



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMÉRI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

FILIIÈRE: Physique

SPÉCIALITÉ: Physique de l'interaction rayonnement matière

Présenté par:

MESLI Sabrina

Modélisation de nanostructures métalliques bi-périodiques
substrats pour la spectroscopie SERS

Soutenu le 10/07/2017, devant le jury composé de:

LALAM	Fadhila	Professeur	Président
MITICHE	M. Djerdjer	Professeur	Examineur
HAMIDI	Mahdi	Maître de Conférences	Encadreur

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce rapport.

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements au professeur, Mr Hamid Bouzar Directeur du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, pour l'accueil et les commodités mises à notre disposition pour la réussite de ce stage.

Je tiens aussi à remercier vivement mon directeur de stage, Mr Mahdi Hamidi, pour son accueil, son aide et pour sa confiance. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements et mon profond respect

Je remercie également Mr Abderrahmane Belkhir pour son aide dans la compréhension et la maîtrise de la méthode de calcul FDTD.

Mes vifs remerciements vont aussi aux membres du jury M^{me} Lalam Fadila et Mr M.Djerdjer Mitiche pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont conseillée et relue lors de la rédaction de ce rapport de stage : les enseignants, les thésards particulièrement ceux de l'équipe n°3 et mes camarade de promotion.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, précisément mes parents pour leur encouragements et leur présence dans les moment difficiles, ainsi que mes sœurs Soraya et Ouissem et mes frères Toufik et Cherif.

Mes amies Lilia, Hiba, Sabrina, Sarah, fadhila et Macilia.

Résumé

Plusieurs études expérimentales ont mis en évidence l'effet de la résonance plasmon sur l'exaltation en surface des spectres de diffusion Raman. La spectroscopie Raman, qui est une technique de caractérisation vibrationnelle des molécules, présente, dans sa version classique, des limites de détection. L'exaltation locale, via les plasmons de surface localisés au niveau de nanostructures métalliques pouvant servir de substrats pour les molécules à détecter, permet d'augmenter la performance du signal Raman et donne lieu à une nouvelle technique dite Spectroscopie Raman Exaltée en Surface (SERS pour Surface Enhanced Raman Spectroscopy).

L'objectif de ce travail est la modélisation des structures métalliques (précisément à base d'or et d'argent) par la méthode FDTD et la mise en évidence de l'influence des paramètres géométriques de la structure métallique sur la position de la résonance plasmon de surface (LSPR) et le gain en intensité du champ électrique en vue d'approcher ou d'améliorer les performances SERS.

Mots clés : Nanostructures plasmoniques, méthode FDTD, SERS.

Abstract

Several experimental studies have demonstrated the effect of plasmon resonance on the surface exaltation of Raman scattering spectra. Raman spectroscopy, which is a technique of vibrational characterization of molecules, presents, in its classical version, limits of detection. The local exaltation, via the surface plasmons located at the level of metal nanostructures which can serve as substrates for the molecules to be detected, makes it possible to increase the performance of the Raman signal and gives rise to a new technique called Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS).

The objective of this work is the modeling of metal structures (precisely based on gold and silver) by the FDTD method and to highlight the influence of the geometrical parameters of the metallic structure on the position of the localized surface plasmon resonance (LSPR) and the gain in intensity of the electric field in order to approach or improve SERS performance.

Key words : Plasmonic nanostructures, FDTD method, SERS.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Généralités	3
1.1 Introduction	3
1.2 Plasmons de surface	3
1.2.1 Propriétés des métaux nobles massifs	3
1.2.2 Plasmons de surface	7
1.3 Exaltation de la diffusion Raman	8
1.3.1 Diffusion Raman	8
1.3.2 Limites de la diffusion Raman	10
1.3.3 Spectroscopie Raman Exaltée en Surface (SERS)	10
1.3.3.1 Effet chimique	10
1.3.3.2 Effet électromagnétique	11
1.3.3.3 Substrats SERS	11
1.4 Conclusion	12
2 Méthode des Différences Finies dans Le Domaine Temporel	13
2.1 Introduction	13
2.2 Principe de la méthode	13
2.2.1 Algorithme de Yee	14
2.2.2 Stabilité numérique	15
2.2.3 Conditions aux limites	16
2.3 Conclusion	16
3 Structure Plasmonique pour la SERS : Étude Paramétrique et Optimisation	17
3.1 Introduction	17
3.2 Test de validation : Comparaison avec l'expérience	18
3.3 Optimisation paramétrique d'un substrat SERS	20
3.3.1 Influence des diamètres sur la position LSPR	22
3.3.2 Influence de la période sur la position LSPR	25

3.3.2.1	$D = 320$ nm	26
3.3.2.2	$D = 300$ nm	27
3.3.2.3	$D = 200$ nm	29
3.4	Conclusion	31
	Conclusion générale	32

Table des figures

1.1	Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique de l'or. Comparaison entre les modèles de Drude et Drude Lorentz et les valeurs expérimentales de Johnson et Christy [7].	5
1.2	Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique optimisée par D2CP pour l'or, comparées avec les valeurs tabulées par Johnson et Christy [7].	6
1.3	Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique optimisée par D2CP pour l'argent, comparées avec les valeurs tabulées par Palik [9].	6
1.4	Vision schématique de la propagation des oscillations du plasma d'électrons libres (a) à la surface du métal et (b) dans une nanoparticule sous l'influence du champ électrique.	8
1.5	Représentation des spectres de diffusion Rayleigh et Raman Stokes et Anti-Stokes.	9
2.1	Position des champs électriques et magnétiques dans l'espace 3D discrétisé. Schéma de Yee	14
3.1	Intensité Raman relative par rapport aux positions LSPR pour les deux longueurs d'onde d'excitation, (a) $\lambda_{01} = 632.8$ nm, (b) $\lambda_{02} = 785$ nm. (Fig3.[17])	18
3.2	Spectres d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour une nanostructure 2D-périodique de plots cylindriques d'or ($h = 50$ nm, distance inter-particules fixe = 200 nm) pour différents diamètres.	19
3.3	Évolution de la position de la longueur d'onde LSPR en fonction des diamètres des plots cylindriques pour le premier et le troisième ordre : Comparaison entre (a) les résultats expérimentaux (figure 2 de [17]) et (b) nos résultats FDTD. Les longueurs d'onde d'excitation et de diffusion Raman sont illustrées à titre indicatif.	20
3.4	Spectres SERS de la molécule (4-ATP), (a) avec différentes hauteurs et diamètres des nano-domes d'argent, (b) changements dans l'intensité SERS du pic à 1080 cm^{-1} selon les hauteurs et les diamètres des nano-domes en argent .(Figure 9 de[22]).	21
3.5	Géométrie de la structure 2D utilisée dans notre calcul FDTD en incidence normale : Plots cylindriques à bases circulaires en Ag :Hauteur $h = 50$ nm, diamètre D variable (de 100 à 500 nm) et périodes P_x et P_y variables.	21

3.6	Spectres d'extinction optique pour la structure étudiée pour différents diamètres des plots (et différentes périodes).	22
3.7	Spectres d'extinction optique pour la structure étudiée pour différents diamètres des plots avec les constantes du réseau fixes ($P_x = 400$ nm et $P_y = 350$ nm).	23
3.8	Cartes d'intensité du champ électrique. Coupes XY, avec les constantes du réseau fixes ($P_x = 400$ nm et $P_y = 350$ nm) : (a) $D = 100$ nm, $\lambda=566$ nm. (b) $D = 200$ nm, $\lambda=696$ nm. (c) $D = 300$ nm, $\lambda=770$ nm. (d) $D = 300$ nm, $\lambda=460$ nm. (e) $D = 300$ nm, $\lambda=576$ nm.	23
3.9	(a) Évolution de la LSPR de la structure étudiée (Périodes fixes $P_x = 400$ nm, $P_y = 350$ nm) pour différents diamètres. Les valeurs sont données dans le tableau joint. (b) Gain du signal Raman pour différentes longueurs d'ondes LSPR. A titre indicatif, λ_0 et λ_R sont représentées par des lignes dans les deux figures.	24
3.10	Spectres d'extinction de la structure étudiée pour différentes périodes P_Y ($P_X = 400$ nm, $D = 320$ nm).	26
3.11	(a) Évolution de la LSPR pour différentes périodes P_Y ($P_X = 400$ nm et $D = 320$ nm). (b) Gain Raman pour les différentes LSPR (fonctions des périodes P_Y) données dans le tableau joint. A titre indicatif, λ_0 et λ_R sont représentées par des lignes dans les deux figures.	27
3.12	Spectres d'extinction de la structure étudiée pour différentes périodes P_Y ($P_X = 400$ nm, $D = 300$ nm).	28
3.13	(a) Évolution de la LSPR pour différentes périodes P_Y ($P_X = 400$ nm et $D = 300$ nm). (b) Gain Raman pour les différentes LSPR (fonctions des périodes P_Y) données dans le tableau joint. A titre indicatif, λ_0 et λ_R sont représentées par des lignes dans les deux figures.	28
3.14	Spectres d'extinction de la structure étudiée pour différentes périodes P_Y ($P_X = 400$ nm, $D = 200$ nm).	29
3.15	(a) Évolution de la LSPR pour différentes périodes P_Y ($P_X = 400$ nm et $D = 200$ nm). (b) Gain Raman pour les différentes LSPR (fonctions des périodes P_Y) données dans le tableau joint. A titre indicatif, λ_0 et λ_R sont représentées par des lignes dans les deux figures.	30

Introduction générale

Pour certains matériaux, le passage à l'échelle nanométrique fait apparaître des propriétés physiques nouvelles, qui se trouvent être inobservables à l'échelle macroscopique. La plasmonique est l'une des nouvelles branches de la photonique caractérisant l'interaction rayonnement matière à l'échelle nanométrique. Lorsque certains métaux, comme les métaux nobles, se trouvent sous forme de nanoparticules, leurs électrons libres responsables de la conductivité électrique peuvent réagir à la lumière incidente pour donner lieu à ce que nous appelons des Résonances Plasmons de Surface Localisées (LSPR pour Localized Surface Plasmon Resonance). Ces résonances sont des oscillations collectives du nuage électronique décrivant la réponse optique du métal à l'excitation par une onde électromagnétique. Les plasmons de surface localisées sont caractérisés par une forte exaltation locale du champ électromagnétique ainsi que l'apparition d'une bande d'extinction dont l'intensité, la largeur et la position sont fortement dépendants des paramètres géométriques des nanoparticules. Cette propriété optique d'exaltation locale du champ électrique offre à ces structures plasmoniques un large domaine d'applications allant de la santé à la technologie optoélectronique en passant par la chimie et l'environnement.

La modélisation de telles structures plasmoniques se fait dans le cadre de ce mémoire via la méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel (FDTD pour Finite-Difference-Time-Domain) fort de l'expérience acquise par notre équipe dans cette technique. La fonction diélectrique (complexe) des métaux nobles traduit leur réponse optique à l'excitation par une onde incidente. la modélisation de cette dispersion est prise en compte dans notre code de calcul par l'intégration de différents modèles analytiques couvrant toute la gamme optique.

Plusieurs études expérimentales ont mis en évidence l'effet de la résonance plasmon sur l'exaltation en surface des spectres de diffusion Raman. La spectroscopie Raman, qui est une technique

de caractérisation vibrationnelle des molécules, présente, dans sa version classique, des limites de détection des molécule à cause des faibles intensités du signal Raman et/ou de la difficulté de détection à cause des phénomènes radiatifs pouvant accompagner le processus de diffusion, notamment en augmentant la puissance de la source d'excitation. L'exaltation locale, via les plasmons de surface localisés au niveau de nanostructures métalliques pouvant servir de substrats pour les molécules à détecter, permet d'augmenter la performance du signal Raman et donne lieu à une nouvelle technique dite Spectroscopie Raman Exaltée en Surface (SERS pour Surface Enhanced Raman Spectroscopy).

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres. Le premier chapitre est décomposé en deux parties, dans la première nous présentons quelques généralités sur les propriétés électroniques et optiques des métaux nobles à l'état massif et à l'échelle nanométrique. La deuxième partie, consacrée à la Spectroscopie Raman Exaltée en Surface (SERS), donne un bref aperçu de la spectroscopie Raman et une revue de la littérature sur les conditions d'exaltation en surface de cette technique. Le deuxième chapitre présente la méthode FDTD utilisée dans le cadre de notre travail, son mode de fonctionnement, ainsi que les contraintes rencontrées. Le troisième et dernier chapitre est dédié à nos calculs FDTD. En premier lieu, notre code FDTD est validé par comparaison avec des résultats expérimentaux trouvés dans la littérature. En deuxième lieu, une structure plasmonique à base de nanoparticules d'argent est proposée pour mettre en évidence l'influence des paramètres géométriques (diamètre des plots et période du réseau) sur la position de la LSPR et sur le gain en intensité du champ électrique en vue d'approcher ou d'améliorer les performances SERS déjà obtenues expérimentalement.

Chapitre 1

Généralités

1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, nous posons les bases théoriques des propriétés optiques remarquables de nanostructure métalliques à travers les plasmons de surface délocalisés et localisés. Ces derniers feront l'objet de notre attention au vu du rôle joué dans l'exaltation de divers processus physiques comme la Spectroscopie Raman Exaltée en Surface (SERS) objet de notre travail de Master. Après un bref aperçu des propriétés optiques des métaux nobles et les différents modèles théoriques pouvant décrire leur réponse optique, les plasmons de surface dans leurs différentes formes sont alors présentés. Nous terminons ce chapitre en donnant quelques rappels théoriques sur la diffusion Raman et les processus à l'origine de son exaltation dans la spectroscopie SERS.

1.2 Plasmons de surface

1.2.1 Propriétés des métaux nobles massifs

L'or et l'argent sont deux métaux qui font partie de la famille des métaux nobles. Ils cristallisent dans un réseau cubique à faces centrées. Leurs propriétés intrinsèques, comme la résistance à l'oxydation et la corrosion, en font des matériaux très demandés dans l'optoelectronique. A l'état massif, ils possèdent des structures électroniques similaires, des orbitales d pleines et un électron dans l'orbitale s . Les électrons de la bande de conduction (niveaux $ns^1 et np^0$) sont considérés comme des électrons libres qui interviennent dans les transitions intra-bandes. Les électrons de la bande de valence $((n-1)d^{10})$ vont contribuer aux transitions inter-bandes. La réponse optique d'un métal se caractérise par l'interaction entre la lumière décrite par une onde électromagnétique et le métal décrit par sa fonction diélectrique complexe. Plusieurs modèles ont été proposés et utilisés pour modéliser la réponse optique des métaux, comme le modèle de Drude [1], le modèle de Drude-Lorentz [1, 2, 3] et le modèle de Drude à deux points critique [4, 5, 6].

Dans le modèle de Drude, les interactions électron-électron et électron-noyau sont négligées. Il n'est tenu compte que de l'oscillation du gaz électronique constitué des électrons libres proches du niveau de Fermi. A l'application d'un champ électromagnétique, ces électrons de masse m et de densité n , vont osciller dans un mouvement amorti. La permittivité relative s'écrit alors :

$$\varepsilon_D = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_D^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} \quad (1.1)$$

où :

$$\omega_D = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{m \cdot \varepsilon_0}}$$

ε_∞ est la permittivité à l'infini, ω_D représente la fréquence plasma et γ_D est le coefficient d'amortissement.

Dans le cadre de ce modèle, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'or sont comparées aux valeurs tabulées par Johnson et Christy [7]. Il en ressort que la partie réelle est bien décrite dans toute la gamme étudiée, contrairement à la partie imaginaire, notamment dans le visible proche UV.

Le modèle de Drude-Lorentz a été proposé pour pallier aux limites du modèle de Drude dans la bande d'énergie 1.24-2.48 eV, avec plusieurs approches pour la prise en compte des transitions inter-bandes en ajoutant un ou plusieurs termes de Lorentz [8]. Cependant le besoin en mémoire augmente linéairement avec le nombre de termes supplémentaires lors d'une implémentation par la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD pour Finite Difference Time Domain), outil utilisé dans le cadre de notre travail. Vial et al. Proposent de limiter le modèle de dispersion à un seul terme supplémentaire de Lorentz [8]. La permittivité de l'or s'écrit alors :

$$\varepsilon_{D=\varepsilon_\infty} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_D^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} - \frac{\Omega_D^2 \cdot \Delta\varepsilon}{(\omega^2 - \Omega_D^2) + i\Gamma_D \cdot \omega} \quad (1.2)$$

Ω_D est la fréquence propre de l'oscillateur de Lorentz. Γ_D est la largeur spectrale de l'oscillateur de Lorentz et $\Delta\varepsilon$ un facteur de pondération.

Dans le cadre de ce modèle, la figure (1.1) illustre un meilleur accord avec les valeurs expérimentales même si un écart remarquable est constaté pour la partie imaginaire. Celui-ci est réduit par l'accroissement du nombre d'oscillateurs à prendre en considération autour de 2 eV [8].

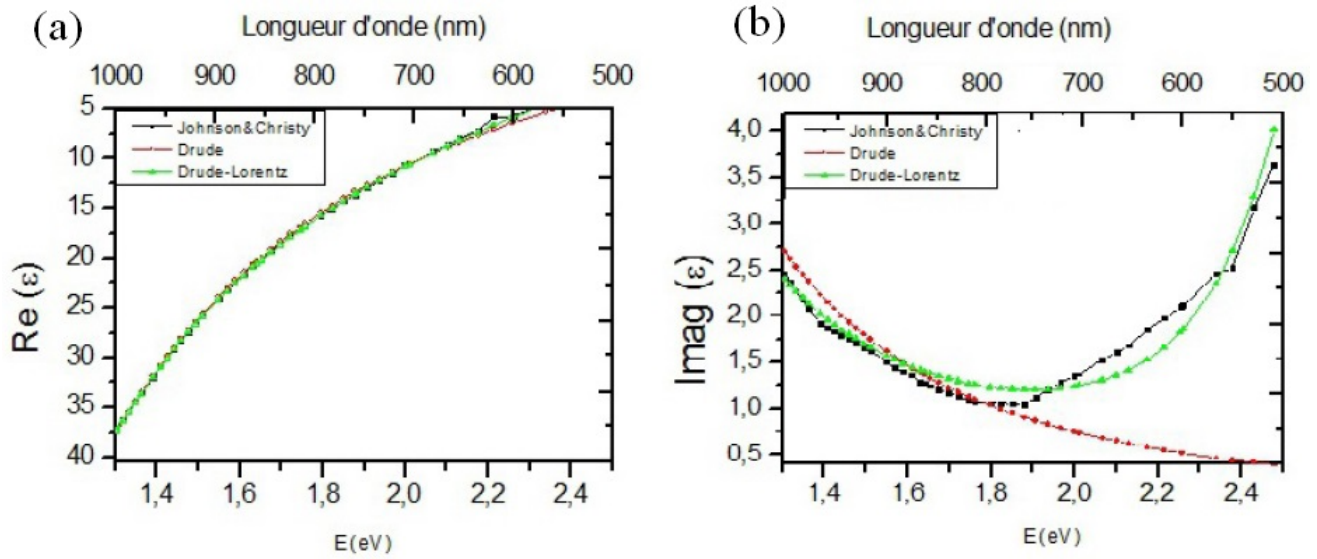


Figure 1.1 – Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique de l'or. Comparaison entre les modèles de Drude et Drude Lorentz et les valeurs expérimentales de Johnson et Christy [7].

Les modèles de Drude et Drude-Lorentz sont bien adaptés aux calculs des propriétés optiques de certains métaux comme l'argent dans la gamme du visible/proche IR. Par contre d'autres métaux possèdent des propriétés optiques difficiles à modéliser par ces modèles, dûs aux transitions interbandes. Ces dernières ne peuvent pas être modélisées par un simple oscillateur de Lorentz. Pour cela, le modèle de Drude à deux points critiques (D2CP), initialement proposé par Etchegoin [4] est exploité pour mieux décrire les propriétés optiques de l'or qui peuvent être bien décrites dans toute la gamme spectrale, notamment dans le visible/proche UV, à travers une formule analytique avec trois contributions principales :

$$\varepsilon_D = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_D^2}{\omega(\omega + i\gamma_D)} + \sum_{p=1}^{p=2} G_p(\omega) \quad (1.3)$$

avec

$$G_p(\omega) = A_P \Omega_P \cdot \left(\frac{e^{i\phi_P}}{\Omega_P - \omega - i\Gamma_P} + \frac{e^{-i\phi_P}}{\Omega_P + \omega + i\Gamma_P} \right) \quad (1.4)$$

A_P est l'amplitude. Ω_P représente l'énergie du gap. ϕ_P la phase et Γ_P décrit l'élargissement.

Les deux premiers termes dans l'équation (1.3) représentent la contribution standard du modèle de Drude. Les transitions inter-bandes sont décrites dans la somme du troisième terme de l'équation (1.4).

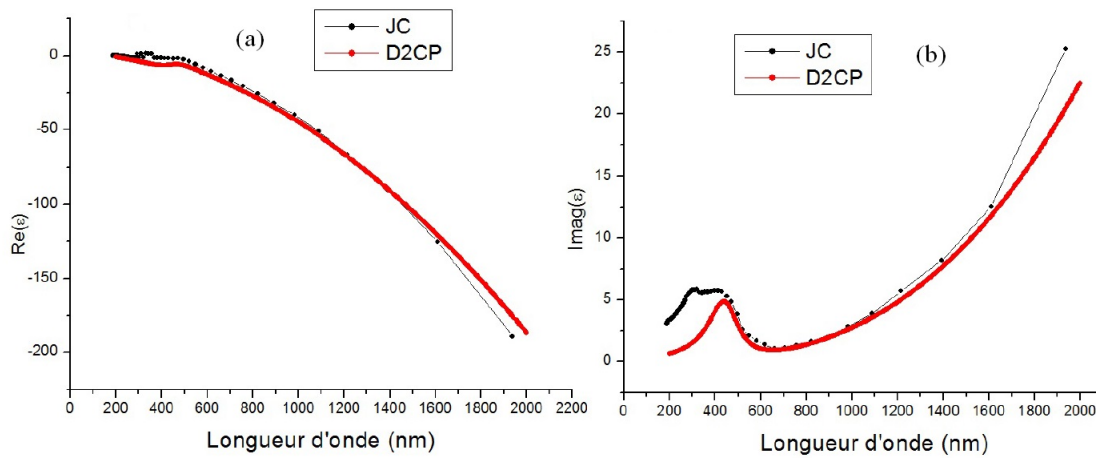


Figure 1.2 – Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique optimisée par D2CP pour l'or, comparées avec les valeurs tabulées par Johnson et Christy [7].

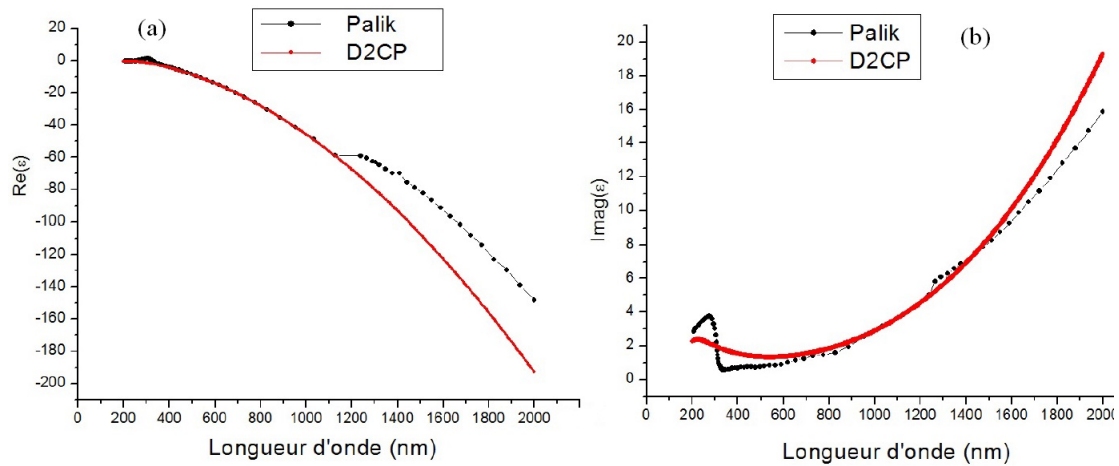


Figure 1.3 – Parties (a) réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique optimisée par D2CP pour l'argent, comparées avec les valeurs tabulées par Palik [9].

Les figures (1.2) et (1.3), illustrent respectivement les parties réelle et imaginaire de la permittivité de l'or et de l'argent obtenues par le modèle de Drude à deux points critiques. Pour l'or, ces paramètres ont été optimisés par rapport aux valeurs expérimentales de Johnson et Christy [5]. Pour l'argent, l'optimisation a été faite par notre équipe par rapport aux valeurs expérimentales de Palik [9] (voir tableau(1.1)).

	Or	Argent
ε_∞	1.0300	1.4447
$\omega_p(\text{rad.s}^{-1})$	1.3064×10^{16}	1.3280×10^{16}
$\gamma(\text{rad.s}^{-1})$	1.127×10^{14}	9.1269×10^{13}
A_1	0.86822	-1.5951
$\Omega_1(\text{rad.s}^{-1})$	-0.60756	3.1288
$\phi_1(\text{rad.s}^{-1})$	4.0812×10^{15}	8.2749×10^{15}
$\Gamma_1(\text{rad.s}^{-1})$	7.3277×10^{14}	5.1770×10^{15}
A_2	1.3700	0.25261
$\Omega_2(\text{rad.s}^{-1})$	0.087341	-1.5066
$\phi_2(\text{rad.s}^{-1})$	6.4269×10^{15}	6.1998×10^{15}
$\Gamma_2(\text{rad.s}^{-1})$	6.7371×10^{14}	5.4126×10^{14}

Tableau 1.1 – Paramètres optimisés du modèle de D2CP pour l’or [5] et l’argent.

Il apparait clairement que le modèle de Drude à deux points critiques décrit bien la fonction diélectrique des métaux nobles comme l’or et l’argent, dans la gamme du visible avec moins de paramètres et moins d’espace mémoire dans un code FDTD en comparaison avec le modèle de Drude à plusieurs termes de Lorentz Vial et al.[2]

1.2.2 Plasmons de surface

Les plasmons caractérisent des oscillations collectives et cohérentes de la densité de charge électronique en présence à une excitation électrique. Le quantum d’excitation des oscillations d’électrons libres à l’intérieur d’un métal et leur propagation dans le volume du métal est appelé plasmon de volume. Son impulsion est décrite comme suit :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{m \cdot \varepsilon_0}} \quad (1.5)$$

Où e , m_0 et n désignent la charge, la masse et la densité d’électrons respectivement.

Lorsque ces oscillations ont lieu à l’interface entre un métal et un diélectrique, on parle de plasmons de surface. Ces oscillations et leurs champ électromagnétiques associés constituent les plasmons-polaritons de surface (SPP) dans le cas d’une interface plane. Dans le cas de petites structures métalliques, dont la taille est de quelques dizaines de nanomètres, la réponse optique au champ électrique exciteur est une oscillation des charges électriques confinées, les plasmons de surface localisés (LSP) (voire figure 1.4). Si la propagation des SPP peut atteindre plusieurs micromètres de distance, les LSP ne peuvent se propager que sur des distances nanométriques et présentent l’avantage d’être excités efficacement avec la lumière dans le visible.

La réponse optique est décrite par le phénomène de diffusion et l’absorption, les deux forment l’extinction. Les courbes expérimentales, qui décrivent l’extinction, présentent un maximum à la longueur d’onde de résonance plasmons de surface (LSPR). Plusieurs facteurs peuvent influencer

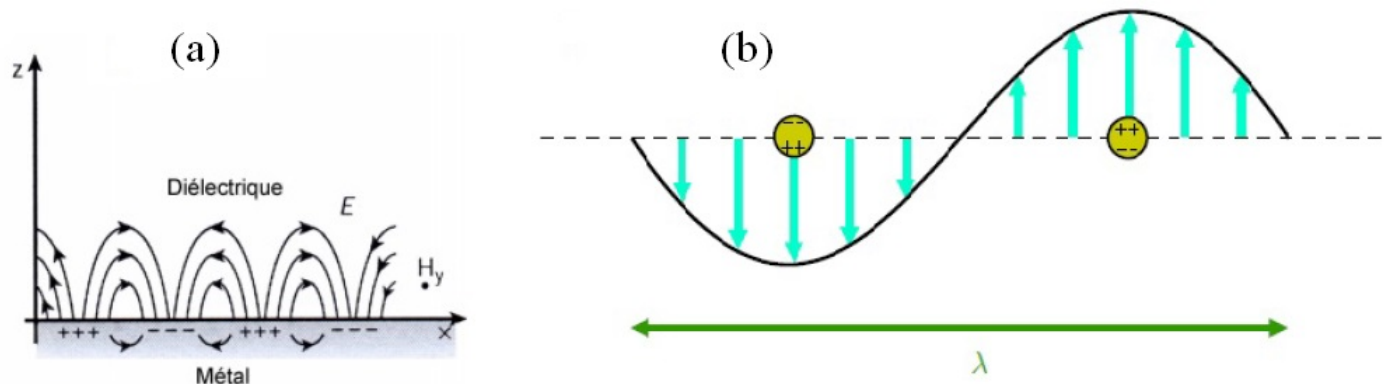


Figure 1.4 – Vision schématique de la propagation des oscillations du plasma d'électrons libres (a) à la surface du métal et (b) dans une nanoparticule sous l'influence du champ électrique.

la position et l'intensité de la LSPR. Dans le travail de thèse de M. Hamidi [6], il a été mis en évidence la forte dépendance de la position et de l'intensité de la LSPR selon la nature du métal (or ou argent), la géométrie et la taille des nanoparticule ainsi que la période des nanostructures. Pour certaine structures, Laurent et Félidj ont montré l'apparition des ordres supérieurs de LSPR en plus du premier ordre (ordre dipolaire) [10]. L'effet de la couche diélectrique, servant de substrat à ces nanostructures, sur la position de la LSPR a été mis en évidence par les travaux de Garcia [11].

1.3 Exaltation de la diffusion Raman

L'interaction rayonnement matière peut induire plusieurs phénomènes. Une partie de la lumière peut être réfléchiée et/ou transmise. Une autre partie peut être absorbée induisant des processus de desexcitation radiatifs ou non radiatifs. La déviation d'une partie du faisceau lumineux dans des directions multiples décrit la diffusion. Si la majorité des photons diffusés le sont avec la même énergie que la lumière incidente (diffusion Rayleigh), une partie infime de ces photons (environ 1 pour 10^6) l'est avec un gain ou une perte d'énergie (diffusion Raman).

1.3.1 Diffusion Raman

En 1928, l'effet de diffusion inélastique de photons par des molécules en solution et sous forme gazeuse est mis en évidence par CHANDRASHEKHARA VENKATA RAMAN [12]. L'importance de ce phénomène qui porte son nom lui valut le prix Nobel de physique en 1930. Le gain (diffusion Anti-Stokes) ou la perte en énergie (diffusion Stokes) est associée à un gain ou une perte d'énergie vibrationnelle accompagnant la désexcitation électronique (voir figure 1.5). Le changement de longueur d'onde attribué à ces diffusions est à l'origine de la spectroscopie Raman qui permet ainsi de caractériser différentes molécules en fonction de leurs énergies vibrationnelles. Ce phénomène de

diffusion inélastique peut être traité par une approche classique où le dipôle, induit par le champ électrique excitateur de fréquence ω , oscille à une fréquence différente. En effet, la polarisabilité, caractérisant la réponse du milieu à l'onde incidente, est modulée par la vibration des atomes à une fréquence φ , donnant lieu à une polarisation induite combinaison linéaire de trois termes. Le premier caractérise un dipôle oscillant à la fréquence ω (diffusion Rayleigh) et les deux autres correspondent à des dipôles oscillants aux fréquences $\omega + \varphi$ (Raman Anti-Stokes) et $\omega - \varphi$ (Raman Stokes). La spectroscopie Raman, à l'instar de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), constitue l'une des techniques les plus utilisées en spectroscopie moléculaire. Son exploitation a connu un essor considérable à partir des années 70 avec l'apparition de sources de lumière monochromatiques de forte puissance (lasers à gaz) et la commercialisation de spectromètres Raman de plus en plus performants avec la possibilité de les coupler avec un microscope optique permettant des résolutions proches de la longueur d'onde de la lumière visible pendant que les résolutions FTIR ne sont que de l'ordre de dizaines de microns.

La spectroscopie met en jeu les états d'énergies vibrationnels des molécules et donne différents renseignements sur la structure des composés : la nature, l'environnement des atomes et la structure cristalline.

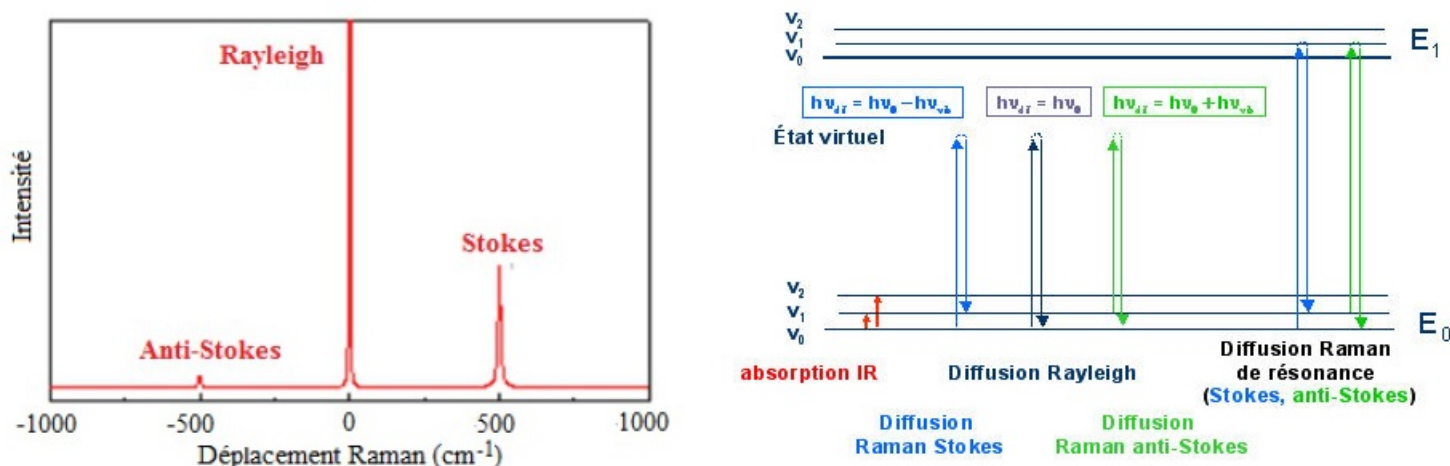


Figure 1.5 – Représentation des spectres de diffusion Rayleigh et Raman Stokes et Anti-Stokes.

Dans le cas particulier, où la raie laser excitatrice coïncide avec une bande d'absorption du système (i.e : la longueur d'onde de l'onde incidente est proche de celle d'une transition électronique de la molécule) est connue sous le nom de diffusion Raman résonante. Cette dernière peut être plus intense que le signal Raman non-résonant. Ce phénomène a été utilisé pour l'étude des matériaux semi-conducteurs. Son principal inconvénient réside dans les phénomènes de photoluminescence (desexcitation radiative) qui limitent la détection du signal Raman.

1.3.2 Limites de la diffusion Raman

Dans sa version conventionnelle, la spectroscopie Raman présente une section efficace faible (nombre de photons diffusés par unité de surface) par rapport à la section efficace de fluorescence. Une fois l'échantillon excité par le Laser, la fluorescence masque le signal Raman. Afin d'éviter les transitions des électrons responsables de cette fluorescence, il est nécessaire d'utiliser une source lumineuse de plus faible énergie (type infra-rouge). En conséquence, plus la puissance de la source est diminuée, plus la section efficace de diffusion Raman baisse, ce qui limite l'identification de composants mineurs d'un échantillon. Pour augmenter la section efficace, la méthode de Spectroscopie Raman Exaltée En Surface a été proposée.

1.3.3 Spectroscopie Raman Exaltée en Surface (SERS)

La Spectroscopie Raman Exaltée En Surface (SERS pour Surface Enhanced Raman Spectroscopy) consiste à déposer les molécules à étudier sur une surface nanostructurée à base de métaux nobles (or ou argent). Ces molécules sont ensuite éclairées par une lumière monochromatique, émettant un signal Raman extrêmement fort. C'est grâce à la surface rugueuse d'une électrode d'argent que Fleischmann a observé pour la première fois une exaltation du signal Raman de la pyridine adsorbée sur cette surface avec un gain de l'ordre de 10^5 , rendant ainsi possible la détection d'échantillons avec des concentrations extrêmement faibles [13].

Le facteur d'exaltation peut s'écrire comme le produit des facteurs d'exaltation des champs incidents et diffusés :

$$G = \left| \frac{E_{LOC}(\omega_{exc})}{E_0(\omega_{exc})} \right|^2 \cdot \left| \frac{E_{LOC}(\omega_{RS})}{E_0(\omega_{RS})} \right|^2 \Rightarrow G \approx \left| \frac{E_{LOC}(\omega_{exc})}{E_0(\omega_{exc})} \right|^4$$

E_{LOC} est le champ électrique induit par les plasmons de surface, E_0 présente le champ électrique incident, ω_{exc} est la fréquence d'excitation lumineuse et ω_{RS} la fréquence du champ électrique induit par la diffusion Raman.

L'interprétation des spectres SERS reste encore difficile par rapport aux spectres Raman, puisque différents paramètres entrent en jeu, tels que la nature de la liaison qui se produit entre les molécules cibles et la surface métallique. L'exaltation en surface de la diffusion Raman présente deux origines un effet chimique et un effet électromagnétique.

1.3.3.1 Effet chimique

Cet effet est lié à l'existence de chimisorption entre une molécule et les atomes ou agrégats métalliques sur lesquels elle est adsorbée. Le mécanisme d'exaltation chimique est souvent qualifié de mécanisme électronique à courte portée car il n'affecte que la première couche moléculaire directement en contact avec le métal. L'effet chimique est caractérisé par un gain de l'ordre de 10^2 à 10^3 .

1.3.3.2 Effet électromagnétique

En présence du champ électrique incident, il se produit une interaction entre les molécules cibles et la surface du métal. Cet effet électromagnétique est de deux natures possibles :

- Effet du type de surface des métaux : en excitant un métal avec une lumière monochromatique, les charges électriques vont s'accumuler dans des points, appelés points chauds. Ces points présentent un champ électrique local intense provoquant une exaltation importante du signal Raman, ce qui montre que l'effet SERS est localisé. L'intensité décroît tout en s'éloignant de ces points, confirmant que l'effet de SERS est un effet de surface.
- Effet des plasmons de surface des métaux : l'excitation des plasmons de surface induit un champ électrique intense à la surface du métal qui va être ressenti par les molécules cibles qui sont adsorbées sur cette surface. La réponse optique d'un métal dépend bien évidemment de ses propriétés optiques qui sont déterminées à partir de sa fonction diélectrique complexe. L'excitation d'un métal à sa fréquence plasmon fait augmenter l'intensité du champ électrique à la surface du métal E_{LOC} , surtout à proximité des points particuliers (chauds). Ce champ local induit un dipôle Raman dont l'intensité est proportionnelle à la puissance 4 du champ électrique E_{LOC} .

Cette démultiplication du champ électrique (élevé à la puissance 4) explique la dominance de l'effet électromagnétique par rapport à l'effet chimique.

1.3.3.3 Substrats SERS

La technique SERS dépend du métal utilisé. Les substrats peuvent se présenter sous diverses formes : substrats métalliques (Au, Ag, Cu, Pt, Pd) ou bien solutions colloïdales. Le choix du substrat n'est pas arbitraire car il doit répondre aux conditions nécessaires pour maximiser le signal SERS, comme la nature de métal utilisé. Les métaux nobles, précisément l'or et l'argent restent les plus utilisés à cause de leur résonance plasmon qui se situe dans le domaine du visible, et de leur stabilité chimique (oxydation) .

En plus du choix du métal à utiliser, l'effet SERS dépend des propriétés de la structure utilisée. Dans les travaux de Rue [14], il a été démontré que la performance SERS est maximale lorsque l'échantillon est proche de la surface métallique.

D'après les travaux de Weitz [15], la longueur d'onde des molécules choisie pour maximiser et amplifier le signal de SERS est donnée par l'équation :

$$\lambda_{max} = \frac{\lambda_{exc} + \lambda_R}{2} \quad (1.6)$$

λ_{exc} et λ_R sont respectivement la longueur d'onde d'excitation (Laser) et la longueur d'onde Raman.

Des études ont été menées afin de définir la longueur d'onde de résonance du métal qui maximise le gain de SERS. Les travaux de Félidj [16] ont montré que, pour des substrats SERS à base de

nanoparticules, avec des formes, des géométries et des constantes de réseaux différentes, le signal SERS a été amplifié d'un facteur de 10^5 , tel que $\lambda_{LSP} = \lambda_{max}$. L'équation du gain s'écrit :

$$G \propto \left| \frac{E_{LOC}(\lambda_{LSP})}{E_0(\lambda_{LSP})} \right|^4 \quad (1.7)$$

D'un autre coté, les travaux de Guillot et al. [17], ont mis en évidence que les résultats de Félidj [16] ne sont pas toujours valables, avec des structures pour lesquelles la performance SERS (gain) est maximale pour une longueur d'onde autre que λ_{max} .

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté quelques propriétés des métaux nobles à l'état massif. Nous avons présenté les différents modèles (Drude, Drude-lorentz et Drude à deux points critiques) utilisés pour la modélisation des propriétés optiques de ces métaux. Nous nous sommes intéressés à la résonance plasmons de surface localisés qui sera exploitée dans la Spectroscopie Raman Exaltée en Surface. Un bref aperçu de cette technique de caractérisation vibrationnelle est donné.

Chapitre 2

Méthode des Différences Finies dans Le Domaine Temporel

2.1 Introduction

La modélisation des propriétés électromagnétiques de la matière, est parfois un problème délicat, notamment pour des structures complexes qui contiennent plusieurs métaux ayant des indices optiques différents et avec des formes géométriques différentes. Pour cela des méthodes numériques intuitives, souples et faciles à implémenter ont été utilisées. Parmi ces méthodes, la méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel (FDTD pour Finite-Difference-Time-Domain) [18]. La méthode FDTD est une méthode de résolution des équations de Maxwell dans le domaine temporel et nécessitant un maillage de l'espace de calcul. La limite principale de cette méthode réside dans la taille du maillage et le temps de calcul qui en résulte. L'accélération de l'évolution de moyens de calcul scientifique de plus en plus performant en ont fait l'une des méthodes de calcul les plus utilisées pour la simulation de la propagation de la lumière dans des nanostructures de plus en plus complexes. Nous présenterons dans ce chapitre un bref aperçu des principes de base de cette méthode et de son implémentation numérique.

2.2 Principe de la méthode

Le principe de la méthode FDTD repose sur la discrétisation spatiale et temporelle des équations de Maxwell :

$$\overrightarrow{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$\overrightarrow{rot} \vec{B} = \mu \vec{j} + \mu \epsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.2)$$

\vec{E} est le champ électrique. \vec{B} est le champ d'induction magnétique. ε est la permittivité électrique. \vec{j} est la densité de courant électrique et μ présente la perméabilité magnétique

Pour simplifier la résolution de ces équations, on se limite à un milieu linéaire, isotrope, sans densité de courant ($\vec{j}=0$). La résolution numérique de ces équations, est basée sur l'algorithme de Yee proposé pour la première fois en 1966 [19].

2.2.1 Algorithme de Yee

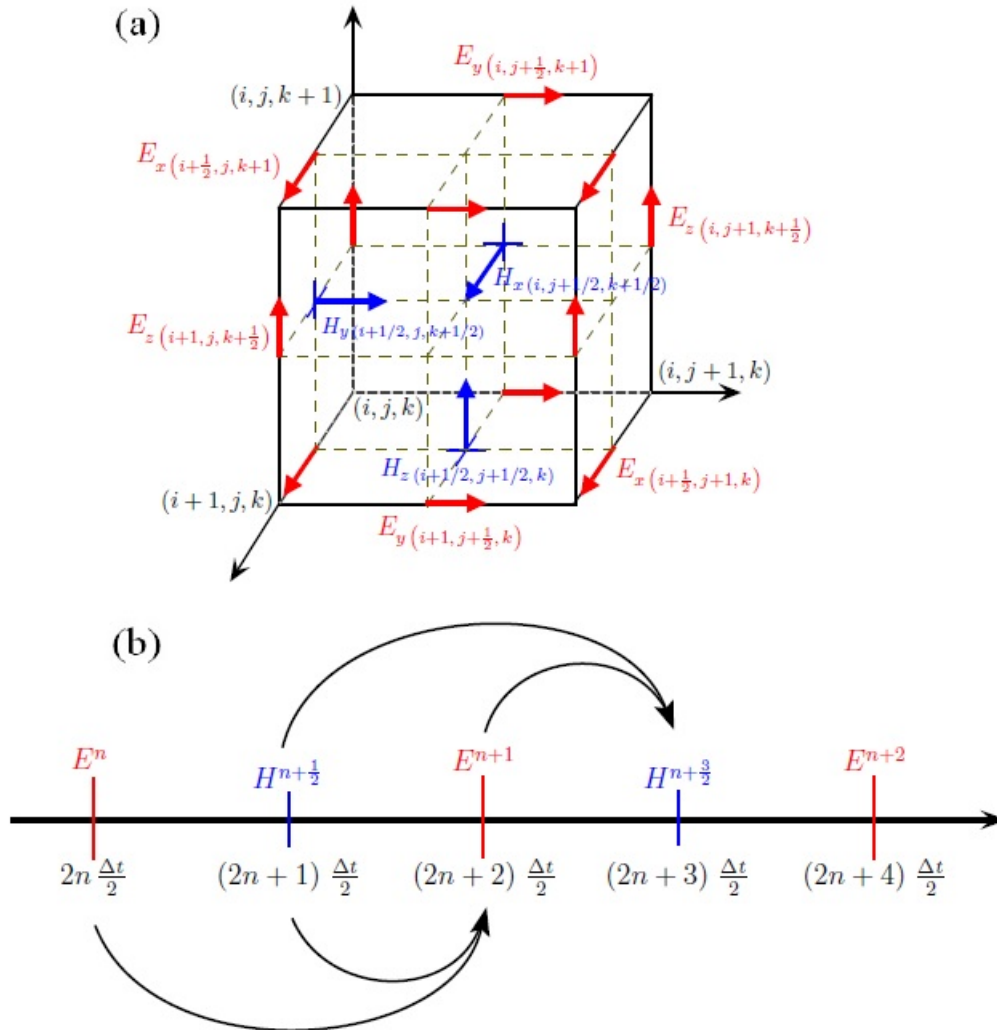


Figure 2.1 – Position des champs électriques et magnétiques dans l'espace 3D discrétisé. Schéma de Yee

La résolution des équations consiste à considérer comme volume de calcul un parallélépipède rectangle décomposé en (N_x , N_y et N_z) cellules élémentaires, avec des pas de discrétisation spatiale (Δx , Δy , Δz) dans les directions (ox , oy et oz respectivement).

L'espace des temps est discrétisé avec l'incrément temporel Δt tel qu'à chaque temps de calcul t soit associé l'entier n ($t = n \times \Delta t$). Selon le schéma (2.1-a), chaque point de la maille représente la composante du champ EM. Les composantes du champ électrique \vec{E} sont calculées suivant les arêtes de la maille, alors que les composantes du champ magnétique \vec{H} sont perpendiculaires aux faces de la maille. Ainsi, chaque composante du champ électrique (magnétique) est entourée par 4 composantes du champ magnétique (électrique).

Les champs électriques et magnétiques ne pouvant pas être calculés au même instant, on calcule alors les composantes du champ électrique pour des multiples entiers de Δt , et les composantes du champ magnétique pour des multiples demi-entiers de Δt (2.1-b).

La méthode FDTD consiste à transformer les équations aux dérivées partielles en équations aux différences finies. La mise à jour des composantes des champ s'écrit alors comme suit :

$$H_X^{n+1/2}(i, j, k) = H_X^{n-1/2}(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\mu_0} \left[\frac{E_Y^n(i, j, k+1) - E_Y^n(i, j, k)}{\Delta z} - \frac{E_Z^n(i, j+1, k) - E_Z^n(i, j, k)}{\Delta y} \right] \quad (2.3.a)$$

$$H_Y^{n+1/2}(i, j, k) = H_Y^{n-1/2}(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\mu_0} \left[\frac{E_Z^n(i+1, j, k) - E_Z^n(i, j, k)}{\Delta x} - \frac{E_X^n(i, j, k+1) - E_X^n(i, j, k)}{\Delta z} \right] \quad (2.3.b)$$

$$H_Z^{n+1/2}(i, j, k) = H_Z^{n-1/2}(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\mu_0} \left[\frac{E_X^n(i, j+1, k) - E_X^n(i, j, k)}{\Delta y} - \frac{E_Y^n(i+1, j, k) - E_Y^n(i, j, k)}{\Delta x} \right] \quad (2.3.c)$$

$$E_X^{n+1}(i, j, k) = E_X^n(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\epsilon(i, j, k)} \left[\frac{H_Z^{n+1/2}(i, j, k) - H_Z^{n+1/2}(i, j-1, k)}{\Delta y} - \frac{H_Y^{n+1/2}(i, j, k) - H_Y^{n+1/2}(i, j, k-1)}{\Delta z} \right] \quad (2.3.d)$$

$$E_Y^{n+1}(i, j, k) = E_Y^n(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\epsilon(i, j, k)} \left[\frac{H_X^{n+1/2}(i, j, k) - H_X^{n+1/2}(i, j, k-1)}{\Delta z} - \frac{H_Z^{n+1/2}(i, j, k) - H_Z^{n+1/2}(i-1, j, k)}{\Delta x} \right] \quad (2.3.e)$$

$$E_Z^{n+1}(i, j, k) = E_Z^n(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\epsilon(i, j, k)} \left[\frac{H_Y^{n+1/2}(i, j, k) - H_Y^{n+1/2}(i-1, j, k)}{\Delta x} - \frac{H_X^{n+1/2}(i, j, k) - H_X^{n+1/2}(i, j-1, k)}{\Delta y} \right] \quad (2.3.f)$$

Par exemple, la notation $E_z^{n+1}(i, j+1, k)$ représente la valeur que prend la composante du champ électrique selon l'axe O_Z , au point de coordonnées ($x = i\Delta x$, $y = (j+1)\Delta y$, $z = k\Delta z$) et au temps $t = (n+1)\Delta t$. Ainsi, la mise à jour des composantes des champs EM à l'instant t fait intervenir uniquement les valeurs des champs obtenus à des temps antérieurs faisant de ce schéma un schéma explicite.

2.2.2 Stabilité numérique

Comme pour tout schéma explicite, le schéma de Yee est soumis à une condition de stabilité [18]. La stabilité impose des conditions sur les pas spatiaux et sur le pas temporel. Pour décrire

correctement le système, la discrétisation spatiale doit être suffisamment fine ainsi que la distance entre les objets pour éliminer le phénomène de dispersion numérique, qui se produit lorsque on passe d'un problème physique dans l'espace temps continu à un problème discret. La valeur des pas spatiaux est fixée en fonction de la longueur d'onde minimale présente dans la grille FDTD par :

$$\text{Max}(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \leq \frac{\lambda_{min}}{10} \quad (2.4)$$

Dans le cas d'un maillage uniforme ($\Delta_x = \Delta_y = \Delta_z = \Delta$) :

$$\Delta \leq \frac{\lambda_{min}}{10} \quad (2.5)$$

Afin d'éviter la divergence du calcul, la condition sur le pas temporel est imposée par la relation qui relie le pas temporel et les pas spatiaux :

$$\Delta t \leq \frac{1}{v_{max} \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}} \quad (2.6)$$

2.2.3 Conditions aux limites

La méthode des couches absorbantes parfaitement adaptées (PML pour Perfectly matched Layers), a été développée dans les années 1990 par Bérenger [20]. a fin de modéliser l'espace libre et d'éviter la réflexion parasite aux bords de la structure modélisée. Celle-ci consiste à entourer le système par des couches composées d'un matériau fictif. Les couches sont parfaitement absorbantes et du même matériau que celui de sortie du système modélisé. Ces couches ont le même indice optique que le matériau à la sortie, mais elles présentent une conductivité électrique ($\sigma \neq 0$) et magnétique non nulle ($\sigma^* \neq 0$).

Pour les réseaux infinis et périodiques, on fait appel aux conditions aux limites périodiques (CLP). Ces conditions ont été tirées du théorème de Floquet-Bloch [21]. Ce dernier permet de calculer les champs dans un point du réseau à partir des champs existants dans une période spatiale plus loin à un déphasage près. Avec ces conditions, les champs calculés pour une période spatiale se reproduiront à l'identique pour une période spatiale en avant ou en arrière.

La modélisation de structures 2D périodiques et finies dans la troisième direction se fait en utilisant une maille élémentaire avec des PML et des CLP.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un bref aperçu de l'outil de simulation utilisé dans le cadre de notre mémoire, à savoir la méthode FDTD. Le principe de base de son implémentation à travers le schéma de Yee est présenté. Les conditions de stabilité ainsi que les conditions aux limites périodiques et absorbantes utilisées sont énumérées.

Chapitre 3

Structure Plasmonique pour la SERS : Étude Paramétrique et Optimisation

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons notre travail de modélisation et d'optimisation FDTD de structures plasmoniques bi-périodiques pouvant servir de substrat pour l'adsorption de molécules en vue de leur caractérisation par la Spectroscopie Raman Exaltée En Surface. Les structures métalliques étudiées sont à base de nanoparticules d'or et d'argent, disposées sur un substrat en verre, afin d'exploiter leurs propriétés de résonance plasmons de surface localisés (LSPR) qui se situent dans le domaine du visible.

Nous utilisons pour cela un code FDTD maison intégrant le modèle de Drude à deux points critique (équation (1.3)) avec les paramètres optimisés pour l'or et l'argent donnés dans le tableau (1.1). La périodicité de nos structure est décrite par les conditions aux limites périodiques et l'espace fini dans la troisième direction est décrit par des couches parfaitement absorbantes (PML de Bérenger). Les spectres d'extinction optique sont déterminés via le calcul de la transmission T dans l'air de l'onde incidente dans le verre ($Extinction = \log(\frac{1}{T})$). L'objectif de nos calculs consiste à proposer des paramètres géométriques optimaux (diamètre des nanoparticules et périodes de la structure) pour la localisation de la longueur d'onde LSPR dans la zone limitée par la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde de diffusion Raman afin d'optimiser la performance SERS, à travers le gain du signal Raman, tel que prédit par la littérature.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la validation de notre code FDTD. Cette validation est obtenue en reproduisant les résultats expérimentaux de structures déjà étudiées dans la littérature [17]. Dans la deuxième partie de ce chapitre, et afin de mettre en évidence la dépendance de la performance SERS par rapport aux constantes du réseau, nous proposons une nouvelle structure métallique à optimiser afin de s'approcher des performances SERS déjà obtenues dans le cas du signal Raman de la molécule sonde étudiée dans un travail expérimental récent [22].

3.2 Test de validation : Comparaison avec l'expérience

Dans le premier chapitre, il a été mis en évidence la forte dépendance de la performance SERS avec la position de la longueur d'onde LSPR (entre la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde Raman) elle-même dépendante de la nature du métal utilisé dans le substrat ainsi que les paramètres géométriques de la nanostructure. Parmi les nombreuses contributions expérimentales dans ce domaine, Guillot *et al.*[17] ont étudié le rôle de la position de la LSPR (de différents ordres) dans l'amélioration de l'intensité SERS pour la molécule *trans*-1,2- bis(4-pyridyl) éthylène (BPE), pour deux longueurs d'ondes d'excitation différentes ($\lambda_{01} = 632.8$ nm et $\lambda_{02} = 785$ nm). Ils ont constaté que la performance SERS n'était pas toujours maximale pour des résonances plasmon entre la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde de diffusion Raman ($\lambda_{R1} = 685$ nm et $\lambda_{R2} = 859$ nm pour un déplacement Raman de 1200 cm^{-1}) mais qu'elle était fortement dépendante de la longueur d'onde excitatrice et de l'ordre de la résonance plasmon (premier et troisième ordre), contredisant ainsi l'hypothèse précédente [16] (voir figure 3.1).

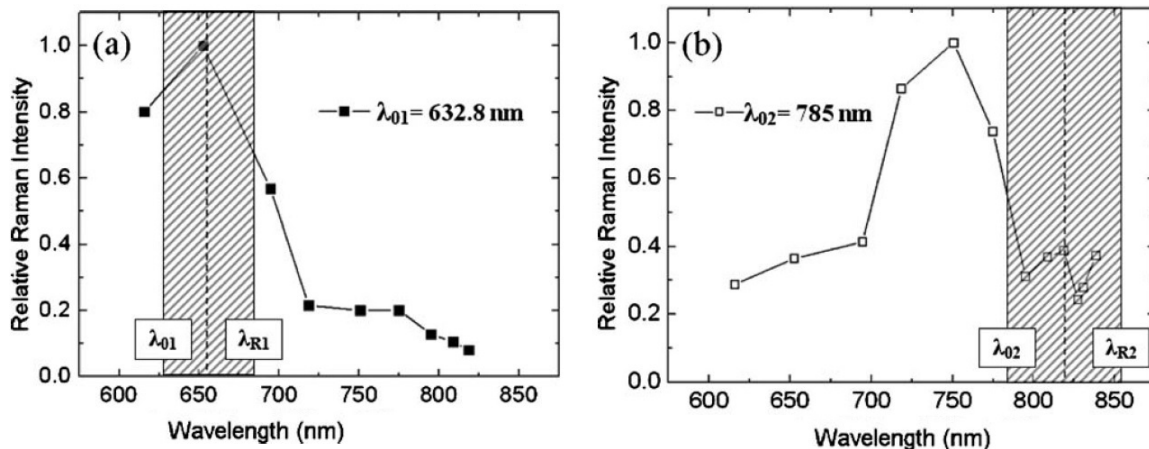


Figure 3.1 – Intensité Raman relative par rapport aux positions LSPR pour les deux longueurs d'onde d'excitation, (a) $\lambda_{01} = 632.8$ nm, (b) $\lambda_{02} = 785$ nm. (Fig3.[17])

La structure proposée dans le cadre de ce travail expérimental est constituée de plots cylindriques en or (Au) à base circulaire de hauteur fixe (50 nm) avec différents diamètres (de 80 à 600 nm). La distance inter-particules (gap entre deux nanocylindres voisins) est maintenue constante à 200 nm pour chaque diamètre étudié (distance assez grande pour éviter tout couplage en champ proche). Les plots sont déposés périodiquement (par lithographie électronique) sur une couche en verre ($n = 1.53$). Une couche de chrome (d'épaisseur 3 nm) est utilisée pour améliorer l'adhérence de l'or sur le verre.

Dans le cadre de notre test de validation, nous nous sommes intéressés à l'évolution expérimentale de la position LSPR en fonction du diamètre des cylindres pour le premier et le troisième ordre pour les deux longueurs d'ondes excitatrices (voir figure (3.3-a)). Nous avons considéré une structure carrée 2D périodique similaire (plots cylindriques en Au avec des diamètres variables de

80 à 600 nm, une hauteur fixe (50 nm) et une période (suivant les directions Ox et Oy) variable telle que la distance inter-particules soit fixée à 200 nm. L'espace fini dans la troisième direction (Oz) est décrit par les PML de Berenger. La périodicité est décrite par les CLP. La structure est éclairée en incidence normale dans le verre avec une polarisation parallèle à l'axe Oy . La transmission est mesurée dans l'air. La dispersion de l'or est décrite par le modèle de Drude à 2 points critiques avec les paramètres optimisés du tableau (1.1).

La figure (3.2) représente les spectres d'extinction optiques obtenus pour les différents diamètres. On relève que pour de petits diamètres ($D < 300$ nm), les spectres d'extinction présentent une seule résonance qui correspond au 1^{er} ordre (ordre dipolaire). Lorsque le diamètre des plots augmente ($(D \geq 300$ nm), on observe l'apparition d'un deuxième pic de moindre intensité caractérisant un ordre supérieur qui correspond au 3^{ème} ordre comme prédit par Laurent *et al.* [10] du fait de l'incidence normale (les ordres supérieurs paires ne peuvent apparaître qu'en incidence oblique ou pour des structures inclinées sous incidence normale).

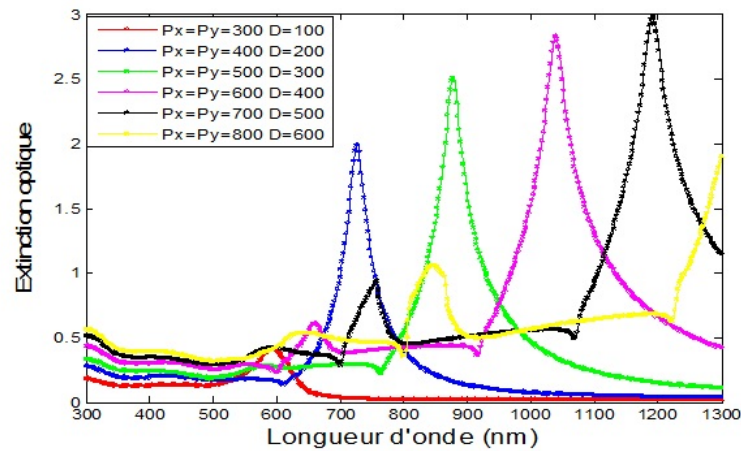


Figure 3.2 – Spectres d'extinction en fonction de la longueur d'onde pour une nanostructure 2D-périodique de plots cylindriques d'or ($h = 50$ nm, distance inter-particules fixe= 200 nm) pour différents diamètres.

La figure (3.3-b) illustre l'évolution de la position LSPR en fonction du diamètre des plots cylindriques pour chacun des deux ordres. Celle-ci est comparée aux résultats expérimentaux de Guillot *et al.* (3.3-a).

On note un bon accord entre nos résultats FDTD et les résultats expérimentaux puisque l'erreur relative obtenue par la formule mathématique $(|\lambda_{LSPR-FDTD} - \lambda_{LSPR-Exp}|) / (\lambda_{LSPR-Exp})$ ne dépasse pas les 6%. Cet écart plus qu'acceptable, qui peut s'expliquer, entre autres, par la non prise en considération de la couche de chrome dans nos calculs FDTD.

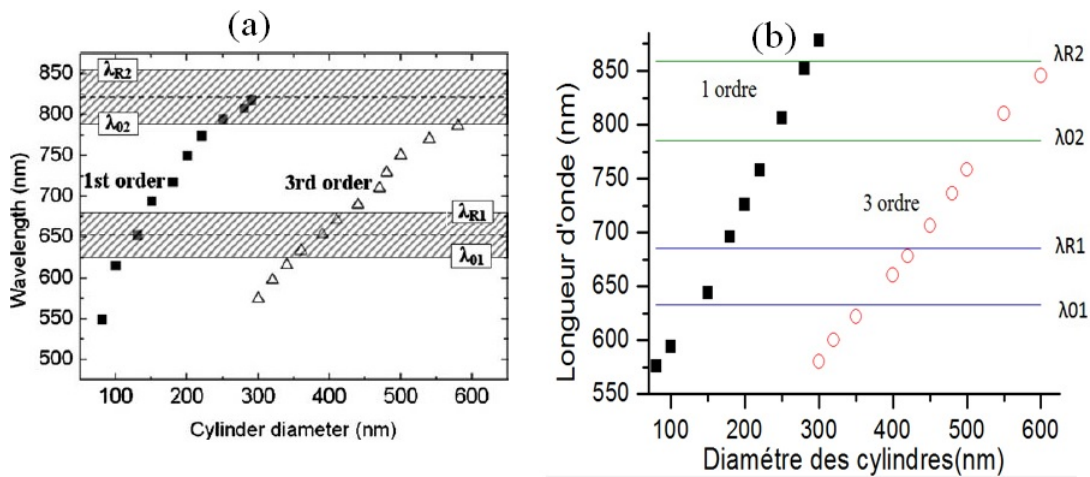


Figure 3.3 – Évolution de la position de la longueur d’onde LSPR en fonction des diamètres des plots cylindriques pour le premier et le troisième ordre : Comparaison entre (a) les résultats expérimentaux (figure 2 de [17]) et (b) nos résultats FDTD. Les longueurs d’onde d’excitation et de diffusion Raman sont illustrées à titre indicatif.

3.3 Optimisation paramétrique d’un substrat SERS

Notre travail consiste à apporter une contribution à l’optimisation de substrats à base de nanostructures plasmoniques bi-périodiques pour la Spectroscopie Raman Excitée En Surface. Il a été déjà énoncé que la performance SERS dépendait fortement de la nature du substrat métallique sur lequel est adsorbée la molécule à caractériser. Il a aussi été démontré que les résonances plasmon, dont la position et l’intensité sont fonction des paramètres géométriques de la structure plasmonique, influe directement sur le gain en intensité Raman. Ce travail s’inscrit dans la continuité des études déjà entamés par notre équipe dans l’optimisation et la modélisation FDTD de structures plasmoniques intégrant des plots cylindriques à base elliptiques en argent et en or disposées périodiquement en réseau rectangulaire dans le but d’avoir un spectre d’extinction le plus large possible (couvrant tous le domaine du visible) en jouant sur la taille et la période [6].

Dans la continuité de notre test de validation, nous nous sommes intéressés à l’optimisation de la position LSPR sous l’effet de deux paramètres géométriques (diamètre et période) dans le but d’exalter le gain SERS de la molécule 4-aminothiophenol (4-ATP), et plus particulièrement le pic correspondant à un déplacement Raman de 1080 cm^{-1} , pour une excitation Laser de longueur d’onde $\lambda_0 = 785\text{ nm}$ et, par conséquent, une longueur d’onde de diffusion Raman $\lambda_R = 857\text{ nm}$ [22]. Un substrat SERS, à base de nano-domes en argent (Ag), a été fabriqué par dépôt électrochimique sur une surface de polydiméthylsiloxane (PDMS) périodiquement trouée à l’aide de particules de Latex de différents diamètres (de 400 à 1600 nm). Une performance SERS maximale pour la molécule (4-ATP), de l’ordre de 6.05×10^4 , a été obtenue pour des nano-domes de diamètre 1000 nm et une hauteur moyenne de 280 nm (voir figure 3.4).

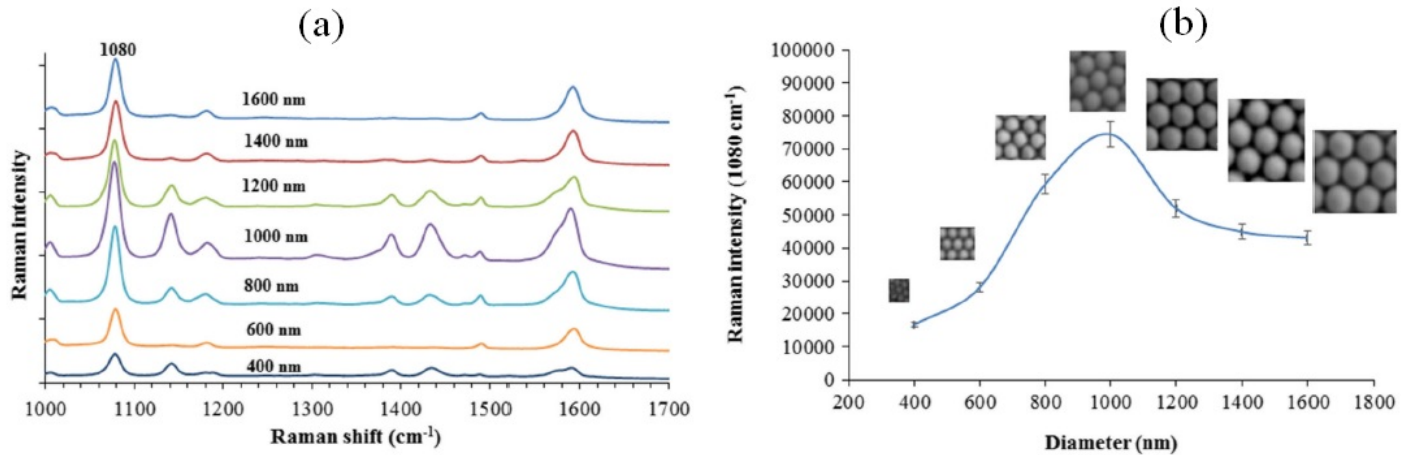


Figure 3.4 – Spectres SERS de la molécule (4-ATP), (a) avec différentes hauteurs et diamètres des nano-domes d’argent, (b) changements dans l’intensité SERS du pic à 1080 cm⁻¹ selon les hauteurs et les diamètres des nano-domes en argent .(Figure 9 de[22]).

Partant de l’idée d’obtenir les mêmes performances de gain pour cette même molécule (déplacement Raman de 1080 cm⁻¹), avec des structures de dimensions nanométriques moins complexes et plus adaptées à la modélisation FDTD et aux contraintes de temps de calcul, nous avons opté pour une structure plasmonique avec des paramètres de réseaux ne dépassant pas les 600 nm. Notre structure consiste en des plots cylindriques à bases circulaires, en Ag, disposés périodiquement en réseau rectangulaire sur un substrat en verre ($n = 1.53$). La hauteur des plots est fixe ($h = 50$ nm) et la distance inter-particules est maintenue constante (100 nm suivant la direction Ox et 50 nm suivant la direction Oy). Le choix des constantes du réseau (périodes P_x et P_y) est régi par la variation des diamètres ($100 \text{ nm} \leq D \leq 500 \text{ nm}$). La structure est éclairée en incidence normale dans le verre avec une polarisation du champ électrique parallèle à Oy et la transmission est calculée dans l’air. (voir figure 3.5).

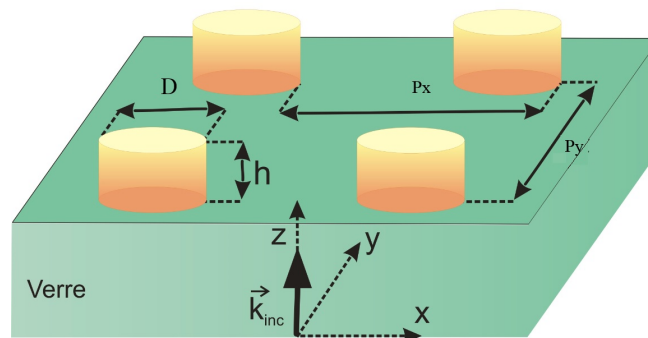


Figure 3.5 – Géométrie de la structure 2D utilisée dans notre calcul FDTD en incidence normale : Plots cylindriques à bases circulaires en Ag :Hauteur $h = 50$ nm, diamètre D variable (de 100 à 500 nm) et périodes P_x et P_y variables.

Les spectres FDTD d'extinction optique mettant en évidence les résonances plasmon pour différents diamètres sont représentés sur la figure (3.6). En restant dans le cas d'une longueur d'excitation ($\lambda_0 = 785 \text{ nm}$) et de diffusion Raman ($\lambda_R = 857 \text{ nm}$), et en partant du principe que la résonance plasmon doit être localisée dans le domaine de longueurs d'onde $[785, 857 \text{ nm}]$, la configuration qui s'en rapproche est celle correspondant au diamètre $D = 300 \text{ nm}$ avec des périodes $P_x = 400 \text{ nm}$ et $P_y = 350 \text{ nm}$ ($\lambda_{LSPR} = 770 \text{ nm}$). A partir de cette configuration de départ, nous avons cherché à optimiser notre structure en variant le diamètre des plots pour des périodes fixes puis en variant la période P_y (P_x fixe) pour un diamètre fixe.

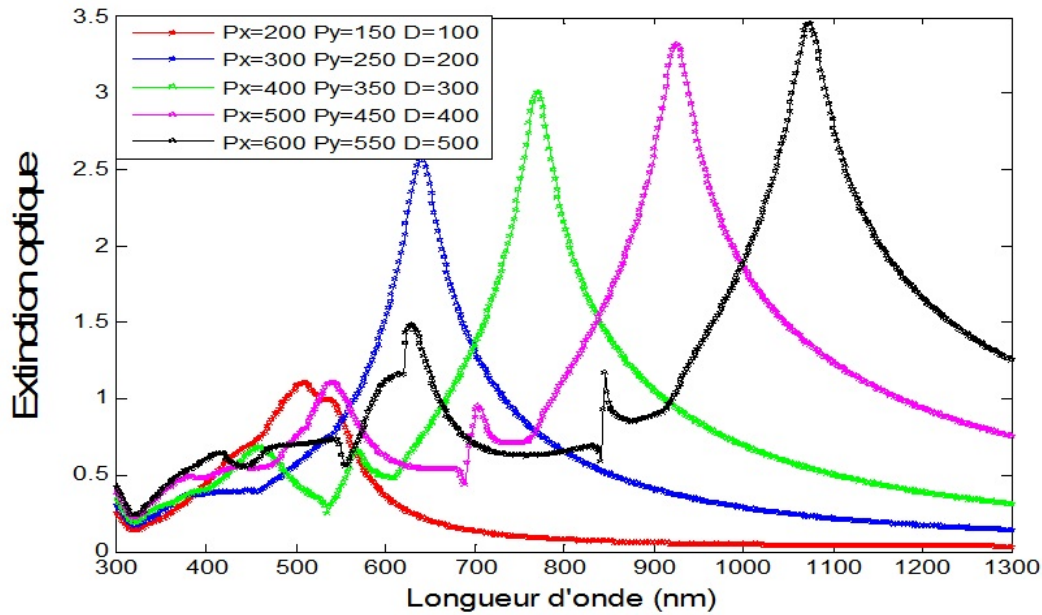


Figure 3.6 – Spectres d'extinction optique pour la structure étudiée pour différents diamètres des plots (et différentes périodes).

3.3.1 Influence des diamètres sur la position LSPR

D'après les résultats précédents, la structure de diamètre $D = 300 \text{ nm}$ est celle qui s'approche de la condition d'exaltation du signal Raman. Afin de trouver des structures dont la longueur d'onde LSPR se situe entre les deux longueurs d'onde λ_0 et λ_R pour le réseau rectangulaire ($P_x = 400 \text{ nm}$, $P_y = 350 \text{ nm}$), nous avons fait varier le diamètre D des plots de 100 à 340 nm tout en maintenant les périodes fixes. Les spectres d'extinction optique pour chaque diamètre ainsi que les cartes d'intensité du champ électrique pour les diamètres $D = 100, 200$ et 300 nm sont représentés respectivement sur les figures (3.7).et (3.8).

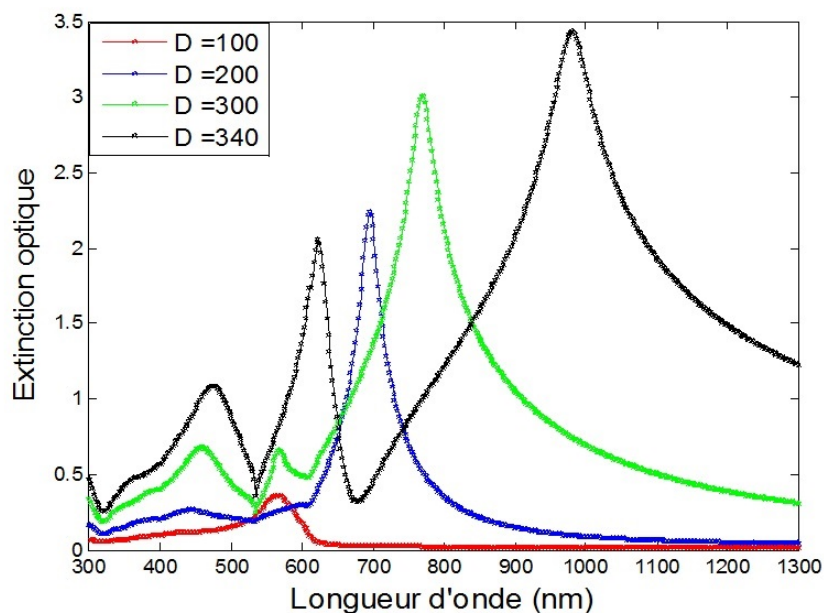


Figure 3.7 – Spectres d'extinction optique pour la structure étudiée pour différents diamètres des plots avec les constantes du réseau fixes ($P_x = 400$ nm et $P_y = 350$ nm).

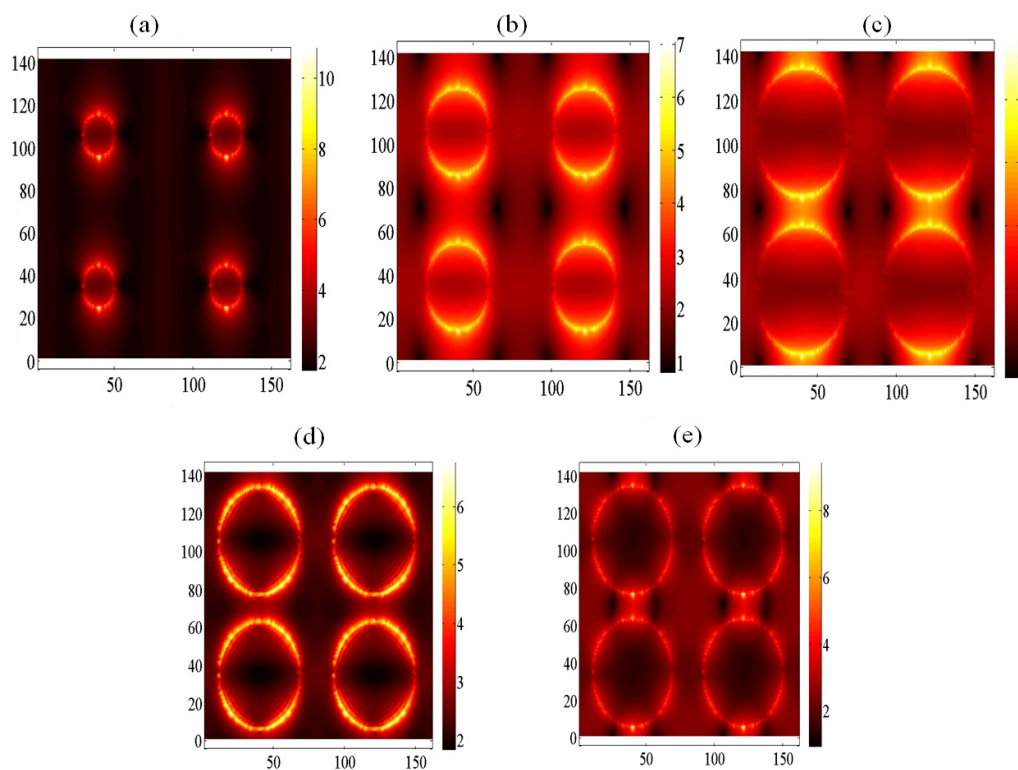
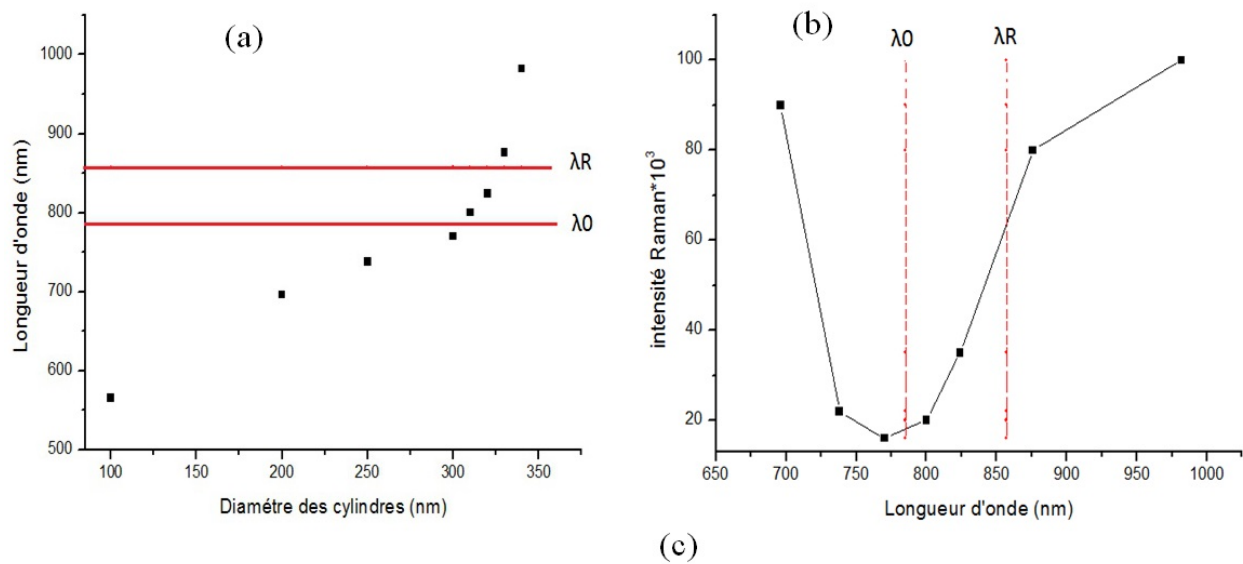


Figure 3.8 – Cartes d'intensité du champ électrique. Coupes XY, avec les constantes du réseau fixes ($P_x = 400$ nm et $P_y = 350$ nm) : (a) $D = 100$ nm, $\lambda = 566$ nm. (b) $D = 200$ nm, $\lambda = 696$ nm. (c) $D = 300$ nm, $\lambda = 770$ nm. (d) $D = 300$ nm, $\lambda = 460$ nm. (e) $D = 300$ nm, $\lambda = 576$ nm.

Les structures de diamètres $D = 100$ nm et $D = 200$ nm présentent un spectre d'extinction avec une seule résonance identifiée par la carte de champ (figure 3.8-a et figure 3.8-b) comme correspondant au premier ordre de résonance plasmon de surface (ordre dipolaire) au vu du confinement de l'énergie dans la direction de polarisation. Le spectre d'extinction de la structure de diamètre $D = 300$ nm est caractérisé par l'apparition de trois pics, chaque pic représentant un type de résonance. Le troisième pic ($\lambda = 770$ nm) représente le premier ordre de résonance plasmon confirmé par la carte d'intensité (figure 3.8-c), tandis que les deux premiers pics ($\lambda = 460$ nm et $\lambda = 570$ nm) ne sont représentatifs d'un ordre dipolaire (voir figure 3.8-d et figure 3.8-e) mais plutôt caractéristiques d'anomalies dites de "Wood" qui seront détaillées dans le paragraphe ci-dessous.

La figure 3.7 met en évidence l'influence du diamètre des plots sur la position de la longueur d'onde LSPR comme démontré par Guillot *et al.*[17]. En augmentant le diamètre des plots, la position de la LSPR se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde et pour certains diamètres ($D = 310$ nm et $D = 320$ nm), la résonance se situe entre les deux longueurs d'ondes λ_0 et λ_R comme illustré par la figure (3.9-a).



Diamètre (nm)	200	250	300	310	320	330	340
Longueur d'onde (nm)	696	738	770	800	824	876	982
gain $\times 10^3$	90	22	16	20	35	80	100

Figure 3.9 – (a) Évolution de la LSPR de la structure étudiée (Périodes fixes $P_x = 400$ nm, $P_y = 350$ nm) pour différents diamètres. Les valeurs sont données dans le tableau joint. (b) Gain du signal Raman pour différentes longueurs d'ondes LSPR. A titre indicatif, λ_0 et λ_R sont représentées par des lignes dans les deux figures.

La figure (3.9-b), traduit la variation du gain du signal Raman pour les différentes longueurs d'ondes LSPR (pour différents diamètres). On remarque que pour les diamètres $D = 310$ nm et $D = 320$ nm où la LSPR se situe entre les deux longueurs d'onde λ_0 et λ_R , les gains sont de 2×10^4 et 3.5×10^4 respectivement (3.9-b). S'ils sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Kahraman et al. (3.4-b), ils restent plus faibles par rapport aux gains obtenus pour d'autres diamètres (par exemple pour $D = 200$ nm avec un gain de 9×10^4) tout en restant dans le même ordre de grandeur.

Ainsi, l'augmentation du diamètre des plots de la structure (de $D = 300$ nm à $D = 320$ nm) tout en maintenant fixes les périodes ($P_x = 400$ nm, $P_y = 350$ nm) a permis de déplacer la position de la LSPR à l'intérieur de la zone limitée par λ_0 et λ_R avec un gain de l'ordre de 10^4 identique à celui obtenu par Kahraman *et al.* [22]. Cependant, un gain plus important est obtenu en dehors du domaine $[\lambda_0, \lambda_R]$ en accord avec les résultats obtenus par Guillot *et al.*[17] pour des structures similaires mais en or.

Anomalies de Wood : En 1902, Wood observe des variations d'intensité importantes dans le spectre d'un réseau en réflexion. La distribution spectrale de la source était continue. Pour ces phénomènes qui constituaient des anomalies, il fut rapidement montré expérimentalement qu'ils étaient liés à la périodicité du réseau et dépendaient de la polarisation de la lumière incidente (il n'y a pas d'anomalies de Wood lorsque la lumière incidente est polarisée transverse électrique (TE)). Lord Rayleigh donna une première explication théorique de ces anomalies en 1907, en proposant une décomposition du champ électromagnétique qui porte aujourd'hui son nom. Il montra que la transformation d'un ordre de diffraction évanescents en ordre propagatif (ou réciproquement) était responsable d'anomalies de transmission. En 1965, Hessel et Oliner distinguent deux types d'anomalies : Les anomalies de Wood-Rayleigh expliquées précédemment par l'apparition ou disparition d'ordres diffractés d'une part, et les anomalies dues à des résonances qui mettent en jeu des ondes de surface, les plasmons de surface introduits par Ritchie en 1957. L'excitation de ces plasmons de surface sur les surfaces du réseau provoquent des phénomènes de résonances à certaines longueurs d'onde qui dépendent à la fois de la période du réseau et de l'angle d'incidence.

3.3.2 Influence de la période sur la position LSPR

Dans cette section, et dans le but d'exalter le signal Raman, nous nous intéressons à l'effet de la période sur la position de la LSPR. Pour cela, nous avons considéré notre structure pour différents diamètres pour lesquels la position LSPR était en dessous ou à l'intérieur du domaine $[\lambda_0, \lambda_R]$ ($D = 200, 300$ et $D = 320$ nm). Pour $D = 200$ nm, la LSPR est loin de la zone limitée par λ_0 et λ_R mais présente un gain important. Pour $D = 300$ nm, la LSPR est plus proche de la zone $[\lambda_0, \lambda_R]$ mais avec un gain plus faible. Pour $D = 320$ nm, la LSPR est dans la zone $[\lambda_0, \lambda_R]$ mais il présente un gain plus ou moins important (voir figures (3.9-b et 3.9-c)).

La structure proposée, une période constante suivant Ox ($P_x = 400$ nm) et une période variable suivant Oy pour chaque diamètre.

3.3.2.1 $D = 320$ nm

Nous avons fait varier, pour ce diamètre, la période suivant la direction de polarisation Oy ($350 \text{ nm} \leq P_y \leq 600$ nm) en gardant fixe la période suivant Ox . La figure (3.10), des spectres d'extinction, traduit l'influence de la variation des périodes suivant l'axe Oy sur la position de la LSPR. On constate que pour les périodes variant de $P_y = 350$ nm à $P_y = 400$ nm, la LSPR est shiftée vers les petites longueurs d'ondes. Ceci pourrait être attribué à l'interaction en champ proche entre les nanoplots (distance inter-particules faibles) qui augmenterait l'intensité du champ confiné dans chaque nanoparticule et diminuerait la longueur d'onde de résonance. Pour des périodes supérieures à 400 nm, la LSPR se déplace, comme attendu, vers le rouge (grandes longueurs d'ondes).

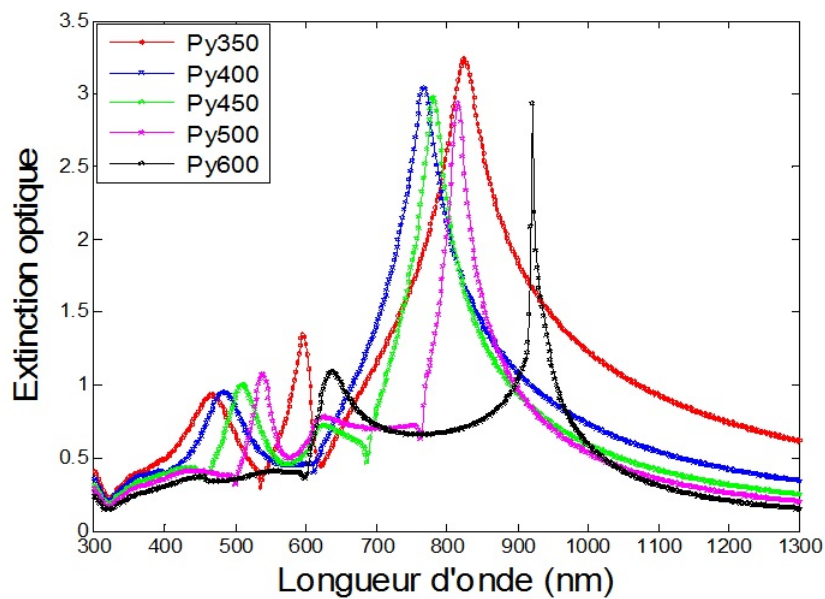
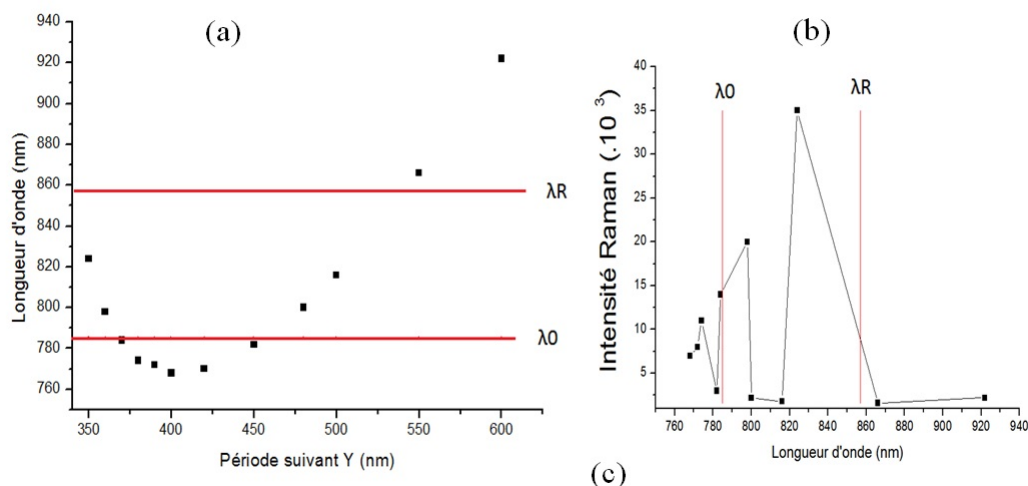


Figure 3.10 – Spectres d'extinction de la structure étudiée pour différentes périodes P_y ($P_x = 400$ nm, $D = 320$ nm).

Dans la figure (3.11), on représente la position de la LSPR et le gain Raman pour différentes périodes P_y . On remarque la localisation de la LSPR à l'intérieur de la zone $[\lambda_0, \lambda_R]$ pour les périodes $P_y = 480$ nm et $P_y = 500$ nm avec des gains SERS de 2.2×10^3 et 1.8×10^3 respectivement mais moins importante que celui obtenu pour la période $P_y = 350$ nm (3.5×10^4) du même ordre de grandeur que celui déterminé par Kahraman et al. [22].



Période (P_x, P_y)	(400,350)	(400,360)	(400,370)	(400,390)	(400,400)	(400,450)	(400,480)	(400,500)	(400,550)	(400,600)
Longueur d'onde (nm)	824	798	784	772	768	782	800	816	866	922
gain $\times 10^3$	35	20	14	8	7	3	2.2	1.8	1.6	2.2

Figure 3.11 – (a) Évolution de la LSPR pour différentes périodes P_Y ($P_X = 400$ nm et $D = 320$ nm). (b) Gain Raman pour les différentes LSPR (fonctions des périodes P_Y) données dans le tableau joint. A titre indicatif, λ_0 et λ_R sont représentées par des lignes dans les deux figures.

3.3.2.2 $D = 300$ nm

La même étude est réalisée pour un diamètre $D = 300$ nm pour différentes valeurs de la période suivant l'axe Oy avec $P_X = 400$ nm. Dans la figure (3.12) illustrant les spectres d'extinction optique de notre structure, il apparait le même comportement que précédemment, à savoir un déplacement vers le bleu pour de faibles valeurs de P_Y puis un déplacement vers le rouge au delà de 400 nm.

Sur la figure (3.13) sont représentées l'évolution de la LSPR (en dehors et à l'intérieur de la zone délimitée par λ_0 et λ_R) en fonction de la période de la structure ainsi que les gains Raman associés à chaque LSPR (valeurs données dans le tableau joint). Bien qu'on y trouve un nombre plus important de positions LSPR dans la zone voulue (470 nm $\leq P_Y \leq 550$ nm), les gains Raman associés (de 3.5×10^3 à 5×10^3) sont d'un ordre inférieur aux valeurs obtenues pour le diamètre précédent.

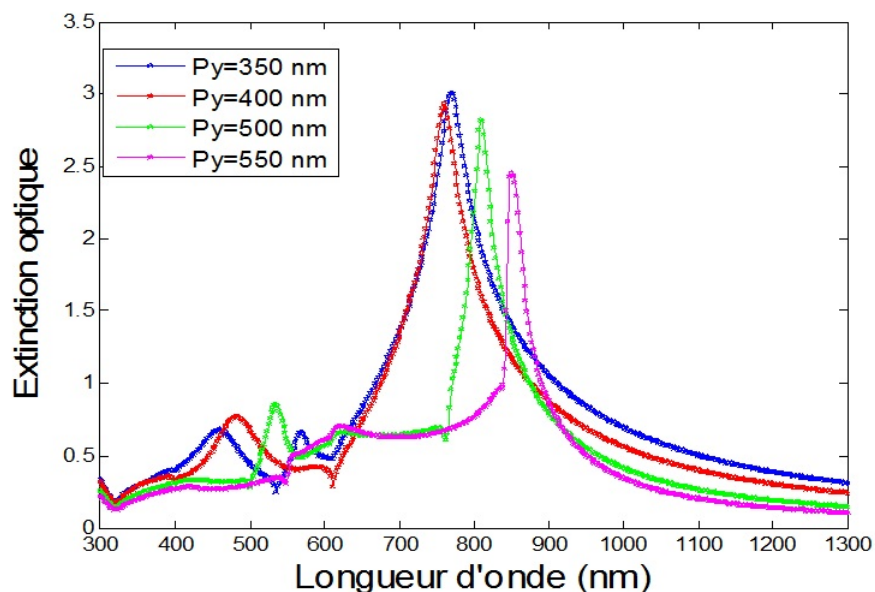
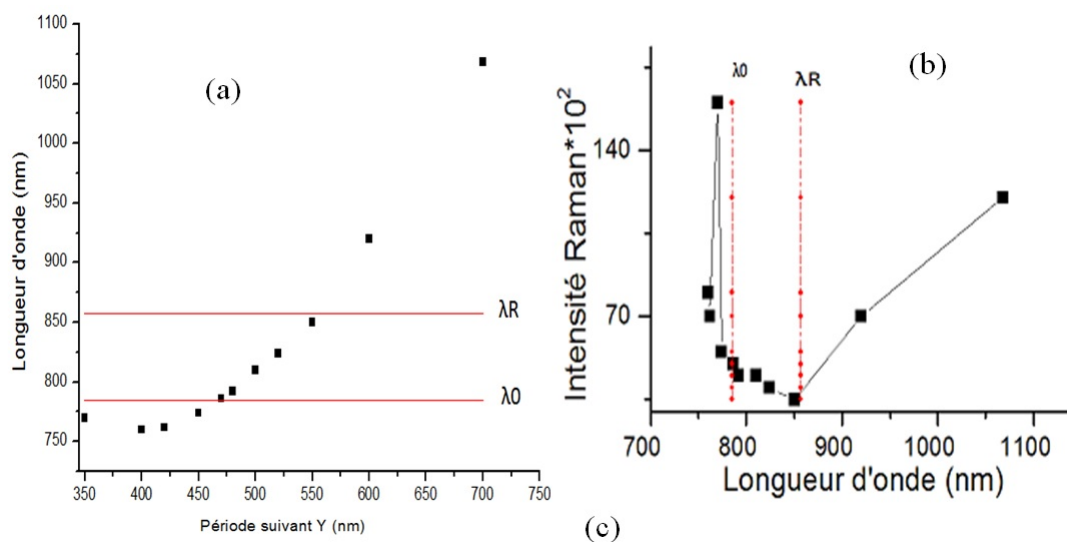


Figure 3.12 – Spectres d'extinction de la structure étudiée pour différentes périodes P_Y ($P_X = 400$ nm, $D = 300$ nm).



Période (P_X, P_Y)	(400,350)	(400,400)	(400,420)	(400,450)	(400,470)	(400,500)	(400,520)	(400,550)	(400,600)	(400,700)
Longueur d'onde (nm)	770	760	762	774	786	810	824	850	920	1068
gain $\times 10^2$	160	80	70	55	50	45	40	35	70	120

Figure 3.13 – (a) Évolution de la LSPR pour différentes périodes P_Y ($P_X = 400$ nm et $D = 300$ nm). (b) Gain Raman pour les différentes LSPR (fonctions des périodes P_Y) données dans le tableau joint. A titre indicatif, λ_0 et λ_R sont représentées par des lignes dans les deux figures.

3.3.2.3 $D = 200$ nm

Pour la structure avec des plots de diamètre $D=200$ nm (gain Raman initial important de 9×10^4), la LSPR se positionnait loin de la zone limitée par λ_0 et λ_R (voir figure (3.9-c)). L'effet de l'augmentation de la période suivant l'axe Oy (de 350 à 530 nm) a permis de déplacer le LSPR dans la zone voulue tout en maintenant le gain Raman à une valeur proche de la valeur initiale (entre 6×10^4 et 8×10^4 pour des périodes $P_Y = 530$ nm et $P_Y = 520$ nm respectivement) comme le montre la figure (3.14). Notons, pour les spectres d'extinction optique (voir figure 3.14), l'absence du shifte vers le bleu qui s'explique par la plus grande distance inter-particules provenant de la diminution du diamètre par rapport aux périodes choisies.

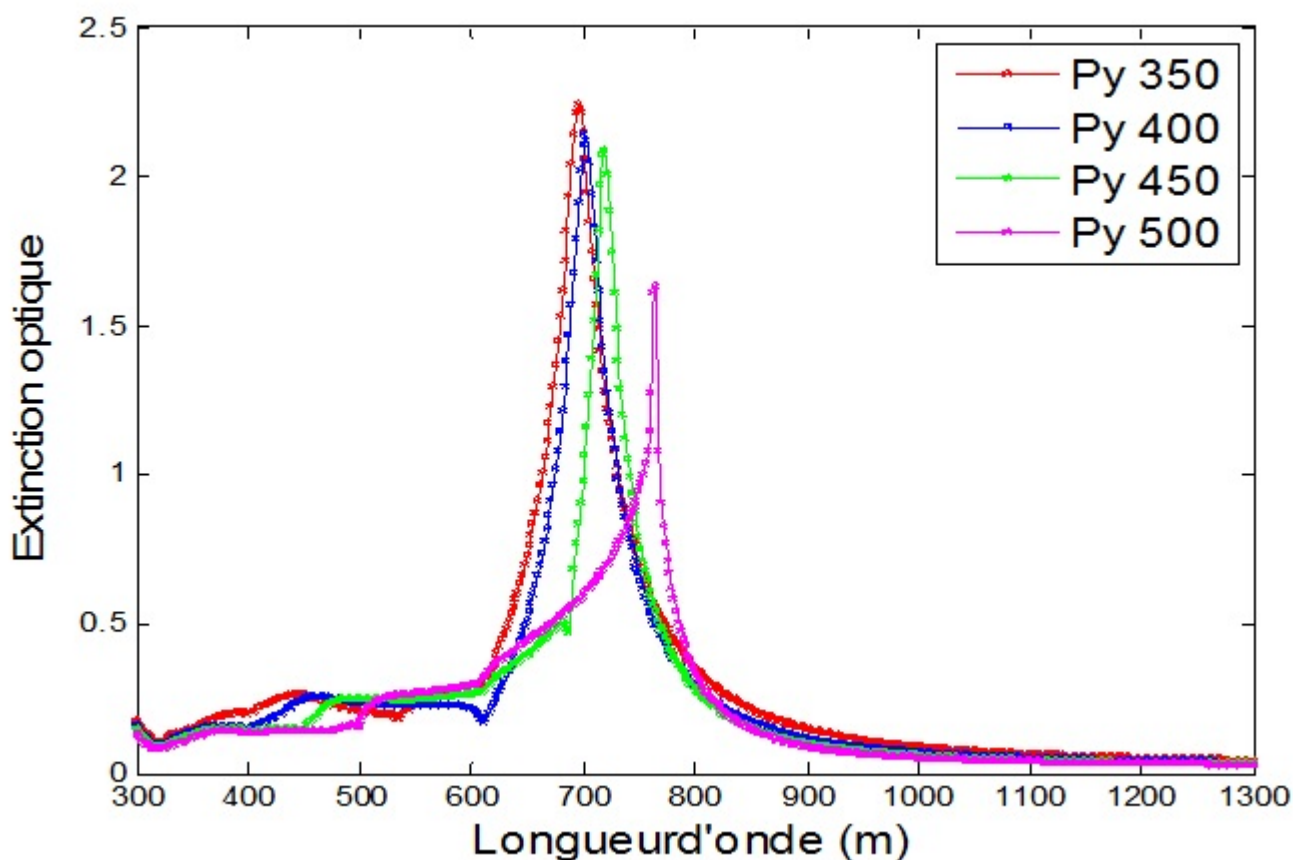
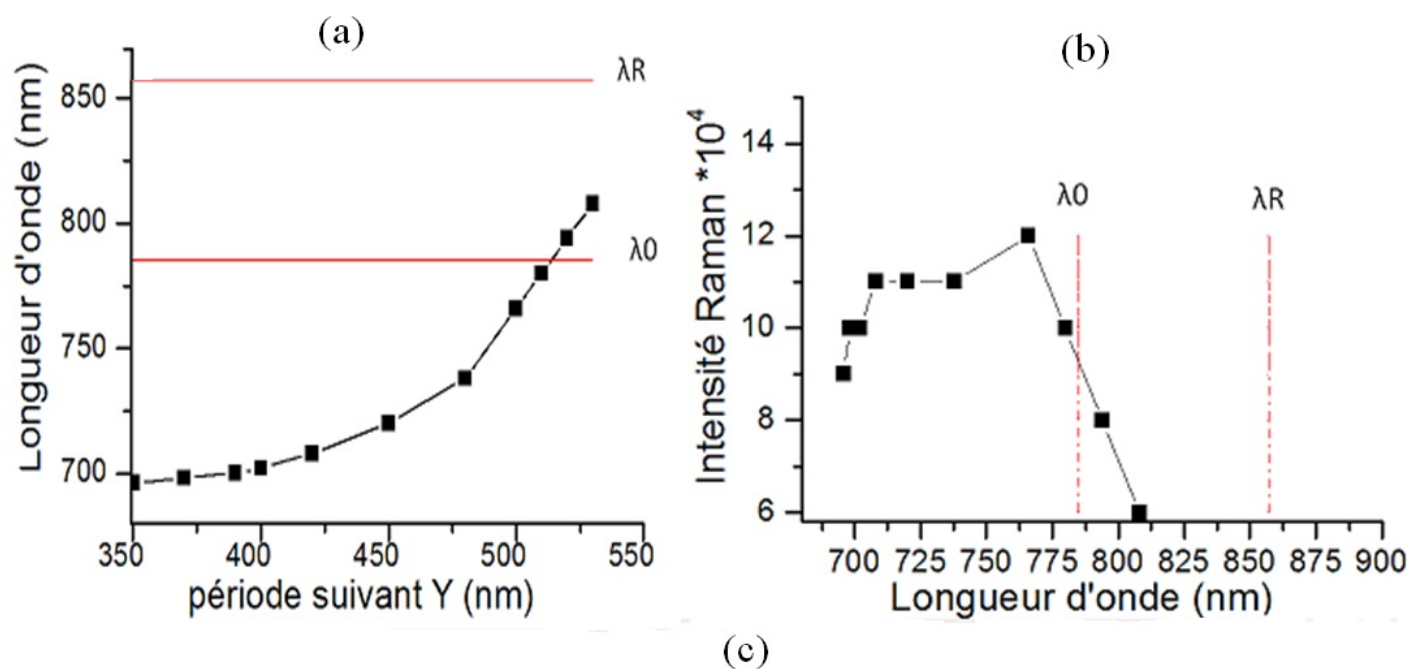


Figure 3.14 – Spectres d'extinction de la structure étudiée pour différentes périodes P_Y ($P_X = 400$ nm, $D = 200$ nm).



Période (P_x, P_y)	(400,350)	(400,370)	(400,390)	(400,400)	(400,420)	(400,450)	(400,500)	(400,510)	(400,520)	(400,530)
Longueur d'onde (nm)	696	698	700	702	708	720	766	780	794	808
gain $\times 10^4$	9	10	10	10	11	11	12	10	8	6

Figure 3.15 – (a) Évolution de la LSPR pour différentes périodes P_Y ($P_X = 400$ nm et $D = 200$ nm). (b) Gain Raman pour les différentes LSPR (fonctions des périodes P_Y) données dans le tableau joint. A titre indicatif, λ_0 et λ_R sont représentées par des lignes dans les deux figures.

Sur la base des résultats obtenus, l'augmentation de la période, pour différents diamètres, a eu pour effet de déplacer la position LSPR et d'augmenter le nombre de positions LSPR à l'intérieur de la zone limitée par λ_0 et λ_R mais au détriment du gain Raman qui diminue dans certains, reste constant dans d'autres mais n'augmente pas sensiblement.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en premier lieu un test de validation de notre code FDTD en reproduisant les résultats expérimentaux de Guillot *et al.* [17]. Nous avons, par la suite, proposée une nouvelle structure pouvant servir de substrat SERS pour l'exaltation du signal Raman de la molécule (4-ATP) en complément de celle proposée par Kahraman *et al.* [22] dont la performance SERS maximale (gain de l'ordre de 6×10^4) a été obtenue pour les nano-domes de diamètre $D = 1000$ nm et une hauteur moyenne $h = 280$ nm.

Notre structure est constituée des plots cylindriques en Ag disposés périodiquement sur un substrat en verre et éclairées en incidence normale. La hauteur h des plots et la période P_X de la structure sont maintenus fixes. L'effet conjugué du diamètre des plots et de la période suivant la direction de polarisation est étudié afin d'accorder la position de la longueur d'onde LSPR dans le but de la situer dans la région théorique d'exaltation du signal Raman (entre la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde de diffusion Raman de la molécule à caractériser, ie la molécule 4-ATP dans notre cas) tout en maintenant un gain Raman considérable. Les résultats obtenus permettent de conclure quant à la possibilité d'obtenir des gains identiques, voir même légèrement supérieurs (8×10^4) que ceux obtenus par Kahraman *et al.* (6×10^4) [22] avec une structure nanométrique plus compacte et moins complexe (paramètres de réseau ne dépassant pas les 600 nm).

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de ce travail de Master avait pour objectif principal la modélisation et l'optimisation, via les paramètres géométriques, de structures métalliques bi-périodiques de hauteur fixe, pouvant servir de substrat pour l'exaltation en surface de la Spectroscopie Raman.

Nous avons commencé par l'introduction de quelques généralités sur les plasmons de surface ainsi que les limites de la diffusion Raman qui ont amené à l'utilisation de la Spectroscopie Raman Exaltée En Surface. Le deuxième chapitre donne un bref aperçu de la méthode numérique utilisée dans le cadre de nos simulations. Le principe de base de la méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel (FDTD) y est présenté ainsi que le schéma d'implémentation. Dans le dernier chapitre, nous avons présenté nos résultats de simulation, comparés à des résultats expérimentaux pour valider notre code de calcul [17] [22]. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons mené une étude paramétrique sur une structure Plasmonique proposée dans le cadre de ce travail et inspirée de travaux expérimentaux récents dans le but de reproduire ou d'améliorer la performance SERS à travers le calcul du gain en intensité du champ électrique au voisinage de cette structure. Nous nous sommes aussi intéressés à la position de la résonance plasmon vis à vis du domaine de longueurs d'onde limité par la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde Raman tel que prédit par différents travaux expérimentaux antérieurs.

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (erreur relative maximale de l'ordre de 6). Pour la molécule (4-ATP) objet d'intérêt de ces travaux expérimentaux, nous arrivons à obtenir des gains en intensité de 8 par l'optimisation du diamètre et de la période d'une structure métallique à base de nanoplots cylindriques d'argent, à base circulaire disposés périodiquement sur une couche de verre.

Comme perspective, nous envisageons de mener une étude paramétrique plus élargie (forme, taille, hauteur, nature du métal,...) et plus quantifiée en parallèle avec une étude expérimentale de la structure proposée afin de confronter les performances SERS obtenues aux gains en intensité modélisés et à la position de la LSPR par rapport aux longueurs d'ondes utilisées.

Bibliographie

- [1] A. Belkhir. *Extension de la modélisation par FDTD en nano-optique*. Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2008.
- [2] A. Vial and T. Laroche. Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 93(1) :139–143, 2008.
- [3] F.I. Baida and A. Belkhir. Split-field ftd method for oblique incidence study of periodic dispersive metallic structures. *Optics letters*, 34(16) :2453–2455, 2009.
- [4] P.G. Etchegoin, E.C. Le Ru, and M. Meyer. Erratum :an analytic model for the optical properties of gold. *The Journal of Chemical Physics*, 127(18) :189901, 2007.
- [5] A. Vial and T. Laroche. Description of dispersion properties of metals by means of the critical points model and application to the study of resonant structures using the FDTD method. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(22) :7152, 2007.
- [6] M. HAMIDI. *Modélisation par la méthode FDTD des plasmons de surface localisés*. Thèse de doctorat, Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, 2012.
- [7] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6 :4370–4379, Dec 1972.
- [8] A. Vial, A.S. Grimault, D. Macías, D. Barchiesi, and M.L. de la Chapelle. Improved analytical fit of gold dispersion : Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method. *Phys. Rev. B*, 71 :085416, Feb 2005.
- [9] E. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids, Five-Volume Set : Handbook of Thermo-Optic Coefficients of Optical Materials with Applications*. Academic Press, 1997.
- [10] G. Laurent, N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, JR. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, and F.R. Aussenegg. Surface enhanced raman scattering arising from multipolar plasmon excitation. *The Journal of chemical physics*, 122(1) :011102, 2005.
- [11] M. A. García. Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(28) :283001, 2011.
- [12] C.V. Raman and K. S. Krishnan. The optical analogue of the compton effect. *Nature*, 121(3053) :711, 1928.

- [13] M. Fleischmann, P. Hendra, and A. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26(2) :163–166, 1974.
- [14] E. Le Ru and P. Etchegoin. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy : and related plasmonic effects*. Elsevier, 2008.
- [15] D. Weitz, S. Garoff, J. Gersten, and A. Nitzan. The enhancement of raman scattering, resonance raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on a rough silver surface. *The Journal of Chemical Physics*, 78(9) :5324–5338, 1983.
- [16] N. Félidj, G. Laurent, J. Aubard, G. Lévi, A. Hohenau, J.R. Krenn, and F.R Aussenegg. Grating-induced plasmon mode in gold nanoparticle arrays, 2005.
- [17] N. Guillot, H. Shen, B. Frémaux, O. Peron, E. Rinnert, T. Toury, and M.L. de la Chapelle. Surface enhanced raman scattering optimization of gold nanocylinder arrays : Influence of the localized surface plasmon resonance and excitation wavelength. *Applied Physics Letters*, 97(2) :023113, 2010.
- [18] A. Taflove and S.C. Hagness. *Computational electrodynamics : the finite-difference time-domain method*. Artech house, 2005.
- [19] K. Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media. *IEEE Transactions on antennas and propagation*, 14(3) :302–307, 1966.
- [20] J.P. Berenger. A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves. *Journal of computational physics*, 114(2) :185–200, 1994.
- [21] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Physique des solides*. EDP sciences, 2012.
- [22] M. Kahraman, A. Ozbay, H. Yuksel, R. Solmaz, B. Demir, and H. Caglayan. Tunable plasmonic silver nanodomes for surface-enhanced raman scattering. *Plasmonics*, pages 1–11, 2017.