



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



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

# MÉMOIRE DE MASTER

FILIÈRE: Physique

SPÉCIALIÉ: Physique de l'interaction rayonnement matière

Présenté par:

**HAMDAD Sarah**

---

Synthèse et étude des nanoparticules métalliques  
fonctionnalisées pour l'exaltation de l'électroluminescence  
des OLEDs

---

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

BOUZAR  
ZEMIRLI  
LAMROUS

Hamid  
Mourad  
Omar

Professeur  
Professeur  
Professeur

Président  
Examineur  
Encadreur

*À mes parents*

## Remerciements

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Pr. Omar Lamrous pour le bon suivi de mon travail de mémoire de fin d'études, pour son dévouement et sa disponibilité permanente tout au long de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Pr. Azzedine Boudrioua du Laboratoire de Physique des Lasers de l'Université Paris XIII pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, d'avoir accepté de diriger ce travail, pour son aide inestimable et sa disponibilité.

Je tiens à remercier le directeur du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Monsieur le Pr. Hamid Bouzar ainsi que tous les membres du laboratoire particulièrement le Pr. Aberahmane Belkhir et le Maître de conférence Abdelaziz Mezeghrane pour leur aide.

Je remercie le Dr. Mahmoud Chakaroun du Laboratoire de Physique des Lasers de l'Université Paris XIII pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail ainsi que le doctorant Amadou Diallo pour son aide.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur le Pr. Mouloud Benakki pour ses conseils judicieux tout au long de mon parcours universitaire. Je remercie également Monsieur le Pr. Saïd Bouarab pour toutes les connaissances qu'il m'a transmises ainsi que tous les enseignants de l'Université de Mouloud Mammeri qui ont contribué de près ou de loin à ma formation.

Mes sincères remerciements s'adressent aux membres du jury qui ont accepté d'examiner ce travail.

Enfin, je remercie toute l'équipe des doctorants du LPCQ de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour la sympathie et la gentillesse dont ils ont fait preuve à mon égard.

Je remercie mes très chers parents, ma sœur et mon frère qui sont à la base de ma réussite.

## Résumé

Les diodes électroluminescentes organiques, connues sous le sigle OLED sont des dispositifs capables de produire de la lumière. Elles sont attractives pour leur relative simplicité de mise en œuvre et ont connu un essor considérable notamment dans le domaine de l'affichage. A l'heure actuelle, plusieurs travaux sont menés pour améliorer leur efficacité, l'objectif étant de réaliser à moyen terme la première diode laser organique sous pompage électrique. C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude qui vise à améliorer par effet plasmonique les propriétés d'émission des OLEDs.

## Abstract

Organic light-emitting diodes, known as OLEDs, are devices capable of producing light. They are attractive for their relative simplicity of implementation and they have grown considerably in the field of display. Several works are currently being carried out to improve their efficiency, with the aim of achieving, in the medium term, the first organic laser diode pumped electrically. It is in this perspective that our study aims to improve by plasmonic effect the emission properties of OLEDs.

# Table des matières

Liste des figures	1
Introduction générale	1
<b>I Généralités sur la plasmonique</b>	<b>3</b>
I.1 Réponse électromagnétique des métaux . . . . .	3
I.1.1 Modèle de Drude . . . . .	4
I.1.2 Modèle de Drude-Lorentz . . . . .	4
I.1.3 Modèle de Drude à deux points critiques . . . . .	4
I.2 Plasmon de volume et de surface . . . . .	5
I.2.1 Plasmon de volume . . . . .	5
I.2.2 Plasmon de surface . . . . .	5
I.2.2.1 Plasmon de surface délocalisé . . . . .	5
I.2.2.2 Plasmon de surface localisé . . . . .	6
I.3 Approches théoriques . . . . .	7
I.3.1 Approximation quasi-statique . . . . .	7
I.3.2 Théorie de Mie . . . . .	7
I.4 Influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques sur la position de la LSPR . . . . .	9
I.4.1 La taille . . . . .	9
I.4.2 La forme . . . . .	10
I.4.3 La nature . . . . .	10
I.4.4 La matrice hôte . . . . .	10
<b>II Cadre théorique et résultats des simulations</b>	<b>11</b>
II.1 Méthode de calcul FDTD . . . . .	11
II.1.1 Critère de stabilité . . . . .	13
II.1.2 Dispersion . . . . .	13

II.1.3	Conditions aux limites . . . . .	14
II.1.3.1	Conditions parfaitement absorbantes aux frontières : PML de Bé- renger . . . . .	14
II.1.3.2	Conditions aux limites périodiques de Floquet-Bloch . . . . .	14
II.2	Étude de l'influence des paramètres sur la position de la résonance plasmons de surface	14
II.2.1	Influence de la taille des NPs . . . . .	15
II.2.2	Influence de la forme des NPs . . . . .	16
II.2.3	Influence de la nature du métal . . . . .	18
II.2.4	Influence de la polarisation sur la position de la résonance plasmon de surface	19
II.2.5	Influence du milieu environnant des NPs sur la position de résonance plasmon	20
II.2.6	Influence de l'espacement entre NPs : réseaux périodiques et plasmons de réseaux . . . . .	20
<b>III</b>	<b>Hétérostructure OLED</b>	<b>25</b>
III.1	Généralités sur les OLEDs . . . . .	25
III.1.1	Qu'est-ce qu'une OLED ? . . . . .	25
III.1.1.1	Couche émissive . . . . .	26
III.1.1.2	Électrodes . . . . .	26
III.1.1.3	Phénomènes de pertes dans une OLED . . . . .	26
III.1.1.4	Pourquoi les matériaux organiques ? . . . . .	27
III.1.2	Transferts d'énergie dans une OLED . . . . .	27
III.1.3	Couplage émetteur-NPM . . . . .	27
III.2	Partie Expérimentale . . . . .	28
III.2.1	Techniques de fabrication d'une OLED . . . . .	28
III.2.1.1	Évaporation thermique et procédé de déposition sous vide . . . . .	28
III.2.1.2	Spin coating . . . . .	29
III.2.1.3	Réalisation de nanostructures . . . . .	29
III.2.2	Techniques de caractérisations . . . . .	30
III.2.3	Etude d'OLEDs de type RMN et PMN . . . . .	30
III.2.3.1	Etude d'une OLED de type RMN . . . . .	30
III.2.3.2	Etude d'une OLED de type PMN . . . . .	34
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>40</b>

# Table des figures

I.1	a. Représentation des plasmons de surface délocalisés et de la variation du champ électrique de part et d'autre de l'interface métal/diélectrique [15]. b. Courbe de dispersion des plasmons de surface delocalisés [11]. . . . .	6
I.2	Oscillation des charges à la surface de la NP (LSP) soumise à un champ harmonique dans le cadre de l'approximation dipolaire [7]. . . . .	8
I.3	Oscillations des charges et apparition de modes d'ordre supérieurs à la surface d'une nanoparticule (LSP) soumise à une excitation harmonique [7]. . . . .	8
II.1	a. Schéma de Yee pour une maille élémentaire. b. Discrétisation temporelle selon le schéma de Yee. . . . .	13
II.2	a. Spectre d'extinction pour des nanorods de différents $l$ . b. Spectre d'extinction pour des cylindres à base circulaire pour différents $d$ . . . . .	15
II.3	a. Spectres d'extinctions pour des cylindres dont les bases ont la forme d'un papillon et ce pour différentes tailles. b. Spectres d'extinctions pour des cylindres à bases losanges pour différents rapports d'aspect. . . . .	16
II.4	Spectres d'extinction de l'argent (a), de l'Or (b) et de l'Aluminium (c) pour des cylindres de différentes bases. . . . .	17
II.5	Spectres d'extinction pour des cylindres à bases circulaires (a) et à bases elliptiques (b) pour différents métaux. . . . .	18
II.6	Spectres d'extinction d'un cylindre à base elliptique (a) et à base carrée (b) pour deux polarisations différentes. . . . .	19
II.7	Spectre d'extinction de l'argent (a) et de l'aluminium (b) pour des nanorods dans diverses matrices hôtes. . . . .	20
II.8	Spectres d'extinction d'un cylindre à base circulaire de 70 nm de diamètre (a) et à base elliptique elliptique avec un grand axe de 80 nm et de 40nm pour le petit axe (b) pour divers périodes allant de 200 nm à 400 nm. . . . .	21

II.9 Spectres d'extinction d'un cylindre à motif triangulaire dont la base est de 80nm et de hauteur 80 nm (a) et à motif papillon avec une base de 80nm et de longueur totale 80 nm (b) pour divers périodes allant de 200 nm à 400 nm. . . . .	22
II.10 Spectres d'extinction d'un cylindre à base losange dont les diagonales sont égales à 80 nm pour divers périodes allant de 200 nm à 400 nm. . . . .	22
II.11 Spectres d'extinction d'un cylindre à base circulaire de diamètre 80nm et de hauteur 80 nm pour des périodes de 100 nm, 150 nm et 200 nm (a) et pour des périodes allant de 250 nm à 400 nm par pas de 50 nm (b). . . . .	24
III.1 Principe de fonctionnement d'une OLED. . . . .	26
III.2 Variation de la densité de courant en fonction de la tension (a), de la luminance en fonction de la tension (b) et du rendement en fonction de la densité de courant. . .	32
III.3 Figure illustrant le recouvrement entre les spectres d'absorption de l'accepteur, d'émission du donneur ainsi que le spectre caractéristique de la LSPR [20]. . . . .	34
III.4 Image MEB du réseau de nanoparticules métalliques étudié. . . . .	35
III.5 Représentation schématique de l'OLED de type PMN étudiée. . . . .	37
III.6 Variation de la luminance en fonction de la tension (a), de la densité de courant en fonction de la tension (b) et du rendement en fonction de la densité de courant (c). . .	38



# Liste des tableaux

III.1 Étapes de nettoyage des substrats. . . . .	28
III.2 Structure OLED RMN. . . . .	31
III.3 Structure OLED PMN. . . . .	36

# Glossaire

NPM : Nanoparticule Métallique  
OLED : Organic Light Emitting Diode  
FDTD : Finite Difference Time Domain  
RMN : Random Metallic Nanoparticle  
PMN : Periodic Metallic Nanoparticle  
SP : Surface Plasmon  
NP : Nanoparticle  
LSPR : Localised Surface Plasmon Resonance  
PML : Perfectly Matched Layer  
LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital  
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital  
ITO : Indium Tin Oxide  
PMMA : Poly(methyl methacrylate)  
MEB : Microscope Électronique à Balayage  
SLR : Surface Lattice Resonance

# Introduction générale

La manipulation de la matière à l'échelle nanométrique permet de fabriquer des produits compacts et efficaces qui sont très recherchés dans la quasi-totalité des secteurs technologiques. A cette échelle, les chercheurs obtiennent tout un éventail de nouvelles propriétés physiques. En plasmonique, l'intégration de nanoparticules métalliques (NPMs) permet d'atteindre par excitation électromagnétique une réponse optique très intense. De nos jours, le fort confinement sub-longueur d'onde des plasmons est exploité dans les domaines allant de la biomédecine au domaine énergétique en passant par la technologie de l'information et de la communication [1]. Notre travail a été de réaliser des nanostructures métalliques qui pourraient être introduites dans les diodes électroluminescentes organiques (en anglais OLED pour Organic Light Emitting Diode) pour générer des plasmons de surface qui favoriseraient l'augmentation des performances de ces OLEDs [2, 3]. Cependant, à l'heure actuelle, l'exaltation de l'émission optique est limitée par les pertes par absorption et les phénomènes d'extinction des processus de désexcitations radiatifs [4]. L'un des paramètres influant ce phénomène de pertes est la distance NPM-matrice organique émettrice. Autrement dit, cette distance a un impact direct sur le type de couplage pouvant exister entre une NPM et un émetteur organique. Un choix judicieux de cette distance offre la possibilité d'améliorer le taux de désexcitation radiatif des molécules organiques [5]. En somme, l'objectif principal est de réduire les processus de désexcitation non radiatifs des molécules organiques au profit des désexcitations radiatives et d'augmenter ainsi l'extraction des faisceaux lumineux produits par les molécules fluorescentes par effet plasmonique [6, 1].

Nous avons organisé notre mémoire de recherche en trois chapitres. Le premier met l'accent sur l'effet plasmonique. Le second chapitre aborde la partie numérique où nous simulons par la méthode FDTD, l'influence de paramètres intrinsèques et extrinsèques des nanoparticules métalliques, sur la position de la résonance plasmons de surface. Le troisième chapitre traite de la partie expérimentale où les méthodes de fabrications et de caractérisations utilisées sont décrites. Deux types d'OLEDs ont été réalisées, l'une dite RMN (en anglais Random Metallic Nanoparticles) et l'autre PMN (en anglais Periodic Metallic Nanoparticles) relatives aux nanoparticules aléatoires

et périodiques, respectivement. Ce chapitre nous aidera à comprendre l'influence du paramètre d'ordre sur l'efficacité des OLEDs plasmoniques étudiées.

Enfin, signalons que ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration menée entre l'équipe PON (Photonique Organique et Nanostructure) de l'Institut Galilée de l'Université Paris XIII et l'équipe MOSE (Modélisation et Optimisation des Systèmes Electromagnétiques) du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique de l'UMMTO.

# Chapitre I

## *Généralités sur la plasmonique*

La plasmonique est une branche de la physique qui étudie l'interaction entre une onde électromagnétique et les électrons d'un métal. La notion de plasmon est associée à un quantum d'oscillation collective des électrons, par exemple les électrons libres d'un métal. Les deux types de plasmons sont les plasmons de surface propagatifs (SP, en anglais surface plasmon) apparaissant à l'interface métal/isolant et les plasmons de surface localisés (LSP, en anglais Localised Surface Plasmon) non propagatifs à la surface de nanoparticules métalliques (NPMs).

### I.1 Réponse électromagnétique des métaux

La réponse électromagnétique d'un métal est décrite par les équations de Maxwell. La fonction diélectrique du métal peut être écrite sous la forme complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon' + i\frac{\sigma}{\omega} = \tilde{n}^2 \quad (\text{I.1})$$

Où  $\sigma$  désigne la conductivité électrique du métal. La partie réelle  $\varepsilon'$  représente l'aspect propagatif de l'onde dans le métal et la partie imaginaire  $\varepsilon''$  rend compte des pertes par absorption et diffusion dans le métal. Il existe deux types de contributions électroniques qui interviennent dans la réponse électrique du milieu. Elles correspondent aux transitions intrabandes, de type ns-p, qui s'effectuent sans changement de bande pour l'électron, et interbandes qui correspond au passage d'électrons des couches profondes de la bande de valence, couche (n-1)d, vers la bande de conduction [7].

### I.1.1 Modèle de Drude

Les électrons du métal sont assimilés dans ce modèle à un gaz d'électrons quasi libres décrit par la statistique de Maxwell-Boltzmann. Soumis à une excitation, les électrons de densité  $n$ , oscillent en subissant un amortissement dû au réseau cristallin et aux autres porteurs libres [8]. Pour une excitation harmonique, la solution de l'équation de la dynamique pour un électron donne la fonction diélectrique du métal qui peut être mise sous la forme bien connue du modèle de Drude :

$$\tilde{\epsilon}_D = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_D} \quad (\text{I.2})$$

Où  $\omega_P$  est la fréquence plasma du métal et  $\Gamma_D$  sa fréquence d'amortissement. Ce modèle ne prend en compte que les transitions intrabandes, ses valeurs restent correctes que sur une gamme spectrale restreinte. Dans le visible, pour les métaux nobles les plus utilisés en plasmonique (l'or et l'argent), les valeurs calculées à partir de ce modèle s'écartent de celles mesurées expérimentalement [9].

### I.1.2 Modèle de Drude-Lorentz

Ce modèle prend en considération les transitions interbandes. L'interaction noyau-électron n'est plus négligée et est modélisée par une force de rappel. L'approche consiste donc à ajouter au modèle de Drude un terme Lorentzien [9].

$$\tilde{\epsilon}_{DL} = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_D} - \frac{\Delta\epsilon\Omega_L^2}{\omega^2 - \Omega_L^2 + i\omega\Gamma_L} \quad (\text{I.3})$$

Où  $\Gamma_L$  désigne le coefficient de frottement,  $\Omega_L$  est la constante de rappel de l'oscillateur et  $\Delta\epsilon$  représente la force de l'oscillateur.

Dans la gamme du visible et pour les métaux nobles, ce modèle prédit des valeurs de permittivités en bon accord avec celles mesurées expérimentalement [9].

### I.1.3 Modèle de Drude à deux points critiques

Lorsque les transitions interbandes deviennent importantes (métaux présentant des permittivités complexes et asymétriques), les valeurs obtenues par le modèle de Drude-Lorentz s'écartent des valeurs expérimentales. Pour pallier à cela, le modèle de Drude à deux points critiques est utilisé [10]. Dans le cadre de cette approche la fonction diélectrique est comme suit :

$$\tilde{\epsilon}_{D2PC} = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma_D} + \sum_{i=1}^2 G_P(\omega) \quad (\text{I.4})$$

Avec :

$$G_P(\omega) = A_P \Omega_P \left( \frac{e^{i\phi_P}}{\Omega_P - \omega - i\Gamma_P} + \frac{e^{-i\phi_P}}{\Omega_P + \omega + i\Gamma_P} \right) \quad (\text{I.5})$$

La somme  $\sum_{i=1}^2 G_P$  est la contribution des transitions interbandes avec  $A_P$  l'amplitude,  $\Omega_P$  l'énergie du gap,  $\phi_P$  la phase et  $\Gamma_P$  la largeur de la transition [11].

## I.2 Plasmon de volume et de surface

### I.2.1 Plasmon de volume

Un plasmon de volume est une oscillation d'un gaz d'électrons libres de charge  $e$ , de masse  $m$  et de densité  $n$ . Sa fréquence d'oscillation appelée fréquence plasma est donnée par [12] :

$$\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (\text{I.6})$$

### I.2.2 Plasmon de surface

#### I.2.2.1 Plasmon de surface délocalisé

Les SPs sont des oscillations d'électrons libres au niveau d'une interface métal/diélectrique le long de laquelle ils se propagent. On observe (voir figure I.1.a) dans les deux milieux diélectrique ( $\epsilon_D > 0$ )/métal ( $\epsilon_M < 0$ ) une décroissance exponentielle des champs perpendiculairement à cette interface. Les SPs ne peuvent être excités que dans le cas d'un couplage avec un photon en polarisation transverse magnétique (TM). Les champs électriques et magnétiques sont obtenus en résolvant les équations de Maxwell et en considérant des ondes évanescentes dans les deux milieux de part et d'autre de l'interface. Les conditions de continuité appliquées au niveau de l'interface permettent d'obtenir la relation de dispersion caractéristique des SPs :

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_D(\omega) \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_D(\omega) + \epsilon_m(\omega)}} \quad (\text{I.7})$$

La courbe de dispersion des SPs se situe au-dessous de la ligne de lumière donnée par  $k = \frac{\omega}{c} n_d$  (voir figure I.1.b). Cela prouve qu'une onde électromagnétique se propageant dans un milieu diélectrique d'indice  $n_d$  ne peut exciter les SPs. Aussi, certaines configurations spécifiques ont pour but d'augmenter le vecteur d'onde des photons incidents sur la surface, comme celles d'Otto [13]

et de Kreschmann dites de couplage par prisme. Ainsi le vecteur d'onde incident à l'interface est augmenté et la ligne de lumière passe au-dessous de la courbe de dispersion, ce qui favorise l'excitation des SPs au niveau de l'interface métal/diélectrique. Le couplage peut aussi être obtenu par l'introduction de rugosités périodiquement réparties au niveau de l'interface [14], c'est le couplage par réseau. La diffraction des ondes par le réseau permet l'ajout ou la soustraction de multiples du vecteur d'onde  $k_r$ , caractéristique de l'ondulation introduite, au vecteur d'onde du SP, ainsi il est possible de combler la différence entre les vecteurs des SPs et de l'onde incidente.

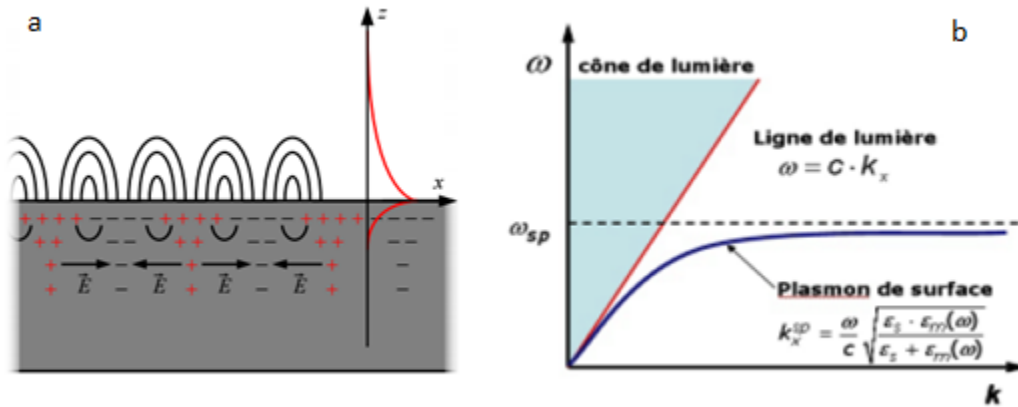


Figure I.1 – a. Représentation des plasmons de surface délocalisés et de la variation du champ électrique de part et d'autre de l'interface métal/diélectrique [15]. b. Courbe de dispersion des plasmons de surface délocalisés [11].

### I.2.2.2 Plasmon de surface localisé

Les modes plasmons peuvent aussi être supportés par des objets de taille nanométrique. Ce type de plasmon apparaît à la surface d'une nanoparticule lorsque celle-ci est soumise à une excitation électromagnétique. Le barycentre des charges négatives se trouve alors déplacé par rapport à celui du noyau, d'où l'apparition d'un champ qui s'oppose au champ extérieur, de ce fait s'ensuit un mouvement oscillatoire des charges [14]. Dans le cas de NPMs, le couplage entre plasmons et l'onde incidente ne nécessite aucune géométrie particulière. Les NPMs présentent la capacité de concentrer et confiner le champ, lequel s'étend sur quelques nanomètres près de leurs surfaces et d'intensité égale à plusieurs ordres de grandeur le champ incident [16]. Les résonances produites dites LSPRs (en anglais, Localised Surface Plasmon Resonance) dépendent de la taille, de la forme de la NP [17], de la nature du métal mais aussi du milieu environnant. Selon la taille, les NPs peuvent supporter plusieurs modes de résonances multipolaires suivant la relation [18] :



$$l\varepsilon_M(\omega_l) + (l+1)\varepsilon_D(\omega_l) = 0 \quad (\text{I.8})$$

$\omega_l$  étant la pulsation de résonance du  $l^{\text{ième}}$  mode et est donnée par :

$$\omega_l = \omega_P \sqrt{\frac{l}{l + (l+1)\varepsilon_D}} \quad (\text{I.9})$$

## I.3 Approches théoriques

### I.3.1 Approximation quasi-statique

Pour une NPM sphérique de volume  $V$ , plongée dans un diélectrique de permittivité  $\varepsilon_D$  et de dimensions très petites par rapport à la longueur d'onde du faisceau incident, le champ électrique à l'intérieur de la NP (dipôle) peut être considéré comme uniforme d'où l'approximation quasi-statique. Les sections efficaces d'extinction  $\sigma_{ext}$  et de diffusion  $\sigma_{diff}$  calculées dans cette approximation dite aussi dipolaire sont données par

$$\sigma_{ext} = V \frac{18\pi\varepsilon_D^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon''(w)}{[\varepsilon'(w) + 2\varepsilon_D]^2 + \varepsilon''^2(w)} \quad (\text{I.10})$$

$$\sigma_{diff} = V^2 \frac{144\pi^4\varepsilon_D^2}{\lambda^4} \frac{[\varepsilon'(w) - \varepsilon_D]^2 + \varepsilon''^2(w)}{[\varepsilon'(w) + 2\varepsilon_D]^2 + \varepsilon''^2(w)} \quad (\text{I.11})$$

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \quad (\text{I.12})$$

L'absorption est le phénomène prépondérant dans le spectre d'extinction. Le résultat des sections efficaces peut être généralisé pour des formes sphéroïdales [11].

### I.3.2 Théorie de Mie

La théorie de Mie donne une solution analytique rigoureuse au phénomène électromagnétique de diffusion par une NP sphérique, homogène et isotrope. Cette théorie est basée sur la résolution des équations de Maxwell à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère. Les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont obtenues en considérant les conditions de continuité des champs électrique et magnétique à la surface de la sphère de rayon  $R$  [19]. Les solutions prennent la forme de séries d'harmoniques sphériques infinies [11], dont les termes rendent compte des ordres multipolaires apparaissant à la surface de la particule tels que montrés dans la figure I.3.

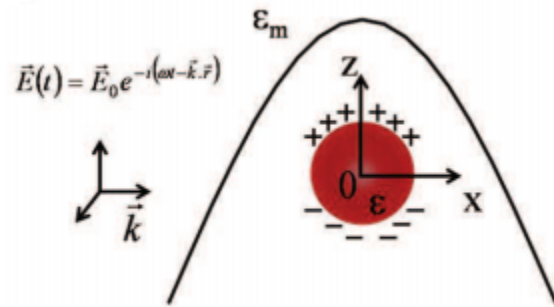


Figure I.2 – Oscillation des charges à la surface de la NP (LSP) soumise à un champ harmonique dans le cadre de l’approximation dipolaire [7].

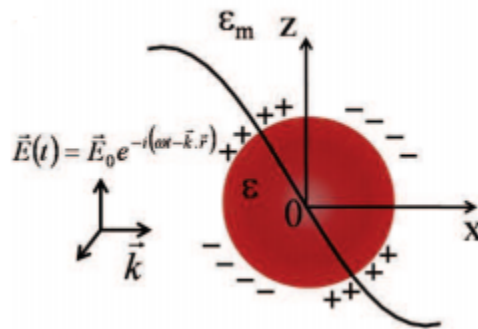


Figure I.3 – Oscillations des charges et apparition de modes d’ordre supérieurs à la surface d’une nanoparticule (LSP) soumise à une excitation harmonique [7].

Le calcul analytique des sections efficaces de diffusion et d'extinction donne :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \operatorname{Re} [a_L + b_L] \quad (\text{I.13})$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) [|a_L|^2 + |b_L|^2] \quad (\text{I.14})$$

Avec

$$a_L = \frac{m\varphi_L(mx) \cdot \varphi'_L(x) - \varphi_L(x) \cdot \varphi'_L(mx)}{m\varphi_L(mx) \cdot \theta'_L(x) - \theta_L(x) \cdot \varphi'_L(mx)} \quad (\text{I.15})$$

$$b_L = \frac{\varphi_L(mx) \cdot \varphi'_L(x) - m\varphi_L(x) \cdot \varphi'_L(mx)}{\varphi_L(mx) \cdot \theta'_L(x) - m\theta_L(x) \cdot \varphi'_L(mx)} \quad (\text{I.16})$$

Où  $k$  est le vecteur d'onde de la lumière dans la matrice diélectrique et  $k \cdot R = x$  est le paramètre de taille.  $\theta_L$  et  $\varphi_L$  sont les fonctions de Bessel-Riccati.  $m = \frac{n}{n_d}$  avec  $n$  et  $n_d$  sont respectivement les indices de réfraction du métal et du diélectrique.

## I.4 Influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques sur la position de la LSPR

La résonance plasmon dépend de plusieurs paramètres, à savoir la taille, la forme et la nature de la NP mais aussi de l'indice de la matrice hôte. Le but est de choisir ces paramètres pour réaliser une LSPR intense à une longueur d'onde recherchée.

### I.4.1 La taille

Pour des NPs dont  $R \ll \lambda$ , une modification de la taille des NPs n'implique pas une variation importante de la position de la LSPR. Par contre pour des NPs dont  $R \gg \lambda$ , à cause de l'apparition de modes d'ordre supérieur, la variation de la taille entraîne un décalage significatif de la longueur d'onde de résonance plasmon de surface [1].

### I.4.2 La forme

De nombreuses expériences ont montré l'influence de la forme de la NP sur la position et l'intensité de la LSPR à tel point qu'on a imaginé dans la littérature une multitude de formes de NP.

### I.4.3 La nature

La nature du matériau via sa constante diélectrique est un autre paramètre important qui permet de modifier voire de choisir la position de la LSPR. Aussi, l'existence de l'énergie de seuil interbandes, propre à chaque matériau, fait que la nature de la NP influe sur l'intensité et l'élargissement spectral de la bande de la LSPR [1].

### I.4.4 La matrice hôte

Le milieu environnant à une influence directe sur la position de la résonance plasmon de surface, plus l'indice du milieu diélectrique dans lequel baigne la NP est grand plus la LSPR est décalée vers les grandes longueurs d'onde. On note aussi une augmentation de l'intensité ainsi qu'une réduction de la largeur de bande due à la diminution du phénomène d'amortissement [1].

## Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre quelques aspects de la plasmonique. Dans ce contexte, nous avons commencé par expliquer l'origine des plasmons et avons défini les deux types de plasmons à savoir les SPs et les LSPs. Ensuite, nous avons rappelé la théorie de la réponse optique ainsi que l'influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques des NPMs sur la position et l'intensité de la LSPR. Le chapitre suivant sera consacré aux résultats de simulations-FDTD appliquées aux différents systèmes étudiés.

# Chapitre II

## Cadre théorique et résultats des simulations

### Partie I : Cadre théorique

Nous présenterons dans ce chapitre de façon sommaire les principes de la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) utilisée pour simuler des structures de NPMs de divers motifs. Nous examinerons l'influence de la taille, la forme et la nature de la NPM mais aussi celle de la matrice hôte sur la position de la LSPR. Les résultats de simulations de réseaux de NPMs périodiques seront également présentés en fin de chapitre. Aussi, nos résultats seront confrontés à ceux de la référence [20].

#### II.1 Méthode de calcul FDTD

C'est une méthode numérique aux différences finies basée sur le schéma de Yee [21]. Cette méthode est utilisée pour la résolution des équations différentielles de Maxwell au moyen d'une discrétisation spatiale et temporelle. Elle est large bande, un seul calcul est nécessaire pour obtenir une réponse via la transformée de Fourier. Elle a l'avantage d'être appliquée à des systèmes hétérogènes, périodiques ou non [9]. En absence de charges dans un milieu linéaire, homogène, isotrope à 3 dimensions. Les équations de Maxwell prennent les formes suivantes :

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

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right] \quad (\text{II.2})$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right] \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[ \frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial y} \right] \quad (\text{II.4})$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[ \frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right] \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[ \frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right] \quad (\text{II.6})$$

Selon le schéma de Yee, si l'on discrétise ces équations aux différences centrées, on obtient :

$$H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^{n+1/2} = H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^{n-1/2} - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left\{ \left[ E_{z(i,j+1,k+1/2)}^n - E_{z(i,j,k+1/2)}^n \right] + \left[ E_{y(i,j+1/2,k)}^n - E_{y(i,j+1/2,k+1)}^n \right] \right\} \quad (\text{II.7})$$

$$H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^{n+1/2} = H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^{n-1/2} - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left\{ \left[ E_{x(i+1/2,j,k+1)}^n - E_{x(i+1/2,j,k)}^n \right] + \left[ E_{z(i,j,k+1/2)}^n - E_{z(i+1,j,k+1/2)}^n \right] \right\} \quad (\text{II.8})$$

$$H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^{n+1/2} = H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^{n-1/2} - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left\{ \left[ E_{y(i+1,j+1/2,k)}^n - E_{y(i,j+1/2,k)}^n \right] + \left[ E_{x(i+1/2,j,k)}^n - E_{x(i+1/2,j+1,k)}^n \right] \right\} \quad (\text{II.9})$$

$$E_{x(i+1/2,j,k)}^{n+1} = E_{x(i+1/2,j,k)}^n + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} \left\{ \left[ H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^{n+1/2} - H_{z(i+1/2,j-1/2,k)}^{n+1/2} \right] + \left[ H_{y(i+1/2,j,k-1/2)}^{n+1/2} - H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^{n+1/2} \right] \right\} \quad (\text{II.10})$$

$$E_{y(i,j+1/2,k)}^{n+1} = E_{y(i,j+1/2,k)}^n + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} \left\{ \left[ H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^{n+1/2} - H_{x(i,j+1/2,k-1/2)}^{n+1/2} \right] + \left[ H_{z(i-1/2,j+1/2,k)}^{n+1/2} - H_{z(i+1/2,j+1/2,k)}^{n+1/2} \right] \right\} \quad (\text{II.11})$$

$$E_{z(i,j,k+1/2)}^{n+1} = E_{z(i,j,k+1/2)}^n + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} \left\{ \left[ H_{y(i+1/2,j,k+1/2)}^{n+1/2} - H_{y(i-1/2,j,k+1/2)}^{n+1/2} \right] + \left[ H_{x(i,j-1/2,k+1/2)}^{n+1/2} - H_{x(i,j+1/2,k+1/2)}^{n+1/2} \right] \right\} \quad (\text{II.12})$$

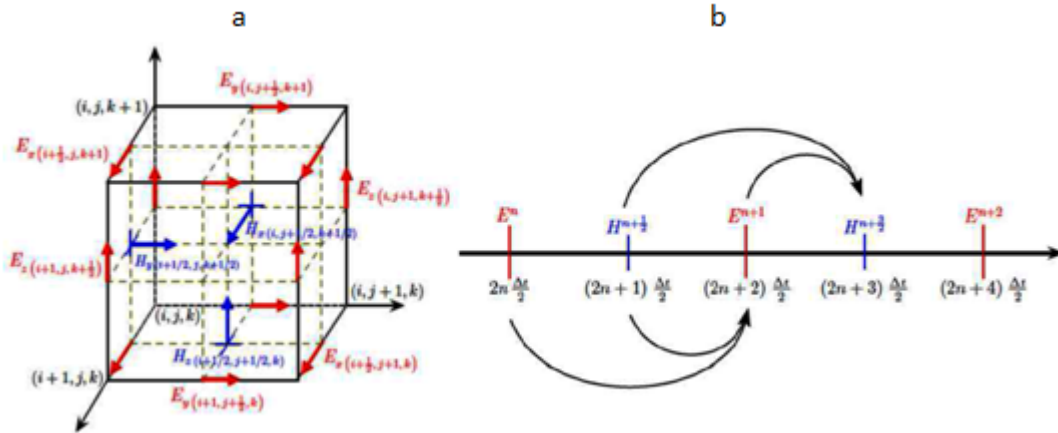


Figure II.1 – a. Schéma de Yee pour une maille élémentaire. b. Discrétisation temporelle selon le schéma de Yee.

$$\Delta = \Delta x = \Delta y = \Delta z$$

A l'observation de la figure II.1.b, on constate que le calcul des composantes électriques est effectué tous les  $n * \Delta t$ , et tous les  $(n + 1/2) * \Delta t$  pour les composantes magnétiques. Ce processus itératif dit « saute-mouton » permet un calcul du champ électromagnétique explicite sans inversion de matrice [9, 22].

Cependant, le choix des pas spatial et temporel n'est pas arbitraire, il est lié à la précision et la stabilité des calculs.

### II.1.1 Critère de stabilité

Le critère de stabilité sur le pas temporel  $\Delta t$  est décrit par [9] :

$$\Delta t \leq \frac{1}{v_{max} \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}} \quad (\text{II.13})$$

### II.1.2 Dispersion

Le passage du continu au discret dans une grille crée un effet parasite dû aux erreurs commises sur l'évaluation de la vitesse de propagation des ondes dans le domaine de calcul. Afin de minimiser la déformation des signaux, il faut échantillonner la grille très finement tel que [22] :

$$\max \Delta i \leq \frac{\lambda_{min}}{20} \quad (\text{II.14})$$

Avec  $i = x; y; z$

### II.1.3 Conditions aux limites

Deux types de conditions aux limites sont considérés : les conditions aux limites périodiques pour l'étude de systèmes périodiques et les conditions parfaitement absorbantes aux frontières dites PML de Bérenger (Perfect Matched Layer en anglais) pour l'étude des systèmes de dimensions finies.

#### II.1.3.1 Conditions parfaitement absorbantes aux frontières : PML de Bérenger

Les frontières de la grille de calcul sont traitées de façon à ce que toute onde progressive soit absorbée pour que l'onde ne soit pas réfléchiée sur les bords et vienne perturber le signal réel. Une onde arrivant à l'interface sera décomposée en deux ondes, une normale à l'interface et une autre parallèle à celle-ci. La composante normale sera absorbée par le milieu PML, tandis que l'onde parallèle à l'interface ne subit aucune réflexion et reste piégée le long de celle-ci. Afin d'éviter que les ondes évanescentes n'atteignent le milieu PML, une distance minimale de  $\frac{\lambda_{max}}{2}$  doit être considérée entre l'interface PML et l'objet étudié.

#### II.1.3.2 Conditions aux limites périodiques de Floquet-Bloch

Les conditions de périodicité sont appliquées aux bords de la grille de calcul tel que les composantes du champ électrique et magnétique vérifient :

$$\vec{\varphi}(\vec{r} + \vec{R}, t) = \vec{\varphi}(\vec{r}, t) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}) \quad (\text{II.15})$$

## Partie II : Résultats des simulations

### II.2 Étude de l'influence des paramètres sur la position de la résonance plasmons de surface

L'objet de cette partie est d'identifier les structures métalliques présentant des LSPRs dans le domaine du visible. Pour déterminer ces LSPRs, nous proposons une approche via le calcul des spectres d'extinction qui prend en compte les phénomènes d'absorption et de diffusion. Nous présentons ci-après les résultats obtenus qui correspondent aux différentes NPMs cylindriques dont les bases sont des cercles, des ellipses, des triangles, des losanges ou de formes papillon.



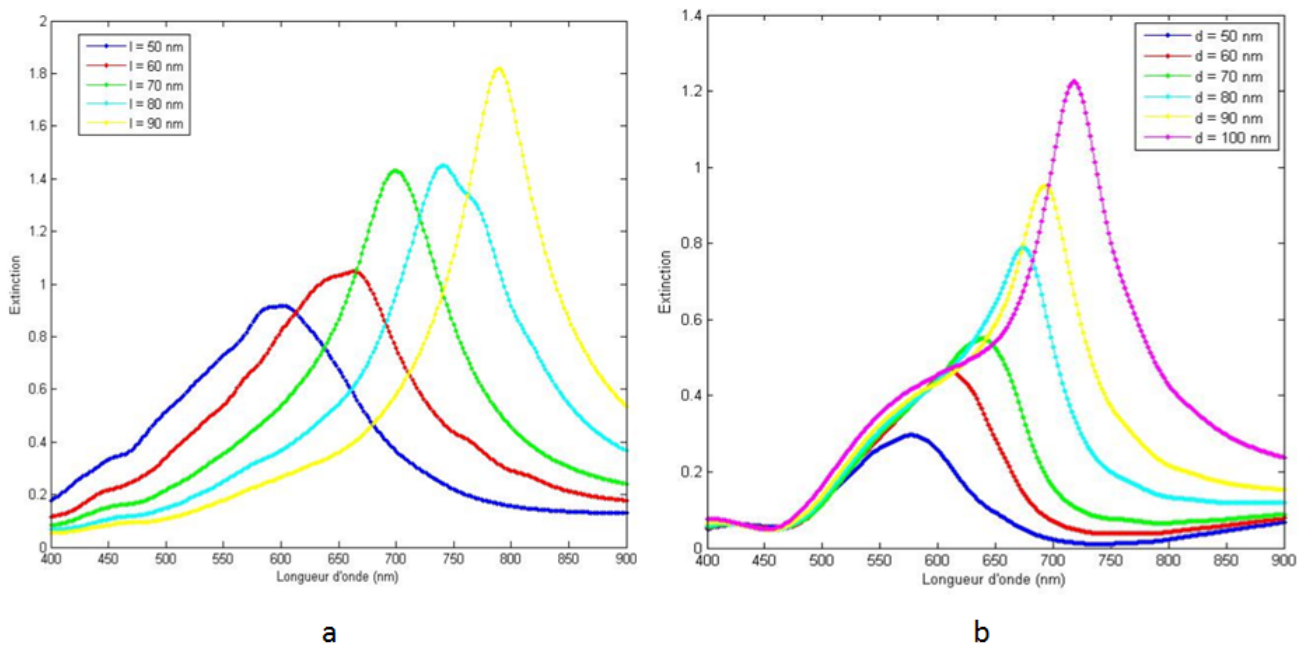


Figure II.2 – a. Spectre d’extinction pour des nanorods de différents  $l$ . b. Spectre d’extinction pour des cylindres à base circulaire pour différents  $d$ .

### II.2.1 Influence de la taille des NPs

La structure considérée est constituée d’un substrat de verre suivi d’une couche d’ITO de 100nm d’épaisseur, au-dessus de laquelle le réseau de NPs (nanorods d’argent) de hauteur 40nm est déposé. Une couche organique d’épaisseur 100nm recouvre ce dernier. L’onde incidente est considérée suivant la direction  $x$  du grand axe. Le signal de sortie est récupéré dans l’air qui surplombe le système. La figure II.2.a et la figure II.2.b montrent respectivement l’influence de la longueur du grand axe ( $50nm \leq l \leq 90nm$ ) des nanorods (cylindres à base elliptique) et du diamètre ( $50nm \leq d \leq 100nm$ ) des cylindres à base circulaire sur la position de la LSPR.

Comme nous pouvons l’observer sur la figure II.2.a, lorsque  $l$  augmente on note un décalage du pic de résonance vers les grandes longueurs d’onde ainsi qu’une diminution de la largeur du pic de résonance. Ceci peut s’expliquer par le fait que plus  $l$  augmente, plus la distance entre les charges qui oscillent devient grande, la force de rappel se trouve alors réduite ce qui induit un décalage de la LSPR vers les grandes longueurs d’onde [23]. De même, plus  $d$  est petit, plus les électrons oscillant à la surface de la NP subissent un fort amortissement. En revanche la longueur d’onde du mode plasmonique est plus faible, comme nous pouvons le constater sur la figure II.2.b.

La figure II.3.a représente les spectres d’extinction d’un cylindre à base papillon pour lequel on fait varier les dimensions suivant les deux directions  $x$  et  $y$ . La figure II.3.b rend compte des

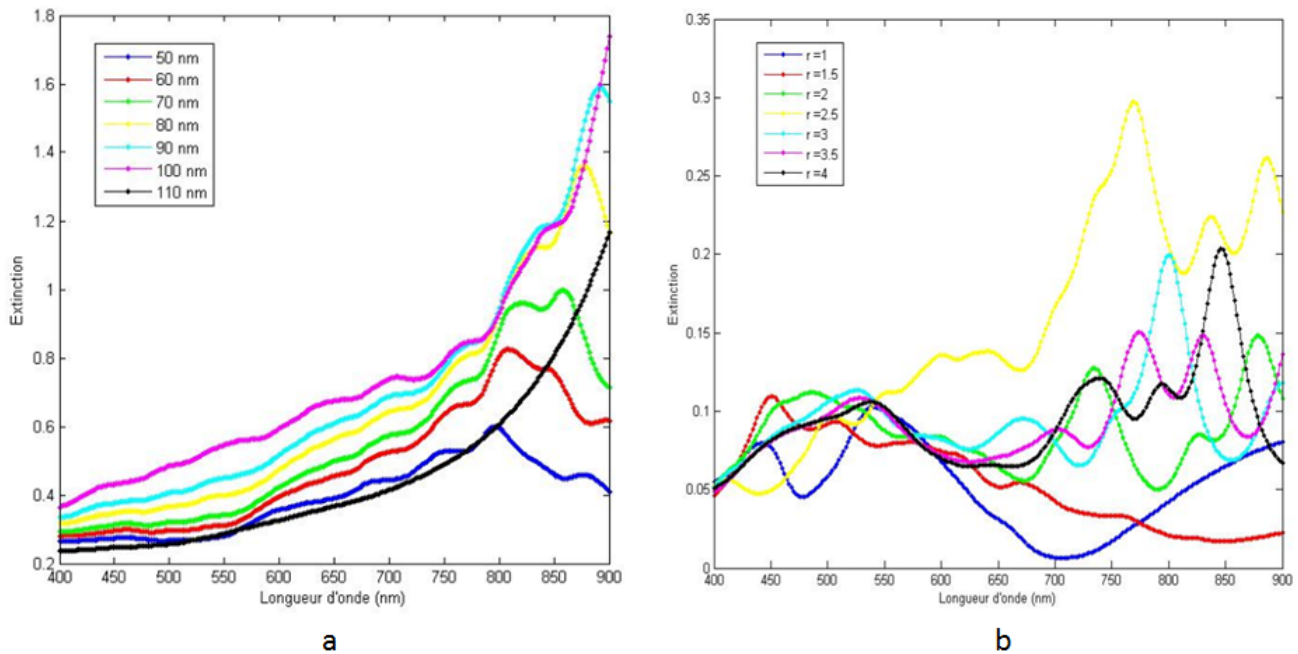


Figure II.3 – a. Spectres d’extinctions pour des cylindres dont les bases ont la forme d’un papillon et ce pour différentes tailles. b. Spectres d’extinctions pour des cylindres à bases losanges pour différents rapports d’aspect.

spectres d’extinction pour un losange dont la longueur de la diagonale suivant la polarisation x est modifiée en considérant la longueur de la diagonale suivant l’axe y fixe et égale à 20nm.

Pour le motif papillon (voir figure II.3.a) on note le décalage du pic de résonance vers le rouge lorsque les dimensions de l’objet augmentent. Il apparaît assez nettement que les géométries complexes font apparaître plusieurs pics de résonance (voir figure II.3.b).

## II.2.2 Influence de la forme des NPs

La position de la LSPR dépend fortement de la géométrie des NPs. Par conséquent, à chaque géométrie correspond un mode d’oscillation des électrons de conduction [24]. Pour mettre en exergue l’influence de la forme des NPs dans l’application que nous visons, nous présentons ci-dessous des simulations de spectres d’extinction pour des cylindres d’argent, d’or et d’aluminium, et ce pour plusieurs géométries de leurs bases. Nous avons choisi pour les simulations les bases suivantes : **Losange** de 80nm de diagonales, **Papillon** de 80nm de base et de 80 nm de hauteur totale, **Ellipse** de 80nm de grand axe de 40nm de petit axe et **Cercle** de 80 nm de diamètre.

Il apparaît de manière évidente sur la figure II.4, que la position du pic de résonance dépend fortement de la géométrie choisie et ce quelle que soit la nature du métal. Aussi, pour des bases

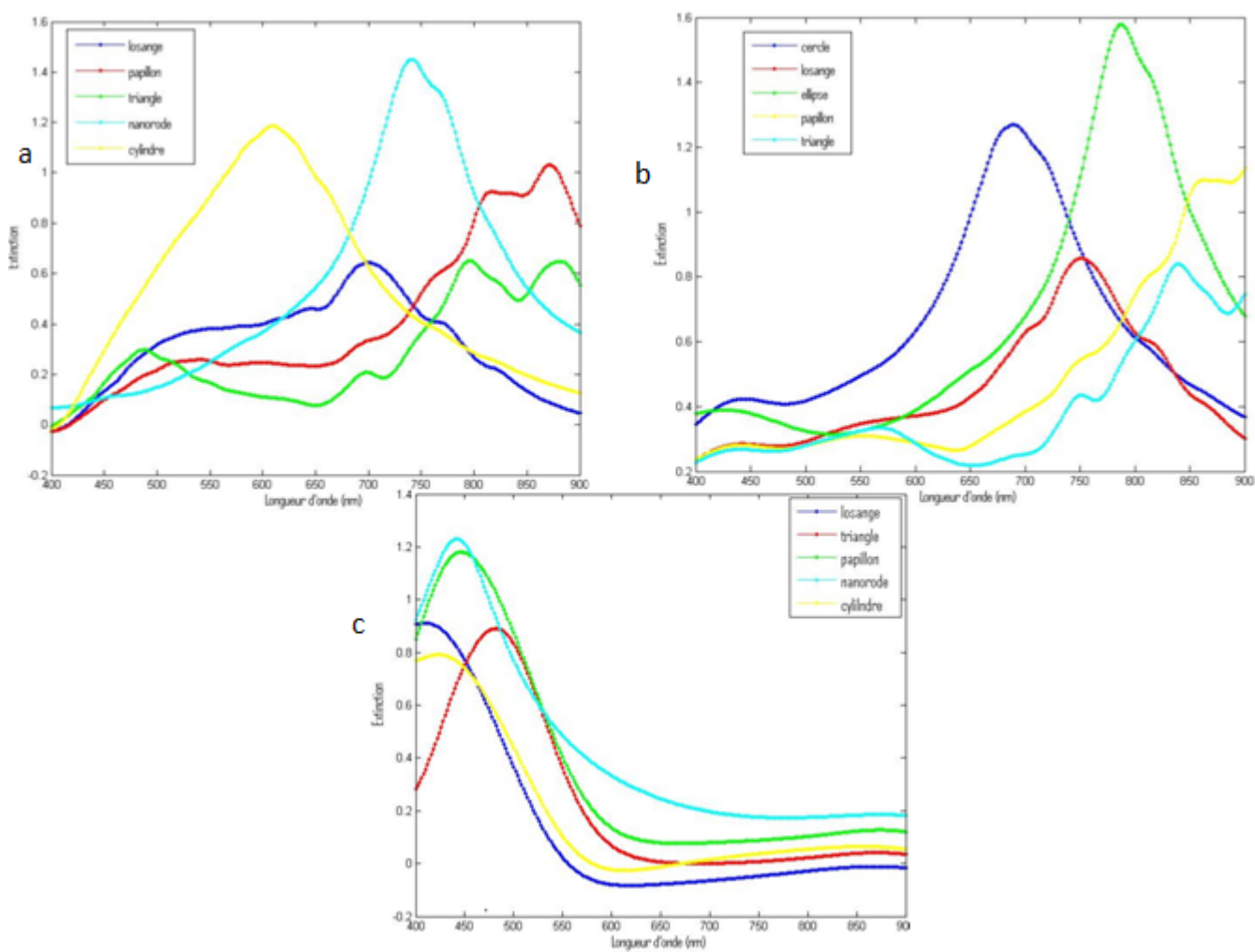


Figure II.4 – Spectres d’extinction de l’argent (a), de l’Or (b) et de l’Aluminium (c) pour des cylindres de différentes bases.

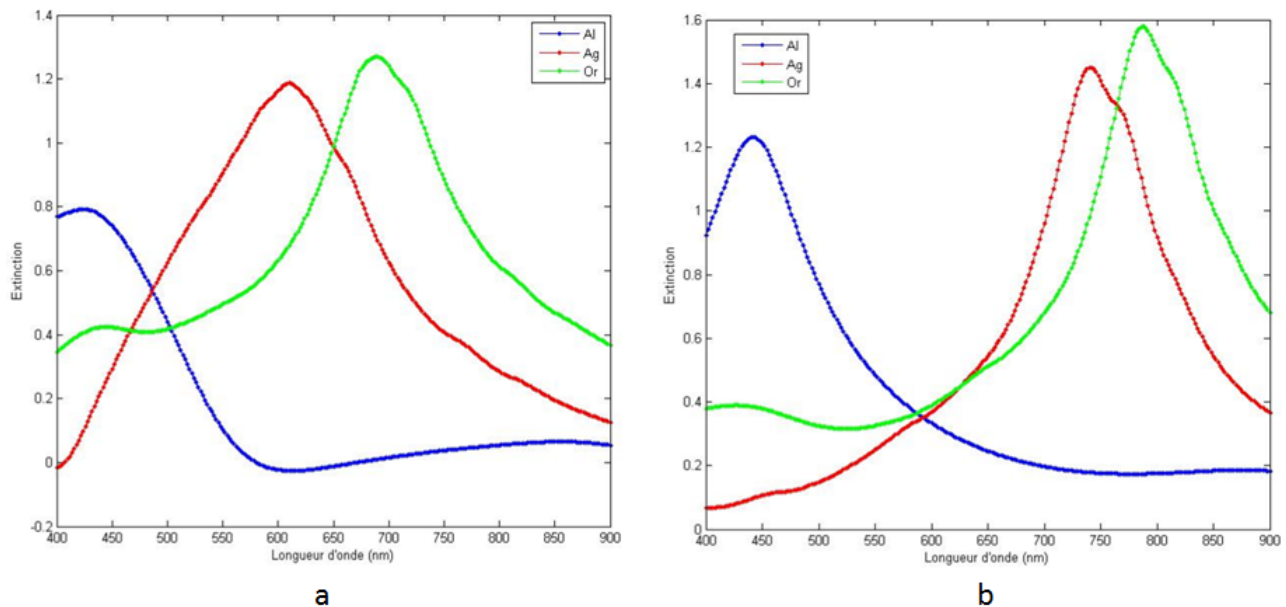


Figure II.5 – Spectres d’extinction pour des cylindres à bases circulaires (a) et à bases elliptiques (b) pour différents métaux.

autres que circulaire et elliptique, les spectres d’extinction présentent plusieurs pics de résonance. Il est intéressant de noter que le pic de résonance pour le cylindre à base elliptique présente la plus grande intensité.

### II.2.3 Influence de la nature du métal

Nous allons ici nous intéresser à l’effet de la nature du métal sur la position de la LSPR. Pour ce faire, nous avons considéré trois métaux, à savoir l’argent, l’aluminium et l’or. Les spectres d’extinction correspondant à ces trois métaux et pour les deux géométries, cylindres à base circulaires et elliptiques, sont donnés respectivement sur les figures II.5.a et II.5.b.

On constate que les résonances se produisent à des longueurs d’onde différentes, celles-ci dépendent sensiblement du matériau utilisé. Ceci est dû aux propriétés optiques intrinsèques de chaque matériau autrement dit à la dépendance de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence.

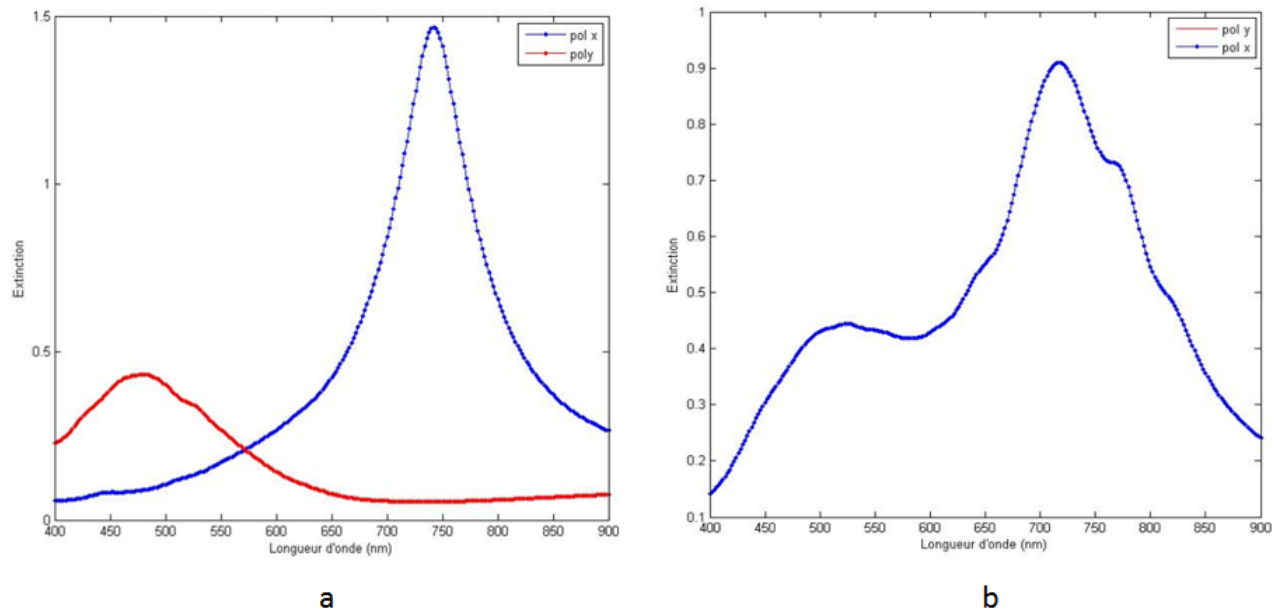


Figure II.6 – Spectres d’extinction d’un cylindre à base elliptique (a) et à base carrée (b) pour deux polarisations différentes.

## II.2.4 Influence de la polarisation sur la position de la résonance plasmon de surface

Il s’agit ici de montrer l’effet de la direction de l’onde incidente sur la position de la LSPR pour des NPs de formes asymétriques dont la densité de charge n’est pas répartie uniformément [1]. Sur la figure II.6.a on montre les spectres d’extinction pour des nanorods en considérant les deux polarisations : suivant le grand axe de l’ellipse, direction donnée par l’axe des x, et suivant le petit axe dans la direction y. La même simulation en considérant un cylindre à base carrée est présentée sur la figure II.6.b.

Comme on peut le voir sur la figure II.6.a, l’intensité dans le cas du cylindre à base elliptique, pour une excitation dans le même sens que le grand axe est plus importante que celle obtenue lorsque l’onde incidente est dans la direction du petit axe. Pour le cylindre à base carrée, la figure II.6.b montre comme attendu, la superposition des deux spectres d’extinction qui rend compte de la symétrie du problème.

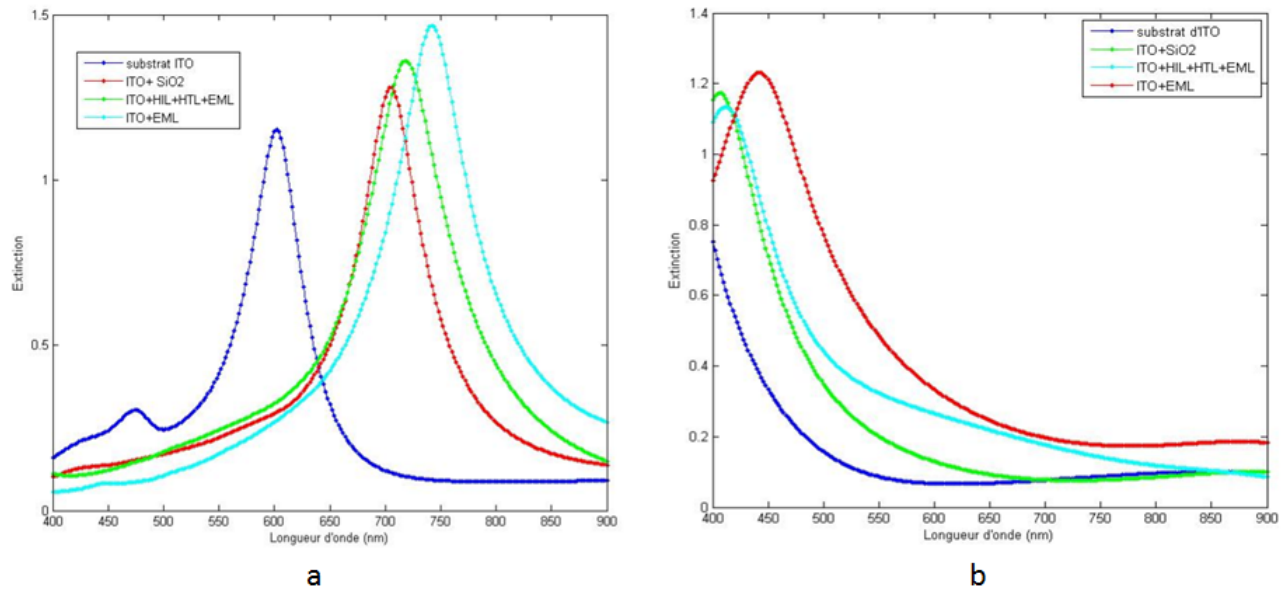


Figure II.7 – Spectre d’extinction de l’argent (a) et de l’aluminium (b) pour des nanorods dans diverses matrices hôtes.

## II.2.5 Influence du milieu environnant des NPs sur la position de résonance plasmon

Il est également intéressant d’étudier la réponse optique de la NPM en fonction du milieu environnant. En effet, plus l’indice de la matrice hôte est grand et plus le décalage vers le rouge est important. Lorsque les plasmons de surface sont excités, l’accumulation de charge au niveau de la surface de la NP entraîne une polarisation du milieu diélectrique environnant. Cette polarisation a pour effet de compenser partiellement l’accumulation de charge due au mouvement d’oscillation des électrons de conduction au niveau de l’interface métal/diélectrique, cela a pour conséquence une réduction de la force de rappel d’où un décalage vers les faibles fréquences [1]. Ce phénomène est illustré par les figures II.7.a et II.7.b qui donnent les spectres d’extinction pour des nanorods d’argent et d’aluminium dans diverses matrices hôtes.

## II.2.6 Influence de l’espacement entre NPs : réseaux périodiques et plasmons de réseaux

Dans les sections précédentes, nous avons étudié l’effet des différents paramètres sur la LSPR. Notre approche expérimentale consiste à considérer un ensemble de NPs périodiques. Nous nous sommes donc intéressés à la modélisation des réseaux de NPMs de différentes formes et diverses

périodes. Les structures étudiées consistent en un substrat de verre sur lequel une couche d'ITO de 100nm est déposée. Le réseau de NPMs se situe au-dessus de la couche d'ITO, la hauteur des plots est de 40nm. L'ensemble est recouvert d'une couche organique de 100nm d'épaisseur. Les résultats des simulations sont regroupés sur les figures ci-après :

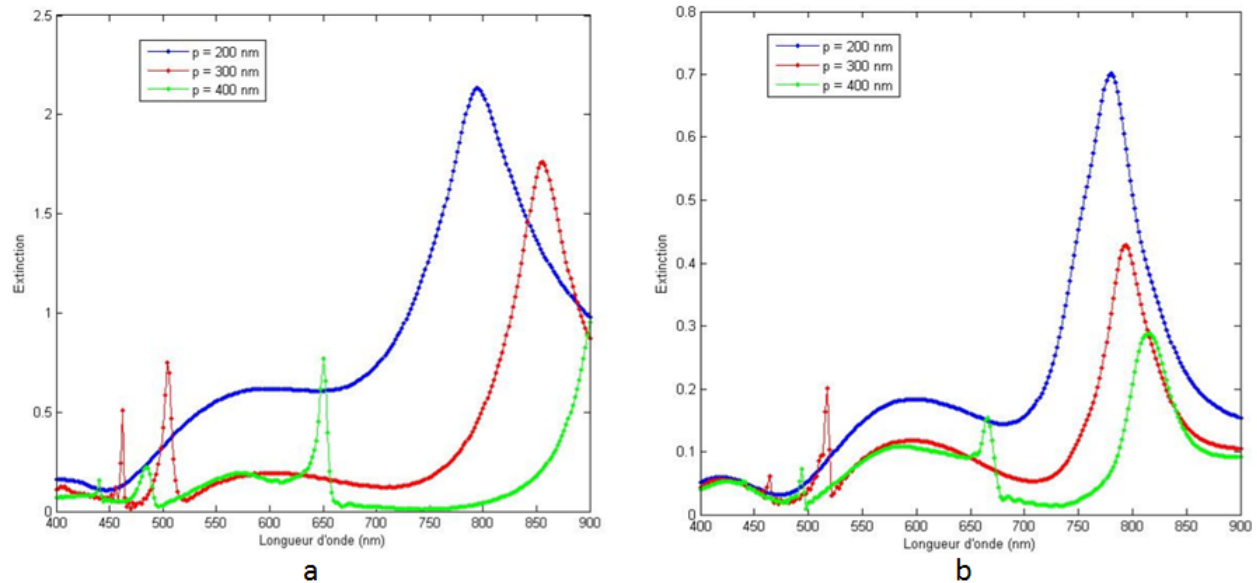


Figure II.8 – Spectres d'extinction d'un cylindre à base circulaire de 70 nm de diamètre (a) et à base elliptique avec un grand axe de 80 nm et de 40nm pour le petit axe (b) pour divers périodes allant de 200 nm à 400 nm.

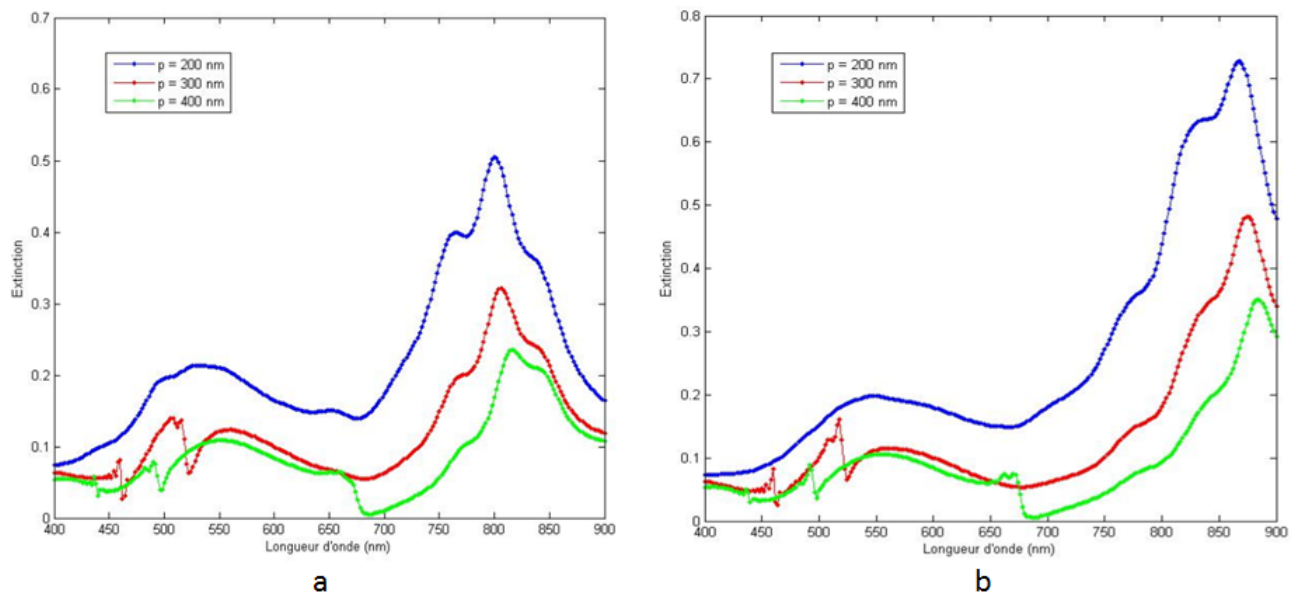


Figure II.9 – Spectres d’extinction d’un cylindre à motif triangulaire dont la base est de 80nm et de hauteur 80 nm (a) et à motif papillon avec une base de 80nm et de longueur totale 80 nm (b) pour divers périodes allant de 200 nm à 400 nm.

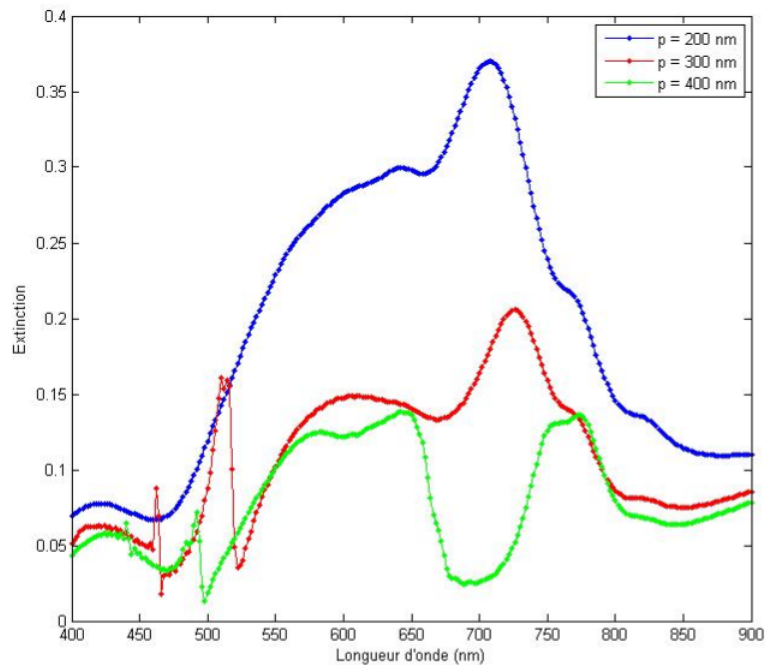


Figure II.10 – Spectres d’extinction d’un cylindre à base losange dont les diagonales sont égales à 80 nm pour divers périodes allant de 200 nm à 400 nm.



Une analyse des figures ci-dessus montre que pour des périodes égales à 200nm les spectres d'extinction exhibent un seul pic assez large. Pour des périodes supérieures à 200nm des pics secondaires apparaissent et cela quelle que soit la structure considérée. Aussi, on peut dire que dans le cas de courtes périodes (voir figure II.11.a), inférieures à 200nm, un seul pic couvrant un large domaine spectral apparaît. Celui-ci est attribué au phénomène de résonance plasmons de surface. Lorsque la période varie de 100nm à 200nm le pic de résonance se situe dans le rouge et le décalage n'est pas significatif. La position de la résonance du réseau, qui présente le maximum d'extinction, est très proche de la résonance plasmon de surface d'une particule isolée. Pour des périodes plus importantes (voir figure II.11.b) d'autres pics se superposent au pic principal. Ceux-ci présentent des largeurs à mi-hauteur beaucoup plus étroites. La position de la résonance est décalée vers les grandes longueurs d'onde et sa largeur est réduite simultanément. Ceux-ci sont attribués à un phénomène d'excitation de modes plasmons de réseau. Aussi Lorsque la LSPR coïncide avec une longueur d'onde caractéristique du réseau dite anomalie de Rayleigh, qui dépend de la modulation de celui-ci, des modes hybrides sont alors créés. Ceux-ci sont dus à un couplage entre la résonance plasmon avec la lumière diffusée dans le plan des NPs à la longueur d'onde de l'anomalie Rayleigh. Ce phénomène fournit la possibilité de combiner la grande section efficace d'extinction du mode plasmonique avec la finesse de l'anomalie. Ce couplage génère deux modes hybrides, l'un présentant un caractère délocalisé photonique et l'autre localisé plasmonique. Le mode plasmon étant localisé subit plus de pertes par effet joule et présente un pic large. Lorsque la période augmente le mode réseau se rapprochant d'une anomalie de Rayleigh, le caractère photonique du mode hybride devient prépondérant ce qui réduit les pertes par effet joule et ainsi réduit la largeur du pic. Mais plus la période augmente et plus la résonance est décalée vers le rouge aussi les dimensions de la NP deviennent inférieures à la longueur d'onde de résonance cela implique que l'efficacité de la diffusion et ainsi la force de couplage de diffraction entre la LSPR proche de l'anomalie Rayleigh diminue pour de très grande période [25].

Enfin, il est intéressant de noter que la structure cylindre à base circulaire, de hauteur 35 nm dont le diamètre du cercle est de 80 nm (figures II.11.a et II.11.b ) fera l'objet d'une étude expérimentale dans le chapitre III.

Les résultats obtenus confirment les observations précédentes. Nous avons choisi des réseaux de NPMs d'argent car ils présentent des résonances plasmons de surface sur tout le spectre du visible, la hauteur est optimisée à 35nm et le diamètre à 80 nm car la LSPR se produit dans le rouge ce qui correspond à la longueur d'onde d'émission du matériau organique utilisé.

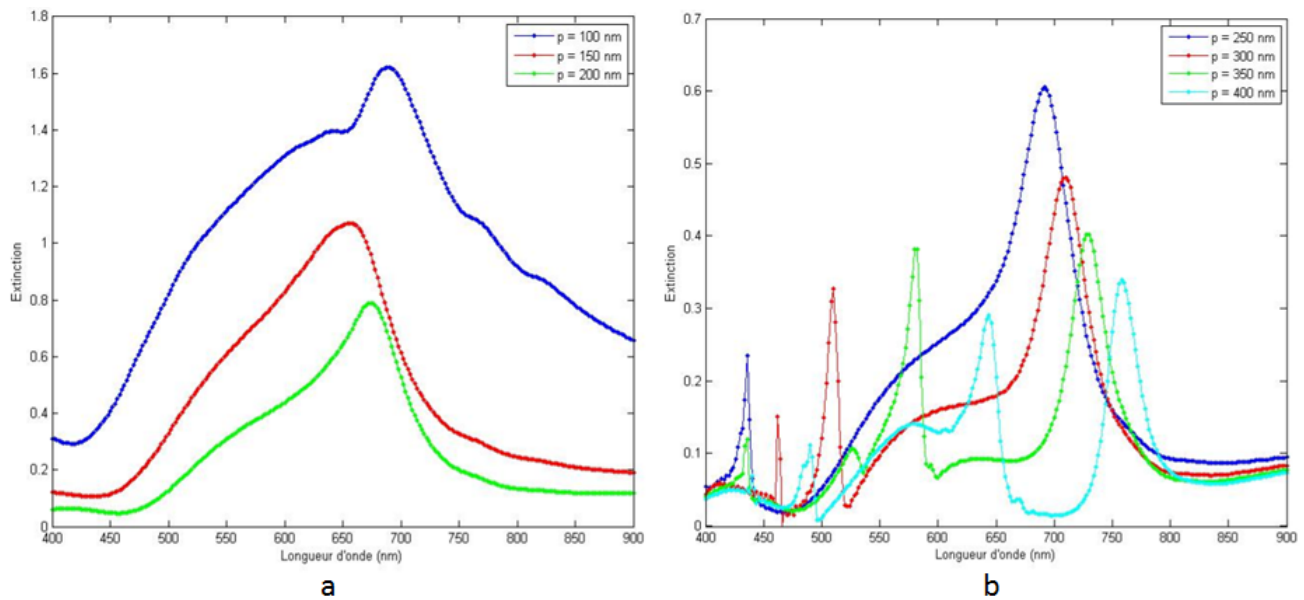


Figure II.11 – Spectres d’extinction d’un cylindre à base circulaire de diamètre 80nm et de hauteur 80 nm pour des périodes de 100 nm, 150 nm et 200 nm (a) et pour des périodes allant de 250 nm à 400 nm par pas de 50 nm (b).

## Conclusion

Dans ce chapitre une brève description de la méthode numérique de résolution des équations de Maxwell est donnée. L’étude numérique de l’influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques sur la position plasmon de surface de diverses structures a été menée. L’étude de réseaux courtes et longues périodes et l’interprétation de la nature des pics a permis de conclure l’étude théorique effectuée dans ce chapitre. Les résultats obtenus par FDTD permettent de choisir le matériau adapté, la géométrie et la taille des NPMs qui seront réalisés expérimentalement dans le chapitre suivant.

# Chapitre III

## Hétérostructure OLED

Dans ce chapitre sont exposées des généralités sur les OLEDs ainsi que les techniques expérimentales exploitées pour la fabrication d'OLEDs plasmoniques d'intérêt dans le cadre de ce mémoire. Nous présenterons ensuite les résultats de caractérisation électriques et optiques de deux types d'OLEDs RMN (Random Metallic Nanoparticle) et PMN (Periodic Metallic Nanoparticle) qui mettent en évidence l'apport du phénomène LSPR.

### III.1 Généralités sur les OLEDs

#### III.1.1 Qu'est-ce qu'une OLED ?

Une OLED est un dispositif grâce auquel après injection d'un signal électrique un faisceau de photons est produit. Sa structure est constituée d'un empilement de couches organiques. Le principe de fonctionnement est schématisé sur la figure III.1. On retrouve dans l'ordre, une couche d'injection de trou, une couche de transport de trous suivie de la couche émissive, s'ensuit une couche de transport d'électrons et une couche d'injection d'électrons, le tout placé entre deux électrodes, une cathode qui permet d'injecter les électrons dans le niveau LUMO des molécules organiques adjacentes et une anode pour l'injection des trous dans le niveau HOMO des molécules organiques voisines. La recombinaison entre trous et électrons permet la production de faisceaux lumineux. Les couches d'injection réduisent la barrière de potentiel rencontrée par les porteurs et facilitent leur injection. L'introduction de couches de transport permet de résoudre le problème de la différence de mobilité entre les porteurs de charges et de rétablir la proportion entre trous et électrons. Le choix des matériaux se fait sur la base d'une bonne conductivité [20].

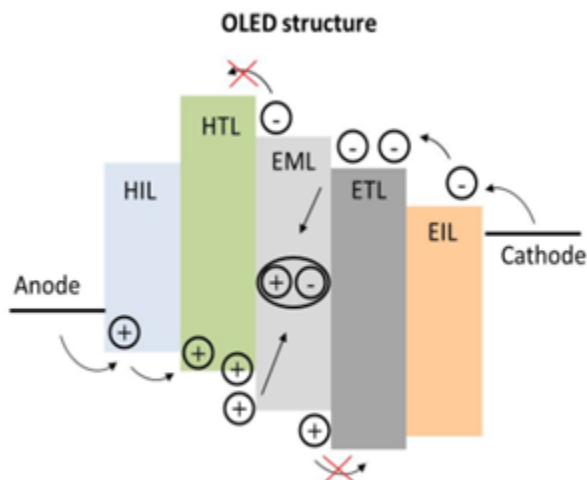


Figure III.1 – Principe de fonctionnement d'une OLED.

### III.1.1.1 Couche émissive

La couche émissive est la couche organique où se produit la recombinaison entre charges. Les charges se couplent aux vibrations des molécules (phonons) et créent un polaron. Le polaron se déplace d'une molécule à une autre par « saut ». Ainsi un exciton se forme dans la couche émissive, c'est un état d'équilibre liant un électron à un trou, ces derniers sont en interaction via la force de Coulomb.

### III.1.1.2 Électrodes

L'hétérostructure est placée entre deux électrodes, une cathode d'aluminium ou d'argent pour l'injection des électrons et une anode d'ITO pour l'injection de trous. L'ITO est transparent afin de permettre la sortie du faisceau hors de la structure, il présente une bonne conductivité et une grande stabilité chimique. L'argent ou l'aluminium est utilisé car leur travail de sortie est proche du niveau LUMO des molécules organiques ce qui facilite l'injection des charges. Ils sont aussi moins sensibles à l'oxydation (voir figure III.1).

### III.1.1.3 Phénomènes de pertes dans une OLED

On peut citer les processus d'annihilation singulet-singulet et singulet-triplet [4]. Les pertes par absorption au niveau des électrodes, la perte d'excitons par séparation de charges ainsi que

l'existence de modes guidés qui piègent les faisceaux produits dans la couche émissive. La faible mobilité des charges et les divers processus de pertes dans l'OLED sont une barrière à l'obtention d'une diode laser organique sous pompage électrique, l'injection d'une grande densité de courant est nécessaire pour dépasser le seuil laser important mais cela conduit à la détérioration de l'OLED.

#### III.1.1.4 Pourquoi les matériaux organiques ?

Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, les matériaux organiques sont peu coûteux, flexibles et larges bandes. Les couleurs émises sont d'une grande pureté et de meilleur contraste [26].

### III.1.2 Transferts d'énergie dans une OLED

On distingue deux types de transferts d'énergie dans une OLED contenant des nanoparticules métalliques, le transfert de Forster, entre deux molécules, qui correspond à un échange virtuel de photons s'effectuant sans transfert net de charges [27] et le transfert d'énergie de surface entre une molécule et une nanoparticule métallique.

### III.1.3 Couplage émetteur-NPM

Les propriétés optiques d'une molécule organique sont modifiées lorsque celle-ci est placée à proximité d'une NPM [28, 29]. Sous certaines conditions, le couplage émetteur-NPM permet d'obtenir un faisceau plus intense que celui produit par l'émetteur seul. Cette exaltation dépend de la taille et de la forme de la NPM mais aussi de la distance NPM-émetteur [30, 31].

**Approche dite de Khurgin** Le couplage émetteur-NPM peut être étudié selon le concept du volume effectif donné par [32] :

$$V_{eff,l} = \frac{4\pi a^3}{(l+1)^2 \varepsilon_D} \quad (\text{III.1})$$

Ce modèle tient compte de la décroissance radiative et non radiative des modes supportés par une NPM. Plus l'ordre du mode est élevé plus le mode est comprimé à proximité de la surface de la NPM. Le mode dipolaire est le seul mode capable d'être couplé au champ extérieur et d'exhiber une décroissance de type radiative. Les modes d'ordres supérieurs ne peuvent être couplés vers le milieu extérieur et montre une grande capacité à confiner une grande densité d'énergie près de la NP. Le taux de décroissance pour un mode d'ordre  $l$  est donné par [18] :

$$\gamma_l = \begin{cases} \gamma_{rad} + \gamma, & (l = 1) \\ \gamma, & (l \geq 2) \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

$$\gamma_{nradi,l} = -\frac{1}{U_1} \left( \frac{dU_1}{dt} \right)_{nradi} \approx \gamma \quad (\text{III.3})$$

Les modes d'ordres supérieurs représentent une source de pertes dans un processus d'émission et l'augmentation du champ électrique à proximité de la NP ne peut être plus important qu'un facteur appelé facteur Q. Cela est dû aux pertes liées à la nature métallique de la NP.

## III.2 Partie Expérimentale

### III.2.1 Techniques de fabrication d'une OLED

Le procédé de dépôt est choisi selon la nature du matériau. Le spin coating est utilisé pour les grandes molécules organiques par contre l'évaporation thermique est privilégiée pour les petites molécules. Dans tous les cas, les substrats doivent être préalablement nettoyés. Les différentes étapes du processus de nettoyage sont récapitulées ci-après :

Solution	Durée (minutes)
Acétone sous ultra son	5
Ethanol sous ultra son	10
Eau désionisée sous ultra son	10
Isopropanol	2

Tableau III.1 – Étapes de nettoyage des substrats.

#### III.2.1.1 Évaporation thermique et procédé de déposition sous vide

Les molécules organiques ainsi que la cathode sont déposées sur le substrat recouvert d'ITO par évaporation thermique. L'opération est effectuée dans un bâti d'évaporation au sein duquel la pression de travail atteint environ  $10^{-7}$  mbar. L'application d'un courant continu permet l'évaporation des matériaux par effet joule, le vide poussé garantit l'obtention d'échantillons d'une grande pureté. L'enceinte du bâti contient quatre plateaux rotatifs, sa base est constituée d'un système de huit creusets, six pour les matériaux organiques et deux creusets réservés pour les métaux. Au-dessus de chaque creuset se trouve un cache mobile qui assure un dépôt contrôlé et sélectif

des matériaux. Le bâti est piloté par un système de commandes et de manettes qui permettent de régler les positions des différents plateaux.

En se déplaçant de haut en bas on retrouve dans l'ordre

- Le plateau des substrats qui contient deux ports, symétriquement disposées par rapport à l'axe, pouvant contenir chacun huit échantillons.

- Le plateau de masques qui peut contenir jusqu'à huit masques différents.

- Un plateau cache qui permet selon la position choisie l'élaboration de 2, 4, 6 ou 8 échantillons

- Un plateau dit cache général qui permet l'ouverture de la zone sujette au dépôt uniquement.

A celui-ci est accrochée une balance à quartz pour mesurer l'épaisseur de la couche déposée.

- Un cache mobile au-dessus de chaque creuset.

### III.2.1.2 Spin coating

On dépose une fine couche de résine (le PMMA dans l'étude qui suit) en solution sur un substrat de verre contenant au préalable des pistes d'ITO. L'ensemble est mis en rotation grâce à la force centrifuge, la solution s'étale et forme un film dont l'épaisseur dépend de la nature de la résine utilisée (viscosité, tension superficielle, ...) [33] et peut être contrôlée via la vitesse de rotation, l'accélération et la durée du procédé. Pour fixer la résine, un recuit de 5 minutes à 180°C est opéré juste après le processus de dépôt.

### III.2.1.3 Réalisation de nanostructures

Les OLEDs plasmoniques de type RMN (Random metallic nanoparticles) ont été réalisées par évaporation thermique. L'incorporation des NPMs est réalisée par évaporation d'une fine couche métallique. L'élaboration de la structure OLED est entièrement effectuée dans un bâti à évaporation sans remise à l'air. Les NPMs s'agglomèrent sous forme de clusters de diverses formes et sont aléatoirement distribuées. L'avantage de cette technique est que les NPMs peuvent être incorporées dans n'importe quelle position dans l'OLED. Par ailleurs, il est impossible de contrôler la taille des NPMs et leur espacement. Les OLEDs plasmoniques de type PMN (periodic metallic nanoparticles) contiennent des réseaux de NPMs périodiques de tailles contrôlables. Les NPMs sont déposées directement sur la couche d'ITO. Les nanostructures sont réalisées par lithographie électronique sur une résine électro-sensible (PMMA) déposée sur l'ITO par spin coating. L'un des inconvénients de cette technique est la difficulté d'insérer les NPMs dans n'importe quelle position dans l'OLED.

### III.2.2 Techniques de caractérisations

La caractérisation est faite à l'intérieure d'une boîte à gants sous atmosphère saturée en azote. L'échantillon est placé dans une boîte noire afin de réduire les pertes dans le milieu externe et d'isoler l'OLED. Les caractéristiques telles que la densité de courant, la luminance ainsi que l'efficacité des OLEDs sont mesurées. L'échantillon contient quatre OLEDs, celui-ci est placé sur un support contenant plusieurs entrées et un commutateur qui permet de contrôler l'injection du courant dans les OLEDs. Le dispositif est relié à un appareil, Keithley Modèle 2635-A, qui permet la mise sous tension de celui-ci. Une photodiode permet la mesure de la luminance et de la densité de courant des OLEDs pour diverses tensions appliquées. Un ordinateur relié aux dispositifs permet le contrôle des paramètres d'entrées et la récolte des résultats.

### III.2.3 Etude d'OLEDs de type RMN et PMN

#### III.2.3.1 Etude d'une OLED de type RMN

Deux OLEDs émettant dans le rouge ont été réalisées, l'une plasmonique contenant des NPs d'Argent réparties aléatoirement et l'autre sans NPMs dite de référence. Une couche d'argent de 1 nm d'épaisseur située à une distance optimale de 15nm de la couche émissive est évaporée. La structure OLED réalisée est décrite ci-après :



Matériaux	Nom/formule chimique	Épaisseur (nm)	Fonction
Substrat de verre/ITO (anode)	verre/ Oxyde d'étain d'indium	150	Anode
m-MTDATA	4,4',4''-tris (3-méthylphénylphénylamino)-triphénylamin $C_{57}H_{48}N_4$	30	Couche d'injection de trous
NPB	N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine $C_{44}H_{32}N_2$	15	Couche de transport des trous
Alq3/DCM(2%)	Tris-8-hydroxyquinoline aluminium $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ / 4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran $C_{19}H_{17}N_3O$	30	Couche émissive
BCP	Bathocuproine 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline $C_{26}H_{20}N_2$	5	Couche de blocage des trous
Bphen	Bathophenanthroline 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline $C_{24}H_{16}N_2$	10	Couche de transport des électrons
Clusters d'Argent	Argent /Ag	évaporation de 1 nm d'Ag	
Bphen	Bathophenanthroline 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline $C_{24}H_{16}N_2$	20	Couche de transport des électrons
LiF	Fluorure de lithium	1	couche d'injection des électrons
Al	Aluminium/Al	100	Cathode

Tableau III.2 – Structure OLED RMN.

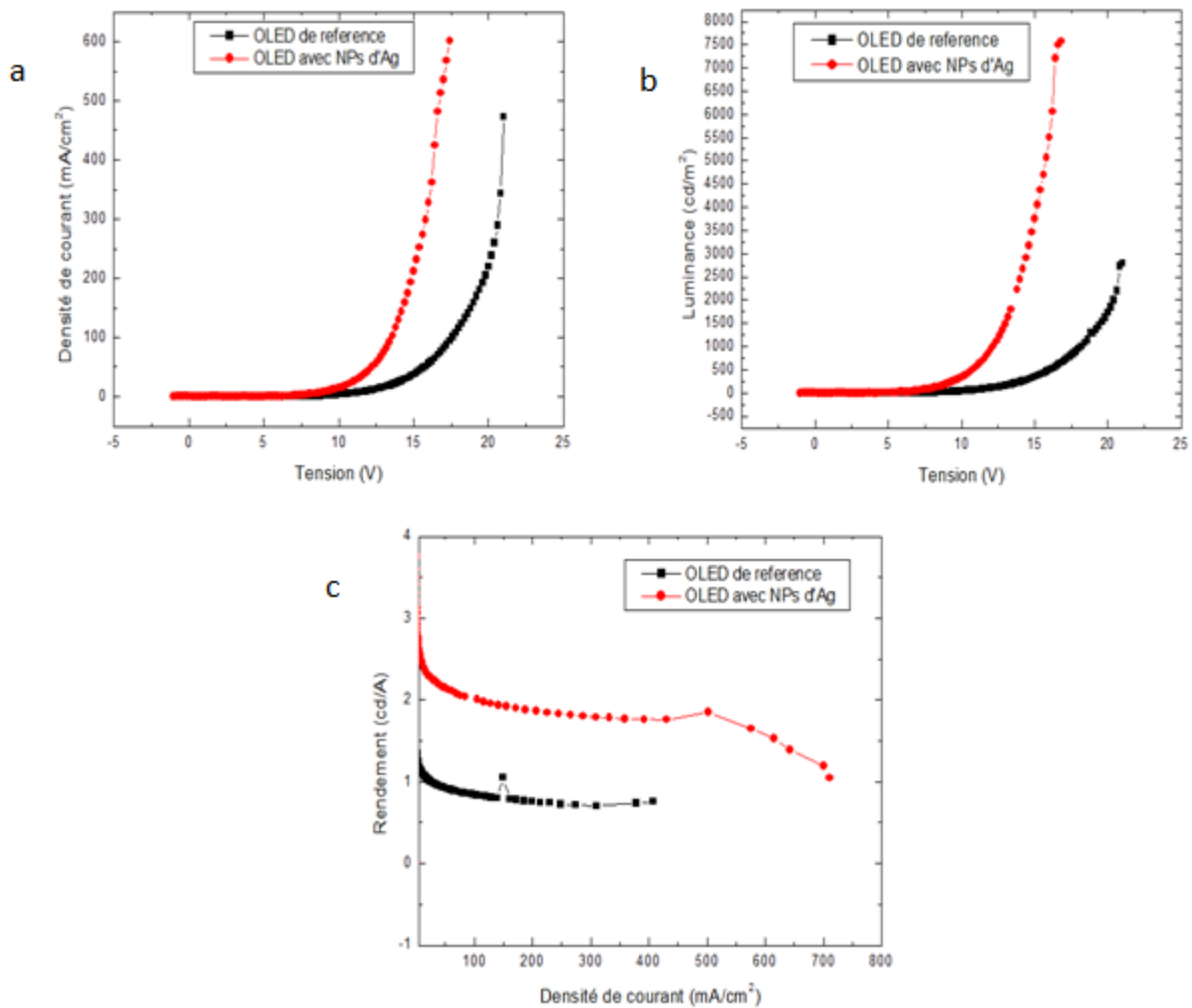


Figure III.2 – Variation de la densité de courant en fonction de la tension (a), de la luminance en fonction de la tension (b) et du rendement en fonction de la densité de courant.

La figure III.2.a montre l'évolution de la densité de courant en fonction de la tension pour l'OLED de référence et l'OLED plasmonique. On constate que la densité de courant supportée par l'OLED plasmonique est plus importante que celle supportée par l'OLED de référence et ce quelque soit la tension appliquée. Quant à la luminance (figure III.2.b), elle atteint une valeur de  $7.500\text{cd}/\text{m}^2$  pour l'OLED plasmonique contre  $3.000\text{cd}/\text{m}^2$  pour l'OLED de référence. On remarque aussi que la tension de fonctionnement de l'OLED plasmonique est ramené à 9V comparativement à celui de l'OLED de référence qui est aux alentours de 12 V. On note également sur la figure III.2.c que l'effet des clusters d'argent est important puisqu'ils font augmenter le rendement d'un facteur deux. Les améliorations de ces caractéristiques peuvent être dues à plusieurs processus. Les particules de la couche évaporée s'agglomèrent formant des agrégats de diverses tailles, parmi ces NPs certaines vont exhiber un comportement de type résonateur et d'autres vont jouer le rôle d'antenne. L'excitation des LSPs induit un fort confinement du champ autour des résonateurs. Le champ peut entraîner une amélioration locale du transport et de la mobilité des charges d'où une amélioration des performances électriques de l'OLED. La présence des NPs induit une amélioration de l'injection de charges lorsque la LSPR coïncide avec la longueur d'onde d'émission des molécules organiques [34], aussi le nombre d'excitons créé augmente. L'augmentation de la luminance est produite par la réduction de la durée de vie des excitons, cela est due au fait que le processus de couplage entre excitons et la LSPR est plus rapide que le taux de désexcitation spontanée des excitons [34].

Un autre phénomène intervient dans ce type de processus, l'augmentation des processus d'échanges d'énergie non radiatifs. Le transfert d'énergie de type Forster entre les molécules d'Alq3 (donneur) et les molécules DCM (accepteur) peut être amélioré. Cette amélioration est possible lorsqu'il y a chevauchement entre les spectres d'émission du donneur, d'absorption de l'accepteur et celui caractéristique de la LSPR, cela est illustré sur la figure III.3.

Un autre type de transfert peut intervenir dans l'OLED, le transfert d'énergie en surface [5]. Dans ce cas le DCM (donneur) cède son énergie à la NP (accepteur). Pour une faible quantité de molécules (dopage en DCM d'environ 2%), l'émission peut être considérablement améliorée grâce à un couplage entre molécules et NPs à la longueur d'onde d'émission de la molécule [35]. Les résultats obtenus montrent une faible efficacité de l'OLED de référence, donc une faible efficacité d'émission à l'origine, d'où une nette amélioration de l'efficacité après incorporation des NPs [32]. Un autre facteur pourrait expliquer les améliorations observées, l'amélioration du taux d'absorption des molécules d'Alq3 (donneurs) se trouvant à proximité des NPs [36, 37].

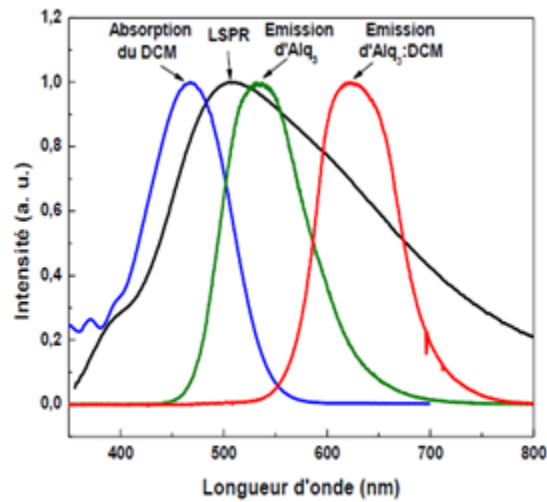


Figure III.3 – Figure illustrant le recouvrement entre les spectres d'absorption de l'accepteur, d'émission du donneur ainsi que le spectre caractéristique de la LSPR [20].

### III.2.3.2 Etude d'une OLED de type PMN

L'arrangement périodique de NPMs est utilisé pour améliorer la directivité, la cohérence et la polarisation du faisceau [3]. Lorsque la périodicité du réseau de NPMs est comparable à la longueur d'onde de l'onde diffusée et coïncide avec la LSPR [38], un autre type de résonance dit résonance plasmon de réseau SLR apparaît. Cela résulte d'un phénomène de diffusion collective par les NPMs. Aussi ce type de résonances peuvent interagir avec des molécules fluorescentes et se coupler fortement à des émetteurs nanométriques d'où l'intérêt d'introduire ce phénomène dans les processus d'émission lumineuses [39].

Pour des réseaux dits longues périodes les spectres sont très étroits avec un minimum prononcé qui résulte de l'interférence entre la lumière transmise directement par le réseau et celle diffusée par celui-ci [38]. Les modes de réseaux réduisent la largeur de bande du spectre LSPR. Ces résonances sont recherchées pour la réalisation de Lasers par effet plasmonique, car il est possible de rediriger et d'améliorer l'émission de molécules fluorescentes d'où leur incorporation dans les dispositifs lumineux [25].

Pour des réseaux réguliers de nano-antennes celles-ci peuvent supporter des modes collectifs et se couplent en champ lointain. Dans le cas d'un couplage en champ proche les NPs se comportent comme des résonateurs et un fort confinement du champ peut être atteint [40]. Diverses études ont rapporté une exaltation des propriétés optiques et électriques dans ce type de structures [2, 3, 41].

**Réseaux dits de courtes périodes :** Dans le cas de faibles distances entre les NPMs, la position de la résonance du réseau est très proche de la LSPR des NPMs prise individuellement. Les modes supportés par le réseau ont un caractère purement plasmonique [25]. Ces derniers sont localisés autour des NPs, ils se couplent en champ proche. Pour des NPMs de même dimensions le mode dipolaire supporté par chaque NP produit un effet antenne tandis que la superposition des modes d'ordres supérieurs apporte l'effet résonateur, on obtient alors un confinement du champ important entre les NPs [32].

Dans ce mémoire une étude est réalisée en considérant un réseau périodique de NPs d'Argent, des cylindres de 80 nm de diamètre et de 35 nm de hauteur. Ce réseau se situe au dessus de la couche d'ITO. La nanostructure a été réalisée par lithographie électronique et les couches organiques déposées par évaporation thermique. On peut voir sur la figure III.4 le réseau de NPMs obtenu.

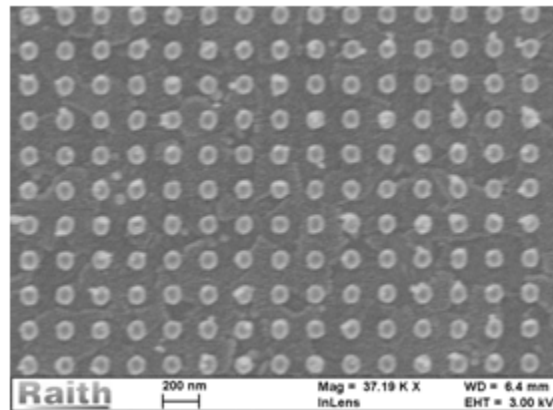


Figure III.4 – Image MEB du réseau de nanoparticules métalliques étudié.

La structure OLED considérée est comme suit (voir figure III.5) :

Matériaux	Nom/formule chimique	Épaisseur (nm)	Fonction
Substrat de verre/ITO (anode)	verre/ Oxyde d'étain d'indium	150	Anode
NPs d'Ag	Argent/Ag	35	
m-MTDATA	4,4',4''-tris (3- méthylphénylphénylamino)- triphénylamin $C_{57}H_{48}N_4$	30	Couche d'injection de trous
NPB	N,N'-Di(1-naphtyl)- N,N'-diphenyl-(1,1'- biphenyl)-4,4'-diamine $C_{44}H_{32}N_2$	15	Couche de transport des trous
Alq3/DCM(2%)	Tris-8-hydroxyquinoline aluminium $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ / 4-(Dicyanomethylene)-2- methyl-6-'4- dimethylaminostyryl)-4H- pyran $C_{19}H_{17}N_3O$	30	Couche émissive
BCP	Bathocuproine 2,9- Dimethyl-4,7-diphenyl- 1,10-phenanthroline $C_{26}H_{20}N_2$	5	Couche de blocage des trous
Alq3	Tris-8-hydroxyquinoline aluminium $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$	30	Couche de transport des électrons
LiF	Fluorure de lithium	1	Couche d'injection des électrons
Al	Aluminium/Al	100	Cathode

Tableau III.3 – Structure OLED PMN.

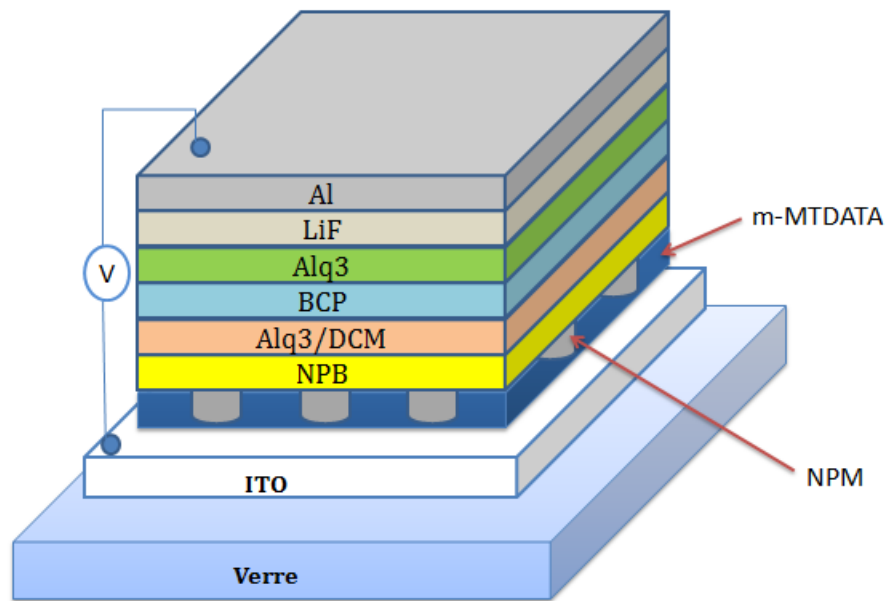


Figure III.5 – Représentation schématique de l’OLED de type PMN étudiée.

Les caractéristiques IVL de l’OLED PMN et l’OLED de référence sont représentés ci-après :

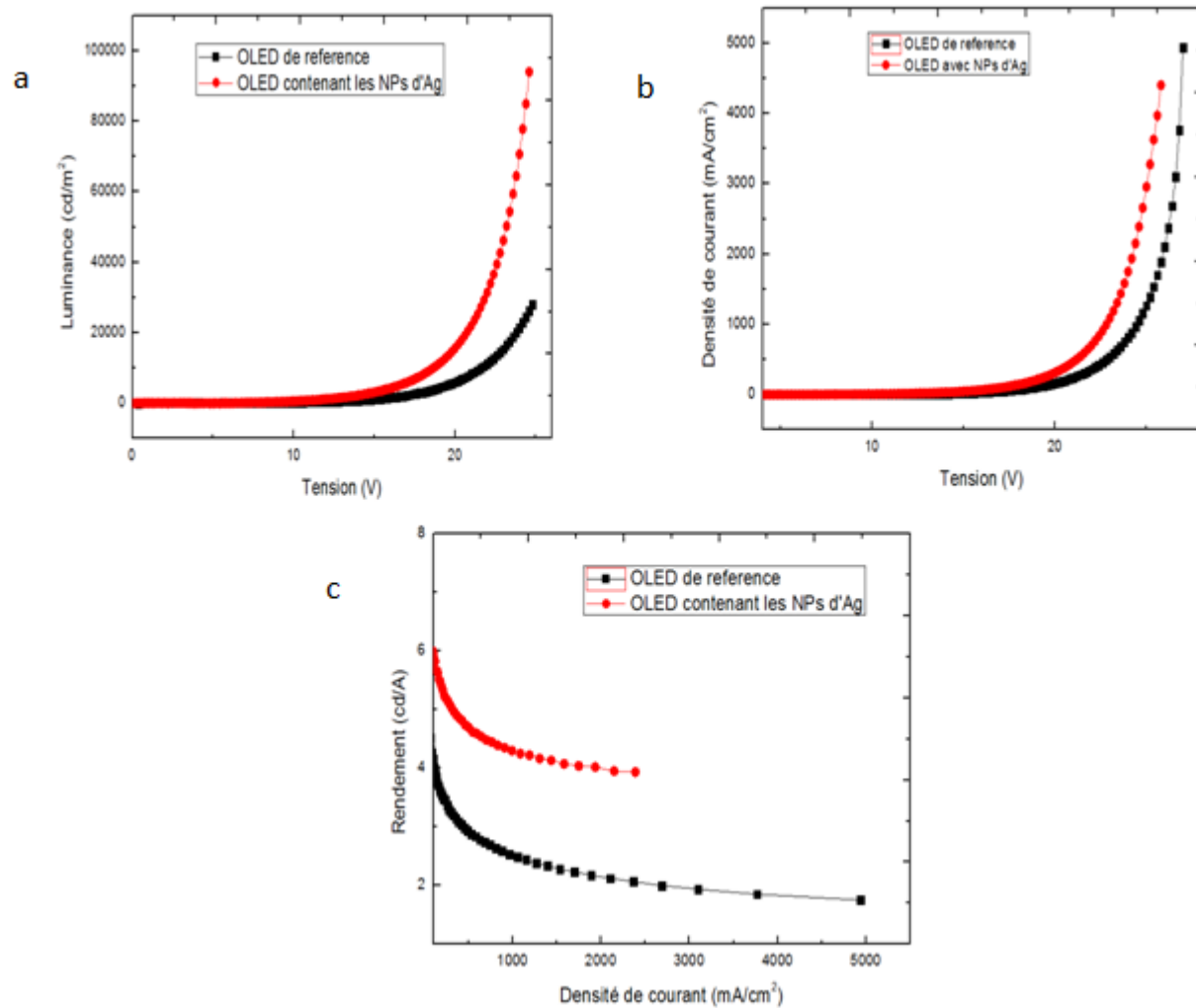


Figure III.6 – Variation de la luminance en fonction de la tension (a), de la densité de courant en fonction de la tension (b) et du rendement en fonction de la densité de courant (c).

**Résultats et discussion :** On remarque que la présence du réseau de NPMs améliore les propriétés électriques et optiques de l’OLED. Aussi on note une réduction de la tension de fonctionnement de l’OLED. Une augmentation de la luminance (voir figure III.6.a), elle atteint les  $100.000\text{cd}/\text{m}^2$  alors qu’elle n’est que de  $20.000\text{cd}/\text{m}^2$  pour l’OLED de référence. Ainsi qu’une amélioration de la densité de courant observée sur la figure III.6.b. De la figure III.6.c, on note une augmentation d’efficacité de 50 % pour l’OLED plasmonique. L’augmentation de la densité de courant ainsi que la réduction de la tension de fonctionnement peuvent être attribuée à l’amélioration du transport et de la mobilité de charges. Cela peut être dû à l’apparition de zones d’une forte intensité de champ entre les NPs ce qui améliore localement les propriétés électriques de l’OLED. L’insertion



d'un réseau de NPs périodiques a pour effet l'amélioration de l'injection des trous dû un équilibre entre le nombre de porteurs de charges ce qui peut contribuer à l'augmentation de l'efficacité de l'OLED [2].

L'augmentation de l'efficacité peut aussi être due à l'amélioration des processus d'échanges d'énergie non radiatifs. Pour une distance optimale d'environ 15 nm [20] entre les NPMs et la couche emissive, il y a un fort couplage entre l'effet LSPR et les molécules de type émetteur. La présence du réseau de nanoparticules a pour effet d'exalter l'émission spontanée des molécules DCM (émetteur) ainsi que le taux d'absorption du Alq3, d'où une augmentation de la luminance.

L'amélioration de l'efficacité est de 50 %, celle-ci est moins importante que celle obtenue pour l'OLED de type RMN. Cela peut être du au fait que l'OLED de référence réalisée dans les mêmes conditions que l'OLED de type RMN présente une faible efficacité en comparaison avec celle réalisée dans les mêmes conditions que l'OLED PMN. En présence de NPMs, d'importantes améliorations des processus d'émission peuvent être obtenues pour une efficacité à l'origine faible [32].

## Conclusion

Dans cette dernière partie de l'étude les méthodes de fabrication et de caractérisations des OLEDs ont été exposées. Deux types de structures OLEDs ont été réalisées et caractérisées optiquement et électriquement, une OLED de type RMN et une autre de type PMN. Les résultats obtenus montrent de nettes améliorations des propriétés des OLEDs par effet plasmonique, une efficacité deux fois plus importante pour l'OLED RMN et une augmentation de 50% pour l'OLED de type PMN. Ces résultats font l'objet d'échos prometteurs. Une synthèse plus approfondie de nos résultats nous permettra de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu pour atteindre de meilleurs rendements et à moyen terme aller vers la réalisation de la diode laser organique.

# Conclusion Générale

L'étude menée dans le cadre de ce travail valide le concept de l'utilisation de l'effet plasmonique, par excitation des plasmons de surface, pour améliorer les performances optiques et électriques de l'hétérostructure lumineuse OLED.

Aussi, l'effet plasmonique a été décrit et les principales approches de résolution ont été exposées. Les différents paramètres influençant la position de la LSPR ont été dénombrés et vérifiés.

La partie théorique a comporté l'étude numérique du phénomène plasmonique dans un environnement proche de celui de l'hétérostructure. Ceci nous a permis de déterminer les LSPRs pour diverses géométries de réseaux de NPMs.

La dernière partie de l'étude a été consacrée à l'approche expérimentale et à l'élaboration d'hétérostructures contenant des NPMs. Aussi, deux types d'OLEDs émettant dans le rouge ont été réalisés et caractérisés. Une importante exaltation des propriétés électriques et optiques a été montrée lorsque les NPMs sont à une distance optimale de la couche émissive. Des travaux de compréhension des mécanismes mis en jeu sont actuellement en cours afin de mieux modéliser le couplage NP-émetteur.

# Bibliographie

- [1] Miguel A García. Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(28) :283001, 2011.
- [2] Mi Jung, Dang Mo Yoon, Miyoung Kim, Chulki Kim, Taikjin Lee, Jae Hun Kim, Seok Lee, Si-Hyung Lim, and Deokha Woo. Enhancement of hole injection and electroluminescence by ordered ag nanodot array on indium tin oxide anode in organic light emitting diode. *Applied Physics Letters*, 105(1) :103\_1, 2014.
- [3] Lozano et al Gabriel. Plasmonics for solid-state lighting : enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources. *Light : Science & Applications*, 2013.
- [4] Shayasteh Mohammad Reza. Organic laser diodes loss analysis. 2016.
- [5] Kumar et al Arunandan. Efficiency enhancement of organic light emitting diode via surface energy transfer between exciton and surface plasmon. *Organic Electronics*, 2011.
- [6] Y Xiao, JP Yang, PP Cheng, JJ Zhu, ZQ Xu, YH Deng, ST Lee, YQ Li, and JX Tang. Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes incorporating au nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 100(1) :8, 2012.
- [7] Delphine Manchon. *Réponse optique de nano-objets uniques anisotropes : de l'or aux métaux de transition*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [8] François Deneuve. *Étude de la dynamique électronique des plasmas denses et tièdes par interférométrie optique*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.
- [9] Abderehmane Belkhir. *Extension de la modélisation par FDTD en nano-optique*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2008.
- [10] Pablo G Etchegoin, EC Le Ru, and M Meyer. An analytic model for the optical properties of gold. *The Journal of chemical physics*, 125(16) :164705, 2006.
- [11] Sarra Mitiche. Exaltation de l'émission des oleds par plasmon de surface localise, 2015.
- [12] Clément Bonnand. *Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2006.

- [13] Emmanuel K Akowuah, Terry Gorman, and Shyqyri Haxha. Design and optimization of a novel surface plasmon resonance biosensor based on otto configuration. *Optics express*, 17(26) :23511–23521, 2009.
- [14] Alexei A Maradudin, J Roy Sambles, and William L Barnes. *Modern Plasmonics*, volume 4. Elsevier, 2014.
- [15] Jean-Yves Laluet. *Elements de Plasmonique*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2009.
- [16] AV Akimov, A Mukherjee, CL Yu, DE Chang, AS Zibrov, PR Hemmer, H Park, and MD Lukin. Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots. *Nature*, 450(7168) :402–406, 2007.
- [17] JJ Mock, M Barbic, DR Smith, DA Schultz, and S Schultz. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 116(15) :6755–6759, 2002.
- [18] JB Khurgin and G Sun. Enhancement of optical properties of nanoscaled objects by metal nanoparticles. *JOSA B*, 26(12) :B83–B95, 2009.
- [19] Sylvain Lannebere. *Étude théorique de métamatériaux formés de particules diélectriques résonantes dans la gamme submillimétrique : magnétisme artificiel et indice de réfraction négatif*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2011.
- [20] Samira Khadir. *Effet des resonances plasmon de surface localisé sur les performances optiques et électriques des diodes électroluminescentes organiques*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2015.
- [21] Kane Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media. *IEEE Transactions on antennas and propagation*, 14(3) :302–307, 1966.
- [22] Ophélie Saison-Francioso. *Étude théorique et modélisation par la méthode ftdt de nanostructures plasmoniques : application à la conception de biocapteurs*. 2014.
- [23] SS Verma and Jagmeet Singh Sekhon. Influence of aspect ratio and surrounding medium on localized surface plasmon resonance (lspr) of gold nanorod. *Journal of Optics*, 41(2) :89–93, 2012.
- [24] Amine Mezni. *Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques vers la nanomédecine*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [25] Dmitry Khlopin, Frédéric Laux, William P Wardley, Jérôme Martin, Gregory A Wurtz, Jérôme Plain, Nicolas Bonod, Anatoly V Zayats, Wayne Dickson, and Davy Gérard. Lattice

- modes and plasmonic linewidth engineering in gold and aluminum nanoparticle arrays. *JOSA B*, 34(3) :691–700, 2017.
- [26] Bernard Geffroy. Organic light-emitting diode (oled) technology : materials, devices and display technologies. *Polymer International*, 2006.
- [27] Chu Viet Ha. The local field dependent effect of the critical distance of energy transfer between nanoparticles. *Optics Communications*, 2015.
- [28] Bellessa Joel. Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor. *Phys. Rev. Lett*, 2004.
- [29] Barthes et al Joel. Coupling of a dipolar emitter into one-dimensional surface plasmon. *Scientific Reports*, 2013.
- [30] Paulina Błaszczewicz, Michał Kotkowiak, and Alina Dudkowiak. Fluorescence quenching and energy transfer in a system of hybrid laser dye and functionalized gold nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 183 :303–310, 2017.
- [31] Anger et al Pascal. Enhancement and quenching of single molecule fluorescence. *Physical Review Letters*, 2006.
- [32] JB Khurgin and G Sun. Plasmonic enhancement of optical properties by isolated and coupled metal nanoparticles. *Plasmonics and Plasmonic Metamaterials : Analysis and Applications*. World Scientific Publishing, 2012.
- [33] Spin Coating Theory. <https://louisville.edu/micronano/files/documents/standard-operating-procedures/SpinCoatingInfo.pdf/view>, 2013.
- [34] Fei Chen, Qingli Lin, Hongzhe Wang, Lei Wang, Fengjuan Zhang, Zuliang Du, Huaibin Shen, and Lin Song Li. Enhanced performance of quantum dot-based light-emitting diodes with gold nanoparticle-doped hole injection layer. *Nanoscale research letters*, 11(1) :376, 2016.
- [35] J Butkus, AP Edwards, FP Quacquarelli, and AM Adawi. Light emission enhancement using randomly distributed plasmonic nanoparticle arrays. *Optical Materials*, 36(9) :1502–1505, 2014.
- [36] Qiaoqiang Gan, Filbert J Bartoli, and Zakya H Kafafi. Plasmonic-enhanced organic photovoltaics : Breaking the 10% efficiency barrier. *Advanced materials*, 25(17) :2385–2396, 2013.
- [37] Jinbo Hu, Yue Yu, Bo Jiao, Shuya Ning, Hua Dong, Xun Hou, Zhengjun Zhang, and Zhaoxin Wu. Realizing improved performance of down-conversion white organic

- light-emitting diodes by localized surface plasmon resonance effect of ag nanoparticles. *Organic Electronics*, 31 :234–239, 2016.
- [38] Baptiste Augu e and William L Barnes. Collective resonances in gold nanoparticle arrays. *Physical review letters*, 101(14) :143902, 2008.
- [39] Alastair D Humphrey and William L Barnes. Plasmonic surface lattice resonances on arrays of different lattice symmetry. *Physical Review B*, 90(7) :075404, 2014.
- [40] Alastair D Humphrey, Nina Meinzer, Timothy A Starkey, and William L Barnes. Surface lattice resonances in plasmonic arrays of asymmetric disc dimers. *ACS Photonics*, 3(4) :634–639, 2016.
- [41] A Fujiki, T Uemura, N Zettsu, M Akai-Kasaya, A Saito, and Y Kuwahara. Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of au nanoparticles in an organic electroluminescence diode. *Applied Physics Letters*, 96(4) :14, 2010.