

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI TIZI-OUZOU
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT LMD

SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE

OPTION : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX ET DES COMPOSANTS

Présentée par :
Macilia BRAIK

Étude du couplage plasmonique à longue distance : Application en nano-optique.

Soutenue le 20/10/2021, devant le jury d'examen composé de :

<i>Hamid BOUZAR</i>	Professeur	UMMTO	Président
<i>Abderrahmane BELKHIR</i>	Professeur	UMMTO	Rapporteur
<i>Nordin FELIDJ</i>	Professeur	U. Paris (France)	Co-Rapporteur
<i>Azeddine CHELOUCHE</i>	Professeur	U. BEJAIA	Examineur
<i>Lamia HAMADOU</i>	Professeur	UMMTO	Examinatrice
<i>Mahdi HAMIDI</i>	MCA	UMMTO	Examineur

À mes chères parents

Remerciements

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

La partie théorique de ce travail a été réalisée au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou. Je tiens à remercier le directeur H. BOUZAR, Professeur à l'UMMTO, pour son effort constant à rendre l'endroit meilleur. Je le remercie, également, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je n'oublierai pas d'exprimer ma gratitude à monsieur A. CHELOUCHE, Professeur à l'université de Bejaïa, à madame L. HAMADOU, Professeur à l'UMMTO, et à monsieur M. HAMIDI, Maître de Conférence A à l'UMMTO, de me faire l'honneur d'examiner ce travail en tant que membre du jury.

Je tiens à remercier monsieur A. BELKHIR, Professeur à l'UMMTO, qui m'a encadré tout au long de cette thèse. Je le remercie pour sa confiance, sa disponibilité permanente, ses précieux enseignements et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je remercie particulièrement monsieur A. MEZEGHRANE, Professeur à l'UMMTO, pour toutes nos discussions et ses conseils avisés qui m'ont accompagnée le long de mon cursus. Je remercie également monsieur F. I. BAIDA, qui est à l'origine des codes FDTD utilisés, pour les nombreuses discussions scientifiques constructives qu'on a eu.

La partie expérimentale de mon travail a été menée au laboratoire Interface, Traitement et DYnamique des Systèmes (ITODYs), au cours d'un long séjour scientifique financé par le programme boursier PROFAS B+, sous la direction du Professeur N. FELIDJ de l'université de Paris. Je tiens à le remercier profondément, lui qui a beaucoup œuvré pour la mise en valeur de mon travail. J'ai beaucoup appris à ses côtés et le travail avec lui est vraiment riche en enseignements et bonne humeur. Je tiens à remercier aussi les membres de l'équipe PREMS de ITODYs ainsi que S. GAM DEROUICH pour leur accueil chaleureux et la bonne ambiance de travail qui ont permis la réussite tant sur le plan scientifique qu'humain de mon long séjour à Paris.

J'exprime ma reconnaissance et ma gratitude à tous les enseignants ayant contribué à ma formation.

A mes camarades et amis du LPCQ avec qui j'ai partagé les joies et les peines de la recherche, j'ai eu la chance de partager mon bureau avec des personnes extraordinaires.

Ma gratitude va à mon frère et ma sœur pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements qui m'ont été d'une grande aide.

À mon cher Sidali, merci pour les moments de bonheur partagés ensemble et merci de m'avoir soutenu et surtout supporté dans tout ce que j'ai entrepris.

Enfin, cette aventure n'aurait pas été possible sans mes très chers parents. Vous avez toujours été à mes côtés pour m'aider, m'encourager, me soutenir... Si j'en suis là aujourd'hui, c'est grâce à vous !

Liste des publications

N. Mai, I. Kherbouche, **M. Braik**, A. Belkhir, L. Boubekour-Lecaque, J. Aubard, C. Mangeney et N. Felidj. "Dynamic Plasmonic Platform To Investigate the Correlation between Far-Field Optical Response and SERS Signal of Analytes." *ACS Omega*, vol.4, no. 1 (2019) : 1144-1150.

I. Ragheb, **M. Braik**, M. Mezeghrane, L. Boubekour-Lecaque, A. Belkhir et N. Felidj. "Lattice plasmon modes in an asymmetric environment : from far-field to near-field optical properties." *Journal of American Society B*, no. 7 (2019) : 36-41.

I. Ragheb, **M. Braik**, S. Lau-Truong, A. Belkhir, A. Rumyantseva, S. Kostcheev, P.M. Adam, A. Chevillot-Biraud, G. Lévi, J. Aubard, L. Boubekour-Lecaque, N.Felidj. "Surface enhanced Raman scattering on regular arrays of gold nanostructures : impact of long-range interactions and the surrounding medium". *Nanomaterials*, vol.10, no.11 (2020) : 2201

M. Braik, I. Sow, J. Nelayah, A. Belkhir, M. Faustini, S. Mercone, S. Nowak, P. Decorse, J.Y. Piquemal, N. Felidj. "Introducing cobalt as a potential plasmonic candidate combining optical and magnetic functionalities within the same nanostructure". *Nanoscale*, vol.13, no.4 (2020) : 2639-2647.

M. Braik, T. Géronimi, S. Lau-Truong, A. Chevillot-Biraud, S. Gam, C. Mangeney, G. Lévi, J. Aubard, L. Boubekour-Lecaque, A. Belkhir, N.Felidj. "Hybridization of surface lattice plasmon resonances : new opportunities to cancel or maximize hybridized plasmonic modes". *soumis à Nanoscale* (2021).

M. Braik, S. Lau-Truong, A. Chevillot-Biraud, S. Gam, G. Lévi, L. Boubekour-Lecaque, A. Belkhir, N.Felidj. "Lattice surface plasmon sensitivity to the surrounding medium strongly connected to long-range interactions". *En préparation*.

Résumé

Une évolution récente de la plasmonique concerne les résonances de type Fano supportées par des structures périodiques de nanoparticules métalliques dites résonances collectives de surface (SLR) résultant du couplage entre les modes plasmon de surface localisé et les modes de diffraction rasants. Ces résonances se caractérisent par une largeur spectrale très fine impliquant une forte exaltation du champ électrique au proche voisinage des nanoparticules. Dans cette thèse, nous proposons une étude théorique, par le biais de modélisations par la méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel, et expérimentale des résonances plasmoniques collectives de surfaces supportées par des réseaux périodiques de nanoparticules métalliques élaborés par Lithographie électronique. La première partie a permis de mettre en évidence l'effet de la périodicité des réseaux ainsi que celui de la nature de l'environnement diélectrique sur l'excitation des modes SLRs. La deuxième partie portée sur l'étude des réseaux binaires de nanoparticules a révélé l'émergence de deux modes plasmoniques hybrides résultant de l'asymétrie du motif élémentaire. Dans la dernière partie, nous avons exploité les modes SLRs pour des applications de détection via la mesure de la sensibilité de ces résonances à la variation de l'indice de réfraction de l'environnement diélectrique.

abstract

A recent development in plasmonics concerns Fano type resonances supported by periodic structures of metallic nanoparticles called surface lattice resonances (SLR) resulting from the coupling between localised surface plasmon modes and grazing diffraction modes. These resonances are characterised by a narrow bandwidth implying a strong enhancement of the electric field in the vicinity of the nanoparticles. In this thesis, we propose a theoretical study, through Finite Difference Time Domain simulations, associated to an experimental study of the lattice plasmon resonances supported by periodic arrays of metallic nanoparticles elaborated by electron beam lithography. The first part of the work highlights the effect of the periodicity of the arrays and the nature of the dielectric environment on the excitation SLR. The second part focuses on the study of binary arrays of nanoparticles and revealed the emergence of two hybrid plasmonic modes resulting from the asymmetry of the elementary pattern. In the last part, we used the SLR modes in sensing applications by measuring the sensitivity of these resonances to the variation of the refractive index of the dielectric environment.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Généralités sur les modes plasmons de surface	5
1.1 Introduction	5
1.2 Étude des milieux dispersifs	6
1.3 Propriétés optiques des métaux	8
1.4 Plasmons de surface	10
1.4.1 Plasmons de surface délocalisés	11
1.4.2 Plasmons de surface localisés	12
1.5 Au-delà de la nanoparticule unique	16
1.5.1 Interaction à courte distance	16
1.5.2 Interaction à longue distance	17
1.6 Résonance collective de surface (SLR)	17
1.7 Conclusion	19
2 Étude des résonances collectives de surface sur des réseaux de monomères	21
2.1 Couplage plasmonique dans un réseau de NPs d'or	22
2.1.1 Effet du pas du réseau	23
Réponse en champ lointain	23
Réponse en champ proche	27
Lien entre champ proche et champ lointain	29
2.1.2 Effet de la symétrie de l'environnement diélectrique	31
Effet de la couche d'ITO	34
2.2 Application au Cobalt	36
2.2.1 Cobalt pour la plasmonique	37
2.2.2 Effet de la périodicité	40
2.2.3 Stabilité chimique	43
2.3 Conclusion	44
3 Etude de modes plasmoniques de surface hybrides sur des réseaux binaires de NPs	47
3.1 Introduction	47
3.2 Présentation de la structure	48
3.3 Réponse optique en champ lointain	49

3.4	Réponse optique en champ proche	55
3.5	Facteur de qualité du mode HSP	57
3.6	Effet de la polarisation	59
3.7	Conclusion	60
4	Résonances collectives de surface pour la détection	63
4.1	Introduction	63
4.2	Détection en volume	66
4.3	Sensibilité au dépôt de couches fines diélectriques	71
4.4	Conclusion	76
	Conclusion générale	79
A	Méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel (FDTD)	83
A.1	Bases de la méthode FDTD	83
A.2	Description du code de calcul FDTD utilisé	87
B	Fabrication et caractérisation des réseaux nanostructurés	91
B.1	Lithographie électronique	91
B.2	Micro-spectroscopie UV-Visible	92
	Bibliographie	93

Liste des abréviations

NP	Nano Particule
UV	Ultra Violet
NIR	Near Infrared
NS	Nano-Structure
EM	ElectroMagnétique
PS	Plasmon de Surface
SPR	Surface Plasmon Resonance
PSD	Plasmon de Surface Délocalisé
LSP	Localized Surface Plasmon
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance
AR	Anomalie de Rayleigh
SLR	Surface Lattice Resonance
HSP	Plasmon Hybride de Surface
FDTD	Finite Difference Time Domain
EBL	Electron Beam Lithography
MEB	Microscope Electronique à Balayage
NA	Numerical Aperture
ND	NanoDisque
ITO	Indium Tin Oxid
RI	Indice de Réfraction
FoM	Figure de Mérite

Introduction générale

La maîtrise de la lumière a marqué une avancée majeure dans l'histoire de l'humanité, du feu à l'éclairage artificiel, en passant par l'invention de l'ampoule électrique, essentielle à la société moderne, jusqu'aux lasers présents dans les appareils de tous les jours. Aujourd'hui, nous avons la capacité de confiner la lumière dans des régions plus petites que la longueur d'onde en utilisant des nanoparticules métalliques arrangées, ou non, de manière périodique pour former un cristal photonique. De nouvelles applications sont donc envisagées dans diverses disciplines, de la biologie à la chimie en passant par la médecine, par exemple pour la détection et les traitements médicaux.

Les nanoparticules métalliques (NPMs) individuelles, soumises à l'action d'un champ électromagnétique, peuvent supporter des résonances plasmoniques dites résonances plasmon de surface localisées (LSPR) associées à une oscillation collective des électrons libres au niveau de ces NPMs et se traduisant par une forte exaltation du champ électrique local. Les avancées technologiques, dont les récents progrès dans la miniaturisation des matériaux à l'échelle nanométrique, sont à l'origine du regain d'intérêt pour la plasmonique vers la fin du 20^e siècle.

Pour une nanoparticule unique, les caractéristiques de la résonance plasmonique (largueur à mi-hauteur, longueur d'onde ...) dépendent de la forme de la particule, de ses propriétés diélectriques et du milieu environnant. Bien que les plasmons de surface localisés dans des particules voisines puissent se coupler mutuellement, leurs résonances sont, en général, fortement élargies en raison des pertes induites dans le métal. Par conséquent, les LSPR présentent de faibles facteurs de qualité Q . Une évolution récente de la plasmonique concerne les résonances fines supportées par des structures périodiques de nanoparticules métalliques. Ces résonances fines dites résonances collectives de surface (SLR anglicisme pour Surface Lattice Resonance) résultent du couplage entre les modes plasmon de surface localisé et les modes de diffraction qui dépendent, entre autres, de la périodicité du réseau. Ce couplage se produit près de la fréquence critique à laquelle un ordre de diffraction rayonne dans le plan du réseau, c'est-à-dire à l'anomalie de Rayleigh.

Les SLR ont été introduites par Carron *et al.* [1] pour expliquer les résonances fines observées sur les spectres de diffusion Raman exaltée en surface des réseaux bi-périodiques de NPs en argent. Pour expliquer ces résultats, Markel [2] a étudié la

diffusion de la lumière par des chaînes 1D de nanoparticules en utilisant l'approximation des dipôles couplés. Il a montré que si le réseau est sub-longueur d'onde (distance inter-particule inférieur à la longueur d'onde), les résonances sur les spectres de diffusion dépendent uniquement des interactions en zone proche, alors que l'effet du réseau est prépondérant dans le cas contraire. L'intérêt pour ce phénomène a été relancé par Zou, Schatz et ses collègues avec une série de travaux sur des réseaux 1D et 2D de nanosphères d'argent [3, 4]. Cependant, l'observation expérimentale des SLRs est restée limitée pendant de nombreuses années [5]. Les progrès récents dans la nanofabrication et dans la compréhension des SLRs ont permis leur observation sur des réseaux périodiques de nanoparticules de formes géométriques différentes. Kravets *et al.* [6] ont rapporté des résonances plasmoniques ultra fines sur des réseaux de nanoparticules d'or considérés dans un environnement asymétrique. Peu de temps après, Auguie et Barnes [7] ont rapporté des résonances étroites sur des réseaux dans un environnement symétrique. Ainsi, les SLRs possèdent des facteurs de qualité beaucoup plus élevés que les LSPR, et les polaritons associés peuvent se propager sur des dizaines de cellules unitaires dans la structure plasmonique [5, 8]. Toutes ces propriétés remarquables des SLRs ont conduit à des progrès spectaculaires dans les spectroscopies à haute sensibilité, telle que la diffusion Raman exaltée de surface [9-11], la bio-détection [12, 13] et la photocatalyse [14, 15]. En général, la réponse optique des nanostructures plasmoniques peut être contrôlée par ajustement de divers paramètres tels que la nature et la géométrie des particules métalliques, l'indice de réfraction de l'environnement diélectrique, le faisceau incident, etc. De plus, l'interaction spécifique des biomolécules (cible ou analyte) avec les éléments de reconnaissance (récepteur ou capteur) à la surface des nanostructures plasmoniques peut induire deux effets différents. Le premier est le déplacement spectral de la longueur d'onde de résonance en extinction ou diffusion vers une longueur d'onde plus élevée. Le second est l'impact des nanostructures plasmoniques qui peuvent augmenter les effets optiques non élastiques sur les molécules ou les objets quantiques par le biais d'une exaltation du champ local. Dès lors, il n'est plus étonnant d'observer tout cet engouement pour la détection par résonance plasmonique, et qui est renforcé par la capacité de tels dispositifs à détecter de très petites variations d'indices de réfraction moyennant un dispositif expérimental relativement simple à mettre en œuvre. Dans le domaine biomédical, ils permettent par exemple de suivre en temps réel, et sans marqueurs fluorescents ou radioactifs, des interactions chimiques spécifiques.

Dans ce travail, nous proposons une étude théorique, par le biais de modélisations par la méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel, et expérimentale des modes plasmoniques collectifs de surfaces (SLR) des réseaux périodiques de NPs élaborés par Lithographie électronique.

Ce travail est le fruit de la collaboration entre l'équipe PREMS du laboratoire Interface, Traitement et Organisation des SYstèmes (ITODYS), unité mixte de l'Université de Paris et du CNRS, et l'équipe Photonique du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre expose brièvement certains concepts de la plasmonique. Les propriétés optiques des métaux nobles dans la gamme optique et les notions de plasmon de surface y sont rappelées. Les interactions plasmoniques, à courte et à longue distance dans le cas où les nanoparticules sont structurées en réseau, y sont également abordées. L'intérêt d'exciter les modes hybrides, résultant du couplage entre les plasmons de surface localisés et les ordres diffractés rasants, est mis en exergue.

Le deuxième chapitre est consacré dans sa première partie à l'étude des propriétés optiques des réseaux carrés réguliers de nanoparticules d'or pour différents pas du réseau. Les réponses optiques en champ lointain et en champ proche de ces réseaux sont considérées via l'étude des spectres d'extinction et des facteurs d'exaltation du champ électrique local. L'effet de la période du réseau sur les modes SLR, résonances fines de type Fano qui apparaissent sur les spectres d'extinction, et leurs impact sur l'amplification de l'intensité du champ local y est détaillé. L'effet de la symétrie de l'environnement diélectrique dans lequel sont insérés les réseaux sur le couplage plasmonique y est également abordé.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons mis à profit le couplage à longue distance afin d'optimiser la résonance plasmonique des réseaux de NPs magnétiques de cobalt en terme de position et de facteur de qualité. L'étude a porté essentiellement sur l'effet du pas du réseau et de la taille des particules sur des résonances LSP situées entre le proche UV et le proche infrarouge.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude détaillée des propriétés optiques de réseaux binaires de nanodisques d'or. Les résultats d'analyse expérimentale et de simulation FDTD mettent en évidence l'émergence de deux modes plasmoniques hybrides résultant de l'asymétrie du motif élémentaire. L'effet de la période du réseau sur les caractéristiques spectrales de ces modes hybrides (Longueur d'onde de résonance et facteur de qualité) est étudié. Enfin, les calculs en champ proche de l'intensité du champ électrique local y sont également menés.

Dans le dernier chapitre, les modes SLRs ont été exploités dans des applications de détection via des mesures de la sensibilité de leur résonance à la variation d'indice de réfraction de l'environnement diélectrique. L'indice de réfraction de la matrice diélectrique a été modifié de plusieurs façons, permettant ainsi d'étudier :

- La sensibilité en volume : différents milieux entourant les particules (déposées sur un substrat en verre) ont été considérés et auxquels nous avons apportés une légère modification d'indice de réfraction pour étudier son impact sur la position et le facteur de qualité des résonances plasmoniques.
- La sensibilité au dépôt de couches diélectriques : plusieurs épaisseurs de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sont déposées par spin coating sur les réseaux lithographiques afin d'en étudier l'effet du pas du réseau sur la portée du plasmon.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives qui apparaissent à l'issue de cette thèse.

Chapitre 1

Généralités sur les modes plasmons de surface

Sommaire

1.1 Introduction	5
1.2 Étude des milieux dispersifs	6
1.3 Propriétés optiques des métaux	8
1.4 Plasmons de surface	10
1.4.1 Plasmons de surface délocalisés	11
1.4.2 Plasmons de surface localisés	12
1.5 Au-delà de la nanoparticule unique	16
1.5.1 Interaction à courte distance	16
1.5.2 Interaction à longue distance	17
1.6 Résonance collective de surface (SLR)	17
1.7 Conclusion	19

1.1 Introduction

L'interaction de la lumière avec les nanostructures métalliques et les propriétés optiques des nanoparticules métalliques ont fait depuis longtemps l'objet de maintes recherches et sont largement étudiées et assimilées [16, 17]. Lorsqu'un champ électromagnétique interagit avec des nanoparticules métalliques, il peut induire, sous certaines conditions, l'oscillation collective des électrons à la surface de celles-ci correspondant à l'excitation de plasmons de surface localisés. Ces plasmons peuvent conduire à des phénomènes optiques fascinants, se manifestant en terme de fortes modifications de la réflexion, de l'absorption et de la transmission du champ électromagnétique incident. Plus encore, l'excitation plasmonique dans les nanostructures entraîne des phénomènes uniques tel qu'une forte exaltation du champ électrique au

voisinage immédiat des nanoparticules. Ces propriétés exceptionnelles sont exploitées dans une large variété d'applications, notamment la biodétection ultrasensible [18], la récupération de l'énergie solaire [19] et l'imagerie [20]. La plupart de ces applications impliquent l'utilisation d'assemblées de nanoparticules métalliques, qui sont généralement disposées selon des géométries périodiques. En plus de fournir une réponse plus forte que celle d'une seule nanoparticule, cette disposition peut également conduire à des comportements collectifs résultant d'interactions cohérentes entre les particules [21, 22]. C'est le cas des résonances dites collectives, qui se produisent sous certaines conditions [8] liées notamment à la période du réseau [23], et présentant une fine largeur de bande, une sensibilité spectrale et une forte exaltation du champ qui les rendent idéales pour les applications mentionnées précédemment [24-26].

Dans ce chapitre, nous introduirons les principes fondamentaux du plasmon de surface. Nous décrirons, la réponse optique des métaux puis nous présenterons les différents modèles décrivant leurs constantes diélectriques. Ensuite, nous rappellerons les bases de la théorie, ainsi que les conditions d'apparition du plasmon de surface. La dernière partie de ce chapitre traitera de la résonance collective de surface issue de l'interaction entre les plasmons de surface localisés et les modes de réseaux liés à l'arrangement périodique des nanoparticules métalliques les composant.

1.2 Étude des milieux dispersifs

Pour déterminer de manière rigoureuse les propriétés optique d'un dispositif photonique, il est nécessaire de résoudre les équations de Maxwell qui représentent la manière la plus concise d'énoncer les principes de base de l'électromagnétisme classique. Elles s'écrivent sous leur forme différentielle

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

$$\text{Div}\vec{B} = 0 \quad (1.2)$$

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

$$\overrightarrow{\text{rot}}\vec{H} = \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \quad (1.4)$$

où \vec{E} représente le vecteur champ électrique, \vec{D} le vecteur déplacement électrique, \vec{H} le vecteur champ magnétique, \vec{B} le vecteur induction magnétique, \vec{j} la densité de courant électrique et ρ la densité de charge libre. Les équations 1.1 et

1.2 sont issues de la loi de Gauss. Ainsi, l'équation 1.2 dénote l'absence de charges magnétiques et traduit la conservation du flux du champ magnétique. L'équation 1.3 dérive de la loi de Faraday et montre qu'une variation temporelle du champ magnétique induit un champ électrique, alors que l'équation 1.4 indique que des courants électriques de conduction et/ou de déplacement induisent un champ magnétique [27]. Pour la fermeture du système d'équations de Maxwell, nous avons besoin d'intégrer les équations du milieu dites relations constitutives qui, pour un milieu linéaire, homogène et isotrope, prennent la forme :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (1.5)$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (1.6)$$

où μ_0 et ϵ_0 sont la perméabilité magnétique et la permittivité diélectrique du vide. Aux fréquences optiques, les matériaux considérés sont non magnétiques : $\mu = \mu_0$. La constante ou la fonction diélectrique relative ϵ_r , qui sera désignée par la suite par $\epsilon(\omega)$, est le paramètre clé qui décrit la manière dont le champ électromagnétique agit sur les électrons des matériaux étudiés. Celle-ci, pour un matériau dispersif, tel que les métaux dans la gamme optique, est donnée par : $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + ie''(\omega)$. Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique et celles de l'indice de réfraction $\tilde{n} = n + ik$, où n détermine la vitesse de phase et k est directement lié aux pertes, sont liées entre elles par les équations suivantes :

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (1.7)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (1.8)$$

En plus des équations de Maxwell et des relations constitutives 1.5 et 1.6, une autre relation cruciale entre le champ électrique et la densité de courant est donnée par la loi d'Ohm :

$$j = \sigma E \quad (1.9)$$

où σ est la conductivité d'un matériau résistif. Tenant compte des relations 1.6 et 1.9 donnant le déplacement électrique et le courant de conduction, nous pouvons reformuler l'équation 1.4, en supposant des champs sous forme d'harmoniques temporelles avec une dépendance en $e^{-i\omega t}$, par :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} = -ie_0 \epsilon(\omega) \omega \vec{E} \quad (1.10)$$

En remplaçant avec l'équation 1.3, on obtient :

$$\Delta E(r, \omega) + \omega^2 \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mu_0 E(r, \omega) = 0 \quad (1.11)$$

qui est l'équation d'onde dont la solution décrit la propagation des ondes électromagnétiques.

1.3 Propriétés optiques des métaux

L'importance d'une description réaliste des propriétés diélectriques des métaux nobles dans les études fondamentales et les applications a motivé de nombreuses études expérimentales visant à accroître la précision des mesures de leurs indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde [28-30]. Dans l'étude de nombreux aspects liés à la plasmonique, il est pratique d'avoir à portée de main une expression analytique de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ applicable aux métaux réels, car elle révèle les caractéristiques des métaux massifs utiles pour prédire et façonner les caractéristiques plasmoniques des nanostructures correspondantes. De ce point de vue, un modèle réaliste de $\epsilon(\omega)$ impliquant des paramètres physiquement significatifs et éventuellement un petit nombre de paramètres libres est d'une importance fondamentale. La fonction diélectrique complexe qui reproduit bien les parties réelles et imaginaires mesurées des indices de réfraction des métaux $\tilde{n}(\omega)$ est directement liée à la structure électronique des métaux. Une telle fonction donne un aperçu des excitations élémentaires des porteurs libres et des transitions associées et nous permet d'étudier les caractéristiques fondamentales des plasmons de surface. En particulier, le modèle utilisé pour les métaux réels doit tenir compte de tous les mécanismes de pertes tel que les pertes ohmiques (dégagement de chaleur).

Dans de nombreuses études, la fonction diélectrique est modélisée à l'aide du modèle de Drude qui ne prend en compte que les transitions électroniques intrabande des métaux. Dans ce modèle, les électrons de la bande de conduction, de densité n_e , de masse m_e et de charge q_e , se déplacent librement dans le métal, pendant que les ions métalliques restent immobiles [31]. La fréquence de résonance caractéristique est appelée fréquence plasma, donnée par $\omega_p = q_e \sqrt{\frac{n_e}{\epsilon_0 m_e}}$. C'est l'emplacement spectral de cette fréquence, typiquement dans l'ultraviolet (UV) pour les métaux, qui donne aux métaux leur aspect brillant et réfléchissant. Le modèle de Drude suppose que le mouvement des électrons est amorti avec une fréquence d'amortissement $\gamma = 1/\tau$, où τ est le temps de relaxation. Ainsi, la fonction diélectrique, donnée par ce modèle, prend la forme suivante :

$$\epsilon_D(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.12)$$

Les nanostructures élaborées à partir de métaux nobles (essentiellement l'or et l'argent) sont les plus fréquemment utilisées en nanoscience ou en nanotechnologie, car ces métaux se distinguent par leurs caractéristiques plasmoniques supérieures

et leur stabilité chimique (surtout pour l'or) dans des conditions ambiantes. Cependant, le modèle de Drude qui ne tient pas compte des transitions inter-bandes, est insuffisant pour la description de la fonction diélectrique des métaux nobles dans la gamme du visible [32].

Pour tenir compte de ces transitions interbandes et décrire correctement la dispersion des métaux nobles dans la gamme du visible, on ajoute une ou plusieurs contributions de forme lorentzienne à la fonction diélectrique de Drude. Ces contributions correspondent aux électrons liés assimilés à des oscillateurs amortis ayant leurs propre fréquence de résonance. Dans ce cas la fonction diélectrique de Drude-Lorentz prend la forme :

$$\epsilon_{DL}(\omega) = \epsilon_D(\omega) + \epsilon_L(\omega) \quad (1.13)$$

Avec :

$$\epsilon_L(\omega) = \sum_{j=1}^k \frac{f_j^2 \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\Gamma_j \omega} \quad (1.14)$$

Où k est le nombre d'oscillateurs de fréquence ω_j et un amortissement Γ_j . Chaque oscillateur est pondéré par une force d'oscillateur phénoménologique f_j .

Les valeurs réelles et imaginaires de la fonction diélectrique (issues de mesures expérimentales) ont été utilisées par plusieurs équipes [32, 33] pour retrouver les coefficients des oscillateurs de Lorentz correspondant au mieux aux valeurs tabulées. La complexité de la fonction diélectrique issue des multiples transitions interbandes possible ne peut pas être décrite précisément avec un simple modèle de Drude-Lorentz. En effet, avec un tel modèle et pour certains métaux tel que l'or dans la gamme du visible, un bon ajustement ne peut être obtenu qu'en ajoutant une série de transitions artificielles pouvant augmenter sensiblement le nombre d'oscillateurs et, en conséquence, augmenterait le nombre de paramètres qui pourraient n'avoir aucun sens physique et accentuer la difficulté de son utilisation en simulation. En particulier pour l'or, les propriétés optiques sont compliquées à représenter analytiquement dans la gamme spectrale du visible. En effet, l'or possède au moins deux transitions interbandes à $\lambda \sim 470$ et 330 nm qui jouent un rôle important et qui doivent être incluses explicitement si l'on souhaite obtenir un modèle analytique adapté. De plus, il est connu que l'augmentation du nombre de termes utilisés pour décrire $\epsilon(\omega)$ augmente également les besoins en mémoire du code FDTD, quelle que soit l'implémentation choisie [34]. Pour remédier à cela, nous avons fait appel au modèle de Drude à deux points critiques (D+2CP) récemment introduit par Etchegoin *et al.* [35] pour la description de la permittivité de l'or dans la gamme du visible. Il constitue une alternative intéressante au modèle de Lorentz, car seulement deux

termes supplémentaires au modèle de Drude sont nécessaires et suffisants pour obtenir une bonne précision. Ce modèle est formulé comme suit :

$$\epsilon_{D+2CP}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + G_1(\omega) + G_2(\omega) \quad (1.15)$$

Avec :

$$G_p(\omega) = C_p \left(\frac{e^{i\phi_p}}{\omega_p - \omega - i\Gamma_p} + \frac{e^{-i\phi_p}}{\omega_p + \omega + i\Gamma_p} \right) \quad (1.16)$$

Les deux premiers termes de l'équation 1.15 représentent la contribution classique de Drude tandis que $G_1(\omega)$ et $G_2(\omega)$ sont les contributions des transitions interbandes mentionnées ci-dessus. On définit l'amplitude C_i , l'énergie du gap ω_i , la phase ϕ_i et l'élargissement Γ_i .

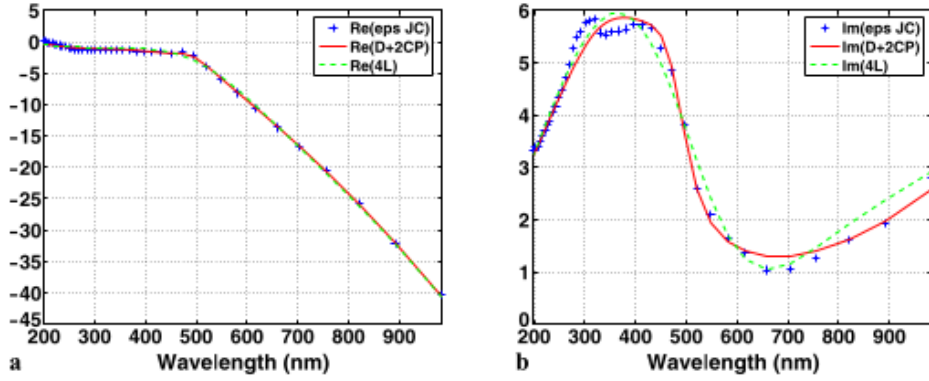


FIGURE 1.1 – Fonction diélectrique de l'or tabulée [28] et comparaison avec les modèles D+2CP et 4L. (a) Partie réelle. (b) Partie imaginaire. Reproduit de [34]

Sur la figure 1.1, nous avons reproduit les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'or telles que tabulées par Johnson *et* Christy [28], ainsi que la description obtenue en utilisant les modèles de Drude à 2 points critiques D+2CP et Drude à 4 termes Lorentziens 4L. On met en évidence le fait que le modèle D+2CP conduit à un accord satisfaisant avec les données expérimentales toute en requérant moins de paramètres à déterminer.

1.4 Plasmons de surface

La plasmonique est basée sur le phénomène d'excitation de plasmons de surface qui sont liés à une oscillation corrélée d'électrons libres de la bande de conduction couplée à un champ électromagnétique à l'interface métal-diélectrique. L'excitation de ces oscillations de surface forme les ondes propagatrices appelées plasmon de

surface délocalisés dans le cas d'interfaces métal-diélectrique planes, ou les ondes stationnaires des plasmons de surface localisés (LSP) dans le cas de nanoparticules. La figure 1.2 illustre la différence entre les plasmons de surface qui se propagent et ceux qui sont localisés [36, 37]. Dans le cas des PS délocalisés, les plasmons sont propagatifs dans les directions x et y le long de l'interface métal-diélectrique, sur des distances de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de microns, et sont évanescents dans la direction z avec des longueurs de pénétration de l'ordre de centaines de nanomètres [38, 39]. Dans le cas des plasmons de surface localisés, la lumière interagit avec des particules bien plus petites que la longueur d'onde incidente (figure 1.2b). Cela conduit à un plasmon qui oscille localement autour de la nanoparticule avec une fréquence de résonance qui est connue sous le nom de résonance plasmon de surface localisée (LSPR) [36, 40].

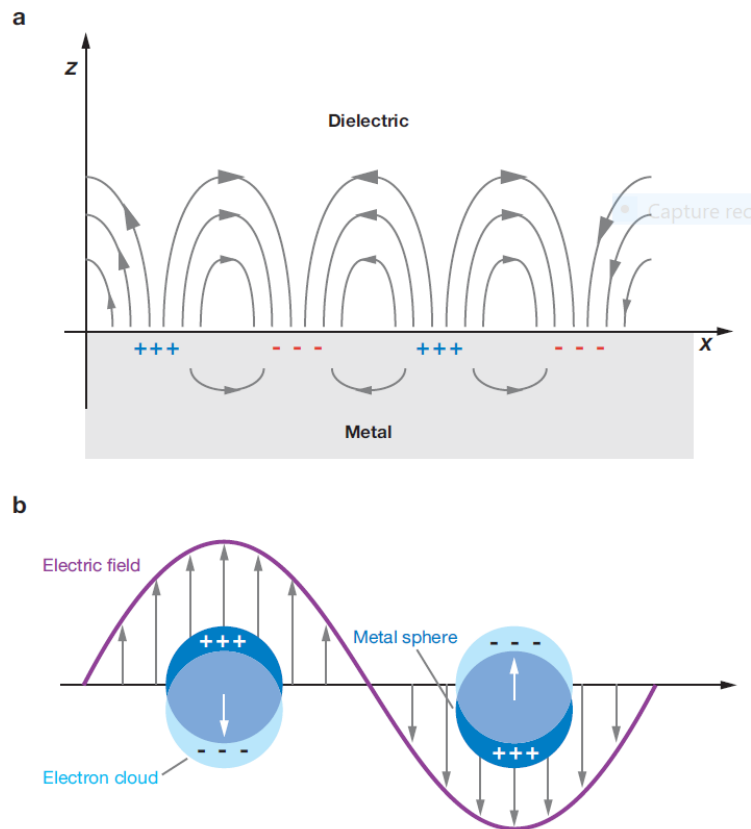


FIGURE 1.2 – Schéma illustrant (a) Plasmon de surface délocalisé et (b) Plasmon de surface localisé [41].

1.4.1 Plasmons de surface délocalisés

Les Plasmons de surface délocalisés (SPD) sont des ondes EM de surface qui se propagent le long de l'interface métal-diélectrique. La fréquence de ces ondes se situe entre le visible et le proche infra-rouge et leur champ EM décroît avec la distance

dans les deux milieux (figure 1.2(a)). La longueur de pénétration du champ EM est plus importante dans la partie diélectrique que métallique et est plus marquée aux grande longueurs d'onde [42].

L'application des conditions de continuité à l'interface métal/diélectrique aux équations de Maxwell, permet de déduire la relation de dispersion des SPD suivante [43]

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d(\omega)\epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d(\omega) + \epsilon_m(\omega)}} \quad (1.17)$$

Où $\epsilon_d(\omega)$ et $\epsilon_m(\omega)$ sont la fonctions diélectriques de l'environnement diélectrique et du métal, respectivement.

Le SPD ne peut pas être excité directement par la lumière incidente car sa courbe de dispersion se situe en dessous de la droite de lumière (figure 1.3(b)). Pour exciter des plasmons de surface, il faut donc se servir de systèmes optiques à géométries particulières [44] dont les plus utilisés sont des montages par prisme à indice de réfraction plus élevé que celui du diélectrique confinant le plasmon de surface. Il existe deux configurations de couplage par prisme. La première a été décrite pour la première fois par Otto [45] et la seconde a été développée par Kretschmann [46]. La figure 1.3(a) illustre l'exemple classique de la configuration de Kretschmann, où un film d'or est couplé à un prisme et démontre l'excitation optique de SPD sur un métal. La composante tangentielle k_x de l'onde incidente est augmentée par son passage dans le prisme, de constante diélectrique ϵ_p , et on a :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p} \sin(\theta) \quad (1.18)$$

Pour les angles θ supérieurs à celui de la réflexion totale interne, le champ évanescent à travers le métal peut se coupler avec un plasmon de surface si la projection suivant l'interface du vecteur d'onde de l'onde incidente est égale au vecteur d'onde du plasmon de surface.

Graphiquement, cela revient à diminuer la pente de la ligne de lumière, afin que le couplage photon – plasmon puisse se faire, comme illustré sur la figure 1.3(b).

Une seconde méthode largement répandue consiste à structurer l'interface métal/diélectrique. Un réseau de diffraction à l'interface permet de faire apparaître des ordres de diffraction avec des vecteurs d'onde plus élevés permettant ainsi le couplage entre l'onde incidente et le plasmon de surface.

1.4.2 Plasmons de surface localisés

Le plasmon de surface localisé (LSP) est un phénomène généré à la surface des nanoparticules métalliques où les électrons oscillent collectivement en résonance

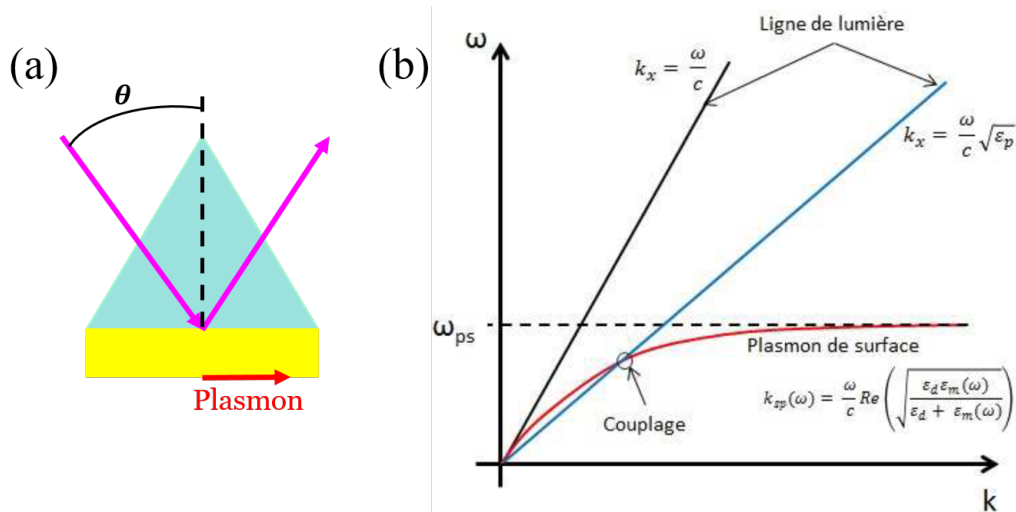


FIGURE 1.3 – (a) Couplage des plasmons de surface par prisme dans la configuration de Kretschmann. (b) Relation de dispersion d'un plasmon de surface délocalisé montrant la condition de couplage par prisme

avec la lumière incidente [41] (figure 1.4). L'intensité du champ électrique à la fréquence des plasmons localisés y est multipliée par plusieurs ordres de grandeur, et son intensité décroît exponentiellement en s'éloignant de la surface. Ces résonances créent une forte absorption ou diffusion optique ainsi que de forts champs EM. Lorsque des nanoparticules métalliques sont éclairées, le champ électrique oscillant induit des oscillations cohérentes des électrons de conduction et induit une polarisation à la surface des nanoparticules [47].

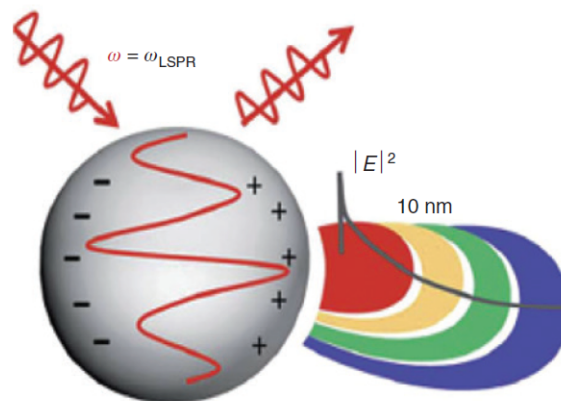


FIGURE 1.4 – Schéma illustrant un Plasmon de surface localisé.

La théorie de Mie basée sur les équations de Maxwell décrit la section efficace d'extinction des NPs sphériques dont le diamètre est inférieur à la longueur d'onde

de l'onde incidente, par [48] :

$$\sigma_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_d^{3/2} V_0 \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_d)^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (1.19)$$

Où $V_0 = \frac{4\pi}{3} R^3$ est le volume de la NP sphérique, ϵ_d la fonction diélectrique de l'environnement entourant la NP et ϵ_1 et ϵ_2 sont les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de la NP métallique, respectivement.

La section efficace d'extinction dépend fortement du matériau, de la constante diélectrique du milieu environnant et de la taille de la nanostructure, comme le montre l'équation 1.19. La partie réelle de la fonction diélectrique détermine la position du pic d'extinction LSPR tandis que la partie imaginaire joue un rôle dans l'amortissement et l'élargissement du pic de résonance. Lorsque $\epsilon_1 = -2\epsilon_d$, la polarisation atteint une singularité et le champ électromagnétique est renforcé.

Cependant, la théorie de Mie se limite uniquement aux particules sphériques. En 1912, Richard Gans a généralisé la théorie de Mie pour une sphéroïde (prolate ou oblate) et la nouvelle section efficace d'absorption est donnée par [49] :

$$\gamma = \frac{\omega}{3c} \epsilon_d^{3/2} V N \sum_j \frac{\left(\frac{1}{P_j^2}\right) \epsilon_2(\omega)}{\left[\epsilon_1(\omega) + \left(\frac{1-P_j}{P_j}\right) \epsilon_d\right]^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (1.20)$$

où N est le nombre de particules par unité de volume V et l'indice j renvoie aux trois dimensions de la particule. P_j sont appelés facteurs de dépolarisation, pour chaque axe de la particule, où $A > B = C$ pour une sphéroïde allongée (prolate). Les facteurs de dépolarisation modifient de façon anisotrope les valeurs de ϵ_1 et ϵ_2 et les fréquences LSPR qui en résultent. Explicitement, ils s'expriment comme suit :

$$P_A = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right] \quad (1.21)$$

$$P_B = P_C = \frac{1 - P_A}{2} \quad (1.22)$$

Où e est le facteur incluant le rapport d'aspect et est donné par :

$$e = \left[1 - \left(\frac{B}{A} \right)^2 \right]^{1/2} = \left[1 - \frac{1}{R^2} \right]^{1/2} \quad (1.23)$$

L'équation 1.20 donne un spectre d'extinction provenant à la fois du mode plasmonique transversal et longitudinal. Cette équation permet également de comprendre intuitivement l'effet du rapport d'aspect R sur la longueur d'onde LSPR. Le facteur $\frac{1-P_j}{P_j}$ est une quantité qui augmente avec le rapport d'aspect et conduit à un décalage vers le rouge du pic plasmonique ainsi qu'à une sensibilité accrue à la constante

diélectrique du milieu environnant (voir figure 1.5). Pour les formes autres que les sphères et les sphéroïdes, le spectre LSPR est étudié de façon numérique à l'aide de méthodes numériques telles que la méthode FDTD.

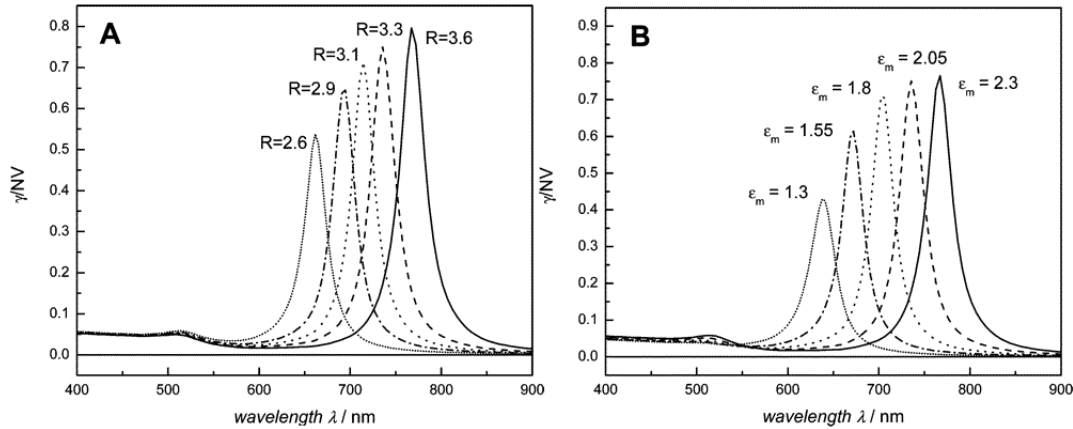


FIGURE 1.5 – (A) Spectres d'absorption calculés d'ellipsoïdes allongés avec différents rapports d'aspect R en utilisant l'équation 1.20. La constante diélectrique du milieu a été fixée à une valeur de 2.05. (B) Spectres d'absorption calculés d'ellipsoïdes allongés avec une constante diélectrique du milieu variable. Le rapport d'aspect a été fixé à une valeur de 3.3. *Extrait de [50]*

Pour les NPs faites en métaux nobles tels que l'argent et l'or, la condition $\epsilon_1 = -2\epsilon_d$ est satisfaite dans le domaine du visible et proche IR, d'où la plage de fonctionnement de nombreux dispositifs opto-électroniques et applications biologiques. Cela donne aux métaux nobles un avantage sur les autres matériaux dans plusieurs applications dans le domaine de la nano-optique. La résonance nette et la forte amplification du champ EM local y résultant aux voisinages des nanoparticules sont utilisés dans de nombreuses applications comme la détection des biomolécules, l'imagerie, les méta-matériaux et les traitements des cancers... Bien que ne faisant pas partie de la liste des métaux nobles, le cobalt peut également être utilisé comme matériau plasmonique viable supportant des résonances dans le domaine du visible comme on le montrera dans la suite du travail.

Les LSP sont apparus comme une alternative attrayante aux PSD dans une série d'applications, principalement parce qu'aucune configuration spécifique n'est nécessaire pour exciter les LSP. Ils bénéficient également des voies de fabrication relativement simples aussi bien des NPs métalliques [23] que des réseaux qu'elles forment. Cependant, les LSP ont généralement une largeur spectrale plus importante comparativement aux PSD. Comme exemple, la largeur spectrale de la résonance LSP dans le cas des nano-particules d'or est généralement comprise dans la plage $\sim 80-100$ nm tandis que celle relative aux PSD est de l'ordre ~ 50 nm. Ainsi, pour les métaux nobles, des facteurs de qualité $Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ (λ la longueur de résonance

et $\Delta\lambda$ la largeur de bande) d'environ $\sim 10-20$ s'avèrent typiques pour la plupart des LSPR.

Limitations pour les nanostructures simples

Une amélioration du facteur de qualité des LSPR est envisagée à travers un choix approprié de la forme et de la taille des nanoparticules. Cependant, des études impliquant différentes formes, notamment les nanotriangles [51], les nano-bâtonnets [52], les nano-étoiles [53] et les nano-croix[54], n'ont pas conduit à un rétrécissement remarquable des résonances LSP associées à ces particules. Wang et Shen [55] ont montré, dans l'approximation quasi-statique, qu'il y a une raison sous-jacente à ce comportement. Ils ont montré que le facteur de qualité de la résonance plasmonique Q , ne dépend que de la fonction diélectrique du métal à la fréquence du plasmon alors que la forme et l'environnement influencent la position de la résonance LSP. Par conséquent, les LSPR ont généralement des facteurs de qualité de l'ordre de 10. Ces faibles valeurs limitent considérablement le champ d'applications des LSP.

1.5 Au-delà de la nanoparticule unique

Heureusement, les limitations du facteur Q des LSP associées aux nanoparticules individuelles discutées ci-dessus peuvent être largement surmontées lorsque les nanoparticules sont structurées en réseaux. Les champs électromagnétiques liés au mode LSP d'une nanoparticule peuvent alors interagir pour influencer la réponse des nanoparticules voisines. Ce couplage EM peut avoir lieu de deux manières différentes : à courte ou à longue distance.

1.5.1 Interaction à courte distance

Les particules interagissent à courte distance lorsqu'elles sont assemblées de façon relativement dense (distance inter-particule de quelques dizaines de nanomètres), ce qui entraîne des décalages spectraux significatifs des résonances plasmoniques ainsi qu'une modification de leurs formes en raison de l'hybridation des modes plasmoniques [22, 56]. En particulier, cette hybridation peut conduire à la génération de modes antisymétriques [57], qui sont à des résonances légèrement plus étroites (largeur à mi hauteur ~ 50 nm). Cependant, ces modes restent relativement difficile à exciter avec une onde plane arrivant en incidence normale.

1.5.2 Interaction à longue distance

Une amélioration significative de la qualité des résonances LSP devient possible à l'aide du couplage à longue distance des résonances plasmoniques à travers l'effet collectif du réseau. Lorsqu'un certain nombre de particules sont disposées de manière aléatoire, les champs EM qui imprègnent une particule donnée n'ont pas de relation de phase particulière et les effets de ces champs diffusés sont relativement mineurs [58]. Cependant, lorsque des NPs métalliques sont disposées en un réseau périodique, alors, sous certaines conditions, les champs diffusés arrivent en phase et interagissent avec la résonance LSP de la nanoparticule. Les champs diffusés correspondent dans ce cas à la diffraction de la lumière incidente dans le plan du réseau. En utilisant une bonne combinaison de taille et de forme de la NP, accompagnée d'une distance inter-particule appropriée, la lumière diffractée par chaque nanoparticule dans le plan du réseau peut être en phase avec la résonance plasmonique d'une nanoparticule voisine induite par la lumière incidente, renforçant ainsi la résonance de cette particule. Ainsi, en fixant de manière appropriée la période du réseau, on peut augmenter de manière significative le facteur de qualité de la résonance. Ceci est possible car les champs diffusés peuvent agir pour contrer l'amortissement de la réponse de la particule unique. Lorsqu'elles sont étendues à un large réseau de NPs [59], ces résonances collectives de surface (résonances plasmoniques de surface localisées couplées par diffraction) peuvent entraîner un rétrécissement remarquable de la largeur de la résonance (jusqu'à quelques nm), ainsi que des phénomènes connexes tels réduction des pertes métallique et une amélioration spectaculaire de l'absorption et de l'intensité du champ électrique locale à proximité des nanostructures.

1.6 Résonance collective de surface (SLR)

Des réseaux périodiques de nanoparticules métalliques peuvent présenter des modes de résonance collectifs dits SLR. Ces derniers résultent du couplage entre les LSP des particules individuelles et les ordres diffractés rasants, correspondants aux anomalies de Rayleigh (AR). Classiquement, les "SLR peuvent être assimilées à deux oscillateurs amortis couplés dont l'un oscille à la fréquence naturelle du LSPR tandis que l'autre à la fréquence de l'ordre de diffracté" [60]. Comme les SPD, les AR sont également des ondes électromagnétiques de surface et dont le vecteur d'onde k_{AR} est donné par la condition de diffraction de Bragg dans les structures périodiques [61] :

$$k_{AR} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d} = k_0 \sin\theta (\cos\phi + \sin\phi) \pm mG_x \pm lG_y \quad (1.24)$$

qui est relié à la fonction diélectrique du milieu ϵ_d et à la périodicité mais pas au matériau composant le réseau (pas de dépendance avec ϵ_m). $G_x = \frac{2\pi}{P_x}$ et $G_y = \frac{2\pi}{P_y}$ sont les modules des vecteurs réciproques, P_x et P_y la période selon les directions x et y , θ et ϕ sont les angles polaire et azimutale de l'onde incidente et m et l (des entiers) sont les ordres de diffraction.

Pour un faisceau en incidence normale et polarisé linéairement le long de l'axe x ou y ($\theta = \phi = 0$), on a :

$$\lambda_{AR} = n \left[\frac{m^2}{P_x^2} + \frac{l^2}{P_y^2} \right]^{-1/2} \quad (1.25)$$

Les SLRs sont des modes dispersifs et suivent la dispersion des RAs avec un petit décalage émergeant du couplage avec les RAs [60]. En raison de ce couplage, les SLR peuvent avoir une largeur spectrale très étroite et ainsi des facteurs de qualité Q plus élevés que leurs homologues localisées. Tel que illustré sur la figure 1.6, comparé à la LSPR (figure 1.6(a)) d'une NP individuelle, la SLR des réseaux de nanoparticules a une bande spectrale beaucoup plus étroite (Figure 1.6(b)). La longueur de cohérence des SLR est également plus élevée en raison de leur nature délocalisée (de quelques dizaines à plus de 100 μm) par rapport à celle des PSD (quelques dizaines de microns) [61].

Comme pour la LSPR, les modes SLR peuvent également être facilement excités dans la gamme de fréquences de l'UV-Vis et proche-infrarouge et y sont sensibles à la variation de la forme et la taille des particules, le matériau, le milieu environnant et à la polarisation de la lumière. De plus dans ce cas périodique, ces modes SLR sont très impactés par le pas du réseau [59, 62].

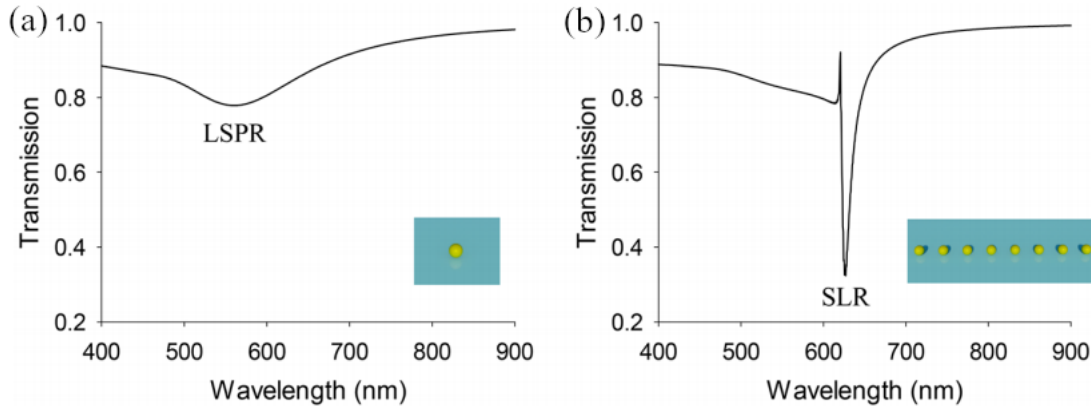


FIGURE 1.6 – Comparaison entre une LSPR et une SLR au travers de spectres de transmission des structures considérées : (a) NP isolé et (b) Chaîne 1D de NPs [23].

Une augmentation de la période entraîne le décalage vers le rouge de la longueur d'onde de résonance et la diminution de la FWHM (largeur spectrale à mi-hauteur).

Tandis qu'une diminution du diamètre entraîne un décalage vers le bleu de la longueur d'onde de résonance. De nombreuses structures et matériaux ont été étudiés dans le but de comprendre les propriétés de ces modes SLR. Les réseaux de dimères de nanodisques de même taille ou pas [63], réseaux de nanoparticules en configurations carrées, hexagonales et en nid d'abeille [64] ont été démontrés comme exhibant une SLR. La période du réseau, la forme et la taille sont principalement étudiées pour élucider l'origine et l'intensité de la SLR. Ainsi, Humphrey & Barnes, dans [64], ont noté que le type du réseau n'a aucun effet sur l'intensité et la position de la SLR. Les nanoparticules disposées en configuration carrée, hexagonale et en nid d'abeille ont présenté des résultats similaires. La longueur d'onde et la limite d'excitation de la SLR étaient similaires, ce qui démontre que la périodicité et la période du réseau sont des facteurs qui déterminent le couplage électromagnétique qui est à l'origine de ces modes.

Pour des applications en détection, la fine largeur spectrale de la SLR améliore les performances des capteurs optiques comparativement aux capteurs plasmoniques utilisant les modes LSPR. En effet, il est très difficile de distinguer les faibles changements dans la résonance dans le cas des modes large LSPR des nanoparticules uniques ce qui rend moins performants les capteurs plasmoniques utilisant ces modes. Les modes SLR des nanodisques [12, 65] et des réseaux de nanoparticules [66] ont été développés pour des applications potentielles en détection. Les capteurs fonctionnant avec des modes SLR utilisent généralement les changements de position des résonances plasmons pour la reconnaissance chimique ou biologique.

1.7 Conclusion

Nous avons abordé brièvement dans ce chapitre le phénomène de la plasmonique. Nous avons, d'abord, rappelé les propriétés optiques des métaux nobles dans la gamme optique et les notions de plasmon de surface dont la plus intéressante, celle des plasmons de surface localisés. Nous avons, par la suite, présenté les interactions plasmoniques, à courte et à longue distance apparaissant lorsque les nanoparticules sont structurées en réseau. Nous avons mis en évidence l'intérêt d'exciter les modes hybrides dits SLR, sur des réseaux périodiques de nanoparticules métalliques, résultant du couplage entre les plasmons de surface localisés et les ordres diffractés rasants du réseau. Ce couplage, se produisant à longue distance, sera étudié dans le cadre de cette thèse et mis à profit pour l'optimisation des performances de détecteurs plasmoniques.

Chapitre 2

Étude des résonances collectives de surface sur des réseaux de monomères

Sommaire

2.1 Couplage plasmonique dans un réseau de NPs d'or	22
2.1.1 Effet du pas du réseau	23
2.1.2 Effet de la symétrie de l'environnement diélectrique .	31
2.2 Application au Cobalt	36
2.2.1 Cobalt pour la plasmonique	37
2.2.2 Effet de la périodicité	40
2.2.3 Stabilité chimique	43
2.3 Conclusion	44

Récemment, des études ont montré que le LSP peut se coupler avec des modes de diffraction dans le plan du réseau périodique de NPs, donnant lieu à un mode hybride avec un facteur de qualité plus élevé, à condition que la période du réseau approche la longueur d'onde de résonance du LSP [3, 7, 23, 67]. L'émergence de modes de diffraction dans le plan du réseau, appelées anomalies de Rayleigh, dépend de la période du réseau, de l'indice de réfraction du milieu environnant et de l'angle d'incidence [6, 68]. Des réseaux réguliers de nanoparticules, obtenus par exemple par lithographie électronique (EBL), peuvent être conçus pour avoir des résonances collectives de surface (SLR) très étroites via les ordres diffractés dans le plan du réseau. Le facteur de qualité élevé de ces résonances, inversement proportionnel à leur largeur à mi-hauteur, affecte la réponse optique en champ proche des nanoparticules, et pour des pas de réseau spécifiques, conduit à une très forte augmentation du champ électrique dans leur voisinage. Cette exaltation du champ électrique locale est très recherchée dans diverses applications tels qu'en détection moléculaire [69, 70], les lasers [71], photodétecteurs et les cellules solaires [72].

2.1 Couplage plasmonique dans un réseau de NPs d'or

Dans cette partie, nous présentons une étude expérimentale et numérique (par la méthode FDTD), des propriétés optiques de réseaux réguliers de nanodisques métalliques (Au ou Co). Les interactions à longue portée au sein de ces réseaux seront explorées aussi bien en champ lointain qu'en champ proche. Les nanodisques reposent sur un substrat en verre recouvert d'une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO). L'impact de l'interaction à longue distance sur la réponse optique en champ proche sera discutée parallèlement et en relation avec le comportement de la réponse en champ lointain, mesurée par micro-spectroscopie d'extinction. Les mesures d'extinction expérimentales seront comparées, pour plusieurs valeurs de la période des réseaux, à celles calculées par la méthode FDTD. L'exaltation du champ électrique local au voisinage des nanoparticules est également calculé pour les mêmes pas de réseau.

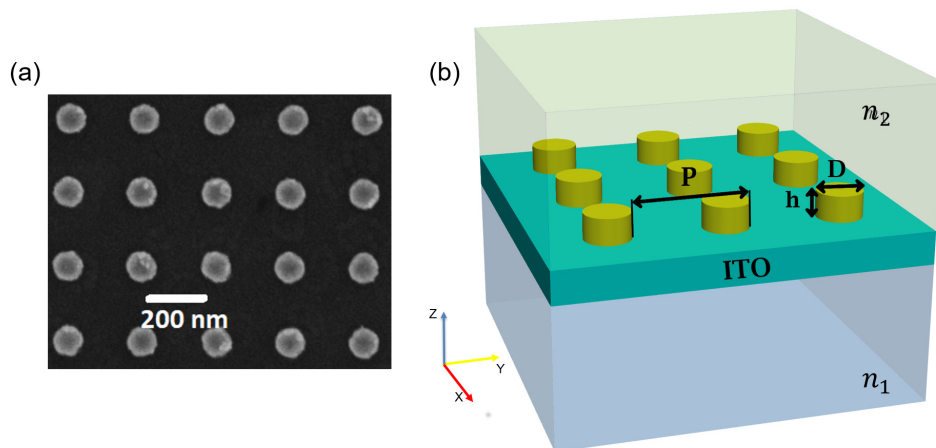


FIGURE 2.1 – (a) Image SEM de réseaux de nanodisques d'or avec une constante de réseau $P=250$ nm. Le diamètre et la hauteur des nanodisques sont $D = 100$ nm et $h = 50$ nm, respectivement. (b) : schéma de la structure, telle que simulée dans le code FDTD : réseau de nanodisques d'or déposés sur une couche d'ITO supportée par du verre d'indice de réfraction $n_1=1.5$. Le superstrat est d'indice n_2 .

Les réseaux de nanodisques d'or sont élaborés par lithographie électronique (procédé décrit en Annexe). Les nanodisques ont un diamètre et une hauteur fixés à 100 nm et 50 nm, respectivement. La distance entre les NPs (période) varie de $P=250$ nm à $P=550$ nm (un exemple d'un réseau de période $P=250$ nm est donné sur l'image SEM de la figure(2.1(a)). La réponse optique des échantillons a été relevée en champ lointain par micro-spectroscopie dans la gamme Visible-NIR entre 400-900nm.

Le schéma de la structure étudiée numériquement par la méthode FDTD (méthode décrite en annexe) est montré sur la figure (2.1)(b). Elle est constituée de nanodisques d'or disposés réseau carré périodique le long des directions x et y et finie le long de la direction z . Les particules métalliques sont déposées sur une couche d'TTO (épaisseur 30nm) et l'ensemble est supporté par un substrat en verre. L'ensemble de la structure est éclairée par une onde incidente se propageant en incidence normale du côté bas (substrat d'indice $n_1=1.5$). En plus de l'effet du pas du réseau sur la réponse optique en champ proche et en champ lointain, l'effet du superstrat d'indice de réfraction n_2 sera aussi considéré dans cette étude.

2.1.1 Effet du pas du réseau

Nous considérons d'abord la configuration où le superstrat est l'air. Ce choix d'un milieu asymétrique est dicté par le fait que la plupart des applications (principalement dans la détection moléculaire, les applications de spectroscopie de surface) utilisent généralement des milieux hétérogènes. L'impact de l'interaction à longue distance sur la réponse optique en champ proche et en champ lointain sera discutée.

Réponse en champ lointain

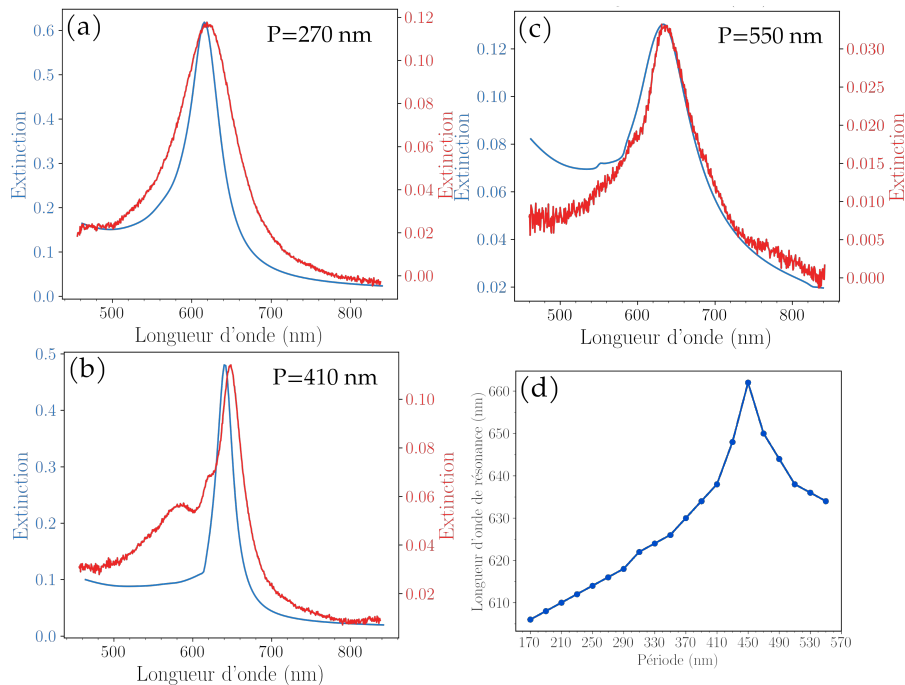


FIGURE 2.2 – Spectres d'extinction expérimentaux (en rouge) et calculés (en bleu) pour des réseaux carrés de nanodisques d'or de diamètre $D = 100$ nm et de hauteur $h=50$ nm. La période du réseau est (a) $P=270$ nm, (b) $P=410$ nm et (c) $P=550$ nm. (d) Position de la longueur d'onde de résonance en fonction du pas de réseau.

La figure 2.2 montre l'influence de la période P du réseau sur les spectres d'extinction expérimentaux et calculés par la méthode FDTD des réseaux de nanodisques d'or (éclairés en incidence normale). Un décalage de la longueur d'onde de la résonance plasmonique est observé lorsque P augmente, ce qui est conforme aux résultats de la littérature [62, 73]. Les spectres calculés sont en bon accord avec ceux mesurés expérimentalement. Cependant, pour les périodes $P=270$ nm et $P=430$ nm, nous constatons que la largeur à mi-hauteur (FWHM) des spectres FDTD est relativement petite comparativement à celle des spectres expérimentaux. Cette différence de FWHM est probablement due à une légère différence des diamètres des disques du réseau fabriqué par EBL, ou à la rugosité de surface au dessus de ces disques non prises en compte dans les simulations FDTD [74]. En fonction de la période du réseau, trois zones correspondant à des régimes de couplage différents peuvent être considérées et étudiées séparément : 1) une zone qui correspond au cas des réseaux sublongueur d'onde ($\lambda_{AR} \ll \lambda_{LSP}$), 2) zone de forte interaction (λ_{AR} très proche de λ_{LSP}) et 3) zone après couplage ($\lambda_{AR} > \lambda_{LSP}$). Le premier régime correspond à la situation où aucun ordre n'est diffracté dans le plan du réseau. C'est le cas, par exemple, du réseau avec $P=270$ nm, pour lequel une bande LSP est située à $\lambda=626$ nm (figure 2.2(a)).

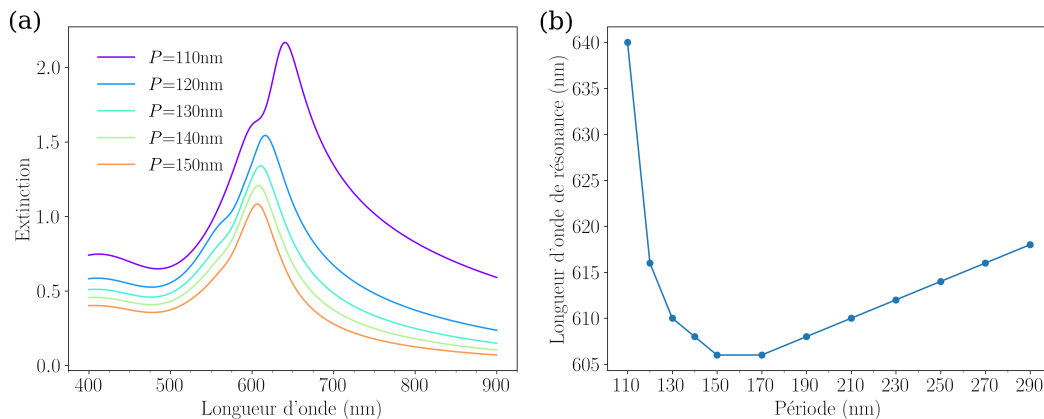


FIGURE 2.3 – (a) Spectres d'extinction calculés pour des réseaux carrés de nanodisques d'or avec un diamètre $D=100$ nm, une hauteur $h=50$ nm et de courtes périodes allant de $P= 110$ nm à 150 nm. (b) Position de la longueur d'onde de résonance en fonction du pas de réseau.

En général pour des courtes périodes, la position de la résonance est très proche de la résonance LSP des NPs isolées, dès lors qu'aucun ordre diffracté n'est excité proche de la résonance. Comme on le voit sur la figure 2.2(d), dans ce cas sublongueur d'onde la position de la résonance LSP augmente légèrement en fonction du pas du réseau. Cependant un comportement antagoniste est observé lorsque les nanoparticules sont très rapprochées (périodes très petites). En effet, comme on peut le voir sur la figure 2.3, pour de petites distances séparant les nanoparticules ($P < 150$

nm), la longueur d'onde de résonance, correspondant au maximum d'extinction, se décale vers le bleu lorsque la période augmente (diminution de l'interaction courte distance quand les nanoparticules s'éloignent) atteignant un minimum d'interaction à courte et longue distance pour une période $P=150$ nm. Le décalage vers le rouge des longueurs d'onde de la résonance plasmonique, lorsque la distance interparticulaire diminue, peut être expliqué par un fort recouvrement des modes plasmoniques dont l'extension spatiale s'étend sur une grande partie de la distance séparant ces nanoparticules. Ce phénomène a déjà été observé par Jain et El-Sayed [75] et est similaire à celui rencontré dans le cas de cavités coaxiales métalliques sub-longueur d'onde dans le domaine optique [76]. Dans cet article, Baida *et al.* ont montré que pour un espace inter-conducteur relativement petit, la longueur d'onde du mode TE₁₁ du guide d'onde coaxial, fait en métal réel, augmente lorsque le rayon extérieur diminue (pour une valeur de rayon intérieur fixe) alors que les calculs analytiques dans le cas du conducteur parfait prédisent un comportement opposé. Ce comportement est attribué à l'interaction entre les plasmons des deux interfaces métalliques lorsqu'elles sont suffisamment proches.

Dans la zone du couplage (zone 2), lorsque la période du réseau augmente (ou lorsque la position de AR s'approche de λ_{LSP}), l'effet sur la résonance plasmonique devient plus important : un redshift significatif de sa position accompagné d'une réduction importante de sa FWHM sont obtenus aussi bien en expérience qu'en simulation. Le fort couplage est obtenu lorsque la position de l'AR atteint la position de la résonance qui devient plus fine et dès lors qualifiée de résonance collective. En effet, pour une période P donnée, la position de l'anomalie de Rayleigh d'ordre (m,l) due au substrat d'indice n_1 est donnée, pour une illumination à incidence normale par la relation [6] :

$$\lambda = \frac{n_1 P}{\sqrt{m^2 + l^2}} \quad (2.1)$$

Dans la gamme des longueurs d'onde LSP et des périodes considérées, les ordres diffractés $(\pm 1,0)$ et $(0,\pm 1)$ de l'anomalie de Rayleigh peuvent être excités dans le plan du réseau à des positions spectrales très proche de celles des résonance LSP pour interagir avec elles en donnant lieu à une réduction de leur largeur spectrale à mi-hauteur (FWHM). Pour un pas de réseau ($P=410$ nm), l'anomalie de Rayleigh correspondant aux ordres $(\pm 1,0)$ et $(0,\pm 1)$ se trouve à 615 nm très proche de la position du pic plasmonique observé à 625 nm. Ce rapprochement, impliquant un fort couplage entre l'AR et la résonance LSP, est à l'origine du rétrécissement de sa largeur mi-hauteur (voir figure 2.2(b)) se traduisant par un haut facteur de qualité ($Q \sim 25$) plus élevé que dans le cas de $P=270$ nm où $Q \sim 6$ (le facteur de qualité est défini comme $Q = \lambda / \Delta\lambda$, où λ et $\Delta\lambda$ sont la longueur d'onde de cette résonance et la largeur à mi-hauteur de résonance, respectivement). Ce comportement, lié à un couplage fort entre la résonance LSP et l'anomalie de Rayleigh, peut être expliqué à l'aide de la

théorie de l'hybridation, telle que décrite par Khlopin *et al.* [62]. Pour une période P_c correspondant à un ordre diffracté dans le plan, le spectre d'extinction présente, en théorie, deux maxima. Le premier maximum vers le bleu très large à cause des pertes métalliques, correspond à une résonance dipolaire LSP avec un champ électrique local situé au voisinage des nanodisques, similaire à celui d'une particule isolée. Dans le cas du réseau avec $P = 410$ nm, ce mode, dit mode localisé de type plasmon, est situé à 592 nm. Le deuxième maximum qui se situe à 625 nm, correspond également à l'excitation du plasmon délocalisé le long de la direction de polarisation, en phase avec l'onde rasante stationnaire. L'épaule observée dans le spectre d'extinction à 615 nm est attribuée à la position de l'anomalie de Rayleigh correspondant à l'ordre de diffraction $(0, \pm 1)$. Le fait que l'anomalie de Rayleigh puisse être observée par spectroscopie d'extinction démontre le fait qu'une partie de l'énergie incidente à 615 nm est diffractée dans le plan du substrat. Notons au passage que nous avons pu détecter la position de l'AR dans la plupart des mesures des spectres d'extinction.

Enfin, pour des périodes plus grandes (zone 3 après couplage), un décalage vers le bleu du maximum d'extinction est observé. La figure 2.2(c) montre un exemple de spectre pour $P = 550$ nm où on voit clairement que la résonance LSP revient presque vers sa longueur d'onde initiale avant interaction. Un seul maximum est observé à 633 nm, avec une FWHM très large, en accord qualitatif avec le spectre calculé. Ce décalage vers le bleu du mode LSP est dû au fait qu'aucun ordre diffracté dans le plan du substrat n'interagit avec la résonance LSP (l'interaction avec l'AR cesse).

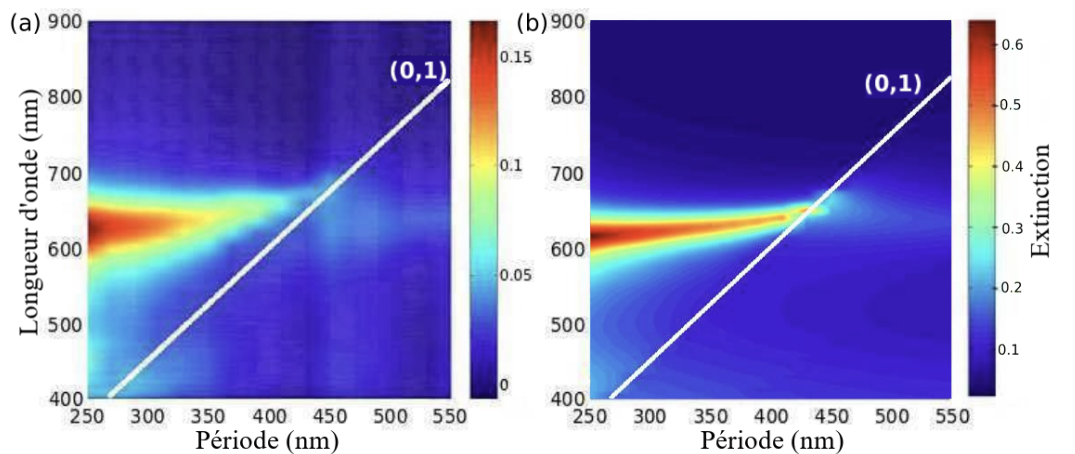


FIGURE 2.4 – (a) et (b) courbes de dispersion des spectres d'extinction expérimentaux et calculés, respectivement. Les lignes blanches pleines correspondent à la position de l'anomalie de Rayleigh liée à l'ordre $(0, \pm 1)$.

Pour mettre en évidence le comportement des propriétés optiques en fonction de la période, les spectres d'extinction expérimentaux et calculés ont été reportés sur un diagramme de dispersion en fonction de la période, superposé à l'anomalie

de Rayleigh correspondant à l'ordre $(0, \pm 1)$ diffracté (voir figure 2.4). Les deux diagrammes sont en bon accord qualitatif. Ce diagramme de dispersion montre que (i) : un croisement entre le mode $(0, \pm 1)$ et le mode LSP a lieu autour de $P=430$ nm dans le cas des calculs FDTD et autour de $P=410$ nm pour les mesures expérimentales, et (ii) : plus la longueur d'onde du mode LSLR est proche de la position de l'anomalie $(0, \pm 1)$, plus sa FWHM est petite.

Réponse en champ proche

Pour voir l'effet de la réduction de la FWHM des modes du réseau sur la réponse optique en champ proche, nous avons calculé et représenté le profil spectral du facteur d'exaltation et la distribution de l'intensité du champ électrique (dans le plan transverse proche des nano-particules) à la longueur d'onde de résonance pour trois périodes : $P=270$ nm, 430 nm et 570 nm (figure (2.5)). Le facteur d'exaltation est calculé comme étant la moyenne de l'intensité électrique calculée aux voisinages des nano particules, normalisée par rapport la moyenne de l'intensité électrique calculée au même endroit en absence des particules. Le profil spectral du facteur d'exaltation ainsi que sa valeur dépendent fortement de la période du réseau. Pour la période du

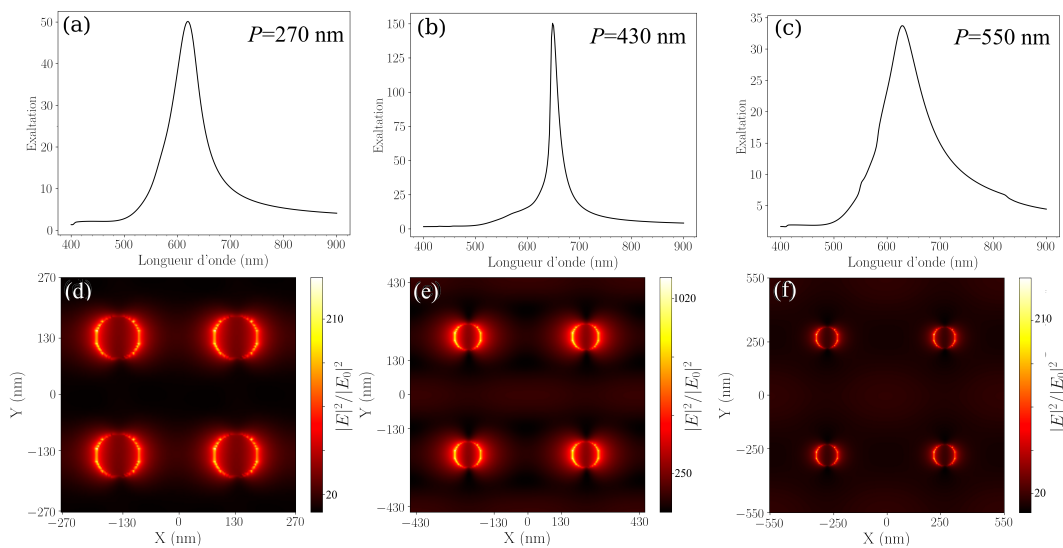


FIGURE 2.5 – (a,b,c) Profil spectral calculé en champ proche du facteur d'exaltation du réseau de ND d'or, (d,e,f) Distributions de l'intensité du champ électrique calculées, à la longueur d'onde de résonance, au dessus des NDs. La période du réseau est $P=270$ nm (a,d), 430 nm (b,e) et 570 nm (c,f).

réseau $P=270$ nm correspondant à la zone hors couplage, la valeur maximale d'exaltation obtenue à la résonance ($\lambda=620$ nm) est $I=50$ (voir figure 2.5(a)). La distribution de l'intensité du champ électrique calculée à $\lambda=620$ nm dans le plan transverse passant juste au dessus des particules, montre que l'énergie est essentiellement localisée au voisinage des NPs métalliques, comme dans le cas d'une particule isolée. Pour $P=$

430 nm, la valeur du facteur d'exaltation obtenue à la résonance ($\lambda=648$ nm) est de $I=150$ (voir figure 2.5(b)). Comme dans le cas des spectres d'extinction, les spectres d'exaltation présentent un profil très fin dans la zone du fort couplage avec l'AR (ici à $P=430$ nm correspondant à la figure 2.5(b) comparativement aux cas des zones hors couplage (périodes $P=270$ nm et $P=550$ nm). La distribution de l'intensité du champ électrique calculée à cette résonance montre clairement l'excitation simultanée des deux modes : un mode plasmonique de surface localisé et un mode diffracté dans le plan du réseau qui se propage dans la direction $(0,\pm 1)$. Cependant, lorsque la période est égale à 570 nm, le spectre d'exaltation (figure (2.5)(c)) redevient large, la longueur d'onde du LSP est décalée vers le bleu et le facteur d'exaltation diminue ($I=37$). Ces propriétés sont similaires à celles obtenues pour un pas de 270 nm. Dans ce cas où $P=550$ nm, la position de l'anomalie de Rayleigh $(0,\pm 1)$ due au substrat est située à $\lambda=855$ nm et elle dépasse la longueur d'onde de résonance du LSP ce qui explique l'absence du couplage entre ces deux modes. Comme le montre la figure (2.5)(f), seul le mode LSP est excité et aucun ordre diffracté dans le plan du réseau qui pourrait interagir avec lui, n'est excité. Sur le spectre d'exaltation du champ électrique de la (2.5)(c), on remarque la présence d'un épaulement à $\lambda=570$ nm qui est dû probablement à l'anomalie de Rayleigh due au superstrat (air) d'ordre $(0,\pm 1)$.

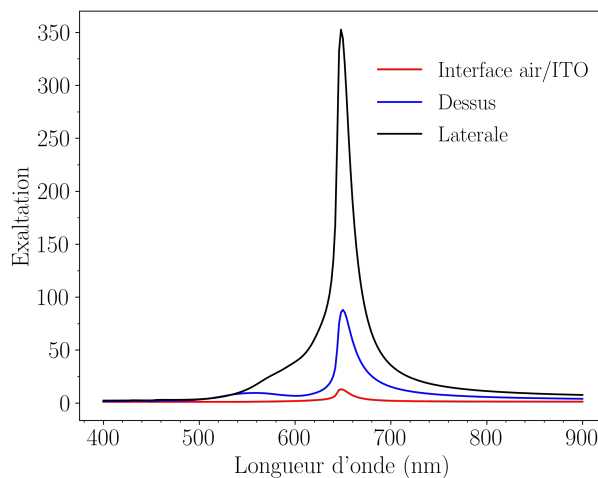


FIGURE 2.6 – Spectres d'exaltation du champ électrique calculés en champ proche du réseau étudié pour $P=430$ nm dans trois différentes régions : Au dessus de la NP, sur la surface latérale et l'interface entre le substrat et l'air.

La cartographie du champ électrique de la figure 2.5(e) montre qu'à la longueur d'onde de résonance, l'énergie est fortement confinée dans la zone proche autour de la surface latérale des particules métalliques. Pour confirmer cette observation, les facteurs d'exaltation ont été présentés séparément en considérant trois régions différentes : au-dessus des particules, près de la surface latérale et à l'interface ITO-air entre les nanodisques (voir figure (2.6)). Comme le montre cette figure, l'exaltation

du champ local est plus important à proximité de la surface latérale (courbe noire), moyenne au-dessus des particules (courbe bleu) et très faible à l'interface ITO-air (courbe rouge). Ce résultat est d'un grand intérêt pour les applications SERS puisque les molécules à caractériser ont généralement tendance à adhérer à toute la surface des nanoparticules métalliques.

Lien entre champ proche et champ lointain

Dans cette partie, nous allons essayer d'établir un lien entre la réponse optique en champ proche et celle en champ lointain et ce en comparant les propriétés optiques obtenues dans les deux cas. A cet effet, l'exaltation du champ local, calculée à la longueur d'onde de résonance en champ lointain, en fonction de la période est représentée sur la figure 2.7 et est comparée au facteur de qualité déduit des spectres d'extinction expérimentaux. Les deux courbes présentent un comportement similaire, ce qui nous permet de mettre en évidence encore une fois la concordance de nos résultats expérimentaux avec ceux FDTD et de confirmer encore que le confinement du champ local à la résonance est directement proportionnel au facteur de qualité de cette résonance.

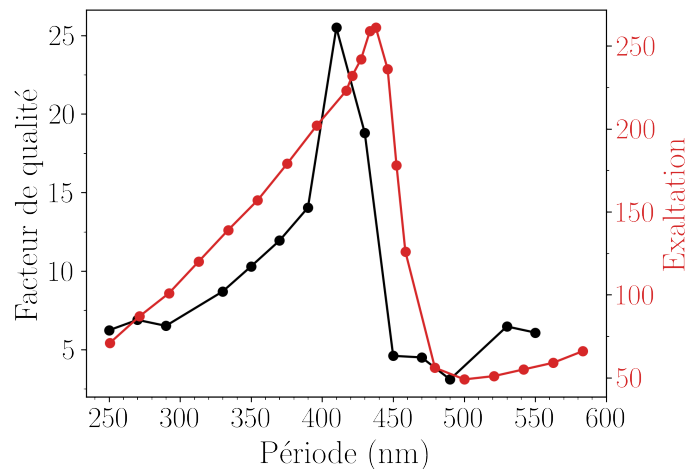


FIGURE 2.7 – Exaltation du champ électrique (en rouge) calculé à la longueur d'onde de résonance en champ lointain et le facteur de qualité de résonance déduit des spectres expérimentaux (en noir), en fonction du pas du réseau

La figure 2.8 montre la position maximale de l'extinction (longueur d'onde de résonance du champ lointain) et celle de l'exaltation du champ électrique (longueur d'onde de résonance du champ proche), respectivement, en fonction du pas du réseau. Comme on le constate sur cette figure, les longueurs d'onde de résonance en champ proche ne sont pas identiques à celles obtenues en champ lointain. Pour les

périodes pour lesquelles les ordres de diffraction d'ordre supérieurs ne sont pas excités (P inférieur à 430 nm), le comportement observé est similaire à celui décrit précédemment [77-79]. Les longueurs d'onde de résonance en champ proche sont décalées vers le rouge par rapport à celles obtenues en champ lointain. Ce phénomène est expliqué dans [79] en assimilant le plasmon de surface localisé à un oscillateur harmonique amorti dont le coefficient d'amortissement représente les pertes métalliques. Ce décalage entre les réponses en champ proche et en champ lointain est plus important lorsque le coefficient d'amortissement est plus élevé. Pour des périodes très proches de la valeur critique, les spectres d'extinction à la résonance deviennent très étroits (pertes métalliques minimales), générant ainsi un faible coefficient d'amortissement et donc un faible décalage entre les deux résonances comme le confirme la figure 2.8 pour des pas de réseau P allant de 350 nm à 430 nm.

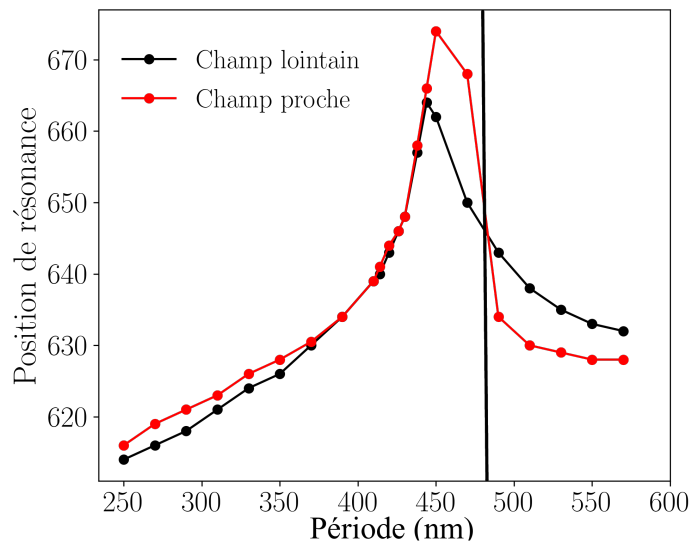


FIGURE 2.8 – Longueurs d'onde de résonance en champ lointain et en champ proche déduites des spectres FDTD en fonction de la période. La ligne verticale à $P=480$ nm indique la séparation entre la région où le maximum de l'exaltation du champ proche est décalé vers le bleu par rapport à la longueur d'onde de résonance du champ lointain, et le maximum de l'exaltation du champ proche est décalé vers le rouge par rapport à la longueur d'onde LSP du champ lointain.

Comme on peut le voir sur les figures 2.7 et 2.8, la plus grande valeur de la longueur d'onde de résonance en champ lointain, obtenue à $P=450$ nm, ne coïncide pas avec la position du facteur d'exaltation maximal obtenu à $P=430$ nm. En effet, le couplage entre la résonance LSP et l'anomalie de Rayleigh passe par sa valeur maximale, résultant en un maximum d'exaltation, à $P=430$ nm, puis diminue progressivement pour disparaître complètement autour de $P=450$ nm. Cependant, cette diminution de l'intensité du couplage dans la plage des constantes de réseau entre 430 nm et 450

nm est accompagnée d'augmentation de pertes métalliques, ce qui explique le grand décalage entre les deux résonances dans cette zone et la différence de leurs valeurs maximales atteintes.

Pour les pas de réseau supérieurs à $P=480$ nm, nous n'observons pas le même comportement. Le maximum de l'exaltation du champ proche est décalé vers le bleu par rapport à la longueur d'onde LSP du champ lointain, ce qui est contraire à la tendance habituelle. Nous attribuons ce comportement inhabituel aux interactions avec les ordres supérieurs de diffraction présents et significatifs dans cette plage au delà de $P=480$ nm. En effet, pour des périodes inférieures au pas de réseau critique $P_c = \lambda/n_1$, correspondant à l'excitation de l'anomalie de Rayleigh de premier ordre, il n'y a que l'ordre zéro diffracté. Pour des périodes supérieures à P_c , des ordres diffractés plus élevés peuvent apparaître conduisant à un effet de réseau accru (impactant l'extinction et le champ proche) et les particules ne peuvent plus être modélisées par un oscillateur comme dans [79]. Le même phénomène a été récemment mis en évidence dans le cas d'une particule isolée non homogène impliquant un couplage entre résonances multipolaires [80]. Ceci corrobore nos résultats dans le sens où le couplage d'une résonance LSP avec les anomalies de réseau peut conduire, sous certaines conditions, à un décalage vers le bleu de la position de résonance du champ proche par rapport à celle du champ lointain.

2.1.2 Effet de la symétrie de l'environnement diélectrique

Les réseaux bidimensionnels de nano-particules peuvent être élaborés avec un bon contrôle de fabrication par le biais de diverses techniques [81]. Ces échantillons sont le plus souvent fabriqués sur un substrat d'indice de réfraction élevé par rapport au milieu supérieur, typiquement l'air ou l'eau, pour les applications de bio-détection. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré qu'on pouvait exciter des modes SLR liés au couplage entre l'anomalie de Rayleigh et la résonance LSP sur les réseaux 2D de nanodisques d'or dans un environnement asymétrique *ie.* l'indice du substrat diffère de celui du superstrat. Cependant, l'efficacité du couplage peut être améliorée en insérant les réseaux dans un environnement symétrique. Expérimentalement, il s'agit de couvrir les NPs d'une couche diélectrique d'indice similaire à celui du substrat. Pour explorer l'effet de l'asymétrie de l'environnement sur la réponse optique en champ lointain et en champ proche des réseaux de NPs, nous allons considérer trois configurations différentes en fixant l'indice du substrat à $n_1=1.5$ (verre) et changeant le superstrat : 1) cas de l'air ($n_2=1$) correspondant à l'environnement asymétrique, 2) cas de l'eau ($n_2=1.33$) pour une configuration intermédiaire et 3) cas de l'huile ($n_2=1.51$) décrivant un environnement symétrique. Dans tous les cas, le substrat en verre ($n_1=1.5$) est recouvert d'une fine couche d'TTO de 30

nm d'épaisseur le séparant des particules métalliques. L'effet de cette couche d'ITO sur le couplage résonance LSP-AR sera aussi étudié en faisant varier son épaisseur.

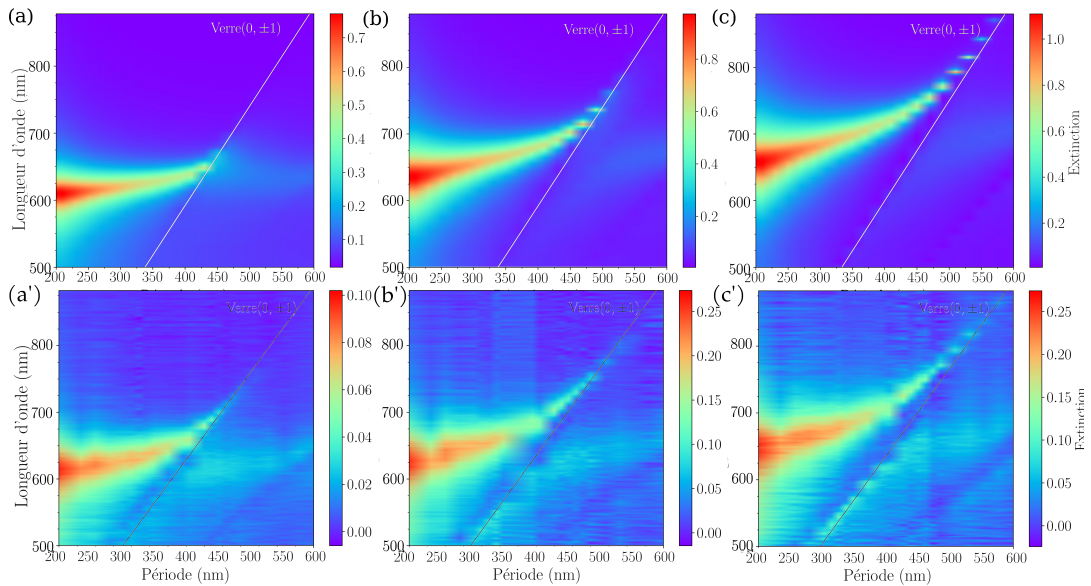


FIGURE 2.9 – Courbes de dispersion calculées(haut) et expérimentales (bas) des spectres d’extinction pour des réseaux de ND d’or déposés sur un substrat en verre recouvert d’ITO. Le superstrat est : (a) et (a’) l’air, (b) et (b’) l’eau et (c) et (c’) l’huile. Les droites blanches correspondent à la position de l’anomalie de Rayleigh excitée dans le substrat d’ordre $(0, \pm 1)$.

La figure 2.9 montre l'évolution des spectres d'extinction de réseaux carré de nanodisques d'or ($h=50\text{nm}$ et $D=100\text{nm}$) pour des périodes P allant de 200nm à 600nm dans les trois environnements considérés. Dans tous les cas, on observe une tendance similaire de la position du mode SLR excité qui suit la dispersion de l'AR d'ordre $(0, \pm 1)$. Néanmoins, on note que lorsque l'indice n_2 augmente la période critique de couplage P_c augmente suivie du décalage vers le rouge de la longueur d'onde de résonance. Ainsi, dans l'air $P_c=430\text{ nm}$, dans l'eau $P_c=490\text{ nm}$ et dans l'huile $P_c=520\text{ nm}$. Cette augmentation de P_c en fonction de n_2 est due probablement à l'élévation de l'indice de réfraction effectif de la matrice diélectrique ; qui est une moyenne pondérée des indices des différents milieux constituant la structure. De plus, on observe un rétrécissement de la bande de résonance, au niveau du couplage à l'AR, lorsque l'environnement tend à être symétrique. Le rétrécissement traduit le fait que le mode de réseau compense les pertes intrinsèques au mode LSP et entraîne une forte exaltation du champ EM. En résumé, l'excitation du mode SLR est plus efficace dans un environnement symétrique que dans un environnement asymétrique.

Afin d'avoir une meilleure compréhension du phénomène observé, nous avons tracé sur la figure 2.10 les cartographies d'intensité du champ électrique dans le plan (xz) calculées à la longueur d'onde de résonance ainsi que les spectres d'exaltation du champ électrique et ce pour les périodes du fort couplage P_c des 3 configurations

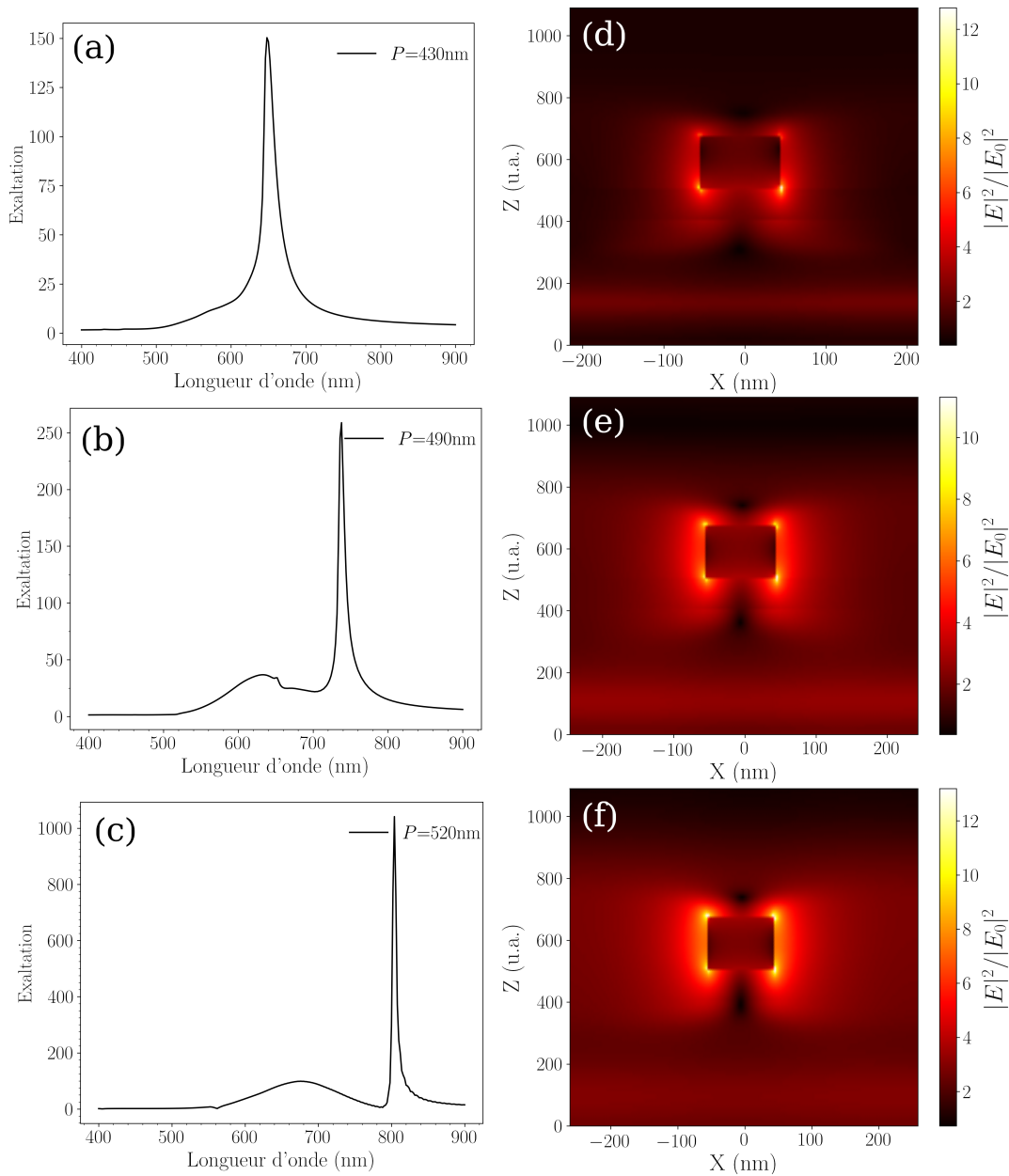


FIGURE 2.10 – (a,b,c) Profil spectral calculé en champ proche du facteur d'exaltation des réseaux de ND d'or, (d,e,f) Distributions de l'intensité du champ électrique calculées à la longueur d'onde de résonance dans le plan (xz), pour les trois configurations considérées. La période du réseau est : (a,d) $P_c = 430\text{nm}$ dans l'air, (b,e) $P_c = 490\text{ nm}$ dans l'eau et (c,f) $P_c = 520\text{ nm}$ dans l'huile.

considérées. La valeur maximale en exaltation, atteinte à la résonance, augmente avec l'indice n_2 , elle passe de $I=150$ dans l'air à plus de 1000 dans l'huile (voir Figures 2.10 (a), (b) et (c)). La distribution de l'intensité du champ électrique montre un confinement d'énergie autour des NPs qui tend à s'homogénéiser en même temps que l'environnement diélectrique. En effet, dans le milieu asymétrique (fig 2.10 (d)), le champ est plus intense au dessous des particules alors que dans l'environnement symétrique (fig 2.10 (f)) la répartition de l'énergie est aussi symétrique (se situant aussi au dessus des NPs). Comme on le voit sur la figure 2.10, l'intensité électrique en champ proche est plus forte, dans le cas symétrique où le couplage longue distance est plus efficace, ce qui corrobore les résultats obtenus en champ lointain.

Effet de la couche d'ITO

Pour voir l'effet de la couche d'ITO sur le couplage LSP-AR, les calculs précédents sont refaits pour les épaisseurs $H_{ito}=80$ nm et $H_{ito}=0$ nm (absence de la couche d'ITO). La figure 2.11 présente les spectres d'extinction en fonction de la période, le cas des trois configurations décrites plus haut, calculés en absence et en présence de la couche d'ITO.

Bien que l'ITO soit un semi-conducteur et qu'il modifie fortement la surface de l'échantillon, les effets du réseau en champ lointain ne sont affectés que par un léger décalage vers le rouge dû à l'augmentation de l'indice de réfraction du substrat. Avec ou sans la couche d'ITO, le comportement du mode SLR est exactement le même.

En champ proche, l'exaltation calculée en présence et en absence de la couche d'ITO ont des profils similaires (voir figure 2.12) et se distinguent uniquement par *i*) un décalage vers les rouge de la longueur d'onde de résonance en présence de la couche d'ITO, et par *ii*) les valeurs maximales atteintes par le facteur d'exaltation qui sont différentes selon le cas considéré. En effet, dans un environnement déjà asymétrique, l'exaltation croit en présence de l'ITO alors que dans un environnement symétrique, l'ITO vient perturber l'homogénéité de la matrice et induit une baisse de la valeur de l'exaltation.

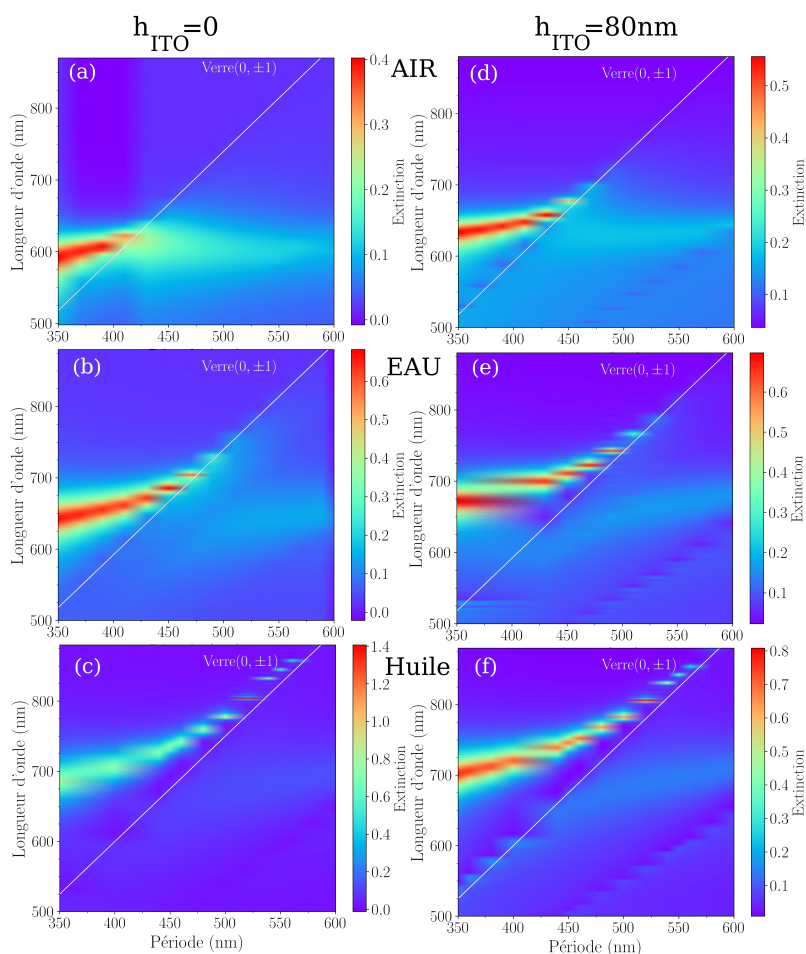


FIGURE 2.11 – Courbes de dispersion calculées des spectres d’extinction pour des réseaux de ND d’or déposés sur un substrat en verre en présence et absence d’ITO. Le superstrat est : (a,d) l’air, (b,e) l’eau et (c,f) l’huile. Les droites blanches correspondent à la position de l’AR d’ordre $(0, \pm 1)$.

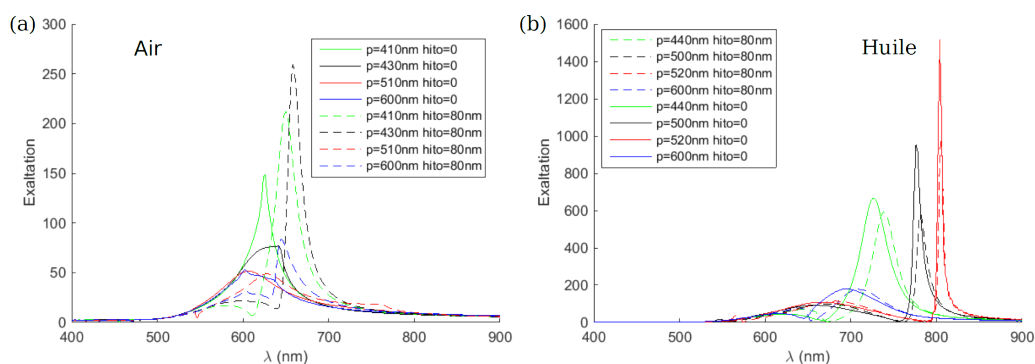


FIGURE 2.12 – Profils spectraux calculés du facteur d’exaltation du champ électrique, à différentes périodes, des réseaux de ND d’or déposés sur un substrat en verre recouvert (trait plein) et non-recouvert (trait discontinue) d’ITO. Le superstrat est : (a) l’air et (b) l’huile.

2.2 Application au Cobalt

L'étude des propriétés magnétiques des structures nano-optiques est un sujet en plein essor pour des applications de plus en plus variées en magnéto-optique. Une stratégie habituelle consiste à concevoir des NPs bimétalliques (NPs magnétiques et plasmoniques) comme Ni@Au [82], ou Co@Au [83], ou des architectures sandwich comme Au@Co@Au [84-86]. L'optimisation des performances dépend fortement du contrôle du positionnement, des dimensions et de la forme des différents composants du système. Par conséquent, les propriétés optiques et magnétiques diffèrent d'un système core@shell à des dimères en forme de paires de nanoparticules magnétiques et plasmoniques liées chimiquement [82-86]. Cependant, la fabrication de NP bimétalliques ou en sandwich est l'un des principaux problèmes, nécessitant plusieurs étapes d'élaboration [87]. Un large éventail de procédures pour la fabrication d'hétérostructures multifonctionnelles a été proposé, mais elles présentent des inconvénients importants qui doivent être résolus, tels que l'efficacité, le contrôle de la taille et la reproductibilité.

Afin de pallier à ces contraintes, nous proposons de concentrer notre attention sur un métal magnétique couramment utilisé, le cobalt, en tant que candidat potentiel combinant à la fois les propriétés optiques et magnétiques, et d'évaluer ses propriétés plasmoniques à l'échelle des nanoparticules. Il est bien connu que les NPs métalliques les plus efficaces supportant les résonances LSP sont constituées d'or ou d'argent, et sont caractérisées par une forte absorption dans la région visible et proche infrarouge. Récemment, des métaux alternatifs ont été proposés pour leur faible coût et leur robustesse. Par exemple, les nanoparticules d'aluminium sont une excellente alternative en raison de leur abondance et de leur faible coût, car elles présentent des résonances LSP principalement situées dans les domaines proche UV [88]. Son inconvénient est le fort amortissement du mode LSP, dû aux valeurs élevées de la partie imaginaire de sa fonction diélectrique.

En général, la majorité des éléments métalliques à l'échelle nanométrique présentent une absorption continue dans le visible et l'ultraviolet, allant jusqu'à de larges bandes d'absorption pour certains d'entre eux. Creighton et Eadon, en 1991, ont calculé les spectres d'absorption de particules sphériques de 52 éléments [89]. Parmi ces dernières, les NPs sphériques de Co présentaient une bande mal résolue dans la région UV, suggérant un possible effet LSP, bien qu'avec un très fort amortissement. Cette suggestion est soutenue par le fait que les valeurs de ses constantes diélectriques (parties réelle et imaginaire) dans ce domaine spectral montrent que ce métal peut effectivement présenter des résonances LSP. Dans ce qui suit, nous proposons donc d'étudier la capacité des NPs de Co à agir comme un métal plasmonique. En raison des valeurs élevées de la partie imaginaire de la constante diélectrique, on s'attend à ce que la résonance plasmonique présente de faibles facteurs de qualité,

par rapport à l'or ou à l'argent, par exemple [90]. Nous proposons donc de tirer profit des modes plasmoniques collectifs, qui n'interviennent que pour des périodes du réseau spécifiques, afin de compenser l'amortissement des LSP.

2.2.1 Cobalt pour la plasmonique

Afin d'étudier les propriétés optiques des NPs de Co, nous avons d'abord extrait les valeurs de sa constante diélectrique ϵ (parties réelle et imaginaire) en fonction de la longueur d'onde incidente, par ellipsométrie. Comme la quantité de matériau déposé par EBL est très faible, des films minces ont été évaporés sur des substrats de verre recouverts d'TTO dans les mêmes conditions pour la caractérisation du Co. Les parties réelles et imaginaires de ϵ sont représentées sur la figure 2.13. Comme on le voit sur cette figure, la partie réelle de ϵ , $Re(\epsilon)$, est négative, ce qui est un critère essentiel pour présenter un effet plasmonique. De plus, $Re(\epsilon)$ est décroissante lorsque la longueur d'onde augmente. Par conséquent, on s'attend à ce que la longueur d'onde du LSP soit décalée vers le rouge lorsque la taille et la forme des NP augmentent. Quant à la partie imaginaire de ϵ , $Im(\epsilon)$, elle est positive et augmente significativement avec la longueur d'onde incidente, comme pour l'aluminium. Ces valeurs sont assez élevées, surtout dans le domaine spectral visible, ce qui peut représenter un inconvénient, puisque l'amortissement du LSP est directement lié à $Im(\epsilon)$.

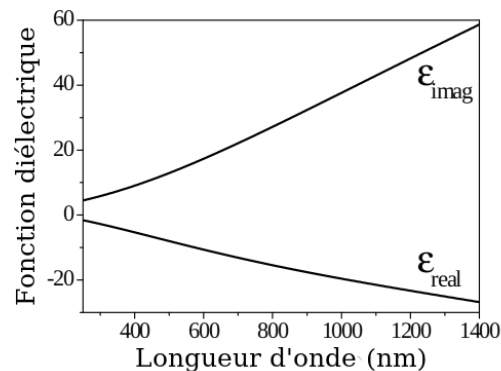


FIGURE 2.13 – Constantes diélectriques ϵ (parties réelle et imaginaire) en fonction de la longueur d'onde incidente, mesurées par ellipsométrie sur un film de Co.

Afin d'évaluer la capacité des nanoparticules de Co à exhiber des résonances LSP, nous avons commencé par considérer un réseau régulier de Nanodisques de Co (diamètre de 100 nm, hauteur de 40 nm et pas du réseau de 300 nm, voir la figure 2.14(a)). Les particules métalliques sont déposées sur une couche d'TTO (épaisseur=80nm) et l'ensemble est supporté par un substrat en verre. Les dimensions choisies sont typiques des NPs entretenant un mode LSP à caractère dipolaire. Les

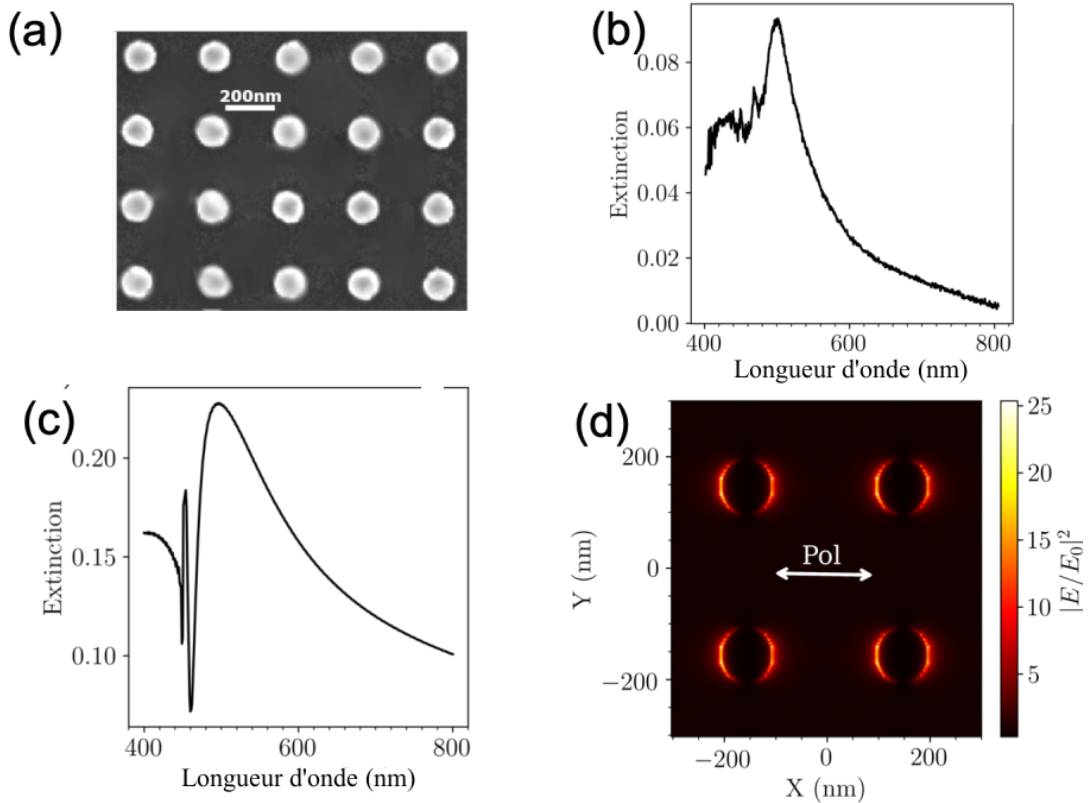


FIGURE 2.14 – (a) Image MEB du réseau de nanodisques de cobalt (barre d'échelle : 200 nm); (b) Spectre d'extinction expérimental et (c) calculé d'un réseau de nanodisques de cobalt (diamètre : 100 nm, hauteur : 30 nm et période : 300 nm). (d) Cartographie 2D correspondante de l'intensité du champ électrique calculée à la résonance (498 nm).

spectres d'extinctions mesuré et calculé par FDTD de ce réseau sont représentés sur la figure 2.14(b). Le spectre expérimental exhibe une très forte extinction dans la région du visible. Afin d'évaluer la nature de cette caractéristique optique expérimentale, la méthode FDTD a été utilisée pour simuler le spectre d'extinction (voir figure 2.14(c)). Le spectre calculé est en très bon accord avec le spectre expérimental, indiquant la nature plasmonique de la bande d'extinction observée. Afin de déterminer l'origine de cette bande d'extinction, nous avons calculé par FDTD la réponse optique en champ proche de ce réseau. La figure 2.14(d) montre une cartographie 2D de l'intensité du champ électrique aux voisinages des NPs, montrant deux maxima dans la direction de la polarisation incidente et une forte exaltation du champ électrique à la résonance. Cette cartographie confirme le caractère plasmonique dipolaire de cette résonance. À notre connaissance, c'est la première fois que les propriétés plasmoniques des NPs de Co dans le domaine du visible sont rapportées dans la littérature. Ces résultats démontrent que le Co est un candidat potentiel pour des applications de la magnéto-optique en plasmonique.

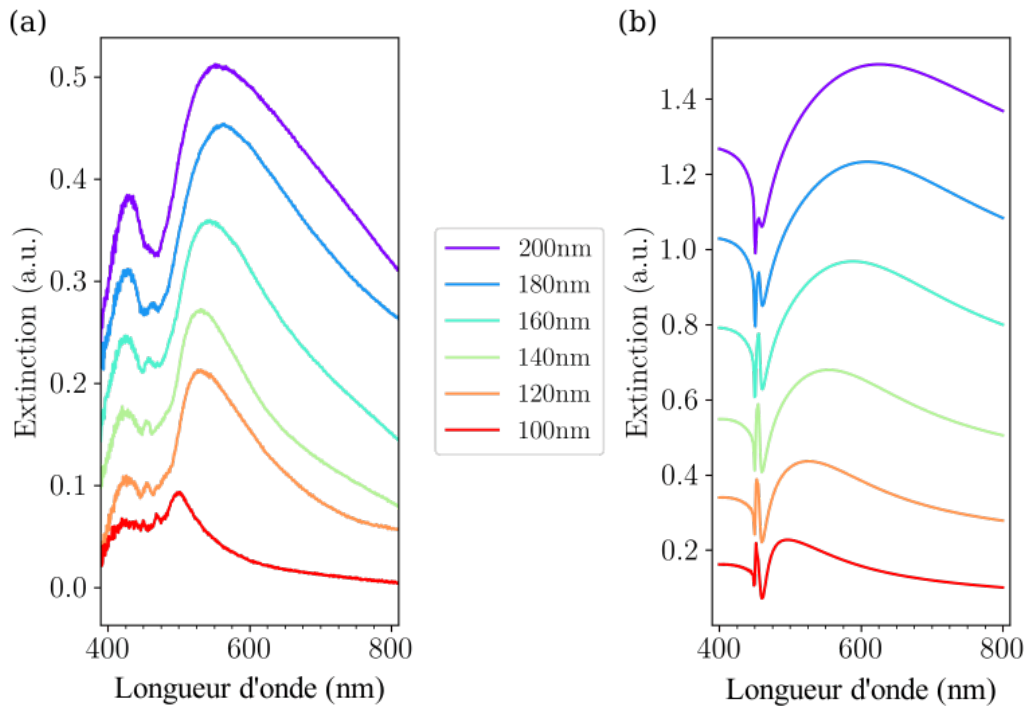


FIGURE 2.15 – Spectres d’extinction expérimentaux (a) et calculés (b) des réseaux de nanodisques de cobalt de différents diamètres (100, 120, 140, 160, 180 et 200 nm) pour une distance interparticulaire constante de 300 nm.

Comme la technique EBL permet de moduler plusieurs paramètres morphologiques, nous avons modifié le diamètre des NPs afin d’étudier son impact sur la réponse optique de ces nanostructures de Co. Il est en effet bien connu que l’augmentation du diamètre des NPs plasmoniques conduit à un décalage vers le rouge de la longueur d’onde de leur mode LSP. La figure 2.15 regroupe les spectres d’extinction expérimentaux et théoriques obtenus dans le cas des réseaux de nanodisques de Co pour une série de diamètres allant de 100 nm à 200 nm. Notons que les spectres FDTD sont en bon accord qualitatif avec ceux obtenus expérimentalement. Comme attendu et comme dans le cas des NPs plasmoniques classiques (ou couramment utilisées), l’augmentation du diamètre du disque entraîne un décalage vers le rouge de la bande d’extinction principale passant de 500 nm pour un diamètre $D=100$ nm à 570 nm pour $D=200$ nm, montrant que ces NSs de Co peuvent exhiber des résonances LSP sur une large gamme spectrale dans le visible. Un pic fin vers 470 nm est également présent (sur les spectres expérimentaux et calculés) et ce quel que soit le diamètre considéré. Ce pic est attribué à un mode guidé se propageant dans la couche d’ITO (de 80 nm d’épaisseur). En considérant des couches plus fines d’ITO dans les calculs FDTD, ce pic disparaît comme le montrent les spectres calculés pour une épaisseur de 30 nm (voir figure 2.16).

Notons que l’augmentation du diamètre est accompagnée d’un élargissement de

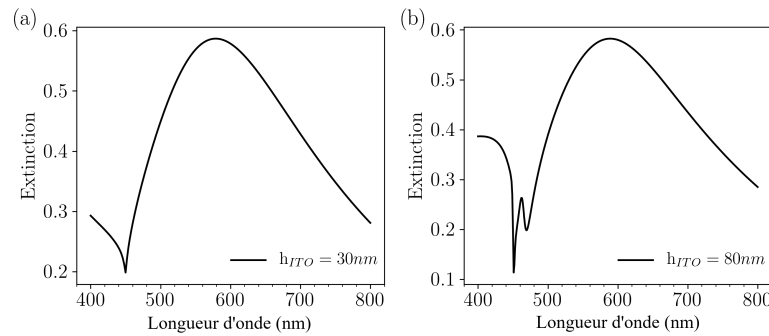


FIGURE 2.16 – Spectres d’extinction calculés d’un réseau de NPs de Co de diamètre $D=180$ nm, une épaisseur de 40 nm et une période de 300 nm, pour deux épaisseurs d’ITO : (a) 30 nm ; (b) 80 nm.

la résonance LSP. En effet le facteur de qualité Q a diminué significativement, il passe de $Q=14$ pour $D=100$ nm à $Q=3$ pour $D=200$ nm. De plus, l’asymétrie de la bande principale est beaucoup plus importante pour les diamètres plus élevés. Cet élargissement et cette forte asymétrie sont dus à l’augmentation significative de la partie imaginaire de la constante diélectrique dans le domaine du visible et pourraient constituer une limitation pour leur utilisation dans les dispositifs plasmoniques. Cependant, dans ce qui suit, nous nous proposons de tirer profit des effets de réseau afin de pallier à cet inconvénient.

2.2.2 Effet de la périodicité

Dans cette partie, nous étudions l’impact de la période sur la réponse optique en champ lointain des NPs de Co disposées en réseaux carrés. La période du réseau varie de $P=300$ à 540 nm et les autres paramètres géométriques sont fixés comme suivant : $D=140$ nm, et $h=40$ nm. Notons que la longueur d’onde LSP pour des disques de diamètre $D=140$ nm, et hauteur $h=40$ nm (pour une période de 300 nm) est très proche de celle obtenue pour une hauteur de $h=40$ nm, puisque le paramètre important pour contrôler la longueur d’onde LSP, est le rapport d’aspect r (défini comme le rapport entre le diamètre et la hauteur du disque) [40]. Le choix de disques de $D=140$ nm a été fait afin d’obtenir un signal suffisant dans les spectres d’extinction (rapport signal sur bruit), en particulier pour des périodes plus élevées, et afin d’éviter toute bande LSP supplémentaire due à des modes multipolaires d’ordres supérieurs. La figure 2.17(a) présente les spectres d’extinction correspondants. On observe clairement un décalage vers le rouge du plasmon lorsque la période du réseau est augmentée. Ce comportement est dû à un fort couplage entre le mode LSP et l’anomalie de Rayleigh. En conséquence, deux nouveaux modes hybrides émergent, le premier vers les grandes longueurs d’onde est de type photonique délocalisé et le second est le mode de type plasmon localisé, à des longueurs d’onde plus faibles. La bande

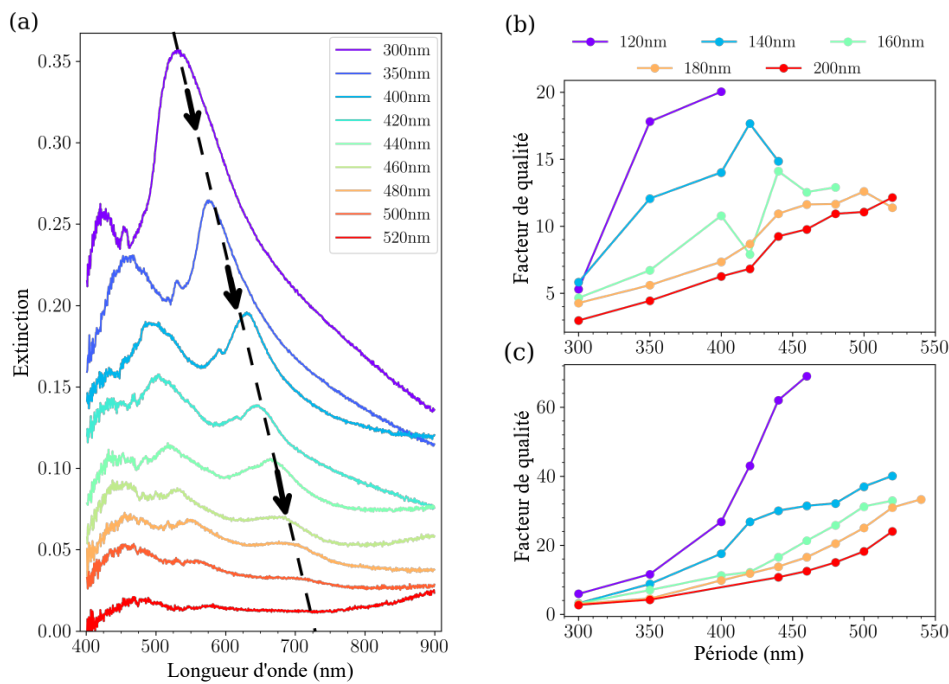


FIGURE 2.17 – (a) Spectres d’extinction expérimentaux de réseaux de disques de cobalt pour différentes périodes (diamètre du disque : 140 nm ; hauteur : 40 nm). Évolution du facteur de qualité Q en fonction du pas de réseau déduite des mesures en (b) et des simulations FDTD en (c).

décalée vers le rouge observée est donc attribuée à ce mode hybride délocalisé. Le mode localisé de type plasmon n’est pas systématiquement observé par spectroscopie d’extinction, en raison de pertes importantes par effet Joule, en particulier dans un milieu asymétrique (air/ITO). Il est intéressant de noter que ce décalage vers le rouge du plasmon atteint 800 nm, ce qui montre que les propriétés optiques des NPs de Co peuvent s’étendre sur une large gamme spectrale allant de l’UV au proche infrarouge.

La figure 2.17(b) affiche les valeurs de Q en fonction de la période du réseau, pour différents diamètres des disques (voir la figure 2.18 pour les spectres d’extinction correspondants). Indépendamment des diamètres considérés, les facteurs de qualité augmentent avec la période. Par exemple, en considérant les disques de $D=120$ nm, le facteur de qualité commence à $Q=5$ pour $P=300$ nm, pour atteindre un maximum de $Q_{max}=20$ pour $P=400$ nm. Pour les disques de diamètres $D=160$ et 180 nm, le maximum est atteint pour des valeurs plus élevées de P : $P=440$ nm pour $D=160$ nm ($Q_{max}=14$), et $P=500$ nm pour $D=180$ nm ($Q_{max}=12,5$). Dans tous les cas, Q_{max} correspond à la période critique du réseau P_c , pour laquelle la longueur d’onde de résonance est proche des positions du mode $(0, \pm 1)$ de l’anomalie de Rayleigh. Les facteurs de qualité calculés sont également en bon accord qualitatif avec ceux

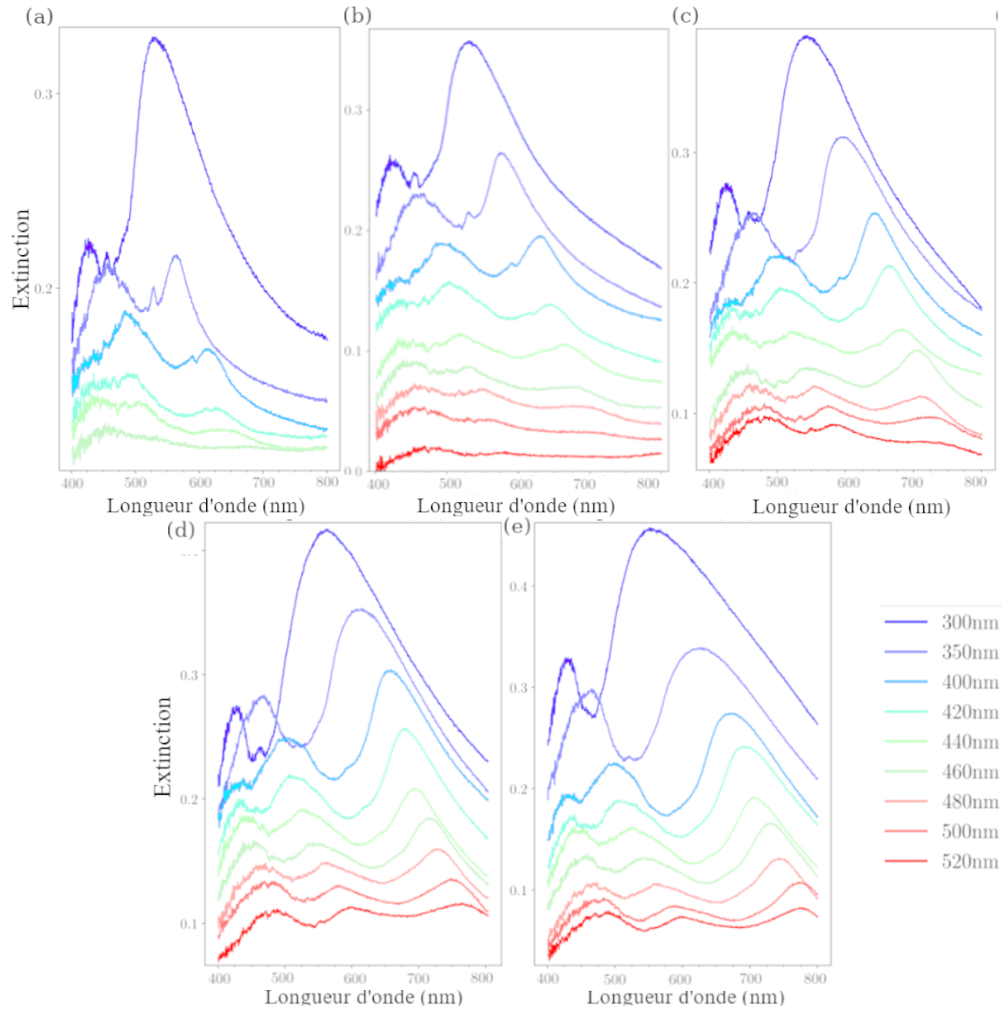


FIGURE 2.18 – Spectres d’extinction de réseaux de disques de Co de diamètres distincts : $D=120\text{nm}$ (a), 140nm (b), 160nm (c), 180nm (d), et 200nm (e) pour différentes périodes : de 350 à 520 nm.

déduits des mesures, comme le montre la figure 2.17(c).

Nous avons tracé les spectres d’extinction calculés et mesurés sur des diagrammes de dispersion en fonction de la période, et superposés avec l’anomalie de Rayleigh d’ordre $(0, \pm 1)$ (figure 2.19). Les diagrammes de dispersion expérimentaux montrent que *i*) un croisement entre le mode $(0, \pm 1)$ et le mode plasmonique a lieu autour de $P=400$ nm pour $D=140\text{nm}$ et de $P=440$ nm pour $D=180\text{nm}$ dans les mesures, et *ii*) la longueur d’onde du mode plasmonique, suit de près la position de l’anomalie $(0, \pm 1)$, conduisant à une plus petite FWHM. Les courbes expérimentales (figure 2.19(b) et 2.19(d)) sont en très bon accord qualitatif avec celles calculées (figure 2.19(a) et 2.19(c)). Comme attendu, le maximum du couplage se produit à des pas de réseau plus élevés pour des valeurs plus élevées des diamètres. Par conséquent, le choix du pas de réseau peut compenser l’amortissement du LSP des NPs de Cobalt dû à des valeurs importantes de la partie imaginaire de sa constante diélectrique.

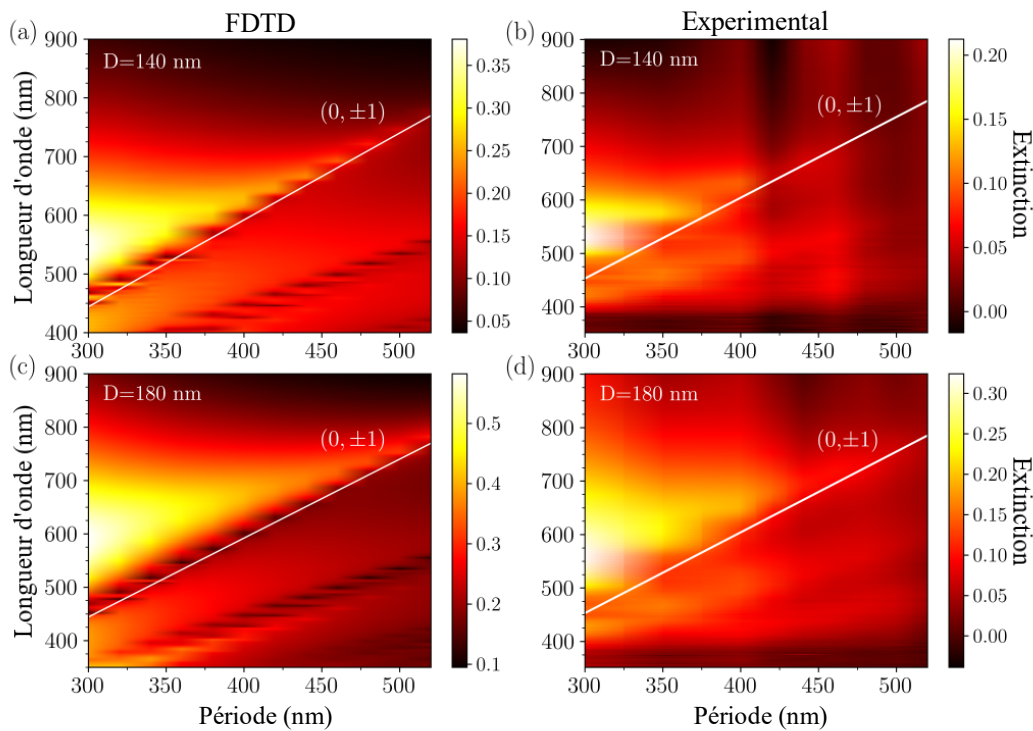


FIGURE 2.19 – (a) and (b) : courbes de dispersion calculées et expérimentales des spectres d’extinction pour des disques de diamètre $D=140$ nm; (c) et (d) : courbes de dispersion simulées et expérimentales des spectres d’extinction pour des disques de diamètre $D=180$ nm). Les droites blanches correspondent à la position de l’anomalie de Rayleigh excitée dans le substrat d’ordre $(0, \pm 1)$.

2.2.3 Stabilité chimique

Une question pertinente est celle de la stabilité chimique du métal exposé à l’air. Il s’agit d’un aspect crucial dans le contexte des diverses applications citées ci-dessus. Par exemple, il est bien connu qu’avec le temps un métal comme l’argent souffre d’une forte oxydation en profondeur, et perd donc significativement ses propriétés plasmoniques intéressantes [91, 92]. Sur la figure 2.20, nous montrons que le maximum du LSP du réseau de Nps de Co, mesuré après 35 jours depuis sa fabrication, est légèrement décalé vers le rouge (environ 5 nm) par rapport à celui obtenu juste après fabrication. Les spectres mesurés au delà de 35 jours, restent stables dans le temps comme montré sur la figure 2.20 à $t=70$ jours. Ce décalage vers le rouge, obtenu après 35 jours de fabrication, est dû à une augmentation de l’indice de réfraction n des particules. En effet, une fine couche de CoO recouvre les NPs de Co, ce qui entraîne une légère augmentation de n . On peut noter que le FWHM a légèrement augmenté, reflétant un amortissement du LSP, dû à la présence de la couche de CoO. L’épaisseur de la couche a été estimée à 4 nm sur un film de Co déposé sur

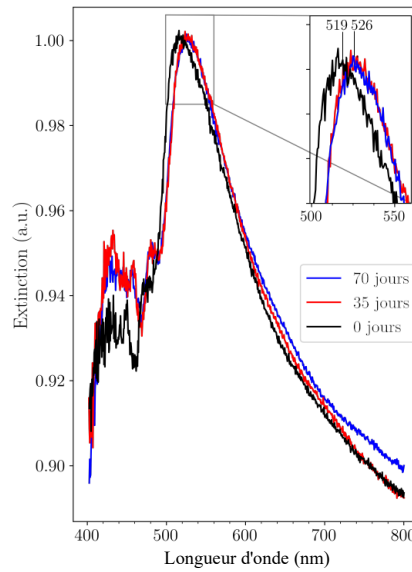


FIGURE 2.20 – Spectres d’extinction de réseaux de nanodisques de Co (hauteur : 40 nm, diamètre : 100 nm, période : 300 nm) : juste après la fabrication (noir), après 35 jours (rouge) et après 70 jours (bleu). Insert : zoom sur la LSPR.

un substrat de verre recouvert d’ITO. Il semble que le Co forme naturellement une couche d’oxyde passive de quelques nanomètres d’épaisseur et ne s’oxyde pas en profondeur, ce qui le rend chimiquement stable dans le temps.

Afin de mettre en évidence l’efficacité des NPs de Co en plasmoniques, nous avons comparé les spectres d’extinction des disques de Co avec ceux des disques d’Au de diamètres similaires. Comme le montre la figure 2.21(a), les facteurs de qualité Q des deux résonances LSP des deux réseaux respectifs sont comparables : pour les réseaux de disques d’or et de cobalt (avec $D=100$ nm, et $P=300$ nm) $Q_{Au}=13$ et $Q_{Co}=14$. Cependant, cette comparaison reste valable à condition que le pas du réseau pour les NPs de Co soit telle qu’une forte interaction à longue distance ait lieu (mais pas pour le réseau en Au).

2.3 Conclusion

Pour résumer ce chapitre,

Nous avons étudié dans un premier temps le couplage entre la résonance LSP des réseaux carrés de disques d’or et l’anomalie de Rayleigh et son impact sur la réponse plasmonique en champ lointain, et sur leurs propriétés optiques en champ proche. Nous avons montré que les réponses optiques en champ lointain et en champ proche présentent un comportement similaire, ce qui nous a permis de confirmer le lien entre un facteur de qualité élevé déduit des spectres d’extinction et une forte exaltation en champ proche. De plus, pour des pas de réseau supérieurs à P_c , le

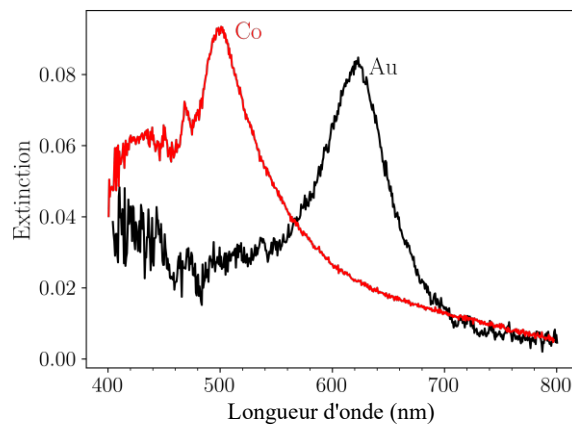


FIGURE 2.21 – (a) Spectres d’extinction de réseaux de ND de Co et Au (Diamètre $D=100$ nm, hauteur $h=40$ nm période $P=300$ nm).

maximum de l’exaltation du champ proche est décalé vers le bleu par rapport la longueur d’onde de résonance en champ lointain, ce qui est contraire à la tendance habituelle et que nous avons attribué à l’effet des ordres supérieur de diffraction qui apparaissent lorsque $P > P_c$.

Nous avons systématiquement étudié l’effet de l’environnement diélectrique sur la réponse optique en champ lointain et en champ proche de ces mêmes réseaux de NPs d’or. Nous avons identifié l’environnement symétrique comme celui qui permet l’excitation de SLR de la manière la plus efficace. Ainsi, l’indice de réfraction du substrat doit être aussi proche que possible de l’indice de réfraction du superstrat pour que le champ locale soit plus intense et se répartisse de manière symétrique autour des NPs.

Enfin, des réseaux distincts de nanostructures de cobalt ont été préparés par lithographie électronique. Leurs propriétés optiques ont été évaluées expérimentalement et par simulation FDTD. Il a été montré que ces nanostructures présentent des résonances LSP bien définies dans le domaine spectral allant du visible-proche UV jusqu’au visible-proche infrarouge. Les paramètres topographiques tels que la forme, la taille et la hauteur des particules, mais aussi la distance interparticulaire ont un impact significatif sur leur réponse optique. Il a été démontré que les facteurs de qualité peuvent être comparables à ceux des NPs d’Au, à condition qu’un effet de réseau se produise au sein du réseau régulier des NPs de Co. L’oxydation des nanoparticules de Co ne semble pas critique, car elle est seulement limitée à quelques nanomètres à la surface des particules. On a montré qu’elles étaient passivées par une couche de CoO de 4 nm d’épaisseur, ce qui permet de conserver une réponse optique constante pendant des mois.

Chapitre 3

Etude de modes plasmoniques de surface hybrides sur des réseaux binaires de NPs

Sommaire

3.1 Introduction	47
3.2 Présentation de la structure	48
3.3 Réponse optique en champ lointain	49
3.4 Réponse optique en champ proche	55
3.5 Facteur de qualité du mode HSP	57
3.6 Effet de la polarisation	59
3.7 Conclusion	60

3.1 Introduction

L'excitation et l'hybridation des modes plasmons de surface dans des nanostructures métalliques couplées est apparue récemment comme une stratégie émergente pour contrôler les propriétés optiques des dispositifs plasmoniques. L'hybridation est un paramètre clé pour contrôler et développer des résonances étroites à facteur de qualité élevé. Jusqu'à présent, la principale façon d'induire une hybridation est de considérer des interactions à courte distance, par exemple au sein d'un dimère de NPs [22, 56, 93]. Le principe consiste à briser la symétrie de l'élément de base en concevant des NPs de tailles distinctes [94, 95]. Par exemple, des travaux récents ont considéré des dimères de disques d'or avec deux diamètres différents, donnant lieu à deux modes hybrides l'un symétrique associé à des moments dipolaires oscillants en phase, et l'autre anti-symétrique avec un moment dipolaire totale faible dû à des oscillations déphasées [63]. Cependant, un paramètre critique pour le contrôle de ces

interactions à courte distance est la distance entre les deux NPs. En effet, la conception de dimères de gap contrôlé sur un substrat est plutôt difficile et non reproductible. Ce problème représente une forte limitation de l'efficacité de ces structures puisque la distance doit être aussi petite que possible pour observer de tels modes hybridés et augmenter fortement le champ électrique local dans l'espace entre les NPs [96].

Une approche alternative pour générer des modes plasmoniques de surface hybrides (HSP) consiste à utiliser des réseaux réguliers de NPs, dans lesquels des interactions à longue distance peuvent avoir lieu, qui sont fondamentalement différentes des interactions à courte portée. C'est cette approche qui est utilisée dans ce travail pour concevoir des plateformes plasmoniques conduisant à une hybridation des modes SLR. La structure consiste en un réseau binaire composé de nanodisques d'or de deux diamètres différents (réalisés par EBL) et déposés sur un substrat de verre recouvert d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) (voir le schéma de la figure 4.1).

Une étude expérimentale et numérique par FDTD des propriétés optiques de ces réseaux sera détaillée où nous démontrons l'émergence de modes HSP résultant du couplage des modes LSP des deux particules constituant la maille élémentaire. En particulier, nous montrons qu'il est possible de manipuler leur caractéristiques spectrales en termes de longueurs d'onde et de facteurs de qualité, et même de les annihiler, en modifiant la période du réseau.

3.2 Présentation de la structure

La structure étudiée consiste en un réseau métallique régulier dont le motif élémentaire est constitué de deux nanodisques d'or (dimère) de deux diamètres différents $D_1 = 100$ nm et $D_2 = 150$ nm. La hauteur des disques est fixée à $h = 50$ nm. La figure 4.1(a) montre une image de microscope électronique à balayage (MEB) d'un échantillon type et son schéma 3D correspondant sur la figure 4.1(b). Sur la première figure, la période (distance centre à centre) est fixée à $P_X = 300$ nm le long de l'axe X et $P_Y = 500$ nm le long de l'axe Y. La période représente la distance entre deux nanodisques consécutifs de même diamètre, le long des directions X et Y, respectivement. Les disques ont été déposés sur une couche d'ITO (80 nm d'épaisseur) supportée par du verre ayant un indice de réfraction $n_1 = 1.5$. Enfin, la structure est éclairée du côté verre par une onde polarisée x et les spectres d'extinction ont été enregistrés dans l'air (superstrat).

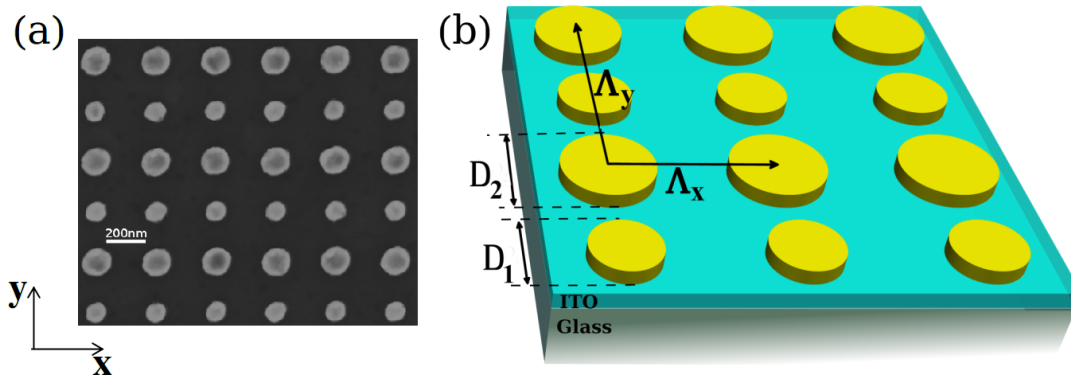


FIGURE 3.1 – (a) Image MEB d'un échantillon de réseau binaire de nanodisques d'or. Les diamètres des disques sont $D_1=100$ nm et $D_2=150$ nm. Les périodes sont $P_X=300$ nm et $P_Y=500$ nm le long de X et Y, respectivement. La hauteur des disques est fixée à $h=50$ nm. Ils sont déposés sur une couche d'ITO (80 nm d'épaisseur) supportée par un substrat en verre d'indice de réfraction $n_1=1,5$. (b) schéma d'un réseau binaire de disques d'or de diamètres D_1 et D_2 tel que simulé en FDTD.

3.3 Réponse optique en champ lointain

Les propriétés optiques en champ lointain sont sondées par un micro-spectromètre UV-visible utilisant un objectif de microscope $\times 10$ à N.A 2.5 (voir en Annexe B pour les détails du montage). Dans un premier temps, les pas du réseau le long des axes X et Y ont été choisis de manière à ce qu'aucune interaction à courte ou longue distance (assez forte) n'ait lieu : $P_X=P_Y=300$ nm.

La figure 3.2(a) présente les spectres d'extinction expérimentaux et calculés du réseau binaire (réseau A). Deux maxima d'extinction distincts sont observés, situés à $P_{bleu}^A = 608$ nm (pour la bande plasmonique de surface décalée vers le bleu), et $P_{rouge}^A = 684$ nm (pour la bande plasmonique de surface décalée vers le rouge). Un excellent accord entre les spectres calculés et expérimentaux est obtenu. Cette double résonance est attribuée à des résonances collectives de surface hybridées, comme expliqué précédemment. À titre de comparaison, nous avons également tracé, dans la figure 3.2(b), les spectres d'extinction normalisés calculés de deux réseaux monomères (où la maille élémentaire ne contient qu'un seul disque) différents : cas où $D_1=100$ nm (réseau constitué de la petite particule uniquement : réseau B), et cas où $D_2=150$ nm (réseau constitué de la grande particule uniquement : réseau C). Dans tous les cas, les périodes suivant x et y sont fixées à $P=300$ nm et la hauteur des disques à $h=50$ nm. Les deux modes présentés par le réseau binaire A (figure 3.2(a)) ne sont pas simplement la superposition des deux modes plasmoniques distincts

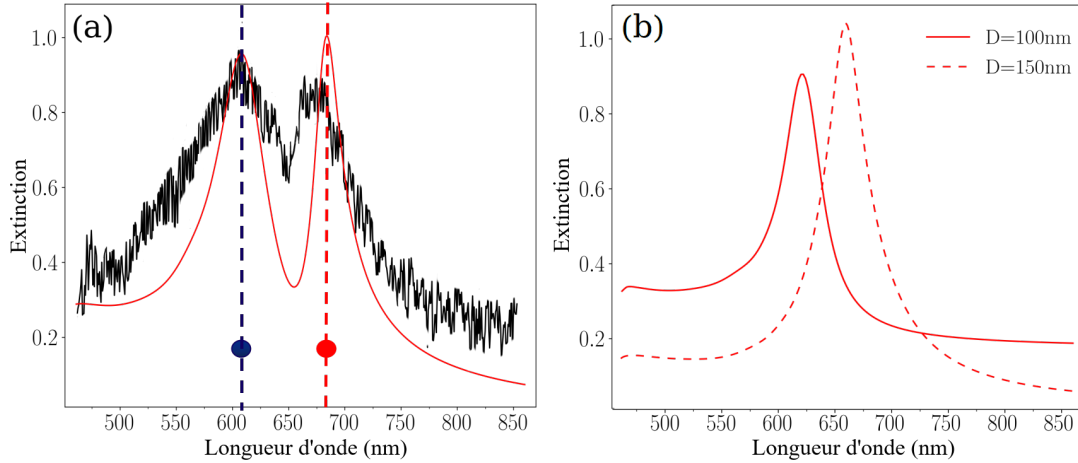


FIGURE 3.2 – (a) Spectres d’extinction expérimentaux (en noir) et calculés (en rouge) d’un réseau binaire, où les diamètres des deux disques sont $(D_1; D_2) = (100 \text{ nm}; 150 \text{ nm})$, enregistrés dans l’air. (b) Spectres d’extinction calculés des réseaux monomère dans l’air dans le cas où : le diamètre $D=100 \text{ nm}$ (réseau B en trait plein) et $D=150 \text{ nm}$ (réseau C, en trait pointillé). Dans tous les cas, la structure est éclairée en incidence normale par une onde polarisée x et les périodes sont fixées à $P_X = P_Y = 300 \text{ nm}$.

observés dans le cas des réseaux monomères (figure 3.2(b)). En effet, le mode plasmonique pour le réseau constitué de la petite particule est situé à $P_B = 622 \text{ nm}$ et celui correspondant au réseau de la grande particule est situé à $P_C = 656 \text{ nm}$.

Les deux modes plasmoniques de nature dipolaire des disques individuels des réseaux B et C ne correspondent pas aux deux maxima observés dans le cas du réseau A, situés à $P_{bleu}^A = 608 \text{ nm}$ et $P_{rouge}^A = 684 \text{ nm}$. Dans ce cas (réseau binaire), les 2 modes se sont hybridés et sont dits modes plasmoniques de surface hybrides (HSP). Pour établir la nature de ces modes, nous avons tracé, dans la figure 3.3, la distribution de charge au dessus des disques aux longueurs d’onde P_{bleu}^A et P_{rouge}^A (pour le réseau A), à $P=622 \text{ nm}$ pour les réseaux B, et à $P=656 \text{ nm}$ pour le réseau C (avec des disques de diamètre $D_2=150 \text{ nm}$). Comme schématisé sur la figure 3.3, à partir des distributions de charge, nous pouvons conclure que : (i) le mode plasmonique à P_{bleu}^A correspond à des dipôles oscillant en phase pour les disques de diamètres D_1 et D_2 , (désigné comme un mode symétrique); (ii) : le mode plasmonique à P_{rouge}^A est tel qu’il existe une différence de phase de π dans les oscillations entre les disques de diamètres D_1 et D_2 (désigné comme mode antisymétrique). L’apparition des deux modes HSP provient des interférences entre les résonances plasmoniques de surface des deux disques de taille différente. Comme attendu, le moment dipolaire du mode antisymétrique est moins intense en raison du déphasage qui existe entre les dipôles des disques de diamètres D_1 et D_2 . Par conséquent, sa largeur de bande spectrale est plus étroite, en raison d’une inhibition partielle des pertes radiatives, comme le

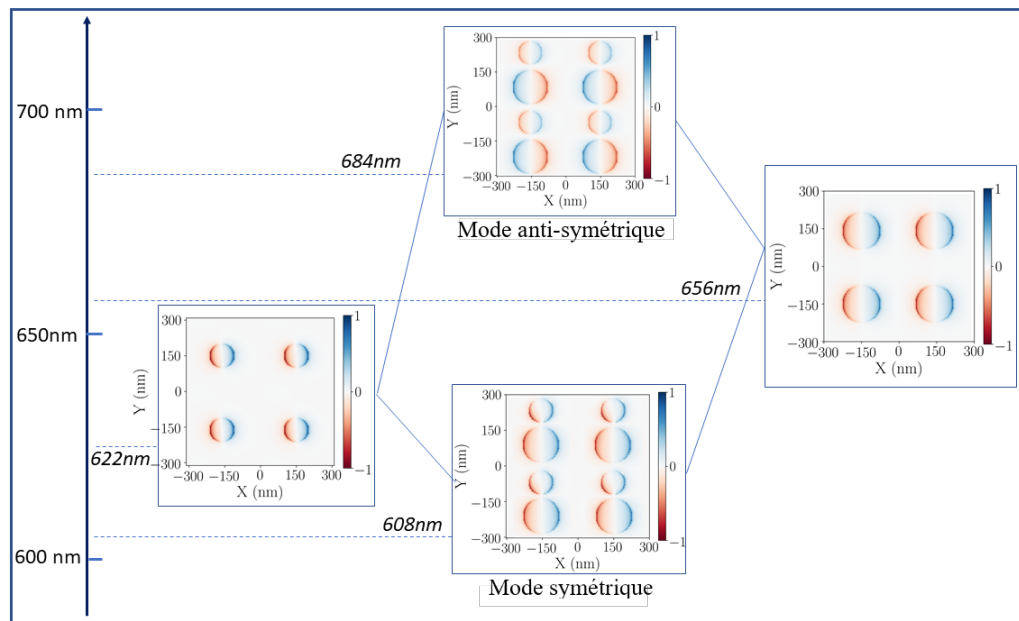


FIGURE 3.3 – Diagramme de l’hybridation plasmonique affichant, dans les cases, la partie réelle de la composante normale du champ électrique calculée à P_{bleu}^A et P_{rouge}^A pour le réseau A, et à P_B et P_C pour les réseaux B et C respectivement. Le signe du champ donne la distribution de la charge (négative en rouge et positive en bleu). Toutes les distributions sont calculées à 3 nm au-dessus des disques aux longueurs d’onde de résonance sélectionnées, comme le montre le panneau de la figure 3.2. La direction de polarisation est selon l’axe X.

confirme la figure 3.2(a). Ce mode plasmonique hybride antisymétrique peut donc stocker davantage d’énergie électromagnétique, par rapport aux modes LSP à fort caractère dipolaire.

Dans une certaine mesure, la réponse optique du réseau A peut être comparée à celle de paires de particules très rapprochées de diamètres différents interagissant par un couplage en champ proche, récemment étudiée par A. D. Humphrey *et al.* [63]. Ces auteurs ont obtenus (et observé) deux modes LSP hybridés dus à un couplage à courte distance, avec un mode antisymétrique devenant radiatif en raison de la différence des diamètres au sein des dimères. Dans notre cas, il est démontré qu’il n’est pas nécessaire d’induire un couplage à courte distance, généralement difficile à réaliser et à contrôler en termes de longueurs d’onde plasmoniques, pour générer une hybridation des modes plasmoniques de surface. Contrairement aux travaux de A. D. Humphrey *et al.*, nous ne révélons pas un mode sombre dans le champ lointain, mais nous faisons apparaître deux modes HSP par effet de réseau subordonné à la rupture de symétrie au sein de la maille élémentaire.

Un aspect important est l’impact sur la distribution en champ proche du champ

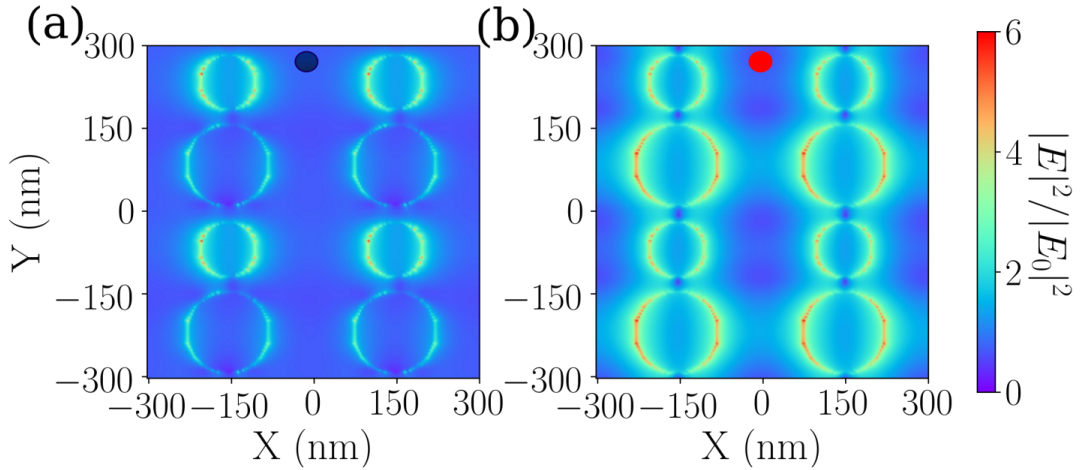


FIGURE 3.4 – Distribution de l'intensité du champ électrique calculé à 3 nm au-dessus des disques aux longueurs d'onde de résonance sélectionnées de la figure 3.2(a), comme indiqué dans le panneau : P_{bleu}^A (a), et P_{rouge}^A (b). La direction de polarisation est le long de l'axe X. Par souci de clarté, les valeurs tracées correspondent à la tierce puissance du module carré du champ électrique.

électrique résultant de cette hybridation. La cartographie de l'intensité du champ électrique local aux voisinages des nanoparticules a été calculée par la méthode FDTD. Il est intéressant de noter que pour le mode symétrique à P_{bleu}^A , le maximum d'intensité du champ électrique est principalement situé autour des petits disques de diamètre D_1 (voir figure 3.4(a)). Dans le cas du mode HSP anti-symétrique à P_{rouge}^A , les deux disques (D_1, D_2) sont allumés avec des intensités électriques aussi significatives en leurs voisinages.

La possibilité de contrôler facilement les paramètres topographiques par EBL a permis d'étudier expérimentalement l'impact de la période sur la position des deux modes hybridés. Dans ce qui suit, nous démontrons que nous pouvons contrôler précisément la longueur d'onde de ces modes, et optimiser la largeur spectrale du mode anti-symétrique de manière à obtenir des facteurs de qualité élevés comparativement à ceux des réseaux monomères classiques. Ce dernier aspect est d'une importance capitale dans le contexte de la conception de dispositifs optiques pour des applications nécessitant une forte exaltation du champ électrique local. Jusqu'à présent, la plupart des stratégies consistaient à utiliser des interactions à courte portée pour améliorer ce facteur de qualité. Ici, nous nous proposons de tirer profit des interactions à longue portée dans le cas des réseaux binaires pour avoir des pics plasmoniques étroits. En incidence normale, cette interaction est maximale pour une période critique P_C lorsque la position de la résonance coïncide avec celle de l'AR

d'ordre (m, l) donnée par :

$$P_{m,l} = \frac{nP_Y P_X}{\sqrt{l^2 P_X^2 + m^2 P_Y^2}} \quad (3.1)$$

Nous avons donc fabriqué des réseaux binaires avec des périodes variant de $P_Y=300$ nm à 650 nm (la période le long de l'axe X était fixée à $P_X=300$ nm). Les diamètres et hauteurs des disques sont restés les mêmes à savoir $(D_1, D_2; h)=(100$ nm, 150 nm; 50 nm). La direction de polarisation est fixée le long de l'axe X. Les figures 3.5(a) et 3.5(b) montrent les spectres d'extinction expérimentaux et calculés des réseaux binaires de nanodisques d'or respectivement, pour des périodes P_Y allant de 300 à 650 nm. Les spectres calculés correspondent remarquablement aux spectres expérimentaux pour toutes les périodes considérées.

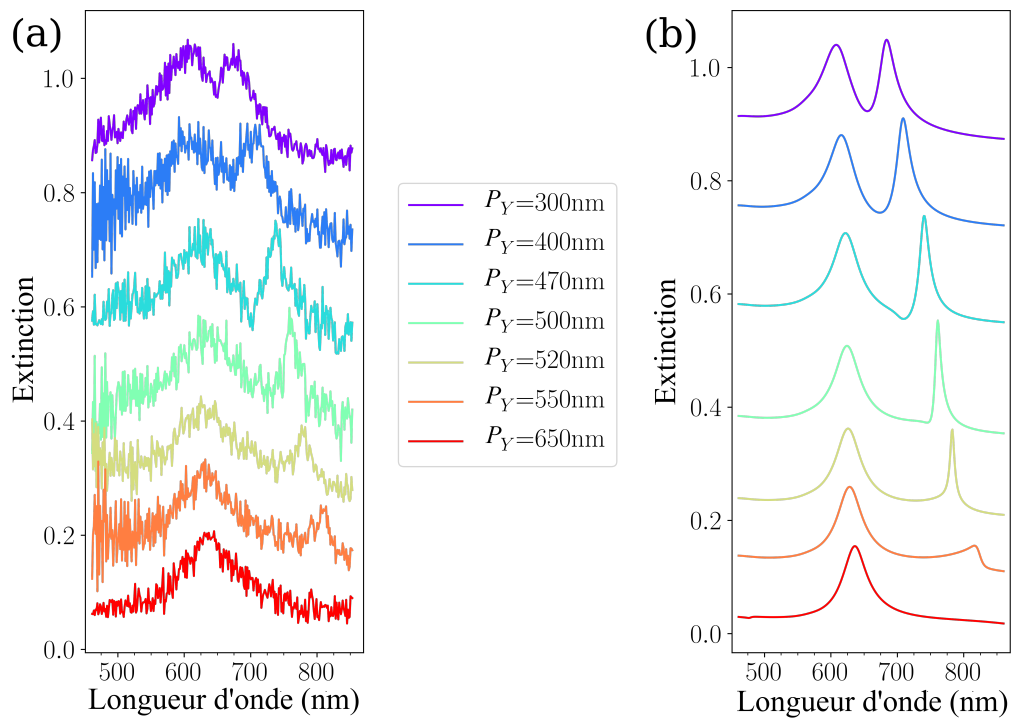


FIGURE 3.5 – (a) Spectres d'extinction expérimentaux et (b) calculés (par la méthode FDTD) des réseaux binaires de disques d'or de diamètres $(D_1; D_2)=(100$ nm; 150 nm), déposés sur le substrat de verre revêtu d'ITO. Les spectres d'extinction sont enregistrés dans l'air. La période P_X est fixée à 300 nm et P_Y varie de 300 à 650 nm. Pour plus de clarté, les spectres ont été décalés verticalement.

À l'exception du réseau dont la période $P_Y=650$ nm, tous les spectres d'extinction révèlent deux maxima attribués aux deux modes HSP, comme l'illustre la figure 3.3. Notons que le maximum à P_{bleu}^A est légèrement affecté par le pas du réseau P_Y alors que la position du mode asymétrique se déplace vers le rouge en fonction de P_Y . Ce

comportement est encore plus évident sur les figures 3.6(a) et 3.6(b) qui montrent les diagrammes de dispersion expérimentaux et calculés des réseaux binaires, respectivement. Les deux diagrammes, expérimental et calculé, sont en très bon accord. Ils montrent que la longueur d'onde du mode HSP symétrique est peu sensible à l'augmentation de la période. En effet et comme on peut le voir sur la figure 3.6, la courbe de P_{HSP} en fonction de P_Y coupe les lignes blanches correspondant aux anomalies de Rayleigh ($0, \pm 1$) dues respectivement au substrat (verre) et au superstrat (air). Quant au mode HSP anti-symétrique, sa longueur d'onde P_{rouge}^A se décale vers le rouge lorsque la période augmente et suit remarquablement la position de l'anomalie de Rayleigh ($0, \pm 1$) due au substrat. Notons que ce décalage vers le rouge de P_{rouge}^A est accompagné d'une diminution de sa largeur à mi-hauteur (voir les figures 3.6(a) et 3.6(b)), devenant minimale pour $P_Y=520$ nm.

Bien que les diagrammes de dispersion calculé et expérimental soient en bon accord, il est à souligner que le diagramme expérimental présente une FWHM plus grande que celle correspondant au diagramme calculé. Cette différence peut être attribuée à des disques de forme non parfaitement ronde (incluant une certaine rugosité de surface, non prise en compte dans les calculs), ou à une légère dispersion en diamètre d'un disque à l'autre.

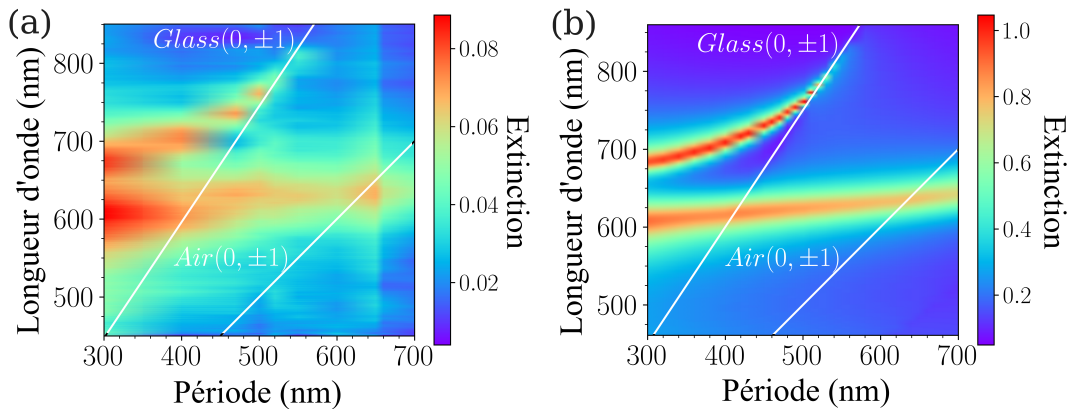


FIGURE 3.6 – Diagrammes de dispersion (a) expérimental et (b) calculé de l'extinction des réseaux binaires en fonction de la période P_Y . La direction de polarisation de l'onde incidente est suivant la direction X. La position de l'anomalie de Rayleigh est représentée par des lignes blanches pour les ordres ($0, \pm 1$) dans l'air et pour les ordres ($0, \pm 1$) dans le substrat.

3.4 Réponse optique en champ proche

Dans le cadre de la spectroscopie Raman exaltée de surface, il est très important d'étudier l'impact de la période sur la réponse optique en champ proche de ces réseaux binaires. Les figures 3.7(a) et 3.7(b) montrent les diagrammes de dispersion de l'exaltation du champ électrique (intensité électrique moyenne normalisée, calculée autour de la nanoparticule) calculés par FDTD aux voisinages des disques de diamètre $D_1=100$ nm et des disques de diamètre $D_2=150$ nm, respectivement.

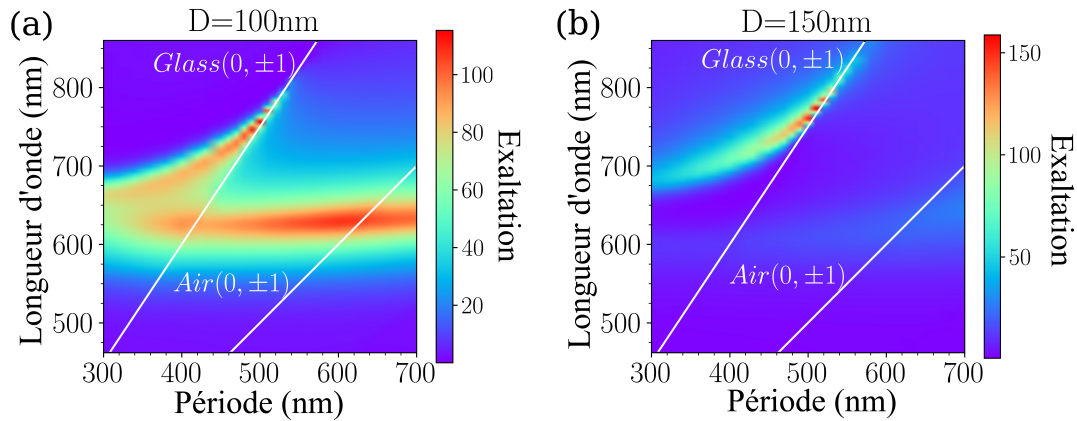


FIGURE 3.7 – Diagrammes de dispersion calculés de l'intensité moyenne du champ électrique dans le cas des réseaux binaires, au voisinage des disques de diamètre $D_1=100$ nm (a), et au voisinage des disques de diamètre $D_2=150$ nm (b). Le réseau binaire est éclairé en incidence normale par une onde plane polarisée suivant la direction X.

Pour les disques de diamètre $D_1=100$ nm (figure 3.7(a)), l'intensité moyenne du champ électrique en champ proche en fonction de la période présente deux bandes où le champ électrique est fortement exalté. La première bande à P_{bleu}^A et elle est peu affectée par la période du réseau. La deuxième branche, à P_{rouge}^A se déplace vers le rouge lorsque la période augmente et suit l'anomalie de Rayleigh $(0, \pm 1)$ due au substrat.

Afin d'illustrer et de quantifier plus précisément nos résultats, quelques exemples de la dépendance spectrale de l'exaltation sont donnés dans la figure 3.8 pour quatre périodes différentes : $P_Y=300$ nm (a), 400 nm (b), 450 nm (c), et 520 nm (d). Dans le cas des disques de diamètre D_1 , l'intensité moyenne est assez importante sur une large gamme spectrale dans le visible, et ce pour toutes les période considérées.

Dans le cas des disques de diamètre $D_2=150$ nm (figure 3.7b), l'intensité moyenne en fonction de la période révèle principalement une branche correspondant à P_{rouge}^A . Lorsque la période P_Y augmente, cette bande suit la position de l'anomalie de Rayleigh $(0, \pm 1)$ due au substrat. Notons que lorsque l'interaction à longue portée augmente (lorsque l'anomalie s'approche de P_{rouge}^A), le facteur d'exaltation à P_{rouge}^A au

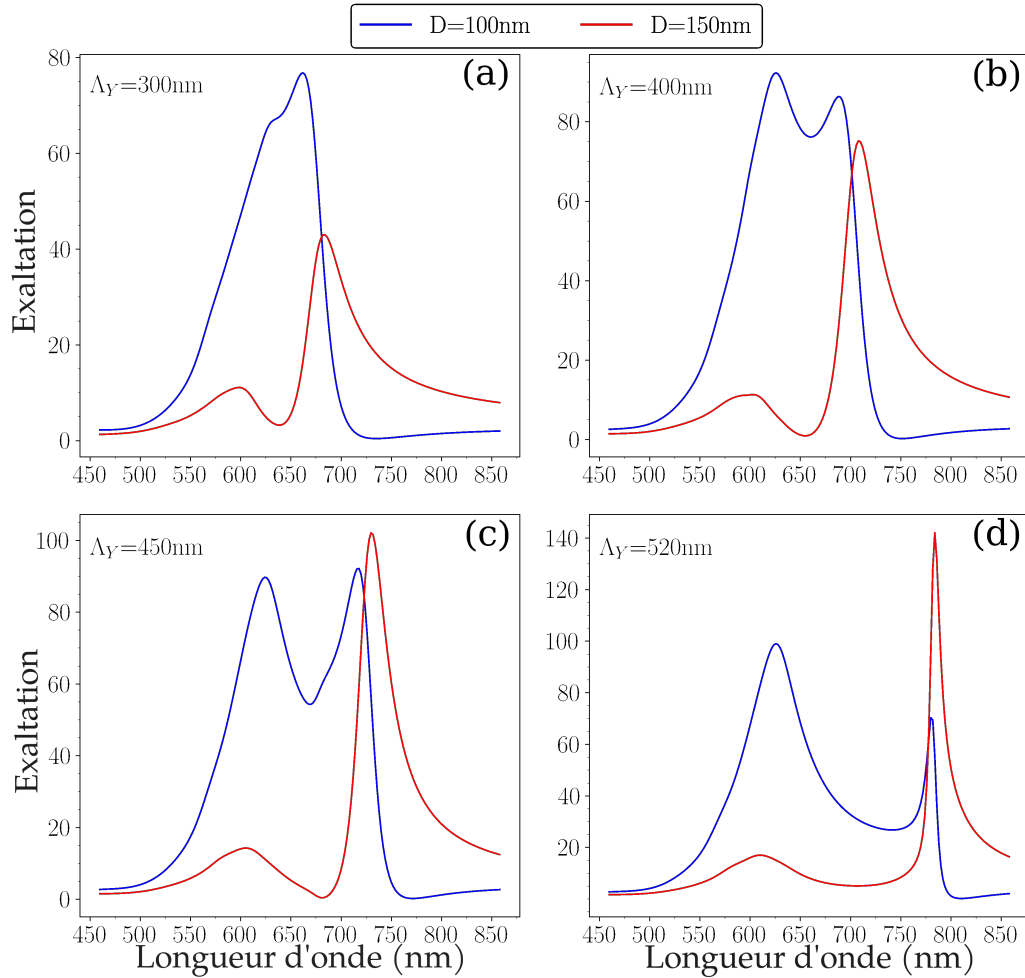


FIGURE 3.8 – Profil spectral de l'exaltation du champ électrique local au voisinage des disques de diamètres $D_1=100$ nm (en bleu) et $D_2=150$ nm (en rouge) différents pas du réseau suivant l'axe Y : 300 nm (a), 400 nm (b), 450 nm (c) et 520 nm (d). Le pas le long de l'axe X reste constant $P_X=300$ nm. La structure est éclairée en incidence normale par une onde plane polarisée suivant la direction X.

voisinage des disques de diamètres $D_2=150$ nm, augmente et devient plus important que celui calculé au voisinage des disque de diamètres $D_1=100$ nm (figure 3.8(d)).

Comme mentionné plus haut, l'un des résultats intrigants est l'absence de signature du mode HSP anti-symétrique sur le spectre d'extinction pour $P_Y=650$ nm (figure 3.5(a)). L'annihilation de ce mode anti-symétrique est aussi confirmé par les calculs FDTD pour cette période ($P_Y=650$ nm) (figure 3.5(b)). Nous interprétons la présence d'une seule bande d'extinction pour $P_Y=650$ nm (voir figure figure 3.9) comme suit : la période critique P_C (période du fort couplage) est à $P_Y=550$ nm et l'émergence du mode HSP anti-symétrique est subordonné à l'effet du réseau via l'anomalie de Rayleigh (voir figure 3.6). Pour des périodes P_Y supérieures à 550 nm,

on s'attend donc à ce que le mode HSP anti-symétrique soit moins efficace. Comme on le voit sur la figure 3.9(a), il n'apparaît pas dans les conditions de nos expériences (les spectres sont enregistrés dans l'air), comme le montre la figure 3.9(a). Il est montré sur la figure 3.9(b), qu'au maximum d'extinction les distributions de charge sur les deux disques correspondent à des dipôles oscillant en phase, et ainsi, seul le mode symétrique reste dans le spectre d'extinction. De plus, le champ électrique local est essentiellement confiné au voisinage des disques de diamètres D_1 (voir la figure 3.9(c)). En conclusion, nous sommes face à un cas où la réponse optique en champ proche est contenue essentiellement aux voisinages des disques de diamètres $D_1=100$ nm, et où les plus grands disques ne résonnent pas (ou peu). Ceci est apparemment assez inattendu et contre intuitif. Cet exemple met en évidence le rôle de l'anomalie de Rayleigh dans l'hybridation des résonances plasmoniques SL et dans l'apparition (ou l'annihilation) du mode hybride anti-symétrique. En effet, l'anomalie de Rayleigh joue un rôle d'un agent intermédiaire assurant l'interaction à longue distance nécessaire pour l'hybridation des résonance LSP et l'apparition (ou l'excitation) du mode antisymétrique.

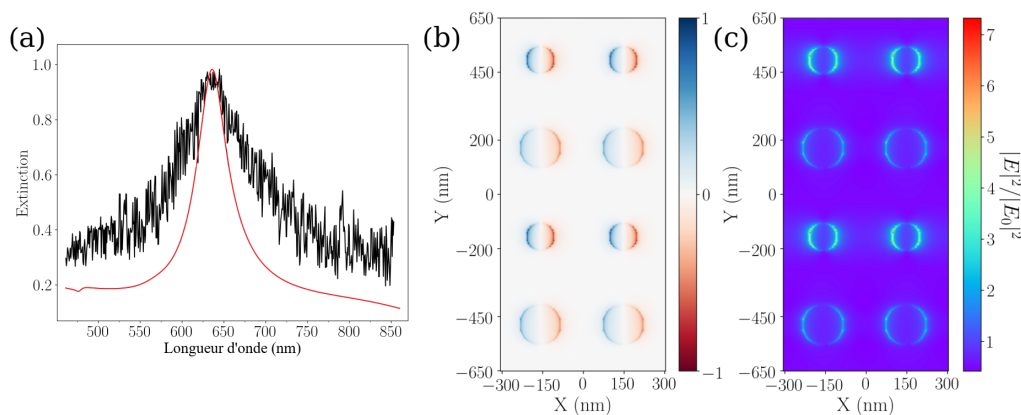


FIGURE 3.9 – (a) Spectres d'extinction expérimental et calculé du réseau binaire de disques d'or pour une période de réseau $P_Y=650$ nm ($P_X=300$ nm); (b) cartographie de la distribution des charges et (c) cartographie de l'intensité du champ électrique correspondant à la position maximale de l'extinction.

3.5 Facteur de qualité du mode HSP

Le paramètre principal lié aux performances optiques des détecteurs ou des dispositifs à Q élevé est le facteur de qualité. La figure 3.10 montre le facteur de qualité Q des deux modes HSP en fonction de la période, déduit des spectres d'extinction expérimentaux et calculés des réseaux binaires de disques d'or de la figure 3.5. Les

facteurs Q expérimentaux (ligne pointillée) et calculés (ligne continue) sont qualitativement en bon accord. A partir des courbes des facteurs Q en fonction de la période, nous pouvons conclure que : (i) pour le mode HSP symétrique (indiqué en bleu sur la figure 3.10), la valeur de Q (~ 10) n'est pas influencée par la période. Cette invariance était attendue puisque les spectres d'extinction correspondants ont les mêmes FWHM, quelle que soit la période ; (ii) pour le mode HSP anti-symétrique (indiqué en rouge sur la figure 3.10), la largeur à mi-hauteur réduite des modes PSH anti-symétriques conduit à des valeurs de Q beaucoup plus élevées que celles des modes PSH symétriques. En outre, lorsque la période augmente, les valeurs expérimentales Q_{exp} augmentent également pour atteindre un maximum $Q_{exp} = 60$ pour une période de $P_Y=520$ nm, correspondant à un maximum d'interaction à longue portée. Cette période critique, dans le cas anti-symétrique, le champ électrique local est fortement exalté au voisinage des deux disques, ce qui donne lieu à une surface utile beaucoup plus grande et donc à une énergie emmagasinée plus importante comparativement au cas du mode symétrique. Cependant, il a été constaté que Q_{th} est presque deux fois plus élevé que Q_{exp} ($Q_{th} \sim 1,7 \times Q_{exp}$). Cette différence entre les facteurs Q expérimentaux et théoriques est due au fait que la FWHM est fortement affectée par la rugosité de surface nanométrique (NSR) des disques, due au processus d'évaporation de la fabrication EBL. Un recuit des réseaux conduirait à une diminution considérable de cette NSR, comme cela a déjà été démontré et décrit [74, 97, 98]. En conséquence, en plus d'un décalage vers le bleu de la bande LSP, la FWHM devrait être considérablement réduite, en raison d'une diminution de la partie imaginaire de la constante diélectrique. Dans les calculs FDTD, le NSR est difficile à considérer et n'a donc pas été pris en compte, ce qui explique cette différence dans les valeurs de Q expérimentales et calculées.

Les facteurs de qualité que nous avons obtenus dans le cas des réseaux binaires peuvent être comparés à ceux obtenus au chapitre 2 dans le cas des réseaux monomères où le motif élémentaire est constitué d'un disque unique. Dans le cas de ces réseaux monomères en or et lorsque le superstrat est de l'air (même conditions que dans le cas binaire), la valeur maximale de Q obtenue, en régime de forte interaction à longue distance, est $Q=25$. Cette valeur est plus de deux fois inférieure à celles obtenues dans le cas des réseaux binaires. Plus généralement, les facteurs Q que nous avons trouvés sont du même ordre de grandeur, comparés aux meilleurs trouvés dans la littérature récente, pour les NSs d'or, en incidence normale et en milieu asymétrique [25]. Bien que cet aspect n'entre pas dans le cadre principal de ce travail, il serait très intéressant, pour les applications citées ci-dessus, de procéder à un recuit des NSs afin d'optimiser encore plus leur facteur de qualité.

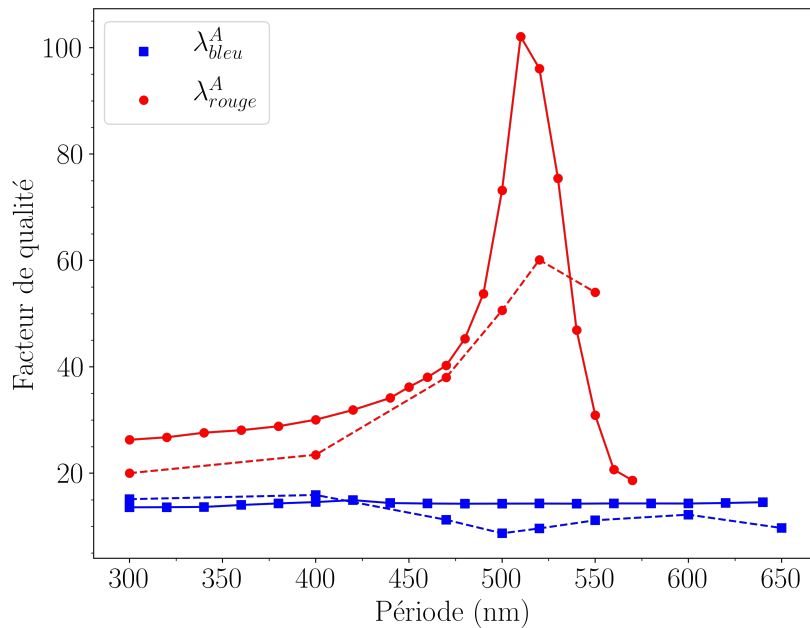


FIGURE 3.10 – Facteur de qualité des deux modes HSP en fonction de la période, déduit des spectres d’extinction expérimentaux (ligne pointillée) et calculés (ligne continue) des réseaux binaires de disques d’or des figures 3.5(a) et 3.5(b) : pour le mode HSP symétrique (en bleu), et pour le mode HSP anti-symétrique (en rouge).

3.6 Effet de la polarisation

Dans ce paragraphe, nous étudions l’impact de la polarisation sur le couplage et son influence sur les résonances LSP des nanoparticules. En effet, les réseaux binaires étudiés sont anisotropes et leur réponse optique dépend de l’orientation de la polarisation, dans le plan du réseau, de l’onde incidente.

Sur la figure 3.11, nous présentons les spectres d’extinction calculés et mesurés des réseaux binaires étudiés précédemment éclairés en incidence normale par une onde qui cette fois est polarisée suivant la direction Y.

Les profils de ces spectres sont complètement modifiés en passant de la polarisation X à la polarisation Y. Contrairement au cas de la polarisation X (figure 3.6) où les spectres d’extinction présentent deux maxima nettement séparés, en polarisation Y ces spectres exhibent une seule résonance qui se scinde en deux seulement au niveau du couplage au mode de réseau. Notons que les spectres d’extinction calculés à l’aide de la méthode FDTD sont en accord avec ceux expérimentaux.

Les deux diagrammes de dispersion expérimentaux et calculés des réseaux binaires de la figure 3.12 soulignent mieux ce comportement. En effet, la bande de résonance plasmonique se couple à l’AR d’ordre $(0, \pm 1)$ donnant lieu à un mode

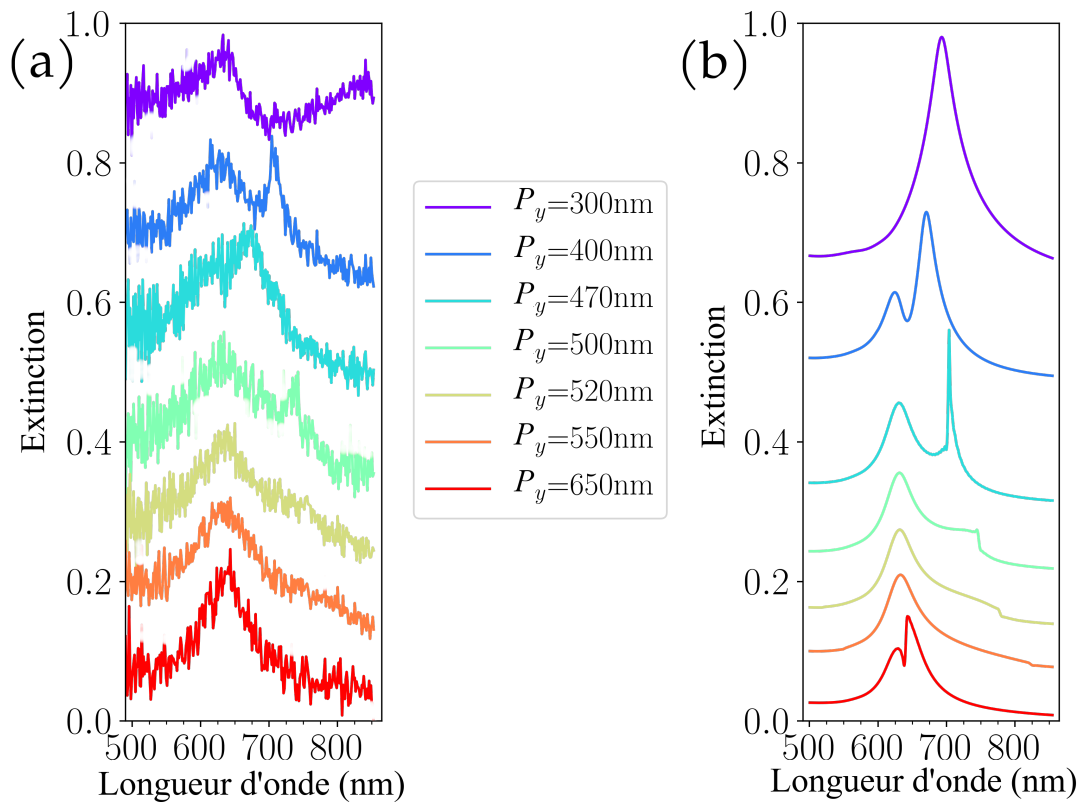


FIGURE 3.11 – (a) Spectres d’extinction expérimentaux et (b) calculés (par la méthode FDTD) des réseaux binaires de disques d’or de diamètres $(D_1; D_2)=(100 \text{ nm}; 150 \text{ nm})$, déposés sur le substrat de verre revêtu d’ITO. Les spectres d’extinction sont enregistrés dans l’air. La période P_X est fixée à 300 nm et P_Y varie de 300 à 650 nm. Pour plus de clarté, les spectres ont été décalés verticalement.

SLR qui se propage dans la même direction que la polarisation de l’onde incidente. On notera que ce couplage à longue portée semble plus faible que celui observé en polarisation le long de l’axe des X.

3.7 Conclusion

Nous avons présenté une étude détaillée des propriétés optiques de réseaux binaires de disques d’or de taille différente. Nous avons mis en évidence l’émergence de deux modes plasmoniques hybrides due à l’asymétrie du motif élémentaire et à l’effet collectif du réseau : un mode symétrique est associé à des oscillations de charges en phase entre les disques de deux diamètres différents, et un mode antisymétrique, associé à des oscillations de charges en opposition de phase (déphasée de π) entre ces disques. Il n’y a pas besoin d’interaction à courte portée pour observer

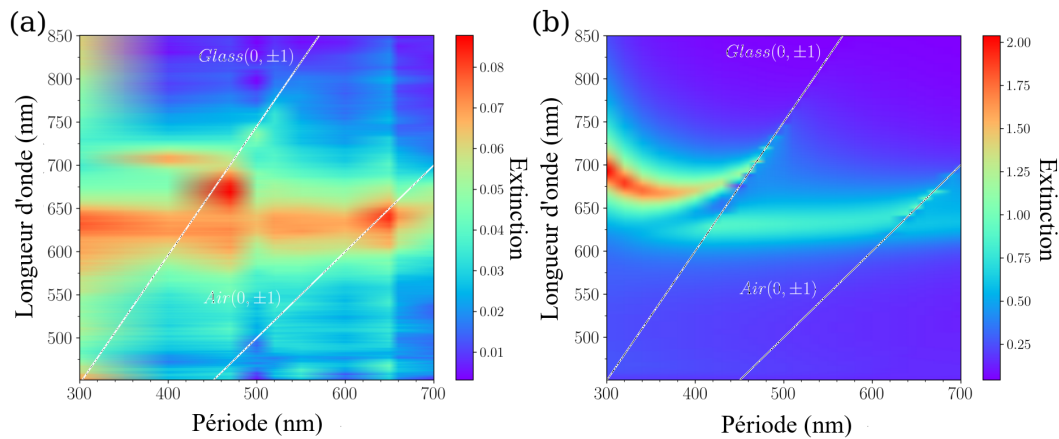


FIGURE 3.12 – Diagrammes de dispersion (a) expérimental et (b) calculé de l’extinction des réseaux binaires. La direction de polarisation est le long de l’axe Y. La position de l’anomalie de Rayleigh est représentée par des lignes blanches pour les ordres $(0, \pm 1)$ dans l’air et les ordres $(0, \pm 1)$ dans le substrat.

l’émergence de ces deux modes. Nous avons également montré qu’en tirant profit des interactions à longue portée, il est possible de contrôler précisément leurs caractéristiques spectrales, en termes de longueurs d’onde et de facteur de qualité, ou encore d’annuler ou de maximiser l’interaction entre les résonances hybridées du réseau. Dans un tel régime, le facteur de qualité peut être considérablement amélioré et des valeurs expérimentales atteignant $Q = 60$ ont été obtenues. Tous nos résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les calculs FDTD. En somme, l’effet collectif du réseau donne lieu à un scénario d’hybridation beaucoup plus riche, comparé à une hybridation de LSP dans une configuration à courte portée, offrant aussi la possibilité de concevoir des dispositifs optiques innovants tels que des substrats pour la détection moléculaire et les spectroscopies de surface ou plus généralement des dispositifs optiques à haut facteur de qualité.

Chapitre 4

Résonances collectives de surface pour la détection

Sommaire

4.1 Introduction	63
4.2 Détection en volume	66
4.3 Sensibilité au dépôt de couches finies diélectriques	71
4.4 Conclusion	76

4.1 Introduction

Ces dernières années, la communauté scientifique s'intéresse de plus en plus au développement de nanocapteurs à haute sensibilité en raison de leurs divers avantages [99]. Les nanocapteurs miniaturisés peuvent potentiellement améliorer les tests conventionnels en termes de portabilité, de rendement et de consommation réduite d'échantillons et de réactifs [100, 101]. Les capteurs basés sur la résonance plasmonique offrent l'avantage d'une instrumentation peu coûteuse, d'une détection sans marqueur, d'une haute sensibilité, d'une sélectivité spécifique et d'une configuration simple, en plus de leur capacité de détection en temps réel [102]. Ces nanocapteurs optiques se sont avérés très utiles pour des applications dans des domaines très variés tels que le dépistage des drogues, la reconnaissance de l'ADN et diverses détections chimiques et biomoléculaires [18].

La plasmonique correspond à l'oscillation cohérente d'électrons libres sous forme de plasmons de surface délocalisés (SPD) se propageant sur un film métallique mince, ou de plasmons de surface localisés (LSP) autour de nanoparticules métalliques dont les conditions de résonance dépendent en partie de la permittivité du métal et du milieu diélectrique. La modification de l'indice de réfraction du milieu, due par exemple à la présence de molécules en surface ou en volume, modifie les conditions de résonance des plasmons qui se traduit par un décalage spectral mesurable. On schématise cela sur la figure 4.1 où l'augmentation de l'indice de réfraction

de l'environnement entourant un réseau de NP métallique (figure 4.1(a)) engendre un décalage vers le rouge de la longueur de résonance plasmonique (figure 4.1(b)).

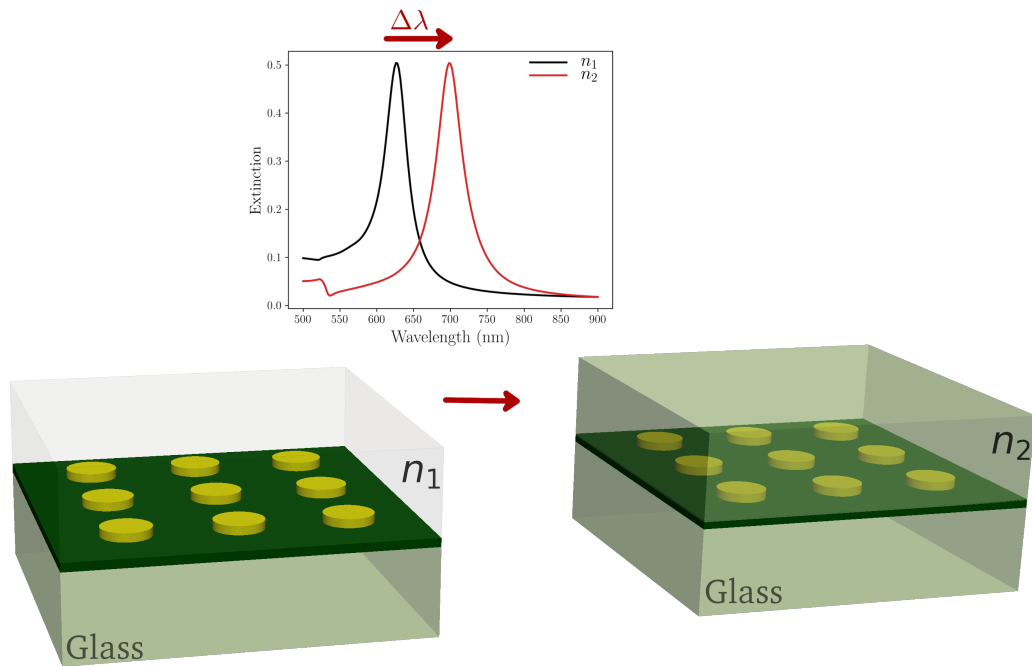


FIGURE 4.1 – Principe d'un capteur plasmonique. (a) Modification de l'indice de réfraction du superstrat en l'augmentant de n_1 à n_2 induit en (c) un décalage de la position spectrale de la résonance.

Pour quantifier cet effet, nous introduisons la sensibilité S définie par la relation linéaire suivante :

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} \quad (4.1)$$

Où $\Delta\lambda$ est le décalage de la longueur d'onde de résonance résultant de la variation d'indice de réfraction Δn de l'environnement diélectrique. Une sensibilité plus élevée correspond à une meilleure détection des changements dans le milieu diélectrique. Les montages types pour la détection impliquant des SPD utilisent la configuration de Kretschmann qui n'est pas triviale (contraintes liées à l'angle d'incidence, prisme, la source laser). En revanche, les LSPR peuvent être obtenues avec un montage optique standard à incidence normale avec une source large bande. Dès lors, plusieurs études se concentrent sur les moyens de développer un capteur basé sur ces résonances avec de meilleures performances. Deux méthodes sont couramment utilisées et basées sur des principes différents. La première consiste à élaborer un nanocapteur par synthèse colloïdale. Cette méthode est attrayante pour sa simplicité, ses bonnes performances et sa rentabilité. En effet et en raison de la disponibilité

de l'ensemble du volume pour la détection, les NPs en suspension dans la solution rapportent des sensibilités élevées.[103] La deuxième méthode, plus pratique et plus stable, est basée sur le dépôt de NPs sur un substrat. En effet, les NPs en suspension sont susceptibles de s'agréger lorsque les conditions de la solution changent entraînant une altération de la réponse optique accompagnée d'une baisse de la sensibilité. Pour cela nous nous sommes limités à la deuxième méthode en considérant des réseaux de nanoparticules métalliques déposées sur un substrat. Le présent travail se limite aux nanoparticules portées par un substrat. Les NPs sont en or, en raison de ses propriétés optiques uniques et sa biocompatibilité.[104]

Comme la sensibilité ne tient compte que du décalage spectrale, la figure de mérite (FoM), grandeur sans dimension, est utilisée pour tenir compte de la largeur spectrale (FMWH) de la résonance, paramètre déterminant en détection. En effet, plus la résonance est fine (facteur de qualité élevé) plus le temps de séjour des photons est long (durée de vie de la résonance) et donc plus la résonance est sensible à la modification de l'environnement extérieur, ce qui est très recherchée dans les applications de détection. La FoM est exprimée comme le rapport de la sensibilité sur la FWHM :

$$FoM = \frac{S}{FWHM} \quad (4.2)$$

Les valeurs de la FoM rapportées dans la littérature pour les LSPR se situent autour de 3 et sont généralement inférieures à celles relatives aux SPD (voir review dans[13]). Une approche visant à améliorer la FoM en réduisant la largeur spectrale de la LSPR est basée sur l'excitation de mode de réseaux de surface (SLR). Tel que démontré dans les chapitre précédents, les NPs métalliques disposées en réseau périodique peuvent supporter des résonances SLR résultant du couplage des résonances LSP avec les anomalies de Rayleigh. Contrairement aux LSPR, les SLR sont associés à un champ électromagnétique plutôt délocalisé et leur excitation se manifeste par des résonances considérablement plus étroites. La longueur d'onde à laquelle les SLR sont excités peut être ajustée en faisant varier la période, l'angle d'incidence et les paramètres géométriques des NPs.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de la sensibilité, expérimentale et numérique par FDTD, des résonances des réseaux périodiques de NPs d'or à la variation de l'indice de réfraction du milieu environnant. Particulièrement, on compare la sensibilité des LSPR à celle des SLR en faisant varier la période de nos réseaux. De plus, l'indice de réfraction de la matrice diélectrique a été modifié de deux façons, permettant d'étudier la sensibilité en volume et en surface par dépôt de couches finies diélectriques.

Pour cette étude, nous avons considéré des réseaux carrés de nanodisques d'or (Figure (4.1 (b))) de hauteur h et de diamètre D fixes : $h=50$ nm et $D=100$ nm. Le pas du réseau varie de $P=240$ nm à $P=600$ nm . Les réseaux ont une taille de 100×100

μm^2 et ont été fabriqués par lithographie électronique sur un substrat en verre recouvert d'ITO. Les mesures des spectres d'extinction ont été effectuées par micro-spectroscopie d'extinction visible-NIR dans la plage comprise entre 400-900 nm, et les réseaux sont éclairés en incidence normale du côté verre.

4.2 Détection en volume

Dans cette partie, nous étudions la sensibilité en volume en considérant trois milieux entourant les NPs (déposées sur un substrat en verre) : air ($n_2 = 1$), eau ($n_2 = 1.33$) et huile ($n_2 = 1.51$) tel que schématisé dans la figure 4.1 où la variation de l'indice de réfraction Δn_2 se fait en volume.

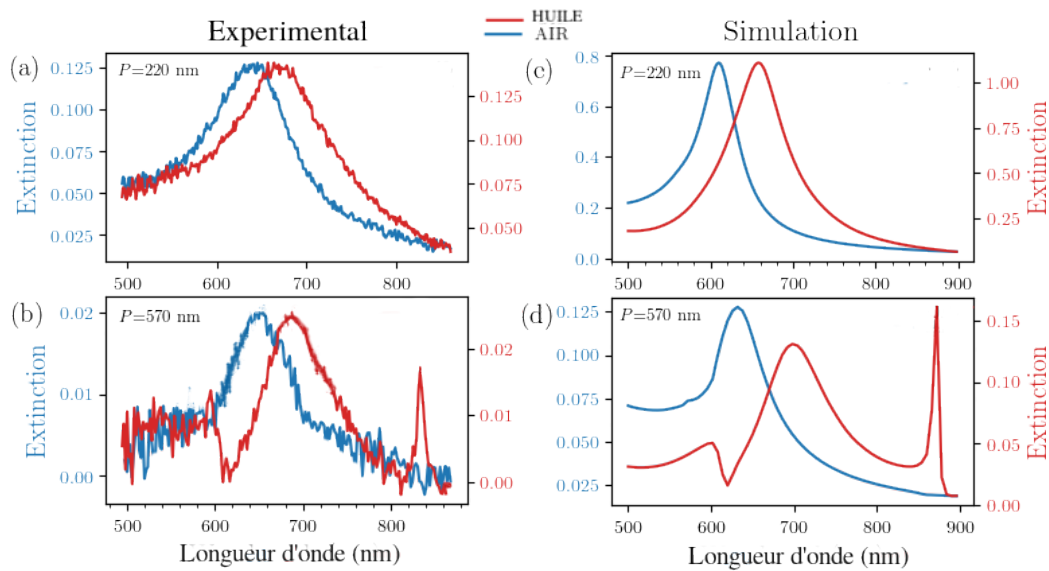


FIGURE 4.2 – Spectres d'extinction mesurés et calculés dans l'air (bleu) et l'huile (rouge) pour des réseaux carrés de nanodisques d'or de diamètre $D = 100$ nm et de hauteur $h = 50$ nm. (a) et (b) $P = 220$ nm, (c) et (d) $P = 570$ nm.

Dans le chapitre 2, nous avons étudié l'influence de la période et de l'environnement diélectrique sur la réponse optique de ces réseaux de NPMs. La longueur d'onde de résonance LSP, correspondant au maximum d'extinction, se décale vers le rouge lorsque la période du réseau augmente. Nos résultats ont également montré que la bande de résonance SLR se déplace de manière significative en fonction de la période et devient plus étroite lorsque l'indice de réfraction du superstrat augmente pour approcher celui du superstrat *ie.* un environnement symétrique. Le couplage optique entre les résonances LSP et l'anomalie de Rayleigh est alors maximal lorsque les réseaux périodiques de nanoparticules sont intégrés dans un environnement symétrique. Ceci est illustré sur la figure 4.2 où nous comparons les spectres

d'extinction calculés et mesurés dans l'air (en bleu) avec ceux obtenus dans l'huile (en rouge), et ce pour deux périodes différentes $P=270$ nm et $P=570$ nm. Comme on peut le constater sur cette figure, la position de la résonance LSP dépend fortement de l'indice du superstrat.

Le réseau de période $P=220$ nm est caractérisé par une large résonance comparable à celle des particules isolées. En revanche, pour le pas $P=570$ nm, le réseau présente une seule résonance dans l'air et seconde résonance de surface dite SLR vers $\lambda=870$ nm qui est clairement plus étroite. Ceci est conforme aux résultats obtenues dans le chapitre précédent.

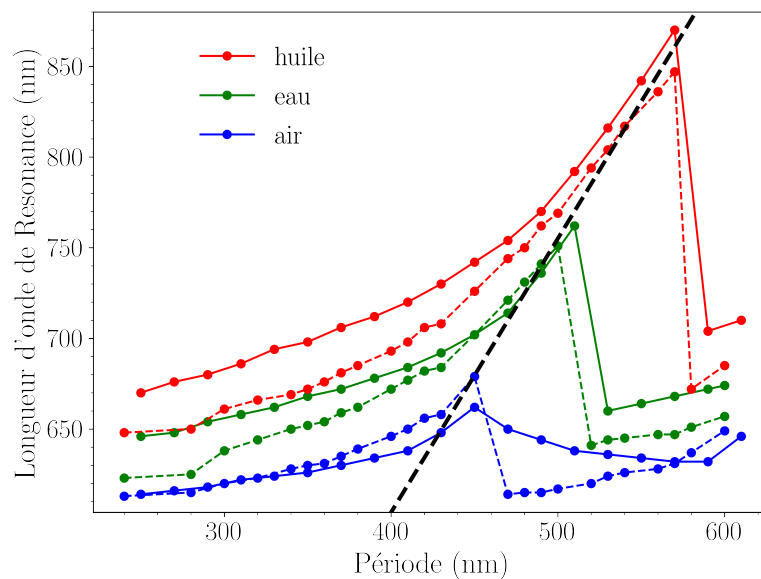


FIGURE 4.3 – Position de la résonance déduite des spectres d'extinction mesurés (trait discontinu) et calculés (trait plein) dans l'air (bleu), l'eau (vert) et l'huile (rouge) pour des réseaux carrés de nanodisques d'or en fonction de la période P . Le diamètre des nanoparticules est $D = 100$ nm et leur hauteur est $h = 50$ nm.

Pour mettre plus en évidence le comportement de la résonance en fonction de la période et de l'indice de réfraction, nous avons superposé sur la figure 4.3 les courbes des positions spectrales de la résonance en fonction de la période des trois milieux considérés ainsi que la position de l'anomalie de Rayleigh $(0, \pm 1)$. Notons que dans tous les cas considérés, les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec ceux obtenus par la méthode FDTD. D'après les résultats de cette étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

i) quelque soit l'indice du superstrat considéré, la longueur d'onde de résonance augmente avec la période du réseau, et s'approche de la position de l'anomalie de

Rayleigh avant de se croiser avec elle au niveau de la Période critique correspondant à la période du fort couplage à longue distance. Au-delà de cette période, elle diminue en fonction de P .

ii) Pour toutes les périodes considérées, la longueur d'onde de résonance augmente lorsque l'indice de superstrat augmente.

iii) La période critique de fort couplage dépend du milieu diélectrique. En effet, dans l'air elle se situe à $P_c=430$ nm, dans l'eau à $P_c=490$ nm et dans l'huile à $P_c=570$ nm.

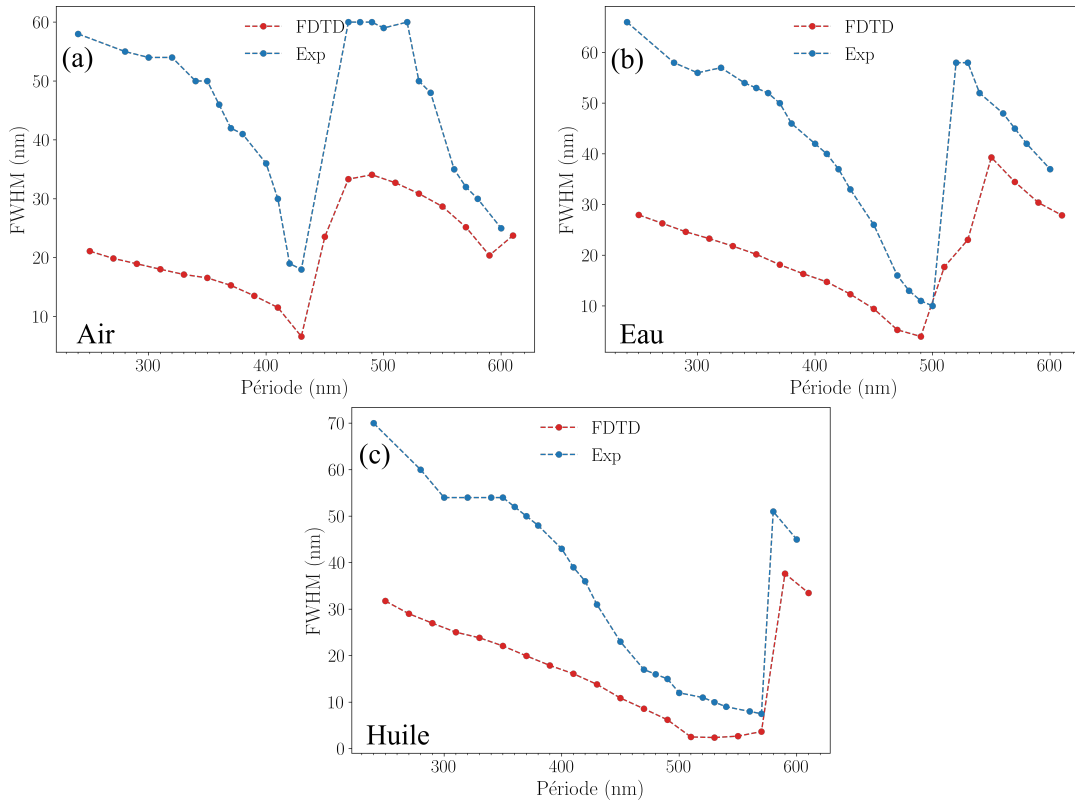


FIGURE 4.4 – Évolution en fonction de la période de la largeur à mi-hauteur des résonances déduites des spectres d'extinction mesurés (bleu) et calculés (rouge) dans (a) l'air, (b) l'eau et (c) l'huile.

Le déplacement significatif vers le rouge de la position de ces résonances plasmoniques en fonction de la période est accompagné de leur rétrécissement, caractéristique des modes SLR. Rappelons que les résonances étroites sont avantageuses pour les applications de détection car elles permettent de déterminer avec précision le déplacement de la résonance en fonction des changements de l'environnement. La combinaison de cette caractéristique et de la sensibilité élevée de ces résonances suggère que la FoM des capteurs à base de ces réseaux de NPs peut être considérablement élevée. Pour l'estimer, nous avons d'abord déterminé la largeur à mi-hauteur des résonances à partir des spectres calculés (rouge) et mesurés (bleu) dans les trois

milieux considérés. Comme on le voit sur la figure 4.4, les courbes FDTD et expérimentales exhibent la même tendance. Cependant, les valeurs théoriques sont presque le double des valeurs expérimentales, ce qui est probablement dû aux imperfections (comme les rugosités en surface) ou impuretés dans les réseaux lithographiés qui ne sont pas prises en compte dans les calculs. Dans tous les cas considérés (figure 4.4), on observe que pour une période $P = P_c$ critique (période correspondant au maximum de couplage), la largeur à mi-hauteur présente un minimum. Il est important de noter aussi que la valeur de la FWHM est d'autant plus petite lorsqu'on tend vers une configuration symétrique (Ici dans l'huile). La valeur minimale calculée que prend la FWHM du mode SLR (au max de couplage à $P=P_c$) passe de 3.5 nm dans l'air à 2.2 nm dans l'eau et à 0.9 nm dans l'huile et celle expérimentale de 12 nm dans l'air à 10 nm dans l'eau et à 7.5 nm dans l'huile.

Par la suite, pour déterminer la FoM, nous nous sommes intéressés à l'étude de la sensibilité de la résonance aux faibles variations de l'indice de réfraction (de l'ordre de 10^{-2}) pour les trois valeurs perturbées de l'indice de réfraction du superstrat considéré. Les figures 4.5 (a-c) montrent les positions de la résonance en fonction du pas du réseau pour trois valeurs différentes de l'indice du superstrat. L'avantage de la SLR de part sa faible FWHM et sa forte sensibilité est illustré sur les figures 4.5(d-f) qui présentent les FoM des résonances correspondant aux figures 4.5 (a-c), respectivement. Globalement, nous obtenons le même comportement. Pour des petites périodes loin des anomalies de Rayleigh, la FoM est faible et ne varie que très peu en fonction de la période, ce qui est attendu pour ce type de résonance LSPR. Dans la phase du couplage, elle commence par varier graduellement puis augmente brusquement pour atteindre sa valeur maximale (un pic) à $P=P_c$ où le mode SLR est excité avant de subir un déclin abrupt. Bien que le comportement observé soit le même pour les trois cas considéré, nous constatons que les valeurs de la FoM obtenues sont plus importantes dans le cas où l'indice du superstrat approche celui du substrat. En effet, la FoM atteint une valeur de 29.7 dans l'air alors qu'elle atteint une valeur de 512.8 pour des indices approchant ceux du substrat en verre (dans l'huile). Ceci attire notre attention sur l'importance cruciale que représente la nature de la matrice diélectrique qui entoure les réseaux périodiques.

La forte augmentation de la FoM obtenue au niveau du fort couplage met clairement en évidence la pertinence des résonances collectives de surface (SLR) pour la détection optique comparées aux LSPR. De plus, pour de meilleures performances en détections, se placer en configuration symétrique semble être la solution à privilégier.

Nos résultats offrent une vue d'ensemble sur l'effet que l'espacement entre les NP peut avoir sur l'efficacité d'un détecteur photonique. Ainsi, un détecteur basé sur les SLR (excités aux grandes périodes) offre une nette amélioration en sensibilité et en FoM par rapport aux capteurs plasmoniques basés sur les LSPR des réseaux

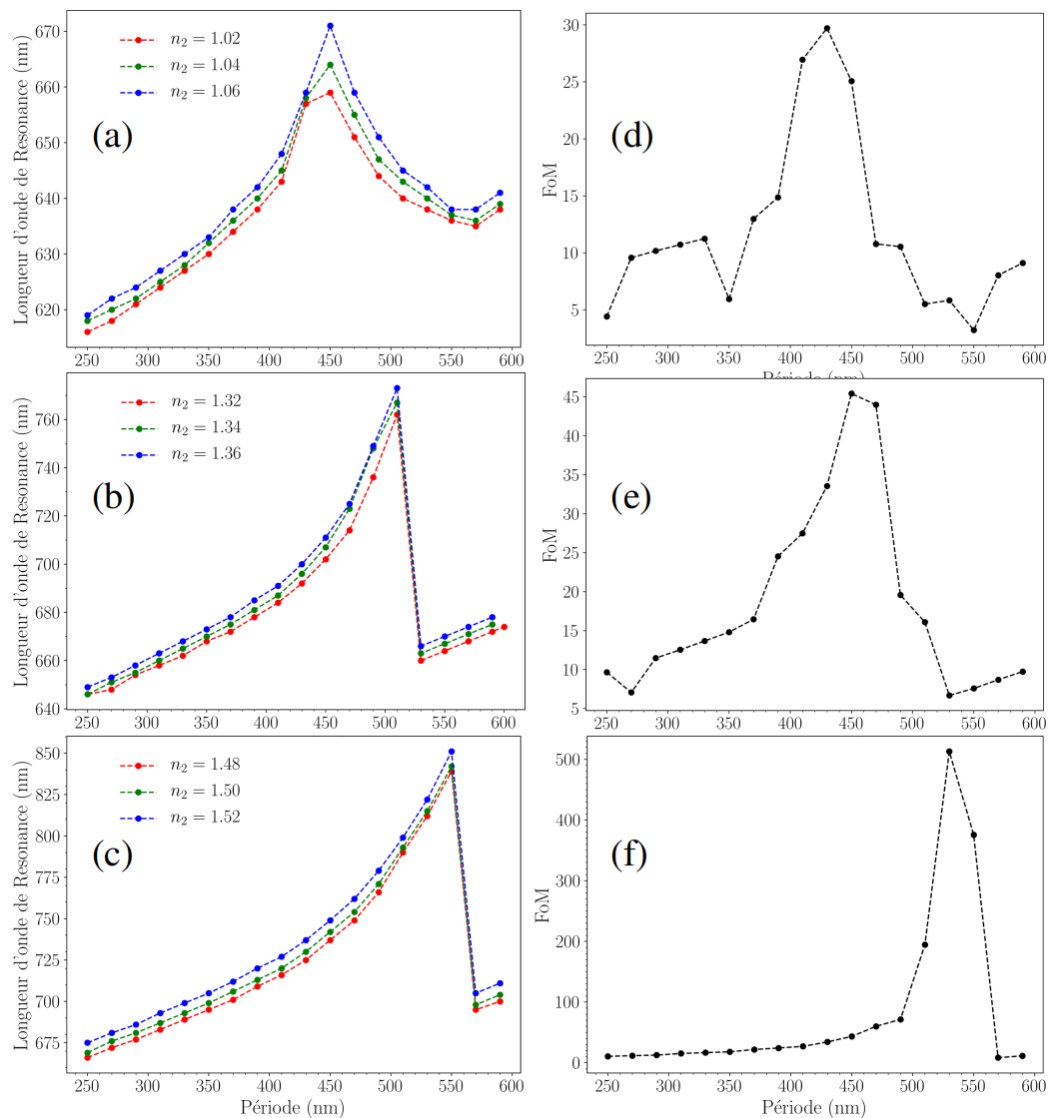


FIGURE 4.5 – (a), (b) et (c) Évolution en fonction de la période de la position de la résonance relevées des spectres calculés dans le cas des 03 milieux considérés. (d), (e) et (f) Figures de Mérite correspondantes.

sublongueurs d'onde. Des rapports précédents ont montré des améliorations de la FoM des capteurs plasmoniques en couplant les résonances plasmoniques de NPs de diamètres plus élevés.[12, 105] Nos résultats suggèrent que de telles performances peuvent être obtenues avec des réseaux de NPs ayant des diamètres plus petits, éclairés en incidence normale dans le domaine du visible. Nos résultats soulignent aussi l'importance de la nature de la matrice diélectrique qui entoure les réseaux périodiques et montrent qu'une configuration symétrique est souhaitable pour optimiser la détection.

4.3 Sensibilité au dépôt de couches fines diélectriques

Dans cette partie, on se propose d'étudier, en variant la période, la sensibilité de nos réseaux en perturbant leur environnement diélectrique par un dépôt de couches fines diélectriques et transparentes d'indice $n = 1.45$.

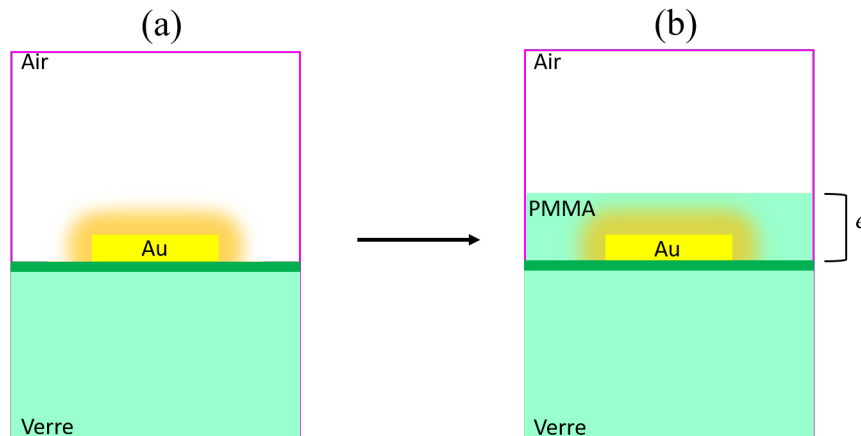


FIGURE 4.6 – Schématisation de la structure, telle que simulée dans le code FDTD, un ND d'or déposés sur une couche d'ITO supportée par un substrat en verre entouré (a) d'air subit un changement d'indice de réfraction n en surface par le dépôt de couche fines de PMMA d'épaisseur e .

Partant de la conclusion que le couplage plasmonique à longue distance, représenté par la résonance SLR, est plus fort et efficace lorsque le réseau de NPs métalliques est inséré dans un milieu diélectrique symétrique, nous nous proposons d'étudier l'effet de l'épaisseur d'un diélectrique, déposé sur le réseau de NPs et ayant un indice de réfraction proche de celui du substrat, sur la résonance LSP de ce réseau. Notons que le but initial du travail expérimental était de trouver à partir de quelle épaisseur du diélectrique déposé et dont l'indice de réfraction est proche de celui du substrat pouvons-nous considérer le milieu comme symétrique? En effet, dans les calculs FDTD, nous considérons le substrat et le superstrat comme des milieux semi-infini et ce en ayant recours aux conditions aux limites PML. Expérimentalement, ces deux milieux sont finis.

Dans cette étude, nous nous intéressons à la réponse optique en champ lointain en faisant varier l'épaisseur du diélectrique déposée sur les réseaux. Ceci revient donc à étudier la sensibilité de nos structures au dépôt de couches fines. En effet, nous nous attendons à un décalage vers le rouge de la résonance plasmonique induit par la modification de l'indice de réfraction suite au différents dépôts.

Ainsi, nous avons préalablement effectué des calculs FDTD afin de déterminer cette épaisseur. Nous avons simulé la réponse optique en champ lointain des réseaux de ND d'or déposés sur un substrat en verre recouvert d'TTO en fonction de différentes épaisseurs e d'une couche d'indice $n = 1.45$ recouvrant ces réseaux (tel que décrit dans la figure 4.6). Cet indice correspond à celui du Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) utilisé dans le cadre des expériences.

Les fig 4.7(a-d) présentent les spectres d'extinction calculés pour différentes périodes en fonction de l'épaisseur de PMMA. Comme attendu, quelque soit la période, les positions des résonances LSP se décalent vers le rouge lorsqu'on augmente l'épaisseur e , ce qui est lié à l'augmentation de l'indice de réfraction effectif de la matrice diélectrique.[65] Cependant, nous constatons que ce décalage cesse à une certaine épaisseur à partir de laquelle la résonance se stabilise indiquant qu'on a atteint un régime où le superstrat peut être considéré comme un milieu semi-infini. Pour mieux rendre compte de celà, on rapporte sur les fig 4.7(a'-d') la position de la résonance relevée sur les spectres d'extinction calculés en fonction de e . Pour les petites périodes ($P=240-300$ nm), où le mode LSP domine, la longueur d'onde de résonance se décale vers le rouge pour les petites épaisseurs mais très vite un plateau est atteint à partir d'une épaisseur de saturation d'environ 100 nm. Pour des périodes correspondant à un régime de couplage à l'AR ($P=490-520$ nm), la résonance se décale aussi mais cette fois une épaisseur e plus importante (plus de 290 nm) est requise pour avoir une résonance stabilisée en longueur d'onde.

Donc, l'épaisseur de saturation à partir de laquelle on peut considérer le milieu comme symétrique dépend de la nature des modes excités. En effet, comparative-ment aux modes SLR, les modes type LSP semblent moins sensibles aux variations de e . Ceci peut s'expliquer par la portée du plasmon qui est plus importante en présence d'un fort couplage à longue distance. En effet, l'extension spatiale du champ électromagnétique du mode SLR est plus importante que celle d'un mode de type LSP.

Dans le but de confirmer ces résultats relatifs à l'effet de la couche du PMMA sur la résonance plasmonique, l'étude numérique précédente est refaite expérimentalement. Plusieurs épaisseurs de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA de masse molaire 950K dans du chlorobenzène) sont déposées par spin coating sur les réseaux lithographiques décrit plus hauts. Nous contrôlons l'épaisseur des couches en réglant la vitesse de rotation du spin-coateur. La figure 4.8 montre quelques épaisseurs mesurées par AFM (Atomic Force Microscopy) à différentes vitesses où nous constatons que celles-ci diminuent de manière exponentielle lorsque la vitesse de dépôt augmente. Une épaisseur minimale de 70 nm de PMMA est atteinte pour un dépôt à la vitesse maximale de 6000 tours/min pendant 1 min et recuit à 180 °C à l'air libre pendant 3 min. Afin d'étudier l'effet de ces épaisseurs sur la résonance

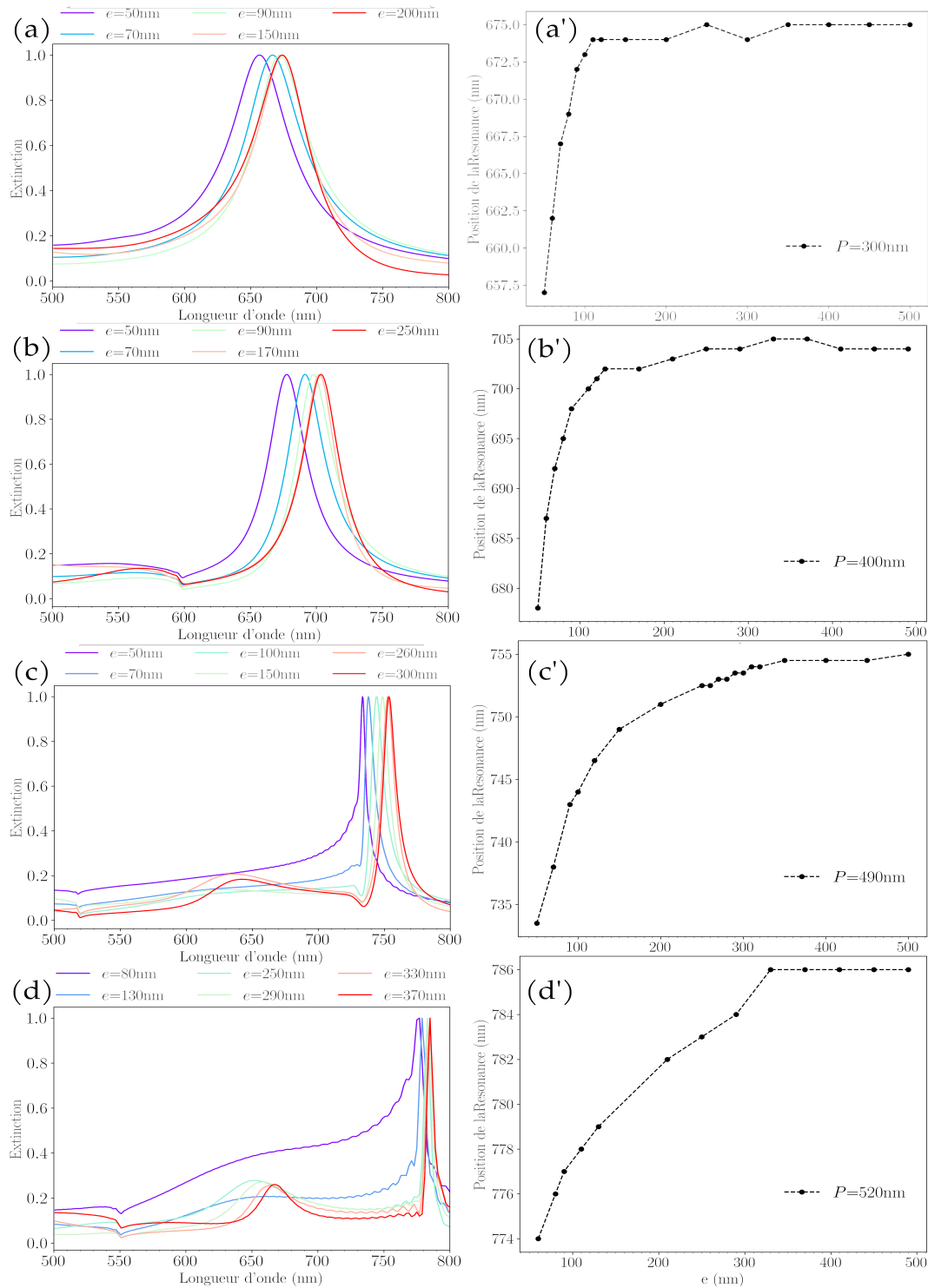


FIGURE 4.7 – Spectres d’extinction FDTD calculés dans l’air pour des réseaux carrés de nanodisques d’or de diamètre $D=100$ nm, hauteur $h=50$ nm et (a) $P=300$ nm, (b) $P=400$ nm, (c) $P=490$ nm et (d) $P=520$ nm recouverts de différentes épaisseurs e de PMMA. (a’-d’) Position de la résonance plasmonique déduite des spectres associés en (a-d).

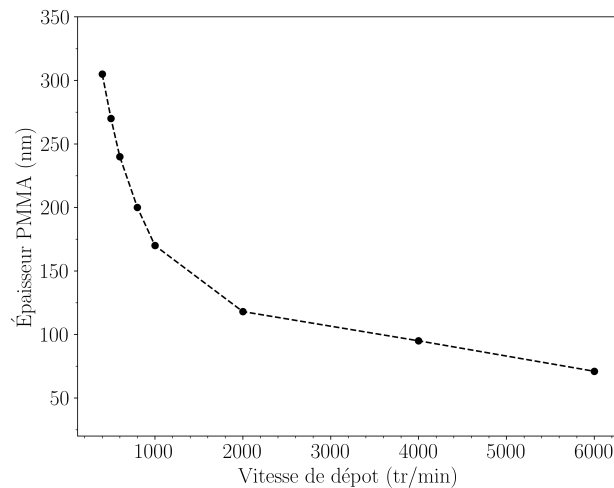


FIGURE 4.8 – Épaisseur de PMMA déposée par spin-coating sur un substrat en verre en fonction de la vitesse de rotation.

plasmonique, nous mesurons par micro-spectroscopie UV-Vis les spectres d'extinction associés à chaque épaisseur. Il est à noter qu'entre deux dépôt de couches de PMMA, l'échantillon est plongé dans un bain d'acétone à 40°C pendant 2h pour retirer la première couche puis séché à l'azote avant de passer au dépôt de la couche suivante.

Les résultats expérimentaux présentés sur la figure 4.9 sont en bon accord avec ceux calculés par FDTD et présentés sur la figure 4.7. En effet, de même que précédemment, la position de la résonance se décale vers les grandes longueurs d'onde en augmentant l'épaisseur du dépôt jusqu'à atteindre une épaisseur de PMMA de saturation où la longueur d'onde de résonance devient constante. Cette épaisseur est plus importante en régime SLR indiquant une forte sensibilité de la résonance à la variation d'indice de réfraction de l'environnement induite par la présence des couches de PMMA. Néanmoins, nous constatons que les longueurs d'onde de résonance mesurées sont décalées vers les petites longueurs par rapport à celles calculées. Ceci est principalement dû au recuit nécessaire pour la fixation du PMMA que subit indirectement les nanostructures. En effet, Tinguely *et al.* [97] ont montré qu'un recuit de 5 min à 180 °C de réseaux de ND d'or modifie la fonction diélectrique de l'or et lisse les contours des NPs en éliminant les rugosités ce qui ont pour conséquence un décalage vers le bleu de la résonance plasmonique ainsi d'une amélioration de la qualité de la résonance.

La figure 4.10 montre l'épaisseur de saturation déduite des spectres calculés et mesurés en fonction de la période. Elle augmente au fur et à mesure que la période augmente. Pendant le régime LSPR ($P \sim 240-350$ nm), la résonance ne ressent plus

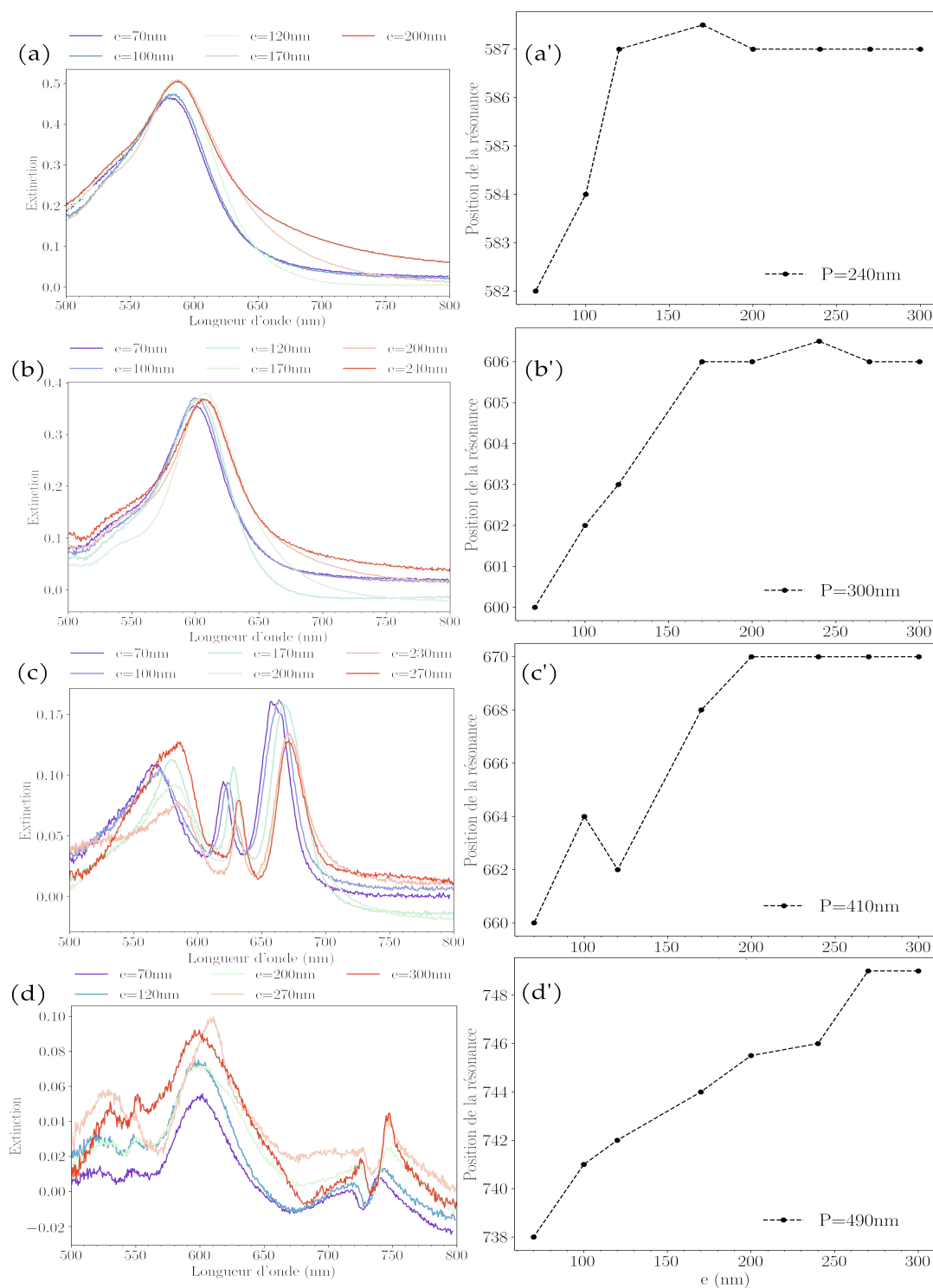


FIGURE 4.9 – Spectres d’extinction mesurés dans l’air dans le cas des réseaux carrés de nanodisques d’or de diamètre $D=100$ nm, hauteur $h=50$ nm et pour différentes valeurs de l’épaisseur e de la couche de PMMA déposée. (a) $P=240$ nm, (b) $P=300$ nm, (c) $P=410$ nm et (d) $P=490$ nm. (a’-d’) Position de la résonance plasmonique déduite des spectres associés en (a-d).

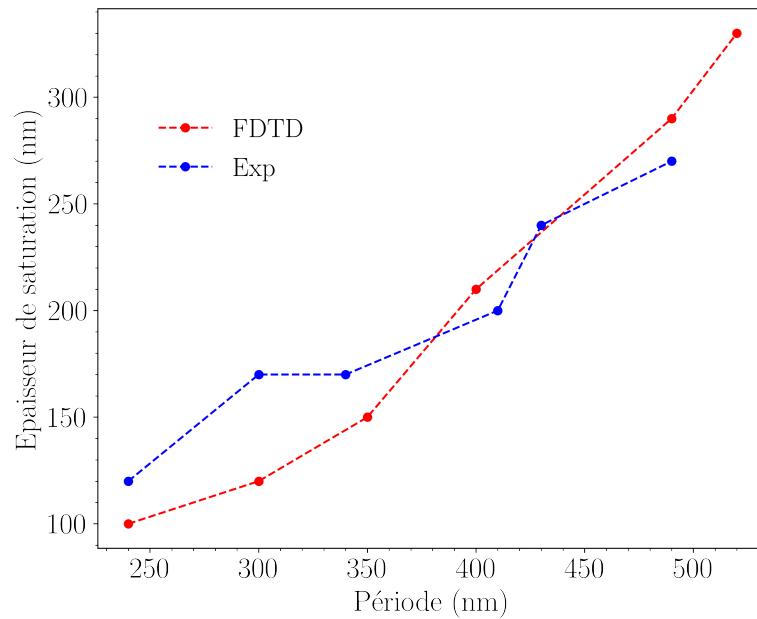


FIGURE 4.10 – Épaisseurs expérimentales et FDTD de PMMA de saturation en fonction de la période du réseau.

l'effet de l'augmentation de l'épaisseur du PMMA à partir d'une épaisseur d'environ 100 nm tandis que dans le régime ($P \sim 400-520$ nm) elle continue de ressentir ces effet jusqu'à une épaisseur $e = 300$ nm. Pour des périodes au delà de celles présentées ici (au-delà du couplage avec l'AR et retour à un régime LSPR) nous présumons que l'épaisseur de saturation redevient faible.

Les résultats présentés nous renseignent différemment sur la sensibilité en surface de nos réseaux nanostructurés soulignant l'importance d'un paramètre cruciale qui est la période. Un choix adéquat de la période mène à l'excitation de modes SLR qui présentent clairement une meilleure sensibilité comparée à celle des résonances classiques de type LSP. Ceci est due à la portée du champ électromagnétique du mode SLR fortement excité.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré l'amélioration de la sensibilité de détection de nos substrats plasmoniques à l'aide des modes hybrides SLR excités des réseaux de NPs d'or. L'indice de réfraction de la matrice diélectrique a été modifié de deux façons différentes, permettant d'étudier la sensibilité en volume et au dépôt en surface de couches finies de diélectrique. Dans le cas de la détection en volume, nous avons montré une amélioration de la FoM des résonances SLR de plus de 1 ordre de grandeur par rapport à celle des LSPR. Plus important encore, nous devons accorder

une attention particulière à la nature de la matrice diélectrique qui entoure les réseaux périodiques et privilégier une configuration symétrique pour des performances optimales en détection. En surface, la résonance plasmonique se trouve sensible aux dépôts de couches fines de PMMA jusqu'à atteindre une épaisseur de saturation où la longueur d'onde de résonance se stabilise. Cette épaisseur de saturation se trouve être plus importante en présence des modes SLR indiquant sa forte sensibilité de la structure à la variation d'indice de réfraction de l'environnement due à la portée du plasmon, plus importante en régime de fort couplage à longue distance

Conclusion et perspective

Dans ce travail, nous avons présenté les principes de base du couplage longue distance entre les nanoparticules plasmoniques donnant lieu au mode hybride dit SLR (Surface Lattice Resonance). Les principaux paramètres pour moduler ce mode sont la taille des NPs et la période de réseau, car ils contrôlent l'interaction cohérente des plasmons. Une augmentation de la période entraîne le décalage de la résonance et diminue fortement sa largeur spectrale.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'impact du pas du réseau sur la propriétés optique en champ lointain et en champ proche en considérant des réseaux de nanodisques d'or. Nous avons montré que les réponses optiques en champ lointain et en champ proche présentent un comportement similaire, ce qui nous a permis de confirmer le lien direct entre un facteur de qualité élevé et une forte exaltation du champ électrique local. De plus, pour des périodes supérieures à la période critique de fort couplage plasmonique, longueur d'onde correspondant au maximum d'exaltation calculée en champ proche est décalée vers le bleu par rapport à celle d'extinction calculée en champ lointain, ce qui est contraire au comportement habituel dans le cas des réseaux sub-longueurs d'onde. Nous avons attribué ce phénomène inhabituel aux ordres supérieurs de diffraction qui apparaissent pour des grandes périodes.

Par la suite, nous avons remplacé le réseau de particule plasmonique d'or par un réseau de particules magnétiques de cobalt et montré de que ce dernier présente des résonances LSP bien définies dans la gamme du visible. Les paramètres topographiques tels que la forme, la taille et la hauteur des particules, mais aussi la distance interparticulaire ont un impact significatif sur la résonance. Nous avons démontré, sous certaines conditions sur le pas du réseau, que les facteurs de qualité dans le cas du cobalt peuvent être comparables à ceux des NPs d'Au. L'oxydation de ces particules de cobalt se limite à quelques nanomètres à la surface des particules formant une fine couche de passivation. Ce genre de nanostructures pourraient conduire à des systèmes où les propriétés magnétiques pourraient être contrôlées via la résonance plasmonique et/ou un stimulus optique externe.

Une autre étude, menée dans le cadre de ce travail thèse, a porté sur les propriétés optiques des réseaux binaires de NPs d'or de diamètres différents. Nous avons

mis en évidence l'émergence de deux modes plasmoniques hybrides grâce à l'asymétrie du motif élémentaire et à l'effet du réseau (couplage à longue distance). Le premier mode dit symétrique et est associé à des oscillations de charges en phase entre les deux disques. Le deuxième mode est antisymétrique et correspond à des oscillations de charges en opposition de phase entre les disques. Nous avons également montré qu'en tirant profit des interactions à longue distance, il est possible de contrôler la longueur d'onde et le facteur de qualité du mode asymétrique, ou même d'annuler ou de maximiser cette interaction donnant lieu à cette hybridation. Le facteur de qualité du mode asymétrique peut être considérablement amélioré, et des valeurs expérimentales atteignant $Q = 60$ pour l'or ont été obtenues dans le cas d'un réseau de NPs en or inséré dans un milieu asymétrique et éclairé en incidence normale. En somme, l'effet collectif du réseau a donné lieu à un scénario d'hybridation beaucoup plus riche comparé à une hybridation de LSP dans une configuration à interaction courte portée, offrant aussi la possibilité de concevoir des dispositifs optiques innovants.

Enfin, dans la dernière partie de la thèse la fine largeur spectrale de la SLR est exploitée pour améliorer la figure de mérite (FoM) des capteurs plasmoniques par rapport à l'utilisation des modes LSPR. En effet, les modes SLR des réseaux de nanodisques sont étudiés pour des applications potentielles de détection en s'appuyant sur les décalage spectral de cette résonance en réponse à une faible variation de l'indice de réfraction de la matrice diélectrique. Ce dernier a été modifié de deux façons différentes, permettant d'étudier la sensibilité en volume et au dépôt en surface de couches finies de diélectrique. Les résultats obtenus ont révélé une FoM élevée et une sensibilité accrue de la résonance du mode SLR à la variation d'indice de réfraction dans les deux cas considérés. De plus, nous avons montré l'importance de la nature de la matrice diélectrique qui entoure les réseaux périodiques. Nos résultats ont montré que les configurations symétriques sont à privilégier pour avoir de meilleures performances en détection.

De nombreuses perspectives apparaissent à l'issue de cette thèse.

Il serait intéressant d'approfondir l'étude sur les réseaux binaires, afin d'optimiser d'avantage le couplage à longue distance, en variant le pas du réseau dans la direction parallèle à la polarisation de l'onde incidente ou même d'alterner les deux nanodisques dans les deux directions x et y pour s'affranchir des effets de la polarisation. Comme application envisagée, une étude expérimentale menée, à ITODYS, où nous mettons en évidence la réponse optique en champ proche des réseaux binaires, par une stratégie basée sur la fonctionnalisation de surface induite à l'aide de sels de Diazonium. Cette stratégie nous permet de mettre au point une technique pour cartographier l'intensité du champ électrique local. Cette étude s'appuie pour son optimisation sur nos calculs FDTD.

Comme nous l'avons constaté tout au long de cette thèse, les spectres expérimentaux présentaient une bande spectrale toujours plus large comparée à celle de nos calculs FDTD, différence attribuée aux imperfections et au rugosités de surface liées au processus de fabrication des NPs. Il est possible de réduire cet écart grâce au recuit des réseaux lithographiques.[97] En effet, le recuit aide à "lisser" la surface des NPs et permet d'obtenir ainsi des résonances mieux définies et plus fines. Il serait donc intéressant de mener des études sur différents types de réseau en faisant un recuit préalablement à la caractérisation optique. Cependant, il est à noter, que ce recuit altère la fonction diélectrique du métal impactant ainsi la position de la résonance plasmonique qui se décale vers le bleu.

Pour des applications en détection, il serait intéressant d'étendre l'étude menée dans le cadre de cette thèse aux cas des réseaux binaires à résonances très étroites permettant ainsi de concevoir des détecteurs moléculaires.

Annexe A

Méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel (FDTD)

La complexité de la fabrication et de la caractérisation des cristaux photoniques aux fréquences optiques rendent coûteuses en temps et en argent ces études expérimentales. Le développement de méthodes de modélisation numériques robustes s'avère primordial non seulement pour une meilleure optimisation des coûts et du temps mais également pour accéder aux données auxquelles l'expérimentateur n'est pas en mesure d'obtenir. Les calculs théoriques liés aux nanostructures photoniques reposent sur la résolution numérique des équations de Maxwell. La méthode des différences finies dans le domaine temporel, basée sur le schéma de K. S. Yee [106], a été mise à profit à cet effet. Cette méthode permet de simuler la plupart des systèmes électromagnétiques [107]. Dans cette annexe, nous donnons les grandes lignes de cette méthode numérique que nous avons utilisée tout au long de ce travail de thèse.

A.1 Bases de la méthode FDTD

Pour étudier la propagation d'une onde EM ainsi que les phénomènes de résonance dans les dispositifs optiques, nous avons besoin de résoudre les équations de Maxwell décrites dans le chapitre 1. Rappelons qu'en considérant un milieu homogène et isotrope, les équations 1.3 et 1.4 s'écrivent sous leur forme différentielle comme suit :

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right] \quad (\text{A.1a})$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right] \quad (\text{A.1b})$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right] \quad (\text{A.1c})$$

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

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

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

Ces équations différentielles décrivent une situation dans laquelle la variation temporelle du champ \vec{E} dépend de la variation spatiale du champ \vec{H} et vice versa. L'algorithme développé par K. Yee est adopté pour résoudre numériquement ces équations.

Algorithme de Yee

Dans l'algorithme de Yee, les dérivées partielles des équations A.1 sont approximées par des différences finies centrées. La discrétisation spatiale selon cet algorithme est telle que schématisée sur la figure A.1.

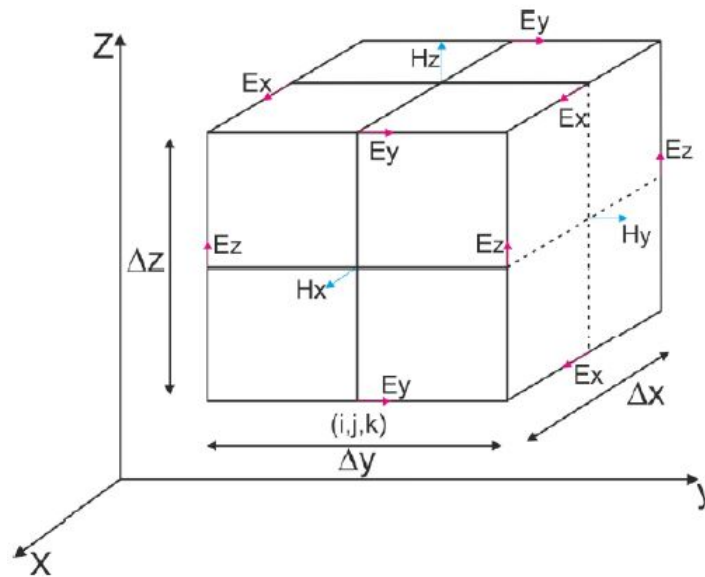


FIGURE A.1 – Cellule élémentaire de Yee à 3D.

L'algorithme calcule les composantes temporelles de \vec{E} et \vec{H} grâce à la méthode saute-mouton (Fig.A.2) qui consiste à alterner les valeurs de \vec{E} et \vec{H} d'un l'intervalle de $\frac{\Delta t}{2}$. Ainsi, les composantes de \vec{E} sont calculées aux instants $t = 0, \Delta t, 2\Delta t \dots$ pendant que celles de \vec{H} sont calculées à $t = 0.5\Delta t, 1.5\Delta t, 2.5\Delta t \dots$. Les composantes de \vec{E} et \vec{H} sont, aussi, séparées par un demi pas spatial, tel que schématisé sur la figure A.2.

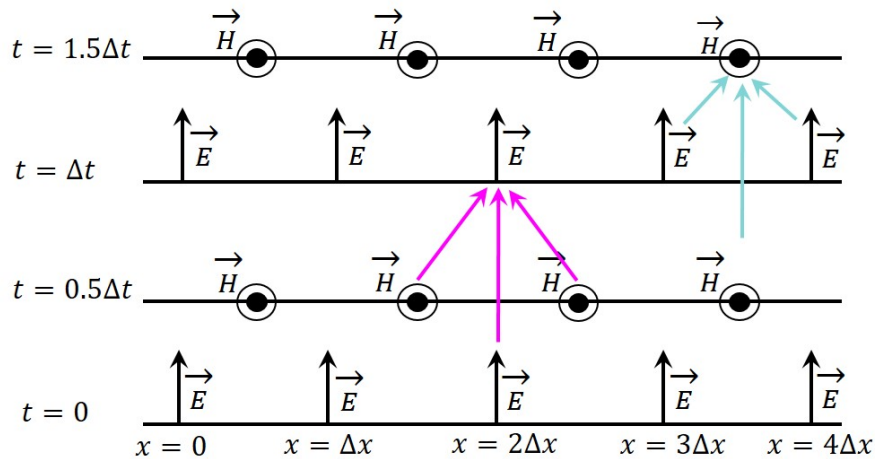


FIGURE A.2 – Schéma montrant les points spatio-temporels de calcul des composantes électromagnétique selon le schéma de Yee.

Équations de Maxwell aux différences centrées

En considérant U comme une composante quelconque du champ en un point spatial FDTD associé aux entiers (i, j, k) qui correspondent aux coordonnées $(x_i, y_j, z_k) = (i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z)$ à l'instant $t = n\Delta t$, alors :

$$U^n(i, j, k) = U(i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z, n\Delta t) \quad (\text{A.2})$$

Les dérivées partielles figurant dans les équations de Maxwell sont approchées aux différences finies centrées comme suit :

$$\frac{\partial U(x, y, z, t)}{\partial x} = \frac{U(x + \Delta x/2, y, z, t) - U(x - \Delta x/2, y, z, t)}{\Delta x} + 0(\Delta x^2) \quad (\text{A.3})$$

L'application de cette approximation aux équations aux dérivées partielles A.1 mène au système d'équation de mise à jour des composantes des champs suivant :

$$E_x^{n+1}(i, j, k) = E_x^n(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\epsilon(i, j, k)} \left\{ \frac{H_z^{n+1/2}(i, j, k) - H_z^{n+1/2}(i, j-1, k)}{\Delta y} - \frac{H_y^{n+1/2}(i, j, k) - H_y^{n+1/2}(i, j, k-1)}{\Delta z} \right\} \quad (\text{A.4a})$$

$$E_y^{n+1}(i, j, k) = E_y^n(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\epsilon(i, j, k)} \left\{ \frac{H_x^{n+1/2}(i, j, k) - H_x^{n+1/2}(i, j, k-1)}{\Delta z} - \frac{H_z^{n+1/2}(i, j, k) - H_z^{n+1/2}(i-1, j, k)}{\Delta x} \right\} \quad (\text{A.4b})$$

$$E_z^{n+1}(i, j, k) = E_z^n(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\epsilon(i, j, k)} \left\{ \frac{H_y^{n+1/2}(i, j, k) - H_y^{n+1/2}(i-1, j, k)}{\Delta x} - \frac{H_x^{n+1/2}(i, j, k) - H_x^{n+1/2}(i, j-1, k)}{\Delta y} \right\} \quad (\text{A.4c})$$

$$H_x^{n+1/2}(i, j, k) = H_x^{n-1/2}(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\mu_0} \left\{ \frac{E_y^n(i, j, k+1) - E_y^n(i, j, k)}{\Delta z} - \frac{E_z^n(i, j+1, k) - E_z^n(i, j, k)}{\Delta y} \right\} \quad (\text{A.4d})$$

$$H_y^{n+1/2}(i, j, k) = H_y^{n-1/2}(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\mu_0} \left\{ \frac{E_z^n(i+1, j, k) - E_z^n(i, j, k)}{\Delta x} - \frac{E_x^n(i, j, k+1) - E_x^n(i, j, k)}{\Delta z} \right\} \quad (\text{A.4e})$$

$$H_z^{n+1/2}(i, j, k) = H_z^{n-1/2}(i, j, k) + \frac{\Delta t}{\mu_0} \left\{ \frac{E_x^n(i, j+1, k) - E_x^n(i, j, k)}{\Delta y} - \frac{E_y^n(i+1, j, k) - E_y^n(i, j, k)}{\Delta x} \right\} \quad (\text{A.4f})$$

Dispersion et stabilité numériques

La discrétisation spatiale peut entraîner une dispersion non-physique des signaux qui se propagent dans la fenêtre de calcul. Pour y remédier, cette discrétisation doit être suffisamment petite pour échantillonner la longueur d'onde λ des signaux avec un nombre suffisant de points. Ainsi, le pas spatial doit satisfaire au moins le critère suivant :

$$\max(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \leq \frac{\lambda_{\min}}{20} \quad (\text{A.5})$$

Où v_{\max} est la vitesse maximale de propagation dans le milieu étudié, en général, la vitesse de la lumière dans le vide.

D'autre part, et pour assurer une stabilité numérique du schéma FDTD, les pas de discrétisation spatio-temporelle doivent satisfaire le critère suivant :

$$\Delta t \leq \frac{1}{v_{max} \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}} \quad (\text{A.6})$$

Conditions aux limites

Les conditions aux limites constituent un point très important dans cette méthode. Généralement, deux types de conditions sont utilisées : les conditions périodiques de Floquet-Bloch pour décrire la périodicité d'un cristal photonique et les conditions d'absorption aux frontières permettant de modéliser l'espace libre. Parmi les conditions d'absorption aux limites, la plus utilisée est celle de type PML de Bérenger (Perfectly Matched Layer) [108]. Cette dernière consiste à délimiter la fenêtre de calcul par un milieu absorbant artificiel, de même indice que le milieu FDTD, permettant d'avoir une adaptation d'impédance à leur interface qui satisfait :

$$\frac{\sigma^m}{\mu} = \frac{\sigma^e}{\epsilon} \quad (\text{A.7})$$

où σ_m et σ_e sont, respectivement, les conductivités magnétique et électrique du milieu absorbant (couches PML). Ces PML permettent d'éviter toute réflexion parasite de l'onde EM sur l'objet qui polluerait le signal physique réel.

La méthode FDTD est une technique de modélisation numérique très robuste et parfaitement adaptée aussi bien aux structures périodiques qu'apériodiques. Il est également possible de lui intégrer la nature dispersive des milieux considérés en faisant appel aux modèles analytiques de dispersion et aux valeurs expérimentales de leur fonction diélectrique publiées dans la littérature [28, 30].

A.2 Description du code de calcul FDTD utilisé

Pour étudier les propriétés optiques de nos nanostructures, nous avons utilisé un code de calcul 3D-FDTD, développé au sein de l'équipe Photonique du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de Tizi-Ouzou (UMMTO) en collaboration avec le professeur F.I BAIDA de l'équipe Nano-Optique du Département d'Optique P. M. Duffieux de Besançon (FEMTO-ST, Université de Bourgogne-Franche-Comté). Les différentes structures étudiées consistent en des réseaux bi-périodiques de nanoparticules métalliques (Au ou Co) déposées sur un substrat (verre). Elles sont périodiques suivant les deux directions x et y et finie selon z . Pour la fenêtre de calcul FDTD, nous ne considérons qu'une seule maille élémentaire dans le plan (xy) (voir le schéma de la figure A.3), et la périodicité est reproduite grâce aux conditions aux limites de Floquet Bloch appliquées aux bords. L'espace libre suivant la direction z

est modélisé à l'aide des conditions aux limites absorbantes de type PML de Berenger. Ces couches PML, conçues pour absorber les ondes propagatives sont suffisamment éloignées des particules métalliques pour éviter tout contact avec les ondes évanescentes.

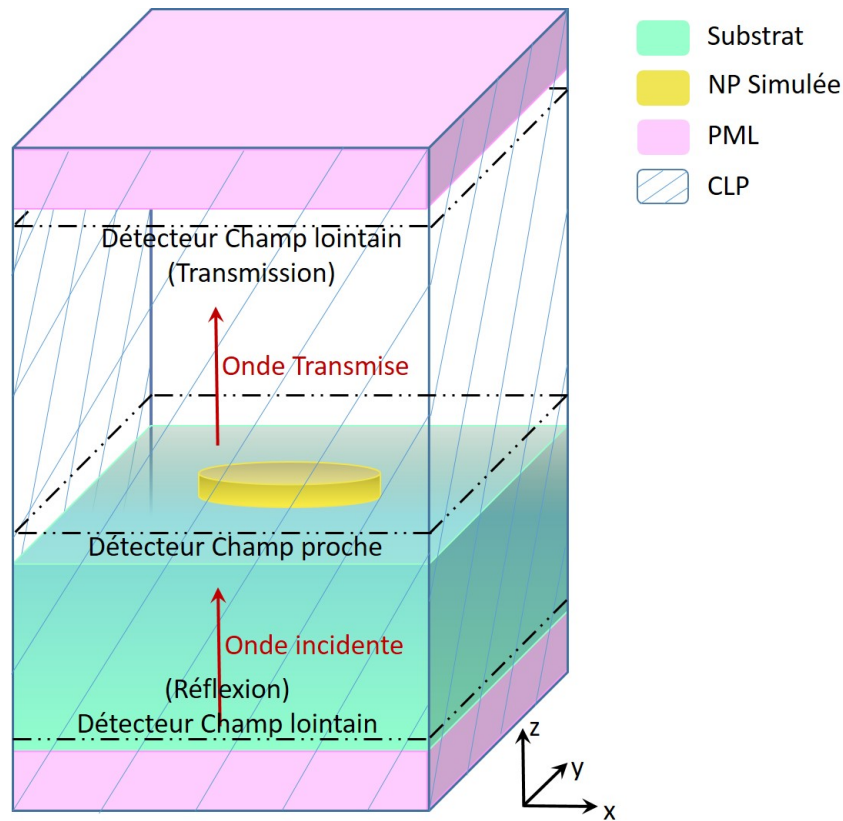


FIGURE A.3 – Schéma de la fenêtre de calcul 3D-FDTD.

Pour gagner en espace mémoire et décrire correctement la forme des nanoparticules, nous avons adopté un maillage non-uniforme : maillage fin au niveau des nanoparticules et grossier partout ailleurs dans la fenêtre de calcul. La dispersion des métaux (Au et Co) dans le domaine optique est décrite par le modèle de Drude à deux points critique [109], qui reproduit correctement les valeurs expérimentales de leur fonction diélectrique publiées par Johnson et Christy [28]. Ce modèle est également considéré pour décrire la faible dispersion de l'ITO dans cette gamme.

Pour les calculs en champ lointain, la structure est éclairée par une onde plane (à profil gaussien) se propageant en incidence normale du côté substrat et les composantes temporelles du champ sont enregistrées dans un plan (xy) placé loin des nanoparticules du côté superstrat. Le passage au domaine fréquentiel se fait par le biais d'une transformée de Fourier. L'extinction est calculée à l'aide de la relation $\log_{10} \left(\frac{1}{T} \right)$, où T est la transmission normalisée.

Pour les spectres en champ proche, le détecteur est placé aux voisinages des nanoparticules où on calcule l'intensité du champ électrique. L'exaltation est calculée comme le rapport entre la moyenne de l'intensité du champ électrique calculée en présence des NPs métalliques et la moyenne de l'intensité du champ électrique calculée au même endroit mais en absence des nanoparticules.

Pour les cartographies en champ proche, la structure est éclairée avec une onde monochromatique à la longueur d'onde désirée et la distribution de l'intensité du champ électrique est calculée à 3 nm au-dessus des nanoparticules. Le signe de la densité de charge électrique est donné par la partie réelle de la composante perpendiculaire du champ électrique calculé [95] et cartographié dans le plan situé à 3 nm au-dessus des NPs.

Annexe B

Fabrication et caractérisation des réseaux nanostructurés

B.1 Lithographie électronique

La lithographie électronique (EBL) utilise un microscope électronique à balayage (MEB) modifié pour graver un motif personnalisé à l'échelle nanométrique en concentrant un faisceau d'électrons sur une couche sensible aux électrons. L'EBL a été développée pour la première fois en 1967 [110] et a fait l'objet d'améliorations techniques pour atteindre une résolution spatiale élevée.

Dans un système EBL à gravure directe, un faisceau d'électrons fin est focalisé sur un substrat en verre recouvert d'une couche de résine (electron beam resist). Le faisceau d'électrons est focalisé en utilisant des balayages vectoriels et contrôlé par un blanker pour activer et désactiver le faisceau. Une fois le motif transféré sur la résine, selon le type de résine (positive ou négative), la partie gravée est exposée à l'aide d'un révélateur. Cela laisse un motif de nanostructure qui peut être traité ultérieurement avec des techniques de dépôt de métal et de lift-off. Le diamètre du faisceau d'électrons étant à l'échelle de l'angström, la résolution de l'EBL est très élevée pour la fabrication de structures de 10 nm [111]. Comme le faisceau d'électrons est focalisé sur un seul point du motif à la fois, l'EBL nécessite un long temps de traitement pour transférer un motif complet sur la résine.

Les réseaux de NPs étudiés sont fabriqués par lithographie électronique sur des substrats en verre (recouvert d'une couche conductrice en ITO). Pour produire les échantillons de surface $1 \times 1 \text{ cm}^2$, les substrats ont été nettoyés sous ultra-son dans de l'eau distillée, de l'acétone puis l'Ethanol. Ensuite, une solution de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA de masse molaire 950K dans du chlorobenzène de Allresist Chemicals) est déposée par spin-coating à 4000 tr/min pendant 1 min sur la surface du substrat pour former une couche de résine positive d'environ 100 nm. La résine est ensuite gravée avec le motif défini par exposition à un faisceau d'électrons dans la chambre du MEB. Les zones exposées sont retirées par développement chimique : 30 s dans une solution de développement MIBK :isopropanol puis 30 s

dans une solution stopper (Isopropanol) et enfin séché à l'Azote. Les zones exposées sont éliminées, laissant un masque pour le dépôt ultérieur d'or sous vide thermique. L'immersion de l'échantillon dans de l'acétone à 45 °C pendant 2 heures élimine le PMMA restant en retirant, aussi, l'or dans les zones non exposées. On obtient, finalement, des réseaux de NPs d'or périodiques dont la surface totale de chaque réseau est de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

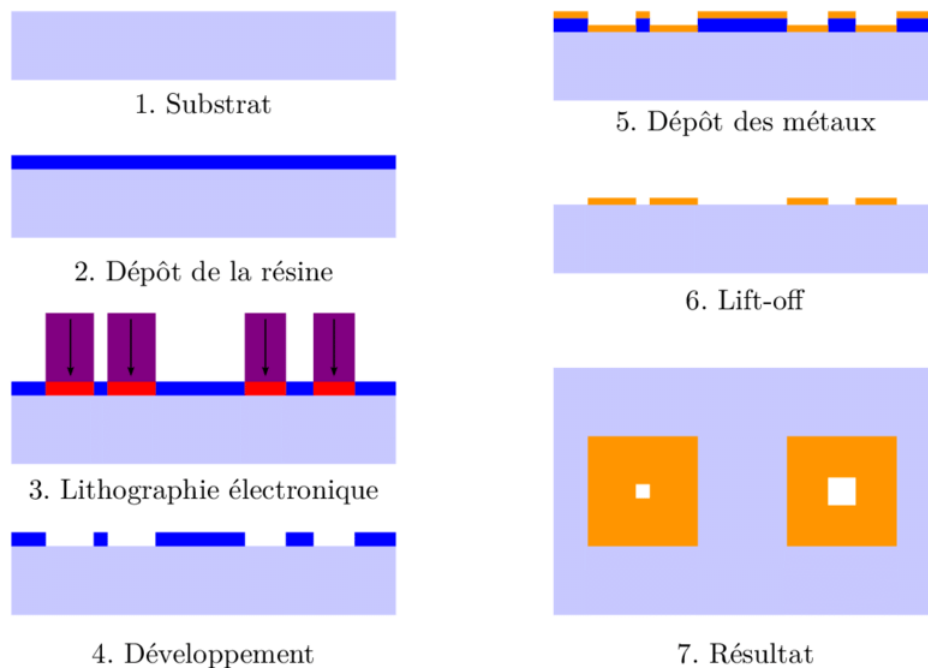


FIGURE B.1 – Etapes du processus EBL.

B.2 Micro-spectroscopie UV-Visible

La réponse optique a été mesurée par micro-spectroscopie d'extinction en champ clair dans la gamme spectrale 400-900 nm. Le spectromètre (LOT ORIEL modèle MS 260i) a été couplé à un microscope optique vertical (OLYMPUS BX 51) équipé d'un objectif $10\times$ (ouverture numérique N.A. 0.25). En insérant un condensateur à bonne distance entre la source lumineuse et le porte de l'échantillon, on s'assure d'avoir un spot lumineux éclairant l'échantillon de taille réduite et bien défini. La source lumineuse est une lampe halogène polarisée linéairement. La zone caractérisée a un diamètre d'environ $80 \mu\text{m}$, inférieur aux dimensions du réseau ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$).

Bibliographie

- [1] K. T. CARRON, W. FLUHR, M. MEIER, A. WOKAUN et H. LEHMANN, « Resonances of two-dimensional particle gratings in surface-enhanced Raman scattering », *JOSA B* **3**, 430-440 (1986).
- [2] V. MARKEL, « Coupled-dipole approach to scattering of light from a one-dimensional periodic dipole structure », *Journal of Modern Optics* **40**, 2281-2291 (1993).
- [3] S. ZOU, N. JANEL et G. C. SCHATZ, « Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes », *The Journal of chemical physics* **120**, 10871-10875 (2004).
- [4] S. ZOU et G. C. SCHATZ, « Narrow plasmonic/photonic extinction and scattering line shapes for one and two dimensional silver nanoparticle arrays », *The Journal of chemical physics* **121**, 12606-12612 (2004).
- [5] V. KRAVETS, A. KABASHIN, W. BARNES et A. GRIGORENKO, « Plasmonic surface lattice resonances : a review of properties and applications », *Chemical reviews* **118**, 5912-5951 (2018).
- [6] V. KRAVETS, F. SCHEDIN et A. GRIGORENKO, « Extremely narrow plasmon resonances based on diffraction coupling of localized plasmons in arrays of metallic nanoparticles », *Physical review letters* **101**, 087403 (2008).
- [7] B. AUGUIÉ et W. L. BARNES, « Collective resonances in gold nanoparticle arrays », *Physical review letters* **101**, 143902 (2008).
- [8] W. WANG, M. RAMEZANI, A. I. VÄKEVÄINEN, P. TÖRMÄ, J. G. RIVAS et T. W. ODOM, « The rich photonic world of plasmonic nanoparticle arrays », *Materials today* **21**, 303-314 (2018).
- [9] I. RAGHEB, M. BRAJK, S. LAU-TRUONG, A. BELKHIR, A. RUMYANTSEVA et al., « Surface Enhanced Raman Scattering on Regular Arrays of Gold Nanostructures : Impact of Long-Range Interactions and the Surrounding Medium », *Nanomaterials* **10**, 2201 (2020).

- [10] N. FÉLIDJ, J. AUBARD, G. LÉVI, J. R. KRENN, A. HOHENAU et al., « Optimized surface-enhanced Raman scattering on gold nanoparticle arrays », *Applied Physics Letters* **82**, 3095-3097 (2003).
- [11] S. H. SHAMS MOUSAVI, A. A. EFTEKHAR, A. H. ATABAKI et A. ADIBI, « Band-edge bilayer plasmonic nanostructure for surface enhanced Raman spectroscopy », *Acs Photonics* **2**, 1546-1551 (2015).
- [12] S. SADEGHI, W. WING et Q CAMPBELL, « Tunable plasmonic-lattice mode sensors with ultrahigh sensitivities and figure-of-merits », *Journal of Applied Physics* **119**, 244503 (2016).
- [13] B. ŠPAČKOVÁ, P. WROBEL, M. BOCKOVÁ et J. HOMOLA, « Optical biosensors based on plasmonic nanostructures : a review », *Proceedings of the IEEE* **104**, 2380-2408 (2016).
- [14] A. PIOT, S. K. EARL, C. NG, S. DLIGATCH, A. ROBERTS, T. J. DAVIS et D. E. GÓMEZ, « Collective excitation of plasmonic hot-spots for enhanced hot charge carrier transfer in metal/semiconductor contacts », *Nanoscale* **7**, 8294-8298 (2015).
- [15] T. SIMON, S. KOSTCHEEV, A. RUMYANTSEVA, J. BÉAL, D. GÉRARD et J. MARTIN, « Band-edge emission enhancement in sputtered ZnO thin films with ultraviolet surface lattice resonances », *arXiv preprint arXiv :2109.15221* (2021).
- [16] H. C. HULST et H. C. van de HULST, *Light scattering by small particles* (Courier Corporation, 1981).
- [17] S. A. MAIER, *Plasmonics : fundamentals and applications* (Springer Science & Business Media, 2007).
- [18] A. CSÁKI, O. STRANIK et W. FRITZSCHE, « Localized surface plasmon resonance based biosensing », *Expert review of molecular diagnostics* **18**, 279-296 (2018).
- [19] H. A. ATWATER et A. POLMAN, « Plasmonics for improved photovoltaic devices », *Materials for sustainable energy : a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, 1-11 (2011).
- [20] K. A. WILLETS, A. J. WILSON, V. SUNDARESAN et P. B. JOSHI, « Super-resolution imaging and plasmonics », *Chemical reviews* **117**, 7538-7582 (2017).

- [21] F. G. DE ABAJO, « Colloquium : Light scattering by particle and hole arrays », *Reviews of Modern Physics* **79**, 1267 (2007).
- [22] P. NORDLANDER, C OUBRE, E PRODAN, K LI et M. STOCKMAN, « Plasmon hybridization in nanoparticle dimers », *Nano letters* **4**, 899-903 (2004).
- [23] V. KRAVETS, A. KABASHIN, W. BARNES et A. GRIGORENKO, « Plasmonic surface lattice resonances : a review of properties and applications », *Chemical reviews* **118**, 5912-5951 (2018).
- [24] W. ZHAO et Y. JIANG, « Experimental demonstration of sharp Fano resonance within binary gold nanodisk array through lattice coupling effects », *Optics letters* **40**, 93-96 (2015).
- [25] X. YANG, G. XIAO, Y. LU et G. LI, « Narrow plasmonic surface lattice resonances with preference to asymmetric dielectric environment », *Optics express* **27**, 25384-25394 (2019).
- [26] A. ABASS, S. R.-K. RODRIGUEZ, J. GOMÉZ RIVAS et B. MAES, « Tailoring dispersion and eigenfield profiles of plasmonic surface lattice resonances », *ACS Photonics* **1**, 61-68 (2013).
- [27] M. BORN et E. WOLF, *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light* (Elsevier, 2013).
- [28] P. B. JOHNSON et R.-W. CHRISTY, « Optical constants of the noble metals », *Physical review B* **6**, 4370 (1972).
- [29] M. A. ORDAL, R. J. BELL, R. W. ALEXANDER, L. L. LONG et M. R. QUERRY, « Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared : Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W. », *Appl. Opt.* **24**, 4493-4499 (1985).
- [30] E. D. PALIK, *Handbook of optical constants of solids*, t. 3 (Academic press, 1998).
- [31] N. W. ASHCROFT et N. D. MERMIN, *Physique des solides* (EDP sciences, 2012).
- [32] A. VIAL, A.-S. GRIMAULT, D. MACÍAS, D. BARCHIESI et 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 (2005).

- [33] A. D. RAKIĆ, A. B. DJURIŠIĆ, J. M. ELAZAR et M. L. MAJEWSKI, « Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices », *Appl. Opt.* **37**, 5271-5283 (1998).
- [34] A. VIAL et T. LAROCHE, « Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations », *Applied physics B* **93**, 139-143 (2008).
- [35] P. G. ETCHEGOIN, E. LE RU et M MEYER, « An analytic model for the optical properties of gold », *The Journal of chemical physics* **125**, 164705 (2006).
- [36] A. J. HAES, C. L. HAYNES, A. D. MCFARLAND, G. C. SCHATZ, R. P. VAN DUYNÉ et S. ZOU, « Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy », *MRS bulletin* **30**, 368-375 (2005).
- [37] R. P. VAN DUYNÉ, « Molecular plasmonics », *Science* **306**, 985-986 (2004).
- [38] W. KNOLL, « Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves », *Annual review of physical chemistry* **49**, 569-638 (1998).
- [39] H KNOBLOCH, H BRUNNER, A LEITNER, F AUSSENEGG et W. KNOLL, « Probing the evanescent field of propagating plasmon surface polaritons by fluorescence and Raman spectroscopies », *The Journal of chemical physics* **98**, 10093-10095 (1993).
- [40] K. L. KELLY, E. CORONADO, L. L. ZHAO et G. C. SCHATZ, *The optical properties of metal nanoparticles : the influence of size, shape, and dielectric environment*, 2003.
- [41] K. A. WILLETS et R. P. VAN DUYNÉ, « Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing », *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 267-297 (2007).
- [42] J. ZHANG, L. ZHANG et W. XU, « Surface plasmon polaritons : physics and applications », *Journal of Physics D : Applied Physics* **45**, 113001 (2012).
- [43] S. KASANI, K. CURTIN et N. WU, « A review of 2D and 3D plasmonic nanostructure array patterns : fabrication, light management and sensing applications », *Nanophotonics* **8**, 2065-2089 (2019).
- [44] V. M. AGRANOVICH, *Surface polaritons* (Elsevier, 2012).
- [45] A. OTTO, « Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection », *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* **216**, 398-410 (1968).

- [46] E. KRETSCHMANN, H. RAETHER et al., « Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light », *Z. Naturforsch.* a **23**, 2135-2136 (1968).
- [47] J. N. ANKER, W. P. HALL, O. LYANDRES, N. C. SHAH, J. ZHAO et R. P. VAN DUYNÉ, « Biosensing with plasmonic nanosensors », *Nanoscience and Technology : A Collection of Reviews from Nature Journals*, 308-319 (2010).
- [48] G. MIE, « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen », *Annalen der physik* **330**, 377-445 (1908).
- [49] K. M. MAYER et J. H. HAFNER, « Localized surface plasmon resonance sensors », *Chemical reviews* **111**, 3828-3857 (2011).
- [50] S. LINK et M. A. EL-SAYED, « Simulation of the Optical Absorption Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant », *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 10531-10532 (2005).
- [51] X. ZHANG, E. M. HICKS, J. ZHAO, G. C. SCHATZ et R. P. VAN DUYNÉ, « Electrochemical tuning of silver nanoparticles fabricated by nanosphere lithography », *Nano letters* **5**, 1503-1507 (2005).
- [52] G. SI, Y. ZHAO, J. LV, M. LU, F. WANG et al., « Reflective plasmonic color filters based on lithographically patterned silver nanorod arrays », *Nanoscale* **5**, 6243-6248 (2013).
- [53] F. HAO, C. L. NEHL, J. H. HAFNER et P. NORDLANDER, « Plasmon resonances of a gold nanostar », *Nano letters* **7**, 729-732 (2007).
- [54] F. J. RODRÍGUEZ-FORTUÑO, M. MARTÍNEZ-MARCO, B. TOMÁS-NAVARRO, R. ORTUÑO, J. MARTÍ, A. MARTÍNEZ et P. J. RODRÍGUEZ-CANTÓ, « Highly-sensitive chemical detection in the infrared regime using plasmonic gold nanocrosses », *Applied Physics Letters* **98**, 133118 (2011).
- [55] F. WANG et Y. R. SHEN, « General properties of local plasmons in metal nanostructures », *Physical review letters* **97**, 206806 (2006).
- [56] N. J. HALAS, S. LAL, W.-S. CHANG, S. LINK et P. NORDLANDER, « Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures », *Chemical reviews* **111**, 3913-3961 (2011).

- [57] A. L. KOH, K. BAO, I. KHAN, W. E. SMITH, G. KOTHLEITNER et al., « Electron energy-loss spectroscopy (EELS) of surface plasmons in single silver nanoparticles and dimers : influence of beam damage and mapping of dark modes », *ACS nano* **3**, 3015-3022 (2009).
- [58] I. ZORIC, M. ZACH, B. KASEMO et C. LANGHAMMER, « Gold, platinum, and aluminum nanodisk plasmons : material independence, subradiance, and damping mechanisms », *ACS nano* **5**, 2535-2546 (2011).
- [59] S. RODRIGUEZ, M. SCHAAFSMA, A BERRIER et J. G. RIVAS, « Collective resonances in plasmonic crystals : Size matters », *Physica B : Condensed Matter* **407**, 4081-4085 (2012).
- [60] Q. LE-VAN, E. ZOETHOUT, E.-J. GELUK, M. RAMEZANI, M. BERGHUIS et J. GÓMEZ RIVAS, « Enhanced quality factors of surface lattice resonances in plasmonic arrays of nanoparticles », *Advanced Optical Materials* **7**, 1801451 (2019).
- [61] C. CHERQUI, M. R. BOURGEOIS, D. WANG et G. C. SCHATZ, « Plasmonic surface lattice resonances : Theory and computation », *Accounts of chemical research* **52**, 2548-2558 (2019).
- [62] D. KHLOPIN, F. LAUX, W. P. WARDLEY, J. MARTIN, G. A. WURTZ et al., « Lattice modes and plasmonic linewidth engineering in gold and aluminum nanoparticle arrays », *JOSA B* **34**, 691-700 (2017).
- [63] A. D. HUMPHREY, N. MEINZER, T. A. STARKEY et W. L. BARNES, « Surface lattice resonances in plasmonic arrays of asymmetric disc dimers », *ACS Photonics* **3**, 634-639 (2016).
- [64] A. D. HUMPHREY et W. L. BARNES, « Plasmonic surface lattice resonances on arrays of different lattice symmetry », *Physical Review B* **90**, 075404 (2014).
- [65] R. R. GUTHA, S. M. SADEGHI, C. SHARP et W. J. WING, « Biological sensing using hybridization phase of plasmonic resonances with photonic lattice modes in arrays of gold nanoantennas », *Nanotechnology* **28**, 355504 (2017).
- [66] A. I. KUZNETSOV, A. B. EVLYUKHIN, M. R. GONÇALVES, C. REINHARDT, A. KOROLEVA et al., « Laser fabrication of large-scale nanoparticle arrays for sensing applications », *ACS nano* **5**, 4843-4849 (2011).

- [67] M. B. ROSS, C. A. MIRKIN et G. C. SCHATZ, « Optical properties of one-, two-, and three-dimensional arrays of plasmonic nanostructures », *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 816-830 (2016).
- [68] U. FANO, « The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld's waves) », *JOSA* **31**, 213-222 (1941).
- [69] F. LIU et X. ZHANG, « Fano coupling between Rayleigh anomaly and localized surface plasmon resonance for sensor applications », *Biosensors and Bioelectronics* **68**, 719-725 (2015).
- [70] X. LU, R. WAN et T. ZHANG, « Metal-dielectric-metal based narrow band absorber for sensing applications », *Optics express* **23**, 29842-29847 (2015).
- [71] T. HAKALA, H. REKOLA, A. VÄKEVÄINEN, J.-P. MARTIKAINEN, M NEČADA, A. MOILANEN et P TÖRMÄ, « Lasing in dark and bright modes of a finite-sized plasmonic lattice », *Nature communications* **8**, 13687 (2017).
- [72] S. V. ZHUKOVSKY, V. E. BABICHEVA, A. V. USKOV, I. E. PROTSENKO et A. V. LAVRINENKO, « Enhanced electron photoemission by collective lattice resonances in plasmonic nanoparticle-array photodetectors and solar cells », *Plasmonics* **9**, 283-289 (2014).
- [73] A. VÄKEVÄINEN, R. MOERLAND, H. REKOLA, A.-P. ESKELINEN, J.-P. MARTIKAINEN, D.-H. KIM et P TÖRMÄ, « Plasmonic surface lattice resonances at the strong coupling regime », *Nano letters* **14**, 1721-1727 (2013).
- [74] I SOW, J GRAND, G LÉVI, J AUBARD, N FÉLIDJ et al., « Revisiting surface-enhanced Raman scattering on realistic lithographic gold nanostripes », *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 25650-25658 (2013).
- [75] P. K. JAIN et M. A. EL-SAYED, « Plasmonic coupling in noble metal nanostructures », *Chemical Physics Letters* **487**, 153-164 (2010).
- [76] F. I. BAIDA, A BELKHIR, D. VAN LABEKE et O LAMROUS, « Subwavelength metallic coaxial waveguides in the optical range : Role of the plasmonic modes », *Physical Review B* **74**, 205419 (2006).

- [77] P. ALONSO-GONZÁLEZ, P. ALBELLA, F. NEUBRECH, C. HUCK, J. CHEN et al., « Experimental verification of the spectral shift between near- and far-field peak intensities of plasmonic infrared nanoantennas », *Physical review letters* **110**, 203902 (2013).
- [78] J. CHEN, P. ALBELLA, Z. PIRZADEH, P. ALONSO-GONZÁLEZ, F. HUTH et al., « Plasmonic nickel nanoantennas », *Small* **7**, 2341-2347 (2011).
- [79] J. ZULOAGA et P. NORDLANDER, « On the energy shift between near-field and far-field peak intensities in localized plasmon systems », *Nano letters* **11**, 1280-1283 (2011).
- [80] A CACCIOLA, M. IATÌ, R SAIJA, F BORGHESE, P DENTI, O. MARAGÒ et P. GUCCIARDI, « Spectral shift between the near-field and far-field optoplasmonic response in gold nanospheres, nanoshells, homo- and hetero-dimers », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **195**, 97-106 (2017).
- [81] B. AUGUIÉ, X. M. BENDAÑA, W. L. BARNES et F. J. García de ABAJO, « Diffractive arrays of gold nanoparticles near an interface : Critical role of the substrate », *Phys. Rev. B* **82**, 155447 (2010).
- [82] D. CHEN, J. LI, C. SHI, X. DU, N. ZHAO, J. SHENG et S. LIU, « Properties of core- shell Ni- Au nanoparticles synthesized through a redox-transmetalation method in reverse microemulsion », *Chemistry of materials* **19**, 3399-3405 (2007).
- [83] Z. LU, M. D. PROUTY, Z. GUO, V. O. GOLUB, C. S. KUMAR et Y. M. LVOV, « Magnetic switch of permeability for polyelectrolyte microcapsules embedded with Co@ Au nanoparticles », *Langmuir* **21**, 2042-2050 (2005).
- [84] G. ARMELLES, A. CEBOLLADA, F. GARCÍA, A. GARCÍA-MARTÍN et N. de SOUSA, « Far- and near-field broad-band magneto-optical functionalities using magnetoplasmonic nanorods », *ACS Photonics* **3**, 2427-2433 (2016).
- [85] R. GERYAK, J. GELDMEIER, K WALLACE et V. TSUKRUK, « Remote giant multispectral plasmonic shifts of labile hinged nanorod array via magnetic field », *Nano Letters* **15**, 2679-2684 (2015).
- [86] J. B. GONZÁLEZ-DÍAZ, A. GARCÍA-MARTÍN, J. M. GARCÍA-MARTÍN, A. CEBOLLADA, G. ARMELLES et al., « Plasmonic Au/Co/Au nanosandwiches with enhanced magneto-optical activity », *Small* **4**, 202-205 (2008).

- [87] K. D. GILROY, A. RUDITSKIY, H.-C. PENG, D. QIN et Y. XIA, « Bimetallic nanocrystals : syntheses, properties, and applications », *Chemical reviews* **116**, 10414-10472 (2016).
- [88] M. W. KNIGHT, N. S. KING, L. LIU, H. O. EVERITT, P. NORDLANDER et N. J. HALAS, « Aluminum for plasmonics », *ACS nano* **8**, 834-840 (2014).
- [89] J. A. CREIGHTON et D. G. EADON, « Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **87**, 3881-3891 (1991).
- [90] N. FÉLIDJ, G. LAURENT, J. GRAND, J. AUBARD, G. LÉVI et al., « Far-field Raman imaging of short-wavelength particle plasmons on gold nanorods », *Plasmonics* **1**, 35-39 (2006).
- [91] J. M. J. SANTILLÁN, L. B. SCAFFARDI, D. C. SCHINCA et F. A. VIDELA, « Determination of nanometric Ag₂O film thickness by surface plasmon resonance and optical waveguide mode coupling techniques », *Journal of Optics* **12**, 045002 (2010).
- [92] M. F. AL-KUHAILI, « Characterization of thin films produced by the thermal evaporation of silver oxide », *Journal of Physics D : Applied Physics* **40**, 2847-2853 (2007).
- [93] D. GÓMEZ, Z. TEO, M. ALTISSIMO, T. DAVIS, S. EARL et A. ROBERTS, « The dark side of plasmonics », *Nano letters* **13**, 3722-3728 (2013).
- [94] S.-D. LIU, P. YUE, S. ZHANG, M. WANG, H. DAI et al., « Metasurfaces composed of plasmonic molecules : Hybridization between parallel and orthogonal surface lattice resonances », *Advanced Optical Materials* **8**, 1901109 (2020).
- [95] A. LOVERA, B. GALLINET, P. NORDLANDER et O. J. MARTIN, « Mechanisms of Fano resonances in coupled plasmonic systems », *ACS nano* **7**, 4527-4536 (2013).
- [96] J. A. BORDLEY, N. HOOSHMAND et M. A. EL-SAYED, « The coupling between gold or silver nanocubes in their homo-dimers : a new coupling mechanism at short separation distances », *Nano letters* **15**, 3391-3397 (2015).
- [97] J.-C. TINGUELY, I. SOW, C. LEINER, J. GRAND, A. HOHENAU et al., « Gold nanoparticles for plasmonic biosensing : the role of metal crystallinity and nanoscale roughness », *BioNanoScience* **1**, 128-135 (2011).

- [98] R. YASUKUNI, N. FÉLIDJ, L. BOUBEKEUR-LECAQUE, S. LAU-TRUONG et J. AUBARD, « Enhanced photochromism of diarylethene induced by excitation of localized surface plasmon resonance on regular arrays of gold nanoparticles », *ChemPhysChem* **21**, 2614-2619 (2020).
- [99] A. G. BROLO, « Plasmonics for future biosensors », *Nature Photonics* **6**, 709-713 (2012).
- [100] I. SALEEM et W.-K. CHU, « Gold nano-ripple structure with potential for bio molecular sensing applications », *Sensing and Bio-Sensing Research* **11**, 14-19 (2016).
- [101] A. J. HAES et R. P. VAN DUYNÉ, « A nanoscale optical biosensor : sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles », *Journal of the American Chemical Society* **124**, 10596-10604 (2002).
- [102] J. MEJÍA-SALAZAR et O. N. OLIVEIRA JR, « Plasmonic biosensing : Focus review », *Chemical reviews* **118**, 10617-10625 (2018).
- [103] E. MARTINSSON, M. A. OTTE, M. M. SHAHJAMALI, B. SEPULVEDA et D. AILI, « Substrate effect on the refractive index sensitivity of silver nanoparticles », *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 24680-24687 (2014).
- [104] J.-H. PARK, J.-Y. BYUN, H. MUN, W.-B. SHIM, Y.-B. SHIN, T. LI et M.-G. KIM, « A regeneratable, label-free, localized surface plasmon resonance (LSPR) aptasensor for the detection of ochratoxin A », *Biosensors and Bioelectronics* **59**, 321-327 (2014).
- [105] P. OFFERMANS, M. C. SCHAAFSMA, S. R. RODRIGUEZ, Y. ZHANG, M. CREGO-CALAMA, S. H. BRONGERSMA et J. GÓMEZ RIVAS, « Universal scaling of the figure of merit of plasmonic sensors », *ACS nano* **5**, 5151-5157 (2011).
- [106] K. YEE, « Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media », *IEEE Transactions on antennas and propagation* **14**, 302-307 (1966).
- [107] F. I. BAIDA et A. BELKHIR, *Finite difference time domain method for grating structures*, 2012.
- [108] J.-P. BERENGER, « Perfectly matched layer for the FDTD solution of wave-structure interaction problems », *IEEE Transactions on antennas and propagation* **44**, 110-117 (1996).

-
- [109] M HAMIDI, F. BAIDA, A BELKHIR et O LAMROUS, « Implementation of the critical points model in a SFM-FDTD code working in oblique incidence », *Journal of Physics D : Applied Physics* **44**, 245101 (2011).
- [110] T. CHANG et W. NIXON, « Record of the 9th Symposium on Electron », *Ion and Laser Beam Technology* **123** (1967).
- [111] A. BROERS, W. MOLZEN, J. CUOMO et N. WITTELS, « Electron-beam fabrication of 80-Å metal structures », *Applied Physics Letters* **29**, 596-598 (1976).