

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : Physique

OPTION : Physique des matériaux de dimensionnalité réduite

Présenté par :

Samira KHADIR

Thème :

**MODELISATION ET CARACTERISATION D'UN DISPOSITIF
PLASMONIQUE POUR DES APPLICATIONS OLEDs**

Dirigé par : D^r. Abederrahmane BELKHIR (Maitre de Conférences A)

Soutenu le : 09/09/2013

Remerciements

Mon travail de Master s'est déroulé au sein de l'équipe de Modélisation et Optimisation des Systèmes Electromagnétiques du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de Tizi-Ouzou. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance, en premier, à son chef M. le Professeur Omar Lamrous pour la chance qu'il m'a offerte, la confiance qu'il m'a accordée ainsi que son soutien et ses conseils précieux.

Un merci particulier à tous les membres de cette équipe pour leur soutien scientifique et moral, je parle de : M. Madjid Djouder, M. Abderrahmane Belkhir, M. Mahdi Hamidi, M. Aziz Mezaghrane, ainsi que tous les autres. Travailler sous leur orientation fut réellement un plaisir, riche en enseignements et en bonne humeur. Leur soutien infaillible m'a permis d'œuvrer dans les meilleures conditions possibles.

La partie expérimentale de ce stage s'est effectuée au sein de l'équipe Photonique Organique et Nanostructures du Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) de l'université Paris XIII, où j'ai été accueillie par M. le Professeur Azzedine Boudrioua. Qu'il trouve en ces mots mes sincères remerciements pour son aide et son soutien tout au long de mon séjour. Je tiens aussi à remercier M. Mahmoud Chakaroune qui m'a initié aux techniques de fabrications et de caractérisation d'OLEDs. Je n'oublie pas tous les doctorants de cette équipe. Leur gentillesse m'a permis de m'intégrer rapidement dans le groupe.

Ma reconnaissance va également à l'ensemble des chercheurs du LPCQ, à leur tête le directeur de laboratoire M. le Professeur Said Bouarab.

Je souhaite aussi exprimer toute ma reconnaissance aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je remercie bien évidemment ma famille. Plus particulièrement mes parents d'avoir été toujours là à mes côtés, de m'avoir encouragée tout au long de mes études. Sans eux je n'en serais sûrement pas arrivé là.

Je tiens finalement à remercier tous mes amis (*Hassiba, Naima, Nor, Boussad...*), en particulier *Samira* et *Khaled*.

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Généralités sur les plasmons de surface	
Introduction.....	4
I. Propriétés optiques des Métaux.....	4
I.1 Modèle de Drude.....	5
I.2 Modèle de Drude-Lorentz.....	6
I.3 Modèle de Drude à deux points critiques.....	7
II. Qu'est-ce qu'un plasmon ?.....	9
II.1 Plasmon de volume.....	9
II.2 Plasmon de surface délocalisé.....	9
II.3 Plasmon de surface localisé.....	10
II.3.1 Calculs théoriques.....	11
II.3.1.1 Théorie de Mie.....	11
II.3.1.2 Modèle dipolaire ou approximation quasi statique.....	12
II.3.1.3 Théories des fonctions diélectriques effectives.....	13
II.3.2 Paramètres influençant le plasmon de surface localisé.....	14
II.3.2.1 Effet de la taille.....	14
II.3.2.2 Effet de la forme.....	14
II.3.2.3 Effet de la composition.....	15
II.3.2.4 Effet de L'environnement.....	16
II.3.3 Quelques applications du plasmon de surface localisé.....	16
Conclusion.....	18

CHAPITRE II : Étude paramétrique par FDTD de la résonance plasmonique d'un réseau de nanoparticules métalliques

Introduction.....	19
I. Bref rappel sur la méthode FDTD.....	19

II.	Effet des paramètres géométriques sur le plasmon de surface localisé.....	24
II.1	Effet de la forme des nanoparticules.....	25
II.2	Effet de la taille et de l'espace entre nanoparticules.....	26
III.	Étude paramétrique de la LSPR en présence d'une couche organique (Alq ₃).....	30
III.1	Cas d'un réseau de nanoparticules cylindriques.....	30
III.2	Cas d'un réseau de nanoparticules sphériques.....	31
III.3	Cas d'un réseau de nanoparticules cylindriques à base elliptique.....	33
	Conclusion.....	34

CHAPITRE III : Généralités sur les Diodes Electroluminescentes Organiques

	Introduction.....	35
I.	Généralités sur les matériaux organiques.....	35
I.1	Définition et origine des matériaux organiques électroluminescents.....	35
I.2	Intérêt des matériaux organiques.....	36
I.3	Phénomène d'électroluminescence dans les matériaux organiques.....	36
II.	Les OLEDs.....	37
II.1	Fonctionnement microscopique d'une OLED.....	38
II.2	Optimisation de l'injection et du transport de charges.....	39
III.	Réalisation des OLEDs.....	40
III.1	Matériaux organiques utilisés.....	40
III.2	Les Différentes étapes de réalisation des structures électroluminescentes organiques.....	42
III.	Caractérisation des OLEDs.....	45
IV.	Etude de l'effet des clusters d'argent sur les performances de l'OLED.....	47
	Conclusion	50
	Conclusion générale	51
	Bibliographie	53

Introduction générale

La réduction de la taille des systèmes constitue l'un des objectifs essentiels de la recherche technologique depuis les années 60. Richard Feynman dans sa célèbre conférence au meeting de l'American Physical Society au Caltech en 1959 intitulé « There's plenty of room at the bottom » avait lancé l'idée (encore du domaine de la science-fiction) de la miniaturisation des systèmes de stockage, de l'avènement de nouveaux types de microscopes permettant la visualisation et la manipulation d'atomes et molécules [1]. Aujourd'hui, toutes ces prédictions sont devenues réalité avec l'avènement de la nanotechnologie qui s'impose dans tous les domaines de la science allant de l'informatique à la pharmaceutique.

De nos jours on préfère plutôt parler de nanoscience, puisque l'intérêt n'est pas seulement la miniaturisation des systèmes mais aussi l'émergence de nouvelles propriétés physiques, en comparaison avec l'état massif, de la matière lorsque sa taille est réduite à l'extrême. Un des meilleurs exemples qui illustre cette différence est le concept du plasmon de surface localisé (LSP) qui apparaît au niveau de particules métalliques de taille nanométrique, dont on décrira le principe par la suite.

Les premières utilisations de nanoparticules de taille nanométrique ne sont pas clairement identifiées. Cependant, on a trouvé des traces de celles-ci dans des cosmétiques égyptiens. Les maîtres verriers du moyen âge introduisaient des poussières d'or et d'argent dans le verre pour lui donner diverses colorations sans savoir expliquer l'origine de cet effet optique. La première utilisation reconnue de ces nano-objets dans le domaine de l'art et la décoration date du 4^{ème} siècle avant J.C. La coupe de «Lycurgus » qui revient à cette époque a été fabriquée avec du verre contenant des nanoparticules d'or et d'argent. La couleur de la coupe change du vert opaque à un rouge translucide lorsque l'on déplace la source de lumière de l'extérieur à l'intérieur de la tasse [2,3].

L'origine des propriétés optiques des nanoparticules métalliques n'est connue qu'après les travaux de Mie au début des années 90, où il apporta une explication à ce phénomène par sa fameuse théorie décrivant la diffusion de la lumière par des particules sphériques, découlant des équations de Maxwell [4], mais l'exploitation de celles-ci était limitée par la possibilité de fabrication et de contrôle.

Le développement récent des techniques de structuration des matériaux à des échelles nanométriques a fait du plasmon de surface localisé un outil très puissant pour plusieurs applications, puisqu'il agit comme un puissant réservoir lumineux en concentrant la lumière qu'il absorbe en un champ électromagnétique intense localisé sur quelques nanomètres en périphérie directe de la nanoparticule.

L'une des technologies les plus récentes et les plus potentielles exploitant les propriétés des plasmons de surface localisés sont les diodes électroluminescentes organiques (OLED pour Organic Light-Emitting Diode) qui furent réalisées pour la première fois en 1987 par les chercheurs C.W. Tang et S.A. Van Slyke de la Eastman Kodak company [5]. Le principe de fonctionnement d'une OLED sera détaillé au chapitre 3 de ce travail. Plusieurs travaux publiés récemment (2008-2013) démontrent l'amélioration des performances des OLEDs par des effets plasmoniques [6, 7, 8, 9].

Dans cette optique, un travail théorique et expérimental ayant pour principal objectif une initiation à la compréhension et la maîtrise du fonctionnement, de la fabrication et de la caractérisation d'une OLED, ont été réalisés dans le cadre de ce stage. La partie théorique réalisée au sein de l'équipe de Modélisation et optimisation des systèmes électromagnétiques du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de Tizi-Ouzou, porte sur une étude paramétrique d'un dispositif plasmonique à base d'une matrice organique rentrant dans la fabrication d'une OLED. La partie expérimentale a été réalisée au sein de l'équipe Photonique Organique et Nanostructures (PON) du Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) de l'Université Paris XIII. Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

Dans le premier chapitre on décrira les propriétés optiques des métaux et on donnera les modèles théoriques permettant le calcul de leurs fonctions diélectriques. Les propriétés du plasmon de surface localisé et les théories conduisant à les déterminer seront explicités. Enfin, quelques applications des plasmons de surface seront présentées.

Le second chapitre sera dédié à la modélisation par la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD pour Finite-Difference Time-Domain) du plasmon de surface localisé avec pour objectif la maîtrise et l'optimisation des différents paramètres géométriques et physiques d'un réseau de nanoparticules métalliques (Or) pouvant constituer une OLED. Après un bref aperçu de la méthode utilisée, des résultats de simulation, en jouant sur les paramètres intrinsèques des nanoparticules et du milieu environnant, sont présentés.

Dans le troisième chapitre on décrira brièvement le principe de fonctionnement d'une OLED et on présentera quelques résultats expérimentaux préliminaires.

CHAPITRE I : Généralités sur les plasmons de surface

Introduction

Le plasmon de surface localisé est l'une des propriétés les plus impressionnantes apparaissant lorsque la taille du métal est réduite à quelques nanomètres. Cet effet optique est dû à l'oscillation collective du nuage électronique de part et d'autre de la carcasse ionique positive de la particule.

Dans cette partie, on décrira d'une façon générale les lois qui régissent l'interaction entre la lumière et la matière, cela via l'étude des propriétés optiques des métaux et les différents modèles décrivant leurs fonctions diélectriques, puis on passera aux principes fondamentaux des plasmons de surface et on donnera quelques théories permettant leurs déterminations. Enfin on donnera quelques applications potentielles du plasmon de surface localisé.

I. Propriétés optiques des Métaux

Les équations qui décrivent la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu donné sont les équations de Maxwell :

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_{\text{libre}} \quad (1.1)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (1.2)$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \vec{H} = \vec{J}_{\text{libre}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.4)$$

Ces équations relient les vecteurs champs électrique \vec{E} , magnétique \vec{H} ainsi que les vecteurs inductions magnétique \vec{B} et électrique \vec{D} . Elles font aussi intervenir la densité de courant des charges libres \vec{J}_{libre} ainsi que la densité de charges libres ρ_{libre} .

Les vecteurs champ électrique et magnétique sont reliés aux vecteurs induction électrique et magnétique par les équations suivantes :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (1.5)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (1.6)$$

ϵ et μ sont, respectivement, la permittivité électrique et la perméabilité magnétique. Elles représentent la réponse en polarisation du milieu soumis au champ électrique \vec{E} et la réponse en aimantation de ce même milieu soumis au champ magnétique \vec{H} .

La réponse optique d'un métal est décrite par l'interaction entre le solide représenté par sa fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ et la lumière représentée par une onde électromagnétique. Plusieurs modèles ont été proposés pour représenter la fonction diélectrique des métaux. Le choix du modèle se fait selon la nature et les propriétés du métal à étudier.

I.1 Modèle de Drude

Le comportement des électrons de conduction dans un métal a depuis longtemps été étudié en prenant comme modèle idéal celui de P. Drude (1900) [10] où le métal est supposé être constitué d'un gaz d'électrons libres (électrons de conduction) ignorant le réseau dans une première approximation (concept du plasma). La fonction diélectrique dans ce cas est donnée par :

$$\epsilon_D = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.7)$$

Sa forme complexe peut être écrite comme suit :

$$\varepsilon_{\text{métal}} = \varepsilon_{\text{réel}} + i\varepsilon_{\text{imaginaire}} = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 - \gamma^2)} \quad (1.8)$$

Où γ représente un coefficient d'amortissement dû aux collisions des électrons entre eux, avec les phonons et d'autres impuretés et défauts. ω_p est la fréquence plasma du métal donnée par la relation suivante :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\varepsilon_0 m}} \quad (1.9)$$

Le modèle de Drude ne prend en compte que des transitions électroniques intrabande ce qui est une mauvaise approximation dans le cas des métaux nobles aux fréquences du visible proche UV comme illustré sur la figure I.1 qui représente une comparaison des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique calculées par le modèle de Drude et celles mesurées expérimentalement. On note une très grande différence surtout au niveau de la partie imaginaire notamment pour les petites longueurs d'onde.

I.2 Modèle de Drude-Lorentz

Les transitions des électrons de la bande pleine de valence vers la bande de conduction peuvent modifier considérablement les propriétés optiques des métaux. Dans le cas des métaux alcalins, ces transitions n'apparaissent qu'à des fréquences élevées et n'apportent qu'une faible correction à la fonction diélectrique dans le domaine optique. Ils sont donc bien décrits par le modèle de Drude. Par contre, dans le cas des métaux nobles une correction doit être apportée afin de prendre en compte les transitions interbandes qui ont lieu entre la bande de valence d et la bande de conduction $s-p$.

Lorentz a rajouté un terme au modèle de Drude. La fonction diélectrique s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\varepsilon_{\text{DL}}(\omega) = \varepsilon_{\text{D}}(\omega) + \varepsilon_{\text{L}}(\omega) \quad (1.10)$$

L'estimation de $\epsilon_L(\omega)$, considère que les électrons de valence sont des oscillateurs harmoniques amortis et forcés. Dans le cas d'un seul oscillateur $\epsilon_L(\omega)$ est donnée par l'équation :

$$\epsilon_{DL}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} - \frac{\Delta\epsilon\omega_L^2}{(\omega^2 - \Omega_L^2) + i\Gamma_L\omega} \quad (1.11)$$

Ω_L et Γ_L représentent, respectivement, la force de l'oscillateur et la largeur spectrale des oscillateurs de Lorentz. $\Delta\epsilon$ peut être interprété comme un facteur de pondération. Les parties réelle et imaginaire de cette fonction sont tracées sur la figure I.1. On note un meilleur accord avec les valeurs expérimentales obtenues par Johnson et Christy [11] sur l'ensemble du spectre.

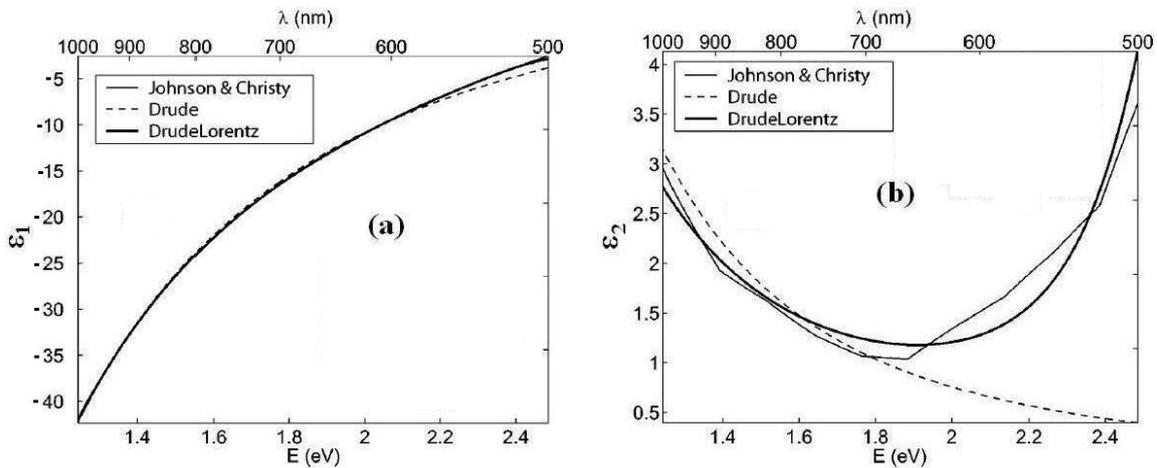


Figure I.1 : Fonction diélectrique de l'or mesurée expérimentalement par Johnson et Christy [11] et ajustée par les modèles de Drude et Drude-Lorentz. (a) partie réelle, (b) partie imaginaire. Extrait de [12]

I.3 Modèle de Drude à deux points critiques

Le modèle de Drude-Lorentz décrit suffisamment bien les propriétés optiques de quelques métaux nobles comme l'argent. Dans le cas de l'or, en raison de ses propriétés optiques un peu difficile à représenter analytiquement dans la gamme spectrale du visible (les transitions interbandes sont importantes dans cette gamme), ce modèle ne donne pas de bon résultats même en rajoutant plusieurs termes Lorentziens [13]. En effet il faut passer à un

modèle où la contribution de ces transitions interbandes seront prise en compte d'une façon plus complète essentiellement dans la gamme optique. Etchegoin et al.[14, 15] ont proposé un modèle dont la formule analytique est la suivante :

$$\varepsilon_{D2CP}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\gamma} + \sum_{p=1}^{p=2} G_p(\omega) \quad (1.12)$$

avec :

$$G_p(\omega) = A_p \Omega_p \left(\frac{e^{i\phi_p}}{\Omega_p - \omega - i\Gamma_p} + \frac{e^{-i\phi_p}}{\Omega_p + \omega + i\Gamma_p} \right) \quad (1.13)$$

Les deux premiers termes de l'équation (1.12) représentent la contribution classique de Drude. La somme représente la contribution des transitions interbandes avec l'amplitude A_p , l'énergie du gap Ω_p , la phase ϕ_p et l'élargissement Γ_p .

La comparaison de l'ajustement de cette fonction avec le modèle à 4 Lorentziens (4L) [16] est montrée sur la figure I.2. Elle démontre la précision du modèle de Drude à deux points critiques dans la description des fonctions diélectriques de l'or et de l'argent, avec moins de paramètres à déterminer.

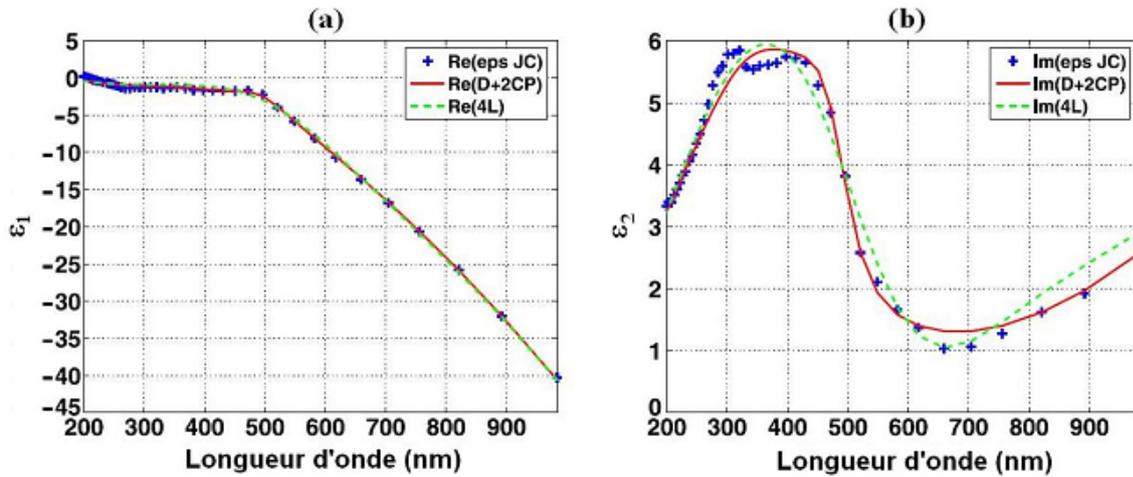


Figure I.2: Fonction diélectrique mesurée expérimentalement par Johnson et Christy comparée aux modèles 4L et Drude à 2 points critiques. (a) Partie réelle, (b) partie imaginaire. Extrait de [17]

II. Qu'est-ce qu'un plasmon ?

II.1 Plasmon de volume

Un métal peut être assimilé à un plasma dans lequel les électrons de conduction se déplacent librement. La densité électronique peut fluctuer et l'énergie d'oscillation des électrons peut être quantifiée. Le quantum d'énergie associé à ces oscillations est le plasmon de volume dont la pulsation est donnée par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\epsilon_0 m}} \quad (1.14)$$

L'énergie de ces plasmons est de l'ordre de 10 à 20 eV. Il n'est donc pas possible de les exciter avec une excitation optique dans le visible d'où la nécessité d'utiliser des électrons ou des rayons X pour les exciter.

II.2 Plasmon de surface délocalisé

Une extension importante de la physique des plasmons est le concept de plasmon de surface. La théorie de Maxwell montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces ondes sont associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal (figure I.3.a). On les appelle "plasmons de surface délocalisés". Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-diélectrique. L'intensité du champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface (figure I.3.b).

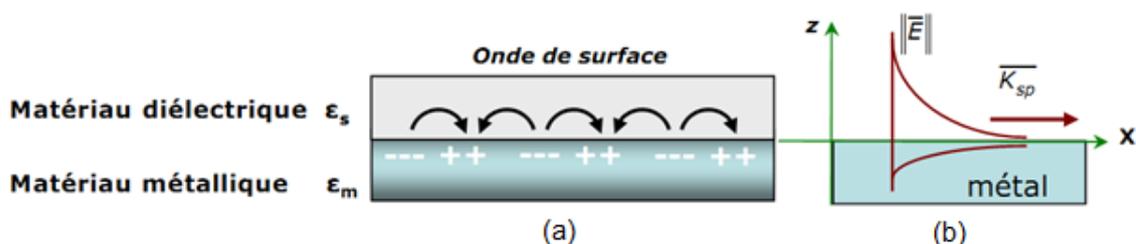


Figure I.3 : (a) Représentation schématique de l'oscillation des charges à l'interface métal/diélectrique, (b) Décroissance exponentielle du champ électromagnétique de part et d'autre de l'interface.

La résolution des équations de Maxwell en appliquant les conditions de continuité à l'interface métal/diélectrique conduit à la relation de dispersion suivante [18] :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.15)$$

ϵ_m et ϵ_d sont, respectivement, les constantes diélectriques du métal et du diélectrique.

La courbe de dispersion du plasmon de surface est toujours située sous celle de la lumière (figure I.4). Cela signifie que le couplage entre la lumière radiative et le plasmon de surface n'est pas possible en éclairant directement le métal par une source de lumière. On dit alors que le plasmon de surface est une onde non radiative. Pour rendre ce couplage possible, plusieurs techniques peuvent être utilisées telles que : le couplage par réseau et le couplage par prisme [18].

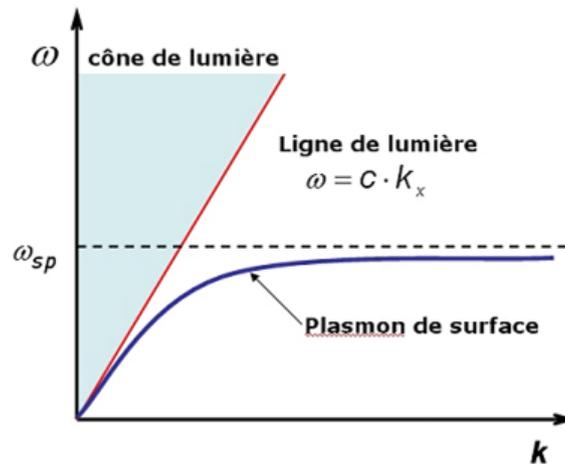


Figure I.4 : Courbe de dispersion de plasmon de surface et la droite de lumière dans le vide

II.3 Plasmon de surface localisé

Les plasmons de surface existent aussi pour des nanoparticules métalliques. Ces plasmons diffèrent des plasmons de surface délocalisés par différentes propriétés : l'effet de la taille et la composition des nanoparticules ainsi que leurs environnements ont une influence marquante sur la position de la résonance. Ces plasmons sont radiatifs et peuvent donc se coupler directement avec la lumière. Ils présentent un fort confinement du champ

électromagnétique au voisinage des nanoparticules métalliques et ils ne se propagent que sur des distances nanométriques, d'où leur dénomination de "plasmons de surface localisés".

Le plasmon de surface localisé est le résultat d'interaction de la lumière avec la matière. On peut le décrire qualitativement avec une approche classique simple : une nanoparticule métallique est constituée d'un cœur ionique et d'électrons qui se déplacent librement dans celle-ci. Lorsque cette NP est éclairée par un champ électromagnétique, un champ opposé se crée à l'intérieur de celle-ci, ce qui induit une oscillation des charges dont l'intensité est maximale pour la fréquence de résonance, cette dernière peut être déterminée en mesurant le spectre d'extinction qui montre l'existence du LSPR.

II.3.1 Calculs théoriques

II.3.1.1 Théorie de Mie

Un calcul exact du LSP nécessite la résolution des équations de Maxwell au niveau des NPs en utilisant les conditions aux limites appropriées. La solution analytique ne peut être obtenue que pour certaines géométries. Gustav Mie (1908) a développé une théorie qui fournit la solution exacte pour les NPs sphériques à condition qu'elles soient suffisamment éloignées (pas d'interaction entre elles) [4]. Dans ce cas la section efficace d'extinction est donnée par :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) Re [a_L + b_L] \quad (1.16)$$

avec :

$$a_L(x) = \frac{m\psi_L(mx) \cdot \psi'_L(x) - \psi_L(x) \cdot \psi'_L(mx)}{m\psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - \psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)} \quad (1.17)$$

$$b_L(x) = \frac{\psi_L(mx) \cdot \psi'_L(x) - m\psi_L(x) \cdot \psi'_L(mx)}{\psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - m\psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)} \quad (1.18)$$

$x = k.R$ où k est le vecteur d'onde de la lumière dans la matrice transparente et R le paramètre de taille de la nanoparticule. $m = \frac{n_m}{n}$ où n_m et n représentent, respectivement, les indices de réfraction du métal et de la matrice diélectrique environnante. ψ_L et η_L sont les fonctions de Bessel-Riccatti. Ces équations sont difficiles à résoudre analytiquement mais elles sont calculables numériquement.

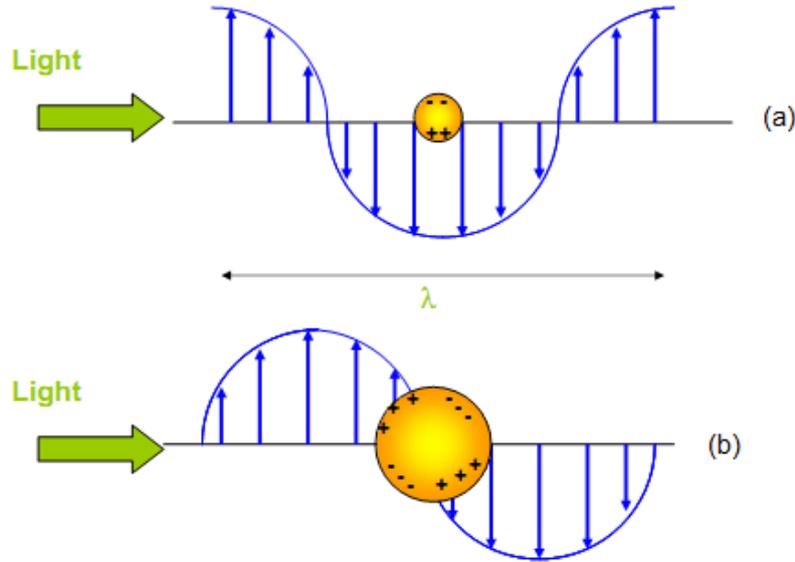


Figure I.5 : Représentation de la distribution des charges dans la NP sphérique sous l'effet d'un champ électromagnétique. (a) Cas d'une NP de taille très petite devant la longueur d'onde LSPR (b) Cas d'une NP de taille comparable à la longueur d'onde LSPR.

II.3.1.2 Modèle dipolaire ou approximation quasi statique

Cette approximation est justifiée pour des NPs sphériques ayant des diamètres très petits devant la longueur d'onde de résonance du LSP ($2R < \lambda/10$). En effet, le champ électrique peut être considéré comme uniforme à l'intérieur de la NP qui peut ainsi être décrite par un dipôle (figure I.5.a). Dans le cadre de cette approximation les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont données respectivement par :

$$\sigma_{ext} = \frac{18V\pi\epsilon_D^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_D)^2 + \epsilon_2^2} \quad (1.19)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{144V^2\pi^4\varepsilon_D^2}{\lambda^4} \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_D)^2 + \varepsilon_2^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_D)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1.20)$$

ε_D est la constante diélectrique de la matrice environnante. ε_1 et ε_2 sont, respectivement, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du métal. Pour un même environnement le rapport des deux sections efficaces est proportionnel au volume des nanoparticules :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \quad (1.21)$$

Pour les nanoparticules de petites dimensions, la diffusion est donc négligeable et l'extinction est largement dominée par l'absorption.

Lorsque la taille des NPs augmente, cette approximation trouve ses limites puisque le champ à l'intérieur de la NP ne peut plus être considéré comme uniforme (figure I.5.b). Dans ce cas, des modes multipolaires apparaissent et leurs contributions sont prises en compte dans le cadre de la théorie de Mie.

II.3.1.3 Théories des fonctions diélectriques effectives

Une autre approche pour déterminer les propriétés optiques des NPs métalliques consiste à remplacer le système hétérogène, formé par les NPs et le milieu diélectrique environnant, par un milieu homogène avec une fonction diélectrique effective ($\varepsilon_{eff1} + i\varepsilon_{eff2}$). Plusieurs théories basées sur cette approche ont été développées. La première, proposée par Newton [19, 20], définit la fonction diélectrique effective comme la moyenne des fonctions diélectriques des NPs et du milieu diélectrique pondérées par leur fraction volumique d'inclusion f :

$$\varepsilon_{eff} = f \cdot \varepsilon + (1 - f)\varepsilon_D \quad (1.22)$$

Cependant, la meilleure approche dans le cadre de ces théories fut celle développée par Maxwell-Garnett qui propose de remplacer le système hétérogène par un matériau homogène

présentant la même polarisation diélectrique lorsqu'il est soumis à l'excitation lumineuse [21, 22, 23]. Dans ce cas la fonction diélectrique effective est donnée par :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_D}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_D} = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_D}{\varepsilon + 2\varepsilon_D} \quad (1.23)$$

Le résultat fourni par cette théorie pour des NPs de très petites dimensions est en très bon accord avec celui trouvé par l'approximation dipolaire. Le modèle de Maxwell-Garnett présente un avantage intéressant du fait qu'il peut être modifié pour tenir compte des interactions entre NPs et de la forme non sphérique de celles-ci.

II.3.2 Paramètres influençant le plasmon de surface localisé

L'un des aspects les plus attrayants que présente le plasmon de surface localisé dans les différentes applications est la sensibilité de sa résonance à plusieurs paramètres. Le pouvoir de contrôler ces facteurs nous donne la capacité de manipuler la lumière à l'échelle nanométrique ouvrant ainsi la voie à de nouvelles technologies de plus en plus puissantes.

II.3.2.1 Effet de la taille

La taille des nanoparticules métalliques a un effet considérable sur le pic de résonance plasmonique de surface. Dans ce cadre on peut distinguer deux régimes : le cas des petites nanoparticules ($R \sim 50nm$) où la taille affecte principalement l'intensité et la largeur du pic de résonance, tandis que son effet sur la position du pic est réduit. Pour le cas des grandes nanoparticules ($R > 50nm$), l'effet de la taille apparait clairement même sur la position de résonances [24]

II.3.2.2 Effet de la forme

Un autre paramètre influençant l'efficacité d'extinction de la nanoparticule est la forme de celle-ci. Une légère déviation morphologique par rapport à la forme sphérique a un impact considérable sur la LSPR. On peut prendre l'exemple d'une nanosphère d'or à laquelle on adopte une forme plus allongée. Le pic de résonance s'en trouve dégénéré, les deux maxima

correspondant aux modes électroniques oscillant selon les différents axes de la nanoparticule. En utilisant une lumière polarisée pour l'excitation du plasmon on pourra exciter séparément un des modes précédents [25].

II.3.2.3 Effet de la composition

La figure I.6 représente la section efficace d'extinction de particules sphériques de cuivre, d'or et d'argent de même volume calculée dans le cadre de l'approximation quasi statique. De cette figure, on peut déduire que la nature de métal de la nanoparticule affecte la position de pic de résonance, son amplitude (LSPR plus marquée pour l'argent que pour l'or et le cuivre) et sa largeur (pic de résonance plus étroit pour l'argent que pour l'or et le cuivre). Il s'en suit donc un effet sur la durée de vie du plasmon de surface τ_{pl} (inversement proportionnelle à la largeur à mi-hauteur du pic $\Delta\omega \cdot \tau_{pl} = 1$) qui est plus importante dans le cas d'argent.

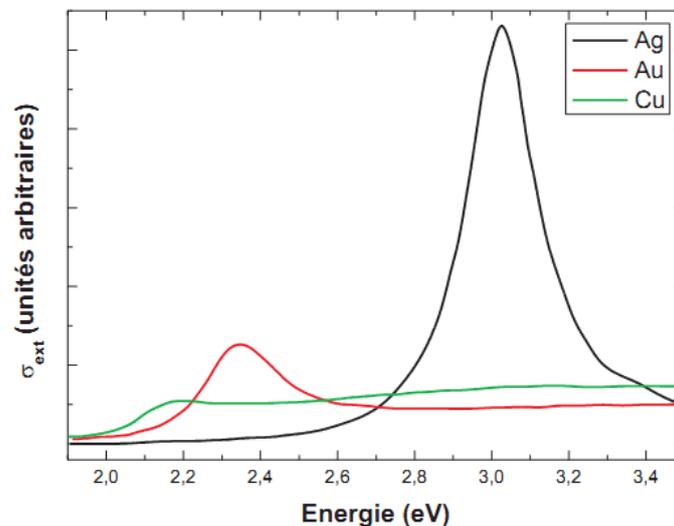


Figure I.6 : Section efficace d'extinction de nanoparticules sphériques, de métaux nobles de même volume dans une matrice de silice, calculée dans l'approximation quasi statique.

Extrait de [26].

II.3.2.4 Effet de L'environnement

L'environnement immédiat de la nanoparticule métallique influence la LSPR d'une manière significative. La figure I.7 représente la section efficace d'extinction d'une nanoparticule sphérique d'or au sein de différentes matrices diélectriques. On note un décalage de la LSPR vers le rouge accompagné d'une augmentation de son amplitude et d'un rétrécissement de sa largeur spectrale (donc une augmentation de la durée de vie du plasmon de surface) lorsque l'indice du milieu diélectrique augmente.

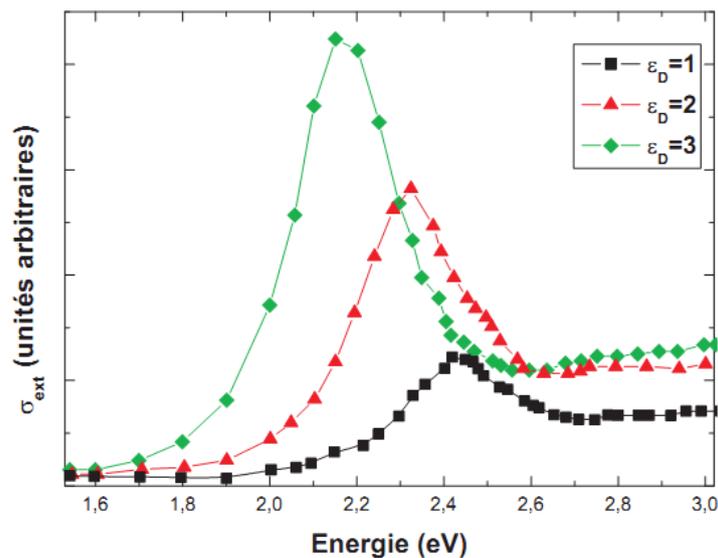


Figure I.7 : Sections efficaces d'extinction pour des nanoparticules d'Or, de diamètre 10 nm pour différentes matrices hôtes, calculées dans l'approximation quasi-statique. Extrait de [24].

II.3.3 Quelques applications du plasmon de surface localisé

Détection de biomolécules

L'application des plasmons de surfaces à la détection de molécules est basée sur le décalage spectral de la résonance plasmon après adsorption de ces dites molécules biologiques ou chimiques sur des nanoparticules métalliques. Ces nanoparticules sont fabriquées soit par des techniques de lithographie, soit par synthèse chimique avec des formes diverses comme des sphères, des bâtonnets.... Le décalage de la résonance plasmon est sensible à la variation locale de l'indice de réfraction due aux molécules présentes sur les nanoparticules métalliques [27].

De nombreuses applications dans le domaine de la médecine sont basées sur des méthodes similaires. On peut citer l'exemple du traitement de cancer par la technique dite « ablation thermique ». Son principe consiste à l'application locale d'une chaleur (par rayonnement laser proche IR) afin de détruire de manière sélective les tissus malades. Bien que ces traitements soient beaucoup plus simples comparés aux traitements chirurgicaux conventionnels, leur efficacité est limitée par la capacité à appliquer de la chaleur localement sans détruire des tissus sains. La résonance plasmonique de nanoparticules métalliques est alors exploitée pour l'amélioration de cette technique dans la mesure où leur présence sur les tumeurs cancéreuses favorise la concentration et le confinement du rayonnement aux voisinages immédiat des tissus malades [28, 29].

La spectroscopie Raman

Cette technique d'analyse était freinée depuis de nombreuses années par son manque de sensibilité et le coût élevé des sources lasers, des spectromètres et des détecteurs. L'utilisation des nanoparticules métalliques comme substrat a permis de franchir ces limitations et de rendre cette technique (dite SERS pour Surface Enhanced Raman Spectroscopy) plus puissante et plus efficace du fait du confinement et de l'amplification du champ générés au niveau de ces nanoparticules. Ce qui permet de recevoir un signal intense en utilisant des spectromètres et des détecteurs moins coûteux [30].

Technologie de l'information

Le plasmon de surface localisé a permis, par sa capacité de concentrer la lumière sur des tailles nanométriques, la conception de dispositifs optiques comme les nanoantennes, les lentilles et les résonateurs avec des performances améliorées. Sa propriété de manipuler la lumière a attiré l'attention des chercheurs dans le domaine de l'écriture et la lecture de l'information sur des tailles sub-longueur d'onde [31, 32].

Énergie solaire et diodes électroluminescentes (LED)

Les cellules photovoltaïques et les diodes électroluminescentes sont des dispositifs basés sur deux principes opposés. Le premier, consiste à générer un courant électrique en absorbant la lumière, tandis que le deuxième génère de la lumière lorsqu'il est parcouru par un courant électrique (le principe de fonctionnement de ce dernier dispositif sera détaillé dans le chapitre 3). Cependant l'utilisation des nanoparticules métalliques est d'égal intérêt pour

les deux dispositifs à travers la possibilité de générer un champ électromagnétique intense localisable à l'intérieur de la zone d'utilité dite la zone active.

Les diodes électroluminescentes organiques (OLED) :

En raison des limitations rencontrées dans les matériaux organiques (faible conduction électrique entre autres), le rendement des OLED reste modeste, limitant ainsi leurs utilisations dans le domaine industriel. Plusieurs études, menées ces dernières années, montrent l'amélioration de l'émission des OLEDs par effet plasmonique à travers l'incorporation de nanoparticules métalliques à l'intérieur de ces dispositifs [6, 7, 8, 9]. L'une des explications de l'exaltation de l'émission du fluorophore par effet plasmonique est basée sur un processus en deux étapes [33] : d'abord un transfert d'énergie de l'émetteur vers le mode LSPR, ensuite l'énergie de ce dernier est couplée à un mode propagatif. Cela fait que l'émission d'un fluorophore à proximité d'une nanoparticule est exaltée par effet plasmonique. Evidemment cela dépend de plusieurs paramètres tels que la taille, la géométrie et la nature des NPs et également la distance entre le fluorophore et les NPs.

Conclusion

Dans ce présent chapitre nous avons donné quelques modèles décrivant la fonction diélectrique des métaux nobles selon qu'on tienne compte ou pas des transitions interbandes. Nous avons aussi explicité l'origine et les propriétés des plasmons de surface en faisant la distinction entre plasmons de surface localisés et délocalisés tout en donnant quelques théories permettant leurs déterminations analytiques. Nous avons également donné quelques paramètres influençant la LSPR. Enfin, quelques exemples d'applications, exploitant les nanoparticules métalliques et leurs propriétés plasmoniques, sont présentés.

CHAPITRE II : Étude paramétrique par FDTD de la résonance plasmonique d'un réseau de nanoparticules métalliques

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter une étude paramétrique par la méthode aux différences finies dans le domaine temporel (FDTD pour Finite-Difference Time-Domain) d'un dispositif plasmonique constitué de nanoparticules métalliques déposées sur un substrat diélectrique. Dans un premier temps, nous rappelons brièvement les principes de bases de la méthode FDTD. Par la suite, cette méthode sera appliquée au calcul des spectres d'extinction optique d'un réseau de nanoparticules métalliques (Or). L'effet des différents paramètres géométriques ainsi que celui d'une matrice organique (Alq₃) sur ces spectres seront simulés.

I. Bref rappel sur la méthode FDTD

La FDTD est une méthode de résolution des équations aux dérivées partielles. Elle a été proposée par K. Yee en 1966 [34]. Grace à ses avantages et à l'outil informatique qui devient de plus en plus performant, cette méthode ne cesse de gagner d'utilisateurs pour des applications dans des domaines variés.

La méthode FDTD permet la résolution des équations de Maxwell décrivant des situations où la variation temporelle du champ électrique \vec{E} (magnétique \vec{H}) est dépendante de la variation spatiale du champ magnétique \vec{H} (électrique \vec{E}). Dans un repère cartésien les équations de Maxwell s'écrivent:

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right] \quad (2.1.a)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right] \quad (2.1.b)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right] \quad (2.1.c)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right] \quad (2.1.d)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right] \quad (2.1.e)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right] \quad (2.1.f)$$

La méthode FDTD consiste à résoudre ce système d'équations aux dérivées partielles par une discrétisation du temps et de l'espace. En effet la dérivée d'une fonction f se calcule de la manière suivante:

$$f'(x) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta) - f(x - \Delta)}{2\Delta} \quad (2.2)$$

Si Δ est très petit, cette dérivée est approchée comme suivant :

$$f'(x) \approx \frac{f(x + \Delta) - f(x - \Delta)}{2\Delta} \quad (2.3)$$

La méthode FDTD est basée sur ce principe de discrétisation aux différences centrées des dérivées partielles apparaissant dans les équations de Maxwell. Dans l'espace et suivant l'une des directions principales (x , y ou z), chaque point de calcul est séparé de son voisin par une distance Δ dite pas de discrétisation spatiale. Notre volume de calcul sera donc un parallélépipède rectangle découpé en $(N_x \times N_y \times N_z)$ cellules élémentaires de volume $(\Delta x \times \Delta y \times \Delta z)$. Δx , Δy , Δz dénotent respectivement les pas de discrétisation spatiale dans les directions Ox , Oy et Oz . Une des faces de ce parallélépipède est représentée sur la figure II.1.

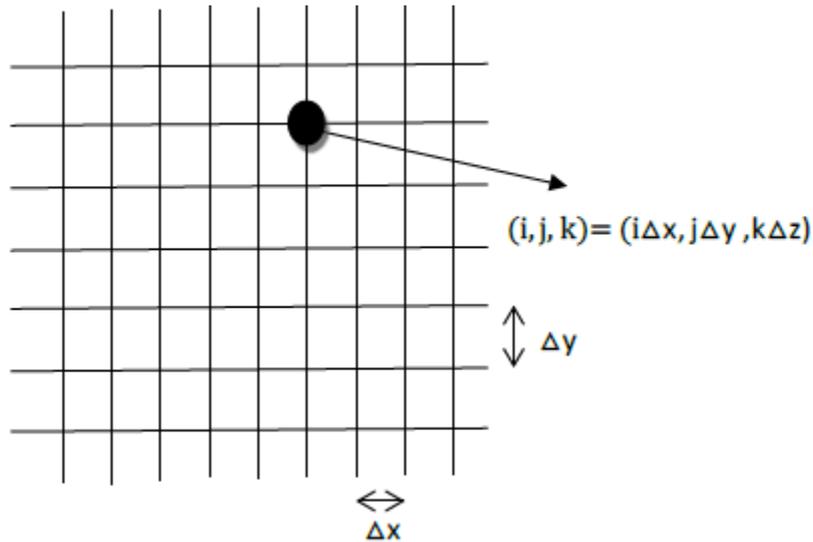


Figure II.1 : Face (xy) du parallélépipède représentant la zone de calcul

Le temps aussi est discrétisé avec un pas temporel Δt . A chaque instant de calcul t est associé un entier n vérifiant la relation :

$$t = n. \Delta t$$

Pour exprimer une des composantes des champs \vec{E} et \vec{H} (soit U) à un instant t et au nœud (x_i, y_j, z_k) on adoptera la notation suivante :

$$U(x_i, y_j, z_k, t) = U_{i,j,k}^n \quad (2.3)$$

La dérivée temporelle de U s'exprime alors :

$$\left[\frac{\partial U}{\partial t} \right]_{i,j,k} = \frac{U_{i,j,k}^{n+\frac{1}{2}} - U_{i,j,k}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} \quad (2.4)$$

De la même façon on aura les dérivées spatiales de U

$$\left[\frac{\partial U}{\partial x} \right]_{j,k,n} = \frac{U^n_{i+\frac{1}{2},j,k} - U^n_{i-\frac{1}{2},j,k}}{\Delta x} \quad (2.5.a)$$

$$\left[\frac{\partial U}{\partial y} \right]_{i,k,n} = \frac{U^n_{i,j+\frac{1}{2},k} - U^n_{i,j-\frac{1}{2},k}}{\Delta y} \quad (2.5.b)$$

$$\left[\frac{\partial U}{\partial z} \right]_{i,j,n} = \frac{U^n_{i,j,k+\frac{1}{2}} - U^n_{i,j,k-\frac{1}{2}}}{\Delta z} \quad (2.5.c)$$

La détermination spatiale des composantes des champs se fait en adoptant la démarche de Yee qui consiste à calculer les composantes du champ électromagnétique en des points différents dans une maille élémentaire. Les composantes du champ électrique \vec{E} sont calculées au milieu des arêtes tandis que celles du champ magnétique \vec{H} sont déterminées au milieu des faces de la maille (voir figure II.2).

L'incrémentation temporelle dans le schéma de Yee se fait par une formulation « saute-mouton » ou « leap-frog », les composantes du champ \vec{H} sont calculées aux instants multiples impairs du demi pas temporel $\frac{\Delta t}{2}$, alors que les celles du champ \vec{E} sont mises à jour aux instants multiples pairs ou vice versa (figure II.3).

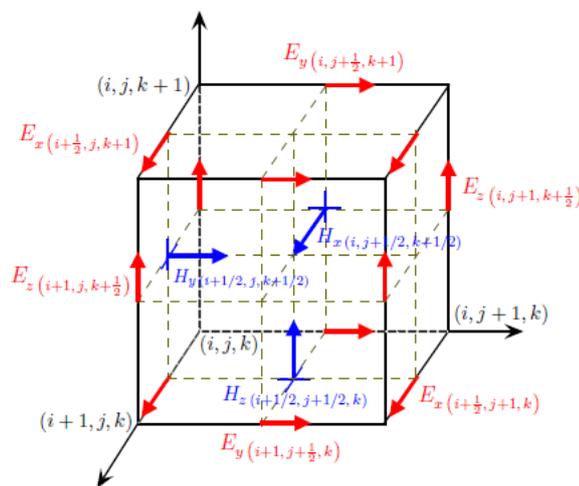


Figure II.2 : Maille élémentaire de Yee (points de calcul des composantes de \vec{E} et \vec{H})

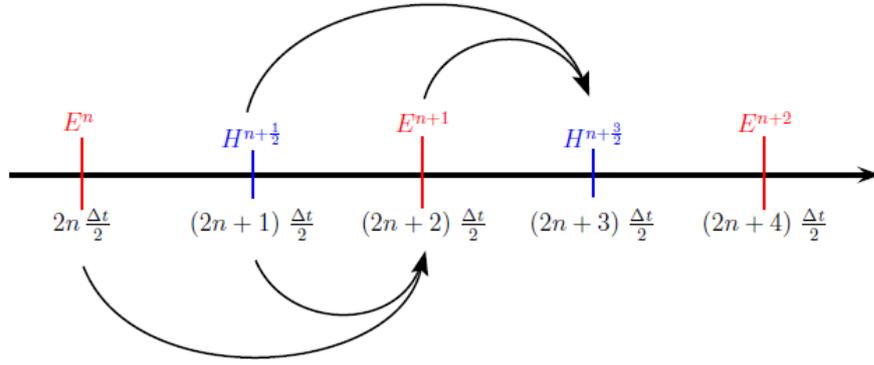


Figure II.3 : Discrétisation temporelle dans le schéma de Yee.

La discrétisation spatiale et temporelle des équations (2.1) selon le schéma de Yee nous amène au système itératif suivant :

$$H_x^{n+\frac{1}{2}} = H_x^{n-\frac{1}{2}} - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left[\left(E_z^n_{(i,j+1,k+\frac{1}{2})} - E_z^n_{(i,j,k+\frac{1}{2})} \right) + \left(E_y^n_{(i,j+\frac{1}{2},k)} - E_y^n_{(i,j+\frac{1}{2},k+1)} \right) \right] \quad (2.6.a)$$

$$H_y^{n+\frac{1}{2}} = H_y^{n-\frac{1}{2}} - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left[\left(E_x^n_{(i+\frac{1}{2},j,k+1)} - E_x^n_{(i+\frac{1}{2},j,k)} \right) + \left(E_z^n_{(i,j,k+\frac{1}{2})} - E_z^n_{(i+1,j,k+\frac{1}{2})} \right) \right] \quad (2.6.b)$$

$$H_z^{n+\frac{1}{2}} = H_z^{n-\frac{1}{2}} - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left[\left(E_y^n_{(i+1,j+\frac{1}{2},k)} - E_y^n_{(i,j+\frac{1}{2},k)} \right) + \left(E_x^n_{(i+\frac{1}{2},j,k)} - E_x^n_{(i+\frac{1}{2},j+1,k)} \right) \right] \quad (2.6.c)$$

$$E_x^{n+1} = E_x^n_{(i+\frac{1}{2},j,k)} + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} \left[\left(H_z^n_{(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k)} - H_z^n_{(i+\frac{1}{2},j-\frac{1}{2},k)} \right) + \left(H_y^n_{(i+\frac{1}{2},j,k-\frac{1}{2})} - H_y^n_{(i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2})} \right) \right] \quad (2.6.d)$$

$$E_y^{n+1} = E_y^n_{(i,j+\frac{1}{2},k)} + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} \left[\left(H_x^n_{(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2})} - H_x^n_{(i,j+\frac{1}{2},k-\frac{1}{2})} \right) + \left(H_z^n_{(i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k)} - H_z^n_{(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k)} \right) \right] \quad (2.6.e)$$

$$E_z^{n+1} = E_z^n_{(i,j,k+\frac{1}{2})} + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} \left[\left(H_y^n_{(i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2})} - H_y^n_{(i-\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2})} \right) + \left(H_x^n_{(i,j-\frac{1}{2},k+\frac{1}{2})} - H_x^n_{(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2})} \right) \right] \quad (2.6.f)$$

avec : $\Delta = \Delta x = \Delta y = \Delta z$.

Diminuer le pas de discrétisation (pour mieux décrire les objets fins dans la grille FDTD) demande d'augmenter le nombre de points de calcul nécessitant un temps et un espace mémoire plus importants. Dans notre cas, un maillage adaptatif (non uniforme) est utilisé pour bien décrire les éléments fins sans pour autant alourdir notre méthode.

Notre domaine de calcul FDTD est délimité par deux types de conditions aux limites :

- Les couches parfaitement absorbantes de Bérenger [35] (PML pour Perfectly Matched Layer) pour décrire l'espace libre : cette condition permet d'éviter les réflexions non physiques du champ à l'intérieur de la zone de calcul, elle repose sur la condition d'adaptation d'impédance à l'interface entre deux milieux de même indice mais dont l'un est absorbant.
- Les conditions aux limites périodiques de Floquet-Bock [10] suivant les directions de périodicité.

Pour assurer la stabilité (éviter des solutions infinies) de la méthode FDTD, les pas de discrétisation spatiotemporels doivent satisfaire le critère suivant [36] :

$$\Delta t \leq \left[c \cdot \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}} \right]^{-1} \quad (2.7)$$

II. Effet des paramètres géométriques sur le plasmon de surface localisé

Dans cette partie, on s'intéressera à l'étude numérique par FDTD de l'effet des paramètres géométriques des nanoparticules métalliques sur leurs spectres d'extinction optique. Le code de calcul utilisé dans le cadre de ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'équipe « Modélisation et optimisation des systèmes électromagnétiques » du laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ) et celle « Nano-Optique et Champ Proche » du Département d'Optique P.M. DUFFIEUX [26, 37, 38, 39]. Nous avons modélisé des nanoparticules de différentes formes, tailles ... déposées sur un substrat verre/ITO.

L'indice optique de l'ITO et celui du verre sont pris égaux à 2 et 1.5 respectivement. Pour les milieux dispersifs, nous avons choisi le modèle de Drude à deux points critiques pour sa bonne description de la fonction diélectrique des métaux nobles dans la gamme optique.

II.1 Effet de la forme des nanoparticules

Dans le but d'étudier l'effet de la forme des nanoparticules sur le spectre d'extinction optique, nous avons considéré des nanoparticules d'or avec trois géométries différentes ayant un même volume : sphère (diamètre $d=42$ nm), cylindre debout et cylindre couché (diamètre $d=40$ nm, hauteur $h=30$ nm). La constante du réseau de ces nanoparticules, déposées sur un substrat verre/ITO, est fixée à $\Lambda=70$ nm. Les spectres d'extinction pour ces trois géométries sont représentés sur la figure II.4.

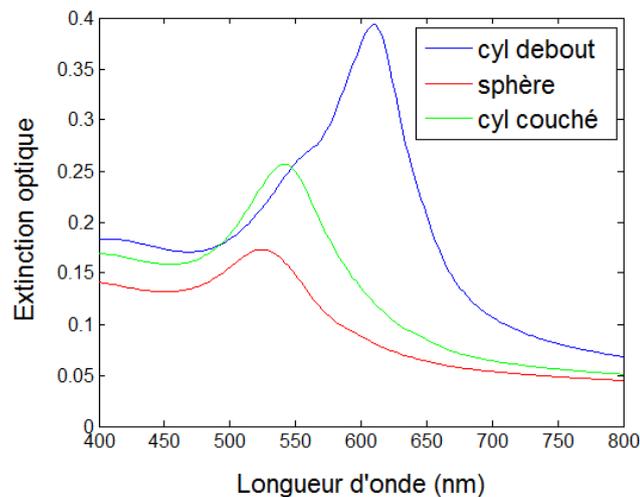


Figure II.4- Spectre d'extinction des nanoparticules d'or disposées en réseau carré ($\Lambda=70$ nm) avec différentes géométries pour un même volume ($R_{\text{sphère}}=21$ nm, $R_{\text{cylindre}}=20$ nm, $L_{\text{cylindre}}=30$ nm)

Sur cette figure, on observe que la position de résonance est déplacée un peu vers le rouge en remplaçant la sphère par le cylindre couché. Ce redshift (déplacement vers le rouge) est accompagné d'une augmentation de l'intensité d'extinction. Ce shift vers le rouge ainsi

que l'amélioration de l'intensité d'extinction sont beaucoup plus prononcée en passant au cylindre debout. Cette augmentation de l'intensité d'extinction est probablement due à la section géométrique des nanoparticules, projetée sur le substrat, plus importante dans le cas des cylindres debout.

II.2 Effet de la taille et de l'espacement entre nanoparticules

Pour mettre en évidence l'effet de la taille des nanoparticules sur le pic de résonance, nous avons considéré dans un premier temps un réseau carré de plots cylindrique déposé sur un substrat verre/ITO (figure II.5). Pour cette structure, nous avons mené deux études : dans la première, la hauteur est fixée et le diamètre des cylindres varie et dans la deuxième, nous avons fixé le diamètre en faisant varier la hauteur des cylindres.

Sur la figure II.6 sont représentés les spectres d'extinctions des deux cas précédents. On note que l'effet du diamètre est important sur l'intensité et la largeur du spectre d'extinction (figure II.6 a), tandis que celui de la hauteur (figure II.6 b) est presque négligeable. On peut donc conclure que, dans ce cas particulier de l'incidence normale, l'exaltation de l'intensité d'extinction est due à l'augmentation de la section géométrique des particules. Ceci confirme l'explication avancée précédemment concernant le grand pic d'extinction obtenu dans le cas d'un cylindre debout comparativement aux cas d'une sphère et d'un cylindre couché ayant un même volume.

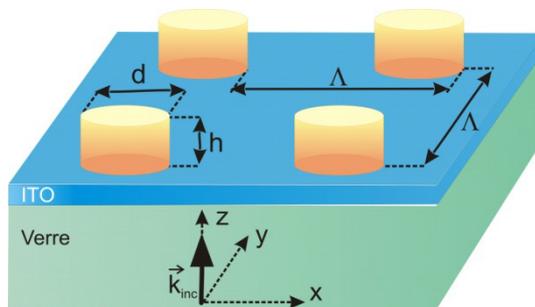


Figure II.5- Structure carrée 2D périodique de nanoparticules cylindriques utilisée dans nos calculs FDTD

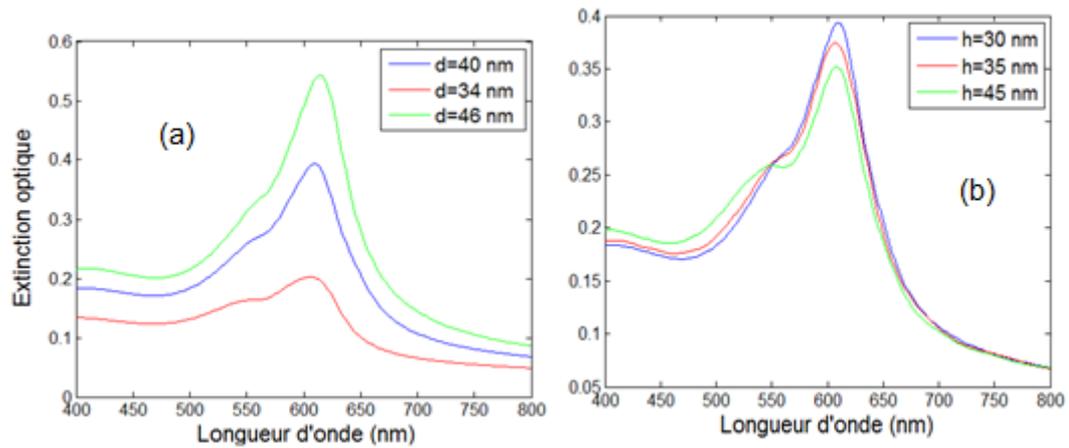


Figure II.6- Spectres d'extinction d'un réseau carré périodique ($\Lambda=70$ nm) de plots cylindriques déposés sur verre/ITO pour (a) hauteur fixe $h=30$ nm diamètre variant ($d=34$, 40 , 46 nm) et (b) diamètre fixe $d=40$ nm en variant la hauteur ($h=30$, 35 , 45 nm)

Un autre paramètre pouvant aussi modifier le pic de résonance plasmonique est la période du réseau. Pour cela, nous avons effectué des simulations pour plusieurs paramètres du réseau en fixant la taille des nanoparticules dans le cas de la structure représentée sur la figure II.5. Les spectres obtenus sont illustrés sur la figure II.7. En rapprochant les nanoparticules, on constate une augmentation de l'intensité du pic d'extinction ainsi qu'un léger décalage vers les grandes longueurs d'onde de sa position.

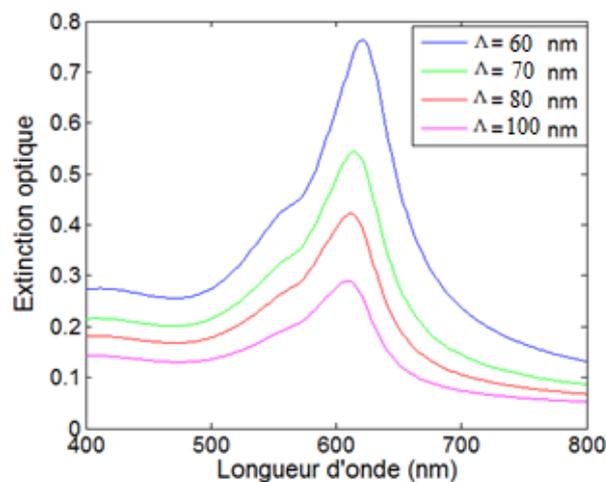


Figure II.7- Spectres d'extinction d'un réseau carré périodique de plots cylindriques déposés sur verre/ITO pour une hauteur $h=30$ nm et un diamètre $d=46$ nm en variant le paramètre de réseau ($\Lambda=60$, 70 , 80 et 100 nm)

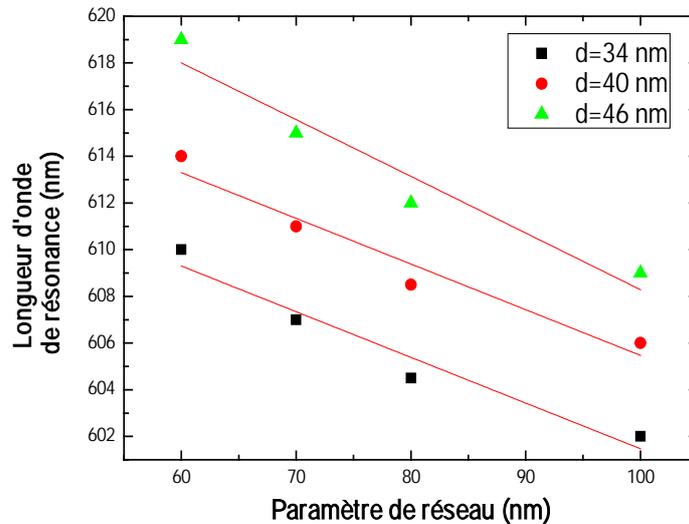


Figure II.8- Évolution de la position de résonance LSPR en fonction du paramètre du réseau pour différents diamètres.

L'évolution de la longueur d'onde de la LSPR en fonction de la période est illustrée sur la figure II.8 pour trois diamètres différents des particules cylindriques. Nous constatons un déplacement quasi linéaire de la longueur d'onde LSPR vers le bleu lorsqu'on augmente la période et vers le rouge lorsque l'on augmente le diamètre. On note aussi que les pentes des trois droites sont presque identiques (la longueur d'onde LSPR en fonction de la période évolue de la même façon pour les différents diamètres).

Pour voir si ces résultats obtenus dans le cas d'un cylindre debout restent valables pour d'autres géométries, nous avons repris l'étude précédente en considérant des nanoparticules à géométrie sphérique (figure II.9). La figure II.10 montre la variation des spectres d'extinction en fonction de la période (figure II.10.a) et en fonction du diamètre (figure II.10.b). Ces résultats sont bien similaires à ceux obtenus dans le cas des plots cylindriques, sauf que la longueur d'onde de résonance dans le cas des plots cylindriques est autour de 610 nm par contre dans le cas sphérique elle est au voisinage de 520 nm.

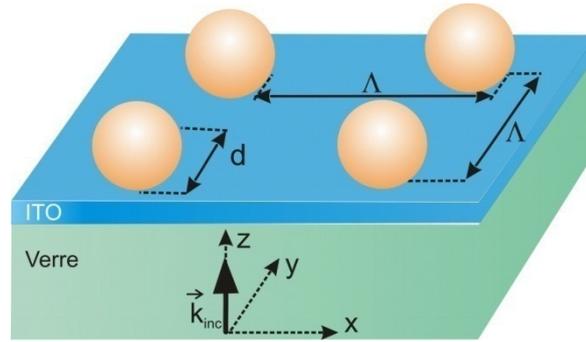


Figure II.9- Structure carrée 2D périodique de nanoparticules sphériques simulée par notre code FDTD

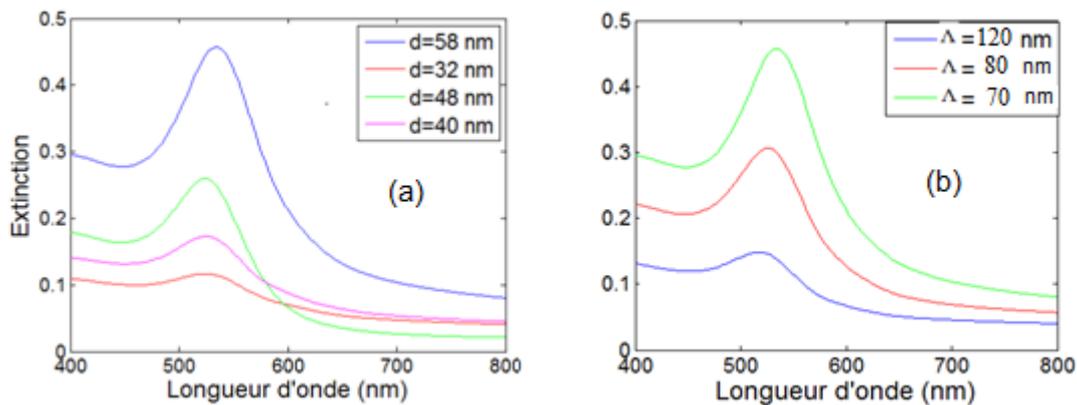


Figure II.10- Spectres d'extinction des nanoparticules sphériques déposées sur un substrat verre/ITO. (a) diamètre varie et période fixe ($\Lambda=70$ nm) et (b) période varie et diamètre fixe ($d=58$ nm).

Notons que dans tous les résultats présentés précédemment, la position spectrale de la LSPR n'est que légèrement affectée par la taille des nanoparticules, ce qui est dû au fait que notre étude s'est limitée au cas de NPs de petites dimension (<60 nm). Ces résultats sont prédits théoriquement dans le cas de l'approximation quasi statique.

III. Étude paramétrique de la LSPR en présence d'une couche organique (Alq₃)

Dans la première partie de nos simulations présentées précédemment on s'est intéressé à l'étude de l'effet des différents paramètres des nanoparticules sur la LSPR, dans le cas où le substrat et l'espace entre les nanoparticules est rempli d'air. Dans cette seconde partie on étudiera le comportement de ce LSPR en mettant ces particules dans une matrice organique (Alq₃). Ce type de matériau (organique) est très utilisé dans les dispositifs OLEDs (les détails sur les OLEDs et le matériau organique Alq₃ sont donnés dans le chapitre III) pour ses propriétés de fluorescence. Ces simulations préalables, dont le but est la maîtrise des différents paramètres sur LSPR, sont nécessaires pour une étude plus complète visant à améliorer les performances des OLEDs par des effets plasmoniques.

Dans tout ce qui suit, la permittivité diélectrique de l'Alq₃ est prise constante $n_{Alq_3} = 1.75$.

III.1 Cas d'un réseau de nanoparticules cylindriques

Nous avons commencé par la configuration représentée sur la figure II.5 ($d=40$ nm, $h=30$ nm, $\Lambda=70$ nm) et avons recouvert les nanoparticules d'or d'une couche d'Alq₃ d'épaisseur $h_{Alq_3}=60$ nm. Le spectre d'extinction obtenu est comparé à celui déterminé précédemment en absence de l'organique sur la figure II.11. On note que, en présence de la matière organique, le pic d'extinction optique est plus intense, plus large et sa position de résonance est décalée d'environ 60 nm vers le rouge comparativement au cas sans organique. Ces effets importants de la matière organique sur les spectres d'extinction des nanoparticules est probablement dû à l'apparition d'un plasmon de surface itinérant qui vient s'ajouter à celui localisé.

L'effet du diamètre et celui de la période sur les spectres d'extinction en présence de l'organique sont illustrés sur la figure II.12. On constate qu'en augmentant le diamètre, la position de résonance est shiftée vers le rouge avec une amélioration d'extinction (figure II.12.a). Par contre l'augmentation de la période fait diminuer cette intensité et décaler la longueur d'onde de résonance vers le bleu.

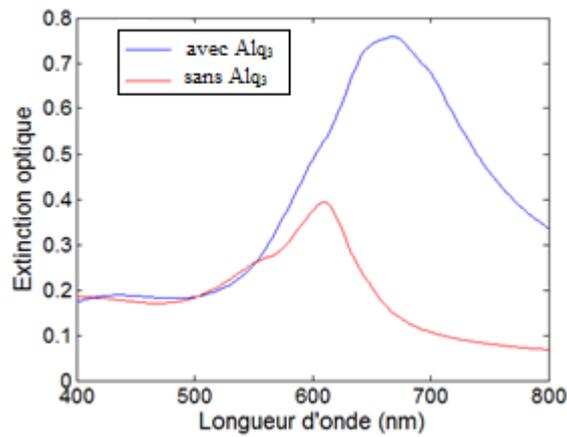


Figure II.11- Spectres d'extinction d'un réseau de nanoparticules d'or cylindriques ($d=40$ nm, $h=30$ nm, $\Lambda=70$ nm) déposé sur un substrat verre/ITO avec et sans la matière organique ($hAlq_3=60$ nm).

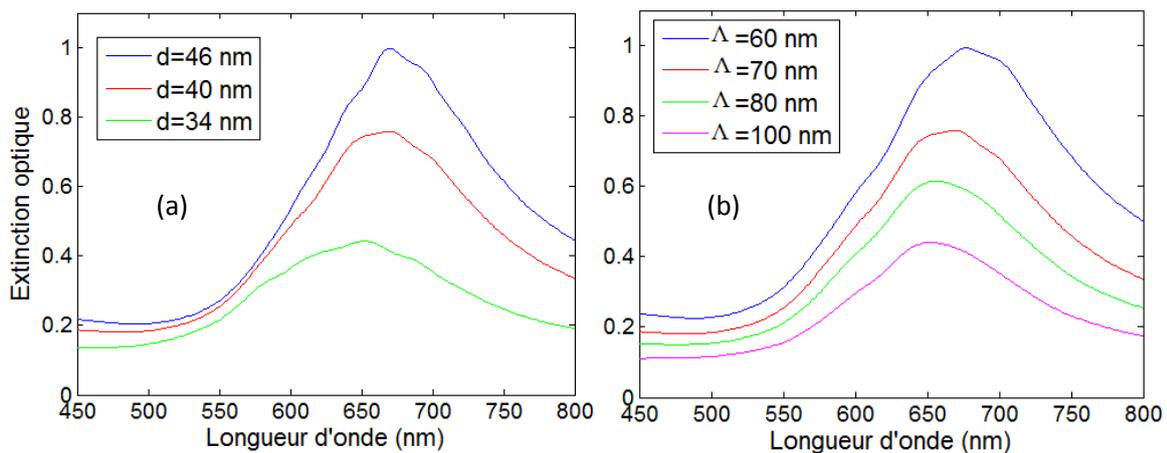


Figure II.12- Spectre d'extinction d'un réseau de nanoparticules d'or cylindriques déposées sur un substrat verre/ITO et recouvertes avec une couche d' Alq_3 ($h_{Alq_3} = 60$ nm) (a) diamètre varie et période fixe (b) période varie et diamètre fixe.

III.2 Cas d'un réseau de nanoparticules sphériques

Pour cette étude, nous avons repris le réseau de nanoparticules d'or sphériques représenté sur la figure II.9 ($d=48$ nm, $\Lambda=70$ nm) en présence d'une couche d' Alq_3 avec des épaisseurs différentes. Les épaisseurs considérées sont $h_{Alq_3}=0, 30, 48, 60, 80$ nm et ∞ (à partir du substrat jusqu'à l'infini).

La figure II.13 représente les spectres d'extinction obtenus pour ces différentes épaisseurs. Pour $hAlq_3$ inférieur au diamètre des particules, on note un déplacement vers le rouge de la position de résonance plasmon lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Ce redshift est accompagné d'une augmentation de l'intensité et de l'élargissement du spectre d'extinction optique. Pour des épaisseurs $hAlq_3$ supérieures à la taille des nano-particules, le spectre d'extinction reste quasiment stable. D'après ces derniers résultats, on peut en déduire qu'une couche supplémentaire, non diffractante et n'étant pas en contact direct avec les nanoparticules, n'affecte pas la position de la LSPR. Sur le plan de la modélisation numérique, ce dernier résultat revêt un grand intérêt dans le sens où il permet de simplifier les codes de calcul et gagner en espace mémoire. En effet, si l'on veut optimiser les paramètres géométriques d'un réseau de nanoparticules dans une OLED pour avoir la position de résonance à la longueur d'onde d'émission de la couche organique, il suffit de considérer uniquement les couches qui sont directement en contact avec les nanoparticules métalliques.

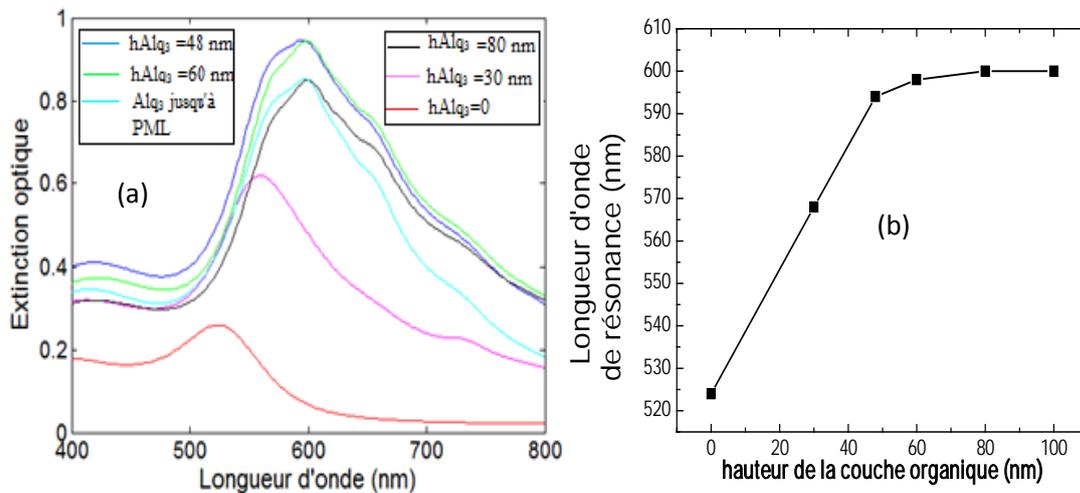


Figure II.13-(a) Spectres d'extinction d'un réseau périodiques de nanoparticules d'or sphériques ($d=48$ nm, $\Lambda=70$ nm) déposé sur un substrat verre/ITO pour différentes épaisseurs de la couche organique. (b) Evolution de la longueur d'onde de la LSPR en fonction de l'épaisseur de la couche organique.

III.3 Cas d'un réseau de nanoparticules cylindriques à base elliptique

Un autre type de structure que nous avons considéré est un réseau de nanoparticules cylindriques à base elliptique. L'axe des cylindres, de longueur l_x , est parallèle à l'axe Ox . Le grand axe de la base elliptique, de longueur l_y , est suivant Oy et le petit axe, de longueur l_z , est suivant Oz . Les nanoparticules sont déposées sur du verre et recouvertes avec une couche d' Alq_3 de 60 nm d'épaisseur. La période du réseau est $\Lambda=60$ nm.

Sur la figure II.14.a, on compare le spectre d'extinction optique correspondant à cette structure à celui obtenu pour ces mêmes paramètres mais en enlevant la couche organique. On constate que la présence de la couche organique agit sur le pic de résonance de la même façon que pour les deux cas étudiés précédemment (sphère et cylindre debout à base circulaire), i.e. une plus grande longueur d'onde LSPR, un élargissement du spectre d'extinction et une augmentation de son intensité.

Un autre paramètre considéré est celui de la polarisation du faisceau incident. Il est évident que dans le cas des particules sphériques ou cylindriques debout et à base circulaire, les spectres d'extinction restent inchangés en tournant la polarisation dans plan du réseau. Pour d'autres géométries, ne présentant de symétrie circulaire dans le plan du réseau (cas des cylindres couchés), la polarisation du faisceau incident peut considérablement affecter les spectres d'extinction. Cet effet de la direction de polarisation du champ électromagnétique est montré sur la figure II.14.b dans le cas des cylindres couchés en présence de l'organique. On note que la position de résonance et l'intensité d'extinction varie selon que l'on polarise suivant l'axe du cylindre (Ox) ou perpendiculairement à celui-ci (Oy).

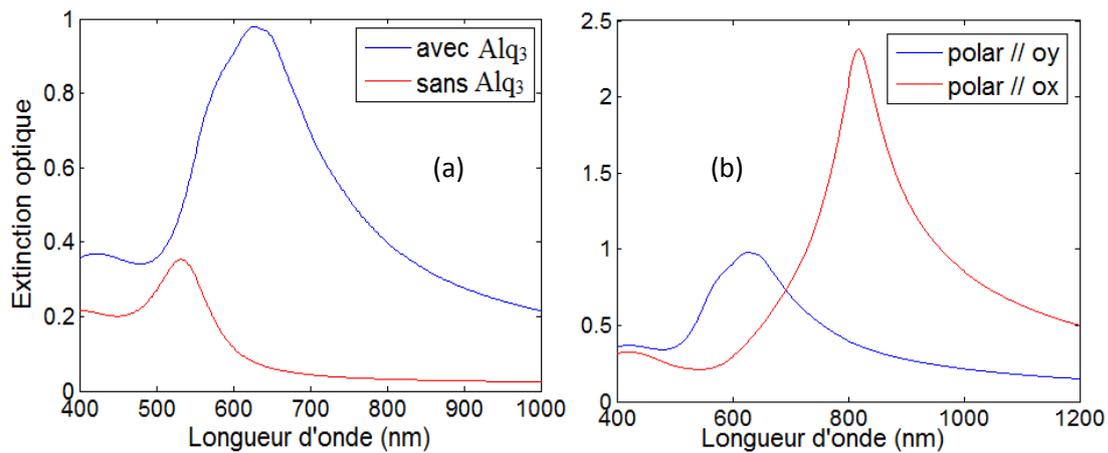


Figure II.14- Spectres d'extinction d'un réseau périodique de nanoparticules cylindriques à base elliptique ($A=60$ nm, $l_x=48$ nm, $l_y=40$ nm, $l_z=32$ nm) déposé sur un substrat de verre avec et sans matière organique ($hAlq_3 = 60$ nm) (a). Effet de la polarisation en présence de l'organique (b).

Conclusion

En somme, dans cette partie nous avons mené une étude paramétrique par FDTD des spectres d'extinction optique d'un réseau de nanoparticules métalliques déposées sur un substrat diélectrique. Les effets de la période, de la taille, de la polarisation, de la forme des particules et de l'épaisseur de la couche organique sur ces spectres d'extinction sont étudiés. En jouant sur ces différents paramètres, on pourra obtenir une résonance, avec une exaltation de l'extinction, à la longueur d'onde désirée pour une application déterminée. Dans le cas des OLEDs, ces différents paramètres doivent être optimisés pour avoir la longueur d'onde de la LSPR identique à celle de l'émission de la couche organique fluorescente.

CHAPITRE III : Généralités sur les Diodes Electroluminescentes Organiques

Introduction

Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) occupent, depuis une vingtaine d'années, un des premiers rangs de la recherche dans le domaine de l'électronique organique. La commercialisation, très récente (2007), par Sony d'un téléviseur à écran OLED a montré la réalité industrielle de cette technologie. Malgré les limitations rencontrées au niveau des matériaux organiques, les dispositifs OLED, grâce à leurs propriétés intéressantes (faible cout, flexibilité, facilité de fabrication...), ne cessent d'attirer l'attention des chercheurs dans ce domaine pour des applications variés.

Dans cette partie on s'est intéressé à la compréhension des principes de fonctionnement, de fabrication et de caractérisation d'une OLED. Nous allons commencer ce chapitre par une revue des propriétés des matériaux organiques souvent utilisés dans les OLEDs. Ensuite, on décrira brièvement le principe de fonctionnement de celles-ci et on donnera certains procédés de fabrication et de caractérisation. Enfin, on présentera quelques résultats préliminaires portant sur la réalisation d'une OLED à base de clusters d'Argent.

I. Généralités sur les matériaux organiques

I.1 Définition et origine des matériaux organiques électroluminescents

Un semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un film moléculaire ou polymère, qui présente des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés sont la conduction par les électrons et les trous, ainsi que la présence d'un niveau HOMO (pour "Highest Occupied Molecular Orbital"), d'un niveau LUMO (pour "Lowest Unoccupied Molecular Orbital") équivalents, respectivement, à la bande de valence et de conduction dans les semi-conducteurs classiques et la présence d'un gap. Ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique ou électronique des plastiques. Par organique, on entend que les molécules utilisées sont à base de carbone.

L'électroluminescence des matériaux organiques n'est pas une découverte récente. Les premières expériences qui l'ont mis en évidence datent du début des années 60. Plusieurs

études dans ce domaine ont été menées jusqu'en 1970. Elles ont permis d'identifier et de comprendre certains processus mis en jeu. L'électroluminescence organique a connu un nouvel essor en 1987 avec les travaux de Tang et VanSlyke sur le Tris (8-hydroxyquinolate) d'Aluminium (Alq₃) [5]. En 1990, un nouveau pas est franchi avec la découverte par Burroughes et al à l'Université de Cambridge (UK) de l'électroluminescence dans le polymère PPV.

Ces dernières années ont été marquées par l'amélioration continue des performances des matériaux organiques avec notamment la synthèse de matériaux différents comprenant de petites molécules, des polymères, des copolymères ou des mélanges de polymères entre eux ou avec des colorants.

I.2 Intérêt des matériaux organiques

Les avantages des matériaux organiques en électroluminescence sont nombreux. On retiendra, entre autres leur :

- Faible consommation électrique ;
- Tension de fonctionnement (tension nécessaire à la production du rayonnement) pouvant être aussi basse que 2 V.
- Simplicité de réalisation liée à leurs techniques de dépôts.
- Facilité de mise en couche mince ou en film.
- Faible coût de fabrication.
- Emission lambertienne (la brillance apparente est la même quelque soit l'angle d'observation).
- Possibilité de fabrication sur des substrats flexibles.

I.3 Phénomène d'électroluminescence dans les matériaux organiques

L'électroluminescence est la conversion directe de l'énergie électrique en lumière. Au sein des matériaux organiques, elle est liée à l'application d'un champ électrique entre deux électrodes situées de part et d'autre du matériau organique luminescent. Ce champ électrique permet d'injecter des porteurs de charge au sein du matériau puis de faire migrer ces porteurs à travers les couches organiques. Lorsque deux porteurs de charge opposés se rencontrent (un

électron et un trou), ils se recombinent pour former un exciton. Ce dernier revient à l'état fondamental et le surplus d'énergie peut être cédé sous forme de lumière [40].

Le phénomène de luminescence est donc basé sur les différentes transitions interbandes entre un électron situé dans la bande de conduction et un trou situé dans la bande de valence. La couleur de la lumière émise dépend alors de la différence d'énergie entre ces deux bandes.

II. Les OLEDs

Une cellule OLED basique consiste le plus souvent en un empilement de plusieurs couches organiques fines, prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique [41]. L'architecture d'une OLED est schématisée sur la figure III.1.

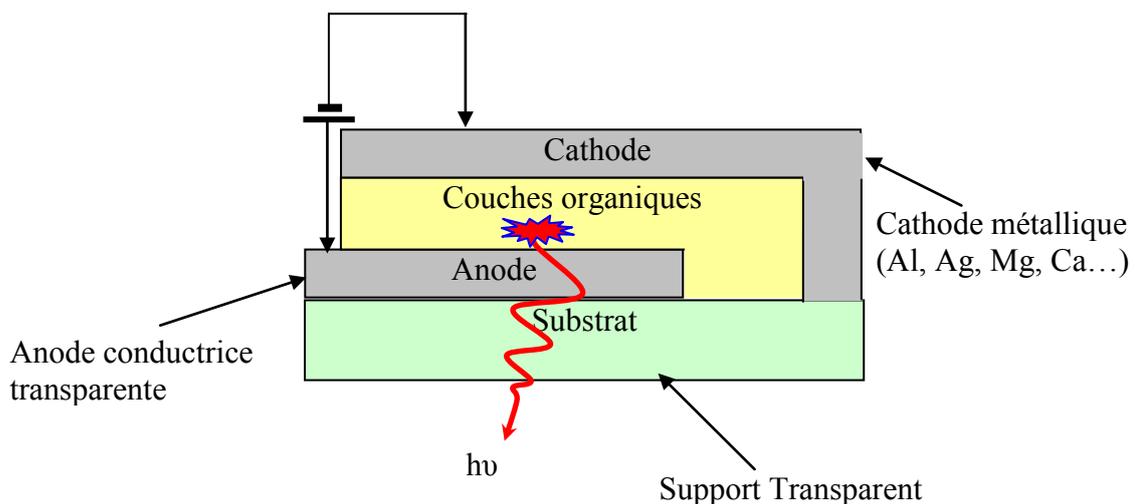


Figure III.1 Schéma représentatif des constituants d'une OLED basique.

Le substrat transparent (verre ou plastique) est d'abord recouvert d'une couche conductrice transparente aux rayonnements étudiés. La plupart du temps, c'est l'oxyde d'étain et d'indium (ITO pour Indium Tin Oxyde). Cette première couche est utilisée comme anode de l'OLED. On dépose ensuite une ou plusieurs couches organiques qui ont des rôles précis (couche d'injection afin de faciliter la pénétration des porteurs de charges dans l'OLED, couche de transport pour améliorer le déplacement des porteurs jusqu'à la couche émettrice,.....) dont une au moins est utilisée comme couche émettrice. Pour terminer, on réalise un dépôt métallique (Ca, Al, Mg ou Ag) qui va être utilisé comme cathode.

L'épaisseur totale des couches organiques est de l'ordre de 100 nm et celle des électrodes est de 200 nm.

II.1 Fonctionnement microscopique d'une OLED

Sous l'influence du champ électrique appliqué aux bornes de la diode, l'anode et la cathode injectent, respectivement, des trous et des électrons qui migrent au sein des matériaux organiques. Ces charges de signe opposé se rencontrent dans la couche d'émission où leurs recombinaisons peuvent donner naissance au phénomène d'électroluminescence. La couleur de la lumière émise est directement liée à la largeur du gap de la couche émissive.

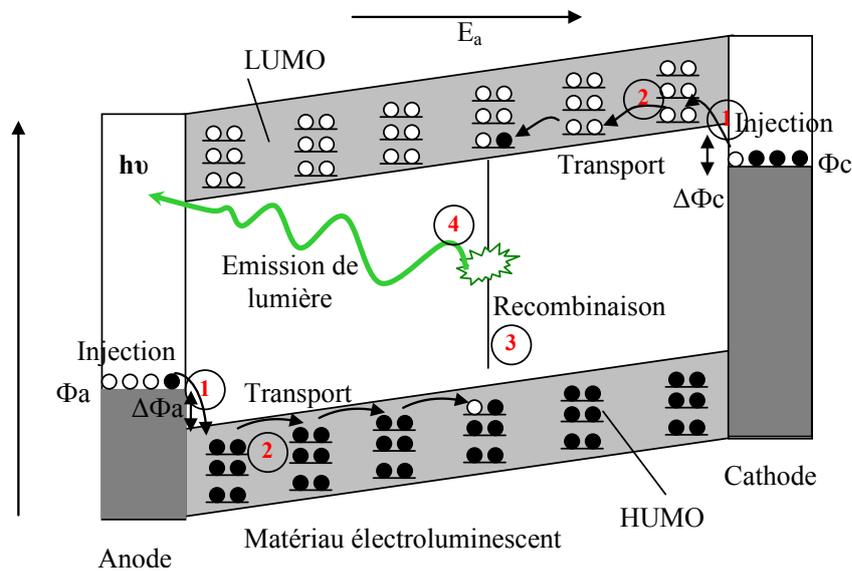


Figure III.2 : Principe d'émission de la lumière par un dispositif électroluminescent organique. Extrait de [42]

Les différentes étapes conduisant à la production du phénomène d'électroluminescence sont représentées sur la figure III.2. Φ_a représente le potentiel de sortie de l'anode, Φ_c celui de la cathode, $\Delta\Phi_a$ et $\Delta\Phi_c$ les barrières d'énergie que devront franchir respectivement les trous et les électrons, E_a est le champ électrique externe et $h\nu$ est l'énergie de la lumière émise. L'efficacité de ces étapes dépend des propriétés des matériaux : adéquation des travaux de sortie des électrodes aux niveaux d'énergie des porteurs, mobilités adéquates de ceux-ci, établissement de concentrations suffisantes d'électrons et de trous aux endroits de la diode favorables à l'émission de lumière, minimisation des recombinaisons non radiatives...

II.2 Optimisation de l'injection et du transport de charges

→ Choix des électrodes : L'anode qui injecte les trous, doit présenter une fonction de travail proche de l'énergie du niveau HOMO de la couche organique. En effet, il est important de minimiser la barrière énergétique, ce qui facilite ainsi l'injection des trous. Cette barrière est directement liée à la tension qu'il faut appliquer aux bornes de la diode pour permettre son fonctionnement. Toutefois, l'injection spontanée de trous (électrons) entraînerait un fonctionnement anarchique de la diode qu'on doit donc éviter. Pour ce faire, le potentiel de l'anode (cathode) doit toujours rester supérieur (inférieur) au niveau HOMO (LUMO) [43, 44].

→ Le dépôt de petites molécules ou de polymères à la surface de l'ITO (PEDOT –PSS par exemple) permet d'améliorer l'injection de trous et de diminuer le voltage nécessaire au fonctionnement.

→ Structures multicouches : L'utilisation, comme électrode d'injection, d'une couche organique supplémentaire permet de réduire la barrière de potentiel. Cette technique améliore, non seulement les performances d'émission, mais aussi la durée de vie des LEDs organiques.

Pour réaliser ces diodes, on intercale de nouvelles couches organique aux interfaces électrode /matériau émetteur. Le rôle de ces couches supplémentaires est d'éviter les recombinaisons au niveau des interfaces en confinant les électrons ou les trous à la frontière du matériau émetteur et non à l'interface avec les contacts métalliques.

Il est possible également d'utiliser des couches organiques qui vont limiter le déplacement d'un type de porteur au sein de l'OLED, et ainsi éviter des recombinaisons non désirées. Ces couches sont appelées « couches de confinement ». L'accumulation des trous ou des électrons à l'interface couche de confinement /matériau organique crée une charge d'espace qui augmente le champ électrique et favorise l'injection des porteurs. On observe alors une augmentation des recombinaisons de porteurs au sein de la couche émettrice et donc une augmentation significative du phénomène d'électroluminescence. On peut ainsi obtenir une amélioration du taux de recombinaison radiative.

Le seul problème de ces structures multicouches est une augmentation considérable de la tension de seuil par rapport aux structures monocouches, liée à l'augmentation de l'épaisseur de matériau organique entre les deux électrodes.

III. Réalisation des OLEDs

Dans cette partie expérimentale, nous allons décrire les procédés de fabrication des diodes en présentant notamment les matériaux utilisés pour les différentes couches; ainsi que les techniques de dépôt utilisées.

III.1 Matériaux organiques utilisés

m-MTDATA

Le m-MTDATA (4,4',4''-tris(3-méthylphénylphénylamino)- triphénylamin) est souvent utilisé pour assurer une meilleure injection des trous dans les couches supérieures (diminuer la barrière de potentiel à franchir) ainsi qu'une protection contre la diffusion d'impuretés provenant de l'anode d'ITO (oxygène par exemple). Par contre ce matériau ne présente aucune propriété d'émission.

α -NPB

le α -NPB (4,4-bis[N-(1- naphthyl)-N-phénylamino]biphényl) est un matériau qui peut être utilisé comme une couche de transport de trous (HTL pour Hole Transport Layer), comme couche émettrice ou les deux à la fois. Dans notre étude, nous l'utilisons comme couche de transport de trous. Elle facilite le passage des trous de l'anode vers la couche émettrice.

BCP

Le BCP est utilisé comme couche de blocage des trous (HBL Hole Blocking Layer) afin de confiner ces derniers et d'augmenter leurs recombinaisons avec les électrons dans la couche émissive. Par contre ce matériau ne présente aucune propriété d'émission.

Alq₃

L'Alq₃ (tri (8-hydroxyquinolate) d'Aluminium) est la couche de transport des électrons (ETL pour Electron Transport Layer). C'est un matériau émetteur de type n. Les trous seront les porteurs minoritaires, ce qui induit donc un déséquilibre entre le nombre d'électrons et de trous. Pour pallier à ce déséquilibre, on utilise un matériau de type p que l'on insère entre

l'anode et le matériau émissif de manière à augmenter le nombre de trous et ainsi le nombre de recombinaisons radiatives. La valeur du gap de l'Alq₃ détermine alors la longueur d'onde d'émission de la diode (532 nm).

Un récapitulatif des matériaux utilisés ainsi que leurs propriétés est présenté dans le tableau III.1 ci-dessous [45].

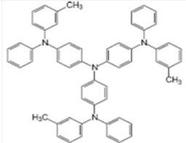
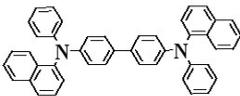
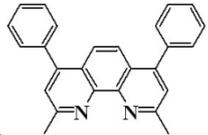
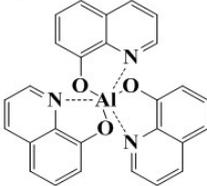
Matériaux	Formule moléculaire et noms	Structure chimique	Fonction	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Longueurs d'onde d'émission [nm]
ITO	Oxyde d'étain d'indium		Anode	4.7		
m-MTDATA	C ₅₇ H ₄₈ N ₄ 4,4',4''-tris (3-méthylphénylphénylamino)- triphénylamin		HIL	5.1	1.8 – 2	
α – NPB	C ₄₄ H ₃₂ N ₂ 4,4-bis[N-(1- naphthyl)- Nphénylamino]biphényl		HTL EML	5,4	2,3	470
BCP	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ Bathocupuroine		HBL	6,1	2,4	
Alq3 (Fluorescent Host)	C ₂₇ H ₁₈ N ₃ O ₃ Al Tris-8-hydroxyquinoline aluminium		EML ETL	5.66	3.	532
Al	Aluminium		Cathode		Travail de sortie =4.2	
Ag	Argent				Travail de sortie =4.7	

Tableau III.1 : Récapitulatif des différents matériaux organiques utilisés dans la fabrication des OLEDs.

III.2 Les Différentes étapes de réalisation des structures électroluminescentes organiques

Les différentes étapes de réalisation d'une diode électroluminescente organique sont les suivantes :

Préparation du substrat

Les OLEDs sont réalisées sur des substrats du verre ayant les dimensions suivantes : 25 mm de longueur, 17 mm de largeur et 1,1 mm d'épaisseur. Ils sont recouverts d'une couche d'ITO de 150 nm d'épaisseur. Ces substrats sont fournis par La société taïwanaise (Kintec).

Procédé de nettoyage

L'ITO joue un rôle primordial dans le vieillissement des dispositifs OLEDs. Il est donc crucial d'avoir des états de surface aussi propres que possible.

Le procédé de nettoyage comprend plusieurs étapes au cours desquelles les échantillons passent successivement dans les bains suivants :

- eau désionisée sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes,
- acétone sous ultrasons à 60°C pendant 10 minutes,
- eau désionisée sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes,
- éthanol sous ultrasons à 60°C pendant 10 minutes,
- eau désionisée sous ultrasons à 60°C pendant 5 minutes.

La pureté de la surface traitée aux solvants n'est pas suffisante pour la suite des opérations. Un nettoyage de solvant laisse toujours une couche organique de quelques nanomètres à la surface du substrat. Un moyen efficace de l'éliminer est un traitement UV-ozone qui s'effectue sans contact avec la surface dans des temps courts et sans élévation importante de température. Cette opération rend la surface très propre. Pour être réellement efficace, cette dernière étape doit être effectuée juste avant l'étape de dépôt.

Dépôt par évaporation des matériaux organiques et de la cathode

Les matériaux organiques et la cathode métallique sont déposés en phase vapeur à l'intérieur d'un bâti d'évaporation illustré sur la figure III.3 : le matériau à déposer est chauffé sous vide ($\approx 10^{-7}$ mbar) dans une nacelle métallique soumise à un fort ampérage. Après

évaporation, les molécules se condensent sur les parties les plus froides du bâti et en particulier sur le substrat formant ainsi un film homogène.

L'épaisseur du film et la vitesse du dépôt sont contrôlées grâce à une balance à quartz dont le principe de mesure est basé sur la modification de la fréquence d'un cristal piézoélectrique par une surcharge en masse ΔM du cristal.

Cette méthode est utilisée pour réaliser les films de petites molécules (TPD, Alq3, BCP et les complexes de terres rares) ainsi que pour la réalisation de la cathode.

Le système de dépôt est composé de 4 plateaux :

- Un plateau comportant deux portes substrats situés de part et d'autre de l'axe du manipulateur. Un porte substrat permet de déposer 8 OLEDs simultanément (voir figure III.4).
- Un plateau porte masque composé de 8 jeux de masques.
- Un plateau caches permettant le dépôt sur le substrat désiré.
- Un plateau dit multicreset composé de huit creusets, six pour l'évaporation des matériaux organiques et deux pour l'évaporation des métaux.



Figure III.3 Une image du bâti d'évaporation d'OLEDs de la centrale de proximité en nanotechnologies de l'Université Paris nord.

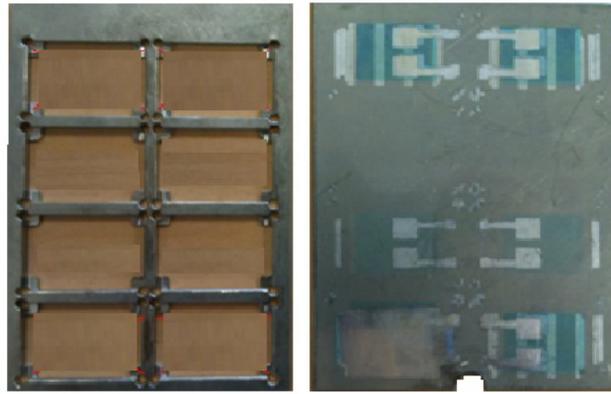


Figure III.4 Image du porte substrat.

Le chargement des substrats constituant l'anode et le chargement en matériaux organiques des creusets se font généralement la veille, et l'évaporation ne débute qu'après quelques heures de pompage ($>3h$) avec un vide autour de 10^{-7} mbar.

Pour éviter toute pollution, les couches organiques sont réalisées successivement sans remise à l'air entre chaque dépôt. Afin d'avoir des dépôts extrêmement stables et reproductibles, l'évaporation des matériaux organiques nécessite une rampe de montée en température très longue. Nous imposons des vitesses de dépôts comprises entre 2 et 3 Å/s selon le matériau. Tout comme pour les autres matériaux déposés par évaporation, une vitesse trop faible provoque l'inclusion d'impuretés dans le film, au contraire, une vitesse trop rapide induit des défauts structuraux.

Le jeu de masques mobiles associé au jeu de caches mobiles permet de déposer un matériau organique sur un ou plusieurs échantillons simultanément, ce qui apporte un gain de temps non négligeable (voir figure III.5).

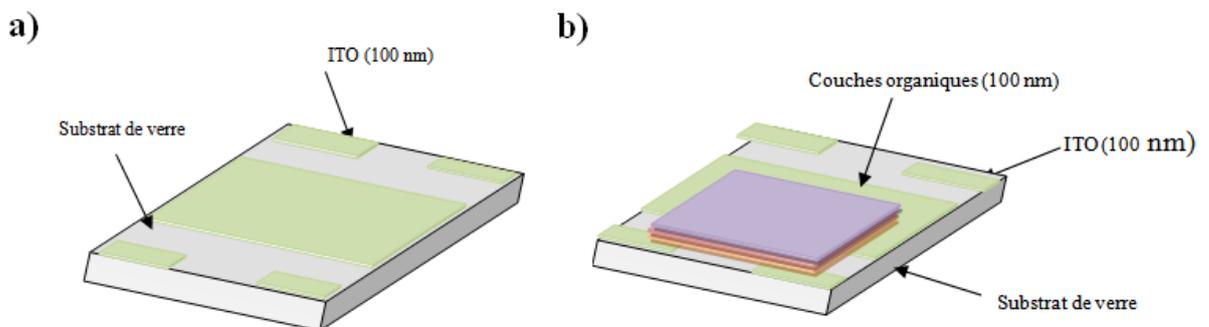


Figure III.5 a) Substrat gravé. b) Substrat après le dépôt des couches organiques.

Après le dépôt des couches organiques, les échantillons étant toujours sous vide sont métallisés. Généralement, la cathode est faite en aluminium, son travail de sortie est voisin de 4.28 eV et le dépôt est réalisé à partir d'une nacelle de Molybdène par effet Joules.

Contrairement au dépôt des couches organiques qui s'effectue sur toute la surface du substrat, le dépôt de la cathode se fait à travers un masque qui détermine la surface d'émission des diodes (voir figure III.6).

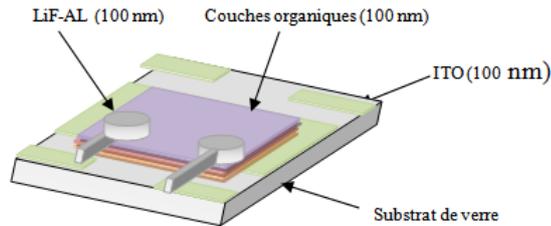


Figure III.6 : Structure finale d'une OLED après le dépôt de la cathode.

III. Caractérisation des OLEDs

Les caractérisations optoélectroniques sont effectuées après la réalisation des dispositifs organiques afin de vérifier leur bon fonctionnement. Toutes les mesures optoélectroniques sont faites à l'air ambiant afin d'étudier l'évolution des performances des dispositifs en atmosphère non contrôlée.

La caractérisation des OLEDs comporte :

- La mesure du spectre d'électroluminescence des diodes.
- La mesure du courant I au sein des diodes en fonction de la tension V qui leur est appliquée: $I = f(V)$;
- La mesure de la luminance visuelle L_V des diodes en fonction de la tension V qui leur est appliquée: $L_V = f(V)$;
- La mesure de la luminance en fonction du temps avec une intensité de fonctionnement constante : $L_V = f(t)$;
- Le calcul du rendement quantique externe η_{ext} des diodes en fonction de la tension V qui leur est appliquée : $\eta_{ext} = f(V)$.

Nous allons présenter maintenant les différentes cellules et bancs de mesures permettant les caractérisations des dispositifs organiques.

Le banc de caractérisations optiques et électriques (voir figure III.7) est composé de:

- Un puissance-mètre Newport 2935-C. Il constitue une solution de choix pour les applications nécessitant des mesures de puissance optique émise par des sources lumineuses et notamment les OLEDs.
- Une photodiode au silicium (Si), couvrant les longueurs d'ondes de 190 à 1800 nm. Cette photodiode est équipée d'un capteur de température intégré utilisé pour détecter et compenser activement les fluctuations de mesure provoquées par la température.
- Une sphère intégrante permettant de s'affranchir du bruit lumineux extérieur, et de récolter un maximum de lumière au niveau de la photodiode.
- Un sourcemètre Keithley Modèle 2635-A est prévu pour les tests en DC et par impulsions dans une étendue allant du femtoampère et du microvolt jusqu'à 1,5A et 200V, pour mesurer l'intensité du courant I dans l'OLED.
- Un spectromètre Oceanoptics USB 4000 est prévu pour déterminer le spectre pour chaque OLED.
- Un ordinateur pour contrôler à la fois le puissance-mètre et le sourcemètre, et relever la densité de courant et la luminance de l'OLED en fonction de la tension qui lui est appliquée.

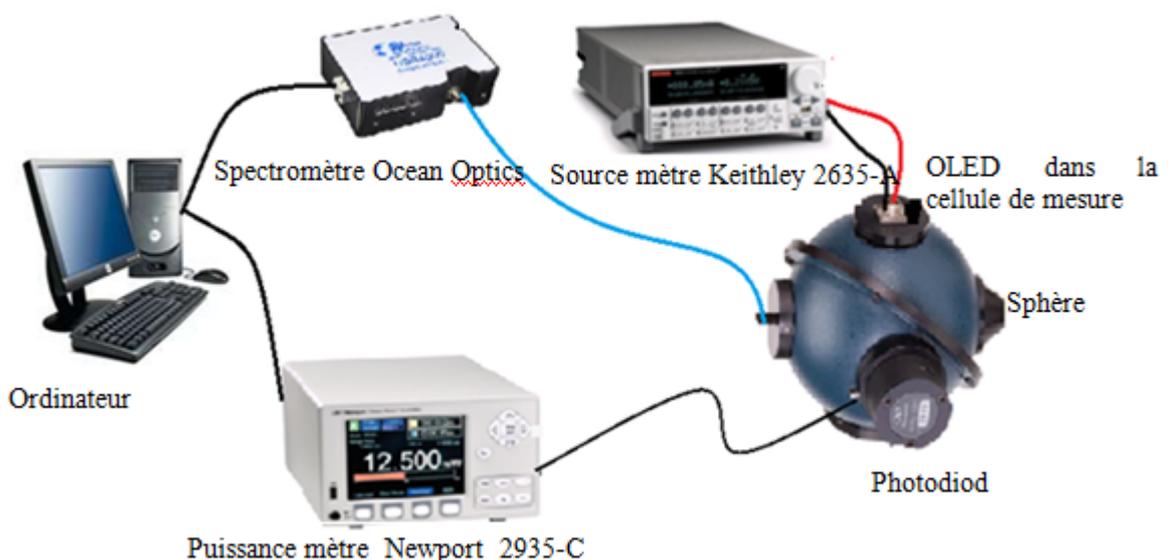


Figure III.7 Banc de caractérisation optique et électrique.

IV. Etude de l'effet des clusters d'argent sur les performances de l'OLED

Les OLEDs que nous avons étudiées sont des OLEDs multicouches constituées des empilements suivants : un substrat de verre recouvert d'une électrode transparente (ITO), une couche d'injection de trous de 30nm d'épaisseur (m-MTDATA), une couche de transport de trous de 15 nm d'épaisseur (NPB), une couche d'Alq₃ de 30 nm d'épaisseur qui joue le rôle de la couche émettrice. La couche d'Alq₃ présente aussi des propriétés de transport d'électrons. La couche émettrice est suivie d'une couche de blocage de trous de 10 nm en bathocuproïne (BCP). Finalement l'ensemble est recouvert d'une couche de Bphen de 30 nm d'épaisseur qui sert à transporter les électrons et qui est elle-même recouverte d'une électrode d'aluminium.

Une fine couche d'argent de 1 nm est insérée dans la couche de Bphen. Pour une telle épaisseur, la couche est considérée comme des clusters d'argent séparés et non pas en tant qu'une couche continue. Pour voir l'effet de ces clusters d'Ag sur les performances de l'OLED, nous avons fait varier leurs emplacements à l'intérieur de la couche de Bphen. La structure de l'OLED à envisager est montrée sur figure III.8.

Nous avons réalisé 3 différentes OLEDs ; On a fait varier la position de 1nm d'argent à l'intérieur du Bphen en considérant les positions d : 10 ; 20 ; 30 nm. Une quatrième OLED est aussi réalisée sans la couche d'argent pour faire office d'OLED de référence.

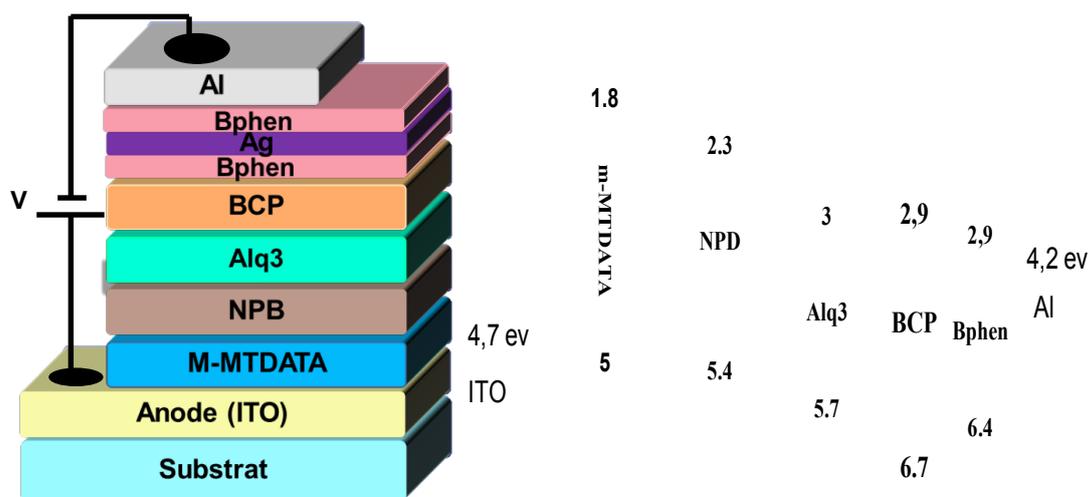


Figure III.8 : Structure schématique de l'OLED à envisager et Structures de bandes associées aux différents matériaux organiques utilisés.

La couleur émise par l'OLED est caractéristique du matériau organique utilisé comme émetteur (l'Alq₃ dans notre cas). Comme le montre le spectre de la figure III.9 et l'image de la figure III.10, nos OLEDs émettent dans le vert à une longueur d'onde de 532 nm.

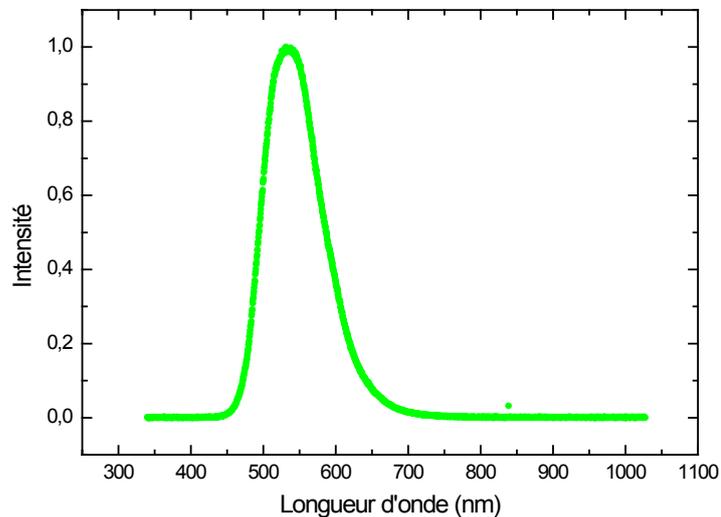


Figure III.9 Spectre d'émission de l'OLED à base d'Alq₃



Figure III.10 Image d'OLED à base d'Alq₃ émettant dans le vert

Nous avons effectué des mesures de densité de courant J et de luminance L en fonction de la tension V appliquée aux bornes de l'OLED pour les quatre structures réalisées. Les courbes obtenues sont représentées sur les figures III.11 et III.12.

La caractéristique $J = f(V)$ montre une amélioration de la densité de courant pour les structures ayant la couche d'Argent en sandwich dans le Bphen en comparant avec l'OLED de référence sans Ag. Cela peut être associé au fait que la couche d'Ag a amélioré le transport de charges (électrons) à l'intérieur de Bphen. Le taux d'augmentation de la densité de courant

dépend de la position d de la couche d'Ag à l'intérieur du Bphen donc de la distance entre l'Ag et l'Alq₃ (couche émissive). Par contre dans le cas où la couche d'Ag est déposée au-dessus du Bphen ($d=30\text{ nm}$) c'est-à-dire en contact direct avec la cathode d'aluminium, on observe une densité de courant plus faible, car dans ce cas la barrière de potentiel que franchi les électrons pour passer de la cathode vers l'organique est augmentée par la présence d'Ag dans cet endroit.

Les courbes $L = f(V)$ de la figure III.12 présentent un comportement similaire à celles de $J=f(V)$. Lorsque la densité de courant est importante (structure Bphen(20nm)/Ag(1nm)/Bphen(10nm)), le nombre de charges injectées dans la couche émettrice est important, ce qui induit une augmentation du nombre de photons émis donc une augmentation de la luminance et inversement pour la structure (Bphen(30nm)/Ag(1nm)).

Notons que ces résultats ne sont que des mesures préliminaires qu'on doit refaire et vérifier afin de montrer l'origine exacte de cette amélioration des performances de l'OLED. Pour cela on ne peut encore parler pour le moment d'effet plasmonique dû à la présence des clusters d'Ag.

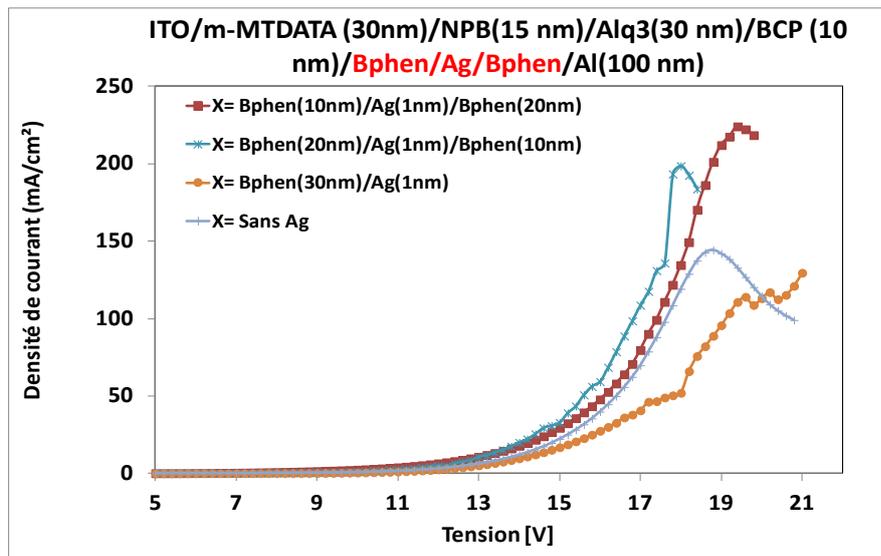


Figure III.11 Caractéristiques électroniques : Densité de courant en fonction de la tension ($J=f(V)$) pour les quatre OLEDs réalisées.

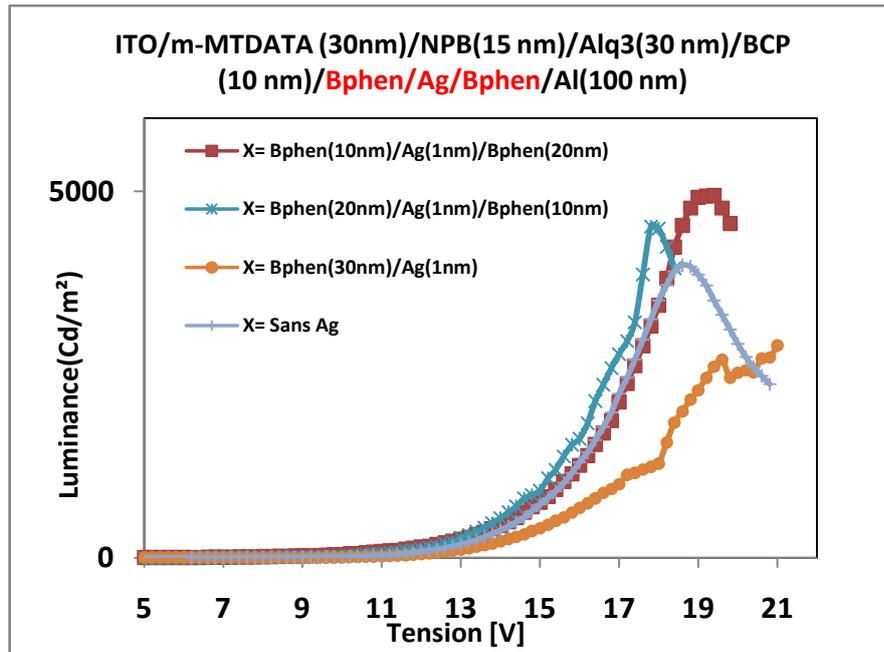


Figure III.12 Caractéristiques optiques : Luminance en fonction de la tension ($L(V)$) pour les quatre OLEDs réalisées.

Conclusion

Nous venons de présenter les principes de fonctionnement d'une OLED ainsi que le rôle des différentes couches organiques constituant celle-ci. Les différentes étapes de fabrication ainsi que de caractérisation d'une OLED sont décrites. Nous avons réalisé une OLED en insérant une fine couche de clusters d'Argent dans la couche de transport d'électrons, les résultats préliminaires de caractérisation montrent que l'amélioration des performances de l'OLED en présence des clusters d'Ag dépend de leur emplacement dans l'hétérostructure organique. Restant sur cet axe, d'autres études sont nécessaires afin de déterminer l'origine de l'amélioration du fonctionnement de l'OLED avec des clusters d'Ag (montrer l'existence ou pas d'effet plasmonique au niveau des clusters). Cela en insérant des nanoparticules métalliques, ayant des paramètres contrôlables, dans des couches autres que celle de transport d'électrons (du côté de l'anode, dans la couche d'injection de trous, par exemple).

Conclusion générale

L'effet plasmonique a connu récemment une croissance importante dans le domaine de la nanotechnologie avec des applications variées allant de la détection et la biomédecine à l'imagerie et la technologie de l'informatique. Cela est dû aux propriétés intéressantes que présente le plasmon de surface localisé à travers sa capacité de confiner, amplifier et manipuler la lumière à l'échelle nanométrique. L'une des applications exploitant l'effet plasmonique est la technologie des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Les recherches menées dans ce domaine ayant pour objectif l'amélioration du fonctionnement des OLEDs ont démontré l'efficacité de cet effet optique apparaissant au niveau de nanoparticules métalliques.

Ce travail de Master a consisté, dans un premier temps, en la compréhension des propriétés que présente le plasmon de surface localisé, ainsi qu'à l'étude numérique des différents paramètres influençant celui-ci pour aboutir à des résonances plasmoniques dans le domaine spectral du visible. Nous sommes passés, dans un second temps, à une étude expérimentale portant sur la compréhension du principe de fonctionnement d'une OLED ainsi que la maîtrise des techniques de fabrication et de caractérisation.

Dans le premier chapitre, nous avons tout d'abord fait un rappel théorique sur les propriétés optiques des métaux ainsi que les modèles permettant la description de leur fonction diélectrique. Ensuite, nous avons énoncé et étudié les principales propriétés des plasmons de surface tout particulièrement celles des plasmons de surface localisés, concernant les théories conduisant à les déterminer ainsi que l'influence des différents paramètres sur la position et l'intensité du pic de résonance. Enfin, quelques applications potentielles du plasmon de surface localisé sont présentées.

Le deuxième chapitre de ce travail est dédié à la modélisation numérique de dispositifs à base de nanoparticules métalliques présentant des effets plasmoniques. L'étude numérique est faite avec un code de calcul basé sur la méthode FDTD. Le chapitre est entamé par un bref rappel sur les principes de base de cette méthode. Les simulations réalisées portent sur la modélisation de structures à base de nanoparticules

d'Or arrangées périodiquement et déposées sur un substrat diélectrique. Dans un premier temps, l'étude est orientée vers la détermination des effets de la forme, la taille ainsi que la distance interparticules sur leurs spectres d'extinction optique. Puis, dans un second temps, on s'est intéressé à l'étude de l'interaction du plasmon de surface produit au niveau de ces nanoparticules avec une matrice organique, dans le but d'introduire ces structures présentant des effets plasmoniques dans les dispositifs OLED. Cette étude paramétrique est une étape primordiale, car ayant pour but l'optimisation des différents paramètres affectant la résonance plasmonique, avant d'entamer la réalisation expérimentale qui est naturellement plus coûteuse en temps et en argent.

La troisième partie de ce stage est consacrée au travail expérimental avec pour objectif la compréhension des principes de fonctionnement ainsi que la maîtrise de fabrication et de caractérisation d'OLEDs. La réalisation d'une OLED multicouches nous a permis de suivre et de comprendre les différentes étapes de fabrication et savoir le rôle joué par chacune des couches constituant l'OLED. En plus de ça, nous avons pu voir la contribution d'une fine couche de clusters d'Argent dans l'amélioration du fonctionnement de l'OLED, malgré que ces résultats préliminaires ne permettent pas de savoir si l'amélioration est due à l'existence d'effet plasmonique au niveau des clusters d'Ag ou peut être à d'autres effets.

Ce stage a réuni un travail théorique (modélisation numérique) et expérimental. Il m'a permis d'acquérir une initiation dans deux domaines complémentaires. Dans le premier, j'ai reçu une formation initiative en manipulant un code de calcul numérique basé sur la méthode FDTD, tandis que le deuxième m'a permis de m'approcher de la réalité expérimentale à travers l'expérience que j'ai pu réalisée en participant à la fabrication et la caractérisation d'une OLED. Durant ce stage, j'ai appris à m'intégrer dans le domaine de la recherche à travers les différentes initiations que j'ai pu recevoir dans le but de mener à bien un travail de recherche vers son terme. Je retiendrai, entre autres, une certaine autonomie de travail tout en s'intégrant au sein d'une équipe de recherche et une perfection de ma capacité d'analyse tout au long de ce stage.

Bibliographie

- [1] R. P. Feynman, *Caltech Engineering and Science*, vol. 23:5, pp. 22-36, 1960.
- [2] http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx
- [3] I. Freestone, C. Higgitt, M. Sax and N. Meeks, *Gold bulletin*, 2007.
- [4] G. Mie, *Annalen der Physik*, vol.330, pp.377-445, 1908.
- [5] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, pp. 913-15, 1987.
- [6] K. Y. Yang and al, *Optics Express*, vol. 1714, p. 11495, 2009.
- [7] A. Fujiki and T. Uemura, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 043307, 2010.
- [8] Y. Xiao, J. P. Yang, P. P. Cheng, J. J. Zhu, Z. Q. Xu, and Y. H. Deng, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p. 013308, 2012.
- [9] F. Yan and X. W. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, p. 043303, 2013.
- [10] N. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des solides*, EDP Science, Les Ulis, 2002.
- [11] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, vol. 6, pp.4370-79, 1972.
- [12] A. Vial, A. S. Grimault, D. Macias, D. Barchiesi, and M. L. de la Chapelle, *Phys. Rev. B*, vol. 7, p. 085416, 2005.
- [13] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-optic*, Cambridge University Press, 2006.
- [14] P. G. Etchegoin, E. C. L. Ru, and M. Meyer, *J. Chem. Phys.*, vol. 125, p. 164705, 2006.
- [15] P. G. Etchegoin, E. C. L. Ru, and M. Meyer, *J. Chem. Phys.*, vol. 127, p. 189901, 2007.
- [16] F. Hao and P. Nordlander, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 446, pp. 115-118, 2007.
- [17] A. Vial and T. Laroche, *Appl. Phys. B: Lasers Opt*, vol. 93, pp. 139-143, 2008.
- [18] M. Kanso, thèse de doctorat, Université de Nantes, 2008.
- [19] U. Kreibig and M. Volner, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [20] K. Lichtenecker, *Physik Z*, vol. 27, pp. 115-158, 1926.
- [21] J. C. Maxwell Garnett, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 203, pp. 385-420, 1904.
- [22] J. C. Maxwell Garnett, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 205, pp. 237-288, 1906.
- [23] A. Liebsch and B. N. J. Persson, *J. phys. C: Solid State Phys.*, vol. 16, p. 5375, 1983.
- [24] M. A. Garcia, *J. phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, p. 283001, 2011.

-
- [25] H. Yockell-Lelièvre, thèse de doctorat, Université Laval, Québec, 2009.
- [26] M. Hamidi, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [27] G. Barbillon, thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes, 2007.
- [28] D. O’Neal, L. R. Hirsch, N. J. Halas, J. Payne, and J. L. West, *Cancer Lett.*, vol. 209, pp. 171-175, 2004.
- [29] M. A. Green, *Nanotechnology*, vol. 11, p. 401, 2000.
- [30] N. Marquestaut, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2009.
- [31] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, *Nature Materials*, vol. 9, pp. 193-204, 2010.
- [32] S. Bozhevolnyi and F. Garcia-Vidal, *New J. Phys.*, vol. 10, p. 105001, 2008.
- [33] G. Sun, J. B. Khurgin, and R. A. Soref, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 25, 2008.
- [34] K. S. Yee, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, pp. 302-307, 1966.
- [35] J. Berenger, *J. Comput. Phys.*, vol. 127, pp. 363-379, 1996.
- [36] A. Taflove and S. C. Hagness, *Computational Electrodynamics. The Finite-Difference Time-Domain Methode, 2nd ed.*, Artech House, Norwood, MA, 2005.
- [37] A. Belkhir, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2008.
- [38] A. Belkhir, O. Arar, S. S. Benabbes, O. Lamrous, and F. I. Baida, *Phys. Rev. E*, vol. 81, p. 046705, 2010.
- [39] M. Hamidi, F. I. Baida, A. Belkhir, and O. Lamrous, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, p. 245101, 2011.
- [40] M. Ben Khalifa, thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2004.
- [41] P. S. Vincett, W. A. Barlow, R. A. Hann, and G. G. Roberts, *Thin Solid Films*, vol. 94, p. 171, 1982 .
- [42] M. Chakaroune, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2008.
- [43] H. Shirakawa, *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, p. 713, 2001.
- [44] C. W. Tang, S. A. Vanslyke, and C. H. Chen, *J. Appl. Phys.*, vol. 65, pp. 3610-3616, 1989.
- [45] H. Choukri, thèse de doctorat, Université Paris XIII, 2008.