



UNIVERSITE MOULOU D MAMMERRI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE



## Mémoire de Master

SPECIALITE PHYSIQUE

*Option :*

*Physique de l'Interaction Rayonnement Matière*

**Thème :**

---

### **Exaltation de l'émission des OLED par plasmon de surface localisé**

---

Proposé et dirigé par :

- Pr. Omar LAMROUS
- Pr. Azzedine BOUDRIOUA

Présenté par :

M<sup>elle</sup> Sarra MITICHE

Soutenu le 05-09-2015 devant le jury:

Mr. Hamid BOUZAR

Professeur

UMMTO

President

Mr. Djamel DEGHCHE

MCB

UMMTO

Examineur

2014-2015

*A tous ceux qui me sont  
chers.*

# Remerciements

*Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe de Modélisation et Optimisation des Systèmes Électromagnétiques du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de Tizi-Ouzou. En particulier, le Pr.Omar LAMROUS pour le bon suivi de mon travail, et surtout pour ses encouragements qui m'ont aidé à surmonter tous les obstacles rencontrés lors de ce stage de Master. Je remercie également le Pr.Abderrahmane BELKHIR et le Dr.Mahdi HAMIDI pour leur aide inestimable à l'élaboration de ce travail.*

*Un grand merci au Pr.Azzedine BOUDRIOUA et au Dr.Mahmoud CHAKAROUNE ainsi qu'à toute l'équipe de Photonique Organique et Nanostructures du Laboratoire de Physique des Lasers (LPL) de l'université Paris XIII, pour m'avoir ouvert les portes de leur laboratoire, et permit d'effectuer la partie expérimentale de mon travail. Je leur suis également reconnaissante pour l'accueil chaleureux dont ils ont fait preuve, et pour leur investissement dans mon travail.*

*Je tiens également à exprimer ma gratitude envers M<sup>elle</sup> Samira KHADIR qui a été mon guide lors de ce stage d'initiation à la recherche.*

*Ma reconnaissance va également à l'ensemble des chercheurs du LPCQ, à leur tête le directeur de laboratoire le Pr.Hamid BOUZAR.*

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

*Pour finir, je remercie tous les membres de ma famille ainsi que mes amis, en particulier mes parents, mon frère, ma tante Farida, mon oncle Chabane et mon grand père Arab pour leur soutien et leur aide tout au long de mes études.*

## Résumé

Le plasmon de surface localisé est une oscillation collective des électrons de conduction à la surface d'une nanoparticule métallique sous radiation lumineuse. Lorsque cette nanoparticule est placée au voisinage d'un émetteur, ce dernier peut exciter des modes plasmons de surface localisés induisant une augmentation de son émission spontanée. Ceci ne peut être réalisé qu'à condition d'accorder la position de la résonance plasmonique à la longueur d'onde d'émission de l'émetteur. Cette procédure est exploitée dans cette étude pour améliorer l'émission spontanée du composé organique d'une OLED. Nous avons donc effectué des simulations par la méthode FDTD des effets plasmoniques dans des réseaux bipériodiques de nanoparticules métalliques de différentes formes, tailles et natures chimiques, afin de déterminer la structure plasmonique qui résonne à la même longueur d'onde d'émission de l'OLED étudiée. Par la suite, nous avons élaboré, par la méthode de dépôt sous phase vapeur, des OLED rouges comportant des clusters d'argent. Nous avons étudié l'effet de la distance entre la couche émissive de l'OLED et les clusters d'argent.

## Abstract

The localized surface plasmon is a collective oscillation of the conduction electrons on the surface of a metallic nanoparticle under light radiation. When the nanoparticle is placed in the vicinity of a transmitter, it can excite localized surface plasmon modes inducing an increase in its spontaneous emission. This increase can occur when the plasmon resonance is the same that of the transmitter. This procedure was used in our study to enhance the spontaneous emission of the organic compound of an OLED. For this, we have made FDTD simulations of plasmonic effects in biperiodical grids of metallic nanoparticles that have various shapes, sizes and chemical natures, in order to determine the plasmon structure which resonates at the same emission wavelength of the studied OLED. Then, we have elaborated by thermal evaporation red OLEDs containing silver clusters. We have studied the effect of the distance between the emissive layer of the OLED and silver clusters.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>8</b>
<b>1 Généralités sur les effets plasmoniques dans les métaux</b>	<b>10</b>
1.1 Propriétés optiques des métaux . . . . .	10
1.1.1 Contribution intra-bande - Modèle de Drude . . . . .	11
1.1.2 Contribution inter-bande - Modèle de Drude Lorentz . . . . .	11
1.1.3 Modèle de Drude à deux points critiques . . . . .	12
1.2 Effets plasmoniques dans les métaux . . . . .	13
1.2.1 Plasmon de volume . . . . .	13
1.2.2 Plasmon de surface . . . . .	13
1.2.3 Modèles théoriques de calcul des plasmons de surface . . . . .	15
1.2.4 Influence des différents paramètres intrinsèques sur la résonance plasmonique . . . . .	18
1.2.5 Exemples d'application des plasmons de surface localisés . . . . .	19
<b>2 Étude numérique des effets plasmoniques dans des réseaux de nanoparticules métalliques</b>	<b>22</b>
2.1 Rappel sur la méthode FDTD . . . . .	22
2.1.1 Principe de la FDTD . . . . .	22
2.1.2 Stabilité numérique . . . . .	24
2.1.3 Dispersion numérique . . . . .	24
2.1.4 Conditions aux limites . . . . .	24
2.2 Test de validation du code FDTD utilisé . . . . .	25
2.3 Étude numérique de l'influence des paramètres intrinsèques de la nanoparticule et du milieu environnant sur la résonance plasmonique . . . . .	26
2.3.1 Effet de la forme des nanoparticules . . . . .	26
2.3.2 Effet de la nature chimique des nanoparticules . . . . .	29
2.3.3 Effet de l'espacement entre les nanoparticules . . . . .	29
2.3.4 Effet de la taille des nanoparticules . . . . .	29
2.3.5 Effet de la hauteur des nanoparticules . . . . .	32
2.3.6 Effet de la polarisation du réseau . . . . .	32
2.3.7 Effet de l'allongement de la particule dans la direction de polarisation . . . . .	32
2.3.8 Effet du milieu diélectrique environnant . . . . .	33
2.4 Etude numérique des effets plasmoniques dans une OLED . . . . .	35
<b>3 Étude expérimentale des effets plasmoniques dans une OLED</b>	<b>39</b>
3.1 Généralités sur les OLED . . . . .	39
3.1.1 Structure d'une OLED . . . . .	39
3.1.2 Injection des charges électriques dans une OLED . . . . .	40
3.1.3 Transport des charges dans une OLED . . . . .	40
3.1.4 Recombinaison . . . . .	40

3.2	Étude expérimentale de l'effet de la distance entre la couche émissive et la structure plasmonique dans une OLED rouge . . . . .	41
3.2.1	Structure de l'OLED étudiée . . . . .	41
3.2.2	Préparation des échantillons . . . . .	41
3.2.3	Procédure de fabrication des OLED . . . . .	41
3.2.4	Techniques de caractérisation . . . . .	44
3.2.5	Résultats et analyse . . . . .	46
	<b>Conclusion générale</b>	<b>50</b>

# Table des figures

1	Coupe de Lycurgus. . . . .	8
1.1	A gauche la partie réelle de la fonction diélectrique de l'or mesurée expérimentalement par Johnson et Christy et ajustée par les modèles de Drude et Drude-Lorentz, à droite sa partie imaginaire [8]. . . . .	12
1.2	Comparaison entre les valeurs expérimentales de la fonction diélectrique de l'or [7] avec les modèles à L4 et à D2CP [11] : (a) Partie réelle (b) Partie imaginaire. . . . .	13
1.3	(a) Vision schématique de la propagation des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal.(b) Composante normale du champ électrique du plasmon de surface selon la direction z perpendiculaire à la surface [13]. . . . .	14
1.4	Relation de dispersion des plasmons de surface [14]. . . . .	15
1.5	Illustration de la distribution des charges dans une nanoparticule oscillant sous l'influence du champ électrique dans les conditions de l'approximation quasi-statique [1]. . . . .	16
1.6	Distribution de la charge à la surface d'une nanoparticule de taille comparable à la longueur d'onde de la lumière incidente [1]. . . . .	17
1.7	Spectre d'absorption optique pour des NPs d'argent avec différentes tailles calculé avec la théorie de Mie [1]. . . . .	18
1.8	Spectre d'absorption optique pour des NPs d'or dans des milieux de constantes diélectriques différentes calculé avec la théorie de Mie [1]. . . . .	19
1.9	Position de la résonance plasmon pour différentes géométries de NPs d'or [16]. . . . .	19
2.1	A gauche : Maille élémentaire de Yee, A droite : Discrétisation temporelle dans le schéma de Yee. . . . .	23
2.2	A gauche : Image MEB d'un réseau carré de nanoparticules d'or, A droite : Spectre d'extinction optique du réseau de nanoparticules pour différents rapports d'aspect : $r=1.8$ (spectre C) et $r=4.8$ (spectre D) [17]. . . . .	25
2.3	A gauche : Structure FDTD, au centre : Spectre d'extinction pour différents rapports d'aspect, à droite : Évolution de la position de résonance plasmonique en fonction du rapport d'aspect des nanoparticules. . . . .	26
2.4	(a) Cylindre à base astroïde, (b) Astroïde, (c) Ellipsoïde, (d) Losange, (e) Triangle. . . . .	27
2.5	Paramètres géométriques des nanoparticules. . . . .	27
2.6	Spectre d'extinction optique : (a) Or, (b) Argent. . . . .	28
2.7	Cartographie en champ proche optique pour le réseau de cylindres à base astroïde en argent : (a) $\lambda = 553nm$ , (b) $\lambda = 647nm$ ,(c) $\lambda = 787nm$ . . . . .	28
2.8	Cartographie en champ proche optique pour le réseau de losanges en argent : (a) $\lambda = 471nm$ , (b) $\lambda = 538nm$ ,(c) $\lambda = 595nm$ . . . . .	28
2.9	Cartographie en champ proche optique pour le réseau de triangles en argent : (a) $\lambda = 468nm$ , (b) $\lambda = 533nm$ ,(c) $\lambda = 613nm$ . . . . .	29
2.10	Spectre d'extinction optique d'un réseau de nanoparticules ellipsoïdales en or (spectre noir), en argent (spectre rouge). . . . .	30

2.11	(a) Spectre d'extinction optique de réseaux de nanoparticules losanges en Ag pour différentes périodes. (b) Évolution de la position de la résonance plasmonique en fonction de la période. . . . .	30
2.12	Couplage entre particules. . . . .	31
2.13	(a) Spectre d'extinction optique de réseaux de nanoparticules losanges en Ag pour différentes tailles des nanoparticules. (b) Évolution de la position de la résonance plasmonique en fonction de la taille des nanoparticules. . . . .	31
2.14	(a) Spectre d'extinction optique de réseaux de nanoparticules losanges en Ag pour différentes hauteurs des nanoparticules. (b) Évolution de la position de la résonance plasmonique en fonction de la hauteur des nanoparticules. . . . .	32
2.15	Spectre d'extinction optique de réseaux de nanoparticules triangulaires (a) et losanges allongés (b) en Ag pour une polarisation suivant l'axe des x (spectre noir) et une polarisation suivant l'axe des y (spectre rouge). . . . .	33
2.16	Spectre d'extinction optique de réseaux de nanoparticules en argent et de forme losange allongé suivant la direction de polarisation. . . . .	34
2.17	Spectre d'extinction optique d'un réseau de nanoparticules losange en argent : Dans le vide (spectre noir), avec couche organique (spectre rouge). . . . .	34
2.18	Spectre d'extinction optique pour des nanoparticules en Ag avec et sans couche organique : (a) Losange, (b) Ellipsoïde. . . . .	36
2.19	Spectre d'extinction optique pour des nanoparticules en Ag avec et sans couche organique : (a) Triangle en polarisation x, (b) Triangle en polarisation y. . . . .	36
2.20	Spectre d'extinction optique pour des nanoparticules en Ag avec et sans couche organique : (a) Astroïde, (b) Cylindre à base astroïde. . . . .	37
2.21	Spectre d'extinction optique pour des losanges en Al : Sans couche organique (spectre noir), avec couche organique (spectre rouge), avec couche organique et cathode en Al (spectre vert). . . . .	37
2.22	Spectre d'extinction optique pour des losanges en Al pour différentes épaisseurs de la couche organique. . . . .	38
3.1	Structure d'une Diode Électroluminescente Organique (OLED). . . . .	40
3.2	Récapitulatif des différents matériaux organiques utilisés dans la fabrication des OLED. . . . .	42
3.3	Structure de l'OLED fabriquée. . . . .	43
3.4	Procédure de préparation des échantillons. . . . .	43
3.5	Bâti d'évaporation. . . . .	44
3.6	Intérieur du bâti d'évaporation. . . . .	45
3.7	(a) : (1) Port substrats, (2) Masque organique, (3) Masque métallique. (b) Manettes de contrôle. . . . .	45
3.8	Boite à gants. . . . .	46
3.9	Cellule de mesure des OLED. . . . .	47
3.10	Boite noire. . . . .	47
3.11	Luminance d'OLED rouges en fonction de la tension appliquée : (a) $d_{DCM-Ag} = 35nm$ , (b) $d_{DCM-Ag} = 25nm$ , (c) $d_{DCM-Ag} = 15nm$ . . . . .	48



# Introduction générale

Les nanoparticules de métaux nobles présentent des propriétés optiques remarquables liées au phénomène de résonance plasmons. Leurs effets furent observés et exploités depuis l'antiquité. En effet, les Romains incorporent des nanoparticules métalliques à leurs mosaïques pour obtenir une couleur rouge, et les Mayas à leurs peintures pour avoir une couleur bleu. Ces mêmes propriétés furent aussi exploitées en Égypte antique, au Japon et en Chine pour la coloration des poteries et des verres, mais l'exemple le plus frappant et sans aucun doute celui de la coupe de Lycurgus (400 avant J.C), où l'incorporation de poussière d'or confère à cette coupe une couleur verte en réflexion et une couleur rouge rubis en transmission (figure 1)[1].



FIGURE 1 – Coupe de Lycurgus.

De nos jours, la plasmonique fait l'objet de plusieurs études dans divers domaines allant des technologies de l'information aux énergies renouvelables, tout en passant par la biomédecine et l'électronique.

Au cours de ce stage, nous nous sommes intéressés aux effets plasmoniques introduits dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED pour Organic Light Emitting Diode). Effectivement, en plus de présenter une faible consommation électrique et des coûts de fabrication bas, une amélioration des caractéristiques optiques de ces OLED en présence de structures plasmoniques est démontrée [2-4].

Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux de *M<sup>elle</sup>* Samira KHADIR [5] entrepris dans le cadre de son mémoire de Master II.

Notre contribution comporte deux parties, une partie théorique réalisée au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique de l'université de Tizi Ouzou, et une partie expérimentale effectuée au Laboratoire de Physique des Lasers de l'université Paris XIII.

Nous avons choisi de diviser notre mémoire en trois chapitres. Dans le premier, nous exposerons quelques généralités sur les effets plasmoniques, et passerons en revue les différents modèles analytiques permettant la modélisation des plasmons de surface. Nous terminerons ce chapitre par quelques applications des effets plasmoniques dans les nouvelles technologies.

Le second chapitre sera consacré, dans une première partie, à l'influence des différents paramètres intrinsèques des nanoparticules ainsi que l'environnement extérieur sur la résonance plasmon de surface localisé. Des réseaux bipériodiques de nanoparticules métalliques de différentes tailles, géométries et na-

tures chimiques seront étudiés par simulation FDTD (FDTD pour Finite Difference Time Domain). Dans une seconde partie, nous exposerons les résultats de simulations numériques des effets plasmoniques de nanoparticules introduites dans une OLED.

Le dernier et troisième chapitre sera dédié à la partie expérimentale. Nous décrirons le principe de fonctionnement et les méthodes de fabrication et de caractérisation d'une OLED. Nous terminerons par quelques résultats préliminaires obtenus pour une OLED rouge en présence de clusters d'argent.

# Chapitre 1

## Généralités sur les effets plasmoniques dans les métaux

### Introduction

L'excitation des plasmons de surface dans les nanoparticules métalliques et les films minces métalliques donne lieu à de nouvelles propriétés optiques inobservables à l'état massif. Ceci peut être mis à profit dans divers domaines en particulier pour l'amélioration des caractéristiques optiques des OLED.

Après un bref rappel sur les propriétés optiques des métaux et les modèles décrivant leur fonctions diélectriques, nous exposerons dans ce premier chapitre les notions fondamentales liées aux plasmons de surface, et nous clôturerons par quelques applications des plasmons de surface.

### 1.1 Propriétés optiques des métaux

La réponse optique d'un métal peut être décrite par l'interaction entre le solide, représenté par sa fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  et la lumière assimilée à une onde électromagnétique.

La propagation de cette onde dans le milieu considéré est régie par les équations de Maxwell :

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

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

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

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

où  $\vec{E}$  représente le champ électrique,  $\vec{H}$  le champ magnétique,  $\vec{B}$  l'induction magnétique,  $\vec{D}$  le déplacement électrique,  $\rho_{\text{libre}}$  la densité de charge libre et  $\vec{j}_{\text{libre}}$  la densité de courant des charges libres.

Ces relations sont complétées par les relations constitutives :

$$\vec{D} = \varepsilon(\omega) \vec{E} = \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \vec{E} \quad (1.5)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (1.6)$$

et la loi d'Ohm :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (1.7)$$

Avec  $\varepsilon_0^1, \mu_0^2$  la permittivité et la perméabilité du vide respectivement,  $\sigma$  la conductivité électrique, et  $\tilde{\varepsilon}$  et  $\mu_r$  la permittivité et la perméabilité relative du milieu respectivement (dans la suite du travail, on considérera un milieu non magnétique ainsi  $\mu_r$  sera égale à 1) [6].

La fonction diélectrique relative  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ , qui caractérise la réponse du milieu de propagation de la lumière, est généralement complexe :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \tilde{n}^2 \quad (1.8)$$

$\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  représentent respectivement les parties réelle et imaginaire de  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ , et  $\tilde{n}$  l'indice de réfraction complexe.

Cette fonction peut comporter deux contributions différentes : la contribution intra-bande (modèle de Drude) due aux électrons  $ns - p^1$ , et la contribution inter-bande (modèle de Drude Lorentz) due aux électrons  $(n - 1)d^{10}$ .

### 1.1.1 Contribution intra-bande - Modèle de Drude

Le modèle de Drude permet d'expliquer un certain nombre de propriétés optiques des métaux, en considérant que les électrons sont faiblement liés et se comportent comme un gaz d'électrons libres de densité "n" évoluant dans un réseau d'ions métalliques immobiles. Les interactions électron-électron et électron-ion sont négligées. Ainsi, le mouvement du nuage électronique sera la moyenne des mouvements des électrons individuels.

Sous l'effet d'un champ électromagnétique, l'électron de masse effective "m" oscille et son mouvement est amorti par le biais des collisions avec d'autres électrons libres, des phonons et/ou des défauts. L'ensemble de ces oscillations survient avec une fréquence caractéristique  $\gamma = \frac{1}{\tau}$ , l'inverse du temps moyen entre deux collisions successives [6].

Le principe fondamental de la dynamique permet de décrire le mouvement de l'électron de charge "e" comme suit :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -m\gamma \frac{d\vec{r}}{dt} - e\vec{E} \quad (1.9)$$

où le terme  $-m\gamma \frac{d\vec{r}}{dt}$  représente la force d'amortissement et le terme  $-e\vec{E}$  la force due au champ électrique extérieur appliqué au matériau.

En considérant un champ électrique exciteur monochromatique  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ , la fonction diélectrique relative est donnée par [6] :

$$\tilde{\varepsilon}_D = \tilde{\varepsilon}_{1D} + i\tilde{\varepsilon}_{2D} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.10)$$

où  $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}$  est la pulsation plasmon et  $\varepsilon_\infty$  la fonction diélectrique relative aux fréquences infinies.

La figure 1.1 représente une comparaison entre la fonction diélectrique de l'or mesurée par P.B Johnson et R.W Christy [7] et celle calculée avec le modèle de Drude [8]. Un grand écart pour les grandes énergies et surtout pour la partie imaginaire est noté. Il est dû au fait que les transitions inter-bandes ne sont pas prises en compte par le modèle de Drude.

### 1.1.2 Contribution inter-bande - Modèle de Drude Lorentz

Le modèle de Drude Lorentz rajoute la contribution des électrons de cœur, les plus proches du noyau, ou électrons liés. En considérant que le mouvement est harmonique entre ces électrons et le noyau, on obtient une forme Lorentzienne de la permittivité relative qui s'écrit :

$$\tilde{\varepsilon}_{DL} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} - \frac{\Delta\varepsilon\Omega_l^2}{(\omega^2 - \Omega_l^2) + i\Gamma_l\omega} \quad (1.11)$$

---

1.  $\varepsilon_0 = 8,854187.10^{-12} Fm^{-1}$   
 2.  $\mu_0 = 4\pi.10^{-7} Hm^{-1}$

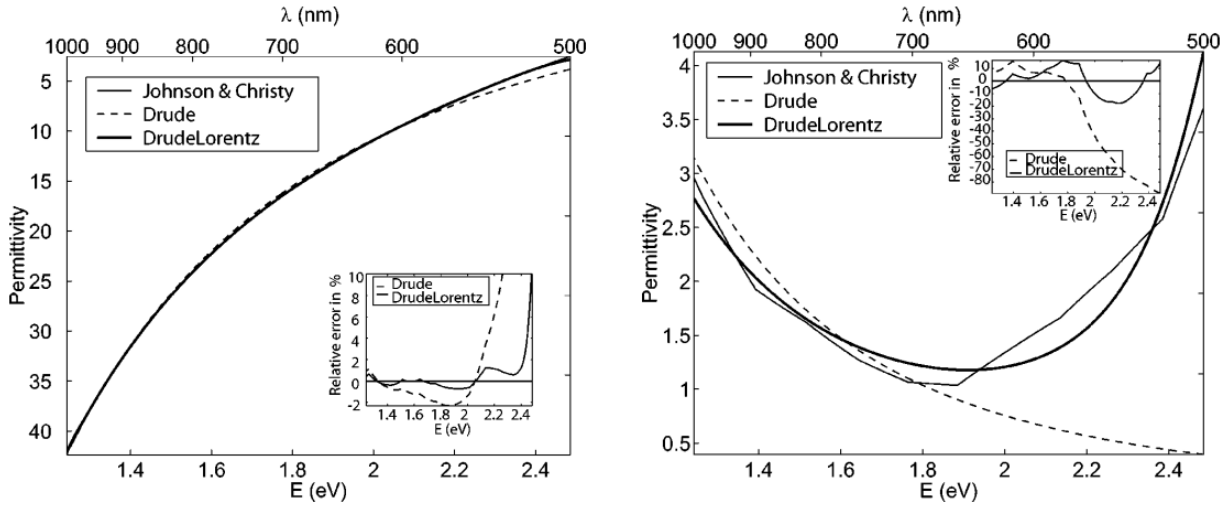


FIGURE 1.1 – A gauche la partie réelle de la fonction diélectrique de l’or mesurée expérimentalement par Johnson et Christy et ajustée par les modèles de Drude et Drude-Lorentz, à droite sa partie imaginaire [8].

où l’on retrouve les quantités  $\omega_p$  et  $\gamma$  déjà définies dans le modèle de Drude.  $\Omega_l$  et  $\Gamma_l$  représentent respectivement la pulsation libre d’oscillation et le coefficient de friction. Le terme  $\Delta\epsilon$  est interprété comme un facteur de pondération entre les deux parties du modèle et  $\epsilon_\infty$  comme une constante permettant d’adapter le modèle aux valeurs expérimentales [9].

Les parties réelle et imaginaire de cette fonction, dans le cas de l’or, sont représentées respectivement sur la figure 1.1 dans laquelle on observe sur l’ensemble du spectre un meilleur accord avec les données expérimentales de P.B Johnson et R.W. Christy [7].

Le modèle de Drude Lorentz décrit suffisamment bien les propriétés optiques de certains métaux nobles comme l’argent. Cependant, dans le cas de l’or, en raison de ses propriétés optiques complexes dans la gamme du visible (les transitions inter-bande sont importantes dans cette gamme), ce modèle reste insuffisant dans l’expression de la fonction diélectrique. Pour pallier à cela, le modèle de *Drude à deux points critiques* est proposé.

### 1.1.3 Modèle de Drude à deux points critiques

Le modèle de Drude à deux points critiques prend en compte la contribution des transitions inter-bandes d’une façon plus complète essentiellement dans la gamme optique. Se basant sur cette approche, Etchegoin et al [10] ont modélisé la fonction diélectrique des métaux par la formule suivante :

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

Avec :

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

Les deux premiers termes de l’équation 1.12 représentent la contribution classique de Drude, et la somme  $\sum_{p=1}^{p=2} G_p(\omega)$  la contribution des transitions inter-bandes avec  $A_p$  l’amplitude,  $\Omega_p$  l’énergie du gap,  $\Phi_p$  la phase et  $\Gamma_p$  l’élargissement.

La figure 1.2 montre une comparaison des valeurs expérimentales de la fonction diélectrique de l’or [7] avec le modèle à *quatre Lorentziennes* (4L) et celui de *Drude à deux points critiques* (D2CP)[11].

Elle démontre la précision du modèle de Drude à deux points critiques dans la description de la fonction diélectrique de l'or avec moins de paramètres à déterminer.

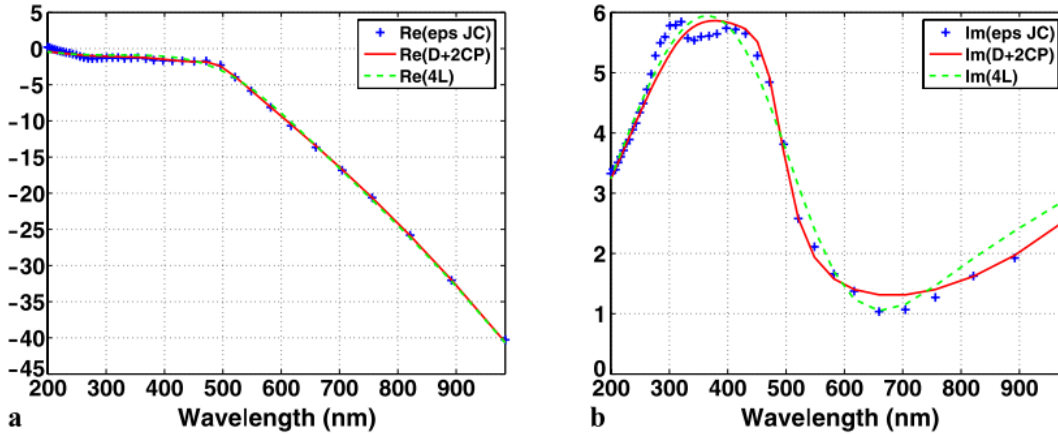


FIGURE 1.2 – Comparaison entre les valeurs expérimentales de la fonction diélectrique de l'or [7] avec les modèles à L4 et à D2CP [11] : (a) Partie réelle (b) Partie imaginaire.

## 1.2 Effets plasmoniques dans les métaux

Le modèle de Drude fait apparaître une pulsation particulière dans le réseau cristallin des métaux, la pulsation plasmon. A cette pulsation, un mode longitudinal peut se propager dans le métal, *le plasmon de volume*. L'oscillation des électrons est aussi possible à l'interface entre un métal et un milieu diélectrique. Les ondes qui se propagent à l'interface sont alors appelées *plasmons de surface* [12].

### 1.2.1 Plasmon de volume

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

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

L'énergie de ces plasmons est de l'ordre de 10 à 20 eV. Il n'est donc pas possible de les exciter avec une excitation optique dans le visible, d'où la nécessité d'utiliser des électrons ou des rayons X pour les exciter [5].

### 1.2.2 Plasmon de surface

Un plasmon de surface est une onde électromagnétique se propageant à l'interface entre un métal et un diélectrique. Cette onde provient du couplage entre les photons incidents et les électrons libres proches de l'interface.

On distingue deux types de plasmons de surface : *les plasmons de surface délocalisés* et *les plasmons de surface localisés*.

### Plasmon de surface délocalisé

Ce type de plasmon de surface se propage sur des surfaces métalliques planes. Des fluctuations longitudinales de la densité d'électrons de surface se propagent le long de l'interface diélectrique-métal de manière couplée avec une onde électromagnétique évanescence (figure 1.3).

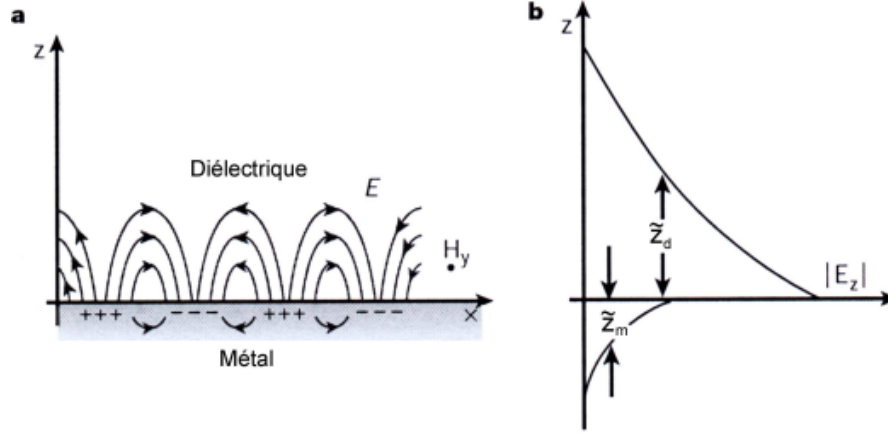


FIGURE 1.3 – (a) Vision schématique de la propagation des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal. (b) Composante normale du champ électrique du plasmon de surface selon la direction  $z$  perpendiculaire à la surface [13].

Il a été établi, en appliquant les conditions de continuité des champs électrique et magnétique à l'interface diélectrique-métal, que ces ondes électromagnétiques, les plasmons, ne peuvent exister que pour une polarisation TM, et que leurs constantes diélectriques respectives doivent vérifier  $\epsilon_D \epsilon_m < 0$  [13].

Cette excitation de surface obéit à la relation de dispersion suivante :

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m(\omega)\epsilon_D(\omega)}{\epsilon_m(\omega) + \epsilon_D(\omega)}} \quad (1.15)$$

[6] où  $k_{sp}$  désigne le vecteur d'onde de propagation du plasmon dans la direction  $x$ , sur la surface métallique.

La figure 1.4 représente la relation de dispersion 1.15. On note que la courbe de dispersion des plasmons de surface reste toujours strictement en dessous de la courbe dite *ligne de lumière*, à laquelle correspond la relation de propagation dans le vide. Cette absence d'intersection entre la ligne de lumière et la courbe de dispersion des plasmons de surface interdit tout couplage ou résonance entre une onde électromagnétique du domaine du visible en particulier, et un mode de propagation des plasmons de surface [14].

Pour exciter et observer des plasmons de surface, il faut donc se servir de systèmes optiques à géométrie particulière. Les plus utilisés sont des montages par prisme à indice  $n$  plus élevé que celui  $n_d$  du diélectrique, comme dans le cas d'une configuration *Otto* ou *Kretschmann* [12], confinant le plasmon de surface. Le vecteur d'onde de l'émission radiative est augmenté grâce à l'indice du prisme, ainsi sa relation de dispersion sera supérieure à celle de l'air. La projection du vecteur d'onde sur la surface peut alors parfaitement s'accorder à celle du plasmon de surface.

Une seconde méthode, largement répandue, consiste à structurer l'interface métal/diélectrique ramenant ainsi, par effet de diffraction par le réseau, les vecteurs d'onde au-dessus de la droite définie par  $\omega = \frac{ck}{n_d}$  [6, 12].

Il existe une autre forme de plasmons de surface qui eux peuvent être excités directement en éclairant le métal avec une source de lumière. Ces plasmons de surface sont dit *plasmons de surface localisés*.

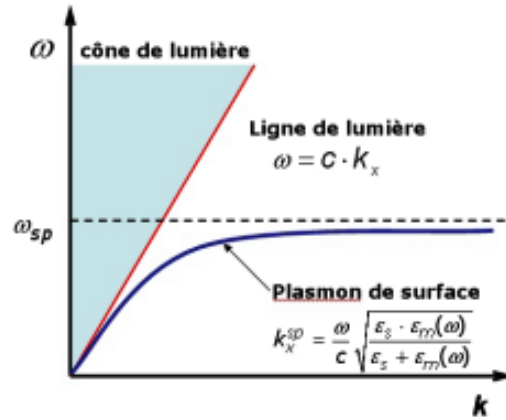


FIGURE 1.4 – Relation de dispersion des plasmons de surface [14].

### Plasmon de surface localisé

Le plasmon de surface localisé (LSP) est une oscillation collective et cohérente des électrons de conduction à la surface d'une particule métallique de taille nanométrique sous l'action d'un champ électrique extérieur. A l'inverse des plasmons de surface délocalisés, les LSP peuvent être directement excités par la lumière incidente (pas besoin de milieu de couplage) et sont confinés à l'échelle de la nanoparticule. Ces propriétés très intéressantes conférant aux LSP un grand intérêt de la part des nano-opticiens avec l'étude des effets de la taille, de la forme, de la nature de la nanoparticule et de la matrice diélectrique hôte (ou du substrat en cas de dépôt) sur la position et la largeur de la résonance plasmon de surface localisé (LSPR).

#### 1.2.3 Modèles théoriques de calcul des plasmons de surface

Quand une particule est sous l'action d'un champ électromagnétique, ses électrons se mettent à osciller transformant ainsi une partie de l'énergie de l'onde incidente par un processus d'absorption. Ces mêmes électrons peuvent être accélérés et émettre une énergie par un processus de diffusion. L'atténuation du faisceau incident d'intensité  $I_0$  sera alors caractérisée par la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$ <sup>3</sup> donnée par :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} = \frac{W_{abs} + W_{diff}}{I_0} \quad (1.16)$$

où  $W_{abs}$  et  $W_{diff}$  représentent respectivement la puissance absorbée et diffusée par la particule, et  $\sigma_{abs}$ <sup>4</sup> et  $\sigma_{diff}$ <sup>5</sup> les sections efficaces d'absorption et de diffusion respectivement [6].

Le choix d'un modèle de calcul de ces sections efficaces est dicté par la taille de la nanoparticule par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente.

#### Approximation quasi-statique (approximation dipolaire)

L'approximation dipolaire offre une équation simple pour calculer la lumière absorbée par une nanoparticule dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente ( $< 100$  nm). Dans ce cas,

3. Surface fictive représentant la capacité d'une particule à enlever des photons d'un faisceau incident [1].

4. Section géométrique fictive d'une particule totalement opaque absorbant le même nombre de photons que la particule étudiée [1].

5. Section géométrique fictive d'une particule totalement diffusive qui a la même efficacité de diffusion que la particule étudiée [1].



le champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule sera alors considéré comme uniforme, et la particule pourra être décrite par un dipôle électrique (figure 1.5).

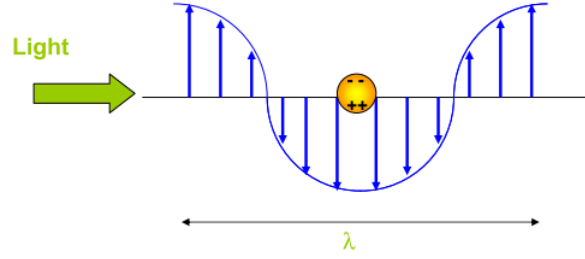


FIGURE 1.5 – Illustration de la distribution des charges dans une nanoparticule oscillant sous l'influence du champ électrique dans les conditions de l'approximation quasi-statique [1].

Dans le cadre de cette approche, la nanoparticule sera considérée dans sa forme géométrique la plus adéquate (de par sa symétrie) pour un tel traitement analytique : une sphère isotrope, homogène, de diamètre  $2R < \frac{\lambda}{10}$  et encapsulée dans une matrice diélectrique de permittivité relative  $\varepsilon_D$ . Les sections efficaces d'extinction et de diffusion de la nanoparticule sont données par :

$$\sigma_{ext} = \frac{V 18\pi \varepsilon_D^{\frac{3}{2}}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_D)^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)} \quad (1.17)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{V^2 144\pi^4 \varepsilon_D^2}{\lambda^4} \frac{(\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_D)^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_D)^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)} \quad (1.18)$$

où  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  représentent les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de la nanoparticule et  $V$  son volume [6].

Le rapport des deux sections efficaces varie comme le volume de la nanoparticule :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \quad (1.19)$$

Ainsi, pour des nanoparticules de petite dimension, la diffusion est négligeable et l'extinction est largement dominée par l'absorption ( $\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$ ).

L'approximation dipolaire ne se restreint pas qu'aux nanoparticules sphériques, elle peut être étendue au cas de nanoparticules ellipsoïdales.

Pour un ellipsoïde défini par ses trois axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  ( $a > b > c$  et  $a \ll \lambda$ ) et une polarisation de l'onde électromagnétique suivant l'axe  $i$ , la section efficace d'extinction s'exprime comme [6] :

$$\sigma_{ext} = \frac{V 2\pi \varepsilon_D^{\frac{3}{2}}}{L_i \lambda} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{(\varepsilon_1(\lambda) + \frac{1-L_i}{L_i} \varepsilon_D)^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)} \quad (1.20)$$

avec :

$$\sum_{i=1}^3 L_i = 1 \quad (1.21)$$

Le terme  $L_i$  est le facteur géométrique le long de l'axe de polarisation  $i$  et vaut :

- Pour une sphère :  $L_a = L_b = L_c = \frac{1}{3}$  [6]
- Pour un ellipsoïde :  $a \neq b \neq c$ ,  $L_a \neq L_b \neq L_c$  [15]

– Pour un sphéroïde aplati (oblate) :  $a=c>b$  ,  $L_a = L_c$

$$L_a = \frac{g(e)}{2e^2} \left( \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} g(e) \right) - \frac{g^2(e)}{2} \quad (1.22)$$

avec  $g(e) = \sqrt{\frac{1-e^2}{e^2}}$  et  $e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2}$  [15]

– Pour un sphéroïde allongé (prolate) :  $a>b=c$ ,  $L_b = L_c$

$$L_a = \frac{1-e^2}{e^2} \left( -1 + \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right) \right) \quad (1.23)$$

où  $e^2 = 1 - \frac{c^2}{a^2}$  [15]

Quand la taille des nanoparticules augmente ( $2R > \frac{\lambda}{10}$ ), l'approximation quasi-statique n'est plus valable. En effet, le champ électrique à l'intérieur de la nanoparticule ne peut plus être considéré comme uniforme (figure 1.6). Ainsi, des termes multipolaires viendront s'ajouter à l'équation (1.20). Pour rendre compte de ces modes multipolaires de la LSPR, on aura recours à la théorie de Mie.

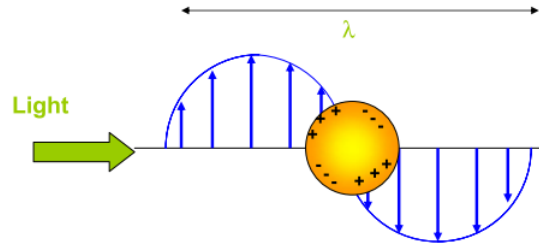


FIGURE 1.6 – Distribution de la charge à la surface d'une nanoparticule de taille comparable à la longueur d'onde de la lumière incidente [1].

## Théorie de Mie

La théorie de Mie permet de calculer les champs diffusés et absorbés par des particules de forme sphérique, homogènes, isotropes, non magnétiques et dont d'interaction entre elles est négligeable. Basée sur la résolution des équations de Maxwell, cette théorie repose sur l'utilisation d'un système approprié de coordonnées curvilignes qui permettent de représenter le champ électromagnétique comme la somme de deux sous-champs : l'un est tel que son vecteur électrique n'a pas de composante radiale tandis que l'autre a un vecteur magnétique avec cette propriété. En appliquant les conditions aux limites, on aboutit à un système d'équations différentielles. Celles-ci sont résolues pour les deux sous-champs sous forme de séries infinies. Les sections efficaces d'extinction et de diffusion qui en découlent sont données par :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}[a_L + b_L] \quad (1.24)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) [|a_L|^2 + |b_L|^2] \quad (1.25)$$

avec :

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi_L(x)\psi'_L(mx)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \eta_L(x)\psi'_L(mx)} \quad (1.26)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi_L(x)\psi'_L(mx)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \eta_L(x)m\psi'_L(mx)} \quad (1.27)$$

où  $k$  est le vecteur d'onde de la lumière dans la matrice diélectrique,  $x=k.R$  le paramètre de taille,  $\psi_L$  et  $\eta_L$  les fonctions de Bessel-Riccati et  $m = \frac{n}{n_D}$  avec  $n$  et  $n_D$  les indices de réfractons du métal et du diélectrique [6].

## Théories des fonctions diélectriques effectives

Cette approche consiste à remplacer le système hétérogène formé par les nanoparticules et le milieu diélectrique environnant par un milieu homogène avec une fonction diélectrique effective ( $\epsilon_{eff1} + \epsilon_{eff2}$ ). Les théories reposant sur cette approche sont nombreuses, on peut en citer celle de Newton, Beer-Gladstone, Landau-Lifschitz et celle de Maxwell-Garnett. L'approche des fonctions diélectriques effectives constitue la meilleure approche dans le cadre de ces théories. En effet, elle possède la capacité d'être modifiée et adaptée pour tenir compte des interactions entre les particules et leur formes non sphériques [1, 6].

### 1.2.4 Influence des différents paramètres intrinsèques sur la résonance plasmonique

#### Effet de la taille

Lorsque les nanoparticules sont plus petites que la longueur d'onde de la lumière incidente, la dépendance de la résonance plasmonique à la taille des nanoparticules affecte l'intensité et la largeur de la bande de résonance, alors que son effet sur la position du pic est négligeable (figure 1.7). Par contre, lorsque la taille des nanoparticules devient comparable à la longueur d'onde, la bande de résonance se scinde en plusieurs pics correspondant aux modes multipolaires.

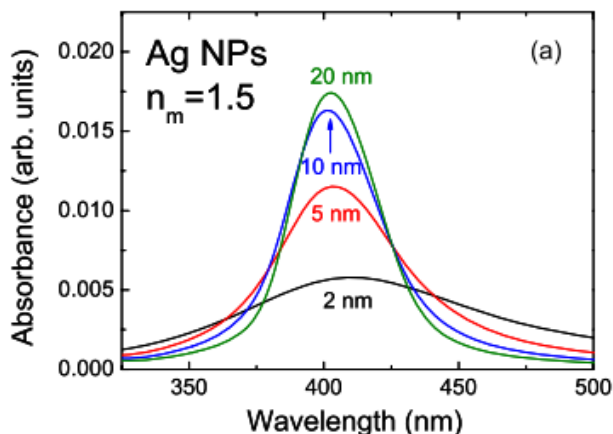


FIGURE 1.7 – Spectre d'absorption optique pour des NPs d'argent avec différentes tailles calculé avec la théorie de Mie [1].

#### Effet du milieu environnant

L'excitation des plasmons de surface dépend fortement du milieu diélectrique environnant. En effet, lorsque la constante diélectrique de ce dernier augmente, on note un déplacement de la bande de résonance vers les grandes longueurs d'onde, accompagnée d'une augmentation de son intensité (figure 1.8).

#### Effet de l'interaction entre les nanoparticules

Si les nanoparticules sont assez proches, le champ appliqué à l'une d'elle sera alors la somme du champ incident et celui créé par les nanoparticules adjacentes. Cela se traduit généralement par un décalage de la bande de résonance vers la rouge.

#### Effet de la forme des nanoparticules

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la particule. Dans le cas de NPs de

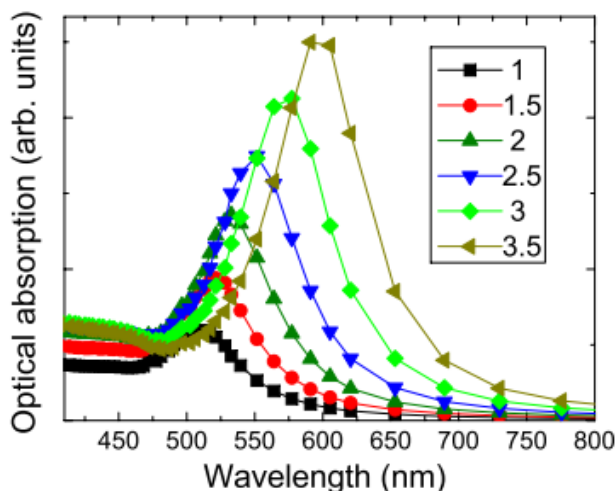


FIGURE 1.8 – Spectre d’absorption optique pour des NPs d’or dans des milieux de constantes diélectriques différentes calculé avec la théorie de Mie [1].

forme ellipsoïdale, la résonance se dédouble. Ensuite pour des NPs plus exotiques, les résonances peuvent être considérablement déplacées comme le montre la figure ci-dessous (figure 1.9 ) [16].

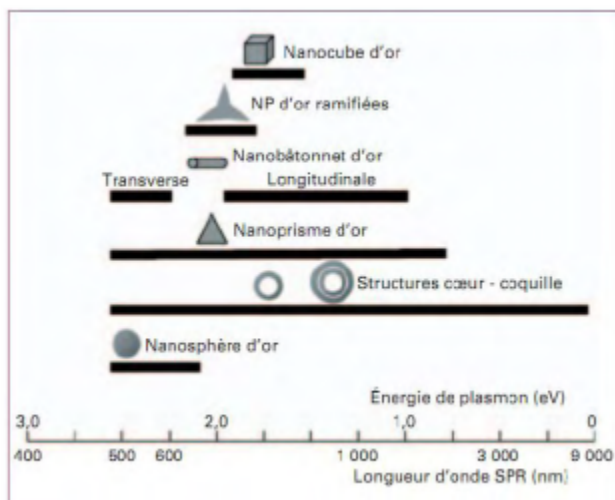


FIGURE 1.9 – Position de la résonance plasmon pour différentes géométries de NPs d’or [16].

### 1.2.5 Exemples d’application des plasmons de surface localisés

Les possibilités de concentrer, d’amplifier et de manipuler la lumière à l’échelle nanométrique à travers les plasmons de surface en font un sujet captivant dont les applications touchent divers domaines.

#### Bio-médecine

Les nanoparticules métalliques sont utilisées, par exemple, pour :

**La détection des séquences d'ADN en remplacement des colorants organiques fluorescents :**

Contrairement à ces derniers, les nanoparticules métalliques présentent l'avantage de leur grande stabilité quelque soit l'environnement, mais aussi une détection plus aisée des organismes biologiques grâce à la grande section efficace d'extinction associée à leurs résonance plasmon de surface [6] [1].

**L'étiquetage cellulaire :** Des nanoparticules sont fonctionnalisées avec des bio-molécules présentant une affinité pour certaines espèces cellulaires et sont ensuite introduites dans des cultures cellulaires. Cette technologie est particulièrement utile à l'identification des cellules cancéreuses. Non fonctionnalisées, les nanoparticules ont tendance à s'accumuler dans le cytoplasme des cellules fournissant ainsi l'information d'étiquetage anatomique de cette dernière [1].

**L'hyperthermie :** Des nanobâtonnets sont fonctionnalisés pour se lier avec des cellules malignes spécifiques. Lorsque les tissus sont illuminés avec un laser à la fréquence de résonance plasmon de surface, l'énergie absorbée par les nanobâtonnets est partiellement convertie en chaleur ce qui anéantit la cellule visée [1].

**L'administration des médicaments :** Le médicament est revêtu d'une enveloppe constituée d'un polymère sur lequel des nanoparticules d'or, fonctionnalisées du côté extérieur avec des anticorps pour les cellules spécifiques, reposent. Une fois que l'ensemble a atteint les cellules cibles, la région est irradiée avec une lumière à la fréquence de résonance plasmonique libérant ainsi le médicament à la région et à l'heure souhaitée [1].

**Énergie solaire**

Des augmentations de 10 à 15% de l'efficacité des cellules photovoltaïques ont pu être obtenues en incorporant des nanoparticules d'or et d'argent dans les cellules solaires. En effet, des nanoparticules métalliques peuvent être placées sur la surface du dispositif et diffuser la lumière arrivant en incidence normale le long des couches absorbantes. Mais aussi, elles peuvent être disposées à l'interface des jonctions pour améliorer l'efficacité d'absorption.

**Technologie de l'information**

La taille nanométrique des plasmons de surface pose de nouvelles méthodes de manipulation de la lumière, de la lecture et de l'écriture d'informations dans des tailles significativement plus petites que la longueur d'onde. Tandis que l'énorme section efficace d'absorption et de diffusion permet la détection de très petits signaux. Ainsi, les plasmons de surfaces peuvent être utilisés pour concevoir des antennes, des lentilles etc. De plus, l'incorporation de nanoparticules métalliques dans les photo-détecteurs augmente leur efficacité et permet de réduire leur taille, donnant des appareils plus rapides avec une consommation d'énergie réduite [1].

**La diffusion Raman exaltée de surface (SERS :Surface Enhanced Raman Scattering)**

La spectroscopie Raman fournit une analyse détaillée de la structure chimique d'un objet. La section efficace de diffusion Raman d'un petit objet est souvent faible et son signal ne pourra être détecté sans utiliser un processus d'exaltation efficace de la diffusion. L'amplification du champ électrique local suivant la résonance des plasmons de surface localisés est mise à profit pour mener des expériences en diffusion Raman exaltée de surface (SERS). Cet effet se produit en présence de particules métalliques de rugosité particulière ou pour des petits agrégats métalliques, ce qui permet de détecter spécifiquement des espèces avec des concentrations extrêmement faibles.

**Exaltation de l'émission des OLED**

Il a été démontré que l'utilisation de nanoparticules métalliques présentant des résonances de plasmons de surface permet l'exaltation de l'émission spontanée du composé organique de la couche émettrice

d'une OLED (Diode électroluminescente organique). Certains travaux rapportent une augmentation de la luminescence des OLED par effet plasmonique d'un facteur 20 par rapport à une structure similaire sans nanoparticules NPs et une amélioration importante des caractéristiques optiques de l'OLED [2-4]. Cette application potentielle des effets plasmoniques vas constituer l'objet de ce stage.

### **Conclusion**

Dans ce présent chapitre, nous avons exposé les différents mécanismes régissant l'interaction de la lumière avec les métaux. Nous avons ensuite décrit l'influence des différents paramètres intrinsèques sur la résonance plasmonique, et nous avons conclu ce chapitre par quelques applications exploitant les nanoparticules métalliques. La simulation des effets plasmoniques peut être envisagée par la méthode FDTD qui fera l'objet du chapitre suivant.

## Chapitre 2

# Étude numérique des effets plasmoniques dans des réseaux de nanoparticules métalliques

### Introduction

Ce chapitre est consacré d'une part à la simulation de l'influence des différents paramètres intrinsèques des nanoparticules sur la résonance plasmon de surface localisé, et d'une autre part à la simulation des effets plasmoniques dans les OLED. La méthode utilisée est celle des différences finies dans le domaine temporel (FDTD pour Finite Difference Time Domain). Nous entamerons ce chapitre par une description succincte de la méthode FDTD, suivie par une validation de notre code en confrontant nos résultats à ceux obtenus expérimentalement par *Féridj et al* [17]. Par la suite, nous procéderons à un calcul des spectres d'extinction optique pour diverses structures bipériodiques carrées de nanoparticules métalliques déposées sur un substrat diélectrique. L'effet des différents paramètres géométriques ainsi que celui de la matrice diélectrique sur ces spectres seront étudiés. Enfin, nous exposerons nos résultats de simulation des effets plasmoniques induits par des nanoparticules incorporées dans une OLED.

### 2.1 Rappel sur la méthode FDTD

La FDTD est une méthode qui permet de résoudre directement les équations de Maxwell pour une structure de profil d'indice quelconque. Bien qu'elle soit consommatrice à la fois en temps de calcul et en espace mémoire, elle a l'avantage d'être rigoureuse, large bande, facile à implémenter, adaptée aux structures périodiques et apériodiques et donne une description directe de l'objet.

#### 2.1.1 Principe de la FDTD

La méthode FDTD repose sur la résolution directe des équations de Maxwell sous forme différentielle dans le cas où le matériau est isotrope, non dispersif, sans sources et transparent (constante diélectrique

purement réelle). Ces relations s'écrivent dans un repère cartésien :

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

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[ \frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right] \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[ \frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right] \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right] \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right] \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right] \quad (2.6)$$

La résolution de ce système d'équations se fait par une discrétisation spatiale et temporelle aux différences finies selon le schéma de Yee [6]. Les composantes du champ électromagnétique sont situées en des points différents dans une maille élémentaire (figure 2.1). Celles du champ électrique  $\vec{E}$  sont calculées suivant les arêtes de la maille, tandis que celles du champ magnétique  $\vec{H}$  le sont perpendiculairement aux faces de la maille.

La discrétisation temporelle quant à elle se fait par un schéma saute-mouton (figure 2.1). Le calcul temporel des composantes magnétiques est décalé d'un demi pas de temps sur celui des composantes électriques qui sont calculées tous les  $n\Delta t$ . Les composantes magnétiques sont donc calculées aux instants  $\Delta t(\frac{1}{2} + n)$ . Cette disposition assure un processus itératif entièrement explicite (pas d'inversion de matrice).

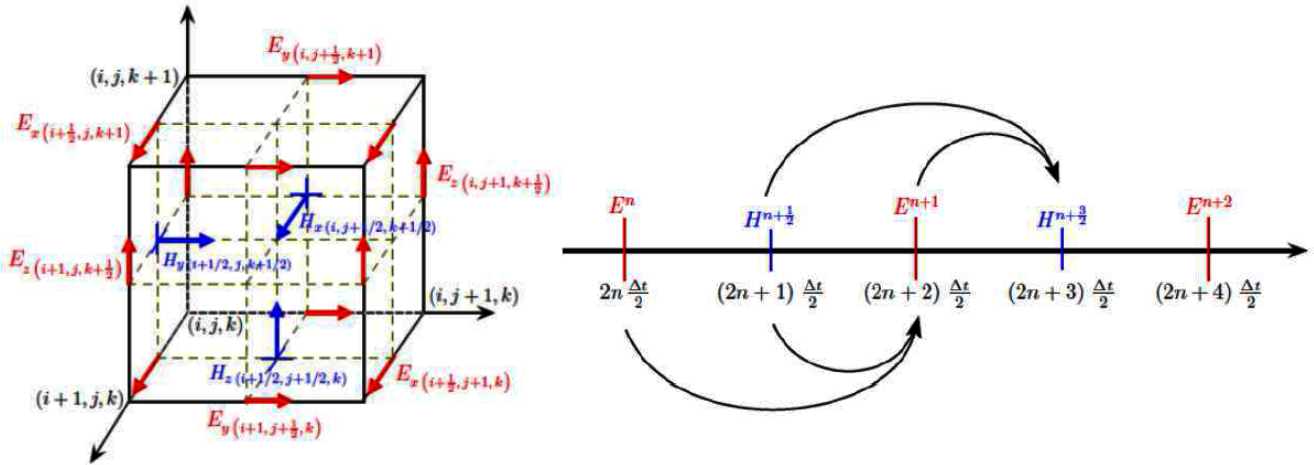


FIGURE 2.1 – A gauche : Maille élémentaire de Yee, A droite : Discrétisation temporelle dans le schéma de Yee.



Après discrétisation, on aboutit au système d'équations suivant :

$$H_{x(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2})}^{n+\frac{1}{2}} = H_{x(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2})}^{n-\frac{1}{2}} - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} [(E_{z(i,j+1,k+\frac{1}{2})}^n - E_{z(i,j,k+\frac{1}{2})}^n) + (E_{y(i,j+\frac{1}{2},k)}^n - E_{y(i,j+\frac{1}{2},k+1)}^n)] \quad (2.7)$$

$$H_{y(i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2})}^{n+\frac{1}{2}} = H_{y(i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2})}^{n-\frac{1}{2}} - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} [(E_{x(i+\frac{1}{2},j,k+1)}^n - E_{x(i+\frac{1}{2},j,k)}^n) + (E_{z(i,j,k+\frac{1}{2})}^n - E_{z(i+1,j,k+\frac{1}{2})}^n)] \quad (2.8)$$

$$H_{z(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k)}^{n+\frac{1}{2}} = H_{z(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k)}^{n-\frac{1}{2}} - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} [(E_{y(i+1,j+\frac{1}{2},k)}^n - E_{y(i,j+\frac{1}{2},k)}^n) + (E_{x(i+\frac{1}{2},j,k)}^n - E_{x(i+\frac{1}{2},j+1,k)}^n)] \quad (2.9)$$

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

$$E_{y(i,j+\frac{1}{2},k)}^{n+1} = E_{y(i,j+\frac{1}{2},k)}^n - \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} [(H_{x(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2})}^{n+\frac{1}{2}} - H_{x(i,j+\frac{1}{2},k-\frac{1}{2})}^{n+\frac{1}{2}}) + (H_{z(i-\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k)}^{n+\frac{1}{2}} - H_{z(i+\frac{1}{2},j+\frac{1}{2},k)}^{n+\frac{1}{2}})] \quad (2.11)$$

$$E_{z(i,j,k+\frac{1}{2})}^{n+1} = E_{z(i,j,k+\frac{1}{2})}^n - \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} [(H_{y(i+\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2})}^{n+\frac{1}{2}} - H_{y(i-\frac{1}{2},j,k+\frac{1}{2})}^{n+\frac{1}{2}}) + (H_{x(i,j-\frac{1}{2},k+\frac{1}{2})}^{n+\frac{1}{2}} - H_{x(i,j+\frac{1}{2},k+\frac{1}{2})}^{n+\frac{1}{2}})] \quad (2.12)$$

avec  $\Delta = \Delta x = \Delta y = \Delta z$  le pas de discrétisation spatiale et  $\Delta t$  le pas de discrétisation temporelle. Ces pas sont choisis de tel sorte à respecter les conditions de stabilité numérique et de dispersion numérique.

### 2.1.2 Stabilité numérique

Le schéma de Yee est soumis à une condition de stabilité qui fixe le pas de discrétisation temporelle  $\Delta t$  à partir des pas de discrétisation spatiale  $\Delta x$ ,  $\Delta y$  et  $\Delta z$ . Ce critère de stabilité est donné par :

$$3 \text{ D} : \Delta t \leq (v_{max} \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}})^{-1}$$

$$2 \text{ D} : \Delta t \leq (v_{max} \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2}})^{-1}$$

$$1 \text{ D} : \Delta t \leq (v_{max} \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2}})^{-1}$$

avec  $v_{max}$  la vitesse maximale de propagation dans le milieu étudié.

### 2.1.3 Dispersion numérique

Dans le grille FDTD, les signaux numériques se propagent au cours du temps avec une vitesse de phase inférieure à la vitesse réelle. Ceci peut provoquer des erreurs de phase, une déformation des signaux, des pertes en amplitudes et un élargissement des impulsions.

Cette dispersion est minimisée en respectant le critère suivant :

$$max(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \leq \frac{\lambda_{min}}{20} \quad (2.13)$$

### 2.1.4 Conditions aux limites

L'annulation du champ aux bords du domaine de calcul FDTD entraine des réflexions non physiques pouvant fortement perturber le signal. Pour contourner ces problèmes aux limites, on peut utiliser la technique PML (Perfectly Matched Layers) de Bérenger ou bien les conditions aux limites périodiques.

#### Conditions PML

La technique PML repose sur la condition d'adaptation d'impédance entre deux milieux de même indice et dont l'un est absorbant. L'onde n'est pas réfléchi à l'interface mais absorbée par le milieu PML. Cette adaptation d'impédance n'était cependant possible qu'a incidence normale. Bérenger contourne ce problème en proposant un milieu absorbant artificiel biaxes. L'onde plane dans le milieu PML est décomposée fictivement en deux ondes, l'une se propageant en incidence normale et absorbée par le

milieu PML, l'autre rasante se propageant parallèlement à l'interface PML-milieu incident et qui ne subit aucune réflexion vers le milieu incident.

Ce type de PML sont conçues pour absorber des ondes propagatrices et non pas des ondes évanescentes. Pour éviter les réflexions parasites de ces ondes évanescentes, les couches PML doivent être placées à une distance minimale  $d \simeq \frac{\lambda_{max}}{2}$  de la structure à étudier.

### Conditions aux limites périodiques

Les conditions aux limites périodiques s'appliquent pour modéliser les réseaux périodiques de type cristaux photoniques. Elles sont directement issues du théorème de Floquet-Bloch. Appliqué aux composantes du champ  $U$  dans une structure de période  $pr$  dans chaque direction de périodicité, ce théorème se traduit par la relation suivante :

$$U(r + pr, t) = U(r, t)e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.14)$$

## 2.2 Test de validation du code FDTD utilisé

Afin de valider notre code FDTD, nous avons repris les structures étudiées expérimentalement par *Féridj et al* [17]. Cette structure consiste en un réseau carré bipériodique (période  $\Lambda = 300nm$ ) de nanoparticules oblates en or, disposées sur une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) surplombant un substrat en verre. L'ensemble de la structure est entourée d'air. Le spectre d'extinction a été mesuré pour un réseau de nanoparticules correspondant à deux valeurs du rapport d'aspect<sup>1</sup> :  $r=1.8$  (spectre C) et  $r=4.8$  (spectre D)(figure 2.2).

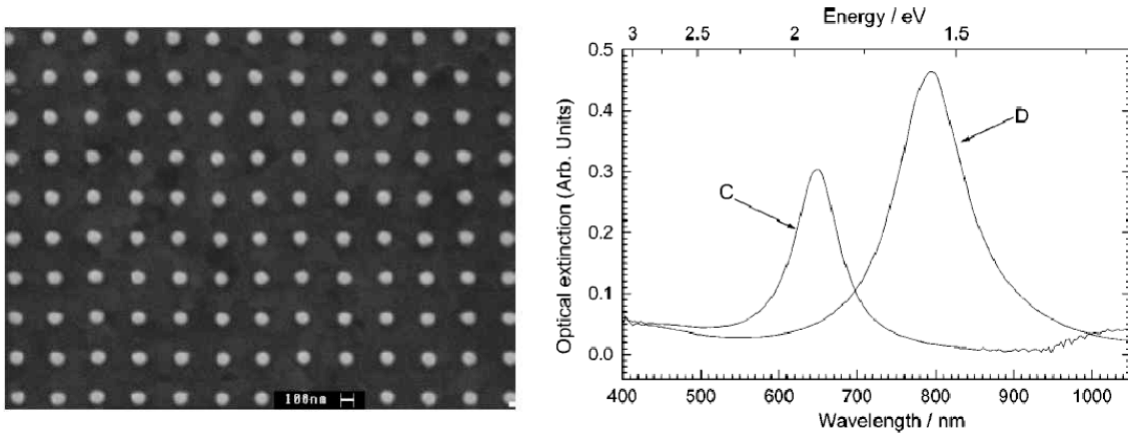


FIGURE 2.2 – A gauche : Image MEB d'un réseau carré de nanoparticules d'or, A droite : Spectre d'extinction optique du réseau de nanoparticules pour différents rapports d'aspect :  $r=1.8$  (spectre C) et  $r=4.8$  (spectre D) [17].

Afin de comparer nos résultats de simulation avec ces résultats expérimentaux, nous avons défini une structure FDTD de nanoparticules d'or de forme cylindrique, déposées sur une couche d'ITO au dessus d'un substrat de verre (figure 2.3). Le milieu incident est l'air ( $n_1 = 1$ ) et la lumière transmise est mesurée dans le substrat en verre ( $n_2 = 1.53$ ). L'indice de réfraction de l'ITO est fixé à  $n=2$ .

Sous incidence normale avec une polarisation parallèle à  $Ox$ , la transmission  $T$  est calculée pour cinq rapports d'aspect différents :  $r=1.8$ ,  $r=3.1$ ,  $r=4.8$ ,  $r=5.1$  et  $r=6.8$ . Les spectres d'extinction<sup>2</sup> optique sont

1. Rapport du diamètre de la section circulaire de la nanoparticule et de sa hauteur.  
 2. Extinction (Absorbance) =  $\log_{10}(\frac{1}{T})$

représentés sur la figure 2.3.

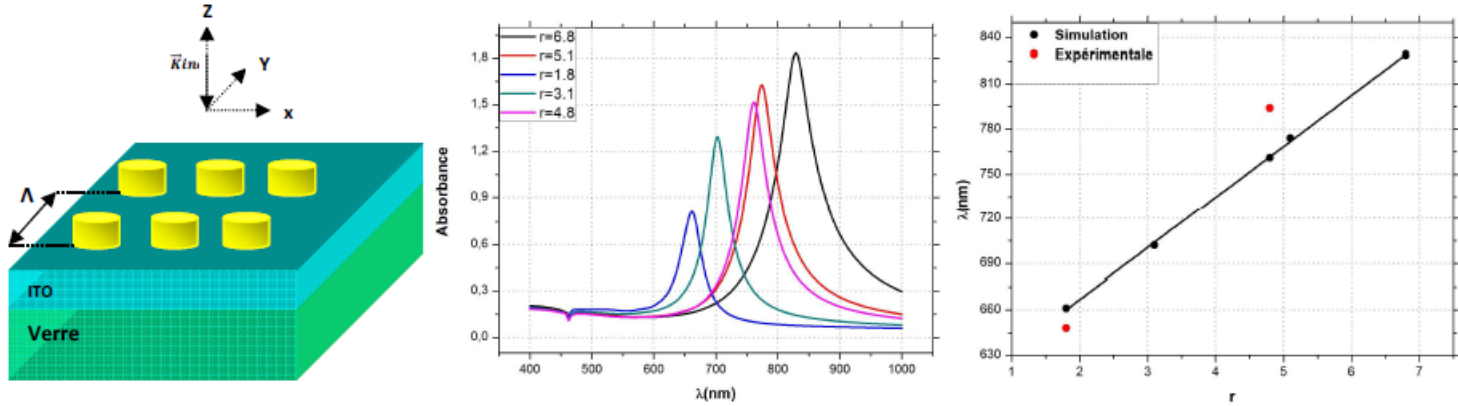


FIGURE 2.3 – A gauche : Structure FDTD, au centre : Spectre d’extinction pour différents rapports d’aspect, à droite : Évolution de la position de résonance plasmonique en fonction du rapport d’aspect des nanoparticules.

Tel que montré sur la figure 2.3, nos spectres d’extinction sont en bon accord avec ceux de Felidj et al (figure 2.2) obtenus expérimentalement [17]. Pour  $r=1.8$ , une résonance plasmon est détectée à  $\lambda = 661nm$ , soit une erreur relative par rapport à la résonance expérimentale ( $\lambda_{SP} = 648nm$ ) de l’ordre de 2 %. Pour  $r=4.8$ , la résonance plasmon est à  $\lambda = 761nm$  ce qui fait une erreur relative de 4.16 % ( $\lambda_{SP} = 794nm$ ). Cette confrontation valide notre code dans le cas de structures métalliques bipériodiques.

Au delà de cette validation, on notera un déplacement de la résonance plasmon de surface vers le rouge lorsque le rapport d’aspect de la nanoparticule augmente (A droite, figure 2.3). Ceci est aussi en accord avec les résultats de la littérature [1, 18].

Ce présent code FDTD est utilisé dans la suite de notre travail pour modéliser le plasmon de surface localisé et déterminer l’influence des différents paramètres intrinsèques des nanoparticules ainsi que celui de la structure OLED sur la résonance plasmon de surface localisé.

## 2.3 Étude numérique de l’influence des paramètres intrinsèques de la nanoparticule et du milieu environnant sur la résonance plasmonique

### 2.3.1 Effet de la forme des nanoparticules

Afin d’étudier l’influence de la forme des nanoparticules sur la résonance plasmonique, nous avons calculé le spectre d’extinction optique pour 5 formes distinctes de nanoparticules d’or (et d’argent) déposées sur une couche d’ITO (épaisseur ITO=30 nm,  $n=2$ ). L’ensemble est positionné au dessus d’un substrat en verre ( $n=1.53$ ). La polarisation du réseau est suivant l’axe Ox ( $E_x$ ). Les différentes formes considérées (le cylindre à base astroïde, l’astroïde, l’ellipsoïde, le losange et le triangle isocèle) sont de même volume (figure 2.4). Les paramètres géométriques des nanoparticules sont rassemblés dans le tableau 2.5 (a,b et c sont les demi axes suivant les axes ox, oy et oz respectivement).

Les spectres d’extinction optique dans le cas de l’or et de l’argent sont représentés sur la figure 2.6, et les cartographies en champ proche optique (à 6nm en dessous des nanoparticules) dans le cas du cylindre à base astroïde, le losange et le triangle en argent sont données sur les figures 2.7, 2.8 et 2.9 respectivement.

La figure 2.6 montre un changement dans la position de la résonance plasmonique ainsi que l’apparition de résonances supplémentaires dans certaines structures (Losange, triangle, l’astroïde et le cylindre à base astroïde), lorsqu’on passe d’une géométrie à une autre. Ces modifications sont essentiellement dues à la

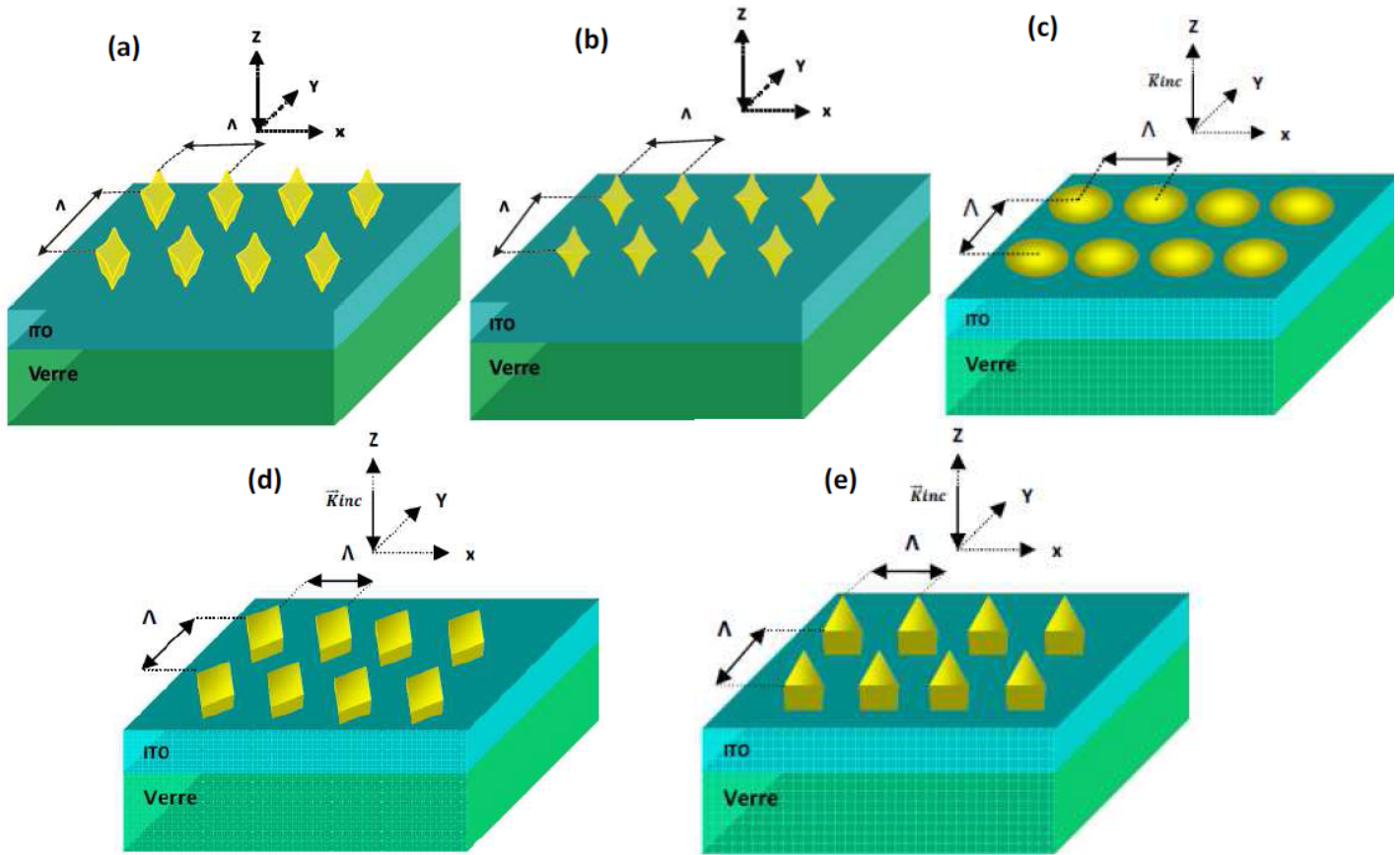


FIGURE 2.4 – (a) Cylindre à base astroïde, (b) Astroïde, (c) Ellipsoïde, (d) Losange, (e) Triangle.

Géométries	Période $\Lambda_x=\Lambda_y$	Hauteur NP	a	b	c	Base (Triangle)	Hauteur (Triangle)
Cylindre à base astroïde	70 nm	50 nm	24 nm	24 nm			
Astroïde	102 nm		40 nm	40 nm	50 nm		
Ellipsoïde	70 nm		24 nm	12 nm	30 nm		
Losange	70 nm	32 nm	24 nm	24 nm			
Triangle	70 nm	46 nm				40 nm	40 nm

FIGURE 2.5 – Paramètres géométriques des nanoparticules.

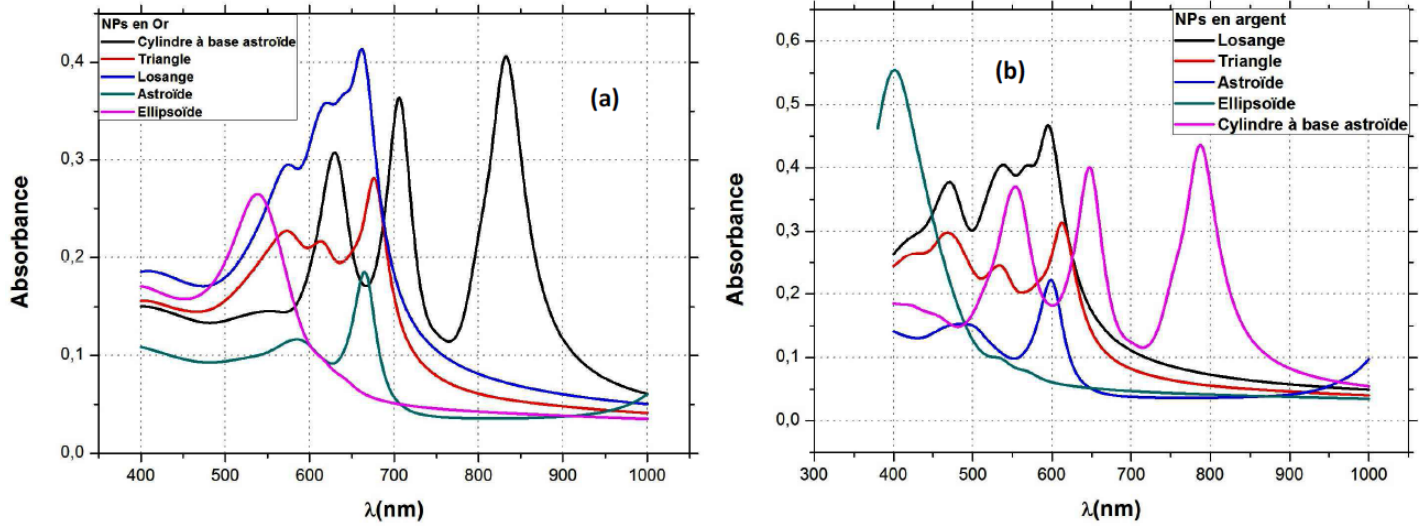


FIGURE 2.6 – Spectre d’extinction optique : (a) Or, (b) Argent.

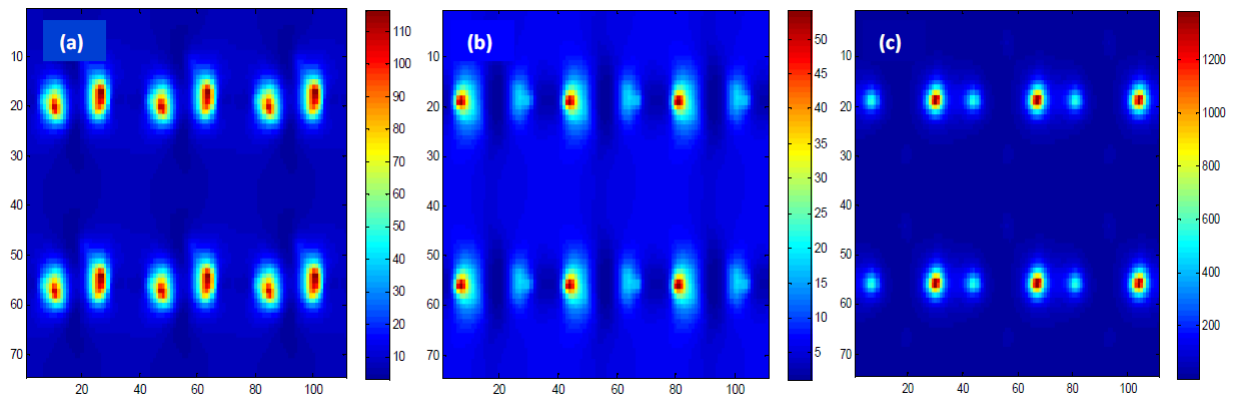


FIGURE 2.7 – Cartographie en champ proche optique pour le réseau de cylindres à base astroïde en argent : (a)  $\lambda = 553\text{nm}$ , (b)  $\lambda = 647\text{nm}$ , (c)  $\lambda = 787\text{nm}$ .

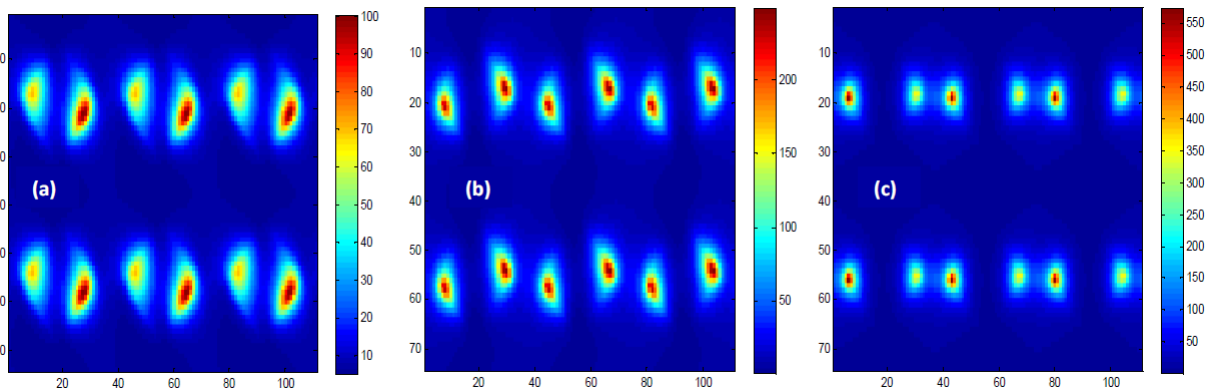


FIGURE 2.8 – Cartographie en champ proche optique pour le réseau de losanges en argent : (a)  $\lambda = 471\text{nm}$ , (b)  $\lambda = 538\text{nm}$ , (c)  $\lambda = 595\text{nm}$ .

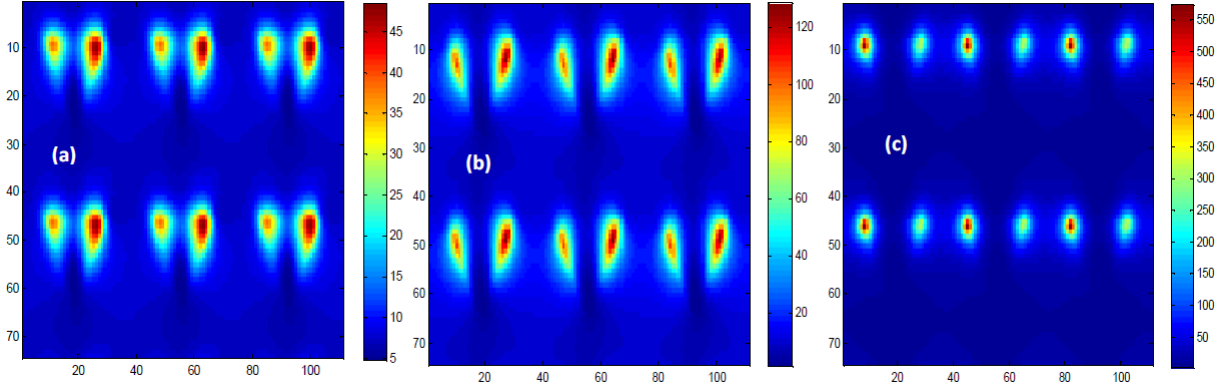


FIGURE 2.9 – Cartographie en champ proche optique pour le réseau de triangles en argent : (a)  $\lambda = 468nm$ , (b)  $\lambda = 533nm$ , (c)  $\lambda = 613nm$ .

variation de la force de rappel des électrons de conduction. En effet, cette force de rappel dépend de la charge accumulée à la surface de la particule, qui à son tour, est liée à la forme de la nanoparticule [1]. Plus la géométrie de la particule est complexe plus la réponse du système le sera aussi, d'où l'apparition de pics supplémentaires dans le cas du cylindre à base astroïde, du losange, de l'astroïde et du triangle [19].

### 2.3.2 Effet de la nature chimique des nanoparticules

Les effets plasmoniques sont liés à la nature chimique des nanoparticules utilisées. Pour démontrer cet aspect, nous avons comparé les spectres d'extinction optique obtenus précédemment dans le cas de l'or et de l'argent. En analysant ces spectres dans le cas du réseau de nanoparticules ellipsoïdales par exemple (figure 2.10), on note un décalage de la résonance plasmonique vers le bleu lorsqu'on passe de l'or vers l'argent ( $\lambda_{Au} = 538nm$ ,  $\lambda_{Ag} = 400nm$ ). Ce décalage peut s'expliquer par les propriétés optiques différentes des deux métaux via la fonction diélectrique de l'argent qui possède une partie imaginaire plus faible que celle de l'or dans le domaine du visible [6]. Des résultats similaires sont obtenues avec les autres structures.

### 2.3.3 Effet de l'espacement entre les nanoparticules

La présence d'autres particules dans le voisinage d'une particule induit la présence de composantes de champ additionnelles qui modifient sa résonance plasmonique. Cet effet peut se voir lorsqu'on éloigne ou on rapproche les nanoparticules les unes des autres. Pour ce faire, nous avons calculé l'absorbance dans le cas d'un réseau bipériodique de nanoparticules en argent de forme losange régulier (figure 2.4 (d)) (hauteur=50 nm,  $a=b=24$  nm) pour différentes constantes de réseau ( $\Lambda_x = \Lambda_y = 60nm, 70nm$  et  $80nm$ ). Les spectres d'extinction optique sont représentés sur la figure 2.11 (a) et l'évolution de la position de résonance plasmonique en fonction de la période sur la figure 2.11 (b). On constate un déplacement quasi linéaire de la résonance plasmonique vers le rouge lorsqu'on diminue l'espacement entre les nanoparticules. En effet, en présence d'autres nanoparticules, les forces de Coulomb se soustraient provoquant une diminution du champ électrique interne (figure 2.12). Cette diminution du champ se traduit par une diminution de la fréquence de résonance et donc un décalage vers le rouge.

### 2.3.4 Effet de la taille des nanoparticules

Dans le but de déterminer l'effet de la taille des nanoparticules sur la résonance plasmonique, nous avons repris la structure précédente, où nous avons fixé la distance entre les nanoparticules à 22 nm et

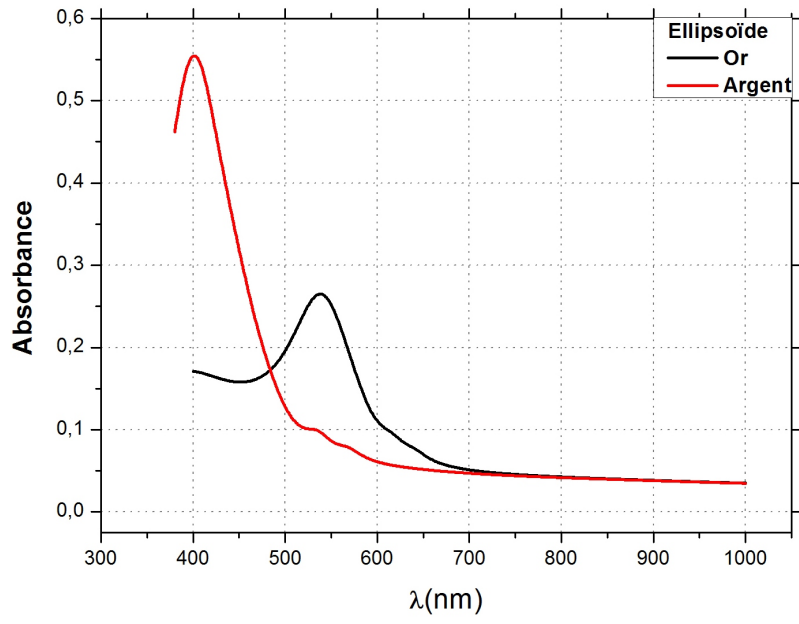


FIGURE 2.10 – Spectre d’extinction optique d’un réseau de nanoparticules ellipsoïdales en or (spectre noir), en argent (spectre rouge).

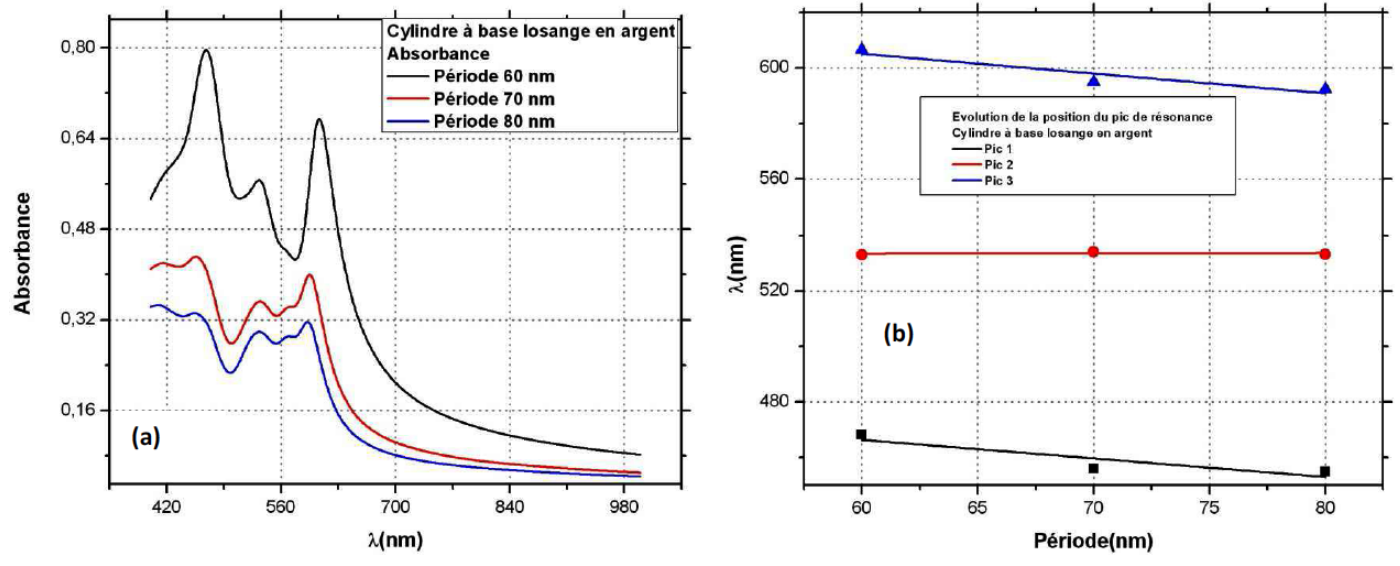


FIGURE 2.11 – (a) Spectre d’extinction optique de réseaux de nanoparticules losanges en Ag pour différentes périodes. (b) Évolution de la position de la résonance plasmonique en fonction de la période.

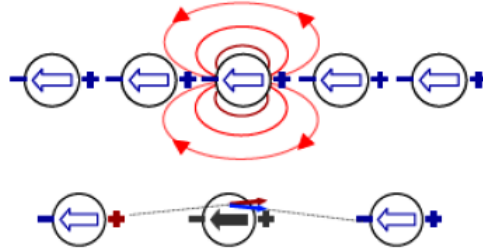


FIGURE 2.12 – Couplage entre particules.

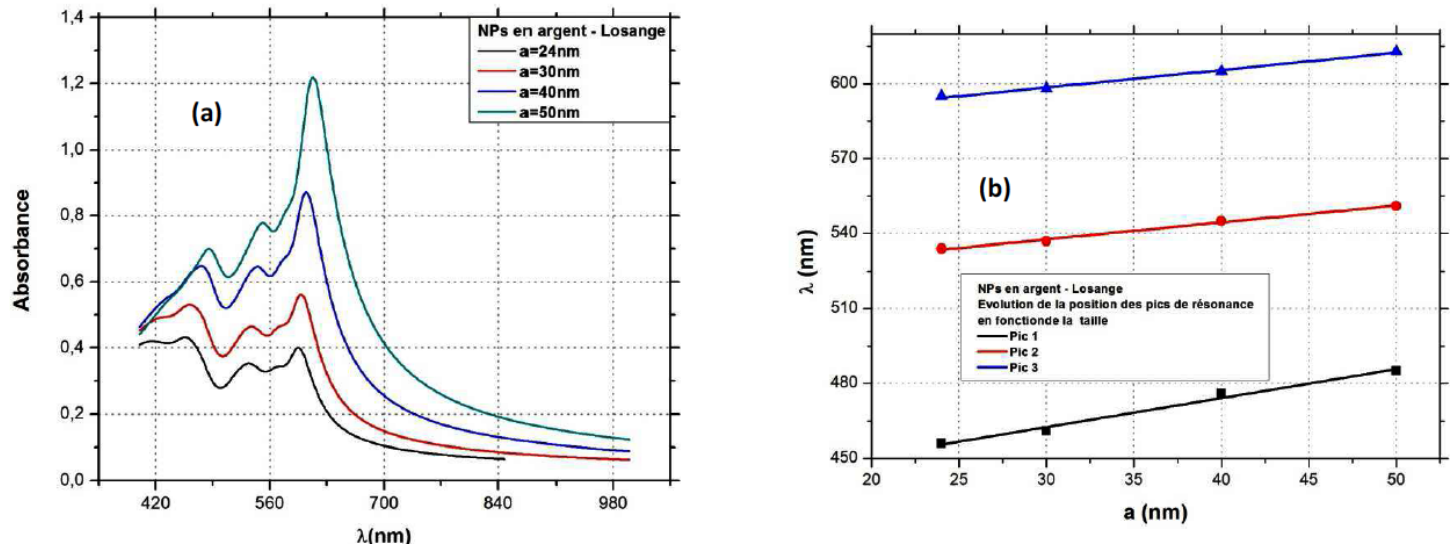


FIGURE 2.13 – (a) Spectre d’extinction optique de réseaux de nanoparticules losanges en Ag pour différentes tailles des nanoparticules. (b) Évolution de la position de la résonance plasmonique en fonction de la taille des nanoparticules.

leur hauteur à 50 nm. La surface de la base losange quand à elle varie ( $a=b=24$  nm, 30 nm, 40 nm et 50 nm). Les spectres d’extinction optique en polarisation x (idem pour le cas d’une polarisation y car la nanoparticule est symétrique) et l’évolution de la position de résonance plasmonique en fonction de la taille des nanoparticules sont représentés sur la figure 2.13. On note un décalage de la résonance plasmonique vers le rouge lorsque la taille de la nanoparticule augmente. En effet, lorsque la taille de la particule devient de l’ordre de grandeur ou plus petite que le libre parcours moyen des électrons de conduction dans le métal considéré, les interactions de ces électrons avec la surface deviennent importantes. Des processus de collisions additionnels viennent alors diminuer le libre parcours moyen des électrons de conduction modifiant ainsi la fonction diélectrique du métal. Ceci conduit à un décalage vers le bleu de la résonance quand la taille de la particule diminue [1].

Il faut cependant garder en mémoire que d’autres effets sont à prendre en compte dans le cas de particules de très faibles tailles. L’étalement des fonctions d’ondes des électrons de conduction en dehors de la particule (spillout effect) dans les *métaux nobles* conduit à une diminution de l’effet d’écrantage sur les électrons de valence, et par la suite à un décalage vers les hautes fréquences de la résonance plasmon lorsque la taille diminue [20].



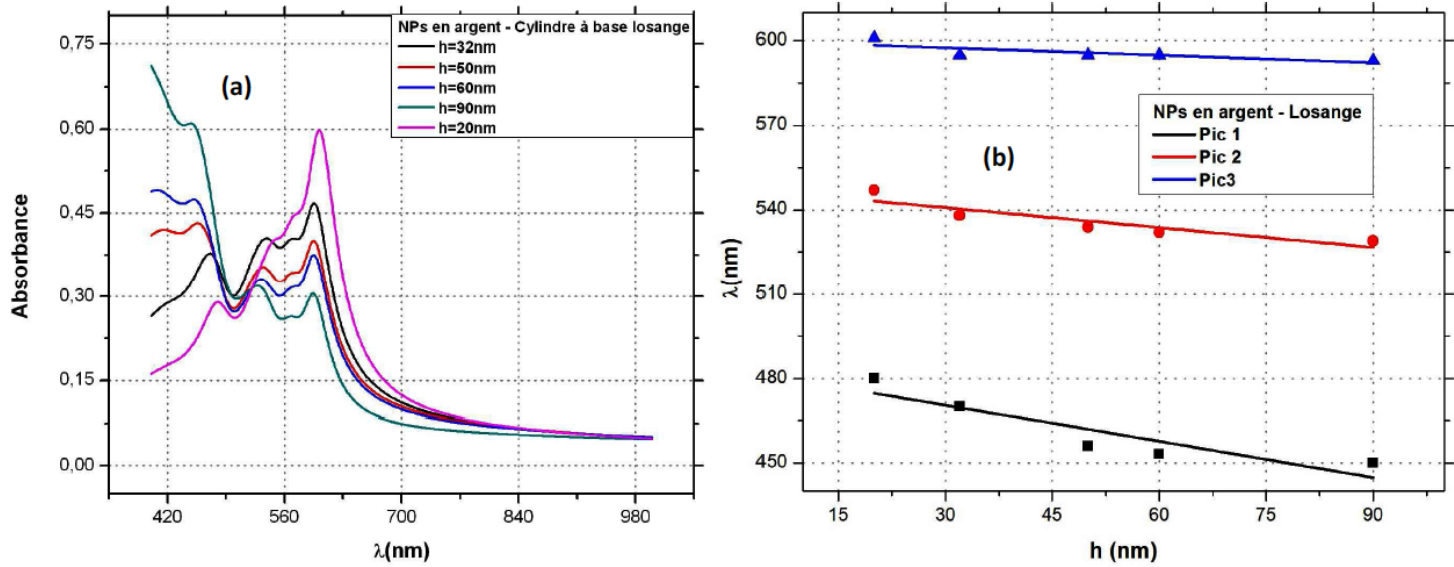


FIGURE 2.14 – (a) Spectre d’extinction optique de réseaux de nanoparticules losanges en Ag pour différentes hauteurs des nanoparticules. (b) Évolution de la position de la résonance plasmonique en fonction de la hauteur des nanoparticules.

### 2.3.5 Effet de la hauteur des nanoparticules

Après avoir étudié l’effet de la taille de la base losange sur la résonance plasmonique, nous allons maintenant nous intéresser à l’effet de la hauteur de ces plots en argent. La structure étudiée dans ce cas là est celle de la figure 2.4 (d). L’espace entre les particules est fixé à 22 nm et la longueur des demi axes de la base losange à 24 nm. L’absorbance du réseau est calculée pour une hauteur  $h=20$  nm, 32 nm, 50 nm, 60 nm et 90 nm. Les spectres d’extinction optique ainsi que l’évolution de la position de résonance en fonction de la hauteur des nanoparticules sont représentés sur la figure 2.14. L’augmentation de la hauteur des plots induit un décalage de la résonance plasmon de surface localisé vers le bleu. Ce décalage est dû au décroissement du rapport de forme  $\frac{d}{h}$  quand la hauteur des nanoparticules augmente [6].

### 2.3.6 Effet de la polarisation du réseau

Dans le cas de particules asymétriques, la résonance plasmon de surface localisé dépend de la direction de polarisation. En effet, les spectres d’extinction optique (figure 2.15) calculés pour un réseau de nanoparticules en argent de forme triangulaire (figure 2.4(e)) et de forme losange allongé ( $a=50$ nm,  $b=24$ nm et  $\Lambda = 122$ nm) montrent un changement de la position de la résonance plasmonique lorsqu’on passe d’une polarisation suivant l’axe des x vers une polarisation suivant l’axe des y. Cela est dû au fait que la charge accumulée à la surface d’une nanoparticule dépend de la direction d’oscillation des électrons et donc de la polarisation. Comme la force de rappel dans les plasmons de surface localisés est liée à la charge accumulée à la surface de la particule, un changement de direction de la polarisation induit un déplacement de la résonance plasmonique [1].

### 2.3.7 Effet de l’allongement de la particule dans la direction de polarisation

Dans cette partie nous avons calculé l’absorbance du réseau de particules en argent et de forme losange allongé suivant la direction de polarisation. La longueur du petit axe  $b$  est fixé à 24nm. La polarisation du réseau est suivant le grand axe dont la longueur est variable ( $a=24$ nm, 37nm et 50nm). Les spectres d’extinction optique obtenus (figure 2.16) montrent un décalage vers les grandes longueurs d’onde de

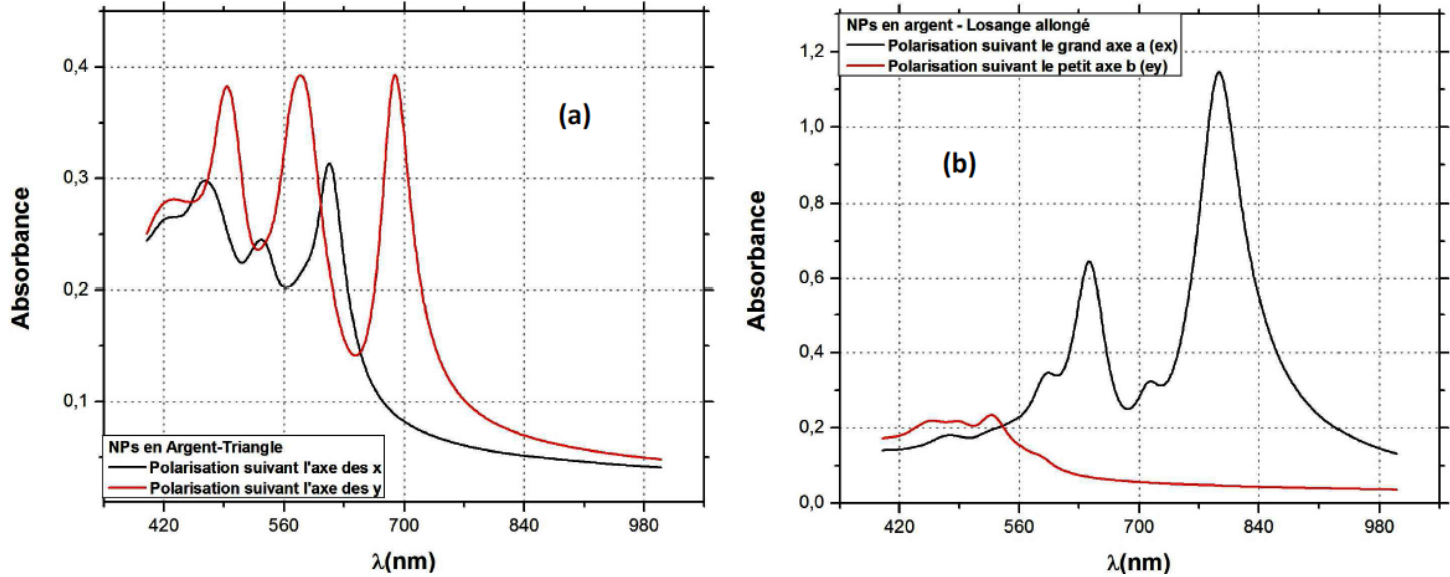


FIGURE 2.15 – Spectre d’extinction optique de réseaux de nanoparticules triangulaires (a) et losanges allongés (b) en Ag pour une polarisation suivant l’axe des x (spectre noir) et une polarisation suivant l’axe des y (spectre rouge).

la résonance plasmonique lorsqu’on allonge la particule suivant la direction de polarisation. En effet, la force de rappel des électrons de conduction est proportionnelle à la charge accumulée à la surface des nanoparticules. La quantité de charge accumulée diminue lorsqu’on augmente la longueur de la particule suivant la direction de polarisation. Par conséquent, la force de rappel diminue conduisant à de plus petites fréquences de résonance plasmonique.

### 2.3.8 Effet du milieu diélectrique environnant

L’excitation des plasmons de surface ne dépend pas seulement des paramètres intrinsèques de la nanoparticule mais également du milieu diélectrique environnant. Nous allons mettre en évidence ce phénomène en comparant le spectre d’extinction optique obtenu dans le cas d’un réseau de particules losange en argent (figure 2.4 (d)) entouré d’air ( $n=1$ ) et celui obtenu en rajoutant une couche organique ( $n=1.7$ ) d’épaisseur  $h=40\text{nm}$  à la structure précédente.

La figure 2.17 montre un décalage de la résonance vers le rouge lorsque l’indice de réfraction du milieu diélectrique environnant augmente. Ceci peut s’expliquer par le fait que lors de l’excitation des plasmons de surface, la charge accumulée à la surface de la nanoparticule crée un champ électrique au voisinage de la particule en plus de celui de la lumière incidente. Ce champ induit une polarisation du milieu diélectrique résultant de l’accumulation de charge à l’interface diélectrique-nanoparticule qui va partiellement compenser la charge accumulée due au mouvement des électrons de conduction dans la nanoparticule. Cette réduction de la charge et d’autant plus importante que la fonction diélectrique du milieu environnant est grande. La réduction de la charge à la surface de la nanoparticule induit une diminution de la force de rappel des électrons de conduction qui se traduit par un décalage de la résonance plasmon de surface vers le rouge [1].

Cette étude montre la sensibilité des effets plasmoniques au milieu diélectrique environnant. Par conséquent, la résonance plasmonique d’une structure métallique sera altérée lorsqu’elle est introduite dans une OLED. Ainsi, afin d’éviter des essais de fabrication lents et coûteux, il est nécessaire de réaliser des simulations pour la prédiction de la structure plasmonique adaptée à chaque type d’OLED (bleue, verte ou rouge).

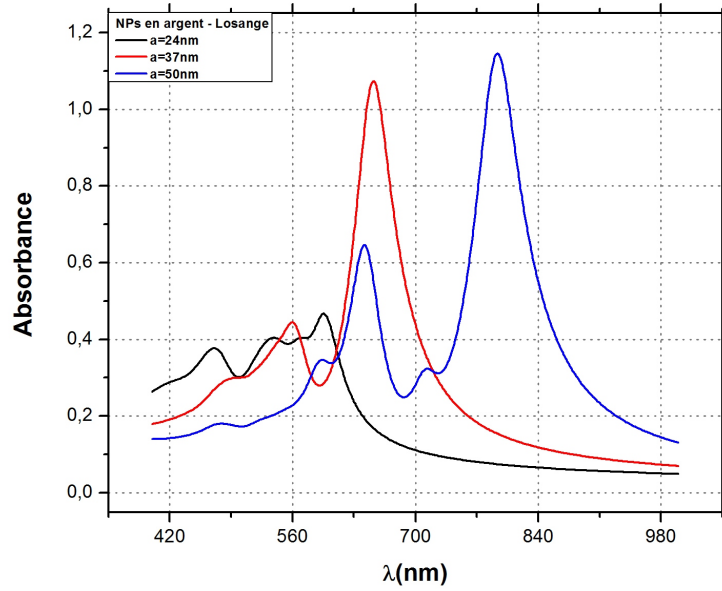


FIGURE 2.16 – Spectre d’extinction optique de réseaux de nanoparticules en argent et de forme losange allongé suivant la direction de polarisation.

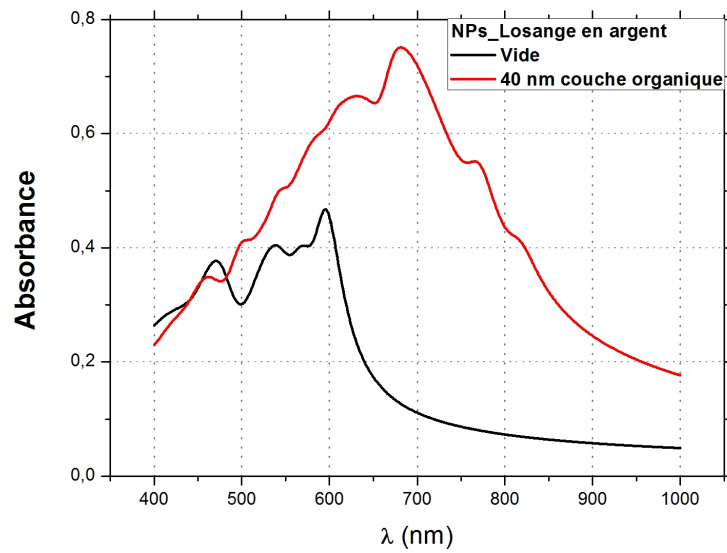


FIGURE 2.17 – Spectre d’extinction optique d’un réseau de nanoparticules losange en argent : Dans le vide (spectre noir), avec couche organique (spectre rouge).

## 2.4 Etude numérique des effets plasmoniques dans une OLED

Il a été récemment prouvé que l'incorporation de nanoparticules métalliques présentant des effets plasmoniques pourrait augmenter l'efficacité des OLED. En effet, les plasmons de surface localisés pourraient améliorer le transfert d'énergie par résonance de type Förster entre deux molécules comme c'est le cas dans les OLED rouges (amélioration du transfert d'énergie entre l'Alq3<sup>3</sup> et le DCM<sup>4</sup>) [4, 21], ou bien diminuer, par effet Purcell, la durée de vie des états excités dans l'émetteur. Néanmoins, quel que soit le mécanisme d'exaltation mis en jeu, il est nécessaire d'adapter la résonance plasmonique à la longueur d'onde d'émission de l'émetteur organique.

Pour déterminer les structures plasmoniques adéquates, nous avons procédé à des simulations par FDTD des spectres d'extinction optique pour des réseaux de nanoparticules métalliques, immergées dans une couche organique d'indice n=1.7.

Les figures 2.18, 2.19 et 2.20 représentent les spectres d'extinction des structures de la figure 2.4 (paramètres du tableau 2.5), recouvertes d'une couche organique d'indice n=1.7 et dont l'épaisseur est telle qu'elle recouvre entièrement les nanoparticules. Les nanoparticules étudiées sont en argent.

Le tableau ci-dessous résume nos conclusions suite à ces résultats numériques.

Type d'OLED	Structure plasmonique adéquate	Position de résonance plasmonique
Rouge	<ul style="list-style-type: none"> <li>Losange en argent</li> <li>Triangle en Argent – Polarisation suivant l'axe des x</li> <li>Triangle en Argent – Polarisation suivant l'axe des y</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\lambda = 680 \text{ nm}</math></li> <li><math>\lambda = 618 \text{ nm}</math></li> <li><math>\lambda = 638 \text{ nm}</math></li> </ul>
Verte	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ellipsoïde en argent</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\lambda = 560 \text{ nm}</math></li> </ul>
Bleue	<ul style="list-style-type: none"> <li>Triangle en Argent – Polarisation suivant l'axe des y</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\lambda = 460 \text{ nm}</math></li> </ul>

Les structures composées de cylindres à base astroïde et d'astroïdes en argent ne présentent pas de résonance plasmonique dans le visible.

Dans une seconde partie, nous avons étudié une structure composée de losanges en aluminium ( $\Lambda = 92 \text{ nm}$ ,  $a=b=40 \text{ nm}$ ,  $h=32 \text{ nm}$ ) déposés sur un substrat en verre sur lequel repose une couche d'ITO de 30nm. Afin de déterminer l'influence de la couche organique et de la cathode en aluminium sur la résonance plasmonique, nous avons calculé l'absorbance de cette structure en rajoutant dans un premier cas une couche organique d'épaisseur 60nm, et dans un second cas une couche organique de 60 nm et une couche d'aluminium de 100 nm d'épaisseur. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus dans le cas où le réseau est entouré d'air (figure 2.21).

D'après la figure 2.21, on peut conclure que :

- La cathode en aluminium n'a aucune influence sur la résonance plasmon de surface localisé.
- En présence de la couche organique, on obtient une résonance dans le bleu ( $\lambda = 455 \text{ nm}$ ).

Pour finir cette partie théorique, nous avons repris la structure précédente et rajouter une couche organique d'épaisseur variable ( $e=40 \text{ nm}$ ,  $60 \text{ nm}$ ,  $80 \text{ nm}$ ,  $100 \text{ nm}$  et  $120 \text{ nm}$ ) et une cathode en aluminium. La source est positionnée à 6nm en dessous de la cathode. L'absorbance du réseau est représentée sur la figure 2.22. On observe un élargissement et un léger décalage vers le rouge de la résonance plasmonique lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche organique. Ceci pourrait être dû au fait qu'on éloigne la source de lumière lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche organique. Par conséquent, l'absorption de la cathode en aluminium va primer sur l'effet plasmonique du réseau de nanoparticules.

3. Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum

4. Dicyanomethylene-4H-pyran

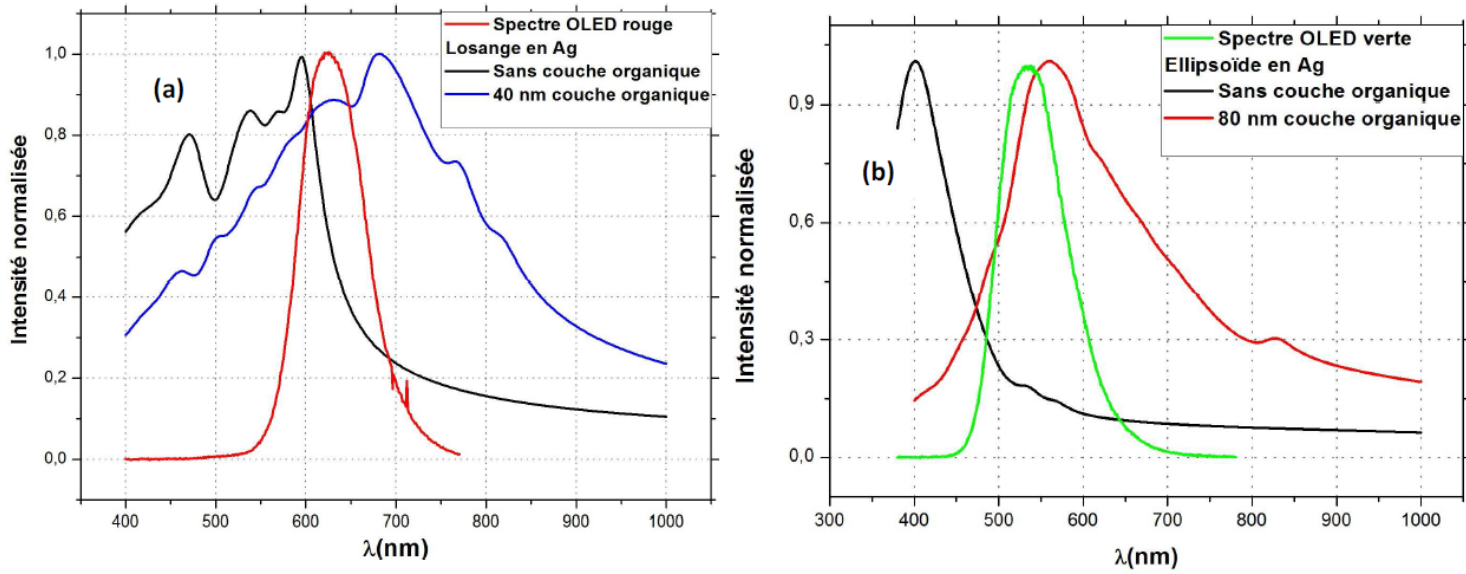


FIGURE 2.18 – Spectre d’extinction optique pour des nanoparticules en Ag avec et sans couche organique : (a) Losange, (b) Ellipsoïde.

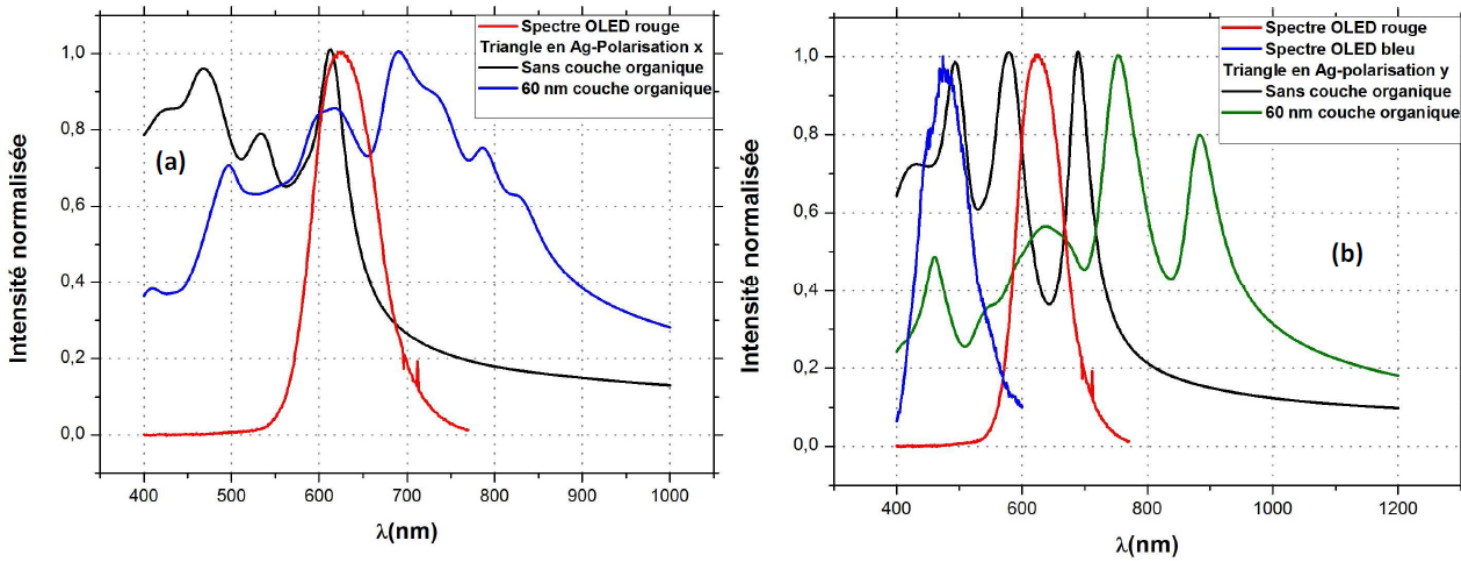


FIGURE 2.19 – Spectre d’extinction optique pour des nanoparticules en Ag avec et sans couche organique : (a) Triangle en polarisation x, (b) Triangle en polarisation y.

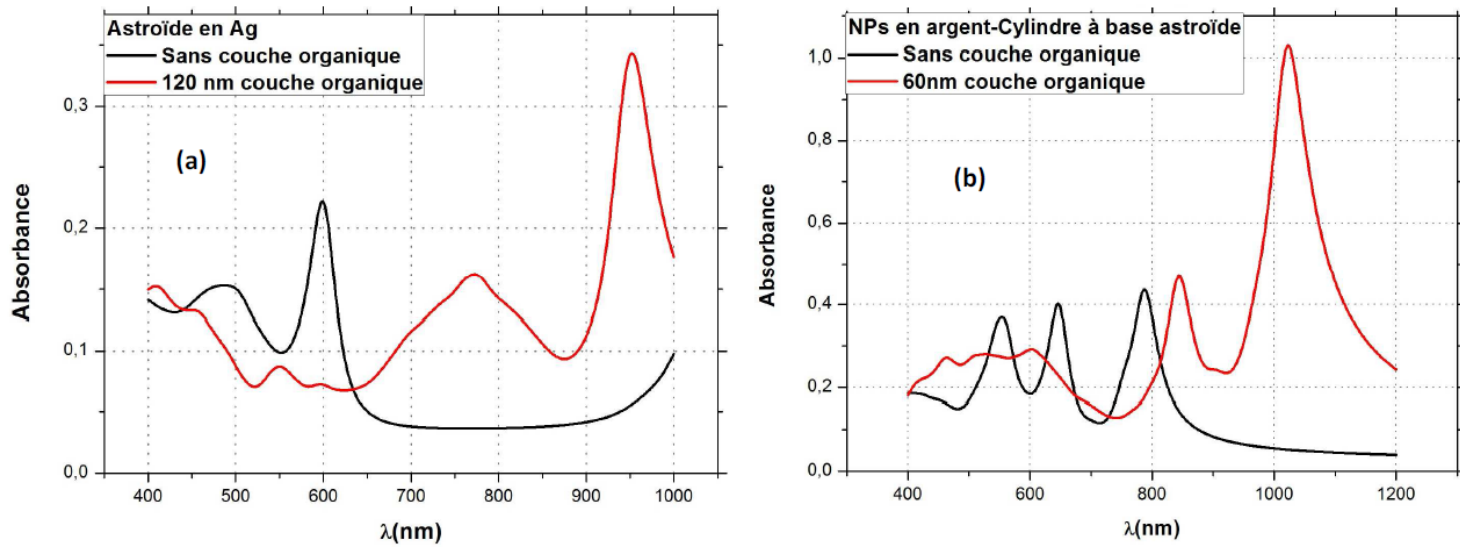


FIGURE 2.20 – Spectre d’extinction optique pour des nanoparticules en Ag avec et sans couche organique : (a) Astroïde, (b) Cylindre à base astroïde.

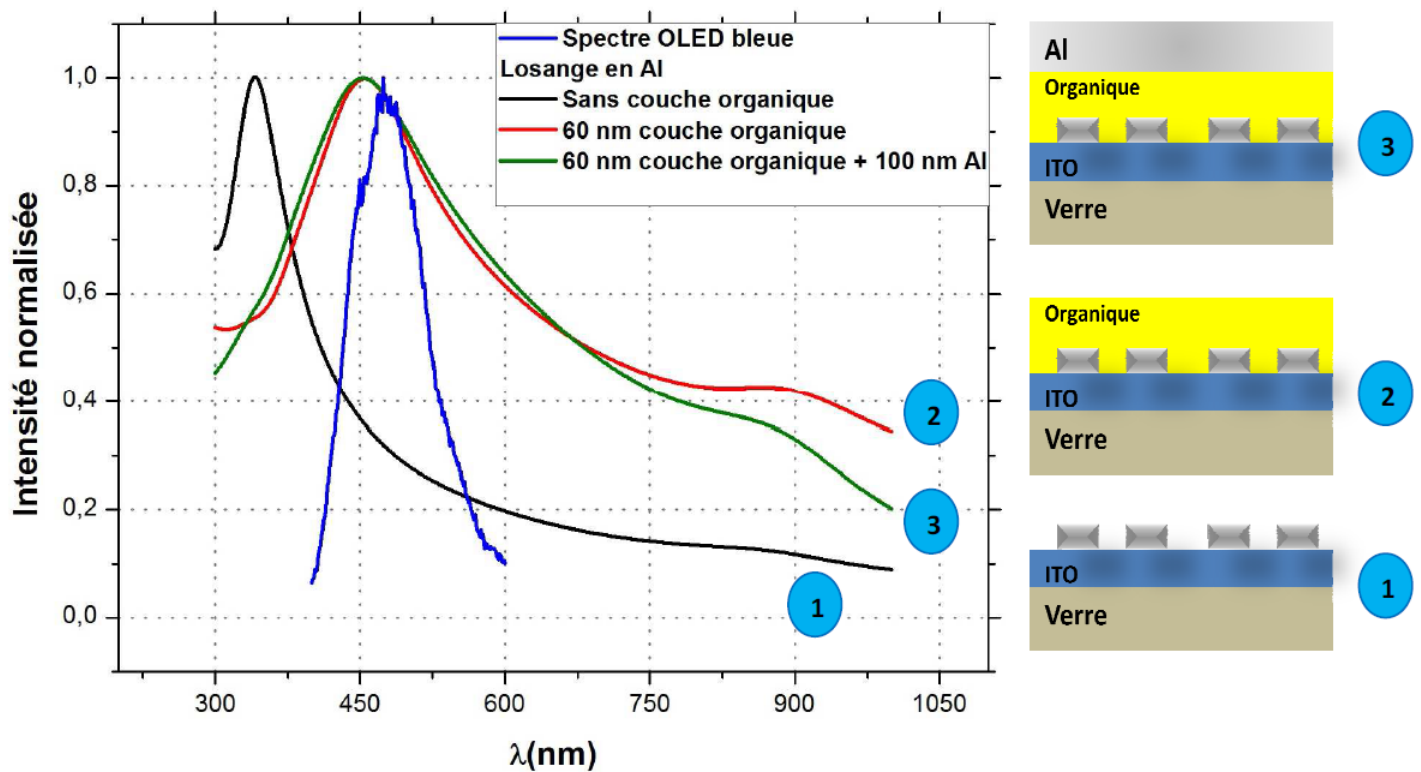


FIGURE 2.21 – Spectre d’extinction optique pour des losanges en Al : Sans couche organique (spectre noir), avec couche organique (spectre rouge), avec couche organique et cathode en Al (spectre vert).

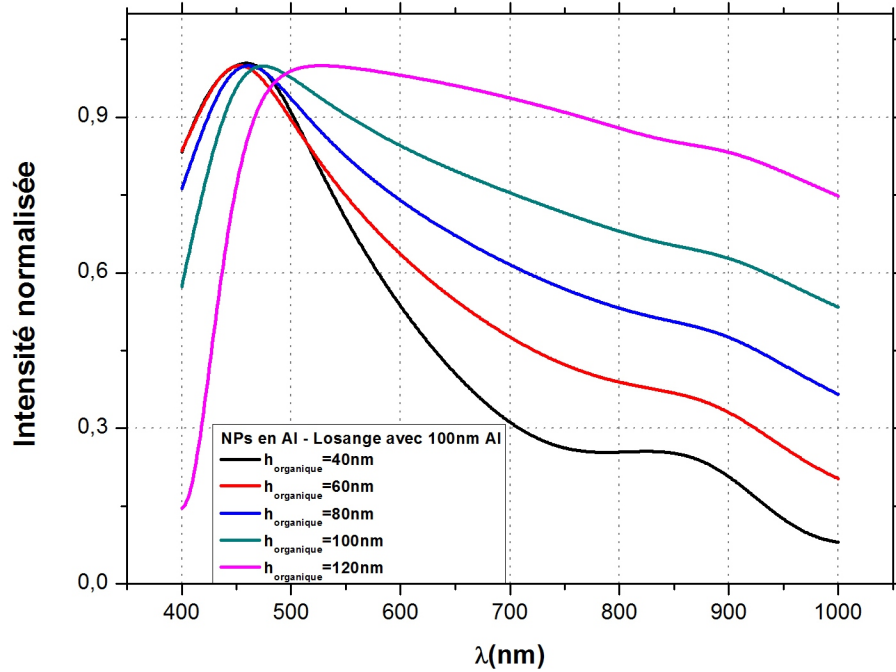


FIGURE 2.22 – Spectre d’extinction optique pour des losanges en Al pour différentes épaisseurs de la couche organique.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons choisi d’utiliser la méthode FDTD pour simuler des nanostructures plasmoniques. Notre premier objectif a été de valider notre modèle de calcul. Nos résultats ont montré que la méthode FDTD est bien adaptée pour la simulation des propriétés plasmoniques de nanostructures périodiques. En se basant sur cette technique, une modélisation numérique du plasmon de surface localisé et une analyse de l’influence des paramètres intrinsèques de la nanoparticule et du milieu environnant sur la résonance plasmonique ont été menées avec succès. Nous avons enfin procédé à des simulations des propriétés plasmoniques de structures périodiques introduites dans une OLED, et déterminer les structures adéquates pour améliorer les caractéristiques optiques de l’OLED.

Cependant, l’élaboration de réseaux périodiques de nanoparticules étant complexe, nous avons opté pour la fabrication par évaporation thermique d’OLED comportant des clusters d’argent. Les résultats expérimentaux de cette étude feront l’objet du chapitre suivant.

## Chapitre 3

# Étude expérimentale des effets plasmoniques dans une OLED

### Introduction

Un des buts de ce mémoire est d'utiliser des nanostructures plasmoniques pour améliorer les caractéristiques optiques des OLED (Organic Light Emitting Diode). Comme nous l'avons vu précédemment, ces nanostructures peuvent être optimisées en fonction des paramètres géométriques des nanoparticules et de leur environnement. Dans ce chapitre, nous commencerons dans la première partie par une présentation des généralités sur les OLED. Nous présenterons ensuite dans la deuxième partie l'étude expérimentale des effets plasmoniques dans une OLED. L'étude consiste à synthétiser par évaporation thermique des OLED comportant des clusters d'argent et ensuite à mesurer leurs caractéristiques optiques.

### 3.1 Généralités sur les OLED

Les OLED sont des hétérostructures organiques réalisées par empilement de matériaux semi-conducteurs organiques électroluminescents.

La technologie OLED est utilisée pour l'affichage dans le domaine des écrans plats et son utilisation comme panneau d'éclairage est une autre application potentielle. Contrairement aux technologies issues de l'inorganique, les matériaux organiques présentent de bonnes tolérances mécaniques, intéressantes pour élaborer des écrans souples permettant la création de dispositifs novateurs pour le grand public. Les OLED présentent aussi l'intérêt d'émettre leur propre lumière, leur conférant un excellent contraste. Le rétro-éclairage typique des écrans LCD n'est donc plus nécessaire, engendrant également une consommation électrique moindre. De plus, la palette de couleurs accessibles par les matériaux organiques couvre entièrement le domaine du visible [22].

#### 3.1.1 Structure d'une OLED

Une diode électroluminescente organique est constituée d'une couche organique comprise entre une cathode en métal et une anode transparente conductrice (figure 3.1). La cathode sert à injecter les électrons, elle est généralement constituée d'aluminium, mais d'autres matériaux peuvent être également employés, tels que l'argent, le magnésium ou encore le calcium. L'anode sert à injecter les trous, elle peut être constituée d'ITO. En appliquant une différence de potentiel entre les électrodes, les charges sont injectées puis transportées dans les couches organiques. L'électroluminescence produite résulte de la recombinaison de ces deux types de charges [22].

Cependant, cette structure possède de nombreux inconvénients. Au niveau de l'injection par exemple, le niveau d'énergie à franchir pour les charges est trop important, ce qui conduit à des tensions seuil



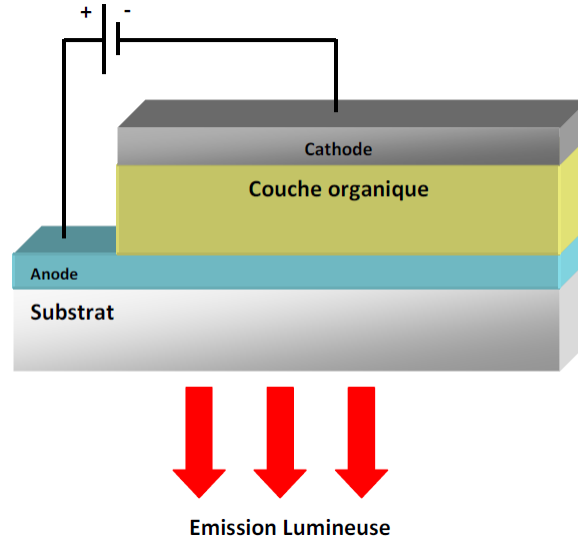


FIGURE 3.1 – Structure d’une Diode Électroluminescente Organique (OLED).

élevées. Il est de plus rare d’avoir un matériau ayant de bonnes propriétés de transport à la fois pour les électrons et les trous [23].

Ces obstacles sont surmontables en utilisant une structure multicouche (voir partie expérimentale). En effet, l’utilisation de matériaux spécifiques pour l’injection et le transport permet d’améliorer les performances d’une OLED.

### 3.1.2 Injection des charges électriques dans une OLED

La première étape nécessaire pour aboutir à l’émission de la lumière dans les OLED est l’injection des charges électriques depuis les électrodes. Dans les semi-conducteurs inorganiques, les charges sont déjà présentes dans le matériau dopé. Ici, l’injection consiste à attirer les charges (électrons et trous) depuis les électrodes vers le matériau organique sous l’effet d’un champ électrique extérieur appliqué. Ces charges doivent franchir une barrière d’énergie non négligeable formée par l’interface métal/organique.

On distingue principalement trois types d’injection à savoir, l’injection thermoélectronique, Schottky, et par effet tunnel [22, 23]. Un autre modèle aussi utilisé pour modéliser les OLED est celui de Scott et Malliaras [22].

### 3.1.3 Transport des charges dans une OLED

Dans les matériaux organiques, le désordre énergétique dû au caractère amorphe des molécules est assez important, contrairement aux inorganiques. Ceci implique que le transport de charges le plus élémentaire est le transfert entre deux états localisés ( c’est à dire dans ce cas entre deux molécules voisines). Souvent, ce mécanisme de "saut" de molécule en molécule correspond bien au modèle de transport dans les polymères qui font souvent intervenir plusieurs segments moléculaires (monomères) [23].

### 3.1.4 Recombinaison

Un exciton est une paire électron-trou liée par l’interaction coulombienne. Il se forme dès lors qu’un électron et un trou sont séparés d’une distance définissant le rayon d’Onsager [23]. Deux types d’excitons peuvent se former, les *singulets* (de spin total=0) et les *triplets* (de spin total=1) avec des proportions respectivement égales à 25% et 75% .

L'émission par fluorescence des OLED ne s'établit qu'à partir des états singulets. Les états triplets se désexcitent sous forme de vibrations s'accompagnant de chaleur. Ainsi, la probabilité d'émettre de manière radiative sera de 25%. Cependant, des sources de perte dans les OLED peuvent faire chuter cette probabilité. En effet, la présence d'une charge voisine peut entraîner une désactivation non-radiative de l'exciton, mais également un champ fort peut provoquer une dissociation de l'exciton en un électron et un trou.

En plus de ces pertes internes, des réflexions aux interfaces air/substrat et ITO/organique peuvent survenir et diminuer la luminance des OLED.

Pour pallier ces pertes, des nanoparticules métalliques sont introduites dans les OLED afin d'augmenter leur efficacité par effet plasmonique.

## 3.2 Étude expérimentale de l'effet de la distance entre la couche émissive et la structure plasmonique dans une OLED rouge

Cette partie constitue une étude expérimentale de l'effet de la distance entre la couche émissive d'une OLED rouge (DCM) et la structure plasmonique (clusters d'argent) introduite dans le stack d'OLED sur l'efficacité de ces dernières. Pour ce faire, nous avons fabriqué par évaporation thermique des hétérostructures OLED composées d'un empilement de plusieurs couches organiques où nous avons introduit des clusters d'argent. Les caractéristiques Intensité-Tension-Luminance (IVL) de ces OLED ont été mesurées pour différentes distances entre le DCM et les clusters d'argent.

### 3.2.1 Structure de l'OLED étudiée

L'OLED étudiée est composée d'un empilement de plusieurs couches d'épaisseurs différentes et dont chacune a un rôle bien défini (voir tableau 3.2). Les différentes couches sont positionnées de la façon suivante :

*Verre \ ITO \ m - MTDATA \ NPB \ Alq3 \ DCM \ Alq3 \ BCP \ BPhen \ Clusters d'argent (1nm) \ BPhen \ LiF \ Aluminium.*

La position des clusters d'argent est fixée à l'intérieur du BPhen, alors que la couche de DCM se déplace dans l'Alq3 faisant varier par conséquent la distance "d" entre la couche émissive de l'OLED et la structure plasmonique (figure 3.3).

Nous avons fabriqué des OLED avec  $d = 35$  nm, 25 nm et 15 nm et une OLED référence ne comportant pas de clusters d'argent pour chacun des trois cas (Dans ce cas, la distance "d" est déterminée par rapport à la position des clusters d'argent et non pas par rapport au clusters d'argent).

### 3.2.2 Préparation des échantillons

Avant de passer au dépôt des différentes couches organiques, il est nécessaire de procéder à un nettoyage chimique des substrats constitués de verre et d'ITO. Cette procédure se fait en salle blanche. Les substrats sont plongés dans différents bains et placés dans une machine à ultrasons pendant quelques minutes (voir tableau 3.4). Pour finir, les échantillons sont séchés au moyen d'un gaz d'azote.

### 3.2.3 Procédure de fabrication des OLED

La fabrication des OLED est réalisée par évaporation thermique. Cette opération se fait au moyen d'une enceinte sous vide ( $\approx 10^{-7}$  mbar) appelé *bâti d'évaporation* (figure 3.5). Cette enceinte contient 6 creusets organiques et 2 creusets métalliques (figure 3.6 (1)) où sont placés les différents matériaux constituant l'OLED. Ces matériaux sont chauffés par effet Joule afin de les faire évaporer. Les différents creusets sont surplombés par quatre plateaux (figure 3.6 (2), (3), (4), (5)) :

Matériau	Nom et formule chimique	Epaisseur	Fonction
ITO	Oxyde d'étain d'indium	200 nm	- Anode
m-MTDATA	4,4',4''-tris (3-méthylphénylphénylamino)-triphénylamin $C_{57}H_{48}N_4$	30 nm	- Couche d'injection des trous dans les couches supérieures. - Protection contre la diffusion d'impuretés venant de l'anode d'ITO.
NPB	N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphényl-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine $C_{44}H_{32}N_2$	15 nm	- Couche de transport des trous.
Alq3	Tris-8-hydroxyquinoline aluminium $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$	30 nm	- Couche émissive dans le vert ( $\lambda=532$ nm)
DCM	4-(Dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(4-diméthylaminostyryl)-4H-pyran $C_{19}H_{17}N_3O$	2 nm	- Couche émissive dans le rouge ( $\lambda=628$ nm)
BCP	Bathocuproïne 2,9-Diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phenanthroline $C_{26}H_{20}N_2$	5 nm	- Couche de blocage des trous.
BPhen	Bathophenanthroline 4,7-Diphényl-1,10-phenanthroline $C_{24}H_{16}N_2$	30 nm	- Couche de transport des électrons.
LiF	Fluorure de lithium	1 nm	- Couche d'injection des électrons.
Al	Aluminium	100 nm	- Cathode

FIGURE 3.2 – Récapitulatif des différents matériaux organiques utilisés dans la fabrication des OLED.

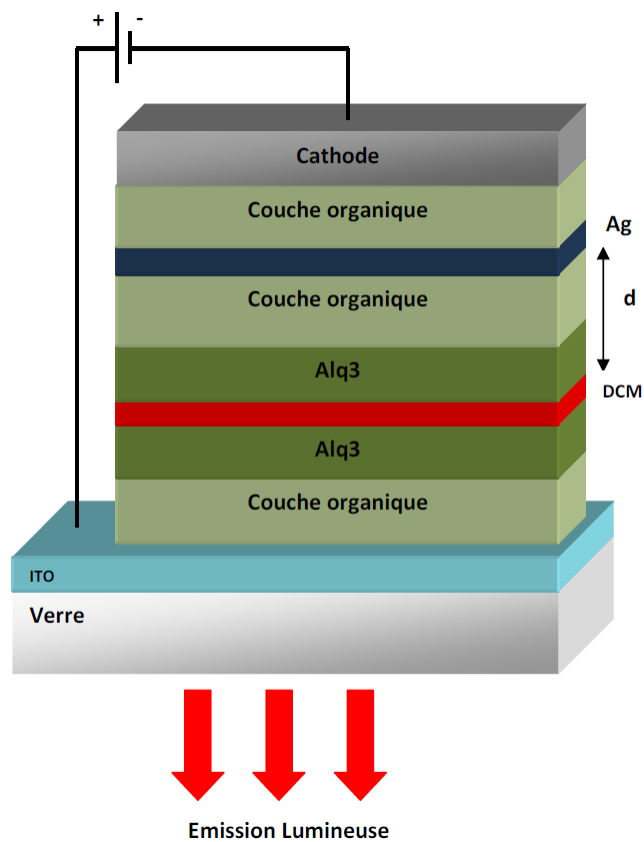


FIGURE 3.3 – Structure de l’OLED fabriquée.

	Contenu du bain	Durée
Bain 1	Acétone $C_3H_6O$	5 mn
Bain 2	Ethanol $C_2H_6O$	10 mn
Bain 3	Eau distillée $H_2O$	10 mn
Bain 4	Isopropanol $C_3H_8O$	2 mn

FIGURE 3.4 – Procédure de préparation des échantillons.



FIGURE 3.5 – Bâti d'évaporation.

- (2) Plateau porte substrat : Ce plateau comporte deux ports substrats situés de part et d'autre de l'axe du manipulateur. Un port substrat permet de déposer 8 OLED simultanément (figure 3.7 (a) (1)). Les matériaux évaporés viennent se condenser sur les substrats formant ainsi un film homogène.
- (3) Plateau masque : Ce plateau contient 8 jeux de masques. On utilise des masques organiques pour déposer les différentes couches organiques (figure 3.7 (a) (2)) et un masque métallique pour le dépôt de la cathode en aluminium (figure 3.7 (a) (3)).
- (4) Plateau cache sélectif : Ce plateau permet de cacher sélectivement 0, 2, 4, 6 ou 8 OLED.
- (5) Plateau cache général : Ce plateau permet d'ouvrir ou de fermer totalement la fenêtre de dépôt.

Des manettes de contrôle permettent de déplacer manuellement les divers plateaux afin de pouvoir déposer le matériau voulu (figure 3.7 (b)) . L'épaisseur de la couche déposée est contrôlée grâce à une microbalance à quartz (figure 3.6 (6)).

Une fois les OLED fabriquées, nous passons à l'étape de caractérisation.

### 3.2.4 Techniques de caractérisation

Cette étape consiste à mesurer les caractéristiques optoélectroniques des OLED obtenues. Ces mesures se font dans une enceinte remplie d'azote et pauvre en oxygène appelé *boite à gants* (figure 3.8).

La caractérisation des OLED permet de faire :

- Une mesure du spectre d'électroluminescence des diodes.
- Une mesure du courant (I) au sein des diodes en fonction de la tension (V) qui leur est appliquée :

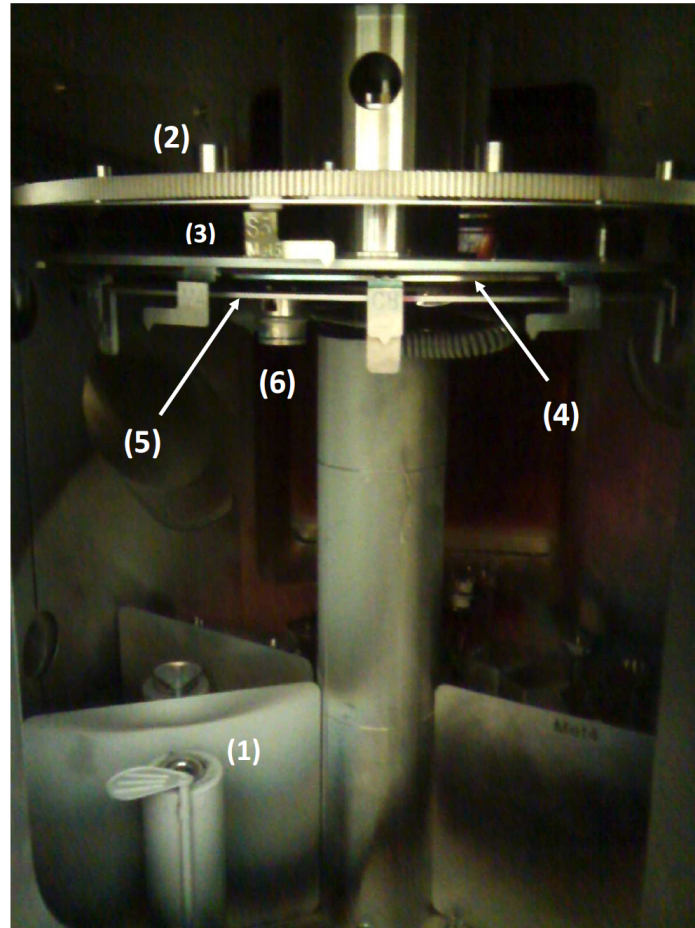


FIGURE 3.6 – Intérieur du bâti d'évaporation.

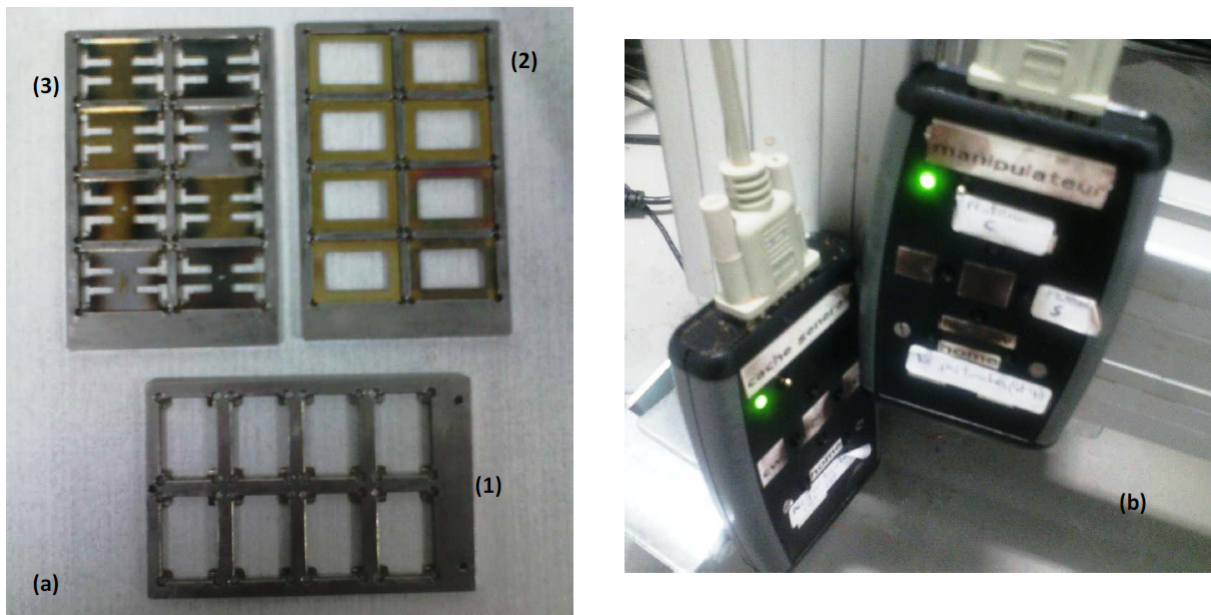


FIGURE 3.7 – (a) : (1) Port substrats, (2) Masque organique, (3) Masque métallique. (b) Manettes de contrôle.

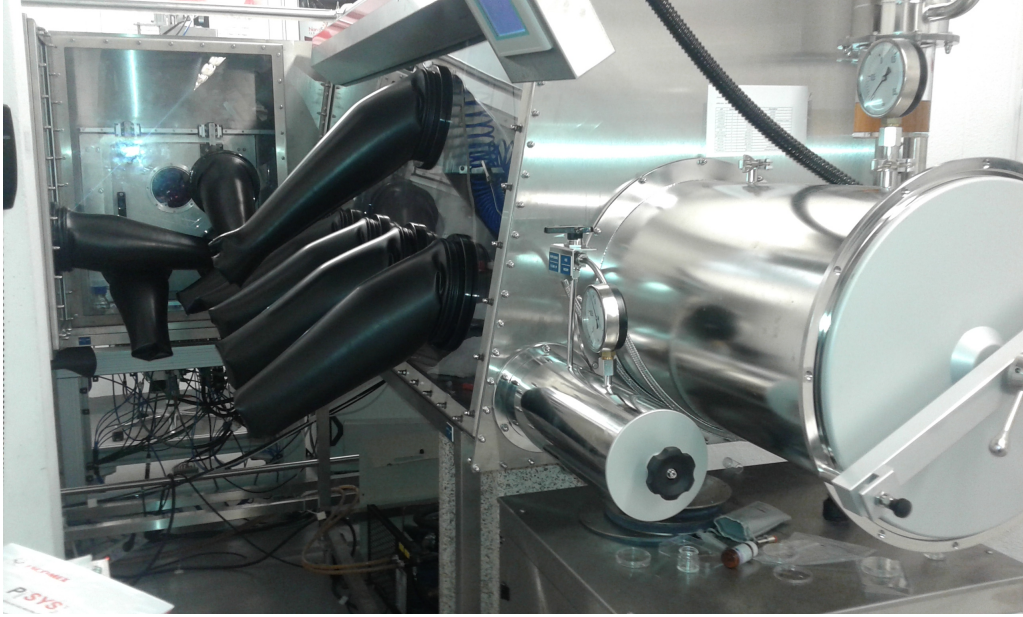


FIGURE 3.8 – Boite à gants.

$$I = f(V).$$

- Une mesure de la luminance visuelle ( $L_V$ ) des diodes en fonction de la tension (V) qui leur est appliquée :  $L_V = f(V)$ .
- Une mesure de la luminance en fonction du temps avec une intensité de fonctionnement constante.
- Le calcul du rendement lumineux ( $\eta_L$ ) et du rendement quantique externe ( $\eta_{ext}$ ) des diodes en fonction de la tension (V) qui leur est appliquée :  $\eta_L = f(V)$  et  $\eta_{ext} = f(V)$ .

La cellule de mesure des OLED (figure 3.9) permet la caractérisation successive de quatre diodes placées sur le substrat. La permutation entre les OLED est faite manuellement à l'aide d'un commutateur relié au câble d'entrée de la cellule de mesure. Une tension continue est appliquée à chaque structure par l'intermédiaire d'une connexion électrique reliée à des pointes de contact métalliques par des fils de cuivre. La cellule de mesure comportant les OLED est en suite positionnée dans une boîte noire empêchant l'infiltration de la lumière extérieure (figure 3.10). Le spectre d'électroluminescence et les caractéristiques IVL de l'OLED sont relevés respectivement à l'aide d'une fibre optique et d'un hublot en verre transparent dans le visible par une photodiode grande surface. Ce dispositif est relié à un ordinateur permettant l'enregistrement des données.

### 3.2.5 Résultats et analyse

Les courbes de la figure 3.11 représentent l'évolution de la luminance d'OLED rouges en fonction de la tension appliquée. Ces résultats ont été obtenus pour différentes distances entre la couche émissive DCM et les clusters d'argent ( $d=35\text{nm}$ ,  $25\text{nm}$  et  $15\text{nm}$ ), et comparés à ceux obtenus dans le cas d'une structure similaire sans clusters d'argent (Dans ce cas, la distance "d" est déterminée par rapport à la position des clusters d'argent et non pas par rapport au clusters d'argent).

Pour une distance  $d=35\text{nm}$  et  $25\text{nm}$ , on note une augmentation de la luminance des OLED lorsqu'on introduit des clusters d'argent. Par contre, pour une distance  $d=15\text{nm}$ , on observe un effet inverse, la luminance des OLED diminue lorsqu'on incorpore les clusters d'argent. Ces phénomènes pourraient s'expliquer par le fait que pour une distance de  $35\text{nm}$  et de  $25\text{nm}$ , la lumière émise par la couche organique va exciter des modes plasmon de surface dans les clusters d'argent, et on aura ainsi une augmentation de luminance des OLED par effet plasmonique. Par contre, lorsqu'on rapproche la couche émissive et

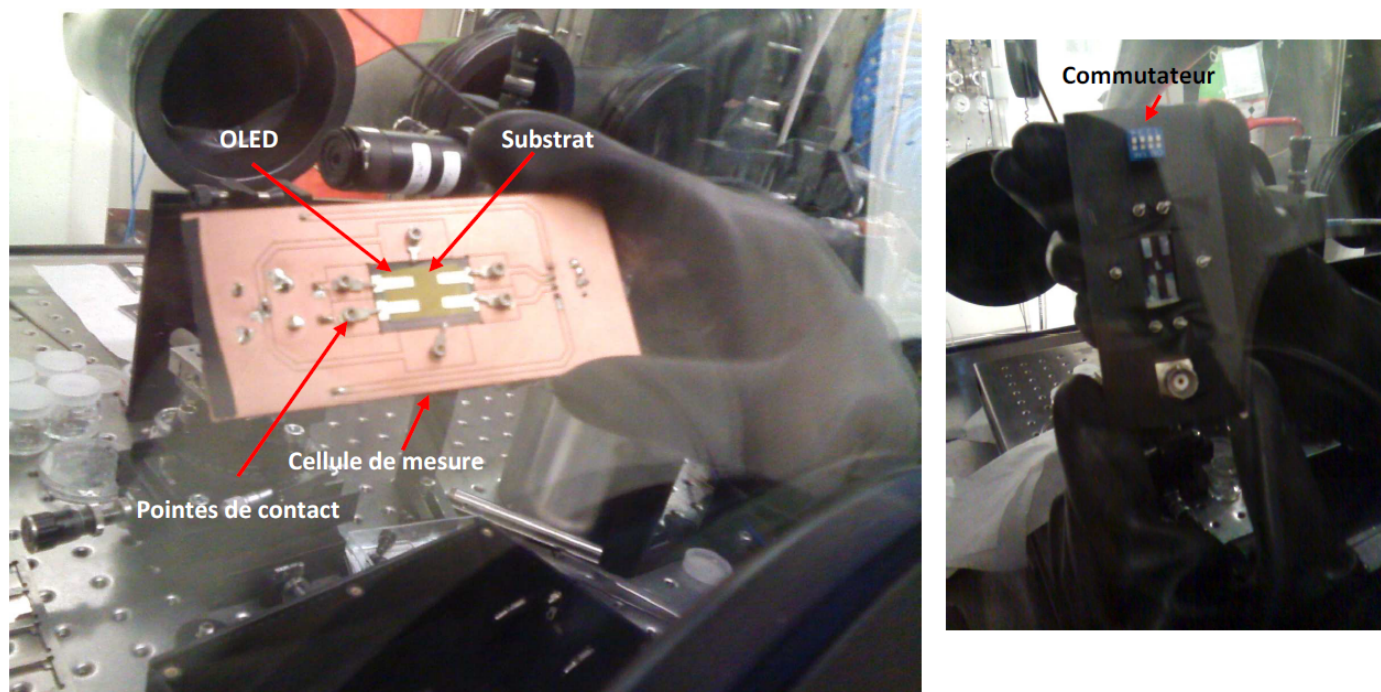


FIGURE 3.9 – Cellule de mesure des OLED.

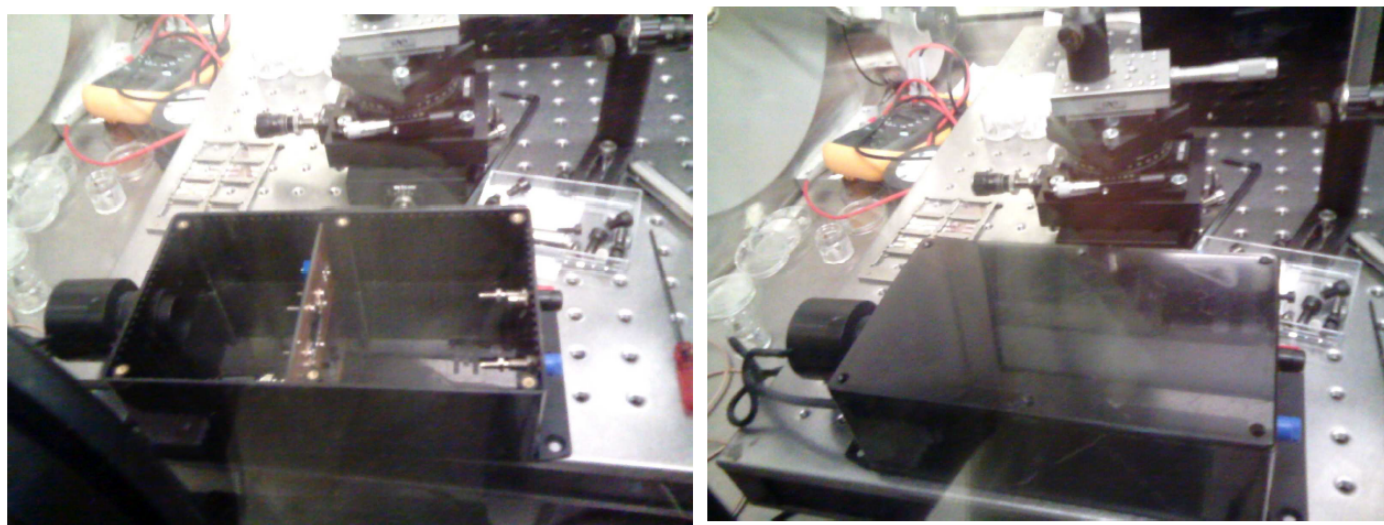


FIGURE 3.10 – Boite noire.



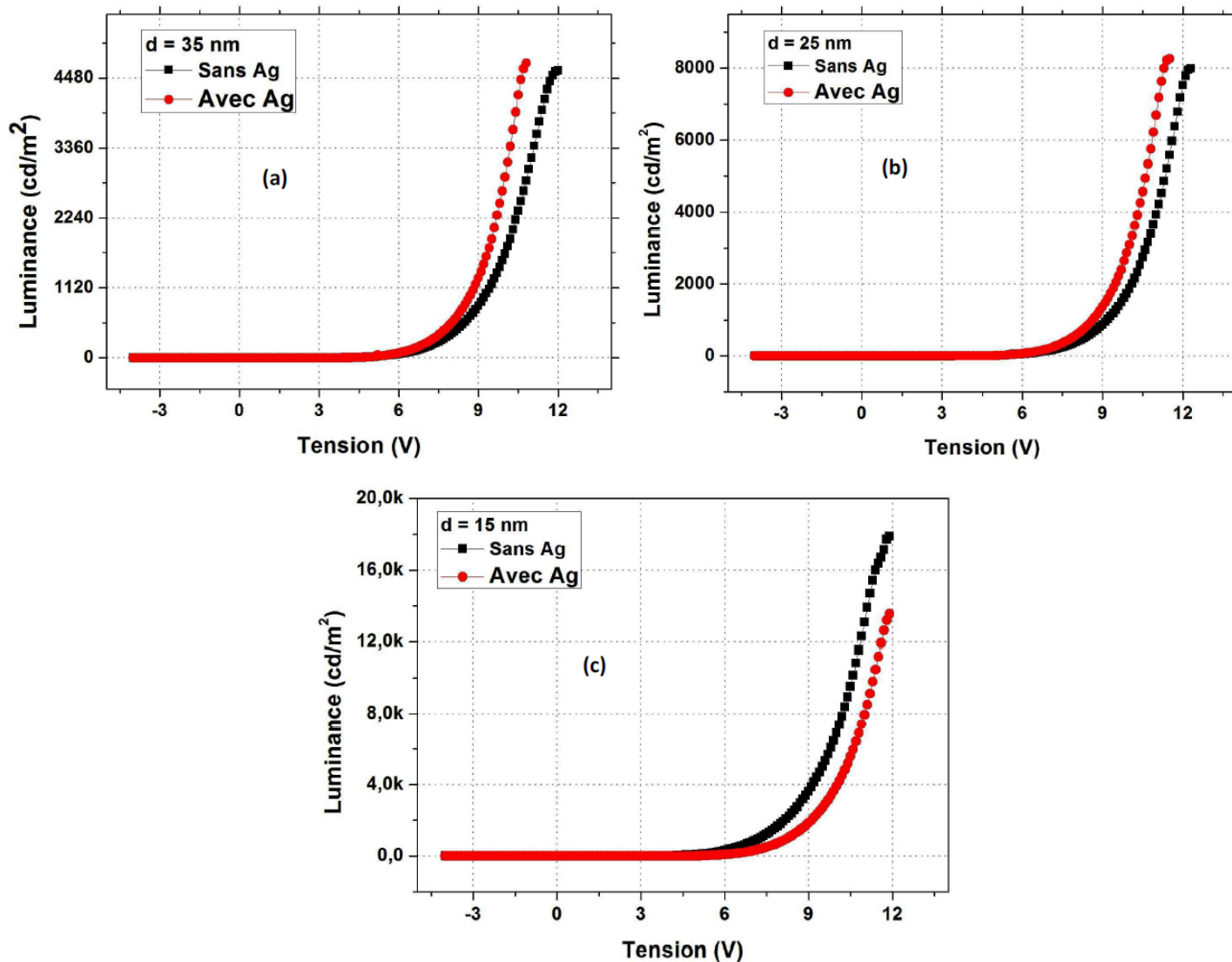


FIGURE 3.11 – Luminance d’OLED rouges en fonction de la tension appliquée : (a)  $d_{DCM-Ag} = 35\text{ nm}$ , (b)  $d_{DCM-Ag} = 25\text{ nm}$ , (c)  $d_{DCM-Ag} = 15\text{ nm}$ .

les clusters d'argent, ces derniers absorberont les photons émis par la couche organique et on aura par conséquent une diminution de la luminance des OLED.

D'après ces résultats, on peut conclure qu'il y a une distance optimale entre l'émetteur et la structure plasmonique à déterminer pour qu'il y ait une augmentation de l'émission de l'émetteur par effet plasmonique.

### **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté un bref rappel sur le principe de fonctionnement des OLED, et nous avons exposé les procédés de fabrication et de caractérisation utilisés au cours de ce stage. Nous avons étudié l'effet de la distance entre la couche émissive d'une OLED rouge et des clusters d'argent introduits dans l'OLED. Notre analyse a montré qu'il est possible d'améliorer la luminance de l'OLED par effet plasmonique si on choisit convenablement la distance entre l'émetteur et la structure plasmonique.

# Conclusion générale

La plasmonique présente de nombreuses applications touchant à divers domaines. Elle est basée sur l'utilisation de structures métalliques aux caractéristiques sub-longueur d'onde.

Dans ce travail, nous avons mis à profit le plasmon de surface pour améliorer l'efficacité des OLED. Dans le premier chapitre, nous avons rappelé les propriétés optiques des métaux, et présenter les différents modèles permettant de décrire leurs fonctions diélectriques. Nous avons également donné quelques généralités sur les effets plasmoniques et citer quelques unes de leurs applications.

Dans le deuxième chapitre, nous avons simulé par la méthode FDTD les effets plasmoniques que présentent des structures périodiques composées de nanoparticules métalliques. Nous avons déterminé l'influence des paramètres géométriques et chimiques de ces nanobjets, ainsi que celui du milieu diélectrique environnant sur la résonance plasmonique. Nous avons ensuite intégré ces réseaux métalliques dans une OLED, et déterminer par simulation les structures plasmoniques qui présentent une résonance plasmonique dans la gamme d'émission de chacune des OLED (rouge, verte, bleue).

Enfin, dans le troisième chapitre nous avons élaboré par dépôt sous phase vapeur des OLED rouges comportant des clusters d'argent, et mesurer leur luminance pour différentes distances entre la couche émissive et les clusters d'argent. Notre analyse a montré qu'il est possible d'améliorer la luminance de l'OLED par effet plasmonique si on choisit convenablement la distance entre l'émetteur et la structure plasmonique.

En perspective, nous envisageons d'utiliser la lithographie électronique pour fabriquer et expérimenter des nanostructures périodiques de tailles et de formes différentes.

# Bibliographie

- [1] M.A. Garcia. Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(28), 2011.
- [2] Y. Xiao, J. P. Yang, P. P. Cheng, J. J. Zhu, Z. Q. Xu, Y. H. Deng, S. T. Lee, Y. Q. Li, and J. X. Tang. Surface plasmon-enhanced electroluminescence in organic light-emitting diodes incorporating au nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 100(1), 2012.
- [3] 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), 2010.
- [4] K.Y. Yang, K.C. Choi, and C.W. Ahn. Surface plasmon-enhanced spontaneous emission rate in an organic light-emitting device structure : Cathode structure for plasmonic application. *Applied Physics Letters*, 94(17), 2009.
- [5] S. Khadir. Modélisation et caractérisation d'un dispositif plasmonique pour des applications oleds. Master's thesis, Université Mouloud Mammeri (Tizi-Ozou), 2013.
- [6] M. Hamidi. *Modélisation par la méthode FDTD des plasmons de surface localisés*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri (Tizi Ouzou), 2012.
- [7] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6, 1972.
- [8] A. Vial, A.S. Grimault, D. Macías, D. Barchiesi, and M.L. de la Chapelle. Improved analytical fit of gold dispersion : Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method. *Phys. Rev. B*, 71, 2005.
- [9] Y. Poujet. *Transmission exaltée à travers des tamis à photons à ouvertures annulaires nanométriques : simulation et caractérisation*. PhD thesis, Université de Franch-Comté, 2007.
- [10] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, and M. Meyer. An analytic model for the optical properties of gold. *The Journal of Chemical Physics*, 125(16), 2006.
- [11] A. Vial and T. Laroche. Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for ftd simulations. *Applied Physics B*, 93(1), 2008.
- [12] S. Aberra Guebrou. *Influence des plasmons de surface propagatifs sur la cohérence de systèmes optiques*. PhD thesis, Université Claude Bernard (Lyon 1), 2012.
- [13] C. Bonnand. *Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique*. PhD thesis, Université Claude Bernard (Lyon1), 2006.
- [14] M. Kanso. *Modélisation, réalisation et caractérisation d'un capteur plasmonique à fibre optique : Effets de la rugosité, des reactions de surface et de la cinétique dans un système microfluidique*. PhD thesis, Université de Nantes, 2008.
- [15] G. Barbillon. *Etude théorique et expérimentale de nanocapteurs d'espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques*. PhD thesis, Université de Technologie de Troyes, 2007.
- [16] A. Mezni. *Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques vers la nanomédecine*. PhD thesis, Université de Toulouse III Paul Sabatier, 2013.

- [17] N. Féridj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, M. Salerno, G. Schider, B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg. Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced raman scattering. *Phys. Rev. B*, 65, 2002.
- [18] S. Link, M. B. Mohamed, and M. A. El-Sayed. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16), 1999.
- [19] J. P. Kottmann, O. J. F. Martin, D. R. Smith, and S. Schultz. Non-regularly shaped plasmon resonant nanoparticle as localized light source for near-field microscopy. *Journal of Microscopy*, 202(1), 2001.
- [20] S. Palomba, L. Novotny, and R.E. Palmer. Blue-shifted plasmon resonance of individual size-selected gold nanoparticles. *Optics Communications*, 281(3), 2008.
- [21] S.H. Jeong, H. Choi, J.Y. Kim, and T.W. Lee. Silver-based nanoparticles for surface plasmon resonance in organic optoelectronics. *Particle Particle Systems Characterization*, 32(2), 2015.
- [22] A. Coens. *Diode électroluminescente organique en microcavité verticale à miroirs diélectriques multicouches*. PhD thesis, Université Paris XIII, 2013.
- [23] H. Choukri. *Contrôle de la couleur d'émission d'une OLED multicouche via la diffusion des excitons*. PhD thesis, Université Paris XIII, 2008.