d'Ascq, entreprise spécialisée dans la conception et la vente d'équipement pour la microscopie Raman. Certains de leurs systèmes combinent la microscopie à force atomique et l'effet Raman exalté par une pointe métallique pour obtenir une signature spectrale de molécules avec une résolution nanométrique. Les pointes utilisées actuellement sont des pointes commerciales AFM ou PSTM modifiées, mais elles fournissent des facteurs d'amplification limités, avec une faible reproductibilité et des procédés de fabrication imposant parfois une production à l'unité. Le but de cette collaboration est donc de concevoir une nouvelle génération de pointes pour la spectroscopie AFM-TERS de bon facteur d'amplification, reproductibles et compatible avec les procédés de fabrication en série.

Ce travail a débuté par le stage de master 2 de Damien Eschimèse, issu du Master Optique et Nanotechnologie de l'UTT, que j'ai co-encadré avec Thierry Mélin, directeur de recherche à l'IEMN. Damien a donc dans un premier temps étudié numériquement l'exaltation de pointe pour différentes géométries issues de la littérature ou déjà utilisées par Horiba, pour proposer en fin de stage un nouveau design basé sur une particule métallique placée à l'extrémité du corps en silicium de la pointe. La particule consiste en un nano-cône déposé sur un plateau cylindrique, dont la forme théorique est représentée en bleu sur la figure 3.12(a) et dont une réalisation en or sur substrat de verre faite à l'IEMN est montré en (b). Sur la figure 3.12(c) sont tracés un ensemble de spectres (facteur d'exaltation en intensité 1 nm en-dessous de la pointe) calculés pour différentes hauteurs H de nanocône, paramètre permettant d'accorder la résonance entre le rouge et le proche infrarouge. En noir est indiqué pour comparaison le spectre calculé pour une pointe entièrement métallique, de facteur d'exaltation plus faible et dont la position de la résonance est plus difficile à contrôler car provenant essentiellement des effets d'antennes dus à l'excitation de

plasmons propagatifs le long de la pointe. Cette géométrie originale permet d'atteindre des facteurs d'exaltation similaires à ceux d'un nanocône dans le vide, le plateau jouant en partie le rôle d'isolant optique entre le cône et le corps en silicium. Une demande de brevet a par la suite été adressée à l'INPI (Institut national de la propriété industrielle). D. Eschimèse

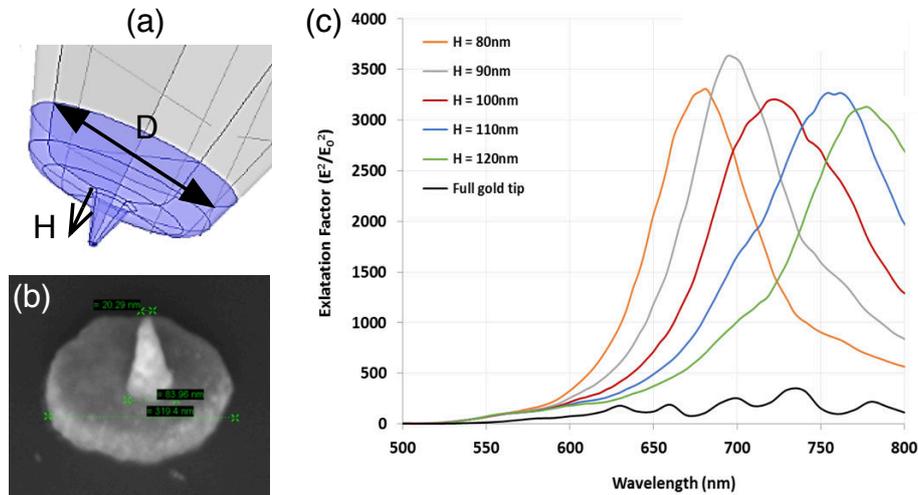


FIGURE 3.12 – (a) Forme théorique de la pointe proposée à la fin du stage de D. Eschimèse en 2015. La partie métallique (en bleu) consiste en un nanocône de hauteur typique 100 nm reposant sur un plateau cylindrique de diamètre typique 200 nm, le tout placé à l'extrémité du corps de la pointe en silicium. (b) Exemple de réalisation sur substrat de silice à l'IEMN, pour de l'or. (c) Spectres d'exaltation numériques du champ calculé 1 nm en-dessous de la pointe, en fonction de la hauteur H du nanocône, et comparaison avec une pointe complètement métallisée (hauteur totale 5 μm).

poursuit actuellement ce travail en thèse, en cotutelle entre l'IEMN et Horiba (financement CIFRE), et je continue à l'encadrer sur les aspects de théorie et de simulation. Ce projet bénéficie également d'un financement ANR depuis septembre 2016, dont le but est toujours la conception des pointes, mais également le test de leurs propriétés d'accordabilité et de leurs performances sur des systèmes modèles (couches moléculaires auto-assemblées, nanofils de silicium, nanotubes de carbone...), et l'application à la mesure de contraintes dans des structures utilisées en micro-nanoélectronique.

Réseaux de particules et molécules plasmoniques

En plus des géométries présentées dans le chapitre 3, nous avons effectué avec Nabil Mahi plusieurs séries de simulations sur des réseaux de molécules plasmoniques (trimères ou quadrimères de particules cylindriques), en fonction de la polarisation et de la direction d'incidence de l'illumination, mais également de l'espace inter-particules. L'interprétation

reste encore à faire ainsi que la comparaison avec des expériences effectuées sur ces systèmes par Joseph Marae Djouda à l'UTT. La figure 3.13 illustre le cas des trimères de

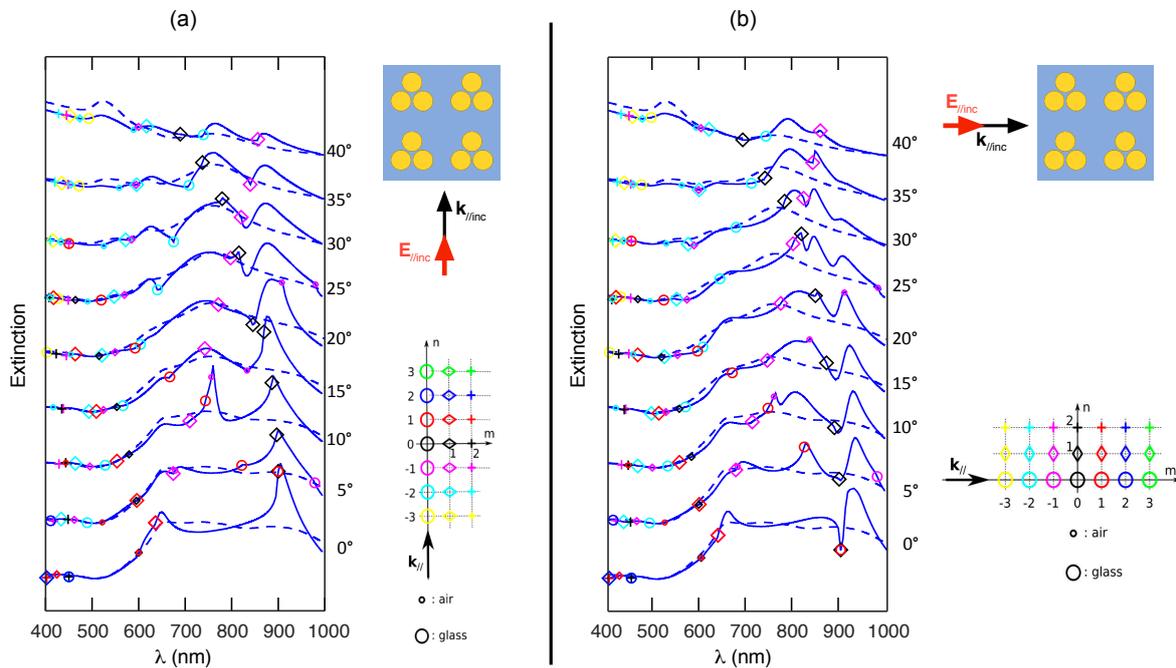


FIGURE 3.13 – Spectres d’extinction d’un réseau carré de période 600 nm de trimères de nanocylindres d’or séparés d’un espace inter-particules de 40 nm, en fonction de l’angle d’incidence d’une onde plane de polarisation p (voir figure 3.7). (a) Illumination longitudinale. (b) Illumination transverse. Les lignes pointillées indiquent les spectres du trimère isolé, les lignes continues du réseau de trimères.

nanocylindres d’or, dans une configuration identique à la section 3.2. Les spectres d’extinction des trimères isolés (traits pointillés) sont comparés au système périodique (traits pleins) pour les illuminations longitudinale, (a), et transverse, (b). Nous pouvons observer des effets d’affinement de résonances similaires à ceux exposés dans le chapitre 3, dus à l’interaction des modes plasmons localisés et des ondes planes rasantes diffractées au voisinage des anomalies de Rayleigh. L’un des projets concernant ce sujet est d’une part d’approfondir l’interprétation de ces spectres avec des calculs basés sur le modèle CDA, mais également d’étendre ce modèle aux modes d’ordre plus élevés en utilisant des fonctions de Green quadrupolaire.

Plus directement en lien avec le thème étudié à l’UTT des capteurs plasmo-mécaniques, nous avons commencé à la fin du séjour de N. Mahi à simuler des déformations élastiques d’un réseau de monomères, également en parallèle d’expériences réalisées par Joseph Marae-Djouda à Troyes lors de sa thèse. Le système consiste cette fois-ci en un réseau rectangulaire de plots d’or de 200 nm de diamètre et 50 nm de hauteur déposés sur un

substrat de PDMS. Sur la figure 3.14, nous pouvons voir l'évolution des spectres d'ex-

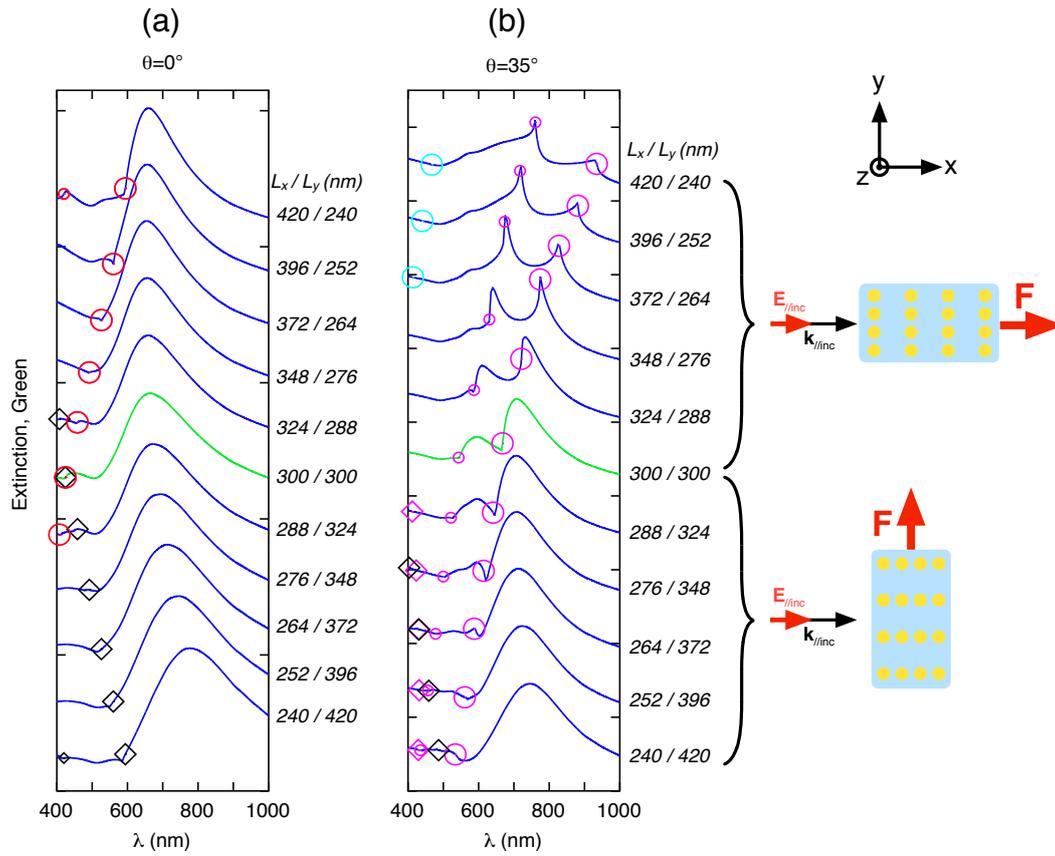


FIGURE 3.14 – Spectres d’extinction d’un réseau rectangulaire de périodes L_x et L_y de nanocylindres d’or sur un substrat déformable (PDMS, coefficient de Poisson 0.5), pour une illumination TM et de plan d’incidence xz . Au repos, $L_x = L_y = 300$ nm. L’élongation est suivant l’axe x ou y . (a) Illumination en incidence normale. (b) Illumination d’angle d’incidence 35° .

inction lorsque le système est déformé par élongation suivant les directions x ou y . La figure (a) montre les spectres obtenus en incidence normale, la figure (b) avec un angle d’incidence de 35° . Les effets sont plus spectaculaires dans ce dernier cas, puisque les anomalies de Rayleigh pour les diffractions des ordres $(-1, 0)$ rasants dans l’air et dans le verre traversent la résonance dipolaire de la nanoparticule d’or en formant à nouveau des résonances effilées. La richesse des phénomènes optiques observés dans ces systèmes est une piste prometteuse pour la conception de capteurs à déformation.

Propriétés non-linéaires de chaînes de nanoparticules couplées

L’exaltation de l’intensité du champ électromagnétique qui accompagne l’excitation des modes plasmons de particules permet d’augmenter de façon significative des processus non linéaires faibles. La conception de dispositifs plasmoniques non-linéaires a un intérêt tech-

nologique considérable, par exemple pour des applications en commutation tout optique, dans la mesure où ils permettent de réduire les dimensions des composants. Nous avons commencé à travailler sur ce sujet en mars 2017 à l'occasion du stage de master 2 suivi par Zoheir Ziani, issu du master Optique et Matériaux de l'Université Mohamed Premier d'Oujda, Maroc. J'ai encadré Zoheir avec les Professeurs Abdellatif Akjouj, de l'IEMN, et Majid Taki, du laboratoire Phlam à l'Université Lille 1. Il s'agissait d'étudier des particules sphériques d'argent, matériau présentant une non-linéarité cubique de type Kerr dans sa constante diélectrique, incorporées dans du verre (linéaire), et arrangées en chaînes unidimensionnelles. En se basant sur les travaux de R.E. Noskov (*R.E. Noskov et al, Phys. Rev. Lett. 108, 093901 (2012)*), qui utilise l'approximation des dipôles couplés pour décrire le système, l'étudiant a cherché les solutions stationnaires homogènes du système et étudié leur stabilité en fonction des paramètres de l'excitation. Ce travail a combiné calcul analytique et écriture de programmes d'intégration d'équations temporelles avec Matlab, permettant de mettre en évidence la formation de différentes instabilités non-linéaires, mais aussi des solutions non-linéaires de type solitons ou "kink" (solution particulière reliant deux solutions homogènes et stationnaires dans un système bistable). Z. Ziani poursuit en thèse de doctorat dans notre équipe à la rentrée 2017 et va mettre à profit le bagage méthodologique acquis durant son stage en poursuivant l'étude de systèmes de particules couplées. Une première piste sera de déterminer comment la présence d'une interface diélectrique sous les particules modifie les résultats précédents. On pourra par ailleurs considérer une forme sphéroïdale, ou des chaînes de maille élémentaires plus complexes. En plus d'étudier la nature des solutions non-linéaires ainsi que leur stabilité, l'un des objectifs sera de montrer dans quelle mesure et dans quelles conditions ces structures peuvent supporter (piéger) des solitons plasmoniques. Une autre piste envisagée est l'étude du phénomène de localisation d'Anderson des ondes électromagnétiques dans une chaîne de dipôles disposés aléatoirement, déjà étudiée récemment du point de vue linéaire. Il s'agira, sur des principes similaires à ceux du stage, de prolonger ces études au domaine non-linéaire et à des particules métalliques supportant des modes plasmons de surface.

Dispositif plasco-mécanique

Dans la continuité des travaux réalisés durant la thèse d'Abdelali Mrabti, nous souhaitons mettre en place une collaboration entre l'IEMN et d'autres laboratoires (UTT, l'institut

Femto-ST, LOMA de l'Université de Bordeaux) visant à concevoir et étudier des dispositifs plasmomécaniques dont le motif de base est un dimère de particules métalliques supportés sur un diapason de piliers diélectriques. L'idée est d'exploiter la dépendance des résonances plasmons localisés (dans le visible ou le proche infrarouge) à l'espace interparticules. En induisant des variations périodiques de cet espace par l'excitation d'un mode de vibration symétrique du diapason, il serait possible d'obtenir une modulation de la longueur d'onde des modes PSL du dimère dans une gamme de fréquences acoustiques de 0.5 à 1 GHz. Plusieurs approches expérimentales sont envisagées, d'une part la spectroscopie pompe-sonde pour les caractérisations des modes de vibrations de structures isolées, d'autre part une excitation par peignes inter-digités en intégrant les piliers sur un substrat piézoélectrique.

En parallèle, nous souhaitons approfondir notre compréhension des mécanismes d'interaction plasmon-phonon, notamment avec O. Saison qui a été recrutée dans notre équipe cette année comme chargée de recherche au CNRS. Il s'agira d'une part d'étudier les modèles théoriques actuels décrivant la modulation de la constante diélectrique des métaux induit par un champ de déformation, puis de les incorporer à nos méthodes de simulation. Le formalisme sera appliqué à des systèmes de différentes complexités, et en particulier à des systèmes particules-films métalliques dérivés de ceux étudiés dans le chapitre 2. Nous pourrions nous intéresser par exemple à des molécules plasmoniques en interaction avec des films métalliques. Un préalable à l'étude de l'interaction plasmon-phonon dans ces systèmes sera de comprendre la forme des modes obtenus par combinaison des modes MIM-PSL de monomères, en utilisant une approche numérique et une approche analytique. Puis nous regarderons comment ces modes interagissent avec les modes élastiques supportés par ces structures, en mettant en évidence les spécificités des modes plasmons localisés dans le film. Il sera intéressant de jouer sur le matériau constituant la couche séparatrice, mais également d'étudier séparément les contributions à l'interaction du mécanisme photo-élastique ayant lieu dans l'or et dans les matériaux diélectriques.

Références

- M. Aeschlimann, M. Bauer, D. Bayer, T. Brixner, F. J. García de Abajo, W. Pfeiffer, M. Rohmer, C. Spindler, and F. Steeb. *Nature*, 446(7133) :301–304, Mar. 2007.
- Y. O. Agha, O. Demichel, C. Girard, A. Bouhelier, and G. Francs. *Progress In Electromagnetics Research*, 146(77-88), 2014.
- A. Ahmed, M. Pelton, and J. R. Guest. *ACS Nano*, Aug. 2017. doi : 10.1021/acs.nano.7b04789.
- A. Akjouj, G. Lévêque, S. Szunerits, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, R. Boukherroub, L. Dobrzyński, and others. *Surface Science Reports*, 68(1) :1–67, 2013.
- B. Auguié and W. L. Barnes. *Physical Review Letters*, 101(14) :143902, Sept. 2008.
- G. Bachelier and A. Mlayah. *Physical Review B*, 69(20) :205408, May 2004.
- G. Baffou and R. Quidant. *Laser & Photonics Reviews*, 7(2) :171–187, Mar. 2013.
- C. L. Baird and D. G. Myszka. *Journal of Molecular Recognition*, 14(5) :261–268, Sept. 2001.
- W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen. *Nature*, 424(6950) :824–830, 2003.
- S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, and B. Lounis. *Nano Letters*, 5(3) :515–518, Mar. 2005.
- P. Berini and I. De Leon. *Nature Photonics*, 6(1) :16–24, Dec. 2011.
- C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. WILEY-VCH Verlag, 1998.
- M. L. Brongersma, J. W. Hartman, and H. A. Atwater. *Physical Review B*, 62(24) :R16356, 2000.
- M. Bruna and S. Borini. *Applied Physics Letters*, 94(3) :031901, 2009.
- P. C. Chaumet, A. Rahmani, and G. W. Bryant. *Physical Review B*, 67(16) :165404, Apr. 2003.
- R. Chikkaraddy, X. Zheng, F. Benz, L. J. Brooks, B. de Nijs, C. Carnegie, M.-E. Kleemann, J. Mertens, R. W. Bowman, G. A. E. Vandenbosch, V. V. Moshchalkov, and J. J. Baumberg. *ACS Photonics*, 4(3) :469–475, Feb. 2017.
- A. Christ, G. Lévêque, O. Martin, T. Zentgraf, J. Kuhl, C. Bauer, H. Giessen, and S. Tikhodeev. *Journal of Microscopy*, 229(2) :344–353, 2008.
- Y. Chu, E. Schonbrun, T. Yang, and K. B. Crozier. *Applied Physics Letters*, 93(18) :181108, 2008.
- C. Ciraci, R. T. Hill, J. J. Mock, Y. Urzhumov, A. I. Fernandez-Dominguez, S. A. Maier, J. B. Pendry, A. Chilkoti, and D. R. Smith. *Science*, 337(6098) :1072–1074, Aug. 2012.

- A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, and F. Vallée. *Physics Reports*, 549 :1–43, Jan. 2015.
- B. Dacosta Fernandes, M. Spuch-Calvar, H. Baida, M. Tréguer-Delapierre, J. Oberlé, P. Langot, and J. Burgin. *ACS Nano*, 7(9) :7630–7639, Sept. 2013.
- G. C. Des Francs. *Optique sub-longueur d'onde et fluorescence moléculaire perturbée*. PhD thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2002.
- E. Devaux, T. W. Ebbesen, J.-C. Weeber, and A. Dereux. *Applied Physics Letters*, 83(24) :4936–4938, Dec. 2003.
- F. Ding, A. Pors, and S. I. Bozhevolnyi. *Reports on Progress in Physics*, Aug. 2017. doi : 10.1088/1361-6633/aa8732.
- J. A. Dionne, L. A. Sweatlock, H. A. Atwater, and A. Polman. *Physical Review B*, 73(3) :035407, Jan. 2006.
- B. T. Draine and P. G. Flatau. *J. Opt. Soc. Am. A*, 11(4) :1491, 1994.
- E. Duval, A. Boukenter, and B. Champagnon. *Physical review letters*, 56(19) :2052, 1986.
- S. El-Jallal, A. Mrabti, G. Lévêque, A. Akjouj, Y. Pennec, and B. Djafari-Rouhani. *AIP Advances*, 6 (12) :122001, Dec. 2016.
- Y. Fang and M. Sun. *Light : Science & Applications*, 4(6) :e294, June 2015.
- M. Faraday. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 147 :145–181, 1857.
- A. Farhang and O. J. Martin. *Optics express*, 19(12) :11387–11396, 2011.
- R. Fuchs. *Physical review B*, 11(4) :1732, 1975.
- B. Gallinet, J. Butet, and O. J. F. Martin. *Laser & Photonics Reviews*, 9(6) :577–603, Nov. 2015.
- E. Galopin, A. Noual, J. Niedziółka-Jönsson, M. Jönsson-Niedziółka, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, R. Boukherroub, and S. Szunerits. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(36) : 15921–15927, Sept. 2009.
- R. M. Gans. *Annalen der Physik*, 342(5) :881–900, 1912.
- G. Gao, C. Torres-Verdín, and T. M. Habashy. *Progress In Electromagnetics Research*, 52 :47–80, 2005.
- A. K. Geim and K. S. Novoselov. *Nature materials*, 6(3) :183–191, 2007.
- G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly. *Physical Review Letters*, 101(2), July 2008.
- C. Girard and R. Quidant. *Opt. Express*, 12(25) :6141–6146, Dec. 2004.
- C. Girard, O. J. Martin, G. Lévêque, G. C. Des Francs, and A. Dereux. *Chemical physics letters*, 404(1) :44–48, 2005.
- J. Grandidier, G. C. des Francs, S. Massenot, A. Bouhelier, L. Markey, J.-C. Weeber, C. Finot, and A. Dereux. *Nano Letters*, 9(8) :2935–2939, Aug. 2009.

- R. T. Hill, J. J. Mock, A. Hucknall, S. D. Wolter, N. M. Jokerst, D. R. Smith, and A. Chilkoti. *ACS Nano*, 6(10) :9237–9246, Oct. 2012.
- H. Horvath. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11) :787–799, July 2009.
- S. Huang, C. Song, G. Zhang, and H. Yan. *Nanophotonics*, Jan. 2016. doi : 10.1515/nanoph-2016-0126.
- P. K. Jain, W. Huang, and M. A. El-Sayed. *Nano Letters*, 7(7) :2080–2088, July 2007.
- D. Jaque, L. Martínez Maestro, B. del Rosal, P. Haro-Gonzalez, A. Benayas, J. L. Plaza, E. Martín Rodríguez, and J. García Solé. *Nanoscale*, 6(16) :9494, Apr. 2014.
- R. E. Jorgenson and R. Mittra. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 38(5) :633–642, 1990.
- N. G. Khlebtsov. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 123 :184–217, July 2013.
- J. Kim, H. Son, D. J. Cho, B. Geng, W. Regan, S. Shi, K. Kim, A. Zettl, Y.-R. Shen, and F. Wang. *Nano Letters*, 12(11) :5598–5602, Nov. 2012.
- M. S. Kirschner, C. M. Lethiec, X.-M. Lin, G. C. Schatz, L. X. Chen, and R. D. Schaller. *ACS Photonics*, 3(5) :758–763, May 2016.
- A. H. Koch, G. Lévêque, S. Harms, K. Jaskiewicz, M. Bernhardt, A. Henkel, C. Sönnichsen, K. Landfester, and G. Fytas. *Nano letters*, 14(7) :4138–4144, 2014.
- F. H. L. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, and M. Polini. *Nature Nanotechnology*, 9(10) :780–793, Oct. 2014.
- E. Kretschmann. *Optics Communications*, 6(2) :185–187, 1972.
- O. Krupin, H. Asiri, C. Wang, R. N. Tait, and P. Berini. *Opt. Express*, 21(1) :698–709, Jan. 2013.
- O. Krupin, W. R. Wong, P. Béland, F. R. M. Adikan, and P. Berini. *J. Lightwave Technol.*, 34(20) : 4673–4681, Oct. 2016.
- E. Lamothe, G. Lévêque, O. J. Martin, and others. *Opt. Express*, 15(15) :9631–9644, 2007.
- J.-M. Lamy, J. Justice, G. Lévêque, and B. Corbett. *Applied Physics A*, 103(3) :665–667, 2011.
- J. M. D. Lane and G. S. Grest. *Physical Review Letters*, 104(23), June 2010.
- N. Large, L. Saviot, J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, A. Arbouet, P. Langot, A. Mlayah, and J. Aizpurua. *Nano Letters*, 9(11) :3732–3738, Nov. 2009.
- J. B. Lassiter, F. McGuire, J. J. Mock, C. Ciraci, R. T. Hill, B. J. Wiley, A. Chilkoti, and D. R. Smith. *Nano Letters*, 13(12) :5866–5872, Dec. 2013.
- T.-W. Lee and S. K. Gray. *Physical Review B*, 71(3) :035423, Jan. 2005.
- G. Lévêque and O. Martin. *Physical review letters*, 100(11) :117402, 2008.

- G. Lévêque and O. J. Martin. *Optics express*, 14(21) :9971–9981, 2006a.
- G. Lévêque and O. J. Martin. *Journal of applied physics*, 100(12) :124301, 2006b.
- G. Lévêque and O. J. Martin. *Optics letters*, 31(18) :2750–2752, 2006c.
- G. Lévêque, G. C. des Francs, C. Girard, J. C. Weeber, C. Meier, C. Robilliard, R. Mathevet, and J. Weiner. *Physical Review E*, 65(3) :036701, 2002a.
- G. Lévêque, C. Meier, R. Mathevet, B. Viaris, J. Weiner, and C. Girard. *The European Physical Journal Applied Physics*, 20(03) :219–226, 2002b.
- G. Lévêque, R. Mathevet, J. Weiner, G. C. des Francs, C. Girard, R. Quidant, J.-C. Weeber, and A. Dereux. *Nanotechnology*, 15(9) :1200, 2004.
- G. Lévêque, R. Quidant, and others. *Opt. Express*, 16(26) :22029–22038, 2008.
- M. Li, S. K. Cushing, and N. Wu. *The Analyst*, 140(2) :386–406, 2015.
- M. F. Limonov, M. V. Rybin, A. N. Poddubny, and Y. S. Kivshar. *Nature Photonics*, 11(9) :543–554, Sept. 2017.
- N. Liu, S. Mukherjee, K. Bao, L. V. Brown, J. Dorfmüller, P. Nordlander, and N. J. Halas. *Nano Letters*, 12(1) :364–369, Jan. 2012.
- B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. T. Chong. *Nature Materials*, 9(9) :707–715, Sept. 2010.
- N. Mahi, G. Lévêque, O. Saison, J. Marae-Djouda, R. Caputo, A. Gontier, T. Maurer, P.-M. Adam, B. Bouhafs, and A. Akjouj. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(4) :2388–2401, Jan. 2017.
- S. A. Maier. *Plasmonics : fundamentals and applications*. Springer, New York, 2007.
- J. Marae-Djouda, R. Caputo, N. Mahi, G. Lévêque, A. Akjouj, P.-M. Adam, and T. Maurer. *Nanophotonics*, Jan. 2016. doi : 10.1515/nanoph-2016-0112.
- O. J. Martin and N. B. Piller. *Physical Review E*, 58(3) :3909, 1998.
- R. Mathevet and G. Lévêque. *Journal of the Optical Society of America B, Optical physics*, (7) : 1554–1560, 2005.
- T. Maurer, R. Nicolas, G. Lévêque, P. Subramanian, J. Proust, J. Béal, S. Schuermans, J.-P. Vilcot, Z. Herro, M. Kazan, and others. *Plasmonics*, pages 1–6, 2013.
- T. Maurer, P.-M. Adam, and G. Lévêque. *Nanophotonics*, 4(1), 2015a. doi : 10.1515/nanoph-2014-0015.
- T. Maurer, J. Marae-Djouda, U. Cataldi, A. Gontier, G. Montay, Y. Madi, B. Panicaud, D. Macias, P.-M. Adam, G. Lévêque, and others. *Frontiers of Materials Science*, 9(2) :170–177, 2015b.
- C. P. T. McPolin, J.-S. Bouillard, S. Vilain, A. V. Krasavin, W. Dickson, D. O'Connor, G. A. Wurtz, J. Justice, B. Corbett, and A. V. Zayats. *Nature Communications*, 7 :12409, Aug. 2016.
- M. Meier and A. Wokaun. *Optics letters*, 8(11) :581–583, 1983.

- M. M. Miller and A. A. Lazarides. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(46) :21556–21565, Nov. 2005.
- A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, B. J. Wiley, A. Chilkoti, and D. R. Smith. *Nature*, 492(7427) :86–89, Dec. 2012.
- A. Moroz. *JOSA B*, 26(3) :517–527, 2009.
- A. Mrabti, S. El-Jallal, G. Lévêque, A. Akjouj, Y. Pennec, and B. Djafari-Rouhani. *Plasmonics*, pages 1–8, 2015.
- A. Mrabti, G. Lévêque, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, R. Nicolas, T. Maurer, and P.-M. Adam. *Physical Review B*, 94(7) :075405, Aug. 2016.
- S. Mubeen, S. Zhang, N. Kim, S. Lee, S. Krämer, H. Xu, and M. Moskovits. *Nano Letters*, 12(4) : 2088–2094, Apr. 2012.
- S. Mubeen, J. Lee, W.-r. Lee, N. Singh, G. D. Stucky, and M. Moskovits. *ACS Nano*, 8(6) :6066–6073, June 2014.
- R. Nicolas, G. Lévêque, J. Maraé-Djouda, G. Montay, Y. Madi, J. Plain, Z. Herro, M. Kazan, P.-M. Adam, and T. Maurer. *Scientific reports*, 5 :14419, 2015.
- R. Nicolas, G. Lévêque, P.-M. Adam, and T. Maurer. *Plasmonics*, May 2017. doi : 10.1007/s11468-017-0623-0.
- A. Noual, A. Akjouj, Y. Pennec, J.-N. Gillet, and B. Djafari-Rouhani. *New Journal of Physics*, 11 (10) :103020, Oct. 2009a.
- A. Noual, Y. Pennec, A. Akjouj, B. Djafari-Rouhani, and L. Dobrzynski. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(37) :375301, Sept. 2009b.
- K. O'Brien, N. D. Lanzillotti-Kimura, J. Rho, H. Suchowski, X. Yin, and X. Zhang. *Nature Communications*, 5 :4042, June 2014.
- A. Paul, Y.-R. Zhen, Y. Wang, W.-S. Chang, Y. Xia, P. Nordlander, and S. Link. *Nano Letters*, 14(6) : 3628–3633, June 2014.
- M. Paulus and O. J. F. Martin. *Physical Review E*, 63(6) :066615, May 2001.
- M. Paulus, P. Gay-Balmaz, and O. J. F. Martin. *Phys. Rev. E*, 62 :5797–5807, 2000.
- Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, E. H. El Boudouti, C. Li, Y. El Hassouani, J. O. Vasseur, N. Papanikolaou, S. Benchabane, V. Laude, and A. Martinez. *Optics Express*, 18(13) :14301, 2010.
- H. Petrova, C.-H. Lin, S. de Liejer, M. Hu, J. M. McLellan, A. R. Siekkinen, B. J. Wiley, M. Marquez, Y. Xia, J. E. Sader, and G. V. Hartland. *The Journal of Chemical Physics*, 126(9) :094709, Mar. 2007.
- A. Pors, M. G. Nielsen, T. Bernardin, J.-C. Weeber, and S. I. Bozhevolnyi. *Light : Science & Applications*, 3(8) :e197, Aug. 2014.

- P. Porta, J. Justice, G. Lévêque, and B. Corbett. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 21(4) :221–223, 2009.
- I. L. Rasskazov, S. V. Karpov, and V. A. Markel. *Optics Letters*, 38(22) :4743, Nov. 2013.
- I. L. Rasskazov, S. V. Karpov, and V. A. Markel. *Physical Review B*, 90(7) :075405, Aug. 2014.
- I. L. Rasskazov, S. V. Karpov, G. Y. Panasyuk, and V. A. Markel. *Journal of Applied Physics*, 119(4) : 043101, Jan. 2016.
- V. Reboud, G. Lévêque, M. Striccoli, T. Placido, A. Panniello, M. Curri, J. Alducin, T. Kehoe, N. Kehagias, D. Mecerreyes, and others. *Nanoscale*, 5(1) :239–245, 2013.
- M. Redivo Zaglia. *Numerical Algorithms*, 3(1) :353–369, 1992.
- J. C. Reed, H. Zhu, A. Y. Zhu, C. Li, and E. Cubukcu. *Nano Letters*, 12(8) :4090–4094, Aug. 2012.
- Q. Rolland, M. Oudich, S. El-Jallal, S. Dupont, Y. Pennec, J. Gazalet, J. Kastelik, G. Lévêque, and B. Djafari-Rouhani. *Applied Physics Letters*, 101(6) :061109, 2012.
- D. Royer and E. Dieulesaint. *Elastic Waves in Solids 1 - Free and guided propagation*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000.
- T. Sadi, J. Oksanen, J. Tulkki, P. Mattila, and J. Bellessa. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 19(5) :1–9, Sept. 2013.
- O. Saison-Francioso, G. Lévêque, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, S. Szunerits, and R. Boukherroub. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(33) :17819–17827, 2012.
- O. Saison-Francioso, G. Lévêque, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, R. Boukherroub, and S. Szunerits. *Plasmonics*, 8(4) :1691–1698, 2013.
- O. Saison-Francioso, G. Lévêque, R. Boukherroub, S. Szunerits, and A. Akjouj. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(51) :28551–28559, 2015.
- B. Sharma, M. Fernanda Cardinal, S. L. Kleinman, N. G. Greeneltch, R. R. Frontiera, M. G. Blaber, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne. *MRS Bulletin*, 38(08) :615–624, Aug. 2013.
- Y. Shen, J. Zhou, T. Liu, Y. Tao, R. Jiang, M. Liu, G. Xiao, J. Zhu, Z.-K. Zhou, X. Wang, C. Jin, and J. Wang. *Nature Communications*, 4 :2381, Aug. 2013.
- D. O. Sigle, J. Mertens, L. O. Herrmann, R. W. Bowman, S. Ithurria, B. Dubertret, Y. Shi, H. Y. Yang, C. Tserkezis, J. Aizpurua, and J. J. Baumberg. *ACS Nano*, 9(1) :825–830, Jan. 2015.
- G. Soavi, I. Tempra, M. F. Pantano, A. Cattoni, S. Collin, P. Biagioni, N. M. Pugno, and G. Cerullo. *ACS Nano*, 10(2) :2251, Jan. 2016.
- M. I. Stockman, S. V. Faleev, and D. J. Bergman. *Physical Review Letters*, 88(6) :067402, Jan. 2002.
- J. A. Stratton. *Electromagnetic theory*. John Wiley & Sons, 2007.
- C. Symonds, G. Lheureux, J. P. Hugonin, J. J. Greffet, J. Laverdant, G. Brucoli, A. Lemaitre, P. Senellart, and J. Bellessa. *Nano Letters*, 13(7) :3179–3184, July 2013.

- P. Szczepanek and R. Glosser. *Solid State Communications*, 15(8) :1425–1429, 1974.
- S. Szunerits, S. Ghodbane, J. Niedziółka-Jönsson, E. Galopin, F. Klauser, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, R. Boukherroub, and D. Steinmüller-Nethl. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(8) :3346–3353, Mar. 2010.
- S. G. Tikhodeev, A. L. Yablonskii, E. A. Muljarov, N. A. Gippius, and T. Ishihara. *Physical Review B*, 66(4) :045102, July 2002.
- M. Vala, S. Etheridge, J. Roach, and J. Homola. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 139(1) :59–63, May 2009.
- M. A. van Dijk, M. Lippitz, and M. Orrit. *Physical Review Letters*, 95(26) :267406, Dec. 2005.
- N. Verellen, P. Van Dorpe, C. Huang, K. Lodewijks, G. A. E. Vandenbosch, L. Lagae, and V. V. Moshchalkov. *Nano Letters*, 11(2) :391–397, Feb. 2011.
- H. Wang, X. Wang, C. Yan, H. Zhao, J. Zhang, C. Santschi, and O. J. F. Martin. *ACS Nano*, 11(5) : 4419–4427, Mar. 2017. doi : 10.1021/acs.nano.6b08465.
- J. Wang, J. Butet, A.-L. Baudrion, A. Horrer, G. Lévêque, O. J. F. Martin, A. J. Meixner, M. Fleischer, P.-M. Adam, A. Horneber, and D. Zhang. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(31) :17699–17710, Aug. 2016.
- J.-C. Weeber, M. U. González, A.-L. Baudrion, and A. Dereux. *Applied Physics Letters*, 87(22) : 221101, Nov. 2005.
- E. Wijaya, C. Lenaerts, S. Maricot, J. Hastanin, S. Habraken, J.-P. Vilcot, R. Boukherroub, and S. Szunerits. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 15(5) :208–224, Oct. 2011.
- T. Xu, Y. Lambert, C. Krzeminski, B. Grandidier, D. Stiévenard, G. Lévêque, A. Akjouj, Y. Pennec, and B. Djafari-Rouhani. *Journal of Applied Physics*, 112(3) :033506, 2012.
- Y.-l. Xu and B. b. Gustafson. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 70(4) : 395–419, 2001.
- A. Yaghjian. *Proceedings of the IEEE*, 68(2) :248–263, 1980.
- N. Yamamoto, S. Ohtani, and F. J. García de Abajo. *Nano Letters*, 11(1) :91–95, Jan. 2011.
- A. Yang, T. B. Hoang, M. Dridi, C. Deeb, M. H. Mikkelsen, G. C. Schatz, and T. W. Odom. *Nature Communications*, 6 :6939, Apr. 2015.
- S. M. Yoo and S. Y. Lee. *Trends in Biotechnology*, 34(1) :7–25, Jan. 2016.
- S. J. Zalyubovskiy, M. Bogdanova, A. Deinega, Y. Lozovik, A. D. Pris, H. A. Kwang, W. P. Hall, and R. A. Potyrailo. *J. Opt. Soc. Am. A*, 29(6) :994–1002, 2012.

