

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Physique
Spécialité : Nanophysique

Présenté par :
Melissa HEDIR

Thème

*Modélisation FDTD de nanoparticules type core@shell
pour des applications en plasmonique.*

Devant le jury d'examen composé de :

MITICHE	Moh Djerdjer	Professeur	U. M. M. T. O.	Président
BELKHIR	Abderrahmane	Professeur	U. M. M. T. O.	Examineur
HAMIDI	Mahdi	Maître de Conférences A	U. M. M. T. O.	Rapporteur

Soutenu publiquement le : 12/07/2018

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné le courage et la patience tout au long de ces années d'étude et la force d'accomplir ce modeste travail.

Ce stage de master a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction du Pr. Hamid BOUZAR que je voudrais remercier vivement pour l'accueil chaleureux que nous avons eu durant ces 04 mois de stage et les commodités mises à notre disposition afin de réaliser notre travail dans les meilleures conditions possibles.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon encadreur, M. Mahdi HAMIDI, pour sa confiance manifeste, ses précieux conseils et sa supervision éclairée tout au long de mon stage. Qu'il trouve ici mes sincères remerciements et mon profond respect.

Mes sincères remerciements s'adressent aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail.

Je voudrais exprimer ma gratitude envers tous les enseignants qui ont éclairé mon chemin et ont contribué à ma formation du primaire, au collège, au lycée et à l'université. Plus particulièrement je remercie les enseignants du département de physique pour les connaissances et le savoir transmis durant mon cursus de Licence et Master.

Je remercie, également, Le Pr. Abderrahmane BELKHIR, le Dr. Abdelaziz MEZEGHRANE et tous les enseignants de l'équipe 3 du LPCQ pour l'aide et les conseils précieux qui m'ont grandement aidé dans la concrétisation de ce travail.

Je tiens à remercier aussi toute l'équipe des doctorants du LPCQ, en particulier Sabrina et Macilia.

Je remercie bien évidemment mes camarades de promotion, Samira, Leila, Zina, Ahcene, Lyes et spécialement Lynda, Tina, Salma et Soumaya pour ces 04 ans d'amitié et de fraternité partagées ensemble.

Enfin, comment ne pas remercier ma famille, lumière de ma vie. Je remercie Mes parents, pour leur amour inestimable, leur confiance, leur soutien, leurs sacrifices et toutes les valeurs qu'ils ont su m'inculquer et qui m'ont permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui, Merci Papa, Merci Mama. Je remercie de la même façon ma sœur et mon frère pour leur soutien et leur encouragement constants qui m'ont été d'un grand réconfort. Merci Litissia, Merci Arezki.

Résumé

Les nanoparticules métalliques suscitent un intérêt croissant de la part des nano-opticiens grâce à leurs propriétés plasmoniques extraordinaires qui se manifestent lors de leur interaction avec une excitation électromagnétique. Une des classes les plus intéressantes des nanoparticules métalliques sont les nanoparticules de types *core@shell*, constituées d'un matériau (métallique ou diélectrique) revêtu d'un matériau différent (diélectrique ou métallique). En raison de la grande contrôlabilité de la résonance plasmonique qu'elles offrent, ces nanoparticules *core@shell* sont très demandées dans divers domaines d'application technologiques tels la biomédecine, l'énergie solaire, la catalyse, l'optoélectronique, ...etc. C'est dans cette optique que s'inscrit l'objectif de notre travail qui porte sur l'étude, via la méthode des Différence Finies dans le Domaine Temporel (FDTD), de l'influence de différents paramètres intrinsèques de ces nanoparticules sur la position et l'intensité des Résonances Plasmons de Surface Localisés (LSPR).

Mots clés : nanoparticules *core@shell*, LSPR , FDTD.

Abstract

Metallic nanoparticles are attracting increasing interest from nano-opticians because of their extraordinary plasmonic properties that occur on their interaction with an electromagnetic wave. One of the most interesting classes of metal nanoparticles are *core@shell* nanoparticles, consisting of a (metallic or dielectric) material coated with a different (dielectric or metallic) material. Because of the plasmon resonance high controllability they offer, these *core@shell* nanoparticles are widely used in many technological applications such as biomedicine, solar energy, catalysis, optoelectronics,...etc. It is in this perspective that our work aims to study, using Finite-Differences Time-Domain (FDTD) method, the influence of different intrinsic parameters of these nanoparticles on the Localized Surface Plasmon Resonances (LSPR) position and intensity.

Key words : *core@shell* nanoparticles, LSPR, FDTD.

Table des matières

Introuction générale	1
1 Généralités	3
1.1 Propriétés optiques des métaux nobles	3
1.1.1 Modèle de Drude	4
1.1.2 Modèle de Drude-Lorentz	4
1.1.3 Modèle de Drude à deux points critiques	4
1.2 Plasmons de surface	6
1.2.1 Plasmons de surface non localisés	7
1.2.2 Plasmons de surface localisés	8
1.3 Nanoparticules métalliques	8
1.3.1 Nanoparticules de type <i>core@shell</i>	9
1.3.2 Méthodes de fabrication	9
1.3.3 Domaines d'application	10
1.3.3.1 Biomédecine	10
1.3.3.2 Énergie solaire	11
2 Approche théorique et méthode de calcul numérique	13
2.1 Approche théorique	13
2.1.1 Approximation quasi statique	13
2.1.2 Théorie de Mie	14
2.2 Méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel (FDTD)	15
2.2.1 Principe de la méthode	15
2.2.2 Algorithmme de Yee	16
2.2.3 Critères de stabilité et dispersion numériques	17
2.2.4 Conditions aux limites	17
2.2.4.1 Conditions aux limites périodiques	17
2.2.4.2 Les conditions PML de Bérenger	17
3 Résultats et Discussions	19
3.1 Structure FDTD	19
3.2 Comparaison <i>core@shell</i> vs NP simple :	20
3.3 Effet de la composition, la taille et l'épaisseur de la coque	22
3.3.1 Métal@diélectrique	22

3.3.2	Diélectrique@métal	24
3.3.3	Métal@métal	26
3.4	Effet de la forme	28
3.5	Effet de la nature du diélectrique	31
	Conclusion générale	33
	Bibliographie	35

Introduction générale

Un des enjeux technologiques et économiques majeurs, qui date de la fin du 20ème siècle, réside dans la transition de la microélectronique vers les nanotechnologies et plus particulièrement l'optoélectronique. Un grand saut a été franchi depuis l'apparition de la plasmonique. Cette branche de la photonique qui s'est développée significativement depuis les années 80 a créé une révolution dans les nanosciences grâce aux propriétés optiques intéressantes qui se manifestent lorsque des nanoparticules métalliques, interagissent avec une onde électromagnétique pour donner naissance à ce que nous appelons des Résonances Plasmon de Surface Localisées (LSPR pour Localised Surface Plasmon Resonance). Ces résonances, qui résultent d'une oscillation collective des électrons libres du métal, ont pour conséquences une forte exaltation locale du champ électromagnétique ainsi que l'apparition d'une bande de résonance dans le spectre d'extinction de ces nanoparticules. Ces propriétés nouvelles font des nanostructures métalliques, un sujet en pleine expansion, notamment les métaux nobles pour lesquelles la résonance plasmonique appartient au domaine du visible, ce qui les favorise par rapport aux autres métaux. Cependant, ce basculement vers le monde nano est freiné par le coût très élevé de la consommation de matériaux précieux ainsi que la faible contrôlabilité de la résonance plasmonique due à la difficulté de synthétiser des objets de taille nanométrique à des dimensions bien déterminées. Au cours de cette dernière décennie, un type de nanoparticules dit *core@shell* ou *noyau@enveloppe*, a été largement étudié en raison de la réduction de l'utilisation des métaux nobles tout en gardant les mêmes propriétés plasmoniques [1–4]. En 2017, Sharma et al. ont publié un travail comportant une étude de simulation par la méthode de l'Approximation Dipolaire Discrète (DDA pour Discret Dipole Approximation) de nanosphères *core@shell* et mettant en évidence la forte dépendance de leurs résonances LSPRs avec plusieurs paramètres géométriques [5]. Il est avéré que ces nanoparticules hybrides offrent plus de possibilités à manipuler la résonance plasmonique. Par conséquent elles ont été rapidement exploitées dans divers domaines d'application allant de la photonique à la biomédecine [6] en passant par le photovoltaïque [7] et la catalyse [8]. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail de mémoire portant sur la modélisation numérique, par la méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel (FDTD pour Finite-Difference Time-Domain) [9], de la réponse optique de nanoparticules *core@shell*, périodiquement arrangées et l'effet de la variation de certains paramètres (géométrie, taille, composition et configuration) sur l'intensité et la position de la LSPR dans la gamme optique proche UV-visible-proche IR.

Le travail présenté dans ce manuscrit est constitué de trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous exposons des généralités sur les propriétés optiques des métaux nobles, les plasmons

de surface et les nanoparticules métalliques de type *core@shell*. Un bref aperçu sur quelques applications technologiques y est présenté dans le but de motiver notre travail de Master. Le second chapitre aborde, dans une première partie le cadre théorique permettant d'approcher le phénomène de résonance plasmonique. Dans une deuxième partie, nous décrivons l'outil qui va nous servir pour la modélisation numérique, à savoir la méthode FDTD. Dans le dernier chapitre nous allons présenter nos résultats de simulation qui portent sur l'étude de l'influence de plusieurs paramètres (composition, taille, forme, épaisseur et indice de réfraction des deux matériaux constituants) sur l'allure du spectre d'extinction de différentes structures et configurations *core@shell* modélisées, à savoir *métal@diélectrique*, *diélectrique@métal* et *métal@métal*.

Généralités

Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous introduisons les notions élémentaires sur les propriétés optiques des métaux nobles et les modèles théoriques permettant de décrire la dispersion de ces métaux. Ensuite, nous présenterons un bref rappel sur la théorie des plasmons de surface localisés et non localisés, leurs conditions d'excitation et leurs propriétés. Finalement, nous donnerons un aperçu sur les nanoparticules métalliques de type *core@shell*, qui feront l'objet de notre sujet de master, leur intérêt en nanotechnologies, les méthodes de fabrication et les domaines d'application.

1.1 Propriétés optiques des métaux nobles

Les métaux nobles, entre autres l'or, l'argent et le cuivre, sont très utilisés dans la technologie optoélectronique en raison de leurs propriétés de résistance à l'oxydation et à la corrosion. De plus, ils exhibent des propriétés optiques intéressantes qui se manifestent lors de leur interaction avec une onde électromagnétique incidente. A l'état massif, les propriétés électroniques de ces métaux sont identiques avec des orbitales de valence $(n - 1)d$ pleines qui contribuent aux transitions inter-bandes, et des orbitales de conduction ns et np ayant des électrons libres qui interviennent dans les transitions intra-bandes.

La réponse optique des métaux nobles à une excitation électromagnétique, régie par les équations de Maxwell, est caractérisée par leur fonction diélectrique complexe décrivant la dispersion dans le métal. Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (1.1)$$

La partie réelle de la fonction diélectrique traduit l'aspect propagatif de l'onde dans le métal. La partie imaginaire, quant à elle, tient compte de l'aspect extinctif de l'onde qui est dû essentiellement à deux phénomènes que sont l'absorption et la diffusion. Plusieurs modèles théoriques, permettant de décrire cette dispersion, ont été proposés et appliqués par notre équipe de recherche. Parmi ces modèles, nous citerons le modèle de Drude [10–12], le modèle de Drude Lorentz [10, 12, 13] et le modèle de Drude à 2 points critiques [14, 15].

1.1.1 Modèle de Drude

Dans ce modèle, nous considérons un gaz d'électrons libres de masse m et de densité n oscillant dans un réseau d'ions immobiles suite à l'application d'un champ électromagnétique excita-
teur. Les interactions électron-électron et électron-noyau sont négligées. Dans ces conditions, la
fonction diélectrique s'écrira comme suit :

$$\varepsilon_D(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_D} \quad (1.2)$$

ε_∞ est la permittivité à l'infini , $\omega_P = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{m \cdot \varepsilon_0}}$ est la fréquence plasma et γ_D est le coefficient
d'amortissement.

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique décrite par ce modèle sont comparées
aux valeurs expérimentales de Johnson et Christy (J&C) pour l'or [16] (voir figure 1.1). Il en
résulte que la partie réelle est bien décrite dans la gamme étudiée (proche UV - visible - proche
IR) tandis que la partie imaginaire s'écarte largement des valeurs expérimentales tabulées [12],
plus particulièrement dans le domaine proche UV-visible (à partir de 1.8 eV soit 680 nm). Cet
écart est attribué au fait que les transitions inter-bandes ne sont pas prises en compte dans le
cadre de ce modèle.

1.1.2 Modèle de Drude-Lorentz

Ce modèle a été proposé afin de tenir compte des transitions inter-bandes des métaux noble en
introduisant un (ou plusieurs) oscillateur (s) de Lorentz pour modéliser l'interaction électron-
noyau. En ajoutant le terme Lorentzien au modèle de Drude classique, la fonction diélectrique
complexe devient :

$$\varepsilon_{DL}(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_D} - \frac{\Delta\varepsilon\Omega_L}{\omega^2 - \Omega_L^2 + i\omega\Gamma_L} \quad (1.3)$$

Ω_L désigne la fréquence propre de l'oscillateur de Lorentz. Γ_L est sa largeur spectrale et $\Delta\varepsilon$ est
un facteur de pondération.

La comparaison entre les valeurs prédites par ce modèle pour une seule lorentzienne et les
valeurs expérimentales de J&C pour l'or, et de Palik [17] pour l'argent, présente un meilleur
accord que dans le cas du modèle de Drude (voir figures 1.1 et 1.2). Cependant, un écart est
observé pour la partie imaginaire de $\varepsilon_{DL}(\omega)$ autour de 500 nm pour l'or et de 300 nm pour
l'argent. Ceci a pu être minimisé en augmentant le nombre d'oscillateurs de Lorentz (jusqu'à
4) [18] mais avec un nombre plus important de paramètres à introduire et à calculer dans le
code de calcul numérique.

1.1.3 Modèle de Drude à deux points critiques

Lorsque les transitions inter-bandes deviennent importantes dans certains métaux, ce qui est
le cas pour l'or, le modèle de Drude-Lorentz devient insuffisant pour bien décrire la réponse
optique de ces métaux d'où la nécessité d'introduire un autre modèle qui en tient compte et
englobe toutes ces propriétés. Etchegoin a proposé le modèle de Drude à 2 Points Critiques

(D2CP) [19]. La fonction diélectrique dans le cadre de ce modèle a pour expression :

$$\varepsilon_{D2PC} = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_D} + \sum_{p=1}^{p=2} G_P(\omega) \quad (1.4)$$

avec

$$G_P(\omega) = A_P \Omega_P \left(\frac{e^{i\phi_P}}{\Omega_P - \omega - i\Gamma_P} + \frac{e^{-i\phi_P}}{\Omega_P + \omega + i\Gamma_P} \right) \quad (1.5)$$

La somme $\sum_{p=1}^{p=2} G_P(\omega)$ tient compte des transitions inter-bandes avec A_P l'amplitude du gap, Ω_P son énergie, ϕ_P la phase et Γ_P la largeur de transition.

Les paramètres représentés dans le tableau (1.1) ont été optimisés pour l'or par rapport aux valeurs expérimentales de J&C par Vial et al. [18] et pour l'argent par rapport aux valeurs expérimentales de Palik par notre équipe de recherche, et ont été utilisés par la suite dans notre code de calcul pour décrire la dispersion de ces deux métaux.

	<i>Or</i>	<i>Argent</i>
ε_{∞}	1.1431	1.4447
ω_P ($rad.s^{-1}$)	1.3202×10^{16}	1.3280×10^{16}
γ ($rad.s^{-1}$)	1.0805×10^{14}	9.1269×10^{13}
A_1	0.26698	-1.5951
Ω_1 ($rad.s^{-1}$)	3.8711×10^{15}	8.2749×10^{15}
ϕ_1 ($rad.s^{-1}$)	-1.2371	3.1288
Γ_1 ($rad.s^{-1}$)	4.4642×10^{14}	5.1770×10^{15}
A_2	3.0834	0.25261
Ω_2 ($rad.s^{-1}$)	4.1684×10^{15}	6.1998×10^{15}
ϕ_2 ($rad.s^{-1}$)	-1.0968	-1.5066
Γ_2 ($rad.s^{-1}$)	2.3555×10^{15}	5.4126×10^{14}

Tableau 1.1: Paramètres Optimisés selon le modèle D2PC pour l'or [18] et pour l'argent.

Les figures (1.1) et (1.2) illustrent les comparaisons des parties imaginaire et réelle entre le modèle D2PC optimisé entre 200 et 1200 nm par rapport aux valeurs expérimentales tabulées pour l'or et l'argent respectivement. Nous constatons ainsi un assez bon accord dans le cas du modèle de D2PC sur toute la gamme optique notamment dans le proche UV-visible là où les modèles de Drude et Drude-Lorentz présentaient un écart considérable par rapport aux valeurs expérimentales.

Le choix de ce dernier modèle dans le cadre de notre étude est motivé par le fait qu'il est bien adapté pour décrire la dispersion de l'or et de l'argent sur une large gamme du spectre électromagnétique avec un minimum de paramètres à insérer dans notre code de calcul.

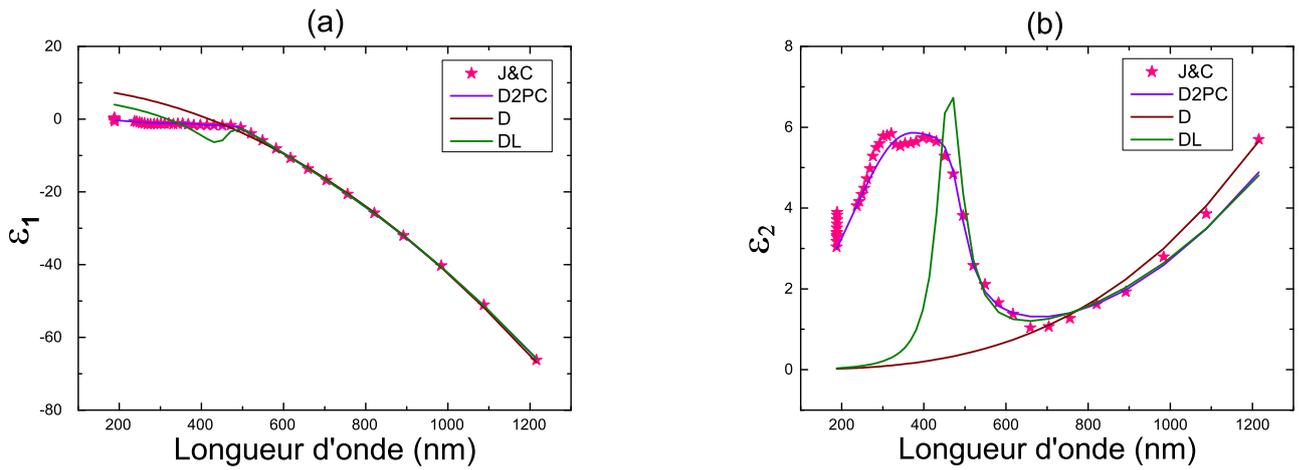


Figure 1.1: Comparaison de (a) la partie réelle et (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or entre les valeurs expérimentales de J&C et les valeurs ajustées selon les trois modèles de dispersion (Drude, Drude Lorentz et Drude à deux points critiques).

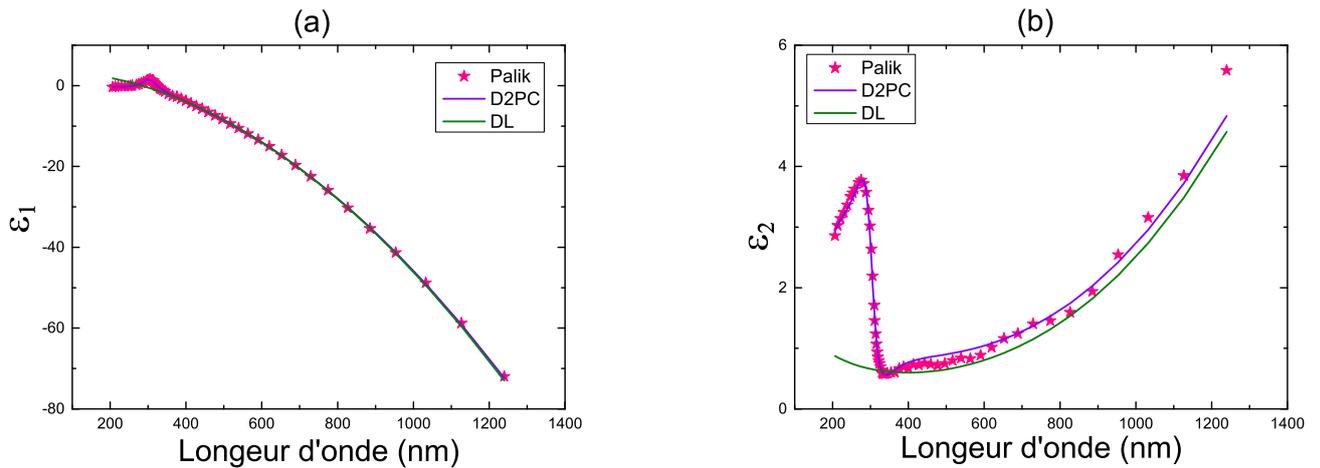


Figure 1.2: Comparaison de (a) la partie réelle et (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'argent entre les valeurs expérimentales de Palik et les valeurs ajustées selon les deux modèles de dispersion (Drude Lorentz et Drude à deux points critiques)

1.2 Plasmons de surface

Un plasmon est le quantum associé aux oscillations collectives des électrons de conduction d'un métal, sous l'effet d'un champ électromagnétique excitateur, à la fréquence de résonance appelée fréquence plasma et donnée par l'expression suivante :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (1.6)$$

e , n , m désignent la charge, la densité et la masse des électrons respectivement. ϵ_0 est la permittivité du vide.

Lorsque ces excitations collectives se manifestent à une interface métal/diélectrique nous avons apparition de ce que nous appelons plasmons-polaritons de surface. Nous distinguons deux familles de plasmons de surface :

1.2.1 Plasmons de surface non localisés

Si l'interface métal/diélectrique est plane, il en résulte alors une onde de surface, confinée de part et d'autre de l'interface, se propageant le long de cette dernière avec une décroissance exponentielle du champ électrique dans les deux milieux (voir figure 1.3a) .

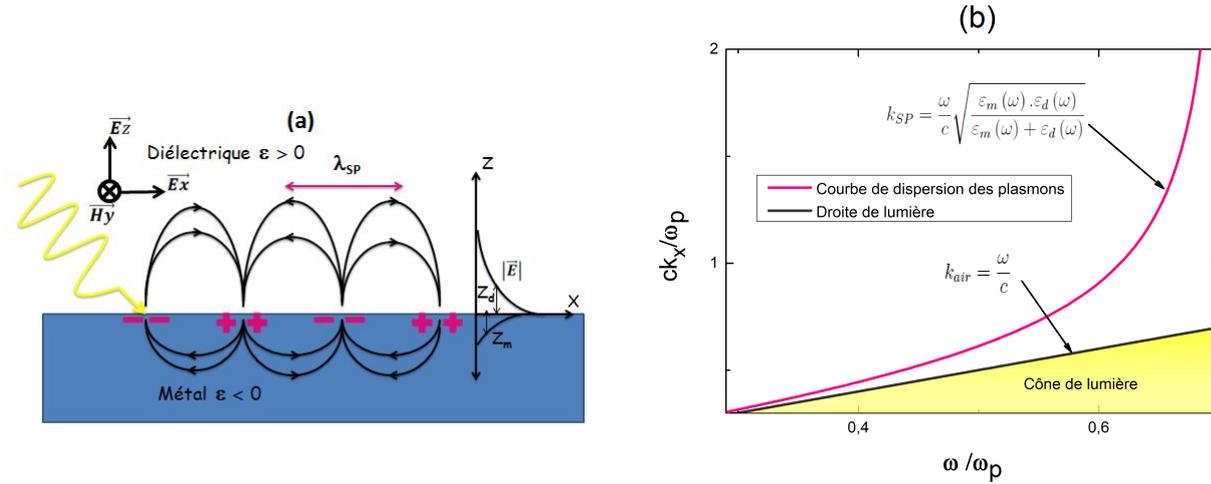


Figure 1.3: (a) Schéma représentant des plasmons de surface non localisés. (b) Courbe de dispersion des plasmons de surface non localisés.

Cependant l'excitation de ce type de plasmons ne se fait que sous certaines conditions : polarisation transverse magnétique (TM) de l'onde incidente, $\epsilon_{\text{métal}} \leq 0$ et $\epsilon_{\text{diélectrique}} \geq 0$. Le couplage entre le vecteur d'onde parallèle k_{\parallel} de l'onde excitatrice et celui de l'onde de surface est donné par la relation de dispersion des plasmons de surface :

$$k_{SP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m(\omega) \cdot \epsilon_d(\omega)}{\epsilon_m(\omega) + \epsilon_d(\omega)}} \quad (1.7)$$

Pour une excitation dans le vide, la condition de couplage n'est pas réalisable, car la droite de lumière ($k = \frac{\omega}{c}$ dans le vide) se situe au-dessous de la courbe de dispersion des plasmons (voir figure 1.3b). Pour résoudre ce problème de couplage, Kretchman [20] et Otto [21] proposent deux configurations mettant en jeu un 3^{ème} milieu pour exploiter le phénomène de réflexion totale interne (voir figures 1.4a et 1.4b). Ainsi le vecteur d'onde incident est augmenté, la droite de lumière est élevée et le couplage est réalisé. Il existe un autre type de couplage dit couplage par réseau en introduisant une rugosité périodique le long de l'interface (voir figure 1.4c). Ceci est possible grâce aux ondes diffractées par le réseau dont le vecteur d'onde peut vérifier la condition de couplage donnée par l'équation 1.7.

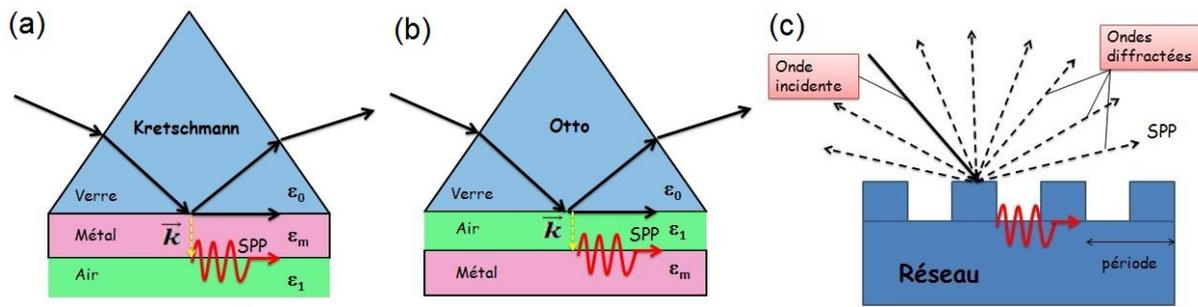


Figure 1.4: Illustration des configurations permettant l'excitation des plasmons de surface non localisés. (a) Configuration de Kretschmann. (b) Configuration de Otto. (c) Configuration par réseau.

1.2.2 Plasmons de surface localisés

Lorsque on passe à des objets de taille nanométrique (nanoparticules ou NPs) dont au moins l'une des trois dimensions est inférieure à 100 nm, on a un confinement de l'onde de surface suivant les trois directions de l'espace. Le barycentre des charges négatives est alors décalé par rapport à celui des charges positives créant ainsi un champ dipolaire qui s'ajoute au champ extérieur pour produire une amplification du champ électrique au voisinage de la surface de la nanoparticule. L'avantage de ce type de plasmons dits "localisés" réside dans le fait de pouvoir être directement couplés avec la lumière incidente sans la nécessité de recourir à un système de couplage. La mise en évidence des plasmons de surface localisés se fait par l'apparition d'une bande résonante (dite LSPR pour Localised Surface Plasmon Resonance) dans le spectre d'extinction. L'intérêt qu'a cette bande d'extinction résonante est la forte dépendance de sa position, de son intensité et de sa largeur avec plusieurs paramètres géométriques comme la forme et la taille des nanoparticules, la périodicité du réseau dans lequel elles sont disposées, la nature du métal et le milieu environnant.

1.3 Nanoparticules métalliques

Les couleurs vives et fascinantes des nanoparticules métalliques à base de métaux nobles (MNPs) ont fait l'objet d'un intérêt considérable depuis des siècles. Elles ont été utilisées depuis l'antiquité comme pigments décoratifs dans les vitraux et les œuvres d'art. De nos jours, les études intensifiées dans le domaine de la plasmonique révèlent des propriétés optiques extraordinaires et inhabituelles de ces nanoparticules via l'excitation des plasmons de surface, le confinement et l'exaltation locale du champ électrique au voisinage de la surface. Grâce au progrès très rapide des techniques d'élaboration lithographiques [22], ces propriétés extraordinaires sont exploitées en contrôlant la taille, la forme, les dimensions, et la nature, avec des précisions nanométriques. Les nanostructures plasmoniques sont à l'origine d'applications technologiques dans des domaines aussi variés que la photonique [23], l'électronique [24], la biomédecine [25], le photovoltaïque [7, 26] et la catalyse [27].

1.3.1 Nanoparticules de type *core@shell*

Une des classes les plus intéressantes des nanoparticules métalliques sont les nanoparticules de types *core@shell* (CSNPs). Elles sont constituées d'un matériau (core) enrobé d'un autre matériau (shell) et dont le métal est au moins l'un des deux constituants (voir figure 1.5). En comparant aux nanoparticules métalliques uniformes, les CSNPs présente des degrés de liberté supplémentaires pour contrôler et moduler la LSPR dans la gamme désirée du spectre électromagnétique [28]. Ces nanoparticules encapsulées présentent de nombreux avantages comme la stabilité, la modification de la surface, la diminution de la consommation de matériaux précieux et le contrôle de la réactivité chimique [5]. Une grande partie des études dans le domaine de la plasmonique est consacrée aux CSNPs. Elles portent sur l'effet de la taille, la forme, l'épaisseur de la coque, la nature de la composition et le milieu environnant sur la résonance plasmonique [5, 29]. La sophistication et l'adaptation des méthodes de calcul numérique comme la méthodes des différences finies dans le domaine temporel (FDTD pour Finite Difference Time Domain) [9], l'approximation dipolaire discrète (DDA pour Discret Dipole Approximation) [30], ...etc, a rendu possible la modélisation du comportement de ce type de NPs avant de passer à la phase d'élaboration.

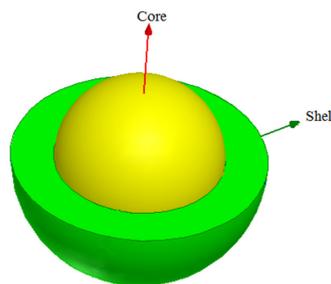


Figure 1.5: Illustration d'une nanoparticule de type *core@shell*.

1.3.2 Méthodes de fabrication

Le grand défi actuel est de développer des méthodes de fabrication peu coûteuses et qui permettent de contrôler la forme et la taille de ces CSNPs avec un maximum de précision. Parmi ces méthodes, on citera les méthodes physiques utilisant le rayonnement γ ou la technique d'ablation laser [31] et les méthodes chimiques comme la CVD (de l'anglais : Chemical Vapor Deposition) [2], les techniques de réduction chimique [32], les méthodes lithographiques et d'électrodéposition [22]. Les méthodes chimiques sont les plus utilisées puisque elles sont les moins chères et les plus faciles à réaliser. La figure (1.6) représente un exemple de fabrication de nanoparticules $Ag@SiO_2$, avec la méthode CVD, qui est une méthode de dépôt de films minces sous vide. Le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré (film d'argent) [2]. La deuxième étape consiste à obtenir des nanosphères en argent à l'aide de la technique de démouillage. La CVD est alors utilisée pour enrober les nanosphères d'argent par du Silicium. Enfin, l'ensemble est exposé à l'air pour oxyder le Si en SiO_2 .

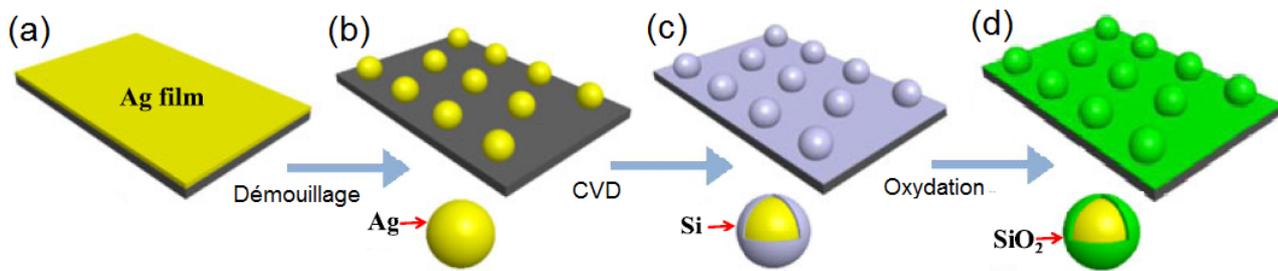


Figure 1.6: Schéma représentant les étapes de fabrication des CSNPs avec la méthode chimique CVD.

1.3.3 Domaines d'application

Le type de complexe *core@shell* le plus utilisé est métal/diélectrique. Il permet de générer plusieurs combinaisons possibles *métal@diélectrique*, *diélectrique@métal* et *métal@métal*. Ceci ouvre la voie à de nombreux domaines d'applications tels la catalyse [8], l'énergie solaire [33], le biomédical [34], ...etc. Pour éviter l'agrégation et la déformation des NPs d'or ou d'argent, il est nécessaire de les enrober avec une couche diélectrique (shell) qui les préserve selon une configuration *métal@diélectrique*. Pour des raisons de stabilité chimique, le métal est utilisé comme couche externe (shell) dans une configuration *diélectrique@métal* pour préserver l'intérieur de l'oxydation et la corrosion. L'ensemble *métal@métal* est aussi bénéfique car il permet d'obtenir deux résonances plasmoniques différentes. Nous présenterons dans ce qui suit deux exemples de domaines d'application des CSNPs, à savoir la biomédecine et l'énergie solaire.

1.3.3.1 Biomédecine

Les propriétés plasmoniques sont très exploitées dans le domaine biomédical, en raison de la taille des MNPs qui est comparable à celle de certains organismes biologiques comme les enzymes, les anticorps, les virus et les chaînes d'ADN. Il est utile donc d'exploiter leurs propriétés d'absorption et de diffusion pour des fins de détection, d'imagerie et de thérapie [25,35]. L'avantage des CSNPs est que le matériau de la coquille peut être choisi (métallique, semi-conducteur, lanthanide, organique, magnétique ou polymère) de sorte à assurer la compatibilité avec les molécules et les cellules de l'organisme et la stabilité chimique. Très souvent, ce choix se porte sur le dioxyde de Silicium (SiO_2) en raison de ses propriétés physicochimiques intéressantes. C'est un matériau très peu réactif, bio-compatible, fortement diélectrique et qui n'est pas soluble dans les solvants organiques. Durant la dernière décennie, plusieurs études se sont focalisées sur l'utilisation des CSNPs en cancérologie [6,36]. La technique dite d'"ablation thermique" est la plus répandue. Elle consiste à appliquer une chaleur locale par un laser rayonnant dans le proche IR pour une destruction sélective des cellules malades. Le problème qui se pose est que dans cette gamme (IR) la pénétration (transmission) à travers les tissus humains est optimale mais l'absorption est minimale, d'où le besoin d'exploiter les propriétés absorbantes des nanoparticules métalliques. Dans ce cas on préfère utiliser la configuration *diélectrique@métal*, à cause de la grande contrôlabilité de la LSPR, qui peut varier du proche UV jusqu'au proche IR seulement en jouant sur l'épaisseur du métal.

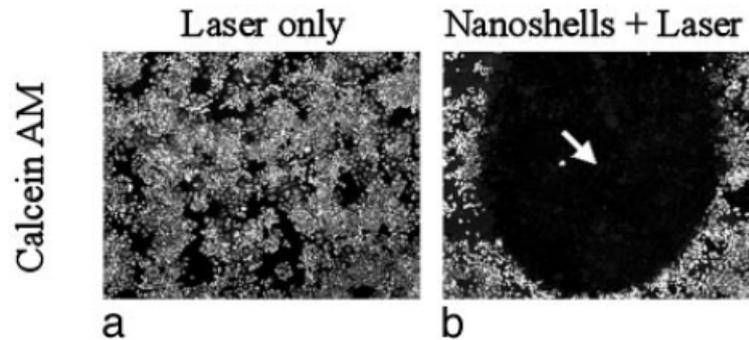


Figure 1.7: Cellules irradiées par laser IR et exposées à la microscopie fluorescente par la calcéine AM (a) en l'absence des CSNPs et (b) en présence des CSNPs. Extrait de [6].

Le travail de Hirsch et al. a montré l'efficacité des CSNPs $SiO_2@Au$ pour la destruction des cellules d'une tumeur [6]. Une expérience de thérapie photo-thermale in-vitro¹ est réalisée sur des cellules épithéliums² mammaires humaines atteintes par une tumeur cancéreuse. On a injecté, sur une partie de ces cellules, des CSNPs $SiO_2@Au$. Une exposition de ces cellules à un laser IR (820 nm) pendant 7 mn, a pu induire des dommages au tissu cellulaire. La viabilité cellulaire a été évaluée avec un test de microscopie par fluorescence, utilisant la calcéine AM qui marque les cellules viables avec de la fluorescence colorante. Les figures (1.7a) et (1.7b) représentent les résultats du test pour des cellules sans CSNPs et avec CSNPs respectivement. La région circulaire obscure dans la figure (1.7b) désigne la présence des CSNPs en raison de l'absence de fluorescence. Les cellules présentes dans cette région sont détruites suite à de l'absorption localisée du rayonnement IR et sa conversion en chaleur agissant pour la destruction des cellules cancéreuses uniquement sans atteindre les autres cellules voisines. Dans la figure (1.7a), la fluorescence est présente partout et les cellules sans CSNPs sont toujours viables après exposition au laser IR à cause de la faible absorption de ce rayonnement.

1.3.3.2 Énergie solaire

Le soleil est une source d'énergie renouvelable, propre et avec une durée de vie très longue par rapport aux sources classiques d'origine fossile. Les cellules photovoltaïques (PV) sont des dispositifs qui exploitent cette nouvelle source d'énergie. Initiées à la fin du siècle dernier, ces cellules ont été développées afin de surmonter les limitations d'efficacité d'absorption et de conversion photo-thermique de la lumière et du coût très élevé de cette conversion d'énergie. Elles sont passées des cellules classiques à base de Silicium à la nouvelle génération de cellules solaires organiques OSC (de l'anglais Organic Solar Cells) [37]. L'incorporation de MNPs à l'intérieur de ces cellules permet d'augmenter l'efficacité d'absorption des rayons solaires grâce à l'excitation des plasmons de surface [7,26]. Cependant, les nanoparticules de métal nu, servant de centres de recombinaison (électron-trou) lorsque elles sont couplées à des cellules solaires,

1. Test effectué en dehors de l'organisme vivant ou de la cellule.

2. Cellules étroitement juxtaposées sans interposition de fibre ou de substance fondamentale.

souffrent des pertes d'énergie à cause de cette recombinaison et de l'extinction des plasmons qui résulte du transfert d'énergie non radiative lorsque les MNPs sont en contact direct avec la couche absorbante.

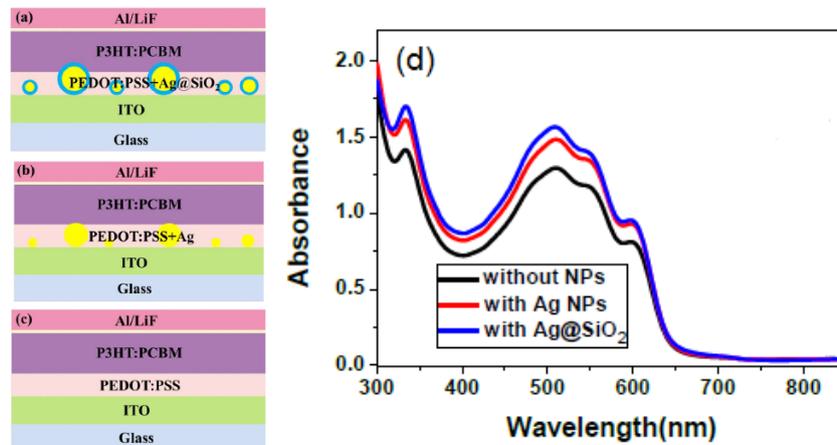


Figure 1.8: Vue en coupe de différentes OSCs (a) avec des NPs $Ag@SiO_2$, (b) avec des NPs d'Ag, (c) sans NPs. (d) Spectre d'absorption de la cellule. Extrait de [1].

Pour surmonter les problèmes mentionnés précédemment, des études ont proposé de protéger le noyau métallique avec un diélectrique dense ou une coque en polymère. Brown et al. ont rapporté que l'utilisation d'une couche diélectrique pour encapsuler les nanoparticules d'argent a pour but de les préserver d'agir en tant que centres de recombinaison de transporteurs de charge dans la couche active, et d'empêcher le courant de dérive qui peut se produire dans les dispositifs PV [38]. Pour ce type d'application, il est préférable d'utiliser des CSNPs de type *métal@diélectrique*, qui présentent des LSPRs dans le domaine du visible auquel appartiennent les rayons solaires. La couche diélectrique est, le plus souvent, en dioxyde de Silicium en raison de sa grande transparence optique dans cette gamme [33].

Récemment, Hao et al. ont montré que l'incorporation des nanoparticules $Ag@SiO_2$ dans la couche isolante d'une OSC conduit à une amélioration d'efficacité de conversion d'énergie de 19.2% [1]. Ils ont attribué cette amplification à l'augmentation de l'absorption de la lumière par la diffusion en champ lointain et l'exaltation en champ proche dans la couche diélectrique. La figure (1.8) montre qu'une meilleure absorption est obtenue pour la cellule avec des CSNPs $Ag@SiO_2$ que pour les cellules sans NPs ou avec des NPs d'argent seul.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les notions de bases relatives à la plasmonique. Pour cela, nous nous sommes intéressés aux modèles théoriques (Drude, Drude Lorentz et Drude à 2 points critiques) permettant de décrire la réponse optique des métaux nobles dans lesquels sont excités des plasmons de surface, conséquence directe de leur interaction avec la lumière incidente. Les nanoparticules métalliques de type *core@shell*, objet de notre travail, sont abordées. Les motivations de notre travail sont présentées à travers les différents avantages qu'elles présentent par rapport aux nanoparticules métalliques uniformes et les différents domaines d'application selon leurs compositions.

Approche théorique et méthode de calcul numérique

Introduction

Ce chapitre est dédié, d'une part au cadre théorique permettant de décrire le problème de diffusion de la lumière par une nanoparticule, et d'une autre part à l'outil de simulation numérique que nous utiliserons par la suite pour modéliser nos structures métalliques. Deux approches théoriques sont présentées, l'approximation quasi statique et la théorie de Mie qui fournissent une solution à la réponse optique de nanoparticules sphériques via leurs sections efficaces d'extinction. La méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel, qui permet de décrire numériquement la propagation des ondes électromagnétiques, est ensuite présentée.

2.1 Approche théorique

Pour modéliser théoriquement un plasmon de surface il suffit de calculer l'atténuation d'intensité du faisceau d'une onde électromagnétique incidente en interaction avec une MNP de volume V insérée dans une matrice diélectrique. Cette atténuation est caractérisée par la section efficace d'extinction donnée par :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{diff} + \sigma_{abs} \quad (2.1)$$

σ_{diff} et σ_{abs} sont les sections efficaces de diffusion et d'absorption respectivement.

Plusieurs approches théoriques sont introduites pour calculer cette section efficace. Parmi ces théories, On citera l'approximation quasi statique ou modèle dipolaire et la théorie de Mie.

2.1.1 Approximation quasi statique

Lorsque la taille de la MNP est très petite devant la longueur d'onde incidente λ , le champ électrique à l'intérieur de la MNP peut être considéré comme uniforme. On peut donc l'assimiler à un champ électrostatique, et la particule pourra être décrite par un dipôle électrique (voir Figure 2.1a). Pour une nanoparticule métallique sphérique, de volume V et de fonction diélectrique complexe $(\epsilon' + i\epsilon'')$, insérée dans une matrice diélectrique de permittivité ϵ_D , les expressions des sections efficaces d'extinction et de diffusion dans le cadre de cette approximation sont données par :

$$\sigma_{ext} = \frac{18V\pi\epsilon_D^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2\epsilon_D)^2 + \epsilon''^2} \quad (2.2)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{144V^2\pi^4\epsilon_D^2}{\lambda^4} \frac{(\epsilon' - \epsilon_D)^2 + \epsilon''^2}{(\epsilon' + 2\epsilon_D)^2 + \epsilon''^2} \quad (2.3)$$

Ainsi, pour des nanoparticules de petite dimension, la diffusion est négligeable $\left(\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3}\right)$ et l'extinction est largement dominée par l'absorption ($\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$). De l'expression (2.2), nous déduisons que l'extinction est maximale pour :

$$\epsilon'(\lambda_{LSPR}) + 2\epsilon_D = 0 \quad (2.4)$$

Le résultat des sections efficaces peut être généralisé pour des formes sphéroïdales [39]. Cependant, cette approximation est limitée à des nanoparticules de taille ($R < \lambda/20$) d'où la nécessité d'introduire une théorie plus générale.

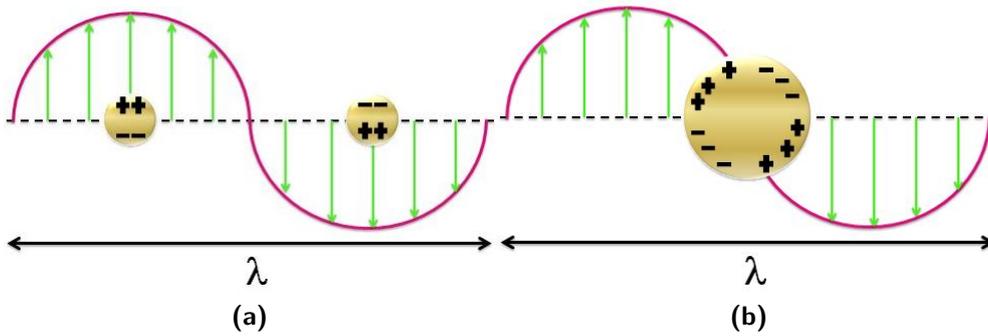


Figure 2.1: Illustration de la distribution des charges dans une NP sphérique sous l'influence d'un champ électrique excitateur (a) dans les conditions de l'approximation quasi-statique ($R < \lambda/20$) et (b) dans le cas d'une nanoparticule de taille ($R > \lambda/20$).

2.1.2 Théorie de Mie

En 1908, Gustav Mie a introduit la théorie qui porte son nom et qui fournit une solution analytique exacte aux équations de Maxwell décrivant la diffusion de la lumière par des NPs sphériques à condition qu'elles soient suffisamment éloignées (pas d'interaction entre elles) [40]. La section efficace d'extinction est obtenue en appliquant des conditions de continuité au champ électromagnétique à la surface de la NP sphérique métallique (d'indice n) et baignant dans un milieu diélectrique (d'indice n_d). Il en résulte la section efficace d'extinction suivante qui tient compte des ordres multipolaires (L) apparaissant lorsque la taille de la NP est supérieur à $\lambda/20$ (voir Figure 2.1b) :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) Re[a_L + b_L] \quad (2.5)$$

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx) \cdot \psi'_L(x) - \psi_L(x) \cdot \psi'_L(mx)}{m\psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - \psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)} \quad (2.6)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx) \cdot \psi'_L(x) - m\psi_L(x) \cdot \psi'_L(mx)}{\psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - m\psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)} \quad (2.7)$$

k est le vecteur d'onde de la lumière incidente dans la matrice diélectrique, $x = k \cdot R$ est le paramètre de taille, ψ_L et η_L sont les fonctions de Bessel-Riccati et $m = \frac{n}{n_d}$.

2.2 Méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel (FDTD)

En nano-optique, La modélisation de la propagation d'une onde électromagnétique incidente, et de son interaction avec des MNPs, passe par la résolution numérique des équations de Maxwell. Parmi les méthodes de résolution numériques, la méthode des Différences Finies dans le Domaine Temporel (FDTD pour Finite-Difference Time-Domain). Cette méthode est basée sur un schéma de discrétisation spatiotemporel introduit pour la première fois par Kane S. Yee en 1966 [41]. Contrairement à d'autres méthodes dites fréquentielles comme la FMM (de l'anglais Fast Multipole Method) [42], la FDTD est une méthode plus souple qui permet un calcul dans l'espace direct. Elle présente aussi l'avantage d'une description large bande puisque un seul calcul temporel suffit pour avoir les caractéristiques fréquentielles sur la gamme optique désirée par une simple transformée de Fourier. De plus, le maillage spatial permet de modéliser des systèmes homogènes ou hétérogènes, périodiques ou apériodiques. Le principal obstacle réside dans la nécessité d'un maillage de plus en plus fin et, par conséquent, d'un espace mémoire et d'un temps de calcul, qui en résultent, très élevés. Néanmoins, de nombreuses techniques de minimisation de l'espace à discrétiser et des pertes de précisions qui en découlent ont été développées en parallèle avec l'évolution extraordinaire des moyens de calcul, participant activement au développement de cette méthode afin de s'adapter à des structures nanométriques de plus en plus complexes.

2.2.1 Principe de la méthode

L'électrodynamique classique est fondée sur les équations de Maxwell qui décrivent la propagation d'une onde électromagnétique incidente (\vec{E}, \vec{H}) à l'intérieur d'un milieu de permittivité électrique ε , de perméabilité magnétique μ , de densité de charges ρ et de densité de courant de conduction \vec{j} . Dans leurs formes locales, ces équations s'écrivent comme suit :

$$\text{div} \vec{D} = \rho \quad (2.8a)$$

$$\text{div} \vec{H} = 0 \quad (2.8b)$$

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.8c)$$

$$\text{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.8d)$$

$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$ et $\vec{B} = \mu \vec{H}$ sont respectivement les vecteurs induction électrique et magnétique.

Dans un milieu linéaire, homogène, isotrope et en absence de densité de charges et de courant, les équations (2.8c) et (2.8d) permettent d'aboutir aux équations aux dérivées partielles des composantes du champ électromagnétique. Pour la direction Ox , elles s'écrivent comme suit :

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right] \quad (2.9a)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} \right] \quad (2.9b)$$

2.2.2 Algorithme de Yee

L'algorithme de Yee remplace d'une manière astucieuse les dérivées partielles dans les équations de Maxwell par des différences centrées, selon le schéma de la figure (2.2a) représentant la maille élémentaire cubique de Yee d'arêtes $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$ constituant les pas de discrétisation spatiale dans les trois directions. Les composantes électriques sont calculées en des points de la cellule de Yee appelés nœuds électriques situés au milieu des arêtes. Les composantes magnétiques sont calculées aux centres des faces de la cellule (nœuds magnétiques) [10].

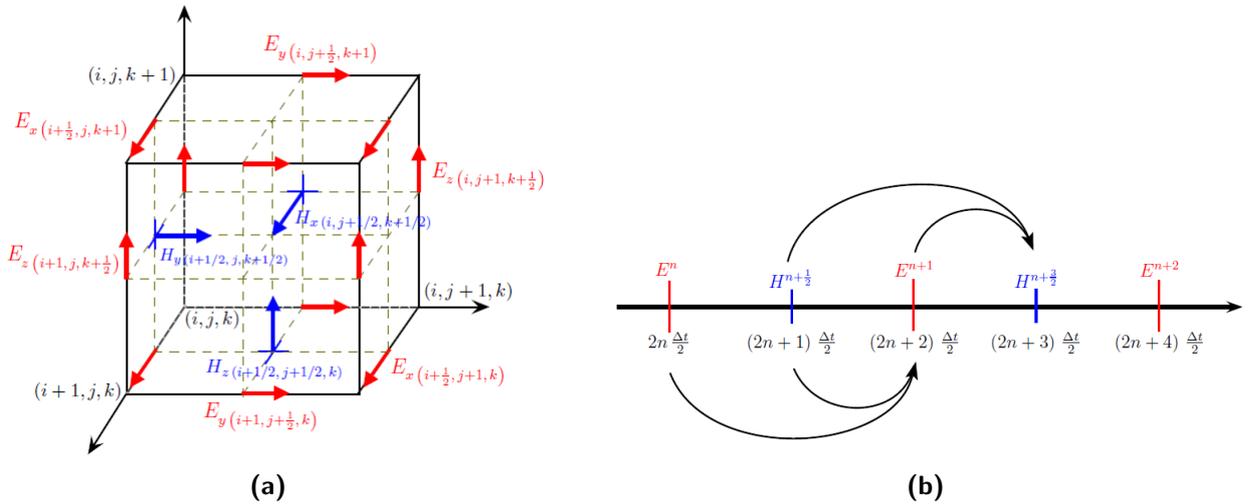


Figure 2.2: (a) Maille élémentaire de Yee (discrétisation spatiale 3D). (b) Discrétisation temporelle dans le schéma de Yee. Extrait de [39].

L'espace temps est discrétisé avec un pas temporel Δt . Les valeurs des composantes de \vec{H} sont calculées à des instants multiples demi entiers de Δt , tandis que les composantes de \vec{E} le sont à des instants multiples entiers de Δt (voir Figure 2.2b). Cette opération, effectuée en chaque nœud de la grille FDTD, est répétée à chaque instant d'échantillonnage temporel pour chacune des six composantes du champs \vec{E} et \vec{H} . Ce calcul itératif est connu sous le nom de schéma saute-mouton [10].

En passant aux différences centrées, dans le cadre du schéma de Yee, le système d'équations aux dérivées partielles (2.9) devient :

$$E_{x(i+\frac{1}{2}, j, k)}^{n+1} = E_{x(i+\frac{1}{2}, j, k)}^n - \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} \left[\left(H_{z(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k)}^{n+\frac{1}{2}} - H_{z(i+\frac{1}{2}, j-\frac{1}{2}, k)}^{n+\frac{1}{2}} \right) + \left(H_{y(i-\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k)}^{n+\frac{1}{2}} - H_{y(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k)}^{n+\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (2.10a)$$

$$H_{x(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2})}^{n+\frac{1}{2}} = H_{x(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2})}^{n-\frac{1}{2}} - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left[\left(E_{z(i,j+1,k+\frac{1}{2})}^n - E_{z(i,j,k+\frac{1}{2})}^n \right) + \left(E_{y(i,j+\frac{1}{2},k)}^n - E_{y(i,j+\frac{1}{2},k+1)}^n \right) \right] \quad (2.10b)$$

La notation $E_{x(i+\frac{1}{2},j,k)}^{n+1}$ ($H_{x(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2})}^{n+\frac{1}{2}}$) représente la valeur de la composante x du champ électrique (magnétique) à l'instant $t = (n+1)\Delta t$ ($t = (n+\frac{1}{2})\Delta t$) au point de coordonnées $x = (i+\frac{1}{2})\Delta$, $y = j\Delta$, $z = k\Delta$ ($x = i\Delta$, $y = (j+\frac{1}{2})\Delta$, $z = (k+\frac{1}{2})\Delta$).

2.2.3 Critères de stabilité et dispersion numériques

Le choix des pas spatiotemporels n'est pas arbitraire mais doit respecter certaines conditions de stabilité et de dispersion numérique. Afin d'assurer la convergence du calcul et d'éviter l'instabilité numérique, le pas de discrétisation temporelle est soumis à la condition suivante dite CFL (pour Courant, Friedrich et Levy) [9] :

$$\Delta t \leq \left[c \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}} \right] \quad (2.11)$$

En plus du problème d'instabilité numérique, le passage des formes continues et analogiques des équations de Maxwell aux approximations numériques et discrètes, peut engendrer un effet parasite appelé dispersion numérique. Ainsi, ce problème de dispersion peut être minimisé en appliquant le critère suivant [9] :

$$\text{Max}(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \leq \frac{\lambda_{\min}}{20} \quad (2.12)$$

2.2.4 Conditions aux limites

2.2.4.1 Conditions aux limites périodiques

Pour la modélisation de systèmes infinis et périodiques, les conditions aux limites périodiques (CLP) sont nécessaires. Ces dernières sont issues du théorème de Floquet-Bloch qui permet de calculer les composantes U du champs électromagnétique en un point du réseau en fonction de ses composantes existantes à une période p spatiale plus loin à un déphasage près [43]. Dans ce cas, on ne prend en considération qu'une seule maille constituant la fenêtre de calcul pour modéliser tout le cristal. Ce théorème se traduit par la relation suivante :

$$U(r+p, t) = U(r, t) \cdot e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.13)$$

2.2.4.2 Les conditions PML de Bérenger

Pour l'étude de systèmes de dimensions finies, il est nécessaire d'introduire des conditions aux limites absorbantes afin de modéliser l'espace libre et d'éviter des réflexions parasites. Bérenger introduit la méthode des couches absorbantes parfaitement adaptées (PML pour Perfectly Matched Layers) pour surmonter le problème de réflexions parasites qui peut se produire au voisinage de la structure étudiée. Cette technique repose sur la condition d'adaptation d'impédance entre deux milieux de même indice et dont l'un est absorbant. Ces couches ont le même

indice optique que le matériau à la sortie, mais elles présentent des conductivités électrique ($\sigma \neq 0$) et magnétique ($\sigma^* \neq 0$), non nulles. L'onde plane qui arrive sur les PML est décomposée fictivement en deux ondes : l'une, se propageant en incidence normale, et absorbée par le milieu PML, et l'autre rasante se propageant parallèlement à l'interface PML/milieu incident, et ne subissant donc aucune réflexion vers le milieu incident. Néanmoins, ces PML sont de sorte à absorber des ondes propagatives et non des ondes évanescentes. Cette contrainte impose de positionner ces couches à une distance minimale $d \simeq \frac{\lambda_{max}}{2}$ de la structure à modéliser [44].

Conclusion

Nous avons présenté dans cette section deux techniques théoriques différentes décrivant la diffusion de la lumière par une nanoparticule métallique sphérique en interaction avec une onde électromagnétique incidente. Par la suite nous avons présenté les fondements et les principes de bases de la méthode FDTD, outil de simulation utilisé dans le cadre de notre mémoire. Cette dernière nous servira dans le chapitre qui suit à la modélisation des différentes structures que nous allons étudier.

Résultats et Discussions

Introduction

Dans ce présent chapitre nous présentons une étude FDTD paramétrique de la résonance plasmonique de nanostructures métallo-diélectriques sous forme de *core@shell*. Après une description détaillée de notre structure FDTD, une comparaison entre une NP uniforme et une NP *core@shell* est présentée. Nous discuterons par la suite l'impact des facteurs influençant la résonance plasmonique, à savoir la composition, la taille, l'épaisseur de la couche recouvrante, la forme et l'indice du diélectrique.

3.1 Structure FDTD

Nos calculs sont réalisés au moyen de la méthode FDTD avec un code maison 3D sur des nanostructures 2D-périodiques (de périodes P_x et P_y suivant les directions x et y respectivement) et finies suivant la 3ème direction (z) via des couches PML (voir figure 3.1). Ces nanostructures sont constituées de nanoparticules entourées d'air (d'indice $n = 1$) et déposées sur un substrat en verre (d'indice $n = 1.53$). Dans la constitution de ces NPs (*core* ou *shell*), le choix de la couche diélectrique s'est porté sur le dioxyde de silicium (SiO_2) d'indice $n = 1.465$. Les paramètres de dispersion utilisés pour l'or et pour l'argent sont les paramètres optimisés donnés dans le tableau (1.1). La structure est éclairée en incidence normale dans le verre par une source impulsionnelle (large bande). La transmission (T) est mesurée dans l'air et l'extinction optique est déduite via la relation $ext = \log\left(\frac{1}{T}\right)$.

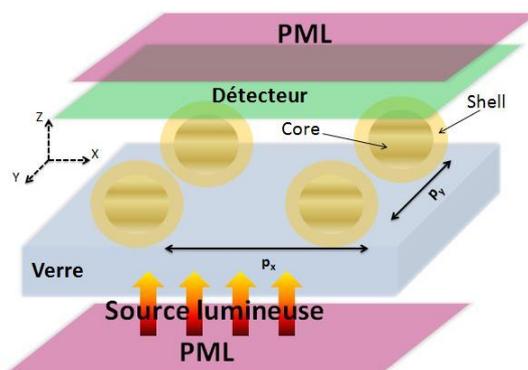


Figure 3.1: Géométrie des structures modélisées dans le cadre de nos calculs FDTD.

3.2 Comparaison core@shell vs NP simple :

Dans cette section, nous allons montrer la différence entre une nanostructure de sphères métalliques (*Au* ou *Ag*) uniformes et une nanostructure de sphères métal-diélectrique en configuration *core@shell* (*métal@diélectrique*) par un calcul de l'extinction optique. Les résultats sont représentés dans la figure (3.2).

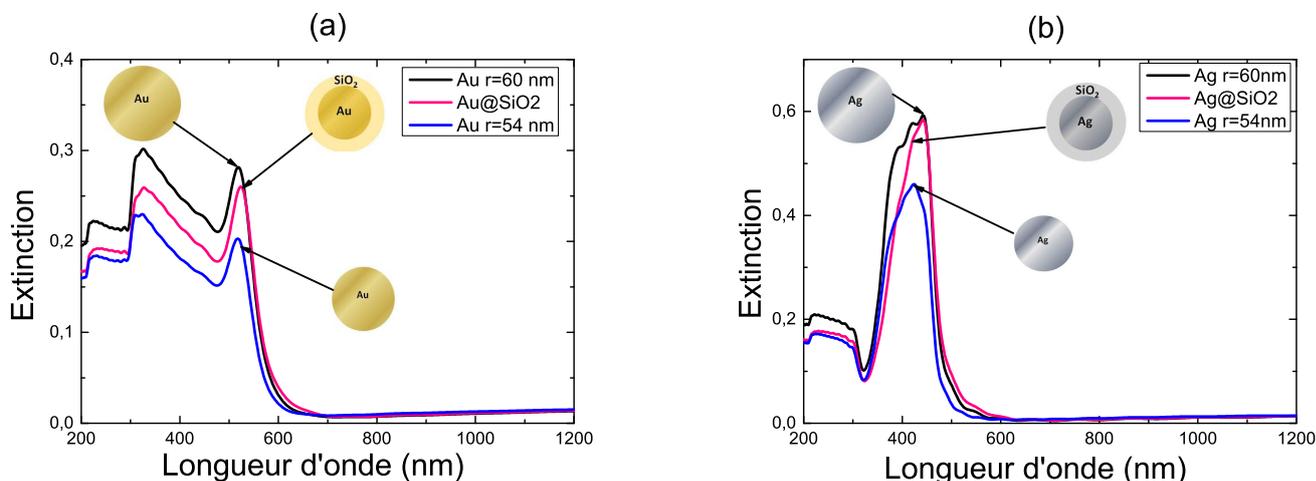


Figure 3.2: Spectres d'extinction pour des nanosphères périodiques ($P_x = P_y = 300$ nm) uniformes de rayons $r = 60$ nm et 54 nm et des nanosphères *core@shell* de rayon extérieur $r_e = 60$ nm et de rayon intérieur $r_i = 54$ nm pour (a) l'or et (b) l'argent.

Dans le cas de l'or, nous constatons deux pics de résonances différents pour *Au* ($r = 60$ nm), *Au* ($r = 54$ nm) et *Au@SiO₂*. Le premier, aux alentours de $\lambda = 326$ nm, est dû aux diffractions dans le réseau qui apparaissent lorsque un ordre diffracté possède un vecteur d'onde permettant d'exciter des plasmons de surface comme illustré sur la carte d'intensité du champ de la figure (3.3). Ces diffractions dépendent de l'onde incidente et de la périodicité du réseau [45]. Le deuxième pic, à $\lambda = 528$ nm, correspond à la résonance plasmonique des nanoparticules individuelles comme confirmé par les cartes d'intensité du champ électrique de la figure (3.3). Nous remarquons que l'intensité de ce dernier pic est faible par rapport au premier pic. Ceci est dû aux transitions inter-bandes de l'or qui ont lieu presque dans le même intervalle où se trouve la résonance plasmonique 1.8 eV– 2.3 eV (530 nm– 680 nm). Cependant, le pic de résonance pour *Au@SiO₂* est plus intense que celui de *Au* ($r = 54$ nm), la présence de la couche en *SiO₂* induit une intensité de résonance plus élevée malgré que la quantité du métal est la même (voir figure 3.2a).

Pour l'argent, dans les deux cas *Ag* ($r = 60$ nm) et *Ag@SiO₂*, nous observons un pic de résonance aux alentours de 440 nm. Pour chacun des deux cas, ce pic est presque identique en position et en intensité, ce qui est un avantage puisque avec moins d'argent nous avons les mêmes propriétés plasmoniques. La résonance correspondante au cas *Ag* ($r = 54$ nm) est plus amortie que la précédente. C'est là où apparaît l'intérêt de la couche diélectrique car pour une même quantité d'argent, l'intensité du pic est supérieure dans le cas *Ag@SiO₂*. Ceci s'explique par le confinement en champ proche du champ électrique à l'intérieur de la couche *SiO₂*. Concernant le premier pic observé dans le cas de l'or à 326 nm, il est négligeable pour l'argent à cause des

transitions inter-bandes qui ont lieu cette fois aux alentours de 3.9 eV (317 nm). Cependant, ces transitions pour l'argent sont faibles par rapport à celles de l'or car elles dépendent de la nature du métal (structure électronique).

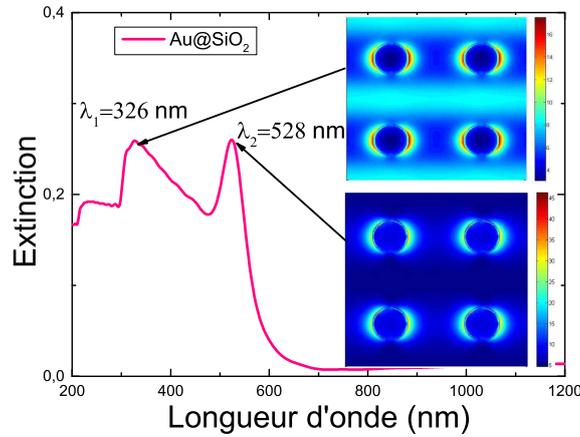


Figure 3.3: Cartes d'intensité du champ électrique dans le cas $Au@SiO_2$ pour un rayon extérieur $r_e = 60$ nm et un rayon intérieur $r_i = 54$ nm selon une coupe dans le plan XY pour les pics correspondants aux longueurs d'onde $\lambda_1 = 326$ nm et $\lambda_2 = 528$ nm.

Contrairement à l'or, le spectre d'extinction de l'argent possède des protrusions. La taille des nanoparticules que nous considérons est supérieure à 100 nm. Cela s'attribue donc aux ordres multipolaires qui apparaissent comme prédit par la théorie de Mie où le champ électrique n'est plus uniforme à l'intérieur de la nanoparticule. Ces contributions multipolaires ont tendance à se manifester dans le spectre de l'argent que dans celui de l'or [46]. Pour cela, nous avons représenté la distribution du champ électrique proche au voisinage de la NP aux longueurs d'onde de résonance pour $Ag@SiO_2$ selon deux coupes différentes XY et XZ . La figure (3.4) illustre les résultats :

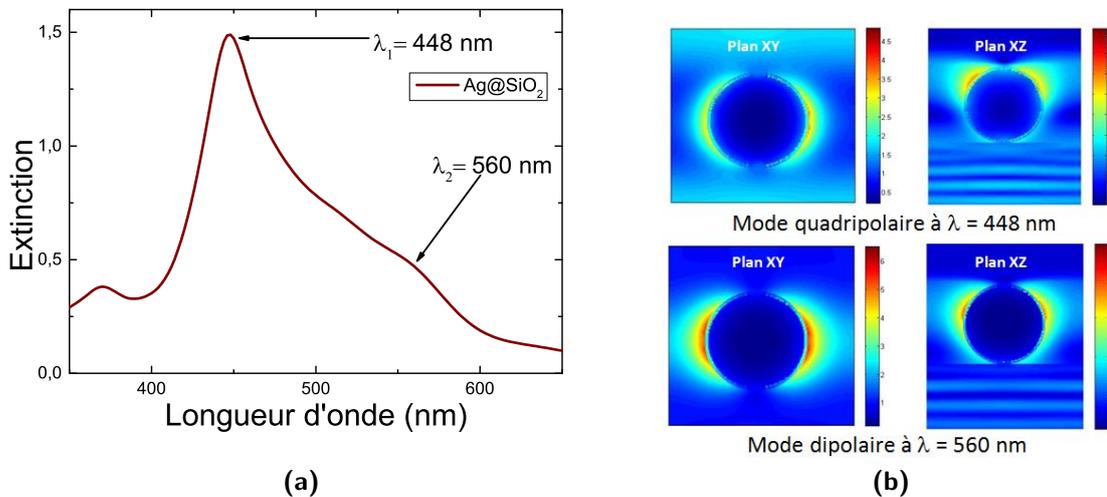


Figure 3.4: (a) Spectres d'extinction en fonction de la longueur d'onde de nanoparticules $Ag@SiO_2$ de rayon extérieur $r_e = 100$ nm et de rayon intérieur $r_i = 94$ nm. Les périodes suivant X et Y sont $p_x = p_y = 380$ nm. (b) Cartes d'intensité du champ électrique à $\lambda_1 = 448$ nm et $\lambda_2 = 560$ nm selon les plans XY et XZ .

L'ordre quadripolaire correspondant à la longueur d'onde de résonance $\lambda = 448$ nm apparaît clairement dans la coupe du plan XZ formé par le vecteur d'onde incident et la polarisation du champ électrique (voir figure 3.4b). La présence du substrat cause une diminution de l'intensité de certains pôles du fait qu'une partie du champ est réfléchi vers le substrat où il interfère avec le champ incident pour former les inter-franges que nous voyons dans le verre. Cependant l'asymétrie observée pour ce mode est attribuée à la présence d'une composante dipolaire. De même pour le mode dipolaire correspondant à la longueur d'onde de résonance $\lambda = 560$ nm, une forte asymétrie est marquée dans le plan XZ . C'est la conséquence du couplage avec le mode quadripolaire [47].

3.3 Effet de la composition, la taille et l'épaisseur de la coque

Récemment, Sharma et *al.* ont rapporté la possibilité de contrôler la résonance plasmonique d'une sphère isolée type *core@shell* en fonction de plusieurs paramètres [5]. Ils ont utilisé la méthode de calcul numérique DDA pour modéliser la réponse optique d'une telle CSNP à une excitation électromagnétique. Nous nous sommes inspirés de ces travaux pour mener des calculs FDTD sur des structures équivalentes périodiques de compositions différentes (*métal@SiO₂*, *SiO₂@métal*, *métal@métal*) pour différentes tailles des CSNP et épaisseurs de leurs coquilles. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à la résonance plasmonique des nanoparticules individuelles. Pour cela, nous avons considéré des périodes optimisées de sorte à s'éloigner des résonances dues aux diffraction dans le réseau, et assez grandes pour éviter le couplage entre les nanoparticules.

3.3.1 Métal@diélectrique

La figure (3.5a) représente les spectres d'extinctions d'un réseau de CSNPs de type *Au@SiO₂*, ayant un rayon total $r = 60$ nm, pour différentes épaisseurs t de la couche diélectrique. Nous constatons que le pic de résonance LSPR subit un décalage vers le rouge en augmentant l'épaisseur du *SiO₂*, tandis que son intensité diminue. Cette diminution peut être attribuée au fait de réduire le volume de *Au* en augmentant l'épaisseur du *SiO₂*, puisque on garde la valeur du rayon total de la CSNP fixe. Cela va conduire à une diminution de la surface de contact métal-diélectrique sur laquelle s'excitent les plasmons de surface localisés. La figure (3.5b) montre une évolution linéaire de λ_{LSPR} en fonction de l'épaisseur de la couche diélectrique pour différentes valeurs du rayon total. Nous notons un faible décalage LSPR vers le rouge donné par la pente $\alpha = \frac{\Delta\lambda_{LSPR}}{\Delta t}$ ($\alpha = 0.66$ pour $r = 60$ nm). Ce décalage peut néanmoins être plus marqué, pour les mêmes épaisseur du *SiO₂*, en jouant sur la taille des CSNPs ($\alpha = 1$ pour $r = 80$ nm, $\alpha = 1.5$ pour $r = 100$ nm).

La même étude paramétrique (taille et épaisseur de la coque) est menée pour un réseau périodique de CSNPs type *Ag@SiO₂*. Les spectres d'extinction, illustrés sur la figure (3.6a), montrent un comportement similaire à celui de *Au@SiO₂* avec un décalage de la LSPR vers le rouge et une diminution de l'intensité en augmentant l'épaisseur du diélectrique. Néanmoins, nous marquons pour l'argent une meilleure sensibilité aux variations des paramètres géométriques, $\alpha = 0.83$ pour $r = 60$ nm, $\alpha = 2$ pour $r = 80$ nm, $\alpha = 2.5$ pour $r = 100$ nm (voir figure

3.6b). En terme d'intensité, Les pics sont plus intenses et plus fins pour $Ag@SiO_2$ que pour $Au@SiO_2$ à cause des transitions inter-bandes de l'or ayant lieu dans le domaine du visible et qui se chevauchent avec la LSPR. Ainsi la partie imaginaire de la fonction diélectrique de Ag présente un minimum aux alentours de 400 nm, domaine où se manifestent les résonances plasmonique de ce métal (voir figure 1.2b). Cette partie imaginaire, traduisant l'amortissement dû aux pertes, va induire un pic de résonance plus fin et plus intense là où elle est minimale du fait que les amortissement se minimisent et donc la durée de vie des plasmons augmente. C'est pour cette raison que l'argent est qualifié d'avoir des meilleures propriétés optiques dans cette gamme visible, sachant que ses transitions inter-bandes se produisent dans le proche UV. Notons enfin un bon accord, en comportement, de nos résultats FDTD avec les résultats DDA de [5].

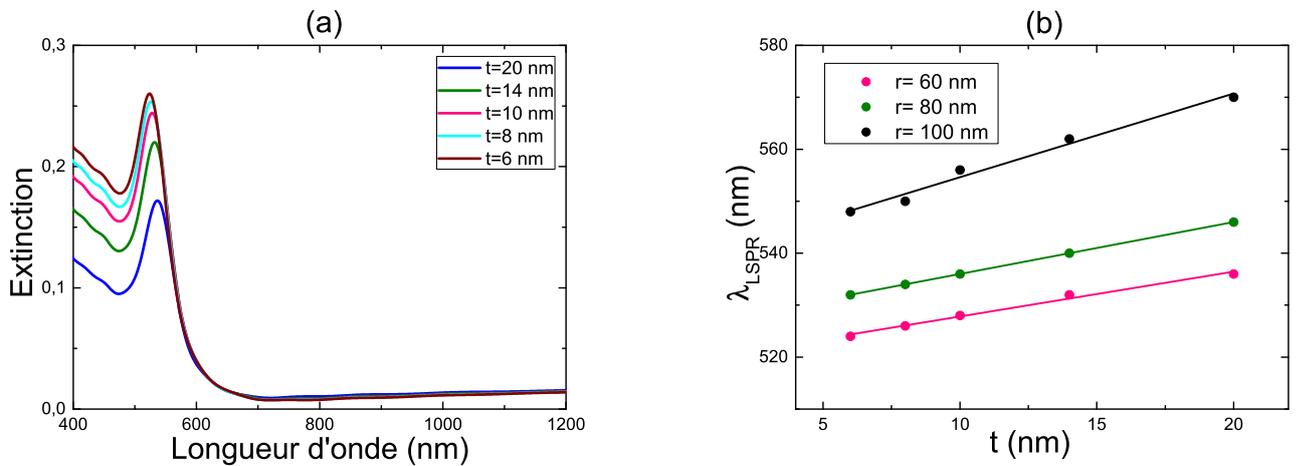


Figure 3.5: (a) Spectres d'extinction pour des nanosphères $Au@SiO_2$ périodiques ($P_x = P_y = 300$ nm) de rayon total $r = 60$ nm et de différentes épaisseurs t du SiO_2 . (b) Variation de la longueur d'onde de résonance λ_{LSPR} en fonction de t pour différentes valeurs du rayon r .

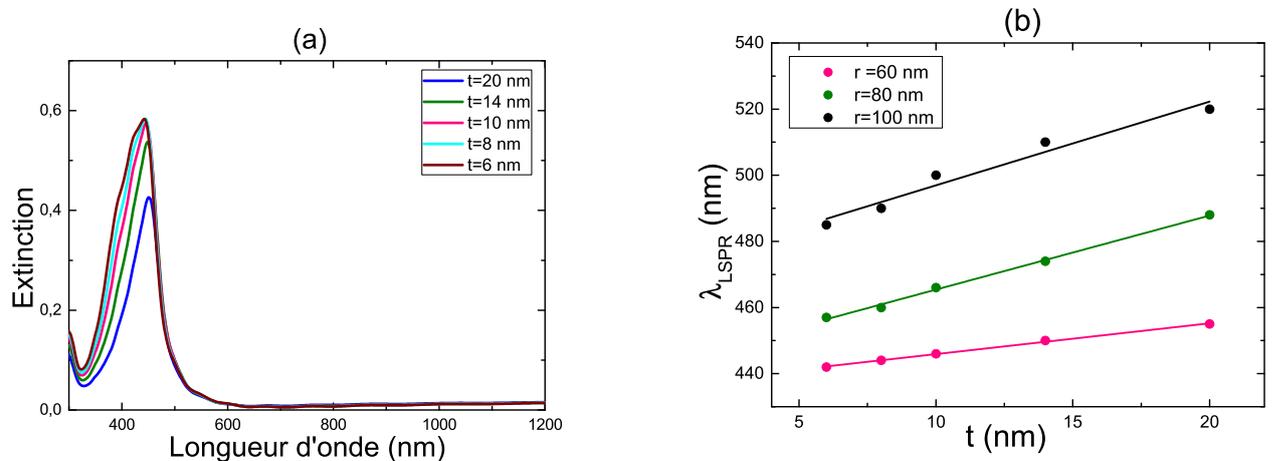


Figure 3.6: (a) Spectres d'extinction pour des nanosphères $Ag@SiO_2$ périodiques ($P_x = P_y = 300$ nm) de rayon total $r = 60$ nm et de différentes épaisseurs t du SiO_2 . (b) Variation de la longueur d'onde de résonance λ_{LSPR} en fonction de t pour différentes valeurs du rayon r .

3.3.2 Diélectrique@métal

La 2ème configuration possible est la configuration *diélectrique@métal*. A l'inverse du cas précédent, ce type de complexe présente l'avantage d'avoir 2 pics de résonance, l'un plus intense (λ_{LSPR-1}) et l'autre beaucoup plus amorti (λ_{LSPR-2}), qui tendent à se recouvrir avec l'augmentation de l'épaisseur métallique (voir figures 3.7a et 3.8a). Ceci s'explique par le fait que la sphère métallique soit creuse et permet d'exciter des plasmons de surface localisés à deux interfaces métal-diélectrique différentes (métal- SiO_2 et métal-air).

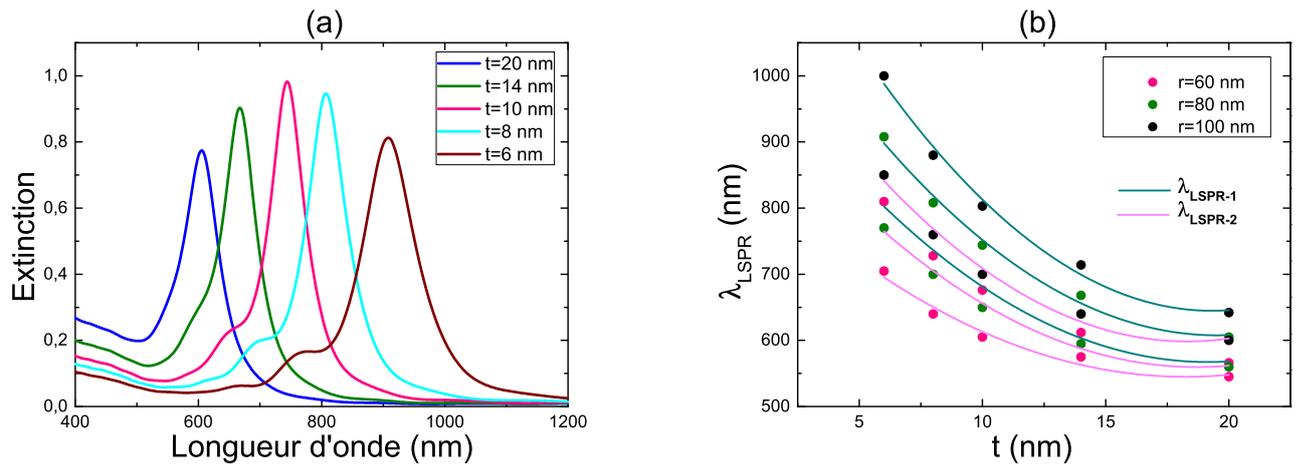


Figure 3.7: (a) Spectres d'extinction pour des nanosphères $SiO_2@Au$ périodiques ($P_x = P_y = 340$ nm) de rayon total $r = 80$ nm et de différentes épaisseurs t de Au . (b) Variation de la longueur d'onde de résonance λ_{LSPR} en fonction de t pour différentes valeurs du rayon r .

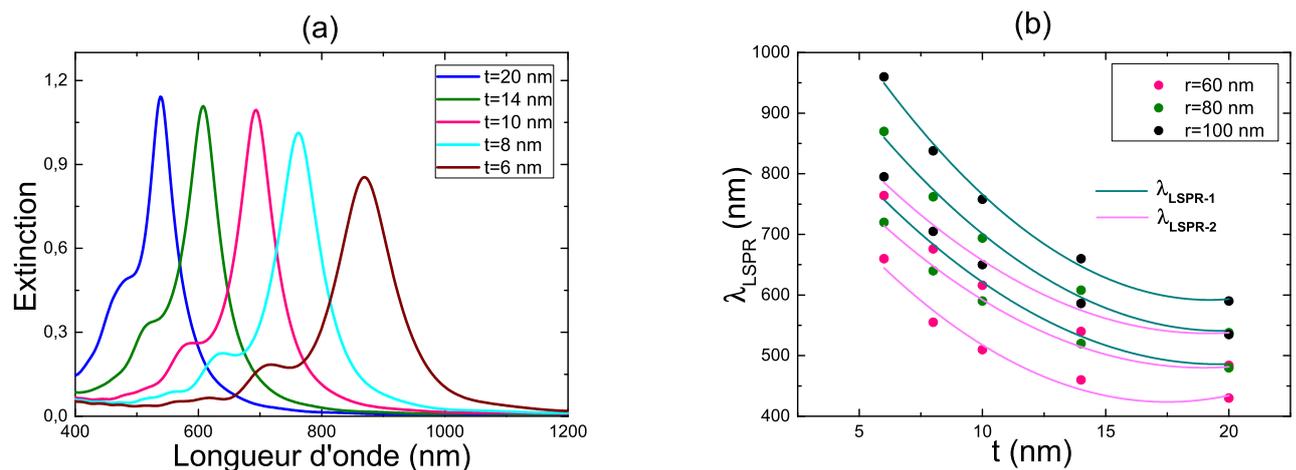


Figure 3.8: (a) Spectres d'extinction pour des nanosphères $SiO_2@Ag$ périodiques ($P_x = P_y = 340$ nm) de rayon total $r = 80$ nm et de différentes épaisseurs t de Ag . (b) Variation de la longueur d'onde de résonance λ_{LSPR} en fonction de t pour différentes valeurs du rayon r .

La figure (3.9) montre des cartes d'intensité du champ électrique calculées dans le cas $SiO_2@Ag$ pour un rayon total de $r = 80$ nm et une épaisseur du métal de 8 nm, aux deux longueurs d'onde

LSPR. La différence d'intensité pour les deux résonances peut être attribuée à la différence de surface de contact plus importante du côté métal-air que du côté métal- SiO_2 . Ce type de configuration met en évidence une forte contrôlabilité de ces LSPR allant du proche UV au proche IR via l'épaisseur du shell. C'est le but recherché pour certaines applications, notamment en biomédecine [48]. Les figures (3.7a) et (3.8a) confirment cette contrôlabilité des LSPR sur toute la gamme du visible grâce à la grande sensibilité de ce type de structures métalliques creuses à la moindre variation de l'épaisseur. Contrairement à la configuration *métal@diélectrique*, l'augmentation de t a pour effet de décaler les LSPR vers le bleu avec une variation qui s'écarte du comportement linéaire observé précédemment et une sensibilité évidemment plus élevée (voir les figures 3.7b et 3.8b). Par exemple, la LSPR-1 peut subir un déplacement de plus de 100 nm pour une variation de l'épaisseur métallique de 2 nm lorsqu'on augmente la taille de la CSNP. Ce décalage vers le bleu doit logiquement s'accompagner d'une augmentation d'intensité en raison de l'augmentation de la proportion du métal et par conséquent de la densité électronique oscillant à la fréquence LSPR. C'est le cas pour les CSNPs $SiO_2@Ag$ (voir figure 3.8a) alors que pour les CSNPs $SiO_2@Au$ (voir figure 3.7a), il est noté une augmentation de l'intensité suivie d'un amortissement à partir de 700 nm. Nous attribuons cela au fait que le pic LSPR en se déplaçant vers la petite longueur d'onde, à partir d'une épaisseur donnée, rentre dans le domaine des transitions inter-bandes de l'or (530 nm–680 nm). Comme pour la structure *métal@diélectrique*, l'effet de la taille, illustré sur les figures (3.7b et 3.8b), met en évidence la possibilité d'élargir la gamme optique balayée en augmentant le rayon total des CSNPs avec des LSPR pouvant être localisées dans l'IR ($\lambda_{LSPR-1max} = 1000$ nm dans le cas $SiO_2@Au$ pour $r = 100$ nm et $\lambda_{LSPR-1max} = 960$ nm dans le cas $SiO_2@Ag$ pour $r = 100$ nm).

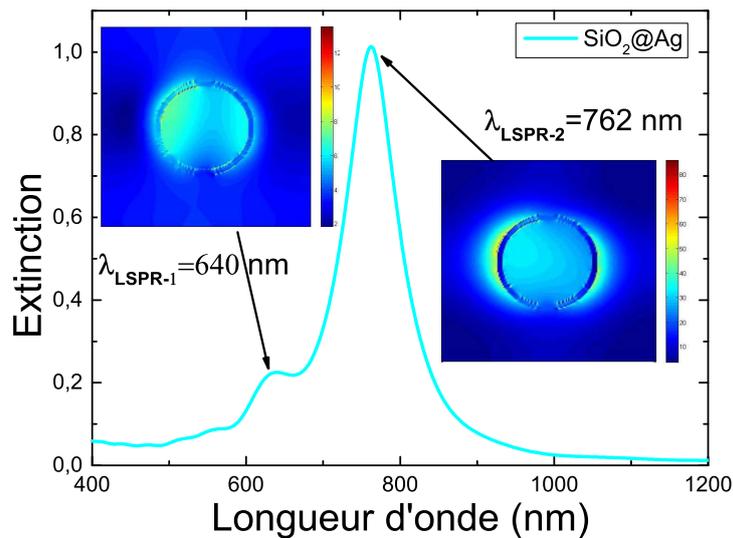


Figure 3.9: Cartes d'intensité du champ électrique dans le cas $SiO_2@Ag$ pour un rayon $r = 80$ nm avec une épaisseur $t = 8$ nm selon une coupe dans le plan XY pour les pics correspondants aux longueurs d'onde $\lambda_1 = 640$ nm et $\lambda_2 = 762$ nm.

3.3.3 Métal@métal

Dans cette partie, nous nous intéressons aux complexes *core@shell* bimétalliques, possédant deux résonances dans la gamme (proche UV-visible). La figure (3.10a) montre que, lorsque l'argent est utilisé en tant que noyau (*Ag@Au*), l'intensité de la première résonance située aux petites longueurs d'onde diminue en augmentant l'épaisseur de la coquille d'or tandis que l'intensité de la 2ème résonance augmente. De même que pour l'intensité, la variation en position des longueurs d'ondes des deux LSPR est aussi différente. Comme le montre la figure 3.10b, la première (λ_{LSPR-1}) subit un décalage vers le rouge en augmentant l'épaisseur de la couche d'or alors que la deuxième (λ_{LSPR-2}) se déplace vers le bleu.

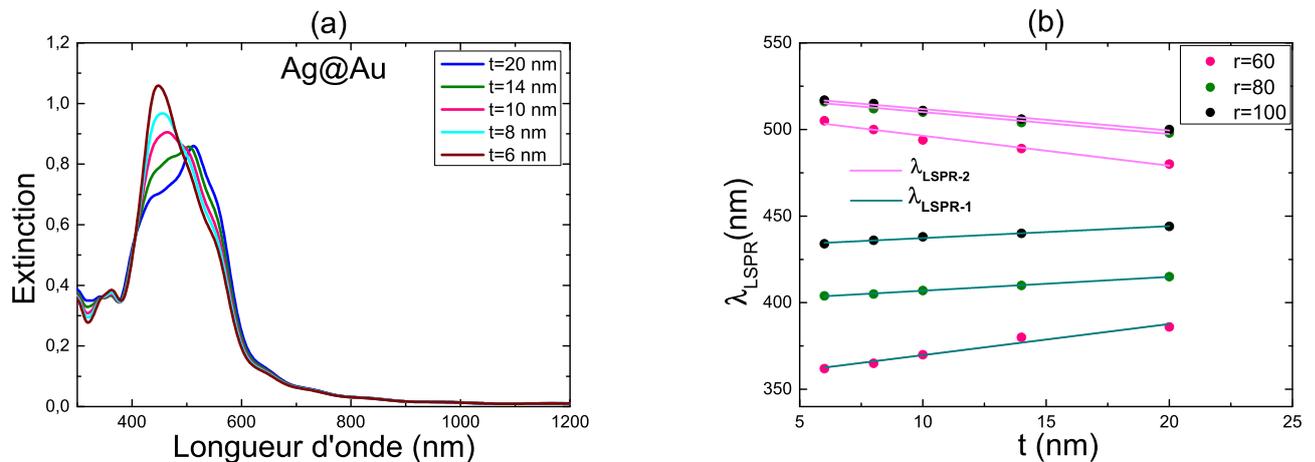


Figure 3.10: (a) Spectres d'extinction pour des nanosphères *Ag@Au* périodiques ($P_x = P_y = 380$ nm) de rayon total $r = 100$ nm et de différentes épaisseurs t de *Au*. (b) Variation des longueurs d'onde de résonance λ_{LSPR} en fonction de t pour différentes valeurs du rayon r .

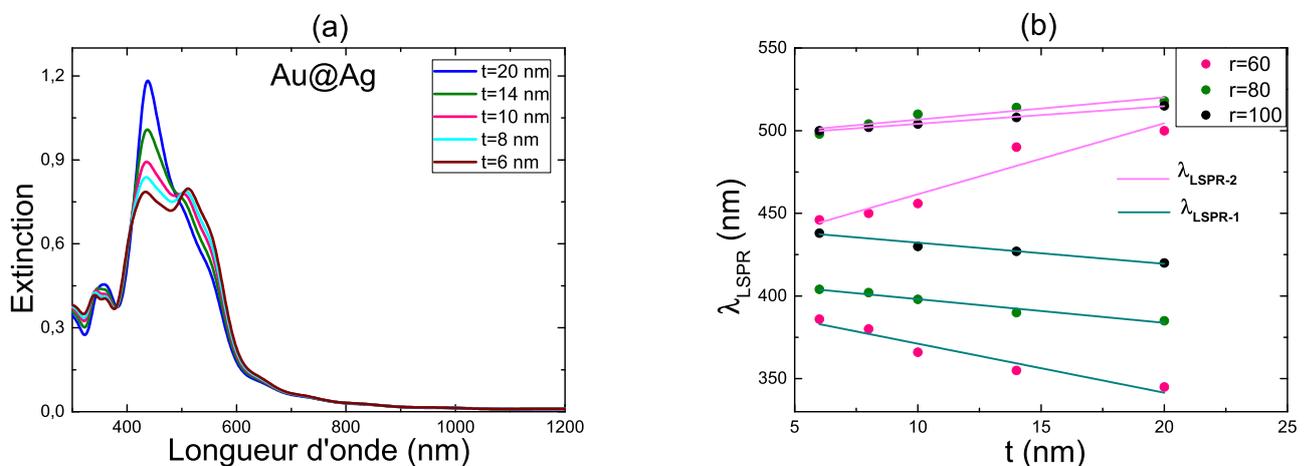


Figure 3.11: (a) Spectre d'extinction pour des nanosphères *Au@Ag* périodiques ($P_x = P_y = 380$ nm) de rayon total $r = 100$ nm et de différentes épaisseurs t de *Ag*. (b) Variation de la longueur d'onde de résonance λ_{LSPR} en fonction de t pour différentes valeurs du rayon r .

Lorsque la structure est inversée ($Au@Ag$), le comportement des deux pics LSPR s'inverse. Le premier pic, aux petites longueurs d'onde (λ_{LSPR-1}), augmente en intensité et se déplace vers le bleu en augmentant l'épaisseur de la coquille d'argent, alors que le deuxième pic (λ_{LSPR-2}) subit un comportement opposé en intensité et en position (voir Figure 3.11). Ce comportement est similaire à celui observé dans les résultats expérimentaux de [3].

Zhang et al. ont récemment publié un travail théorique basé sur la théorie de Mie dans lequel ils ont étudié le comportement de ce type de structures bimétalliques [4]. Afin de mieux comprendre ce phénomène inhabituel, nous avons refait le calcul FDTD pour des paramètres géométriques identiques à ceux utilisés par Zhang et al. dans le calcul théorique de la section efficace d'extinction donnée par l'équation (2.5) pour pouvoir faire la comparaison. Les résultats sont représentés dans la figure (3.12). Nous noterons que nos résultats de calcul numérique sont en bon accord avec les résultats théoriques de [4].

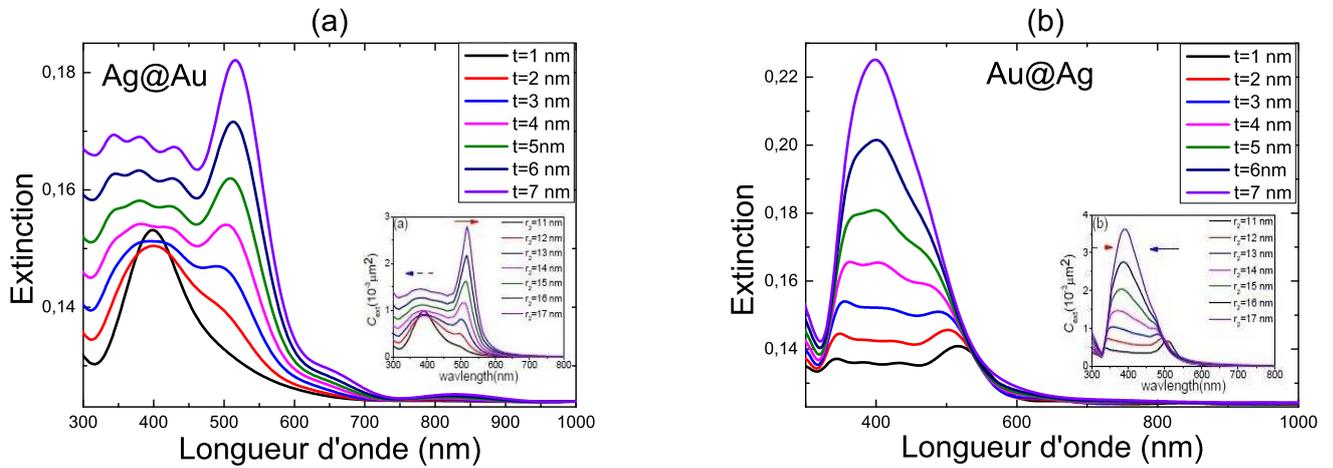


Figure 3.12: Spectres d'extinction pour des nanosphères (a) $Ag@Au$ (b) $Au@Ag$, de rayon intérieur fixe $r_1 = 10$ nm et de différentes épaisseurs t de la couche externe, réparties périodiquement ($P_x = P_y = 120$ nm) dans l'eau (H_2O d'indice $n = 1.33$). Les résultats de [4] sont représentés dans l'encadré.

Les nanoparticules sont réparties périodiquement dans l'eau (d'indice $n = 1.33$). Le rayon du noyau étant fixé à $r_1 = 10$ nm, l'épaisseur t de la couche enveloppante est variée de 1 à 7 nm (soit un rayon total $r_2 = 11-17$ nm). Pour chaque configuration, nous avons deux modes de résonance distincts, l'un est associé à une LSPR ordinaire (interface *métal*/ H_2O) et l'autre est associé à une LSPR dite extraordinaire (interface *métal/métal*) [4]. L'apparition de ce mode plasmonique extraordinaire à l'interface *métal/métal* peut s'expliquer par la satisfaction de la condition d'excitation des plasmons de surface (voir §1.2.1) aux petites longueurs d'ondes. Sachant que la fonction diélectrique des métaux dépend de la longueur d'onde, et que $\omega_{p(Ag)} > \omega_{p(Au)}$, donc $\lambda_{p(Ag)} < \lambda_{p(Au)}$ (voir tableau 1.1), il est possible de vérifier la condition de résonance aux petites longueurs d'onde avec $\varepsilon_{Au} > 0$ (Au jouant le rôle du diélectrique) et $\varepsilon_{Ag} < 0$ (Ag jouant le rôle du métal) (voir figures 1.1 et 1.2). Ceci est confirmé par les cartes d'intensité du champ électrique dans le cadre de nos calculs FDTD (voir figures 3.13a₁ 3.13a₃) et celles obtenus par [4] dans la cadre de la théorie de Mie (voir figure 3.13b₁).

Nous constatons d'après la figure (3.12) un recouvrement des deux modes ordinaire et extraordinaire en augmentant l'épaisseur t (pour $Au@Ag$) ou en la diminuant (pour $Ag@Au$). Dans le cas $Ag@Au$, le pic se situant aux grandes longueurs d'onde (λ_{LSPR-2}), subit un décalage vers le rouge avec l'augmentation de t . Ce pic est le résultat de l'excitation ordinaire des plasmons de surface localisés à l'interface Au/H_2O . Dans ce cas, le champ est intensément concentré à la surface externe de la CSNPs avec une extension vers l'intérieur pouvant atteindre l'interface des deux métaux comme le montre la figure (3.13a₂). Cependant pour le mode LSPR extraordinaire, l'extension du champ est très faible des deux côtés de l'interface en raison des propriétés d'absorptions des deux métaux (voir figure 3.13a₁).

La figure (3.12b) montre que dans le cas $Au@Ag$, le mode extraordinaire se décale vers le rouge en augmentant l'épaisseur de la coquille d'argent alors que le mode ordinaire se décale vers le bleu jusqu'à recouvrement des deux modes. Ce comportement est en bon accord avec le comportement constaté dans le spectre d'absorption expérimental obtenu dans les travaux de Lu et al. [49].

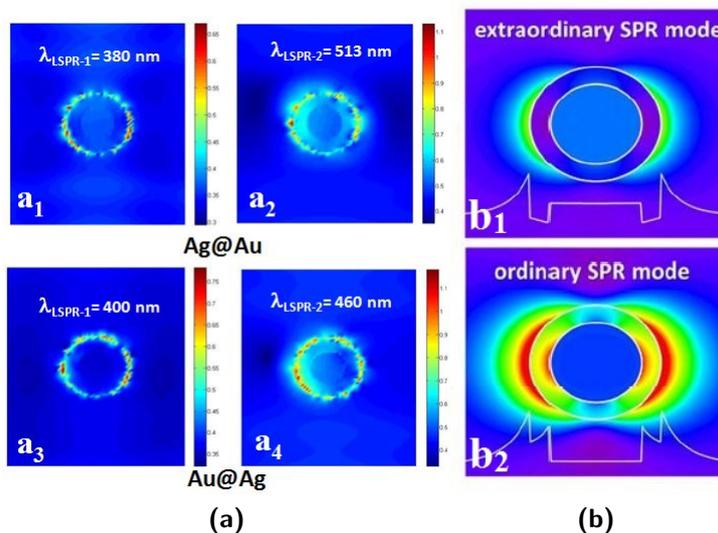


Figure 3.13: (a) Cartes d'intensités du champ électrique dans les deux cas $Ag@Au$ et $Au@Ag$ pour une valeur de $t = 6$ nm aux longueurs d'onde de résonance. (b) Allures de la distribution du champ dans le cas des modes d'excitation ordinaire et extraordinaire, extrait de [4].

3.4 Effet de la forme

En plus de la taille de la nanoparticule, la forme est aussi un facteur géométrique influençant l'allure du spectre d'extinction. Pour cela nous avons modélisé d'autres formes possibles des CSNPs, en plus de la forme sphérique, à savoir des cylindres, des cubes et des ellipsoïdes, dans la configuration *métal@diélectrique* (voir figure 3.14). Dans le cadre de cette étude comparative, le volume est maintenu constant et équivalent au volume d'une sphère de rayon $r = 60$ nm, soit $V = \frac{4}{3}\pi r^3$. L'épaisseur du diélectrique est maintenue constante 10 nm et les périodes sont fixes ($p_x = p_y = 300$ nm). De plus, pour le cas de l'ellipsoïde, nous avons considéré deux polarisations possibles du champs électrique (parallèle au grand axe suivant Ox et parallèle

au petit axe suivant Oy). Les spectres d'extinction résultants sont représentés dans la figure (3.15).

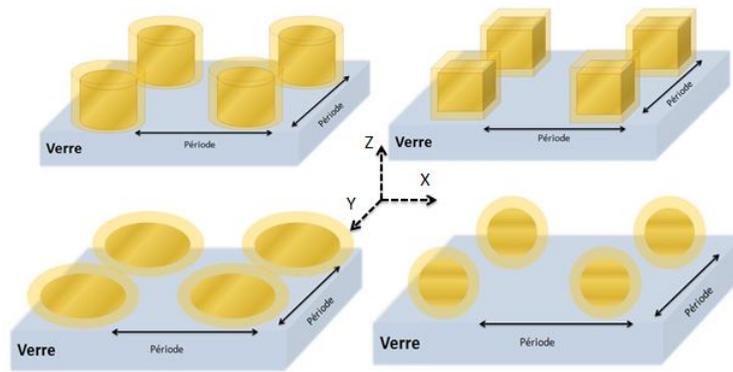


Figure 3.14: Géométrie des structures modélisées pour différentes formes des nanoparticules.

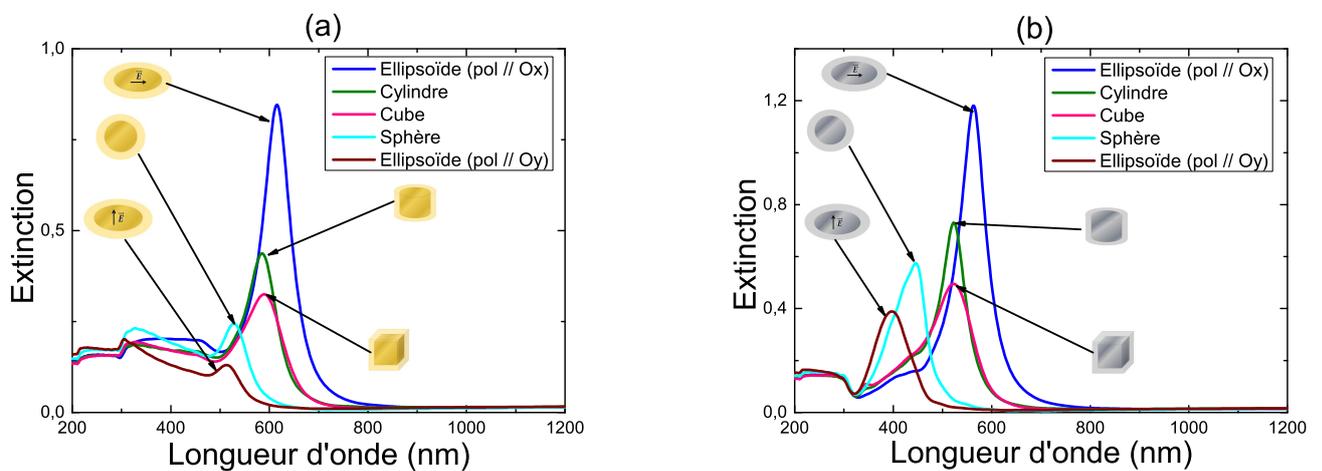


Figure 3.15: Spectres d'extinction pour différentes formes $métal@SiO_2$ périodiques ($p_x = p_y = 300$ nm) de même volume : cube d'arrête $h = 96$ nm, cylindre de hauteur $h = 80$ nm et de rayon de la base circulaire $r = 60$ nm, sphère de rayon $r = 60$ nm et ellipsoïde de demi-grand axe $r_1 = 86$ nm et de demi-petits axes $r_2 = r_3 = 50$ nm. (a) $Au@SiO_2$ (b) $Ag@SiO_2$.

Nous remarquons que la forme de la NP influence fortement la position et l'intensité de la résonance plasmonique. Cela confirme qu'il s'agit nettement d'un effet de surface puisque nous avons considéré les mêmes quantités de matière (volume). Dans le cas des deux métaux, nous obtenons une plus grande intensité pour l'ellipsoïde (pol // Ox), alors que la plus petite intensité est trouvée pour l'ellipsoïde (pol // Oy). Néanmoins, un décalage vers le rouge est enregistré en changeant la forme, allant de l'ellipsoïde (pol // Oy) à l'ellipsoïde (pol // Ox), en passant par la sphère, le cube et le cylindre dans cet ordre. Ce décalage est accompagné d'une augmentation d'intensité et d'un rétrécissement du spectre. Nous pouvons attribuer ça à la modification de la surface sur laquelle les électrons de conduction sont susceptibles de s'accumuler pour osciller à la fréquence de résonance donnant naissance à des plasmons de surface localisés. Plus cette surface est grande, plus l'intensité du pic est élevée. Il s'en suit que dans le cas d'une sphère, la surface sur laquelle oscillent les électrons est étroite, tandis qu'elle est plus

large dans le cas d'un ellipsoïde (pol // Ox). L'augmentation de cette surface métallique est accompagnée d'une augmentation de la surface diélectrique l'entourant, ce qui va induire un espace de confinement du champ électrique plus élevé, donc une amplification plus exaltée dans le cas d'une nanoparticule *core@shell*. La figure (3.16) illustre la distribution du champ proche autour des différentes géométries modélisées.

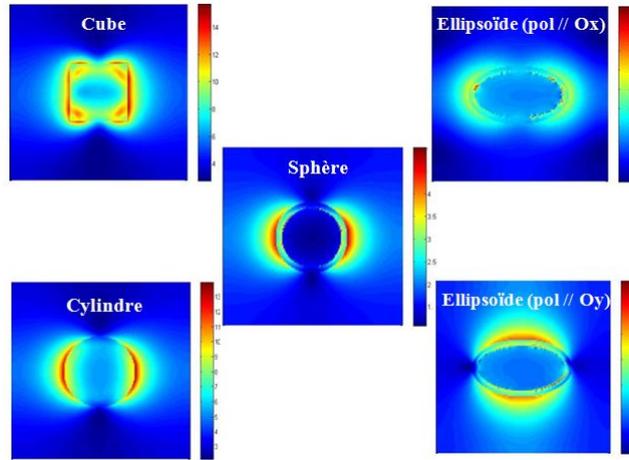


Figure 3.16: Cartes d'intensité du champ électrique dans le cas $Au@SiO_2$ pour les différentes formes aux longueurs d'onde : cube à $\lambda = 590$ nm, cylindre à $\lambda = 586$ nm, ellipsoïde (pol // Ox) à $\lambda = 616$ nm, ellipsoïde (pol // Oy) à $\lambda = 512$ nm et sphère à $\lambda = 528$ nm.

Pour résoudre le problème de la faible contrôlabilité de la LSPR dans le cas *métal@diélectrique*, nous avons proposé d'étudier l'effet de l'épaisseur du diélectrique pour un ellipsoïde avec une polarisation suivant son grand axe ($//Ox$). Le choix de cette géométrie est motivé par les résultats des calculs comparatifs précédent. C'est la forme qui présente une LSPR plus intense et une plus large surface d'accumulation des électrons oscillants.

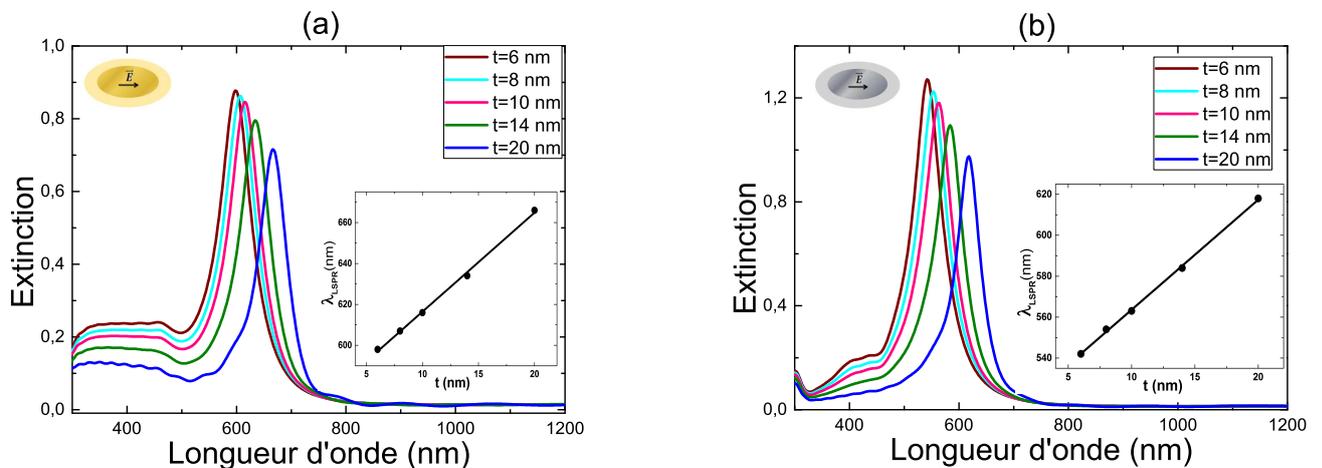


Figure 3.17: Spectres d'extinction pour des ellipsoïdes périodique ($p_x = p_y = 300$ nm) de grand rayon externe $r_1 = 86$ nm et de petit rayon externe $r_2 = r_3 = 50$ nm pour différentes valeurs de t (a) $Au@SiO_2$ (b) $Ag@SiO_2$. La variation de la longueur d'onde de résonance λ_{LSPR} en fonction de t est représentée dans l'encadré

Comme attendu, la sensibilité à la modification de l'épaisseur de la coquille est plus importante pour un ellipsoïde que pour une sphère (voir figure 3.17). Nous noterons pour l'or une sensibilité $\alpha = \frac{\Delta\lambda_{LSPR}}{\Delta t} = 6$, soit 9 fois plus grande par rapport à celle trouvée dans le cas d'une sphère (voir §3.3.1). Ceci est dû essentiellement aux effets de surface discutés précédemment.

3.5 Effet de la nature du diélectrique

Un autre facteur important pouvant modifier la position et l'intensité de la résonance plasmonique, est le milieu environnant du métal. En d'autre terme la matrice diélectrique dans laquelle baigne la nanoparticule. La figure (3.18) représente les spectres d'extinction calculés pour l'or et pour l'argent, entourés de différents composés SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO et TiO_2 , qui sont des matériaux fortement diélectriques, caractérisés par leur transparence optique parfaite dans la gamme du visible, et très utilisés dans divers domaines d'application tels l'énergie solaire [33]. Il en ressort que l'augmentation de l'indice de réfraction cause un décalage vers le rouge dans le cas des deux métaux, chose qui est confirmée par la relation (2.4). Lorsque ε_D du matériau diélectrique augmente, ε_1 diminue et la résonance est réalisée pour des énergies plus faibles (des λ plus élevés). L'intérêt de la configuration *core@shell* est la possibilité de gérer l'indice de réfraction entourant le métal seulement en changeant la nature de la coquille sans la nécessité de modifier le milieu dans lequel sont disposées les NPs.

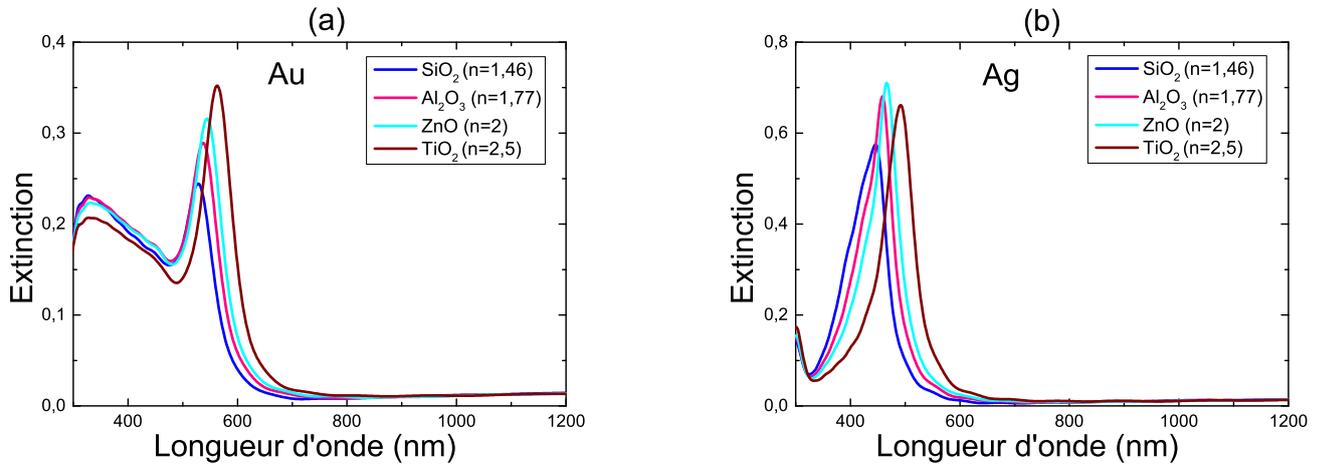


Figure 3.18: Spectres d'extinction pour des nanosphères périodique ($p_x = p_y = 300$ nm) (a) $Au@SiO_2$ (b) $Ag@SiO_2$, entourées de différents diélectriques, de rayon extérieur $r = 60$ nm et d'épaisseur de la couche diélectrique $t = 10$ nm.

Conclusion

Dans ce dernier chapitre nous avons exposé les résultats d'une étude FDTD paramétrique de différentes structures périodiques à base de CSNPs avec pour objectif de mettre en évidence l'intérêt de ces CSNPs. Différentes configurations (*diélectrique@métal*, *métal@diélectrique* et *métal@métal*), avec différentes compositions et paramètres géométriques (forme, taille et épaisseur de la coquille), ont été étudiées. Il en ressort que la structure *diélectrique@métal* est celle qui présente la sensibilité la plus élevée à la variation de l'épaisseur de la coquille, et qui peut

couvrir toute la gamme du visible et atteindre le proche IR, faisant de cette configuration un bon candidat pour des applications dans le domaine médical. L'étude de l'effet de la forme a mis en évidence la possibilité d'augmenter la faible contrôlabilité de la LSPR observée pour la configuration *métal@diélectrique* en passant des CSNPs sphériques à des CSNPs ellipsoïdales. L'étude de la configuration *métal@métal* a permis de mettre en évidence la possibilité d'exciter un mode de résonance extraordinaire à l'interface métal-métal en plus du mode plasmonique ordinaire à l'interface métal-diélectrique. Les deux modes présentent un comportement opposé vis à vis de la variation de l'épaisseur de la coquille métallique. Enfin nous avons étudié l'effet de l'augmentation de l'indice de réfraction du diélectrique qui se traduit par un décalage vers le rouge du pic de résonance.

Conclusion générale

Les quatre dernières décennies ont connu un intérêt de plus en plus croissant pour la nanotechnologie en général et la nano-optique en particulier. Les résonances plasmon de surfaces localisées (LSPR) au niveau de nanoparticules de métaux nobles (MNPs) sont à l'origine de l'émergence d'une nouvelle branche de la photonique qu'est la plasmonique. Les propriétés optiques extraordinaires d'exaltation et de confinement du champ électrique à l'intérieur de ces nanoparticules sont exploitées dans de nombreuses applications technologiques dans divers domaines allant de la médecine à l'énergie solaire en passant par la biologie et la chimie. De nombreuses études expérimentales et théoriques portent sur la possibilité de commander la longueur d'onde LSPR en fonction de différents paramètres géométriques des MNPs dans le but de balayer le spectre électromagnétique le plus large possible tout en minimisant la consommation de matériaux précieux. La taille, la forme, le milieu environnant, la période du réseau et la nature de la MNP, sont tous des paramètres qui peuvent influencer cette résonance. Cependant, il n'est pas toujours évident de modifier l'un de ces paramètres. Les nanoparticules *core@shell* (CSNPs), qui connaissent un intérêt de plus en plus croissant pour des applications en plasmonique, offrent des degrés de liberté de plus en plus à la contrôlabilité de la résonance des plasmons de surface, à savoir l'épaisseur des deux couches constituantes, la configuration, la nature des deux matériaux, ...etc.

L'étude menée dans le cadre de ce mémoire de master porte sur la modélisation FDTD et l'optimisation de structures périodiques de nanoparticules de type *core@shell*. Le modèle de Drude à deux points critiques est implémenté dans un code maison 3D afin de prendre en considération la dispersion du métal sur tout le domaine IR-visible-proche UV. Les caractéristiques de l'extinction associée à la résonance plasmon (position et intensité) sont accordées lors d'une étude paramétrique portant sur l'effet de la configuration (*métal@diélectrique*, *diélectrique@métal* et *métal@métal*), de la nature du métal et du diélectrique, de l'épaisseur de la coquille et de la taille des CSNPs.

Dans un premier temps, les propriétés optiques des métaux nobles sont présentées. Différents modèles théoriques, décrivant la fonction diélectrique caractéristique de leur réponse optique, sont énumérés et comparés. Les plasmons de surface, associés aux oscillations collectives des électrons à la surface des métaux nobles, sont décrits. Enfin, les nanoparticules en configuration *core@shell* sont introduites à travers leur intérêt et quelques applications technologiques. Dans un deuxième temps, quelques approches théoriques, existant dans la littérature, ont été présentées. Après avoir décrit la méthode de calcul numérique utilisée dans le cadre de ce mémoire, les résultats de simulation sont présentés et discutés dans la troisième partie de ce travail. Il

a été conclu, que les CSNPs sphériques de configuration *métal@diélectrique*, présentent une faible contrôlabilité de la LSPR avec des résonances dans le domaine du visible pouvant être exploitées pour améliorer l'efficacité des cellules solaires. Cependant, après une étude de l'effet de la forme, il a été démontré que le problème de la faible contrôlabilité peut être contourner en utilisant des CSNPs de forme ellipsoïdale. La configuration inverse *diélectrique@métal*, est d'un grand intérêt pour des applications en biomédecine en raison de sa grande sensibilité à la variation de l'épaisseur métallique, ce qui permet d'avoir des LSPR pouvant atteindre le domaine IR. Nous avons ainsi démontré que la configuration bimétallique (*métal@métal*) est aussi très intéressante puisque elle permet de gérer deux résonance simultanément, une qui est due au mode d'excitation ordinaire ayant lieu à une interface métal-diélectrique et l'autre due à un mode d'excitation extraordinaire qui se produit à l'interface métal-métal de la CSNP.

Bibliographie

- [1] Y. Hao, J. Song, F. Yang, Y. Hao, Q. Sun, J. Guo, Y. Cui, H. Wang, and F. Zhu, “Improved performance of organic solar cells by incorporating silica-coated silver nanoparticles in the buffer layer”, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 3, no. 5, pp. 1082–1090, 2015.
- [2] L.-W. Liu, Q.-W. Zhou, Z.-Q. Zeng, M.-L. Jin, G.-F. Zhou, R.-Z. Zhan, H.-J. Chen, X.-S. Gao, X.-B. Lu, S. Senz, *et al.*, “Induced sers activity in $ag@ sio_2/ag$ core-shell nanosphere arrays with tunable interior insulator”, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 47, no. 10, pp. 1200–1206, 2016.
- [3] Y. Ma, W. Li, E. C. Cho, Z. Li, T. Yu, J. Zeng, Z. Xie, and Y. Xia, “Au@ ag core-shell nanocubes with finely tuned and well-controlled sizes, shell thicknesses, and optical properties”, *ACS nano*, vol. 4, no. 11, pp. 6725–6734, 2010.
- [4] C. Zhang, B.-Q. Chen, Z.-Y. Li, Y. Xia, and Y.-G. Chen, “Surface plasmon resonance in bimetallic core-shell nanoparticles”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 29, pp. 16836–16845, 2015.
- [5] R. Sharma, S. Roopak, N. kumar Pathak, R. Sharma, *et al.*, “Study of surface plasmon resonances of core-shell nanosphere : A comparison between numerical and analytical approach”, *Plasmonics*, vol. 12, no. 4, pp. 977–986, 2017.
- [6] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, and J. L. West, “Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 100, no. 23, pp. 13549–13554, 2003.
- [7] S. A. Choudhury and M. H. Chowdhury, “Use of plasmonic metal nanoparticles to increase the light absorption efficiency of thin-film solar cells”, in *Sustainable Energy Technologies (ICSET), 2016 IEEE International Conference on*, pp. 196–201, IEEE, 2016.
- [8] A.-Q. Wang, C.-M. Chang, and C.-Y. Mou, “Evolution of catalytic activity of au- ag bimetallic nanoparticles on mesoporous support for co oxidation”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 40, pp. 18860–18867, 2005.
- [9] A. Taflove and S. C. Hagness, *Computational electrodynamics : the finite-difference time-domain method*, Artech house, 2005.
- [10] A. Belkhir, *Extension de la modélisation par FDTD en nano-optique*, Thèse de doctorat, Université de Franche-comté. UFR des sciences et techniques, 2008.

- [11] F. Baida and A. Belkhir, “*Split-field ftd method for oblique incidence study of periodic dispersive metallic structures*”, Optics letters, vol. 34, no. 16, pp. 2453–2455, 2009.
- [12] A. Vial, A.-S. Grimault, D. Macías, D. Barchiesi, and M. L. de La Chapelle, “*Improved analytical fit of gold dispersion : Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method*”, Physical Review B, vol. 71, no. 8, p. 085416, 2005.
- [13] A. Belkhir, O. Arar, S. Benabbes, O. Lamrous, and F. Baida, “*Implementation of dispersion models in the split-field–finite-difference-time-domain algorithm for the study of metallic periodic structures at oblique incidence*”, Physical Review E, vol. 81, no. 4, p. 046705, 2010.
- [14] M. Hamidi, F. Baida, A. Belkhir, and O. Lamrous, “*Implementation of the critical points model in a sfm-ftd code working in oblique incidence*”, Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 44, no. 24, p. 245101, 2011.
- [15] A. Vial and T. Laroche, “*Description of dispersion properties of metals by means of the critical points model and application to the study of resonant structures using the ftd method*”, Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 40, no. 22, p. 7152, 2007.
- [16] P. B. Johnson and R.-W. Christy, “*Optical constants of the noble metals*”, Physical review B, vol. 6, no. 12, p. 4370, 1972.
- [17] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids, Five-Volume Set : Handbook of Thermo-Optic Coefficients of Optical Materials with Applications*, Elsevier, 1997.
- [18] A. Vial and T. Laroche, “*Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for ftd simulations*”, Applied physics B, vol. 93, no. 1, pp. 139–143, 2008.
- [19] P. G. Etchegoin, E. Le Ru, and M. Meyer, “*An analytic model for the optical properties of gold*”, The Journal of chemical physics, vol. 125, no. 16, p. 164705, 2006.
- [20] Y. Borensztein, “*Investigation of nonlocal electromagnetic phenomena in thin silver films near the plasma frequency*”, JOSA, vol. 73, no. 1, pp. 80–86, 1983.
- [21] A. Otto, “*Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*”, Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei, vol. 216, no. 4, pp. 398–410, 1968.
- [22] E. Hutter and J. H. Fendler, “*Exploitation of localized surface plasmon resonance*”, Advanced materials, vol. 16, no. 19, pp. 1685–1706, 2004.
- [23] D. Dregely, R. Taubert, J. Dorfmüller, R. Vogelgesang, K. Kern, and H. Giessen, “*3d optical yagi–uda nanoantenna array*”, Nature communications, vol. 2, p. 267, 2011.
- [24] X. Jiang, Q. Xiong, S. Nam, F. Qian, Y. Li, and C. M. Lieber, “*Inas/inp radial nanowire heterostructures as high electron mobility devices*”, Nano letters, vol. 7, no. 10, pp. 3214–3218, 2007.
- [25] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, “*Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems*”, Plasmonics, vol. 2, no. 3, pp. 107–118, 2007.

- [26] F. Chang, H. Li, B. Zheng, K. Qian, Q. Lei, G. Han, Y. Song, and P. Shao, “*Effect of silver nanospheres embedded in buffer layer based on organic solar cells*”, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, vol. 29, no. 2, pp. 1349–1355, 2018.
- [27] J. E. Allen, E. R. Hemesath, D. E. Perea, J. L. Lensch-Falk, Z. Li, F. Yin, M. H. Gass, P. Wang, A. L. Bleloch, R. E. Palmer, *et al.*, “*High-resolution detection of au catalyst atoms in si nanowires*”, *Nature nanotechnology*, vol. 3, no. 3, p. 168, 2008.
- [28] N. K. Pathak, G. K. Pandey, A. Ji, and R. Sharma, “*Study of light extinction and surface plasmon resonances of metal nanocluster : a comparison between coated and non-coated nanogeometry*”, *Plasmonics*, vol. 10, no. 6, pp. 1597–1606, 2015.
- [29] R. Sharma, S. Roopak, N. kumar Pathak, R. Uma, and R. Sharma, “*Numerical simulation of electromagnetic wave interaction with spheroidal core-shell nanoparticle : Dependence of surface plasmon resonance on core-shell composition*”, *Plasmonics*, vol. 13, no. 1, pp. 335–343, 2018.
- [30] B. T. Draine and P. J. Flatau, “*Discrete-dipole approximation for scattering calculations*”, *JOSA A*, vol. 11, no. 4, pp. 1491–1499, 1994.
- [31] H.-Y. Park, M. J. Schadt, L. Wang, I.-I. S. Lim, P. N. Njoki, S. H. Kim, M.-Y. Jang, J. Luo, and C.-J. Zhong, “*Fabrication of magnetic core@ shell fe oxide@ au nanoparticles for interfacial bioactivity and bio-separation*”, *Langmuir*, vol. 23, no. 17, pp. 9050–9056, 2007.
- [32] S. Balakrishnan, M. J. Bonder, and G. C. Hadjipanayis, “*Chemical reduction synthesis and ac field effect of iron based core-shell magnetic nanoparticles*”, *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, no. 24, p. 245005, 2009.
- [33] K. NKonou, L. Peres, and P. Torchio, “*Optical absorption modeling of plasmonic organic solar cells embedding silica-coated silver nanospheres*”, *Plasmonics*, vol. 13, no. 1, pp. 297–303, 2018.
- [34] K. Wang, W. Tan, and X. He, “*Biomedical applications based on core-shell nanoparticles*”, in *Engineering in Medicine and Biology Society, 2005. IEEE-EMBS 2005. 27th Annual International Conference of the*, pp. 717–719, IEEE, 2005.
- [35] A. Vanderkooy, Y. Chen, F. Gonzaga, and M. A. Brook, “*Silica shell/gold core nanoparticles : correlating shell thickness with the plasmonic red shift upon aggregation*”, *ACS applied materials & interfaces*, vol. 3, no. 10, pp. 3942–3947, 2011.
- [36] C. Loo, A. Lowery, N. Halas, J. West, and R. Drezek, “*Immunotargeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy*”, *Nano letters*, vol. 5, no. 4, pp. 709–711, 2005.
- [37] F. Monestier, J.-J. Simon, P. Torchio, L. Escoubas, F. Flory, S. Bailly, R. de Bettignies, S. Guillerez, and C. Defranoux, “*Modeling the short-circuit current density of polymer solar cells based on p3ht : Pcbm blend*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 5, pp. 405–410, 2007.

- [38] M. D. Brown, T. Suteewong, R. S. S. Kumar, V. DâInnocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner, and H. J. Snaith, “*Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator nanoparticles*”, *Nano letters*, vol. 11, no. 2, pp. 438–445, 2010.
- [39] M. Hamidi, *Modélisation par la méthode FDTD des plasmons de surface localisés*, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, 2012.
- [40] G. Mie, “*Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen*”, *Annalen der physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [41] K. Yee, “*Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media*”, *IEEE Transactions on antennas and propagation*, vol. 14, no. 3, pp. 302–307, 1966.
- [42] N. Engheta, W. D. Murphy, V. Rokhlin, and M. S. Vassiliou, “*The fast multipole method (fmm) for electromagnetic scattering problems*”, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 40, no. 6, pp. 634–641, 1992.
- [43] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des solides*, EDP sciences, 2012.
- [44] J.-P. Berenger, “*A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves*”, *Journal of computational physics*, vol. 114, no. 2, pp. 185–200, 1994.
- [45] R. W. Wood, “*Anomalous diffraction gratings*”, *Physical Review*, vol. 48, no. 12, p. 928, 1935.
- [46] J. Jackson and N. Halas, “*Silver nanoshells : variations in morphologies and optical properties*”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 14, pp. 2743–2746, 2001.
- [47] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “*The optical properties of metal nanoparticles : the influence of size, shape, and dielectric environment*”, 2003.
- [48] S. J. Oldenburg, J. B. Jackson, S. L. Westcott, and N. Halas, “*Infrared extinction properties of gold nanoshells*”, *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 19, pp. 2897–2899, 1999.
- [49] L. Lu, G. Burkey, I. Halaciuga, and D. V. Goia, “*Core-shell gold/silver nanoparticles : Synthesis and optical properties*”, *Journal of colloid and interface science*, vol. 392, pp. 90–95, 2013.