

Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 13

Discipline : Physique

Option : Physique des matériaux et composants

Présentée et soutenue publiquement

Par

HAMDAD Sarah

**Synthèse et étude de réseaux de
nanoparticules métalliques pour l'exaltation
de l'électroluminescence des OLEDs via l'effet
plasmonique**

Sarah HAMDAD

Soutenue le 25 Mai 2021 devant le jury composé de :

Agnès MAITRE	Université de Paris Sorbonne	Rapportrice
Valérie VIGNIERAS	Université de Bordeaux	Rapportrice
Céline FIORINI	CEA	Examinatrice
Fadi BAIDA	Université de Besançon	Examinateur
Renaud BACHELOT	Université de Troyes	Examinateur
Anne AMY-KLEIN	Université Sorbonne Paris Nord	Examinatrice
Omar LAMROUS	Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou	Invité
Mahmoud CHAKAROUN	Université Sorbonne Paris Nord	Co-encadrant
Azzedine BOUDRIOUA	Université Sorbonne Paris Nord	Directeur de thèse

A mes chers Parents

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Photonique Organique et Nanostructure du Laboratoire de Physique des Lasers de l'Université Sorbonne Paris Nord. Il a reçu un financement de l'Union Européenne dans le cadre du projet INSPIRE « *European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 665850* ».

Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur Anne Amy Klein, la directrice du Laboratoire de Physique des Lasers de l'Université Sorbonne Paris Nord, de m'avoir accueillie dans son laboratoire, d'avoir été ma tutrice pendant ces années de thèse et d'avoir accepté d'examiner ce travail de recherche.

Mes vifs remerciements s'adressent à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner et d'évaluer la qualité de ce travail.

Je remercie mon directeur de thèse, le Professeur Azzedine Boudrioua, chef de l'équipe Photonique Organique et Nanostructure, pour m'avoir proposé et dirigé ce travail. Je le remercie également pour sa disponibilité et pour avoir toujours répondu présent lorsque j'en avais le plus besoin. Je le remercie pour m'avoir accompagnée dans tous les aspects liés à ce projet et d'avoir été cette personne vers qui je pouvais me tourner en toutes circonstances.

Je remercie également le maître de conférence Mahmoud Chakaroun pour sa participation à la réalisation de ce travail, pour tout ce que j'ai pu apprendre de nos échanges et discussions, en particulier pour m'avoir initiée au montage de bancs optiques. De même, je remercie tout le personnel de la Central de Proximité en Nanotechnologie de Paris Nord (C(PN)2), l'ingénieure Jeanne Solard et le docteur Amadou Thierno Diallo pour m'avoir initiée aux techniques et méthodes de fabrications qui ont été exploitées dans ce travail.

Je remercie très chaleureusement le Professeur Abderrahmane Belkhir du Laboratoire Physique et Chimie Quantique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, grâce à qui j'ai pu réaliser la partie numérique de ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier le Professeur Omar Lamrous et le maître de conférence Abdelaziz Mezeghrane du Laboratoire Physique et Chimie Quantique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, pour leurs encouragements tout au long de ce projet.

Mes remerciements vont également aux organisateurs et membres du projet INSPIRE pour cette formidable initiative qui a été extrêmement enrichissante tant sur le plan personnel que professionnel.

J'exprime ma profonde gratitude et toute mon affection à Safia Mohand Ousaid, doctorante dans l'équipe PON. Je ne saurais assez la remercier d'être pour moi plus qu'une amie, un membre de ma famille.

Enfin, je remercie mes très chers parents, ma sœur et mon frère pour leur soutien indéfectible, pour m'avoir accompagnée et vécu cette expérience à mes côtés.

Merci à toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu échanger, partager et qui ont contribué à la réalisation de ce travail de thèse.

Table des matières

Introduction générale	5
Chapitre 1 : La plasmonique Organique	11
1. Introduction	11
2. La plasmonique	11
2.1. Modèles de réponses optiques des milieux dispersifs.....	11
2.2. Milieux dispersifs dans le cadre de l'approximation <i>LRA</i>	12
2.3. Modèle de Drude-Lorentz.....	13
2.4. Les modes plasmons de surface localisés	14
2.5. Etude macroscopique de la réponse d'une NP métallique.....	15
2.6. Etude de la réponse optique de NPs dans le cadre de l'approximation quasi-statique	16
2.6.1. Mode plasmon dipolaire.....	16
2.6.2. La limite champ proche de l'approximation quasi statique.....	17
2.6.3. Dipôle oscillant : correction radiative de la réponse quasi-statique	17
2.6.4. Modes plasmons d'ordres supérieurs	18
2.6.5. Correction radiative de la réponse optique des modes d'ordre supérieurs	18
2.7. Théorie de Mie.....	19
2.8. Pertes et effets de non-localité	20
3. Couplage NP-émetteur	20
3.1. Modification du taux de désexcitation des états excités :	21
3.2. Etude classique du processus d'émission : Puissance émise par un dipôle oscillant et taux de désexcitation spontanée	22
3.2.1. Cas d'un milieu homogène.....	22
3.2.2. Cas d'un milieu inhomogène.....	23
3.3. Etude semi classique du processus d'émission	23
3.3.1. Taux de désexcitation et densité d'état locale	23
3.3.2. Facteur de Purcell.....	24
4. Effets des modes LSPR sur la photoluminescence.....	25
5. Effets des modes LSPR sur l'électroluminescence	28
6. Gain et pertes : la limite de l'amplification par effet plasmonique	29
7. Les diodes électroluminescentes organiques (OLED).....	31
7.1. Les semi-conducteurs organiques	31
7.2. Le dispositif OLED.....	31
7.3. Principe de fonctionnement d'une OLED.....	34
7.3.1. L'injection de charges	34
7.3.2. Le transport de charges	36
7.3.3. La formation de paires électrons-trous et la recombinaison.....	36
7.4. La limite des performances des OLED	39
7.4.1. Les pertes dans les OLED	39
7.4.2. Le mécanisme d'extraction et le rendement d'une OLED	40
7.5. Méthodes pour l'amélioration des OLED.....	41
7.5.1. L'amélioration des processus électriques.....	41
7.5.2. L'amélioration des processus optiques.....	41
8. Problématique et démarche	42
Plasmonique moléculaire en microcavité : vers la diode laser organique.....	42
9. Conclusion.....	43
10. Références	44

Chapitre 2 : Etude numérique des réseaux de NPs plasmoniques	49
1. Introduction	49
2. Etude des réponses optiques de systèmes à plusieurs particules	50
2.1. Réseaux de particules à 2D	53
2.1.1. Etude dans le cadre de l'approximation quasi-statique :	54
2.1.2. Application à un réseau de symétrie carrée	57
2.1.3. Etude d'un système ouvert et réponse dynamique d'un réseau infini de nano-sphères métalliques.....	60
3. Réseaux périodiques et anomalies de Rayleigh.....	61
4. Etude numérique de structures périodiques de nanoparticules métalliques	64
4.1. Introduction à la méthode FDTD.....	64
4.1.1. Critère de stabilité	66
4.1.2. Dispersion.....	66
4.1.3. Conditions aux limites.....	66
4.1.4. Conditions d'absorption aux frontières : PML de Bérenger	66
4.1.5. Conditions aux limites périodiques de Floquet-Bloch	66
4.2. Etude des réponses optiques des réseaux de nanoparticules métalliques	66
4.2.1. Etude en fonction de la nature du matériau	68
4.2.2. Etude en fonction du métal.....	71
4.2.3. Etude en fonction de la forme des NPs	73
4.2.4. Etude en fonction de la taille des NPs	75
4.2.5. Etude en fonction du milieu environnant	80
5. Choix de la structure à étudier	84
6. Conclusion.....	84
7. Références	85
Chapitre 3 : Etude expérimentale des réseaux de NPs plasmoniques	88
1. Introduction	88
2. Etudes des réponses optiques de réseaux de NPs d'Ag : réponses localisées et couplage en champ lointain.....	89
2.1. Méthodes de fabrications des systèmes métalliques-organiques	90
2.2. Caractérisations et principe de mesure	93
2.3. Réponses des réseaux de NPs périodiques.....	94
2.3.1. Spectres d'extinction	94
2.3.2. Variation du facteur de qualité	102
2.3.3. Analyse de la distribution du champ électrique en fonction de la période	104
2.3.4. Discussion générale et synthèse	116
3. Etude de l'influence des modes de réseaux sur la durée de vie d'émetteurs organiques.....	117
3.1. Technique de caractérisation.....	118
3.2. Résultats et discussions.....	120
3.3. Etude des mécanismes d'interactions dans le cas d'un couplage en champ lointain.....	124
4. Etude de l'influence des modes SLRs sur la directivité de l'émission des molécules organiques	128
4.1. Principe de la méthode utilisée et conception expérimentale	128
4.2. Résultats et discussions.....	131
4.2.1. Observations générales.....	132
4.2.2. Analyse générale	135
4.2.3. Synthèse de la discussion	146
5. Conclusion.....	146
6. Références	147

Chapitre 4 : Etude des effets de réseaux de NPs sur les propriétés optiques et électriques des OLED	149
1. Introduction	149
2. Concept d'une μ OLED plasmonique	149
3. Effet de la période du réseau sur les propriétés d'émission des μ -OLED	151
3.1. Réalisation et caractéristiques IVL des μ OLED plasmoniques	155
3.2. Etude de la directivité de l'émission des μ OLED.....	159
4. Influence des propriétés électriques des réseaux métalliques sur l'émission d'une μ OLED	163
5. Etude de la portée de l'effet plasmonique	168
Effet de la distance NP-émetteur sur les propriétés d'émission des molécules organiques en régime de pompage électrique.....	168
5.1. Résultats et discussions.....	169
6. Analyse générale	176
7. Conclusion.....	177
8. Références	177
Conclusion générale et perspectives	180
Production scientifique	184

Glossaire

OLED : Organic Light Emitting Diode

OLD : Organic Laser Diode

NP : Nanoparticule

LSPR : Localized Surface Plasmon Resonance

RMN : Random Metallic Nanoparticle

PMN : Periodic Metallic Nanoparticle

SLR : Surface Lattice Resonance

LRA : Local Response Approximation

LDOS : Local Density of States

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

SC : Semi-Conducteur

ITO : Indium d'oxyde d'étain

LiF : Fluoride de lithium

FDTD : Finite Difference Time Domain

HIL : Hole Injection Layer

HTL : Hole Transport Layer

EML : Emissive Layer

HBL : Hole Blocked Layer

ETL : Electron Transport Layer

EIL : Electron Injected Layer

IVL : Current Voltage Luminance

SP : Short Period

LP : Longue Period

Introduction générale

Les diodes électroluminescentes organiques (OLED) sont des dispositifs optoélectroniques à base de semi-conducteurs organiques. Cette technologie a connu un essor considérable ces dix dernières années et a totalement investi le marché de l'affichage et de l'éclairage. Depuis la création de la première OLED en 1987 par Tang et Van Slyke de Kodak [1] d'importants progrès ont été réalisés et des dispositifs performants en termes de luminescence, de stabilité et de durée de vie ont été développés.

De nos jours, on s'intéresse à une nouvelle étape dans le développement de ce dispositif. Elle se présente comme l'un des plus grands challenges de la photonique organique. A l'instar de ce qui a été réalisé avec les matériaux inorganiques en passant d'une LED à une LD (laser diode), le défi actuel est de développer des diodes lasers organiques compactes (OLD pour *Organic Laser Diode*). En somme, le but est de transformer une OLED en OLD sous pompage électrique.

Dans ce contexte, les matériaux organiques sont des milieux à gain très prometteurs. Ils sont riches en niveaux d'énergies, compatibles avec les systèmes lasers à quatre niveaux. C'est entre les années 1950 et 1960 qu'on découvre que ces derniers sont de bons candidats dans le processus d'électroluminescence. En effet, il existe un très large choix de matériaux organiques, ils sont faciles à fabriquer et le coût de la production est faible. De plus, ils présentent des propriétés de flexibilité uniques et de faibles seuils de pompage optique.

C'est en 1996 que Friend et Heeger [2, 3] rapportent l'utilisation du poly(p-phenylenevinylene) PPV comme milieu à gain. C'est la première démonstration du laser organique sous pompage optique. Depuis, plusieurs matériaux ont montré de hauts gains optiques dans des dispositifs d'amplification de l'émission spontanée (ASE) et d'émission laser. A titre d'exemple, l'étude réalisée en 2004 par Y. Kawamura *et al.* [4] montre que dans un dispositif à base de CBP (une matrice bipolaire largement utilisée dans les OLED) une densité d'énergie de $1.3\mu\text{J}/\text{cm}^2$ permet d'observer une amplification de l'émission à 394nm d'un facteur 13.

D'une manière générale, un laser est constitué de trois briques principales : une source de pompage, une structure qui assure le feedback (cavité) et un milieu à gain. Des efforts importants ont été fournis dans ce domaine incluant la synthèse de milieux à gains élevés, la conception de cavités adaptées et le développement de nouvelles technologies de dépôt et d'encapsulation. D'une manière générale, pour obtenir un effet laser les faisceaux produits dans le milieu à gain doivent être amplifiés et les pertes dans le dispositif doivent être compensées. Bien que le pompage optique a été largement amélioré, le développement des dispositifs sous pompage électrique reste un véritable défi. Pour cela, il est nécessaire de réaliser des OLED robustes et performantes qui présenteraient des propriétés optimales de conversion électriques en faisceaux lumineux. Cependant, malgré les avancées réalisées, ces dispositifs souffrent d'une faible efficacité qui ne dépasse pas les 20%.

Cette limitation est due à l'existence de plusieurs processus de pertes dans l'OLED et en particulier lorsque le courant d'injection devient important. Parmi ces processus, on peut citer les phénomènes d'annihilations et d'extinction des états radiatifs, la présence de dipôles aux interfaces entre les couches organiques, l'absorption par l'électrode métallique et la présence de niveaux triplets et des polarons. De plus, l'OLED a une structure planaire et de ce fait une grande partie des faisceaux générés dans la couche d'émission est emprisonnée dans le dispositif. Tous ces processus introduisent une importante absorption dans la région de l'amplification de l'émission et augmente la densité de courant nécessaire pour observer l'effet laser.

En effet, celle-ci est estimée à plus de $1\text{kA}/\text{cm}^2$ en régime impulsionnel alors que la majorité des OLED fonctionnent à moins de $1\text{A}/\text{cm}^2$ en régime continu.

Dans ces conditions, il convient de réduire les pertes par absorption et le nombre d'états triplets, de sélectionner un matériau organique stable avec un gain élevé, de fabriquer une cavité avec un haut facteur de qualité et d'améliorer la mobilité des charges dans le dispositif pour réduire le seuil laser, etc. Aussi, certains auteurs se sont intéressés à l'élaboration de nouvelles architectures de molécules telles que les dendrimères par exemple et proposent également des techniques d'extraction comme la nano structuration des couches organiques ou l'ajout de micro-lentilles.

Par ailleurs, un groupe de chercheurs japonais a montré récemment qu'il était possible d'observer une émission stimulée dans des semi-conducteurs organiques. En effet, l'équipe de Chihaya Adachi [5] rapporte une émission bleu à $480,3\text{nm}$ pour un seuil en puissance proche de $1\text{kW}/\text{cm}^2$. Pour cela, ils ont utilisé un matériau à gain très efficace le 4,4'-bis[(N-carbazole)styril]bi-phenyl (BSBCz) qui présente une conductivité élevée, une faible population de triplets et de faibles pertes par absorption. La cavité utilisée dans ce travail consiste en un réseau 1D d'ordres mixtes au-dessus de l'électrode. Dans ces conditions, l'étude rapporte un pic d'émission de largeur spectrale à mi-hauteur (FWHM) plus faible que $0,2\text{nm}$ pour une densité de courant seuil de $600\text{A}/\text{cm}^2$. Cependant, l'énergie en sortie de ce dispositif ainsi que la durée temporelle de l'effet observé sont des paramètres qui restent à améliorer. En somme, malgré ces avancées la problématique du laser organique sous pompage électrique reste posée.

L'équipe Photonique Organique et Nanostructures (PON) du Laboratoire de Physique des Lasers de l'Université Sorbonne Paris s'intéresse à la problématique de la diode laser organique (OLD) depuis plusieurs années. La stratégie adoptée par l'équipe consiste à développer les différents éléments du dispositif laser. Les travaux réalisés ont porté sur l'étude des microcavités planaires (à cristaux photoniques 2D) et verticale de type VECSEL ainsi que l'excitation électrique impulsionnelle afin de déterminer les paramètres optimaux nécessaires pour aller vers l'effet laser. En particulier, l'un des points forts de ses études a été la démonstration, pour la première fois, d'une microcavité laser à cristal photonique organique planaire 2D pompée optiquement (thèse de F. Gourdon 2013). Dans le cadre de la thèse de L. Zeng (2016), l'équipe s'est focalisée sur l'étude de micro-OLED soumises à des impulsions de hautes tensions. Les résultats ont montré des densités de courant et une électroluminescence allant jusqu'à $3,6\text{ kA}/\text{cm}^2$ et $106\text{ Cd}/\text{m}^2$, respectivement.

Dans ce cadre, l'étude du milieu organique est la dernière pièce manquante non encore explorée du puzzle de la OLD. Pour cela, l'équipe propose d'utiliser des nanoparticules métalliques (NPs) qui supportent des modes plasmoniques LSPR (*localized surface plasmon resonance*) afin d'exalter les propriétés des OLED. L'objectif est d'étudier, concevoir et synthétiser des NPs qui présentent une résonance plasmonique aux alentours de $550 - 650\text{ nm}$, domaine des longueurs d'ondes d'émission des composés organiques les plus efficaces et de les utiliser dans des OLED afin d'améliorer leurs performances électriques et optiques avant de les associer à une microcavité laser. Cette approche a été exploitée dans le cadre des thèses de S. Khadir (2016) et M. T. Diallo (2019). En particulier, l'équipe s'est focalisée sur l'utilisation de NPs métalliques aléatoires ou RMN (*Random metallic nanoparticles*) conçues par évaporation thermique de métaux (Ag, Au et Al) lors du processus de fabrication des OLED. L'avantage de cette méthode est principalement lié à sa simplicité de mise en œuvre car dans ce cas on peut contrôler de manière précise la position des NPs dans l'hétérostructure OLED. Par contre, il n'est pas possible de contrôler les dimensions des NPs et donc de maîtriser les caractéristiques des LSPR et leurs couplages avec les émetteurs organiques.

Dans ce contexte, ce projet de thèse propose une approche originale visant à améliorer le processus d'émission des OLED en utilisant des structures métalliques périodiques ou PMN (*periodic metallic nanoparticles*). Dans certains cas, lorsque la distance inter-particule est de l'ordre de la longueur d'onde du faisceau incident ces structures exhibent des réponses collectives appelées résonances de réseau de surface SLR (*surface lattice resonance*). Ces modes se manifestent par l'apparition de pics très étroits sur les spectres des réponses optiques et sont associés à un mécanisme de diffraction dans le plan qui est supposé améliorer les propriétés spatiales de l'émission. Compte tenu de ces propriétés à exalter la cohérence spectrale et spatiale de l'émission spontanée, de telles structures ont été utilisées pour réaliser des lasers organiques sous pompage optique. Cependant, il existe très peu de travaux sur l'utilisation de réseaux métalliques périodiques dans les OLED.

Bien que la littérature soit assez abondante au sujet des réseaux, de nombreuses questions restent posées. Aussi, une compréhension approfondie des comportements des NPs dans les réseaux est nécessaire. Dans ce cas, la distance entre les NPs se révèle être un paramètre déterminant. En effet, elle permet de coupler les NPs et d'observer l'excitation d'ordres de diffraction dans le plan du réseau. Ces derniers sont appelés anomalies de Rayleigh. Dans la littérature on rapporte que ces ordres sont à l'origine de l'apparition des modes SLR. Toutefois, à notre connaissance, aucune étude n'a établi le véritable rôle de ces anomalies. Comment interviennent-elles dans le couplage entre NPs ? Quel est leur rôle dans le processus collectif ? Et surtout est-t-il possible d'observer spatialement les effets de diffraction ?

En somme, quelle est l'influence des anomalies de Rayleigh dans l'évolution de la réponse d'un réseau de NPs d'un régime dominé par les modes localisés LSPR vers un régime où les réponses collectives apparaissent ?

Par ailleurs, on rapporte également que la présence de la LSPR entraîne la réduction de la durée de vie des états excités des molécules placées à proximité d'une NP. Cependant, est-ce que cela reste valable dans le cas d'un réseau périodique de NPs ? Dans ce cas, quelle est l'influence de ces structures sur les dynamiques de désexcitation de molécules organiques ? Comment évoluent ces effets en fonction de la période du réseau et de la distance entre les NPs et les émetteurs ? Plus généralement, quelle est la portée de l'influence des réseaux métalliques ?

Les réponses à ces questions offrent le moyen de contrôler les mécanismes qui se déroulent dans les réseaux et par la même occasion de contrôler les propriétés d'émission d'émetteurs couplés à ces systèmes.

Dans ces conditions, il est d'abord nécessaire d'étudier et d'optimiser ces structures avec une couche organique sous pompage optique avant d'envisager leur investigation dans une OLED. De plus, il est primordial d'étudier les interactions NPs-émetteurs car la distance entre le réseau de NPs métalliques et la couche d'émission de l'OLED est un paramètre très important qui définit les transferts d'énergie entre les excitons et la structure métallique.

Aussi, l'objectif de ce travail de thèse est d'apporter des réponses aux questions évoquées ci-dessus.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux rappels sur la plasmonique et les diodes électroluminescentes organiques. Il contient trois parties : la première est consacrée à la physique des modes plasmons de NPs. La deuxième partie introduit les notions fondamentales pour la compréhension des interactions entre une NP métallique et un émetteur placé à proximité. Dans ce contexte, on définit les notions de densité d'états et le facteur de Purcell. La troisième partie du chapitre est consacrée à l'OLED. En particulier, on présente la structure de base et les principaux mécanismes électriques et optiques qui se déroulent dans ce dispositif. Ce chapitre se termine par la présentation de la problématique et la démarche suivie dans le cadre de ce projet.

Dans le deuxième chapitre on se propose d'étudier par simulations numériques les réponses de réseaux périodiques de NPs métalliques. Après une présentation de la théorie pour l'étude d'une chaîne à 1D et celle d'un réseau 2D, la seconde partie porte sur la modélisation et l'étude numérique des réseaux. Pour cela, nous avons utilisé un code de simulation développé par le laboratoire de Physique et chimie quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (Algérie) dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe PON. En particulier, on rapporte les spectres d'extinction des réseaux en fonction du matériau, de la nature du métal, des dimensions des NPs ainsi que de l'indice de réfraction du milieu environnant. Les résultats obtenus ont permis de distinguer les différentes réponses des réseaux et d'optimiser les paramètres de ces structures afin d'obtenir des résonances dans la gamme des longueurs d'onde qui présente un intérêt pour les OLED.

Dans le troisième chapitre on rapporte les études expérimentales de réseaux de NPs d'argent et leurs interactions avec des émetteurs organiques. On s'intéresse tout d'abord à l'étude spectrale de ces réseaux en fonction de la période. Ensuite, on se propose d'étudier l'influence de ces réseaux sur le processus d'émission de molécules organiques sous pompage optique. En particulier, dans un premier temps, on réalise des mesures de durées de vie d'états excités pour les molécules d'Alq3:DCM placées en champ proche et en champ lointain des réseaux. Cette étude nous a permis de sonder la portée de l'effet plasmonique et d'identifier la nature des modes qui sont excités. Dans un second temps, on s'intéresse à l'étude des propriétés spatiales de l'émission par imagerie de Fourier afin de mettre en évidence la directivité de l'émission. Par ailleurs, afin de comprendre l'origine des comportements observés on réalise également des calculs analytiques qui révèlent le rôle clé des anomalies de Rayleigh. On rapporte ainsi l'origine du mécanisme collectif et la condition d'excitation de modes de réseaux. A noter que dans le cadre de ce travail expérimental, nous avons réalisé deux bancs expérimentaux au sein du laboratoire : l'un utilisé pour la mesure de la durée de vie et le second pour la caractérisation expérimentale des diagrammes de rayonnement des émetteurs en utilisant l'imagerie de Fourier.

Le dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à la réalisation et l'étude de l'OLED plasmonique. D'une manière générale, cette partie concerne l'étude de l'interaction entre un réseau de NPs métalliques et des émetteurs organiques sous pompage électrique. Dans ce contexte, trois études sont réalisées ; la première concerne l'analyse de l'influence des réseaux sur l'OLED en fonction de la période. En particulier, deux réseaux ont été considérés : un réseau de courte périodicité dominé par l'effet plasmonique et un réseau de longue période qui supporte des modes collectifs. Enfin dans la dernière partie de ce chapitre on s'intéresse à la portée du champ plasmonique d'un réseau de NPs et son influence sur la couche d'émission dans l'OLED. Pour cela, on réalise une étude dans laquelle on fait varier la distance NP-couche d'émission afin d'analyser la nature de l'interaction entre les modes plasmons et les molécules organiques d'une couche sonde.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus ainsi que quelques perspectives et pistes qui apparaissent à l'issue de ce travail de recherche.

1. C. W. Tang, and S. A. VanSlyke, '*Organic electroluminescent diodes*,' Appl. Phys. Lett, Vol (51), 913-915, (1987)
2. N. Tessler, G. J. Denton, and R. H. Friend, '*Lasing from conjugated-polymer microcavities*,' Nature, Vol (382), 695-697, (1996)
3. F. Hide, M. A. DiazGarcia, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. B. Pei, and A. J. Heeger, '*Semiconducting polymers : a nex class of solid-state laser materials*,' Science, Vol (273), 1833-1836, (1996)
4. Y. Kawamura, H. Yamamoto, K. Goushi, H. Sasabe, and C. Adachi, '*Ultraviolet amplified spontaneous emission from thin films of 4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-biphenyl and the derivatives*,' Appl. Phys. Lett, Vol (84), 2724-2726, (2004)
5. A. S. D. Sandanayaka, T. Matsushima, F. Bencheikh, S. Terakawa, W. J. Potscavage, Jr., C. Qin, T. Fujihara, K. Goushi, J-C. Ribierre, and C. Adachi, '*Indication of current-injection lasing from an organic semiconductor*,' Applied Physics Express, Vol (12), 061010-061015, (2019)

Chapitre I

La plasmonique Organique Vers des OLED plasmoniques

1. Introduction

Dans ce chapitre, on se propose de présenter les principales notions et concepts nécessaires pour la compréhension des études réalisées et l'interprétation des résultats obtenus dans ce travail.

Il comprend essentiellement trois parties. La première est consacrée à la théorie des plasmons. En particulier la physique qui concerne les plasmons de surface localisés. La deuxième partie rappelle les notions associées à l'interaction entre une NP et un émetteur et enfin la troisième partie rapporte les propriétés des semi-conducteurs organiques électroluminescents ainsi que les principaux mécanismes de fonctionnement des OLED. Le chapitre se termine par présenter la problématique et la méthodologie mise en place pour répondre au cahier des charges de ce projet de thèse.

2. La plasmonique

2.1. Modèles de réponses optiques des milieux dispersifs

La réponse d'un milieu matériel au passage d'une onde électromagnétique est gouvernée par les équations de Maxwell. Elles sont au nombre de quatre et sont données comme suit [1] :

$$\overline{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{Loi de Faraday} \quad (I.1)$$

$$div \vec{D} = \rho_f(\vec{r}, t) \quad \text{Loi de Gauss pour la partie électrique} \quad (I.2)$$

$$\overline{rot} \vec{H} = \vec{J}_f + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{Loi de Maxwell Ampère} \quad (I.3)$$

$$div \vec{B} = 0 \quad \text{Loi de Gauss pour la partie magnétique} \quad (I.4)$$

\vec{E} et \vec{H} sont les champs, et \vec{D} et \vec{B} les vecteurs induction électrique et magnétique, respectivement.

ρ_f est la densité de charges libres contenue dans le milieu à laquelle est associée le vecteur densité de courant \vec{J}_f .

Ces deux grandeurs sont liées par la relation de conservation de la charge [1] :

$$div \vec{J}_f + \frac{\partial \rho_f(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (I.5)$$

Elles peuvent être décomposées suivant deux contributions, celle apportée par une source externe et celle induite par l'action d'un champ appliqué tel que : $\rho_f = \rho_{ext} + \rho_{ind}$ (I.6) et $\vec{J}_f = \vec{J}_{ext} + \vec{J}_{ind}$ (I.7).

En plus de cet ensemble, les lois de constitution de la matière établissent le lien entre les champs et les vecteurs inductions. Dans un milieu linéaire, elles sont données par :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (I.8) \quad \text{et} \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (I.9)$$

Avec ε_0 et μ_0 la permittivité et la permeabilité du vide, respectivement.

Dans un milieu non magnétique ($\mu_r = 1$), homogène et isotrope, le vecteur induction électrique s'exprime dans le domaine fréquentiel comme suit [1] :

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \varepsilon_0 \int \varepsilon_{r,B}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \vec{E}(\vec{r}'; \omega) d\vec{r}' \quad (I.10)$$

Avec $\varepsilon_{r,B}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$ la fonction diélectrique des charges liées appelée réponse de volume.

En l'absence de charges externes, la généralisation de la loi d'Ohm permet d'écrire la densité de courant induite tel que :

$$\vec{J}_{ind}(\vec{r}, \omega) = \int \sigma(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \vec{E}(\vec{r}'; \omega) d\vec{r}' \quad (I.11)$$

Avec $\sigma(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$ la conductivité des charges libres dans le milieu.

Le vecteur déplacement \vec{D} concerne la réponse des charges liées dans le milieu tandis que \vec{J}_{ind} est associée aux charges libres. De ce fait, la réponse totale du milieu est donnée par la permittivité diélectrique relative $\varepsilon_r(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$, somme de ces deux contributions, tel que :

$$\varepsilon_r(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \varepsilon_{r,B}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) + i \frac{\sigma(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)}{\omega \varepsilon_0} \quad (I.12)$$

Cette dernière contient toute l'information sur la réponse d'un système à une perturbation électromagnétique.

D'une manière générale, la fonction diélectrique $\varepsilon_r(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$ est non-locale et inhomogène. Cela entraîne des difficultés majeures dans le calcul des réponses optiques des milieux. En supposant un milieu homogène et linéaire, l'approximation dite locale (*Localized Response Approximation LRA*) permet de simplifier l'expression de la permittivité relative comme suit [2] :

$$\varepsilon_r(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \varepsilon_{LRA}(\omega) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (I.13)$$

Aussi les vecteurs induction électrique et densité de courant sont donnés tel que :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_{LRA}(\omega) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \vec{E} \quad (I.14)$$

$$\vec{J} = \sigma_{LRA}(\omega) \vec{E} = \sigma(\omega) \vec{E} \quad (I.15)$$

Avec ε_{LRA} et $\sigma_{LRA}(\omega)$ les fonction diélectrique relative et la conductivité locale, respectivement.

2.2. Milieux dispersifs dans le cadre de l'approximation LRA

Dans le cas de milieux dispersifs, les équations de Maxwell établissent des grandeurs complexes pour la fonction diélectrique relative $\varepsilon(\omega)$. En particulier, la partie réelle $Re(\varepsilon(\omega))$ est liée à la position spectrale de la résonance, tandis que la partie imaginaire $Im(\varepsilon(\omega))$ est associée aux pertes dans le milieu.

Suivant le schéma de bandes d'énergies dans un métal, la bande de valence BV et la bande de conduction BC se chevauchent. Une faible excitation EM entraîne le passage des charges vers les niveaux électroniques de la BC. Ce sont en partie ces transitions qui sont à l'origine des pertes dans les milieux métalliques.

Il existe deux types de transitions électroniques : intra bandes et inter-bandes [3]. Les charges concernées par les transitions intra-bandes sont celles situées près du niveau de Fermi. Elles ont de grandes mobilités et dominent le processus de conduction. Dans ce cas, le milieu peut être décrit par un modèle à bande unique. C'est le modèle de Drude [5] qui considère l'étude du mouvement d'un gaz d'électrons dilué dans une matrice homogène d'ions immobiles. Dans ce modèle l'électron est soumis à une force électrique due au champ incident et à une force de frottement associée aux collisions de la charge dans le milieu.

L'équation fondamentale de la dynamique permet d'établir l'expression de la fonction diélectrique relative du milieu tel que :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{r,B}(\omega) + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \varepsilon_0} = \varepsilon_\infty(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (I.16)$$

avec $\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m \varepsilon_0}}$ la fréquence plasma, m^* la masse effective de l'électron et n_e la densité de charge libre dans le milieu.

Dans ce modèle, la permittivité relative en volume est donnée dans la limite des hautes fréquences avec $\varepsilon_{r,B}(\omega) = \varepsilon_\infty(\omega)$ [4]. Dans le cas idéal, elle est homogène et non dispersive tel que $\varepsilon_\infty = 1$.

Le modèle de Drude décrit avec succès le domaine des faibles fréquences qui est dominé par les transitions intrabandes. Cependant, la validité de cette approche est limitée au seuil d'apparition des transitions inter-bandes [3], qui correspondent au passage des électrons des couches profondes de la BV vers les états vides de la BC.

2.3. Modèle de Drude-Lorentz

Dans le but de reproduire correctement les réponses optiques des milieux, le modèle de Drude-Lorentz prend en compte une force de rappel pour les électrons dans le metal. Dans ce cas, les électrons sont assimilés à des oscillateurs harmoniques uniques de fréquences, largeurs et forces d'oscillations caractéristiques. La fonction diélectrique relative est alors modifiée par l'apparition de termes additionnels [5], tel que :

$$\varepsilon_{DL} = 1 - \frac{\omega_{p,0}^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} + \sum_{j=1}^{j_{max}} \frac{f_j \omega_{p,j}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\Gamma_j\omega} \quad (I.17)$$

$\omega_{p,j}$ et Γ_j sont la fréquence plasma et le taux d'amortissement du $j^{ème}$ électron ; tandis que le paramètre f_j rend compte de la contribution de la $j^{ème}$ transition à la fonction diélectrique.

Afin d'améliorer la validité du modèle de Drude-Lorentz, il est souvent nécessaire de considérer plusieurs oscillateurs dans l'expression de la fonction diélectrique.

A titre d'exemple, on présente sur la figure I.1 ci-dessous les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique relative de l'Or calculées suivant les deux modèles de Drude et de Drude-Lorentz ainsi que les valeurs expérimentales rapportées par Johnson et Christy [6].

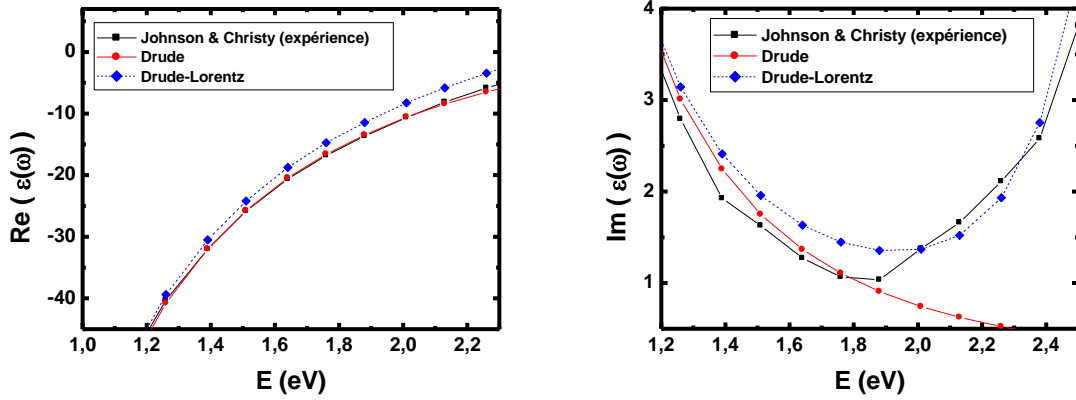


Figure. I.1. Parties réelle et imaginaire de la permittivité de l'Or calculées suivant les modèles de Drude et de Drude Lorentz en comparaison avec les valeurs expérimentales rapportées par Johnson et Christy [6].

Les résultats obtenus montrent que le modèle de Drude permet de décrire uniquement la partie de la réponse optique située à faibles fréquences, en dessous du seuil d'apparition des transitions interbandes ; tandis que le modèle de Drude-Lorentz fournit de bien meilleurs résultats sur un intervalle de fréquences plus large. En effet, on constate que les valeurs obtenues suivant ce modèle se rapprochent plus des valeurs expérimentales rapportées par Johnson et Christy.

Toutefois, le modèle de Drude-Lorentz peine à reproduire les réponses de certains métaux dont les bandes d'absorption sont étroites et cela malgré le nombre de termes considéré [5]. Dans ce cas, afin de décrire ces milieux on utilise un autre modèle de permittivité appelé modèle à deux points critiques.

Dans ce modèle, les transitions inter bandes sont prises en compte par l'ajout de deux termes $G_1(\omega)$ et $G_2(\omega)$ à la permittivité de Drude tel que [7] :

$$\varepsilon_{CP} = 1 - \frac{\omega_{p,0}^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} + G_1(\omega) + G_2(\omega) \quad (I.18)$$

Avec $G_i(\omega) = C_i [e^{i\varphi_i}(\omega_i - \omega - i\Gamma_i)^{\mu_i} + e^{-i\varphi_i}(\omega_i + \omega + i\Gamma_i)^{\mu_i}]$. C_i est l'amplitude, φ_i la phase, ω_i et Γ_i donnent l'énergie et la largeur de bande, respectivement, et enfin μ_i est l'ordre du pôle relatif à la $i^{\text{ème}}$ transition. Il est à noter que c'est ce modèle qui sera utilisé dans les calculs numériques réalisés dans ce travail de thèse.

2.4. Les modes plasmons de surface localisés

Dans un milieu contenant des électrons libres, un quantum d'oscillation collective de charges peut être excité sous l'action d'un champ électrique extérieur. Ces perturbations de la densité électronique sont appelées modes plasmons. Ils peuvent être excités à l'interface entre un métal et un diélectrique dont les fonctions diélectriques respectives $\varepsilon(\omega)$ et ε_d vérifient les conditions $Re(\varepsilon(\omega)) < 0$ et $Re(\varepsilon_d) > 0$. Les résonances produites sont d'autant plus intenses que les pertes dans le milieu métallique sont faibles, ce qui se traduit par $Im(\varepsilon(\omega)) \ll -Re(\varepsilon(\omega))$ [8].

Dans le cas d'une interface plane, les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement empêchent toute onde EM d'exciter directement le mode plasmon. Toutefois, la présence de courbures dans une structure permet de rétablir la condition de conservation. Elles agissent comme une source de moments additionnels Δk qui permet d'exciter un nombre discret de modes plasmons.

Ces modes sont fortement localisés à la surface de la structure métallique et sont appelés modes *LSPR* (*LSPR pour localized surface plasmon resonance, en anglais*). Ils correspondent à des états stationnaires de l'oscillation collective de la densité de charges et se manifestent par l'apparition de pôles à la surface de la structure métallique. A titre d'exemple, la figure 1.2 montre les distributions de charges des quatre premiers modes *LSPR* qui apparaissent à la surface d'une NP métallique sphérique.

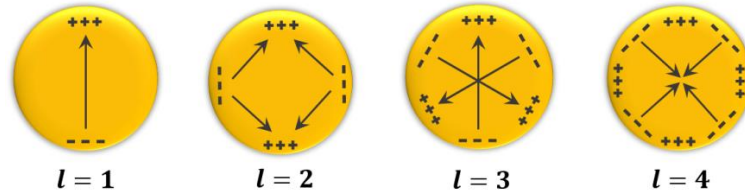


Figure. I.2. Modes LSP d'une nanoparticule métallique de forme sphérique

Chaque répartition de charges engendre un mode plasmon particulier auquel est associé une fréquence de résonance. Celle-ci est déterminée par la géométrie, la nature du matériau, l'indice de réfraction du milieu environnant et l'onde d'excitation [9] qui donnent l'ordre du mode excité et définit la réponse optique du système.

La figure 1.3 ci-dessous illustre l'influence du champ électrique incident sur la distribution de charges en surface d'une nanoparticule. En particulier, les distributions associées aux modes dipolaire et quadripolaire correspondent à l'apparition de deux et quatre pôles, respectivement.

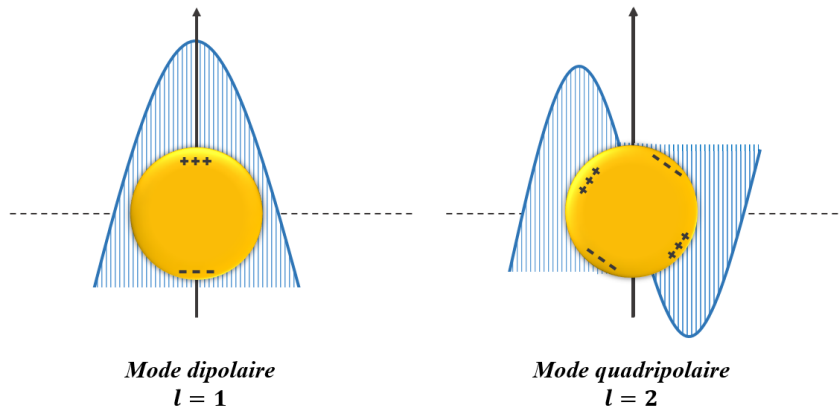


Figure. I.3. Les distributions de charges associées aux modes dipolaire et quadripolaire d'une NP métallique sphérique

Les modes LSPRs sont associés à des dynamiques de confinement et d'exaltation du champ. Des intensités de plus de 10^3 fois celle du champ incident peuvent être obtenues [10]. De plus, ils ont la capacité de concentrer d'importantes densités d'énergie dans des volumes sub-longueurs d'onde, bien en dessous de la limite de diffraction de la lumière [11, 12].

2.5. Etude macroscopique de la réponse d'une NP métallique

L'oscillation collective des électrons tire son énergie de l'onde incidente suivant un processus d'absorption. Les charges accélérées libèrent ensuite cette énergie par diffusion. La somme de ces processus forme l'extinction qui constitue la réponse optique du système observée en champ lointain.

La figure 1.4 illustre les principaux mécanismes associés à l'excitation de modes plasmons localisés.

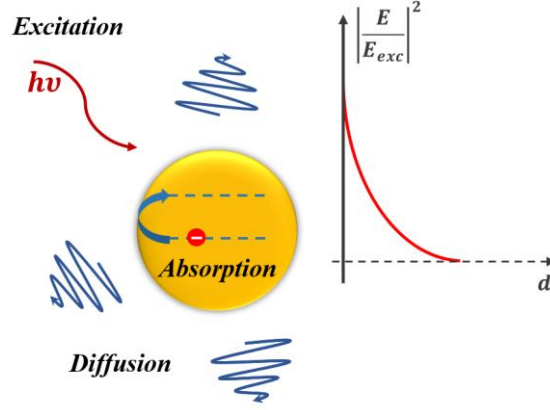


Figure. I.4. Mécanismes associés à l'excitation d'un mode plasmon

On associe à ces processus des sections efficaces d'absorption σ_{abs} et de diffusion σ_{sca} . Dans le cas isotrope, elles sont données par les quantités ci-dessous [3, 13] :

$$\sigma_{abs} = W_{abs}/|S_{inc}| \quad (I.19)$$

$$\sigma_{sca} = W_{sca}/|S_{inc}| \quad (I.20)$$

W_{abs} et W_{sca} sont les puissances absorbée et diffusée, respectivement et S_{inc} le flux énergétique de l'onde incidente qui traverse une surface unité par unité de temps tel que $|S_{inc}| = \frac{1}{2} c |E_0|^2 \varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_d}$ [4].

La conservation de l'énergie totale du système permet d'exprimer la section efficace d'extinction tel que :

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{ext}}{|S_{inc}|} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (I.21)$$

Ces sections efficaces représentent les surfaces effectives que l'onde EM « perçoit » lors du processus d'interaction. Elles sont liées à la notion de surface utile et dépendent très peu de la taille réelle du système. De grandes sections efficaces d'extinction sont associées aux nanoparticules plasmoniques et c'est ce processus qui est à l'origine de l'importante exaltation du champ plasmonique.

2.6. Etude de la réponse optique de NPs dans le cadre de l'approximation quasi-statique

2.6.1. Mode plasmon dipolaire

Lorsque la taille du système plasmonique est très faible devant la longueur d'onde du faisceau incident $a < \lambda_{inc}/10$, le calcul de la réponse optique peut être réalisé dans la limite d'un régime statique. Dans ce cas, on néglige les effets de retard et on considère l'étude d'un dipôle parfait dans un champ uniforme [3].

Soit une NP sphérique de rayon a , homogène et isotrope placée dans un milieu de permittivité ε_d et soumise à un champ uniforme et statique $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0$. La résolution de l'équation de Laplace permet de retrouver les champs à l'intérieur et à l'extérieur de la particule, tel que [3] :

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon + 2\varepsilon_d} \vec{E}_0 \quad (I.22)$$

$$\vec{E}_{ext} = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{p} \cdot \vec{n}) - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d} \cdot \frac{1}{r^3} \quad (I.23)$$

L'expression du champ externe \vec{E}_{ext} est donnée par la superposition du champ appliqué et celui créé par un dipôle induit au centre de la sphère de moment dipolaire \vec{p} , avec :

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_d}{\varepsilon + 2\varepsilon_d} \vec{E}_0 = \varepsilon_0\varepsilon_d \alpha \vec{E}_0 \quad (I.24)$$

α est la polarisabilité de la nanoparticule donnée par $\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_d}{\varepsilon + 2\varepsilon_d}$.

Le pôle de la réponse optique α est donné par $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_d = 0$. Il correspond à l'excitation du mode plasmon dipolaire. Dans ce cas, une importante exaltation du champ interne est observée. En particulier, elle est d'autant plus grande que les pertes dans le métal sont faibles.

2.6.2. La limite champ proche de l'approximation quasi statique

Les expressions obtenues dans le cadre de l'approximation quasi-statique montrent que la NP se comporte comme un dipôle oscillant. Les champs électrique et magnétique sont donnés par la somme des contributions des différentes zones de radiation : champ proche ($\propto \frac{1}{r^3}$), champ lointain ($\propto \frac{1}{r}$) et zone intermédiaire ($\propto \frac{1}{r^2}$) tel que [1, 3] :

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \left\{ k^2 (\vec{n} \times \vec{p}) \times \vec{n} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r} + [3\vec{n}(\vec{p}\cdot\vec{n}) - \vec{p}] \left(\frac{1}{r^3} - \frac{ik}{r^2} \right) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right\} \quad (I.25)$$

$$\vec{H} = \frac{ck^2}{4\pi} \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r} (\vec{n} \times \vec{p}) \left(1 - \frac{1}{ikr} \right) \quad (I.26)$$

Avec $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, le nombre d'onde et \vec{n} un vecteur unitaire.

Dans la zone champ lointain où $k\vec{r} \gg 1$, les champs diffusés par les dipôles sont représentés par des ondes sphériques avec $\vec{H} = \frac{ck^2}{4\pi} (\vec{n} \times \vec{p}) \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{r}$ et $\vec{E} = \left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0\varepsilon_m} \right)^{1/2} \vec{H} \times \vec{n}$. En champ proche où $k\vec{r} \ll 1$, le champ électrique \vec{E} est donné exclusivement par le terme $\frac{3\vec{n}(\vec{p}\cdot\vec{n}) - \vec{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3}$. De plus, ce dernier domine le champ magnétique \vec{H} dans un rapport en $1/r$.

C'est en particulier dans cette zone que les effets des modes plasmons sont les plus importants et c'est pour cette raison que l'étude des modes plasmons ne concerne que le champ électrique.

Enfin, il est à noter que l'approximation quasi-statique correspond au cas limite où $k\vec{r} \rightarrow 0$; c'est un cas idéal pour lequel le champ magnétique est quasiment nul : $\vec{H} \rightarrow 0$.

2.6.3. Dipôle oscillant : correction radiative de la réponse quasi-statique

L'oscillation d'un dipôle est accompagnée d'un rayonnement. Dans le cas d'une nanoparticule métallique, cet effet est décrit en terme de couplage du mode plasmon aux états radiatifs du milieu extérieur [14]. Grâce à la loi de conservation de l'énergie totale du système, il est possible de prendre en compte la réaction radiative de la NP et de définir une polarisabilité effective α_{dp}^{eff} tel que :

$$\alpha_{dp}^{eff} = \left(1 - i \frac{k^3}{6\pi} \alpha_{dp}^{QS} \right)^{-1} \alpha_{dp}^{QS} \quad (I.27)$$

Avec α_{dp}^{QS} la polarisabilité quasi-statique et k le nombre d'onde .

Dans le cas du modèle de Drude appliqué à α_{dp}^{QS} , la polarisabilité effective du mode dipolaire s'exprime comme suit :

$$\alpha_{dp}^{eff} \sim \frac{\omega_{dp}}{2(\omega_{dp} - \omega) - i\Gamma_{dp}} R^3 \quad (I.28)$$

avec $\Gamma_{dp} = \Gamma_{abs} + \Gamma_{dp}^{rad}$ le taux d'amortissement total du mode dipolaire, Γ_{abs} est la partie non-radiative associée à l'absorption et Γ_{dp}^{rad} est la contribution radiative issue du couplage du mode plasmon avec le milieu extérieur. Elle est donnée par $\Gamma_{dp}^{rad} = \frac{2(k_{dp}R)^3}{3} \omega_{dp}$ avec $\omega_{dp} = ck_{dp}$ [4]. Cette contribution traduit un comportement de type antenne qui est dominant pour les NPs de grandes tailles. En effet, Γ_{dp}^{rad} est proportionnel au volume de la NP ainsi plus la taille de la NP est grande et plus le couplage avec le milieu extérieur est efficace.

2.6.4. Modes plasmons d'ordres supérieurs

Les modes plasmons d'ordres supérieurs correspondent aux distributions de charges qui présentent plus de deux pôles à la surface de la NP. Ils ont généralement des moments dipolaires nuls et sont difficilement observables dans les structures symétriques. Toutefois, il est possible de les observer grâce à une excitation inhomogène ou lorsque la structure présente une forte dissymétrie géométrique. La généralisation des résultats obtenus pour le mode dipolaire permet d'établir la polarisabilité quasi statique pour chaque mode qu'on désigne par le paramètre l tel que [14] :

$$\alpha_l^{QS} = 4\pi R^{2l+1} \frac{l(\varepsilon(\omega_l) - \varepsilon_d)}{l\varepsilon(\omega_l) + (l+1)\varepsilon_d} \quad (I.29)$$

Les fréquences propres ω_l de ces modes plasmons sont données par les pôles des réponses α_l^{QS} et vérifient la condition générale de résonance suivante [16] :

$$l\varepsilon(\omega_l) + (l+1)\varepsilon_d = 0 \quad (I.30)$$

Par ailleurs, les champs électriques des modes d'ordres supérieurs ont de faibles extensions spatiales. Ces modes sont fortement confinés à la surface de la NP et ne « perçoivent » qu'une très faible courbure de la surface ($\propto \frac{2\pi R}{l}$). En effet, on constate que lorsque $l \rightarrow \infty$, la fréquence de résonance ω_l converge vers $\omega_\infty = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_d + \varepsilon_\infty}}$ qui est celle des modes plasmons délocalisés SPP le long d'une interface plane [15].

2.6.5. Correction radiative de la réponse optique des modes d'ordre supérieurs

De manière analogue au mode dipolaire, on définit des polarisabilités effectives α_l^{eff} pour les modes d'ordre l tel que [14] :

$$\alpha_l^{eff} = \left(1 - i \frac{2(l+1)k^{2l+1}}{l(2l-1)!!(2l+1)!!} \alpha_l^{QS} \right)^{-1} \alpha_l^{QS} \quad (I.31)$$

Celles-ci prennent en compte les pertes radiatives issues du couplage de la NP avec le milieu extérieur. En considérant le modèle de Drude pour α_l^{QS} , on retrouve l'expression suivante :

$$\alpha_l^{eff} \sim \frac{\omega_l}{2(\omega_l - \omega) - i\Gamma_l} R^{2l+1} \quad (I.32)$$

Avec ω_l la fréquence de résonance du mode d'ordre l et Γ_l le taux d'amortissement total du mode qui est donné par le terme d'absorption Γ_{abs} et la contribution radiative $\Gamma_l^{rad} = \frac{(l+1)(k_l R)^{2l+1}}{l(2l-1)!!(2l+1)!!} \omega_l$.

Les formules obtenues sont établies grâce à la généralisation des résultats du mode dipolaire. Une approche plus rigoureuse suppose la résolution généralisée des équations de Maxwell.

2.7. Théorie de Mie

L'étude rigoureuse de la diffusion par un objet sphérique a été donnée pour la première fois par Gustav Mie [16]. Dans cette théorie le champ diffusé par la NP est développé en somme d'harmoniques sphériques. Soit donc une sphère placée dans un milieu homogène et isotrope, soumise à une onde plane monochromatique. Les conditions de continuité des champs permettent d'obtenir les coefficients de diffusion pour les deux cas de polarisation, TE et TM tel que [13] :

$$\alpha_l^{TM} = \frac{\varepsilon_m j_l(x_m) \Psi_l'(x_d) - \varepsilon_d j_l(x_d) \Psi_l'(x_m)}{\varepsilon_m j_l(x_m) \zeta_l'(x_d) - \varepsilon_d h_l^{(1)}(x_d) \Psi_l'(x_m)} \quad (I.33)$$

$$\beta_l^{TE} = \frac{j_l(x_m) \Psi_l'(x_d) - j_l(x_d) \Psi_l'(x_m)}{j_l(x_m) \zeta_l'(x_d) - h_l^{(1)}(x_d) \Psi_l'(x_m)} \quad (I.34)$$

Avec $x_j = k_j R$ et $k_j = \sqrt{\varepsilon_j} \omega / c$.

Les fonctions $j_l(x)$ et $h_l^{(1)}(x)$ sont les fonctions de Bessel et Hankel de première espèce, les fonctions $\Psi_l(x)$ et $\zeta_l(x)$ sont les fonctions de Ricatti-Bessel données par $x j_l(x)$ et $x h_l^{(1)}(x)$, respectivement.

On retrouve les conditions de résonances des modes $LSPR$ de la particule métallique par les pôles des coefficients α_l^{TM} donnés par :

$$\varepsilon_d h_l(k_0 R) [k_i R j_l(k_i R)]' - \varepsilon(\omega) j_l(k_i R) [k_0 R h_l(k_0 R)]' = 0 \quad (I.35)$$

avec l un entier positif.

Par ailleurs, les sections efficaces d'extinction et de diffusion en champ lointain s'expriment par la somme sur l'ensemble des coefficients de Mie associés aux modes d'ordre l tel que :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k_d^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}(\alpha_l^{TM} + \beta_l^{TE}) \quad (I.36)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k_d^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|\alpha_l^{TM}|^2 + |\beta_l^{TE}|^2) \quad (I.37)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \quad (I.38)$$

La théorie de Mie prend en compte les effets issus de la distribution inhomogène du champ incident dans le volume de la NP. Dans la limite où ces effets sont négligeables, l'efficacité d'excitation des modes d'ordres supérieurs diminue. De ce fait, on suppose que pour des NPs de petites tailles seul le mode dipolaire subsiste dans la réponse optique.

Toutefois, pour des NPs de très faibles dimensions ($a \sim 10nm$) des processus de diffusion internes et en surface limitent la validité d'une réponse optique locale et modifient les expressions des équations rapportées ci-dessus.

2.8. Pertes et effets de non-localité

Lorsque la dimension du système plasmonique devient comparable au libre parcours moyen des charges dans le milieu (l_τ), l'approximation de la réponse optique locale *LRA* de la fonction diélectrique n'est plus valide [17]. Dans ce cas, il est nécessaire de prendre en compte les contributions de toutes les parties du système situées en \vec{r}' dans la réponse en \vec{r} . C'est l'effet dit de non localité de la réponse optique.

Ce dernier est issu des processus de pertes en surface qui a pour conséquence la réduction des facteurs d'exaltation et empêche toute localisation du champ en deçà d'un volume minimal [18].

La réduction de la taille du système plasmonique entraîne l'apparition de deux processus de pertes : l'effet *Spill out* [19] et l'amortissement Landau [18]. L'effet *Spill out* est lié à l'impossibilité de modifier la distribution de charge à une échelle plus petite que la longueur d'onde de Fermi $\lambda_F \sim k_F^{-1}$. Tandis que l'amortissement Landau est associé à l'excitation de paires électrons-trous de hautes énergies. Suivant une approche classique, les effets de surface peuvent être pris en compte par une fréquence effective de collisions. Le taux d'amortissement global γ est modifié par l'ajout d'un terme dans la réponse locale *LRA*, tel que [4]:

$$\gamma = \gamma_{bulk} + \frac{v_f}{L_{eff}} \quad (I.39)$$

Avec v_f la vitesse de Fermi et L_{eff} le diamètre de la particule.

Dans le cadre semi classique, le modèle hydrodynamique permet de traiter l'effet *Spill out* des charges [20]. Dans ce cas, les parties réelles et imaginaires de la fréquence du mode sont modifiées par un paramètre non local β tel que [21] :

$$\omega'_l = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + (l+1)/l}} + \sqrt{l(l+1)} \frac{\beta}{2R} \quad (I.40)$$

$$\omega''_l = -\frac{\gamma}{2} - \frac{l\sqrt{l+1} D \omega_p}{4\sqrt{2l+1} \beta R} \quad (I.41)$$

avec $\beta = \sqrt{\frac{3}{5}} v_F$. Ces termes additionnels dans les expressions de ω'_l et ω''_l rendent compte de l'effet non local sur les positions et les largeurs spectrales des résonances, respectivement.

Toutefois, ce modèle ne permet pas de traiter les systèmes de dimensions $a \leq 10 - 20nm$ [22, 23]. Dans ce contexte, le modèle méso-scopique de Feibelman [24] considère d'une part la résolution des équations macroscopiques de Maxwell et d'autre part celle de l'équation microscopique de Schrödinger avec l'introduction d'un paramètre d_C . Ce dernier permet de rendre compte des deux processus : le *Spill-out* des charges à travers la partie réelle $Re(d_C)$ et le processus de diffusion Landau donné par la partie imaginaire $Im(d_C)$. Ainsi, c'est la prise en compte de tous les processus de diffusions internes, de surface et les pertes radiatives qui permet de définir les modes plasmons, les positions et les largeurs spectrales des réponses optiques des NPs métalliques.

3. Couplage NP-émetteur

Plusieurs études montrent que la présence d'une NP métallique influence les dynamiques de désexcitations de émetteurs placés à proximité de leurs surfaces. En particulier, elles rapportent que les NPs métalliques introduisent une modification de la densité d'état locale du milieu [25].

La figure 1.5 ci-dessous présente le schéma de base de l'étude du couplage entre une NP et un émetteur.

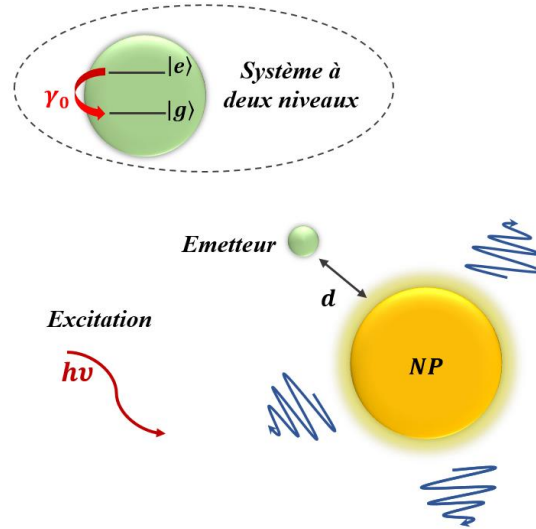


Figure. I.5. Couplage d'une NP métallique avec un émetteur décrit par un système à deux niveaux d'énergie

3.1. Modification du taux de désexcitation des états excités

Dans le cas simple, un atome peut être décrit par un système à deux niveaux $|g\rangle$ et $|e\rangle$. L'émission spontanée de cet atome correspond au passage du niveau d'énergie supérieure $|e\rangle$ vers un état de plus basse énergie $|g\rangle$. Cette transition peut s'effectuer par voie radiative ou non radiative suivant des processus de relaxations vibrationnelles ou par diffusions avec les phonons dans le milieu. La probabilité de séjour de l'atome dans l'état excité $|e\rangle$ est donnée par la théorie de Wigner-Weisskopf tel que [26] :

$$P(t) \propto e^{-\gamma_0 t} \quad (I.42)$$

Elle s'exprime en fonction du taux de désexcitation de l'atome γ_0 . Ce dernier est lié au nombre d'états disponibles dans le milieu [27] et s'exprime comme l'inverse de la durée de vie de l'état excité avec $\gamma_0 = 1/\tau_0$.

L'étude des mécanismes de désexcitation permet d'exprimer le taux γ_0 par le spectre des états de couplage $J(\vec{r}_0; \omega_0)$ de l'émetteur avec le milieu environnant tel que :

$$\gamma_0 = 2\pi J(\vec{r}_0; \omega_0) = 2\pi |g(\vec{r}_0; \omega_0)|^2 \rho(\omega) \quad (I.43)$$

$J(\vec{r}_0; \omega_0)$ est donné par la force de couplage $g(\vec{r}_0; \omega_0)$ et le nombre d'états électromagnétiques vacants $\rho(\omega)$ dans l'espace libre appelé densité d'états [28]. L'expression de γ_0 indique que ce taux n'est pas une propriété intrinsèque, mais dépend plutôt du milieu dans lequel l'émetteur se situe.

De ce fait, dans un milieu inhomogène en présence d'une autre structure, le taux γ_0 est modifié. Dans certains cas, il peut être fortement amélioré. Cela dépend des caractéristiques de la structure présente dans le milieu et de comment celle-ci modifie l'environnement. C'est le cas de la présence d'une cavité ; lorsque'elle est placée à proximité d'un émetteur elle offre un moyen efficace pour contrôler le mécanisme de désexcitation [27]. On dit alors qu'il y a couplage de l'émetteur avec les modes propres de la cavité. Dans ce cas, la désexcitation peut être fortement exaltée par la présence de modes de cavité capables de fournir des voies additionnelles. L'apparition de ces nouveaux états est associée à une augmentation de la densité d'états locales $\rho(\omega)$ dans le milieu.

De telles propriétés sont obtenues pour des cavités qui ont de hauts facteurs de qualité Q et de faibles volumes de modes V [29].

Le facteur de qualité est défini par $Q = \omega_c / \gamma_c$, avec ω_c la fréquence propre et γ_c le taux d'amortissement du mode de la cavité [18]. Le volume V traduit le degré de confinement du mode dans la cavité et renseigne sur l'extension spatiale du champ de ce mode.

Dans ce contexte, la forte localisation des modes plasmons permet d'obtenir des volumes d'interactions supérieurs à $\sim \lambda_0^3 / 10^5$ [30, 31]. Cette caractéristique fait des structures plasmoniques de bons candidats pour l'amélioration des propriétés optiques des milieux.

3.2. Etude classique du processus d'émission : Puissance émise par un dipôle oscillant et taux de désexcitation spontanée

3.2.1. Cas d'un milieu homogène

Suivant une approche classique, le taux d'émission d'un émetteur est donné par la puissance émise par un dipôle. Celle-ci est donnée par le flux d'énergie \vec{S} à travers la surface fermée d'une sphère (S) entourant le dipôle, tel que [1] :

$$\frac{d\xi}{dt} = \int \vec{S} \cdot \vec{u} \cdot ds = \frac{\omega}{2} \text{Im}\{\vec{\mu}^* \cdot \vec{E}(\vec{r}_0)\} \quad (I.44)$$

avec $\vec{E}(\vec{r}_0)$ le champ généré par le dipôle placé en \vec{r}_0 et $\vec{\mu}$ le moment dipolaire.

L'un des concepts les plus importants de la théorie des champs est le tenseur de Green $\vec{G}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$. Il est défini comme la solution de l'équation de Maxwell ayant pour source la fonction delta de Dirac tel que [1, 28] :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{G}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) - \varepsilon(\vec{r}, \omega) k_0^2 \vec{G}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \vec{I} \delta(\vec{r}, \vec{r}') \quad (I.45)$$

Cette grandeur permet d'exprimer le champ électrique \vec{E} généré par un dipôle de moment $\vec{\mu} = \mu \vec{n}$ placé en \vec{r}_0 tel que :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \omega^2 \mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{G}(\vec{r}, \vec{r}_0; \omega) \cdot \vec{\mu} \quad (I.46)$$

La puissance émise par le dipôle est donnée par la partie imaginaire de la projection du tenseur dans la direction \vec{n} :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\omega^3}{2\varepsilon_0 c^2} |\vec{\mu}|^2 [\vec{n} \cdot \text{Im}\{\vec{G}(\vec{r}_0, \vec{r}_0; \omega)\} \cdot \vec{n}] \quad (I.47)$$

Dans le cas d'un milieu homogène et linéaire, le tenseur de Green s'exprime par la fonction scalaire $G_0(\vec{r}, \vec{r}_0; \omega)$ qui correspond à la propagation d'ondes sphériques [1] :

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}_0; \omega) = \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}_0|} \quad (I.48)$$

avec $k = \sqrt{\varepsilon_d} k_0$ le vecteur d'onde

De plus, dans le cas d'un milieu homogène où les dipôles sont aléatoirement orientés, la moyenne sur toutes les directions de l'espace permet d'exprimer $\langle \vec{n} \cdot \text{Im}\{\vec{G}_0(\vec{r}_0, \vec{r}_0; \omega)\} \cdot \vec{n} \rangle$ tel que :

$$\langle \vec{n} \cdot \text{Im}\{\vec{G}_0(\vec{r}_0, \vec{r}_0; \omega)\} \cdot \vec{n} \rangle = \frac{1}{3} \text{Im}\{\text{Tr} \vec{G}_0(\vec{r}_0, \vec{r}_0; \omega)\} = \frac{k}{6\pi} \quad (I.49)$$

On retrouve ainsi la contribution du champ dipolaire à la puissance dissipée dans l'espace libre donnée par :

$$\frac{d\xi}{dt} = P_0 = \frac{k\omega^3}{12\pi\epsilon_0 c^2} |\vec{\mu}|^2 \quad (I.50)$$

3.2.2. Cas d'un milieu inhomogène

L'approche classique décrit la dynamique d'émission en présence d'une cavité comme une seconde radiation. Elle exprime la modification de l'énergie dissipée par la contribution du champ créé par le dipôle $\vec{E}_0(\vec{r}_0)$, et celle diffusée par les autres parties du milieu $\vec{E}_s(\vec{r}_0)$ de retour sur le dipôle placé en \vec{r}_0 . D'une manière générale, le champ total en \vec{r}_0 s'exprime comme suit :

$$\vec{E}(\vec{r}_0) = \vec{E}_0(\vec{r}_0) + \vec{E}_s(\vec{r}_0) \quad (I.51)$$

La puissance totale dissipée dans le milieu est alors définie par les deux contributions issues du champ dipolaire homogène P_0 , et de celle associée au processus de diffusion. Le rapport entre le flux dissipé et celui de l'espace libre est donné par [1] :

$$\frac{P}{P_0} = 1 + \frac{6\pi\epsilon_0}{|\vec{\mu}|^2 k^3} \text{Im}\{\vec{\mu}^* \cdot \vec{E}_s(\vec{r}_0)\} \quad (I.52)$$

3.3. Etude semi classique du processus d'émission

3.3.1. Taux de désexcitation et densité d'état locale

Le taux de désexcitation est une caractéristique du système formé par l'émetteur en interaction avec les modes de la cavité. Dans le cas où ce couplage est faible, la règle d'Or de Fermi donne la probabilité de transition par unité de temps entre les niveaux $|e\rangle$ et $|g\rangle$ [32] et rend compte de la dissipation irréversible de l'énergie dans le système [30].

Pour un système à deux niveaux et en présence d'une cavité, le taux de désexcitation spontanée γ est donné par [31] :

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_l |\langle g; l | H_I | e; 0 \rangle|^2 \delta(\omega_{em} - \omega_l) \quad (I.53)$$

avec $H_I = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(\vec{r}_0)$ l'hamiltonien de couplage, $\vec{E}(\vec{r}_0)$ l'opérateur champ électrique à la position du dipôle et $\vec{\mu} = |\mu| \vec{n}$ le moment dipolaire. ω_{em} est la fréquence d'émission et ω_l et l désignent les fréquences et les modes propres de la cavité, respectivement.

Dans le cas d'une réponse linéaire, ce taux est donné par le tenseur de Green comme suit [33] :

$$\gamma = \frac{2\omega_{em}^2}{\hbar\epsilon_0 c^2} \mu^* \cdot \text{Im} \vec{G}(\vec{r}_0, \vec{r}', \omega_{em}) \cdot \mu \quad (I.54)$$

L'introduction de la densité d'état locale partielle électrique $\rho_{\vec{n}}^e(\vec{r}_0, \omega_{em})$ (*LDOS* pour *localized density of states*) dans l'expression du taux de désexcitation permet d'écrire [1] :

$$\gamma = \frac{2\omega_{em}}{3\hbar\epsilon_0} |\mu|^2 \rho_{\vec{n}}^e(\vec{r}_0, \omega_{em}) \quad (I.55)$$

La *LDOS* donne le nombre de modes par unité de volume et de fréquence à la position de l'émetteur, dans lesquels un photon d'énergie $\hbar\omega_{em}$ peut être émis durant le processus de désexcitation. Dans le

cas d'un milieu homogène et isotrope, la densité locale partielle suivant \vec{n} est égale à la densité d'état totale $\rho_0^e(\vec{r}_0, \omega_{em})$ à la position de l'émetteur [1] :

$$\rho_0^e(\vec{r}_0, \omega_{em}) = \frac{\omega_{em}^2}{\pi^2 c^3} \quad (I.56)$$

De ce fait, l'expression du taux de désexcitation dans l'espace libre est donnée par [1] :

$$\gamma_0 = \frac{2\omega_{em}}{3\hbar\epsilon_0} |\mu|^2 \rho_0^e(\vec{r}_0, \omega_{em}) = \frac{\omega_{em}^3}{3\hbar\pi\epsilon_0 c^3} |\mu|^2 \quad (I.57)$$

Dans le cas d'un milieu inhomogène en présence d'une cavité par exemple, la décomposition des contributions homogène \vec{G}_0 et diffusée \vec{G}_{sca} du tenseur de Green permet d'exprimer le rapport entre les densités locales tel que :

$$\frac{\rho_{\vec{n}}^e(\vec{r}_0, \omega_{em})}{\rho_0^e(\vec{r}_0, \omega_{em})} = \frac{6\pi c}{\omega_{em}} \text{Im}[\vec{n} \cdot \vec{G}(\vec{r}_0, \vec{r}'; \omega_{em}) \cdot \vec{n}] = 1 + \frac{6\pi}{k} \text{Im}[\vec{n} \cdot \vec{G}_{sca}(\vec{r}_0, \vec{r}'; \omega_{em}) \cdot \vec{n}] \quad (I.58)$$

Le résultat indique que le taux de désexcitation total d'une molécule est déterminé par les propriétés du milieu, la position et l'orientation du moment dipolaire ainsi que par le degré de confinement du mode dans la cavité.

3.3.2. Facteur de Purcell

Le rapport entre la densité d'états en présence de la cavité et celle de l'espace libre est appelé facteur de Purcell. Il est donné par l'expression [1] :

$$F_p = \frac{\rho_{\vec{n}}^e(\vec{r}_0, \omega)}{\rho_0^e(\vec{r}_0, \omega)} \quad (I.59)$$

Il permet de rendre compte de la modification apportée par la cavité sur le taux de désexcitation de l'émetteur.

Dans le cas d'une cavité à mode unique de fréquence ω_c [31], le taux de désexcitation est donné par l'expression suivante :

$$\gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle g; 1 | H_I | e; 0 \rangle|^2 \delta(\omega_{em} - \omega_c) \quad (I.60)$$

Dans le cas d'un milieu dispersif, la fonction delta $\delta(\omega_{em} - \omega_c)$ peut être remplacée par la densité de modes par unité de fréquence angulaire $L(\omega_{em})$, donnée par :

$$L(\omega_{em}) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_c/2}{(\omega_{em} - \omega_c)^2 + \gamma_c^2/4} = \frac{2Q}{\pi\omega_c} \frac{1}{1 + 4Q^2((\omega_{em} - \omega_c)/\omega_c)^2} \quad (I.61)$$

avec $Q = \omega_c/\gamma_c$ le facteur de qualité du mode de la cavité.

Le rapport du taux de désexcitation de l'émetteur placé dans une cavité par rapport à celui de l'espace libre γ/γ_0 permet de définir le facteur de Purcell F_p dans un milieu d'indice n tel que :

$$\begin{aligned} \frac{\gamma}{\gamma_0} &= \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3 \frac{Q}{V} |\vec{n} \cdot \vec{f}(\vec{r}_0)|^2 \frac{1}{1 + 4Q^2((\omega_{em} - \omega_c)/\omega_c)^2} \\ &= F_p |\vec{n} \cdot \vec{f}(\vec{r}_0)|^2 \frac{1}{1 + 4Q^2((\omega_{em} - \omega_c)/\omega_c)^2} \end{aligned} \quad (I.62)$$

Avec $\vec{f}(\vec{r}_0) = \vec{E}(\vec{r}_0)/\max|\vec{E}|$ une fonction qui décrit les variations spatiales du champ électrique du mode dans la cavité.

On retrouve ainsi l'expression du facteur de Purcell associé au mode de la cavité de volume effectif V [34] :

$$F_P = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3 \frac{Q}{V} \quad (I.63)$$

Pour une cavité multimode la généralisation de l'expression ci-dessus permet d'exprimer le facteur de Purcell associé à un mode d'ordre supérieur [31] :

$$F_{p,l} = \frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\lambda_l}{n}\right)^3 \text{Re} \left(\frac{Q_l}{V_l}\right) \quad (I.64)$$

avec V_l le volume du mode d'ordre l qui est donné par les champs électrique \vec{E}_l et magnétique \vec{H}_l associés [29] :

$$V_l = \frac{\frac{1}{2} \int \left(\vec{E}_l \frac{\partial(\omega \varepsilon_0 \varepsilon)}{\partial \omega} \vec{E}_l - \mu_0 |\vec{H}_l|^2 \right) d\vec{r}}{\max \left(\varepsilon_0 \varepsilon |\vec{E}_l(\vec{r})|^2 \right)} \quad (I.65)$$

Par ailleurs, il est intéressant de souligner que d'un point de vue classique F_p s'exprime en fonction de la vitesse de groupe du mode comme suit [35] :

$$F_p = \frac{6\pi \varepsilon_0 \text{Im}[\vec{p}_c^* \cdot \vec{E}(\vec{r})]}{|\vec{p}_c|^2 k_0^2} = \frac{6\pi^2 c^3}{\omega_{em}^2 N v_g} |\vec{E}(\vec{r}) \cdot \vec{n}|^2 \quad (I.66)$$

Cette équation montre que la présence de modes de faibles vitesses de groupe permet d'obtenir des facteurs de Purcell élevés.

L'excitation de modes LSPR met en jeu un grand nombre d'électrons dont la vitesse de groupe est inférieure à celle des photons dans l'espace libre. Cela permet de modifier considérablement la LDOS et d'accélérer les dynamiques de désexcitations. En particulier, cela est obtenu lorsque les émetteurs sont placés à proximité des surfaces métalliques, à environ $\sim 5nm$, et couplés aux modes plasmons d'ordres supérieurs.

4. Effets des modes LSPR sur la photoluminescence

La photoluminescence correspond à la désexcitation radiative d'une molécule soumise à une excitation optique [1]. L'efficacité de ce processus dépend des propriétés intrinsèques de l'émetteur et de la densité d'états libres disponible dans le milieu. Plusieurs études rapportent la modification du processus de luminescence en présence de nanoparticules métalliques [36-38]. En particulier, l'étude menée par G. Sun et J. Khurgin [39] montre que celle-ci agit sur les deux processus d'absorption et d'émission de la molécule, de telle sorte qu'il est possible d'écrire le facteur d'exaltation de la photoluminescence $F_{PL}(\omega_{ex}, \omega_{PL})$ comme le produit des facteurs $F_A(\omega_{ex})$ et $F_L(\omega_{PL})$ associés aux processus d'absorption et d'émission respectivement [39] :

$$F_{PL}(\omega_{ex}, \omega_{PL}) = F_A(\omega_{ex}) F_L(\omega_{PL}) \quad (I.67)$$

En présence d'une NP métallique ce taux est principalement déterminé par la relation entre les fréquences du faisceau incident ω_{ex} , de l'émission de la molécule ω_{PL} , et celle du mode LSPR ω_{SP} de la NP. En particulier, un grand taux peut être atteint lorsque la condition $\omega_{ex}, \omega_{PL} \sim \omega_{SP}$ est vérifiée.

L'excitation de modes plasmons permet de confiner une forte densité d'énergie dans de faibles volumes près des molécules. Ils ont la capacité de convertir l'énergie de l'onde incidente en énergie localisée dans des espaces de mêmes ordres de grandeur que les dimensions des molécules. Cet effet

a pour conséquence l'exaltation de la section efficace d'absorption des molécules et améliore le processus d'excitation.

Pour un ensemble de N_a molécules placé à une distance d d'une NP sphérique, le facteur d'exaltation de l'absorption [40] peut être exprimé comme suit :

$$F_{A,optimal}(\omega_{ex}) = \frac{2Q^2}{\left[1 + 4Q\left(\frac{\pi N_a \sigma_a}{3\lambda_1^2}\right)^{1/2}\right]^2} \quad (I.68)$$

D'importants facteurs sont obtenus pour une faible densité d'émetteurs dont la section efficace d'absorption σ_a dans l'espace libre est faible à l'origine. De plus, les modes *LSPR* agissent aussi sur le processus d'émission et offrent de nouvelles voies de désexcitation vers le milieu extérieur. Ainsi, le taux de désexcitation de la molécule dans l'espace libre noté τ_{rad}^{-1} (avec τ_{rad} la durée de vie de d'état excité), est exalté d'un facteur de Purcell F_p . L'énergie issue de cette désexcitation est d'abord transférée vers le mode plasmon qui couple ensuite l'émission vers le milieu extérieur.

La figure I.6 ci-dessous illustre ce mécanisme tel que décrit par G. Sun et J. Khurgin [39] :

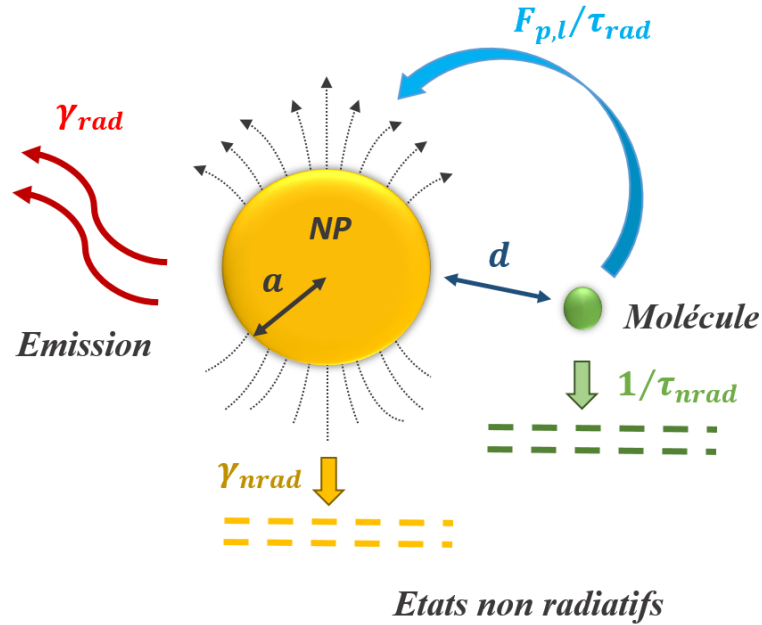


Figure. I.6. Modification du processus d'émission d'une molécule par couplage avec une NP métallique

Comme la molécule, la NP présente un taux de désexcitation non radiatif. Aussi, une partie de l'énergie communiquée au mode plasmon peut être perdue par diffusion interne dans la NP. De ce fait, le mécanisme d'exaltation de l'émission dépend en particulier de l'efficacité de couplage radiatif du mode LSPR vers le milieu extérieur noté η_{SP} .

Le facteur d'exaltation de la luminescence F_L est donné par le rapport entre le taux d'émission en présence de la NP et celui associé à la désexcitation radiative de la molécule dans l'espace libre en l'absence de la particule [40]. Il est donné par l'expression ci-dessous :

$$F_L = \frac{1 + F_p \eta_{SP}}{1 + F_p \eta_{rad}} \quad (I.69)$$

$$\eta_{SP} = \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad} + \gamma_{nrad}} \text{ donne l'efficacité de couplage du mode plasmon aux modes radiatifs du milieu et}$$

$$\eta_{rad} = \frac{\tau_{rad}^{-1}}{\tau_{rad}^{-1} + \tau_{nrad}^{-1}} \text{ celle de l'émission des molécules dans l'espace libre.}$$

L'expression du facteur F_L montre qu'une amélioration est observée lorsque l'efficacité de couplage du mode plasmonique avec le milieu externe η_{SP} est plus importante que celle associée à la désexcitation radiative de la molécule dans l'espace libre η_{rad} . Ainsi, F_L est d'autant plus grand que les molécules ont un faible rendement η_{rad} à l'origine. De plus, cela suppose aussi que l'exaltation par effet plasmonique requiert l'utilisation de structures métalliques qui combinent de bonnes propriétés d'antennes ($\eta_{SP} \gg$) et de hauts facteurs de Purcell.

Par ailleurs, bon nombre de travaux montrent que ce processus dépend aussi de la distance qui sépare la NP de l'élément actif [41]. En effet, ce paramètre est déterminant car il définit la nature du couplage et établit le rapport entre les taux de désexcitations radiatif et non radiatif du système. Les transferts non radiatifs sont associés à l'excitation de champs évanescents. L'efficacité du couplage entre la nanoparticule et la molécule dépend de l'intensité de ces champs, laquelle est déterminée par la distance NP-émetteur. Pour de faibles distances de séparation $\sim 5nm$, un fort couplage en champ proche et de hauts facteurs de Purcell peuvent être obtenus. Dans ce type de régime, les modes plasmons qui participent sont principalement les modes d'ordres supérieurs qui ne se couplent pas aux modes du milieu extérieur [42].

Par contre, lorsque la distance de séparation NP-émetteur est importante à environ $\sim 20nm$, l'efficacité de couplage diminue et l'énergie issue de la désexcitation de la molécule est transférée exclusivement au mode dipolaire de la NP. Dans ce cas, celle-ci agit comme une antenne ce qui a pour effet de réduire considérablement l'effet de cavité. Par conséquent, pour chaque structure mettant en commun des nanoparticules et des molécules, des distances d'interactions optimales sont à définir afin d'assurer un couplage efficace entre les deux sous-systèmes.

A titre d'exemple, on rapporte sur la figure 1.7 l'étude menée par G. Sun et J. Khurgin [43] qui montre la dépendance du facteur d'exaltation de la luminescence en fonction de la distance de séparation entre l'émetteur et la NP métallique. Le système étudié est composé d'une nanosphère d'Or de rayon égal à $25nm$ et un émetteur avec un taux de d'émission radiatif de $\eta_{rad} = 0.001$. La courbe en trait plein donne le facteur d'exaltation en tenant compte de la contribution des modes d'ordres supérieurs ; tandis que la courbe en tirets donne le facteur en l'absence de modes d'ordres supérieurs. On constate que la contribution des modes d'ordres supérieurs est significative pour des distances inférieures à $\sim 5nm$.

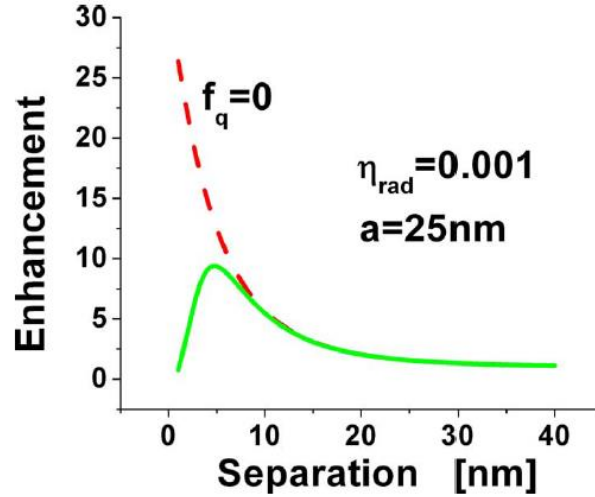


Figure. I.7. Facteur d'exaltation de la luminescence par une NP d'Au de 25nm de rayon en fonction de la distance molécule-nanosphère métallique pour une molécule avec un taux $\eta_{rad} = 0.001$ en comparaison avec le cas sans la contribution des modes d'ordres supérieurs (courbe en tirets). Extrait de [43]

5. Effets des modes LSPR sur l'électroluminescence

L'exaltation du processus d'électroluminescence est uniquement liée à la modification du rendement quantique interne de l'émetteur η_{rad} . En effet, contrairement au processus de photoluminescence, ce mécanisme ne concerne que l'émission. Il se produit en deux étapes comme le montre le schéma proposé par G. Sun et J. Khurgin. Dans un premier temps, la molécule excitée électriquement se désexcite par couplage aux modes plasmons avec un taux radiatif τ_{rad}^{-1} augmenté par le facteur de Purcell $F_{p,l}$. La seconde étape concerne le couplage des modes plasmons vers les modes radiatifs du milieu extérieur.

Comme rapporté dans la partie précédente, ce sont les modes plasmons de faibles volumes effectifs qui présentent les plus hauts facteurs de Purcell [39]. Par ailleurs, seul un mode avec un moment dipolaire non nul permet un couplage efficace aux modes radiatifs du milieu extérieur. De plus, les études montrent que le taux d'exaltation est d'autant plus important que η_{rad} est faible (avec $\eta_{rad} < 1$ [44]) et que l'amélioration de la luminance requiert une efficacité de couplage du mode plasmon η_{SP} plus importante que celle associée à la désexcitation spontanée η_{rad} dans l'espace libre [43].

Suivant l'approche proposée par G. Sun et J. Khurgin, seul le mode dipolaire intervient dans le couplage avec les modes du milieu extérieur. Dans ce cas, en prenant en compte le taux d'extinction dans le système f_q , les équations du rendement du système en présence de la NP et du facteur d'exaltation sont données respectivement comme suit [43] :

$$\eta_{SP} = \frac{\tau_{rad}^{-1} + F_{p,1}\tau_{rad}^{-1}\eta_{dp}}{\tau_{rad}^{-1}[F_{p,1}(1 + f_q) + 1] + \tau_{nr}^{-1}} \quad (I.70)$$

$$F_L = \frac{1 + F_{p,1}\eta_{dp}}{1 + F_{p,1}(1 + f_q)\eta_{rad}} \quad (I.71)$$

Les formules proposées montrent bien qu'il est nécessaire d'avoir une efficacité de couplage vers le milieu extérieur η_{dp} plus importante que celle associée à la désexcitation radiative de l'émetteur à

l'origine η_{rad} . Autrement dit, l'exaltation de l'électroluminescence n'est possible que pour les molécules dont l'efficacité d'émission à l'origine est faible. Par ailleurs, l'exaltation du processus de désexcitation dépend fortement de la géométrie de la NP. A titre d'exemple, la figure ci-dessous montre la dépendance du facteur d'exaltation de la luminescence en fonction du rayon d'une NP d'au et de sa distance par rapport à une molécule dont l'efficacité est de $\eta_{rad} = 0.01$.

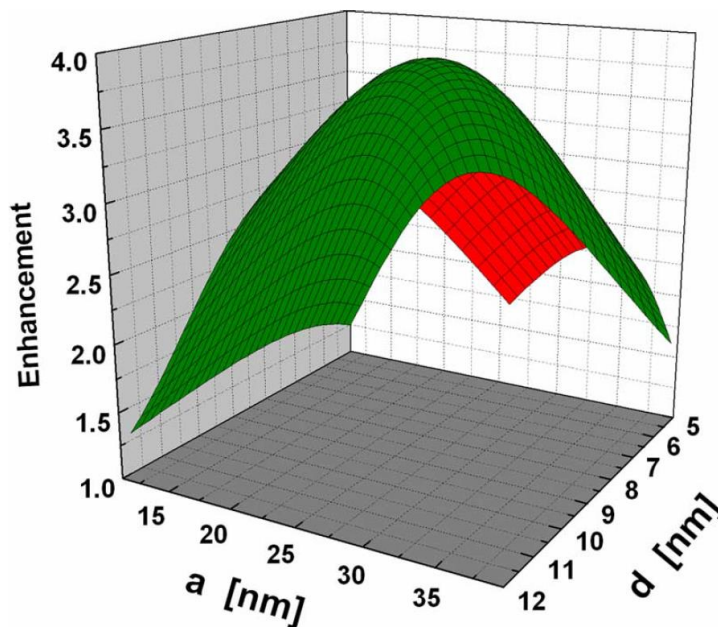


Figure. I.8. Facteur d'exaltation de l'électroluminescence d'une molécule en fonction du rayon de la nanosphère d'au et de la distance de séparation molécule-NP. La molécule présente une fréquence d'émission $\omega = \omega_{dp}$ et un rendement quantique radiatif $\eta_{rad} = 0.01$. Extrait de [43]

La figure 1.8 montre que le processus d'exaltation dépend à la fois de la taille NP et de la distance de séparation NP-molécule. La taille optimale est celle qui peut garantir à la fois un haut facteur de Purcell et donc la présence de modes à faibles volumes effectifs, mais aussi un bon couplage vers le milieu extérieur. De la même manière, on définit une distance optimale qui ne soit pas très faible afin de réduire les pertes d'extinction et pas non plus trop grande afin d'établir un couplage effectif avec les modes plasmons de la NP pour obtenir un haut facteur de Purcell.

6. Gain et pertes : la limite de l'amplification par effet plasmonique

Comme rapporté précédemment, les modes plasmons sont associés à des dynamiques d'exaltation et de localisation. En particulier, ces processus font intervenir des modes d'ordres supérieurs qui génèrent un fort effet de cavité et de grands facteurs de Purcell. Toutefois, les pertes liées à l'excitation de ces modes sont nombreuses. Parmi elles on peut citer les mécanismes de collisions électrons-phonons et électrons-électrons, les transitions inter bandes et les diffusions en surface [45, 46]. L'existence de ces mécanismes limite les facteurs d'exaltation et peuvent entraîner une extinction totale de la luminance. Cela représente la difficulté essentielle dans l'utilisation des structures plasmoniques.

Dans ce contexte, bon nombre de travaux se sont intéressés à la problématique de la réduction de ces pertes [39, 47]. Certains mettent en avant le caractère intrinsèque de ces pertes dans les milieux dispersifs. En effet, d'après ces travaux, les facteurs d'exaltation sont limités par le taux d'amortissement du métal qui ne peut pas être réduit et ce quel que soit le type de structure choisie. De plus, ils rapportent aussi que l'amélioration de l'émission par effet plasmonique n'est observée que pour des systèmes dont les propriétés d'émission sont faibles à l'origine.

Parmi ces études, celles menées par J. Khurgin mettent en évidence les limites des modes plasmons pour l'amélioration des processus d'émission. Dans ces études, Khurgin propose plutôt l'excitation de réponses plasmoniques dans des milieux non métalliques qui présenteraient de plus faibles pertes. Il propose ainsi plusieurs alternatives, comme l'exploitation des semi-conducteurs dopés et de la supraconductivité [39].

Toutefois, un nombre important de réalisations expérimentales montrent que l'utilisation de structures plasmoniques adaptées permet d'exalter les propriétés d'excitation et d'émission. En effet, grâce à un choix approprié des paramètres géométriques et de la position NP-émetteur, il est possible de générer des couplages efficaces qui minimisent les pertes dans le milieu métallique. A titre d'exemple, l'étude menée par Y. Wang et T. Ding [36] montre que l'utilisation de structures de type cœur/coquille constituées de NPs d'Or recouvertes d'une fine couche organique de $\sim 7\text{nm}$ (polypyrrol) permet d'exalter la photoluminescence d'un facteur de ~ 7000 en comparaison avec le taux d'émission du matériau sans NP. Dans une autre étude Choulis *et al.* [48] montre qu'il est possible d'exalter l'efficacité électrique de dispositifs phosphorescents à base de Ir(mppy)₃ par l'introduction de petites NPs d'Or de 1 – 10nm près de la couche contenant les émetteurs. Une exaltation d'environ 33% a été obtenue, laquelle a été attribuée à l'augmentation de l'efficacité quantique interne du dispositif. En 2019, l'équipe de Lingling Deng *et al.* [49] observe une exaltation de plus de 42% pour un dispositif phosphorescent bleu utilisant des nanocubes d'Ag enrobés d'une fine couche de 7nm de SiO₂. Dans une autre étude, l'influence de nano clusters d'Or dans une structure phosphorescente de CBP:Ir(ppy)₃ dopée à 5% a été examinée en variant la distance NP-couche d'émission. L'équipe de Arunandan Kumar *et al.* [50] a montré que pour des distances de séparation de 5nm et 10nm, il est possible d'améliorer l'efficacité du processus d'électroluminescence d'un facteur de 2.8 et 2.2, respectivement.

Suivant une approche tout à fait différente, Mark Stockman [51] a développé théoriquement le concept du nanolaser, aussi appelé Spaser (*surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation*), qu'il propose comme un moyen efficace pour supprimer entièrement les pertes dans le milieu métallique. L'idée défendue est une compensation des pertes par inversion de population dans un milieu à gain entourant le système plasmonique. L'inversion de population dans le Spaser est amorcée par les modes plasmons qui jouent le rôle de cavité dans le système. Ces derniers apportent l'effet de feedback nécessaire pour l'observation d'une émission stimulée, laquelle lorsqu'elle est établie, permet la suppression des pertes dans le milieu métallique.

Toutes ces études montrent que la question entourant l'exaltation du mécanisme d'émission par effet plasmonique n'est pas totalement résolue. Afin d'obtenir un effet d'amplification plus important que les pertes dans le milieu, les processus d'interactions entre les systèmes plasmoniques et les émetteurs doivent être optimisés. Plusieurs questions restent posées concernant l'utilisation de nanoparticules pour l'amélioration des propriétés d'émission dans des structures organiques complexes et notamment dans le cas des OLED.

7. Les diodes électroluminescentes organiques (OLED)

7.1. Les semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques ont pour élément de base l'atome de carbone. Ces milieux ont de faibles indices de réfraction et présentent un fort désordre structural. Ils sont généralement désignés comme amorphes et contrairement aux semi-conducteurs inorganiques qui sont rigides et cassants, ils s'accordent parfaitement à tous les types de substrats.

On dénombre une infinité de molécules selon le nombre et la mise en liaisons des atomes. On distingue principalement deux catégories : les petites molécules et les longues chaînes de polymères [52].

Ces molécules sont constituées d'une série d'alternance de liaisons simples et doubles formées par le recouvrement entre les orbitales atomiques de carbone. Chaque atome de carbone possède quatre orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ dans lesquels on retrouve un électron de valence. Le recouvrement axial d'orbitales hybrides de type sp^2 donne lieu à la formation de liaisons covalentes fortes σ , tandis que le recouvrement latéral des orbitales libres p_z génère des liaisons π . Ces dernières mettent en jeu de faibles forces de type Van Der Waals [53] qui entraînent une importante délocalisation des charges dans l'édifice organique. C'est cette propriété qui est à l'origine de la grande flexibilité des matériaux organiques.

Par ailleurs, pour chacune des liaisons deux états sont générés : liant et anti liant, séparés par un gap d'énergie. L'ensemble formé par les états liants π constitue la bande de valence dont les électrons assurent les liaisons intramoléculaires. Les états de plus grandes énergies sont anti liants π^* , ils forment la bande de conduction et interviennent principalement dans les processus d'excitation de la molécule [54]. Le niveau liant occupé de plus grande énergie est appelé *HOMO* (pour *the Highest Occupied Molecular Orbital*), il correspond à l'énergie nécessaire pour ioniser la molécule. L'orbitale anti liante de plus basse énergie est appelée *LUMO* (pour *the Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) et correspond à l'affinité électronique de la molécule. Ces orbitales frontières donnent les extrema de la bande de valence et de conduction dans le schéma standard de la théorie des bandes. Le gap *HOMO-LUMO* constitué est relativement faible, typiquement compris entre 1,5 – 3eV [54].

Les semi-conducteurs organiques ont de faibles propriétés de conduction avec des mobilités de charges comprises entre $10^{-9} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [54]. De ce fait, les charges se déplacent par sauts entre les sites localisés des molécules, dont la complexité est traduite par les réponses électroniques inhomogènes et les distributions énergétiques aléatoires de ces milieux.

7.2. Le dispositif OLED

Le premier dispositif organique électroluminescent [56] était constitué d'une seule couche à base d'anthracène. Un schéma du dispositif et le principe de fonctionnement sont représentés sur la figure I. 9 ci-dessous.

L'injection de porteurs de charges par les électrodes a permis d'observer une émission entre 400nm et 500nm. Toutefois, en raison des faibles propriétés électriques des SCs organiques, cela nécessitait l'utilisation d'une couche organique épaisse et de très hautes densités de courant.

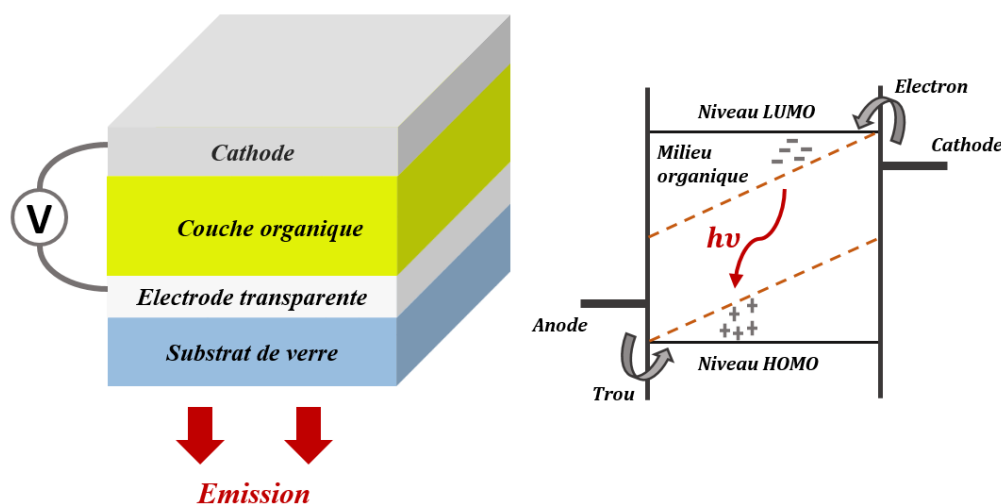


Figure. I.9. Premier dispositif OLED et principe de fonctionnement

Le développement des techniques de dépôt et la synthèse de nouveaux matériaux ont permis l'élaboration de structures beaucoup plus performantes. Ces méthodes ont rendu possible la conception de structures complexes formées de plusieurs couches organiques [57] de quelques nm d'épaisseur. Cela a permis d'ouvrir le champ à de nouvelles fonctionnalités et d'atteindre de très hauts rendements.

On distingue deux types de dispositifs organiques électroluminescents :

- Les POLEDs : elles sont constituées de longues chaînes de polymères en solution déposées par spin coating. Cette technique de dépôt consiste en l'étalement de la solution organique sur le substrat, ce qui permet la fabrication de dispositifs sur de larges surfaces à faible coût. Toutefois, elle rend la conception de structures multicouches difficilement réalisable.
- Les OLEDs : elles sont à base de petites chaînes moléculaires. Les structures sont réalisées par évaporation thermique des matériaux dans des conditions de vide poussé. Cette technique de dépôt bien que coûteuse, permet la fabrication de structures multicouches complexes, de contrôler les épaisseurs déposées et d'augmenter le degré de pureté dans les couches organiques.

Les propriétés de ces dispositifs s'expriment principalement en termes de tension de fonctionnement, d'efficacité interne et externe et de durée de vie du dispositif. Ces grandeurs caractéristiques dépendent de l'architecture interne du dispositif, des matériaux utilisés, des électrodes, de l'injection et des conditions de dépôt...etc.

Dans ce contexte, la fabrication de dispositifs multicouches a marqué un tournant décisif qui a révolutionné la technologie des diodes organiques électroluminescentes. La technique de dépôt sous vide permet de réaliser des films homogènes contenant un nombre réduit de défauts. Elle offre la possibilité de contrôler avec précision la position de la zone de recombinaison des charges dans les dispositifs, d'atteindre un taux d'injection optimal et d'obtenir un effet micro cavité efficace.

Le schéma de base de ce type de structure est composé d'un empilement de couches organiques compris entre deux électrodes. La figure 1.10 illustre l'architecture de ce dispositif multicouche.

Comme les SCs organiques ont de faibles densités de charges intrinsèques, celles présentes dans les dispositifs proviennent essentiellement des électrodes. L'anode et la cathode ont des travaux de sortie différents et il est nécessaire qu'au moins une d'entre elles soit semi-transparente pour permettre aux faisceaux de quitter le dispositif. L'anode est généralement constituée d'indium d'oxyde d'étain

(ITO), un semi-conducteur transparent qui présente de bonnes propriétés de conduction. Elle présente le plus haut travail de sortie et permet d'introduire les trous dans la structure. A l'inverse, la cathode a un faible travail de sortie et assure l'injection des électrons. Les matériaux utilisés sont habituellement les métaux. En particulier, l'aluminium et l'argent qui combinent une grande réflectivité et de faibles réactivités chimiques.

La présence de couches d'injection facilite le passage des charges vers les couches de transport, en réduisant les barrières de potentiel triangulaires rencontrées aux interfaces [55]. Les couches de transport assurent plusieurs fonctions, elles servent à espacer la zone de recombinaison des électrodes, participent à équilibrer les flux entre les porteurs et réduisent la diffusion des paires électrons-trous. Ces couches sont caractérisées par d'importantes mobilités de charges et une grande stabilité thermique [58].

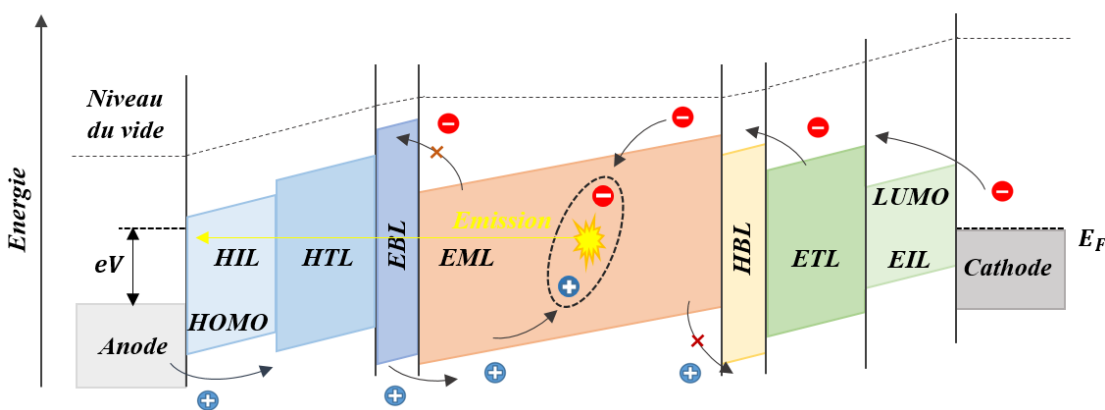
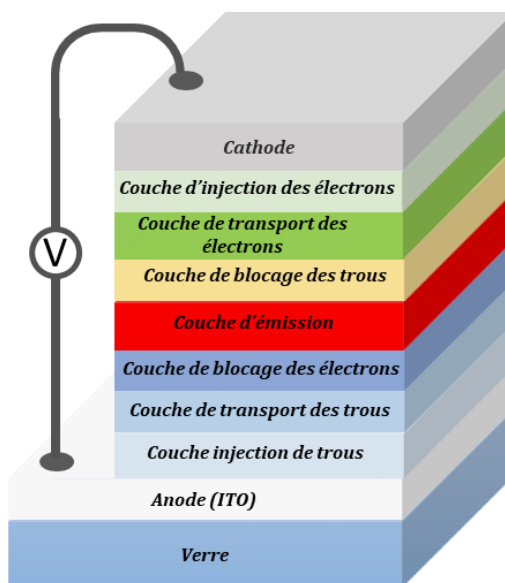


Figure. I.10. Structure type d'une OLED multicouche avec l'ITO comme anode

On retrouve aussi des couches de blocages de charges intercalées entre les couches de transport et la couche d'émission. Elles ont pour fonction de confiner les porteurs dans la couche d'émission et de réduire les pertes par diffusion des paires électrons-trous. Elles ont de grandes ou faibles énergies d'ionisation relativement au type de charges à confiner, trous ou électrons, respectivement [58].

Enfin, au centre de la structure, se trouve la couche d'émission. C'est une matrice mixte constituée de plusieurs matériaux de transport de charges où les porteurs se rencontrent pour former des paires électrons-trous qui se recombinent ensuite pour générer des faisceaux de lumière. Un choix approprié

de l'épaisseur et des niveaux *HOMO* et *LUMO* permet de confiner la zone de recombinaison et d'optimiser le processus d'émission. Par ailleurs, certaines structures utilisent des couches de blocages, des matrices dopées et des matériaux à hauts gaps pour réduire les pertes dans la couche d'émission. De plus, grâce à la grande variété des matériaux organiques, par combinaison et dopage, il est possible de réaliser des dispositifs à large bande dont l'émission recouvre tout le domaine du visible.

7.3. Principe de fonctionnement d'une OLED

L'émission de la lumière du dispositif résulte d'un ensemble de processus décrit par les quatre mécanismes ci-dessous [59] :

- L'injection et le transport de charges ;
- La formation de paires électrons-trous et la recombinaison ;
- La désexcitation radiative ;
- L'extraction des faisceaux.

Tous ces processus dépendent des propriétés électroniques, structurales et thermiques des milieux qui déterminent les caractéristiques de courant, luminance et rendements des dispositifs OLEDs.

7.3.1. L'injection de charges

On distingue trois type d'injection : l'injection ohmique, thermique et par effet tunnel.

La figure I. 11 montre les mécanismes d'injection des électrons pour un contact entre un métal et un semi-conducteur. Sur la figure I. 11. a est représenté le cas d'un régime d'injection limité en courant avec $\varphi_M > \varphi_{SC}$ et $\varphi_{SC} = \varphi_V - E_F$. Tandis que le figure I. 11. b montre le principe d'un contact ohmique obtenu lorsque $\varphi_M < \varphi_{SC}$ avec φ_b la barrière de potentiel rencontrée par les porteurs à l'interface de contact.

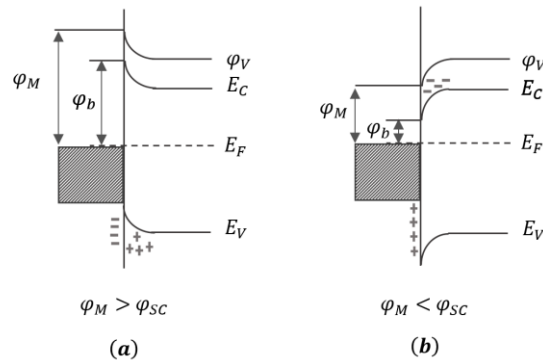


Figure.I.11. a. Contact metal/SC limité en courant d'injection pour les electrons. b. Contact ohmique entre un metal et un SC

Dans le cas d'un contact ohmique, le champ électrique est nul à l'interface de contact et le courant d'injection dans le SC n'est pas limité à une valeur particulière [59]. Pour un porteur de charge unique, la densité de courant est donnée par la loi de Mott-Gurney tel que [60] :

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \mu(E)}{d^3} V^2 \quad (I.72)$$

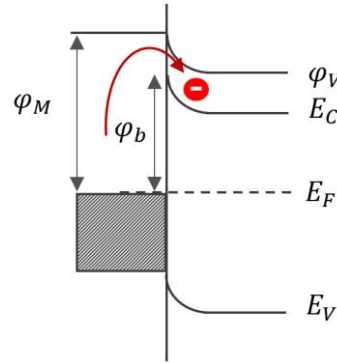
avec $\mu(E)$ la mobilité des charges, V la tension appliquée et d l'épaisseur de la couche.

Dans le cas où le processus est thermiquement actionné, la mobilité peut être décrite par le modèle de Poole-Frenkel tel que [53] :

$$\mu(E, T) = \mu_0(T) e^{\gamma_{PF}(T) \sqrt{E}} \quad (I.73)$$

$\mu_0(T) = \mu_0^* e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$ est la mobilité en absence de champ électrique, μ_0^* la mobilité en absence du champ pour une température de référence supposée infinie, Δ l'énergie d'activation du processus de saut et k_B la constante de Boltzmann. Le paramètre $\gamma_{PF}(T) = \beta \left(\frac{1}{k_B T} - \frac{1}{T_0} \right)$ est un facteur empirique qui dépend de la température et du champ électrique E , avec β et T_0 des paramètres expérimentaux.

Lorsque que le processus est limité en termes de courant d'injection, deux mécanismes peuvent avoir lieu : celui d'une injection thermo-ionique ou par effet tunnel. Le processus thermo-ionique peut être décrit par le modèle de Richardson-Schottky [59].



Emission thermo-ionique

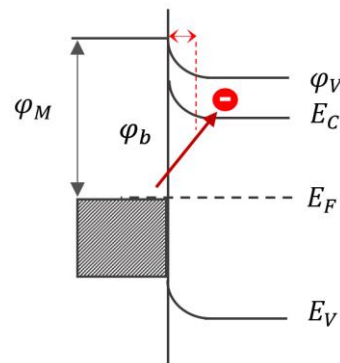
Figure. I.12. Injection thermo-ionique des charges du milieu métallique dans un SC

Comme représenté sur la figure I.12, c'est grâce à l'agitation thermique que les charges peuvent passer au dessus de la barrière de potentiel triangulaire φ_B rencontrée à l'interface. Ce modèle d'injection permet d'exprimer la densité de courant en fonction de φ_B [59] :

$$J_{inj} = A^* T^2 e^{-\varphi_B/k_B T} e^{(e^3 E/4\pi\epsilon\epsilon_0)/k_B T} \quad (I.74)$$

avec A^* une constante caractéristique donnée par $A^* = 4\pi e m^* k_B^2 / h^3$. Le terme en $e^{(e^3 E/4\pi\epsilon\epsilon_0)/k_B T}$ rend compte de la réduction de la barrière φ_B par l'application d'un champ externe E .

Enfin, l'injection par effet tunnel fait l'objet du modèle de Fowler et Nordheim [61]. Ce dernier suppose que pour des barrières suffisamment étroites ($< 10nm$), les charges peuvent traverser la zone de contact pour activer le processus d'injection.



Effet tunnel

Figure. I.13. Injection par effet tunnel des charges du milieu métallique dans un SC

La figure I.13 ci-dessus schématise le processus d'injection par effet tunnel. Pour de faibles largeurs de barrières, le recouvrement entre les orbitales électroniques permet aux charges de passer du niveau

de Fermi du métal vers les états de conduction du milieu organique. Dans ce cas, la densité de courant est donnée par le modèle de Fowler-Nowdheim tel que [61] :

$$J_{FN} = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \varphi_B} \exp\left(-\frac{8\pi \sqrt{2m^*} \varphi_B^{3/2}}{3 h e E}\right) \quad (I.75)$$

Avec E le champ appliqué et m^* la masse effective de l'électron.

Par ailleurs, le piégeage des charges dans les états localisés à l'interface entraîne l'apparition d'une zone de charge d'espace qui facilite le processus d'injection.

7.3.2. Le transport de charges

Dans les SCs organiques le processus de transport s'effectue par saut des porteurs entre les états localisés des molécules [59]. Ces passages perturbent fortement les distributions électroniques des molécules. Les déformations produites entraînent la réorganisation locale des nuages électroniques à laquelle on associe une quasi-particule appelée polaron [58]. Un polaron négatif est issu de la perturbation provoquée par un électron, tandis qu'un polaron positif est associé à celle induite par le passage d'un trou.

Le processus de transport dans les OLED est lié aux déplacements de ces polarons. Il est décrit par la mobilité μ des charges [58, 59], qui rend compte de la facilité qu'ont ces charges à se déplacer dans le milieu sous l'effet d'un champ. Elle est déterminée par la différence d'énergie, le degré de recouvrement intersites et la longueur de conjugaison des chaînes. Dans ce sens, elle est une mesure de l'efficacité du processus de transport.

Il existe deux modèles largement exploités dans l'étude de ce processus. Le modèle de Miller-Abrahams et le modèle de Marcus [62]. Le formalisme de Miller Abrahams est basé sur la description d'un milieu cristallin contenant un grand nombre d'états localisés. Dans ce modèle le taux de transport des charges d'un site initial vers un site final dépend de la distance et de la différence d'énergie entre ces sites. Le modèle de Marcus utilise une approche semi-classique qui est plus approprié pour la description de l'effet polaronique. Il considère de manière explicite la réorganisation locale des nuages électroniques et définit un taux de transport qui dépend de l'énergie d'activation du processus de sauts.

7.3.3. La formation de paires électrons-trous et la recombinaison

Les polarons qui arrivent à la couche d'émission participent à un processus de recombinaison. Ce mécanisme met en commun deux polarons opposés qui forment un exciton. Les excitons des milieux désordonnés sont appelés excitons de Frenkel [63]. Ils ont de grandes énergies de liaisons $\sim 100\text{meV}$ et sont fortement localisés sur les molécules.

On définit également une distance minimale r_c pour la formation de ces excitons. C'est la distance au-delà de laquelle l'attraction coulombienne est plus importante que l'agitation thermique des molécules. La distance r_c est appelée rayon de capture ou rayon d'Onsager qui est donné par [52] :

$$r_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (I.76)$$

- Exciton singulet et triplet

Il existe deux types d'excitons : singulet et triplet. Ces derniers sont déterminés par l'orientation des spins des porteurs lors du processus de recombinaison des polarons. Dans ce cas, on définit 2×2 états de combinaisons des spins $\uparrow\uparrow, \uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow, \downarrow\downarrow$ qui sont générés avec la même probabilité dans le milieu organique.

Les deux états de spins parallèles $\uparrow\uparrow$ et $\downarrow\downarrow$ sont symétriques et correspondent à des états triplets. Par contre, les combinaisons linéaires des états de spins antiparallèles $\uparrow\downarrow$ et $\downarrow\uparrow$ donnent un état symétrique et un état antisymétrique.

Le schéma de la figure I. 14 résume les différentes combinaisons de spins pouvant être obtenues.

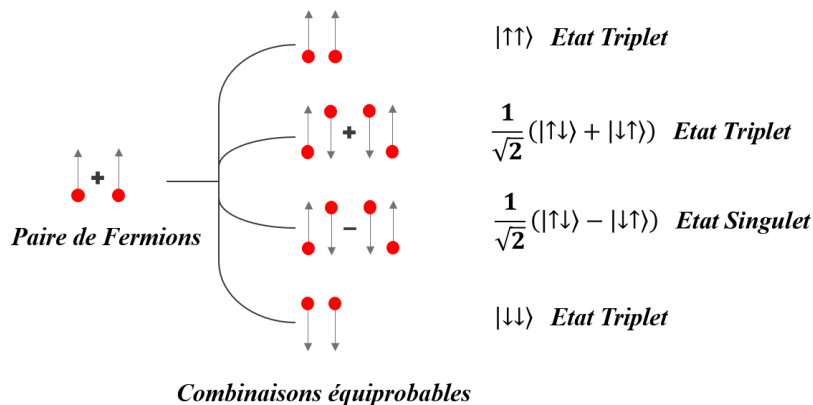


Figure.I.14. Recombinaison de charges et formation d'états singulet et triplets

Ainsi, la formation d'états triplets est statistiquement trois fois plus importante que celle associée à l'état singulet, ce qui établit les taux de 75% et 25% dans les milieux organiques.

- La désexcitation radiative

La désexcitation correspond au passage de l'électron d'un état excité vers l'état fondamental de plus basse énergie. Selon la règle d'exclusion de Pauli, ce dernier est un état singulet. Par ailleurs, les transitions entre les niveaux électroniques conservent l'orientation des spins [63]. De ce fait, seuls les états singulets peuvent se désexciter vers le niveau fondamental et générer une émission lumineuse. On dit alors que la désexcitation de l'état triplet vers le niveau fondamental est interdite. Ce processus limite le rendement interne des matériaux fluorescents à un maximum de 25%.

Néanmoins, il est possible d'augmenter le rapport singulets/triplets grâce à l'utilisation de matériaux phosphorescents qui font intervenir de forts couplages spin-orbite [65, 66]. De plus, l'augmentation des collisions entre les états triplets favorise la production de singulets et la perte de triplets [55].

Par ailleurs, il existe aussi des processus d'échanges d'énergie et de charges qui entraînent la modification du processus d'émission. Ces derniers participent à la diffusion des excitons dans la matrice organique et peuvent dans certains cas entraîner la désactivation du processus radiatif.

- Processus de transferts

L'échange d'excitons entre deux molécules est non-radiatif et peut être de deux types ; il peut avoir lieu suivant des interactions dipolaires ou par le passage effectif de charges entre les orbitales moléculaires. Ces processus correspondent aux transferts dits de Förster et Dexter [52], respectivement.

- Transfert de Förster

Il est issu des interactions dipolaires entre les molécules du milieu. Il se produit lorsque le moment d'une molécule est modifié par le champ électrique généré par un exciton localisé sur une autre molécule. Ce transfert est décrit par un processus d'échange virtuel de photons qui peut s'étendre sur des distances allant jusqu'à 10nm. Lors de cet échange, le spin de chaque molécule est conservé et seuls les excitons singulets peuvent y participer. La figure I. 15 présente le principe de

ce mécanisme. Soient deux molécules de type donneur D et accepteur A , et un exciton singulet initialement localisé sur la molécule D . L'énergie que libère l'exciton de la molécule D permet d'exciter la molécule A . Dans l'état final du système, on retrouve la molécule D dans son état fondamental et l'apparition d'un exciton singulet localisé sur la molécule A .

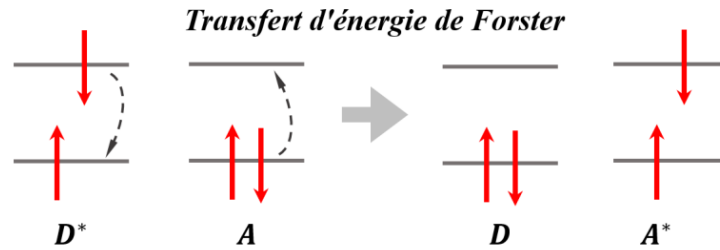


Figure.I.15. Transfert d'énergie de type Forster entre deux molécules de type donneur et accepteur

Le processus est dit résonant car il ne peut être obtenu que lorsque le spectre d'émission des molécules D recouvre le spectre d'absorption des molécules A [67].

Dans un milieu où les moments des molécules sont aléatoirement orientés, le taux de transfert d'excitons en fonction de la distance de séparation des dipôles est donné par [52] :

$$\Gamma_{d-d} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (I.77)$$

τ_D est la durée de vie intrinsèque de l'exciton localisé sur la molécule donneur D (en l'absence d'accepteur) et R_0 le rayon de Forster déterminé à partir des spectres d'émission et d'absorption des molécules D et A [1].

On retrouve ce type de transfert dans les couches organiques dopées ou de faibles quantités de luminophores sont ajoutées dans la matrice hôte. L'émission obtenue est alors issue des excitons du dopant qui étaient initialement localisés sur les molécules de la matrice hôte ; c'est typiquement ce type de systèmes qui sera étudié dans ce travail.

- *Transfert de Dexter*

Le transfert de type Dexter correspond à un échange de charges entre molécules. Il se produit en champ proche pour des distances de séparation intermoléculaires d'environ 10\AA . Il est dit de contact car la fonction d'onde de la molécule D recouvre spatialement celle de la molécule A [67]. Comme représenté sur la figure I. 16 ci-dessous, l'électron dans l'état excité de la molécule D passe vers le même état dans la molécule A . Simultanément l'électron de l'état fondamental de la molécule A suit le chemin inverse et passe vers celui de la molécule D .

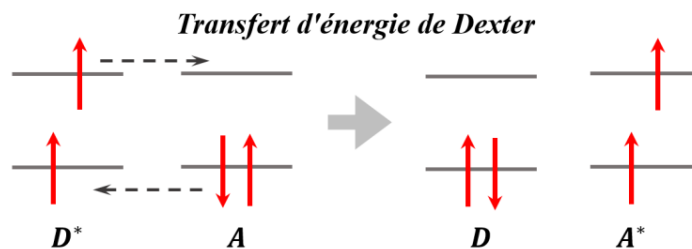


Figure. I.16. Transfert de charges de type Dexter entre deux molécules de types donneur et accepteur

Le taux de transfert de charges entre les molécules est donné par le degré de recouvrement tel que [52] :

$$\Gamma_{exch} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{exch}|^2 \int F_D(E) F_A(E) dE \quad (I.78)$$

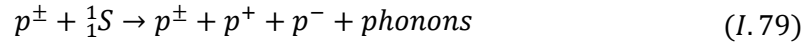
Le terme $\int F_D(E) F_A(E) dE$ traduit le recouvrement entre les états des molécules D et A , avec $F_D(E)$ le spectre d'émission de la molécule D et $F_A(E)$ le spectre d'absorption de la molécule A . Ce transfert conserve le spin total du système, il concerne les deux états singulet et triplet. Toutefois, pour les excitons singulets la probabilité d'un transfert de Dexter est moins importante que celle d'un transfert de type Forster.

7.4. La limite des performances des OLED

7.4.1. Les pertes dans les OLED

Plusieurs phénomènes sont à l'origine des pertes dans les OLED. Elles concernent à la fois les processus électriques et optiques. Les pertes électriques sont principalement liées à l'asymétrie des processus d'injections aux électrodes qui entraîne un déséquilibre entre les densités des porteurs de charge et leurs accumulations aux interfaces [54]. Ces effets empêchent les porteurs d'atteindre la zone de recombinaison et réduit le nombre d'excitons formées.

Les pertes optiques dans le dispositif sont multiples. Elles sont liées à des processus d'annihilations polaroniques, des conversions internes et croisements inter systèmes [67]. Les pertes polaroniques mettent en commun un exciton et un polaron libre ou localisé. Elles entraînent la dissociation des excitons suivant la réaction ci-dessous [54] :



Cela peut être provoqué par la présence d'un fort champ électrique, par collisions avec des défauts ou impuretés, et par couplage aux dipôles d'interfaces.

D'autres phénomènes d'annihilations concernent les interactions entre deux excitons. Elles sont de trois types : singulet-singulet (SSA), singulet-triplet (STA) et triplet-triplet (TTA) tel qu'exprimés par les réactions ci-dessous [52] :



Les processus SSA et STA contribuent à la réduction des états radiatifs. Tandis que l'annihilation entre triplets TTA permet d'augmenter la fraction d'états radiatifs [68]. Cependant, la faible diffusion des triplets dans le milieu réduit l'efficacité de ce processus.

Les taux de désexcitations radiatifs dépendent aussi du rendement de fluorescence intrinsèque des molécules et de la diffusion des excitons dans l'OLED. De ce fait, il est nécessaire de parfaitement positionner et délimiter la zone de recombinaison dans la structure.

A cela s'ajoute les pertes associées à l'excitation de modes plasmons à l'interface avec la cathode et celles liées aux modes internes. Ces derniers piègent les faisceaux générés et réduisent le taux d'extraction. En effet, un important effet de cavité est associé à la structure planaire de l'OLED. De ce fait, une partie des faisceaux produits dans la couche d'émission est piégée dans les modes guidés des couches organiques, de l'anode et du substrat de verre.

7.4.2. Le mécanisme d'extraction et le rendement d'une OLED

L'émission d'une OLED est typiquement Lambertienne [68]. Elle est caractérisée par une luminance indépendante de l'angle de vision dont l'intensité spectrale est donnée par :

$$I_{sr}(\lambda, \theta) = I_{sr}(\lambda, \theta_0) \cos(\theta) \quad (I. 83)$$

avec $I_{sr}(\lambda, \theta_0)$ est l'intensité suivant la normale à la surface du substrat donnée en unité Cd .

Seule une partie des faisceaux produits quitte l'OLED et participe au processus d'émission [69]. Dans le cas d'une émission idéale, l'efficacité d'extraction est donnée par $1/2n^2$ avec n l'indice de réfraction du milieu.

Efficacité quantique externe

L'efficacité quantique externe η_{eqe} rend compte du nombre de photons émis par le dispositif qui est issu de la recombinaison radiative des charges injectées. Ce paramètre ne prend pas en compte les énergies des porteurs injectés, ni celles des photons produits dans la couche d'émission. Il est donné comme suit [66, 70] :

$$\eta_{eqe} = \frac{I_{ph}}{I_e} = \eta_{out} \eta_{iqe} \quad (I. 84)$$

η_{out} est la fraction des faisceaux qui quitte le dispositif. C'est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de faisceaux générés dans la couche d'émission. Il est déterminé par, les indices de réfraction des couches et les pertes dans l'OLED [71]. Le facteur η_{iqe} est lié au nombre de recombinaisons radiatives dans la couche d'émission. C'est le nombre de photons produits dans la couche par rapport au nombre de porteurs injectés. Il s'exprime par le produit des efficacités :

$$\eta_{iqe} = \eta_{rad} \eta_{PL} \eta_{rec} \quad (I. 85)$$

η_{rad} est la fraction d'excitons singulets qui est de 25% pour une matrice fluorescente [65], mais qui peut atteindre des taux proches de 100% pour les matériaux phosphorescents [64].

η_{PL} est l'efficacité radiative du matériau qui est définie comme le nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés par le milieu organique [72]. Le paramètre η_{rec} concerne les porteurs qui atteignent la zone de recombinaison et participent à la formation des états liés. Il dépend du nombre de charges injectées et transportées dans la structure par unité de temps.

Ces facteurs englobent l'ensemble des processus électriques et optiques qui définissent le rendement quantique externe du dispositif η_{eqe} qui est limité à un maximum de 20% dans une structure OLED standard.

Dans ce contexte, la différence d'indices entre les milieux constitue la principale limitation du processus d'extraction. La présence d'interfaces génère des réflexions totales internes qui empêchent la sortie d'un nombre considérable de photons. Celles associées aux interfaces ITO/verre et verre/air entraînent l'excitation de modes guidés et de modes de substrat, respectivement. Ces derniers représentent ~60% des pertes dans l'OLED [66]. Aussi, seuls les faisceaux en incidence sur l'interface de sortie verre/air avec des angles inférieures à $\theta_c = \arcsin(1/n_g)$ contribuent au processus d'émission.

La fraction restante de ~40% est associée à l'excitation de modes plasmons à la surface du contact métallique [65]. L'excitation de ces modes est sensiblement liée à la distance entre la couche d'émission et la cathode. Dans ces conditions, le choix des épaisseurs des couches est un paramètre déterminant pour les OLED [73].

7.5. Méthodes pour l'amélioration des OLED

Plusieurs méthodes sont utilisées pour améliorer les propriétés d'émission des dispositifs organiques. Certaines concernent l'optimisation des processus électriques d'injection et de transport de charges ; tandis que d'autres se rapportent à l'amélioration des processus de désexcitations et des mécanismes d'extraction des faisceaux.

7.5.1. L'amélioration des processus électriques

Les processus d'injection peuvent être améliorés par l'utilisation de couches additionnelles de transport et de blocage de charges. Cela permet d'atteindre un équilibre entre les flux de porteurs et d'obtenir un meilleur confinement des charges dans la zone de recombinaison. A titre d'exemple, il est courant d'introduire une fine couche de faible travail de sortie tel que le fluorure de lithium (LiF) ou l'oxyde de lithium entre la cathode ($\phi_c = 4.3eV$) et la couche de transport des électrons [74]. Dans ce cas, l'amélioration du processus d'injection résulte de la formation d'une couche de dipôles à l'interface organique/Cathode qui augmente le niveau de vide du métal [54]. De plus, le dopage des couches [75] offre un moyen efficace pour contrôler les propriétés électroniques des milieux. En effet, le dopage de type $p(n)$ des couches de transport des trous (électrons) crée d'étroites zones de déplétions aux interfaces avec les électrodes qui favorisent l'injection par effet tunnel [76].

Le traitement de l'anode permet d'augmenter le travail de sortie et d'améliorer l'injection des trous. En effet, une étude montre que grâce au traitement de l' ITO à l'oxygène le travail de sortie augmenté de $\Phi_{ITO} \sim 4.5eV$ à $\sim 5.1eV$ [54]. Par ailleurs, d'autres études montrent que la rugosité de la surface du dispositif influence les processus d'injection des charges. Il est rapporté que la non uniformité de la couche induit la localisation d'un fort champ électrique dans les zones courbées [77] qui facilite l'introduction des charges dans le dispositif.

7.5.2. L'amélioration des processus optiques

Les processus optiques concernent la recombinaison et le mécanisme d'extraction. L'efficacité de ces processus est limitée par la statistique de spins et les réflexions aux interfaces dans l'OLED, respectivement. Néanmoins, dans les systèmes *guest/host* le nombre de sites d'extinction est réduit. De plus, l'utilisation de matériaux phosphorescents permet d'augmenter le taux d'émission et d'atteindre des rendements internes proches de 100% [52]. La réduction des pertes associées au piégeage des faisceaux nécessite l'optimisation de l'architecture de l'OLED. La réduction des modes plasmons peut être obtenue grâce à l'utilisation d'épaisses couches de transport d'électrons [52]. Par ailleurs, il est possible d'exalter le taux d'extraction du dispositif par l'ajout de couches à l'interface anode/substrat afin d'atténuer la discontinuité d'indices entre ces milieux et de réduire l'effet de guide de l'anode. On retrouve aussi des configurations qui utilisent des substrats de verre demi-sphérique (macrolentille) qui ne dévient pas les faisceaux qui arrivent sur l'interface verre-air. D'autres études similaires rapportent également l'utilisation de microlentilles, des cristaux photoniques ou substrats à grands indices de réfraction proches de celui de l' ITO [70]. Par ailleurs, les réseaux de Bragg offrent le moyen de manipuler les propriétés spatiales de l'émission. A titre d'exemple, **G. Gomard et al.** [78] rapportent l'apparition de deux lobes d'émission à $\pm 8^\circ$ grâce à l'utilisation d'un réseau gravé à $77nm$ de profondeur. L'exaltation de 300% qui est observée a été attribuée à l'extraction des photons qui étaient initialement piégés dans les modes guidés TE_1 de la structure. Dans une autre étude [79] c'est un réseau de $1000nm$ de période qui a permis d'exalter les efficacités optique et électrique de 50% et 35%, respectivement et d'observer une émission à 40° par rapport à la normale. De plus, cette même étude montre qu'avec un réseau de $500nm$ il est possible d'atteindre des taux d'efficacité optique et électrique de plus de 90% et 70%, respectivement.

8. Problématique et démarche

Plasmonique moléculaire en microcavité : vers la diode laser organique

Malgré les progrès réalisés dans le domaine de la diode organique électroluminescente [80] plusieurs difficultés persistent dans l'OLED. Comme rapporté précédemment, elle est le siège de plusieurs processus de pertes qui sont dues aux faibles propriétés électriques des matériaux organiques et aux divers processus d'absorptions et de piégeages. C'est principalement pour ces raisons que la diode laser organique sous pompage électrique n'a pas encore été développée.

Comme indiqué dans l'introduction générale, ce projet de thèse propose d'utiliser les effets plasmoniques de NPs métalliques. Dans ce contexte, de nombreuses études se sont intéressées aux NPs pour exalter les performances du dispositif organique. Aussi, de récents travaux ont montré que cela permet de modifier les processus électriques d'injection, et optiques de désexcitation et d'extraction de la lumière [79-81].

A titre d'exemple, l'étude réalisée par **A. Tanaka *et al.*** en 2011 [82] rapporte l'amélioration de l'efficacité d'une OLED conventionnelle d'un facteur 3 grâce à l'insertion de nanorods d'Ag à 20nm de la couche d'émission. En 2015, **D-H. Kim et T-W. Kim** [83] montrent que des nanocomposites d'Ag fonctionnalisés améliorent l'efficacité électrique de l'OLED, et ce suite à un transfert efficace de l'énergie entre les modes LSPR et les émetteurs verts de la couche d'émission CBP:Ir(ppy)₃. En effet, en insérant des nanocomposites de 5nm dans la couche HTL de poly-TPD, ils ont constaté une augmentation de l'efficacité électrique de 3.1Cd/A par rapport à une OLED de référence. De même en 2016, **Munkhbat *et al.*** [84] utilisent des alliages d'Ag et d'Al placés au-dessus de la couche HTL de PEDOT:PSS, et observent un taux d'exaltation de 36% pour un dispositif orange et 44% pour une émission dans le vert. Plus encore, il a été montré qu'à faibles densités de courant, le taux d'exaltation de la luminance peut atteindre environ 50% pour les dispositifs verts. Par ailleurs, dans une autre étude réalisée en 2018 par **Z. Zhong *et al.*** [85], une couche ultra fine de 1nm d'Ag est introduite dans la couche de transport des trous d'un dispositif phosphorescent bleu à 20nm de la couche d'émission. L'étude a montré des améliorations de 2.5Cd/A de l'efficacité électrique et de 2.4lm/W pour l'efficacité optique, lesquelles ont été attribuées aux transferts radiatifs entre les NPs et les excitons de la couche d'émission. Une étude plus récente réalisée en 2020 par **J-H. Jou *et al.*** [86] montre les effets des modes LSPR sur les propriétés d'émission de matériaux phosphorescents. La couche de transport des trous PEDOT:PSS a été faiblement dopée par des NPs d'Ag d'environ 12nm de diamètre. Des taux d'exaltation de l'efficacité optique et électrique de plus de 24.8% et 29.1% ont été obtenus pour des dispositifs lumineux verts, lesquels atteignent des valeurs de 50% et 35% respectivement, pour des dispositifs émettant dans le bleu.

Du fait de la facilité du procédé de fabrication technologique, la grande partie des travaux réalisés utilise des NPs aléatoirement dispersées dans les couches organiques de l'OLED. Toutefois, à notre connaissance aucune étude n'a été rapportée sur les effets plasmoniques dans une microcavité organique.

Dans la continuité des travaux menés au sein de l'équipe PON (LPL) (thèses de Samira Khadir (2016) et Amadou Thierno Diallo (2019)), on s'intéresse dans ce travail à des réseaux de nano-cylindres d'Ag. Les réseaux de NPs ordonnées fournissent des résonances plasmoniques beaucoup plus étroites que celles issues d'un ensemble aléatoire de NPs. De plus, la finesse de ces résonances offre un

moyen de contrôler plus efficacement les couplages, grâce à un recouvrement effectif et sélectif avec les spectres d'émission des composés organiques.

Pour ces structures, deux types de réponses peuvent être observés : pour des réseaux de courtes périodes (plus faibles que la longueur d'onde d'excitation dans le milieu), seule les résonances LSPR sont obtenues (spectres d'extinction figure. I. 17. b). Dans ce cas, la réponse du réseau présente une largeur spectrale plus étroite que celle associée à un ensemble de NPs aléatoires (spectres d'extinction figure. I. 17. a). Dans le but de réduire davantage la largeur spectrale de cette résonance, les réseaux de grandes périodicités qui supportent des réponses collectives sont particulièrement intéressants. En effet, ces structures agissent comme un ensemble d'éléments diffusants dès lors qu'un mode SLR est excité. Ces derniers se présentent par d'étroits pics sur les spectres optiques (figure. I. 17. c).

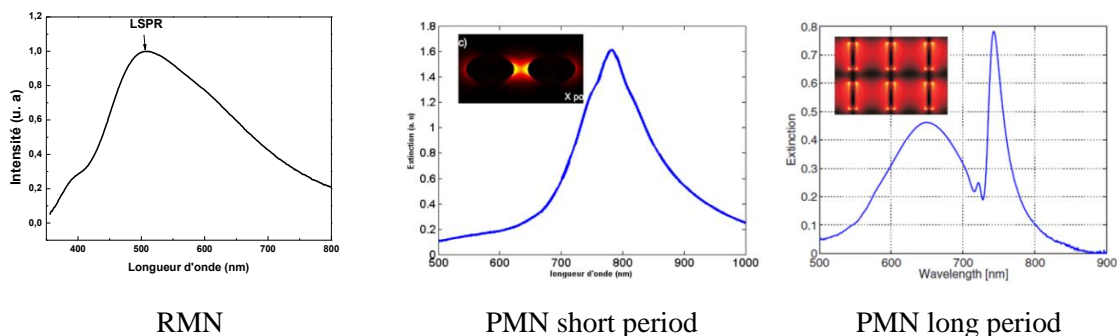


Figure. I.17. Spectres d'extinction : (a) d'une particule isolée ; (b) d'un réseau de NPs couplées à courte distance ; (c) d'un réseau de NPs couplées à longue distance.

Ce type de réseaux combine de hauts facteurs de qualité avec les faibles volumes des résonances LSPR. Cette propriété unique conduira selon l'expression rapportée du facteur de Purcell (I. 63), à une modification du processus d'émission d'un émetteur. Cet effet est d'autant plus important dans le cas des émetteurs organiques où le spectre d'émission spontané est plus large ($\text{FWHM} > 60\text{nm}$) que leur équivalent des matériaux inorganiques. Dans ce cas, le rétrécissement spectral pourrait stimuler le gain laser du milieu organique, ce qui favoriserait le déclenchement de l'effet laser sans la nécessité d'une puissance de pompe, optique ou électrique, importante (réduction du seuil par une approche spectrale).

Par ailleurs, le mécanisme de diffraction généré dans le réseau peut donner lieu à une émission très directive. Le réseau agit alors comme une structure antenne qui améliore la cohérence spatiale de l'émission. Dans ce cas, il serait envisageable de remplacer la cavité optique du dispositif laser par le réseau qui apporterait les effets d'amplification par les modes plasmons et de directivité issus du processus de diffraction.

Ces questions feront l'objet des chapitres suivants.

9. Conclusion

Ce chapitre a été consacré aux rappels sur l'effet plasmonique et les processus d'interactions dans les systèmes mettant en commun une NP métallique avec des émetteurs. En particulier, nous avons rapporté le processus d'excitation de modes plasmons localisés (LSPR) à la surface de nanoparticules métalliques et les principaux mécanismes optiques qui leurs sont associés. Nous avons, d'abord, décrit brièvement la réponse des métaux au passage d'une onde électromagnétique en considérant les différents modèles optiques décrivant les fonctions diélectriques. Ensuite, nous avons exposé les processus physiques à l'origine du plasmon de surface localisé, phénomène qui sera exploité dans le cadre de cette thèse en vue d'améliorer l'efficacité optique et électrique des OLED. Nous avons également traité l'influence de la taille des nanoparticules sur les caractéristiques des

modes LSPR et les pertes dans le milieu. Des modèles théoriques décrivant les résonances LSPR dans le cas de géométrie simple, telle la sphère, ont été présentés. Nous avons aussi montré l'influence de modes plasmons sur les dynamiques de désexcitations d'objets actifs placés à proximité des surfaces métalliques. En particulier, ces études révèlent que les NPs peuvent apporter un important effet de cavité qui permet de modifier les taux de désexcitation des émetteurs. Dans la seconde partie du chapitre, nous avons présenté les concepts essentiels liés à la compréhension du fonctionnement des OLED, et rapporté les principales limitations de ces dispositifs. Dans ce contexte, nous proposons d'exploiter les effets plasmoniques de systèmes métalliques dans le but de contrôler et d'améliorer les réponses des structures organiques.

10. Références

1. L. Novotny, and B. Hecht, '*Principles of Nano-Optics*', Cambridge University Press, (2006)
2. P. Feibelman, '*Surface electromagnetic fields*', Progress in surface science, Vol (12), 287-407, (1982)
3. S. A. Maier, '*Plasmonics : Fundamentals and Applications*', Springer, New York, NY, (2007)
4. V. Giannini, A. I. Fernandez-Dominguez, S. C. Heck, and S. A. Maier, '*Plasmonic nanoantennas: Fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters*', Chemical reviews, Vol (111), 3888-3912, (2011)
5. P. Jahanshahi, M. Ghomeishi, and F. R. M. Adikan, '*Study on dielectric function models for surface plasmon resonance structure*'. The scientific world journal, Vol (2014), 1-6, (2014)
6. P. B. Johnson and R. W. Christy, 'Optical constants of noble metals,' Physical Review B, Vol (6), 4370-4379 (1972)
7. P. G. Etchegoin, E. C. Le RU, and M. Meyer, '*An analytic model for the optical properties of gold*', The journal of chemical physics, Vol (125), 164705-164708, (2006)
8. M. I. Stockman, '*Nanoplasmonics : From Present into Future*,' T.V. Shahbazyan and M. I. Stockman(eds.), Plasmonics : Theory and applications, Challenges and advances in computational chemistry and physics, Springer, Vol (15), 1-101, (2013)
9. C. Noguez, '*Surface plasmons on metal nanoparticles : the influence of shape and physical environment*', The journal of physical chemistry C, Vol (111), 3806-3819, (2007)
10. A. Garcia-Martin, D. R. Ward, D. Natelson, and J. C. Cuevas, '*Field enhancement in subnanometer metallic gaps*', Nat. Nanotechnol, Vol (5), 732-736, (2010)
11. J. Lee, S. Sung, J-H. Choi, S. C. Eom, N. A. Mortensen, and J. H. Shin, '*Ultra sub-wavelength surface plasmon confinement using air-gap, sub-wavelength ring resonator arrays*', Scientific Reports, Vol (6), 22305-22313, (2016)
12. B. Lee, I-M. Lee, S. Kim, D-H. Oh, and L. Hesselink, '*Review on subwavelength confinement of light with plasmonics*', Journal of Modern Optics, Vol (57), 1479-1497, (2010)
13. C. F. Bohren, and D. R. Huffman, '*Absorption and Scattering by a sphere. Absorption and scattering of light by small particles*', Wiley-VCH Verlag GmbH and Co, 82-129, (2007)
14. R. Carminati, J.-J. Greffet, C. Henkel, and J. M. Vigoureux, '*Radiative and non radiative decay of a single molecule close to a metallic nanoparticle*', Optics communications, Vol (261), 368-375, (2006)
15. J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique, '*Theory of surface plasmons and surface plasmon polaritons*', Reports on progress in physics, Vol (70), 1-87, (2006)

16. A. D. Boardma, and B. V. Paranjape, '*The optical surface modes of metal spheres*', Journal of Physics F : Metal Physics, Vol (7), 1935-1945, (1977)
17. F. J. Garcia de Abajo, '*Non local effects in the plasmons of strongly interacting nanoparticles, Dimers, and waveguides*'. The Journal of Physical Chemistry C, Vol (112), 17983-17987, (2008)
18. J. B. Khurgin, and G. Sun, '*Landau Damping—The Ultimate Limit of Field Confinement and Enhancement in Plasmonic Structures*', S. Bozhevolnyi, L. Martin-Moreno, F. Garcia-Vidal (eds) Quantum Plasmonics, Springer Series in Solid State Sciences, Vol (185), 303–322, (2017)
19. P. Apell, and A. Ljungbert, '*A general non local theory for the electromagnetic response of a small metal particle*', Physica Scripta, Vol (26), 113-118, (1982)
20. C. David, and F. J. Garcia de Abajo, '*Spatial nonlocality in the optical response of metal nanoparticles*', the journal of physical chemistry C, Vol (115), 19470-19475, (2011)
21. T. Christensen, W. Yan, S. Raza, A.-P. Jauho, N. A. Mortensen, and M. Wubs, '*Nonlocal Response of metallic nanospheres probed by light, electrons, and atoms*', ACS Nano, Vol (8), 1745-1758, (2014)
22. W. P. Halperin, '*Quantum size effects in metal particles*', Reviews of modern physics, Vol (58), 533-606, (1986)
23. E. Townsend, and G. W. Bryant, '*Plasmonic properties of metallic nanoparticles : the effects of size quantization*', Nano Letters, Vol (12), 429-434, (2011)
24. W. Yan, M. Wubs, and N. A. Mortensen, '*Projected dipole model for quantum plasmonics*', Physical Review letters, Vol (115), (2015)
25. G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, T. B. Hoang, C. Ciraci, C. Fang, J. Huang, D. R. Smith, and M. H. Mikkelsen, '*Probing the mechanisms of large purcell enhancement in plasmonic nanoantennas*', Nature Photonics, Vol (8), 835-840, (2014)
26. P. R. Berman, and G. W. Ford, '*Spontaneous decay, unitarity, and the Weisskopf-Wigner approximation*', Advances in atomic, molecular, and optical physics, Vol (59), 175-221, (2010)
27. A. G. Kofman, and G. Kurizki, '*Acceleration of quantum decay processes by frequent observations*', Nature, Vol (405), 546-550, (2000)
28. A. Delga, J. Feist, J. Bravo-Abad, and F. J. Garcia-Vidal, '*Theory of strong coupling between quantum emitters and localized surface plasmons*', Journal of optics, Vol (16), 114018-114025, (2014)
29. N. P. De Leon, M. D. Lukin, and H. Park, '*Quantum plasmonic circuits*', IEEE, Journal of Selected topics in quantum electronics, Vol (18), 1781-1791, (2012)
30. G. Colas des Fracs, S. Derom, R. Vincent, A. Bouhelier, and A. Dereux, '*Mie plasmons : Modes volumes, quality factors, and coupling strengths (Purcell factor) to a dipolar emitter*', Hindawi Publishing Corporation, International journal of optics, Vol (2012), 1-8, (2011)
31. G. Colas des Fracs, J. Barthes, A. Bouhelier, J. C. Weeber, A. Dereux, A. Cuche, and C. Girard, '*Plasmonic Purcell factor and coupling efficiency to surface plasmons : implications for addressing and controlling optical nanosources*'. Journal of optics, Vol (18), 094005-094027, (2016)
32. J. M. Zhang, and Y. Liu, '*Fermi's golden rule : its derivation and breakdown by an ideal model*'. European Journal of Physics, Vol (37), 065406-065418, (2016)
33. G. Grynberg, A. Aspect, and C. Fabre, '*Introduction to quantum optics : from the semiclassical approach to quantized light*', Cambridge University Press, (2010)

34. E. M. Purcell, '*Spontaneous emission probabilities at radio frequencies*', Phys. Rev, Vol (69), 681, (1946)
35. S. Kumar, '*Coupling of quantum emitters to plasmonics nanoguides*', Quantum plasmonics, Springer Series in Solid-State Sciences, 47-71 (2016)
36. Y. Wang and T. Ding, '*Optical tuning of plasmon-enhanced photoluminescence*', Royal Society of Chemistry, Nanoscale communication, Vol (11), 10589-10594, (2019)
37. V. H. Chu, E. Fort, T. H. L. Nghiem, and H. N. Tran, '*Photoluminescence enhancement of dye-doped nanoparticles by surface plasmon resonance effects of gold colloidal nanoparticles*', Adv. Nat. Sci. : Nanosci. Nanotechnol. Vol ((2), 045010-045014, (2011)
38. A. A. Kuchmizhak, S. O. Gurbatov, Yu. N. Kulchin, and O. B. Vitrik, '*Plasmon mode excitation and photoluminescence enhancement on silver nanoring*', Optics communication, Vol (356), 1-6, (2015)
39. G. Sun, and J. B. Khurgin, '*Plasmonic enhancement of optical properties by isolated and coupled metal nanoparticles*', World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology, Plasmonics and Plasmonic Metamaterials, 1-44, (2011)
40. J. B. Khurgin, and G. Sun, '*Enhancement of optical properties of nanoscaled objects by metal nanoparticles*', JOSAB, Vol (26), B83-B95, (2009)
41. C. Nahm, D-R. Jung, J. Kim, S. Nam, H. Choi, S. Hong, T. Hwang, T. Moon, and B. Park, '*Photoluminescence Enhancement by surface plasmon resonance : recombination-rate theory and experiments*', Applied Physics Express, Vol (6), 0520016-0520018, (2013)
42. S. I. Bozhevolnyi, and J. B. Khurgin, '*The case for quantum plasmonics*', Nature Photonics, Vol (11), 398-400, (2017)
43. G. Sun, and J. B. Khurgin, '*Plasmon enhancement of luminescence by metal nanoparticles*', IEEE journal of selected topics in quantum electronics, Vol (17), 110-118, (2011)
44. D. V. Guzатов, S. V. Gaponenko, and H. V. Demir, '*Plasmonic enhancement of electroluminescence*', AIP Advances, Vol (8), 015324-015334, (2018)
45. S.V. Boriskina, T.A. Cooper, L. Zeng, G. Ni, J.K. Tong, Y. Tsurimaki, Y. Huang, L. Meroueh, G. Mahan, G. Chen., '*Losses in plasmonics: from mitigating energy dissipation to embracing loss-enabled functionalities*', Advances in Optics and Photonics, Vol (9), 775-827 (2017)
46. A. M. Brown, R. Sundararaman, P. Narang, W. A. Goddard, and H. A. Atwater, '*Non radiative plasmon decay and hot carrier dynamics : effects of phonons, surfaces and geometry*', ACS Nano, Vol (10), 957-966, (2016)
47. J. B. Khurgin, '*How to deal with the loss in plasmonics and metamaterials*', Nature Nanotechnology Commentary Focus, Vol (10), 2-6, (2015)
48. S. A. Choulis, M. K. Mathai, and V.-E. Choong, '*Influence of metallic nanoparticles on the performance of organic electrophosphorescence devices*', Applied Physics Letters, Vol (88), 213503-213505, (2006).
49. L. Deng, Z. Zhou, T. Yu, X. Ge, P. Xia, X. Ma, H. Yu, and S. Chen, '*Investigation of the localized surface plasmon resonance of Ag@SiO₂ core-shell nanocubes and its application in high-performance blue organic light-emitting diodes*', Nanotechnology, Vol (30), 385205-385212, (2019)
50. A. Kumar, R. Srivastava, P. Tyagi, D.S. Mehta, and M.N. Kamalasanan, '*Efficiency enhancement of organic light emitting diode via surface energy transfer between exciton and surface plasmon*', Organic electronics, Vol (13), 159-165, (2012)
51. M. I. Stockman, '*Loss compensation by gain and spasing*', Philosophical transactions of the Royal Society A, Vol (369), 3510-3524, (2011)

52. Z. Dechun, '*Chemical and photophysical properties of materials for OLEDs, Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs), Materials, Devices and Applications*', Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 114-142, (2013)
53. N. T. Kalyani, H. Swart, and S. J. Dhoble, '*Principles and applications of organic light emitting diodes (OLEDs)*', Woodhead Publishing series in Electronic and Optical Materials, (2017)
54. J. Shinar, and V. Savvateev, '*Introduction to organic light emitting devices, Organic light emitting devices*', Springer, New York NY, (2004)
55. J. Shinar, '*Organic light emitting diodes : A Survey*', Springer, (2004)
56. W. Helfricht, and W. G. Schneider, '*Recombination radiation in anthracene crystals*', Physical Review Letters, Vol (17), 229-231, (1965)
57. A. Dodabalapu, '*Organic light emitting diodes*', Solid State Communication, Vol (102), 259-267, (1997)
58. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, '*Electron transport materials for organic light emitting diodes*', Chem. Mater, Vol (16), 4556-4573, (2004)
59. J. C. Scott, G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, L. D. Bozano, and S. A. Carter, '*Injection, transport and recombination in organic light emitting diodes*', Proc. SPIE, Organic Light Emitting Materials and Devices II, Vol (3476), 111-122, (1998)
60. G. Gonzalez, '*Quantum theory of space charge limited current in solids*', Journal of Applied Physics, Vol (117), 084306-084309, (2015)
61. N. Huby, G. Wantz ; L. Hirsch, L. Vignau, A. S. Barriere, L. Aubouy, P. Gerbier, '*Injection and transport processes in organic light emitting diodes based on a silole derivative*', Journal of applied Physics, American Institute of Physics, Vol (99), 084907-084931, (2006)
62. R. P. Fornari, J. Arago, and A. troisi, '*A very general rate expression for charge hopping in semiconducting polymers*', Journal of chemical physics, Vol (142), 184105-184112, (2015)
63. M. Schwoerer, and H. C. Wolf, '*Organic Molecular Solids*', Wiley-VCH, Solid State Physics, (2007)
64. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibey, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, '*Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices*', Nature, Vol (395), 151-154, (1998)
65. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, '*Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film*', Physical Review B, Vol (60), 14422-14428, (1999)
66. S. Nowy, B. C. Krummacher, J. Frischeisen, N. A. Reinke, and W. Brutting, '*Light extraction and optical loss mechanisms in organic light emitting diodes : influence of the emitter quantum efficiency*', Journal of applied Physics, Vol (104), 123109-123117, (2008)
67. D. Y. Kondakov, T. D. Pawlik, T. K. Hatwar, and J. P. Spindler, '*Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes*', Journal of Applied Physics, Vol (106), 124510-124516, (2009)
68. N. C. Greenham, R. H. Friend, and D. D. C. Bradley, '*Angular dependence of the emission from conjugated polymer light-emitting diode : implications for efficiency calculations*', Advanced materials, Vol (6), 491-494, (1994)
69. H. Becker, S. E. Burns, and R. H. Friend, '*Effect of metal films on the photoluminescence and electroluminescence of conjugated polymers*', Physical Review B, Vol (56), 1894-1905, (1997)
70. K. Hong, and J. L. Lee, '*Recent developments in light extraction technologies of organic light emitting diodes*', Electronic Materials Letters, Vol (7), 77-91, (2011)

71. X. W. Chen, W. C. H. Choy, C. J. Liang, P. K. A. Wai, and S. He, '*Modifications of the exciton lifetime and internal quantum efficiency for organic light-emitting devices with a weak/strong microcavity*', Applied physics letters Vol (91), 221112-221114, (2007)
72. K. A. Neyts, '*Simulation of light emission from thin-film microcavities*', JOSA A, Vol (15), 962-971, (2008)
73. J. A. E. Wasey, A. Safonov, A. D. Samuel, and W. L. Barnes, '*Efficiency of radiative emission from thin films of a light-emitting conjugated polymer*', Physical Review B, Vol (64), 205201-205209, (2001)
74. L.S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, '*Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode*', Applied Physics Letters, Vol (70), 152-154, (1997)
75. J.H. Lee, and J. J. Kim, '*Interfacial doping for efficient charge injection in organic semiconductors*', Phys. Status Solidis A, Vol (209), 1399-1413, (2012)
76. H. Yersin, '*Highly efficient OLEDs with phosphorescent materials*', John Wiley and Sons, (2008)
77. H. Liang, H. C. Hsu, J. Wu, X. He, M. K. Wei, T. L. Chiu, C. F. Lin, J. H. Lee, and J. Wang, '*Corrugated organic light-emitting diodes to effectively extract internal modes*', Optics express, Vol (27), 372-384, (2019)
78. G. Gomard, J. B. Preinfalk, A. Egel, and U. Lemmer, '*Photon management in solution processed organic light emitting diodes : a review of light out coupling micro and nanostructures*', Journal of photonics for energy, Vol (6), 030901-030918, (2016)
79. W. H. Koo, W. Youn, P. Zhu, X. H. Li, N. Tansu, and F. So, '*Light extraction of organic light emitting diodes by defective hexagonal-close-packed-array*', Adv. Funct. Mater, Vol (22), 3454-3459, (2012)
80. H. Lian, J. Shen, H. Guo, X. Cheng, Q. Dong, J. Yang, W-Y. Wong, '*Recent advances in the optimization of organic light emitting diodes with metal containing Nanomaterials*', A journal of the Chemical Society of japan, Vol (19), 1753-1767, (2019)
81. J. Feng, D. Sun, S. Mei, W. Shi, F. Mei, Y. Zhou, J. Xu, Y. Jiang, and L. Wu, '*Plasmonic enhanced organic light emitting diodes based on a graphene oxide/Au nanoparticles composite hole injection layer*', Frontiers in Materials, Vol (5), 75 1-8, (2018)
82. T. Tanaka, Y. Totoki, A. Fujiki, N. Zettsu, Y. Miyake, M. Akai-Kasaya, A. Saito, T. Ogawa, and Y. Kuwahara, '*Enhanced red-light emission by local coupling of Au nanorods in an organic light emitting diode*,' Applied Physics Express, Vol (4), 032105-032107, (2011).
83. D. H. Kim, and T. W. Kim, '*Efficiency enhancement of organic light-emitting devices due to a localized surface plasmonic resonance effect of poly(4-butylphenyl-diphenylamine):dodecanethiol functionalized Au nanocomposites*,' Optics Express, Vol (23), 11211-11218, (2015).
84. B. Munkhbat, H. Pöhl, P. Denk, T. A. Klar, M. C. Scharber, and C. Hrelescu, '*Performance Boost of Organic Light-Emitting Diodes with Plasmonic Nanostars*', Advanced Optical Materials, Vol (4), 772-781, (2016)
85. Z. Zhong, H. Lian, J. Wu, X. Cheng, H. Wang, Q. Dong, and F. Zhu, '*Efficient blue phosphorescent organic light-emitting diodes enabled by Ag-nanoparticles-embedded hole transporting layer*', Organic Electronics, Vol (56), 31-36, (2018).
86. J. H. Jou, D. Lo, Y.-T. Su, D. K. Dubey, D. H. Kuan, C. H. Chiang, F. Camille, P. Masim, K. Hatanaka, B. Liu and I. Subiyanto, '*Surface plasmon-enhanced solution-processed phosphorescent organic light-emitting diodes by incorporating gold nanoparticles*', Nanotechnology, Vol (31), 1-24, (2020).

Chapitre II

Etude numérique des réseaux de NPs plasmoniques

Modélisation et simulations de réseaux périodiques de nanoparticules métalliques pour l'ingénierie de l'émission

1. Introduction

Comme rapporté dans le chapitre précédent, les modes plasmons ont la capacité de confiner une importante densité d'énergie en champ proche près des surfaces métalliques. Cette localisation est accompagnée d'une importante exaltation du champ, dont les facteurs peuvent atteindre des taux de plus de 10^3 [1].

Lorsque ces NPs sont rassemblées dans un réseau, elles peuvent interagir à travers les champs électriques de leurs modes plasmons. Dans ce cas, le système métallique présente des propriétés optiques particulièrement intéressantes. Par exemple, pour un dimer constitué de deux NPs dont le gap est compris entre $1nm$ et $10nm$, l'exaltation du champ augmente de manière exponentielle et atteint des facteurs de 10^8 à 10^{12} [2]. Dans le cas d'un ensemble ordonné de NPs soumis à une excitation externe, on distingue principalement deux types de réponses. La réponse obtenue lorsque les NPs sont faiblement espacées, et celle lorsque la distance inter-particule est de l'ordre de la longueur d'onde d'incidence dans le milieu. La première situation correspond à des distances de séparation inférieures à la taille des NPs plasmoniques. Dans ces conditions, il est possible que les champs des modes plasmons des NPs du réseau se recouvrent [3]. Cela génère un couplage en champ proche dominé par les ondes évanescentes des modes plasmoniques. Ce type d'interaction peut être étudié grâce à un modèle d'hybridation des modes plasmons des NPs [4].

Dans la seconde situation, observée lorsque la période du réseau est proche de la longueur d'onde d'excitation, les NPs agissent comme un ensemble d'antennes. Elles adoptent un comportement collectif et participent à un mécanisme de diffusion. Contrairement aux réponses localisées des NPs individuelles, la densité d'énergie dans ces systèmes est délocalisée sur des distances de plusieurs dizaine à plus de $100\mu m$ dans le plan du réseau [1]. De plus, la diffusion des ondes électromagnétiques est cohérente. Elle est déterminée par les directions et phases relatives des moments des NPs [5]. Cela rend possible l'observation d'une réponse très directive en champ lointain [6]. Ces propriétés particulières sont associées à l'excitation de modes collectifs de réseaux. Ces derniers résultent de la combinaison de deux effets : l'excitation de modes plasmons et la génération d'un processus de diffusion dans le plan du réseau. Ces modes se manifestent par l'apparition de résonances fines sur les spectres d'extinction de structures périodiques de NPs métalliques. Ils peuvent atteindre de très hauts facteurs de qualité et réduire considérablement les pertes liées à l'excitation des modes plasmons. En effet, la récupération de photons à travers les diffusions successives permet de compenser en partie ces pertes [7].

De ce fait, les systèmes à plusieurs nanoparticules offrent des degrés de libertés additionnels permettant de modifier les réponses optiques de NPs plasmoniques. Ces propriétés sont contrôlables sur une large gamme spectrale allant de l'UV à l'IR. Elles dépendent des dynamiques des modes plasmons et de l'arrangement des NPs métalliques dans le réseau.

La modification de ces paramètres offre le moyen de contrôler les propriétés spatiales et spectrale des résonances. Et, entre autres, d'obtenir de très hauts facteurs de qualité, de contrôler les zones de localisation du champ et de générer des réponses très directives. Des effets qui peuvent être exploités dans la réalisation de structures antennes, de nanocavités, de métamatériaux, pour l'imagerie sublongueur d'onde et la détection [8].

Ce chapitre comprend deux parties. Dans la première, on rapporte les différentes approches théoriques pour l'étude des systèmes mettant en commun plusieurs NPs. On s'intéresse à la réponse d'une chaîne 1D et à celle d'un réseau 2D. On présente également l'approximation des dipôles couplés qui permet de retrouver la condition d'excitation des modes de réseaux. Les structures 1D et 2D sont d'abord étudiées comme des systèmes fermés dans le cadre quasi statique. Ensuite, comme des systèmes ouverts pour mettre en évidence le mécanisme de couplage avec une onde qui se propage dans le milieu extérieur.

La suite du chapitre sera consacrée à des réseaux carrés de NPs à 2D, qui feront l'objet des réalisations expérimentales présentées dans les chapitres suivants. Elle concerne en particulier l'étude numérique des réponses optiques de ces réseaux métalliques. Pour cela, la méthode FDTD est utilisée afin d'analyser l'influence des paramètres géométriques des NPs et du réseau dans le processus d'excitation de modes de réseaux.

2. Etude des réponses optiques de systèmes à plusieurs particules

Les systèmes ordonnés présentent des propriétés optiques très riches. En effet, deux types de processus peuvent apparaître : des processus localisés en champ proche et des processus collectifs issus de l'ordre régulier des éléments du réseau. Les modes associés aux effets collectifs sont appelés modes de réseau de surface SLR (pour *Surface Lattice Resonances*). Ils sont liés à la géométrie du réseau et se manifestent par l'apparition de résonances très étroites sur les spectres des réponses optiques.

Dans ce contexte, on se propose d'établir les relations de dispersion d'une chaîne de NPs métalliques 1D et celles d'un réseau 2D afin de mettre en évidence les modes qui peuvent apparaître dans ces structures.

2.1 Chaîne de nanoparticules à 1D

Pour une chaîne constituée de N NPs de rayon r distantes de $a \geq 3r$, le couplage est principalement dipolaire. Dans ce cas, le réseau peut être étudié comme un ensemble de dipôles couplés [8].

Soit, donc, une chaîne de N dipôles de moments \vec{p}_n placées en \vec{r}_n , avec $n = 1 \dots N$. La figure II. 3 montre le système à 1D considéré.

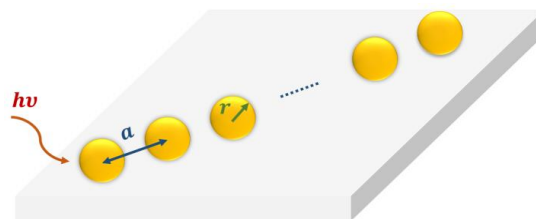


Figure II. 3 : Chaîne 1D de NPs métalliques de rayon r périodiquement espacées, soumise à une excitation externe.

Le moment dipolaire de la $n^{\text{ième}}$ NP s'exprime en fonction du champ local tel que [1] :

$$\vec{p}_n(\vec{r}_n, \omega) = \vec{\alpha}_n(\omega) \vec{E}(\vec{r}_n, \omega) \quad (II.1)$$

Le champ $\vec{E}(\vec{r}_n, \omega)$ en \vec{r}_n contient deux contributions : celle du champ incident \vec{E}_0 et celle diffusée par les autres $N - 1$ dipôles de la chaîne. Cette contribution s'exprime en fonction du tenseur de Green comme suit [10] :

$$\vec{E}_{\text{scatt}}(\vec{r}_n) = (k_0^2 / \varepsilon_0 \varepsilon_r) \sum_m \vec{G}_{nm}(\vec{r}_n, \vec{r}_m, k_0) \vec{p}_m \quad (II.2)$$

avec

$$\vec{G}_{nm}(\vec{r}_n, \vec{r}_m, k_0) = \left[\left(1 + \frac{i}{k_0 R_{nm}} - \frac{1}{(k_0 R_{nm})^2} \right) \vec{I} - \left(1 + \frac{3i}{k_0 R_{nm}} - \frac{3}{(k_0 R_{nm})^2} \right) \vec{n}_{nm} \vec{n}_{nm} \right] \frac{e^{ik_0 R_{nm}}}{4\pi R_{nm}} \quad (II.3)$$

$k_0 = \sqrt{\varepsilon_r} \omega / c$ est le vecteur d'onde dans le milieu de permittivité relative ε_r , $R_{nm} = |\vec{r}_n - \vec{r}_m|$ est la distance entre les dipôles n et m , \vec{n}_{nm} le vecteur unitaire donné par $\vec{n}_{nm} = (\vec{r}_n - \vec{r}_m) / R_{nm}$ et \vec{I} la matrice identité [8].

L'expression du champ total portée dans l'équation du moment dipolaire permet d'écrire :

$$\vec{p}_n(\vec{r}_n, \omega) = \vec{\alpha}_n(\omega) \left[\vec{E}_0(\vec{r}_n, \omega) + (k_0^2 / \varepsilon_0 \varepsilon_r) \sum_{m; m \neq n} \vec{G}_{nm}(\vec{r}_n, \vec{r}_m, k_0) \vec{p}_m(\vec{r}_m, \omega) \right] \quad (II.4)$$

On pose $g_{n-m}^\lambda(\omega) = (k_0^2 / \varepsilon_0 \varepsilon_r) \vec{e}_\lambda \cdot \vec{G}_{nm}(\omega) \cdot \vec{e}_\lambda$, avec λ qui désigne une direction dans l'espace euclidien $\lambda = x, y, z$. Dans ce cas, les composantes du moment dipolaire s'écrivent :

$$p_n^\lambda(\omega) = \alpha(\omega) \left[E_0 e^{ikna} + \sum_{m; m \neq n} g_{n-m}^\lambda(\omega) p_m^\lambda(\omega) \right] \quad (II.5)$$

avec k le nombre d'onde associé à une excitation le long de la chaîne.

Dans un réseau à 1D les moments suivant les directions x, y, z sont découplés. Cette propriété permet de considérer une seule orientation dans l'étude des modes propres.

En l'absence de sources et en adoptant une solution discrète développée en ondes de Bloch, le moment dipolaire s'exprime comme suit :

$$p_k^\lambda(\omega) = 2\alpha(\omega) \sum_{\Delta=1}^{\Delta_{\text{max}}} g_{\Delta}^\lambda(\omega) \cos(\Delta ka) p_k^\lambda(\omega) \quad (II.6)$$

Cette équation permet d'établir la condition de résonance pour une chaîne de NPs à 1D tel que :

$$\frac{1}{\alpha(\omega)} - \sum_{\Delta=1}^{\Delta_{\text{max}}} 2g_{\Delta}^\lambda(\omega) \cos(\Delta ka) = 0 \quad (II.7)$$

Le terme $\sum_{\Delta=1}^{\Delta_{\text{max}}} 2g_{\Delta}^\lambda(\omega) \cos(\Delta ka)$ est désigné par S . Il est défini comme la somme du réseau et ajoute, en plus de la polarisabilité des NPs, un autre degré de liberté pour le contrôle des propriétés du réseau. C'est lui qui est à l'origine de la richesse des processus des systèmes périodiques de NPs métalliques.

L'excitation de modes de réseaux est obtenue à la condition $\frac{1}{\alpha(\omega)} - S = 0$. Elle est vérifiée lorsque la longueur d'onde d'excitation dans le milieu coïncide avec la distance inter-particule. Une façon

d'étudier ces modes est de tracer l'évolution des parties réelles de l'inverse de la polarisabilité α^{-1} et de la somme dipolaire S . Les points d'intersection des deux courbes donnent les fréquences propres de ces modes. Pour ces fréquences optiques, d'étroites résonances apparaissent sur les spectres des réponses optiques [7]. Ces pics sont d'autant plus étroits que la partie imaginaire $Im(\alpha^{-1} - S)$ est faible [11]. Dans ce cas, le terme S compense totalement les pertes plasmoniques et des largeurs de l'ordre du meV peuvent être obtenues [7].

Dans ce système, deux cas peuvent être distingués suivant que la polarisation est parallèle ($\vec{p}_n \parallel \vec{r}$) ou transverse ($\vec{p}_n \perp \vec{r}$) à l'axe de la chaîne. La figure II. 4 illustre les distributions des moments dipolaires associées à ces deux configurations.

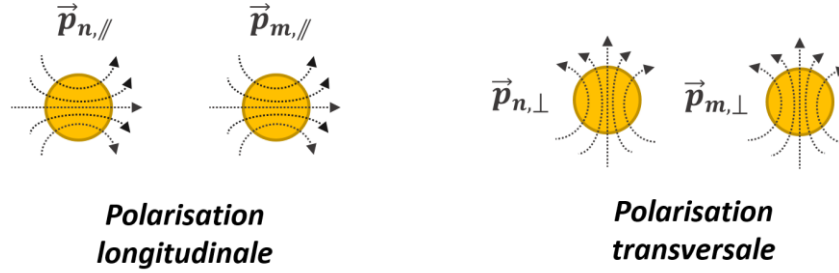


Figure II. 4 : A gauche la configuration des moments dans le cas du mode longitudinal, et à droite celle qui correspond au mode transversal.

Dans le cas d'une chaîne infinie ($\Delta_{max} \rightarrow \infty$), les relations de dispersion des modes transverse (T) et longitudinal (L) sont données, respectivement, par [12] :

$$1 + 2 \frac{\alpha(\omega)}{a^3} \sum_{\Delta=1}^{\infty} \left(\left(1 - \frac{i\omega a}{c} \Delta \right) \frac{1}{\Delta^3} - \frac{\omega^2 a^2}{c^2} \frac{1}{\Delta} \right) \cos(\Delta ka) e^{i\omega a \Delta / c} = 0 \quad (II.8)$$

$$1 - 4 \frac{\alpha(\omega)}{a^3} \sum_{\Delta=1}^{\infty} \left(\left(1 - \frac{i\omega a}{c} \Delta \right) \frac{1}{\Delta^3} \right) \cos(\Delta ka) e^{i\omega a \Delta / c} = 0 \quad (II.9)$$

L'existence de pertes implique des valeurs complexes pour ω . Les parties imaginaires de ces fréquences $Im(\omega)$ traduisent les durées de vie finies des modes du réseau. Cependant, la présence du facteur $e^{i\omega a \Delta / c}$ dans $g_{\Delta}^{\lambda}(\omega)$ implique que les sommes ne convergent que lorsque $Im(\omega)$ sont positives.

Cette difficulté peut être levée dans le cadre de l'approximation quasi statique ($c = \infty$). De plus, si on néglige les pertes ($\gamma = 0$), les équations de dispersion prennent les formulations simplifiées suivantes :

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = 1 + 2 \frac{r^3}{a^3} \sum_{\Delta=1}^{\infty} \frac{\cos(\Delta ka)}{\Delta^3} \quad (II.10)$$

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} = 1 - 4 \frac{r^3}{a^3} \sum_{\Delta=1}^{\infty} \frac{\cos(\Delta ka)}{\Delta^3} \quad (II.11)$$

Toutefois, cette situation suppose un système fermé ce qui ne permet pas d'étudier les processus radiatifs des modes de la chaîne. Par ailleurs, la difficulté de l'étude d'un système ouvert (en présence de pertes radiatives $\gamma_{rad} \neq 0$) est qu'il n'existe pas de solutions analytiques exactes pour une chaîne

infinie de NPs ; seules des réponses qui minimisent la quantité $\frac{1}{\alpha(\omega)} - S$ peuvent être approchées [13].

Une façon efficace de contourner cette difficulté est d'étudier une chaîne constituée d'un nombre fini de NPs. Dans ce cas, le système est décrit par N équations couplées dont les solutions donnent les N modes propres d'oscillations des NPs. La relation de dispersion $\omega(k)$ du réseau peut ainsi être obtenue dans la limite d'un très grand nombre de NPs.

D'une manière générale, la mise en équation d'un tel système permet de retrouver les composantes des matrices de couplages pour les modes (T) et (L) respectivement [12] :

$$M_{n,m \neq n} = \frac{r^3}{a^3} \left(1 - \frac{i\omega a}{c} |m-n| - \frac{\omega^2 a^2}{c^2} |m-n|^2 \right) \frac{e^{\frac{i\omega a|m-n|}{c}}}{|m-n|^3} \quad (II.12)$$

$$M_{n,m \neq n} = -2 \frac{r^3}{a^3} \left(1 - \frac{i\omega a}{c} |m-n| \right) \frac{e^{i\omega a|m-n|/c}}{|m-n|^3} \quad (II.13)$$

avec les éléments diagonaux donnés par :

$$M_{n,n} = \frac{r^3}{\alpha(\omega)} \quad (II.14)$$

Les valeurs propres du système sont déterminées par les zéros complexes du déterminant des matrices M tel que $\det[M] = 0$. L'étude d'un tel système rapporte que pour tous les nombres d'onde k situés au dessous de la ligne de lumière ($k_{mode} < \omega/c$) le réseau génère une importante radiation et ce quelle que soit de la polarisation L ou T considérée [12].

Par ailleurs, dans le cas longitudinal (L), la somme S converge rapidement en fonction du nombre de particules Δ_{max} et la réponse spectrale est faiblement modifiée lorsque Δ_{max} varie. Cela est attribué au fait que pour des moments parallèles à l'axe, le champ électrique est dominé par le terme champ proche donné en $1/R_{nm}^3$ [1]. Dans ce cas, les photons de l'espace libre ne participent pas au processus de couplage entre les dipôles.

A l'inverse, dans le cas d'une polarisation transverse (T) la somme varie en fonction du nombre de NPs et le mode est fortement perturbé lorsque la courbe de dispersion coupe la ligne de lumière en $k_{mode} \sim \omega/c$. Ces observations traduisent la propagation du mode dipolaire transverse le long de l'axe de la chaîne en phase avec l'onde incidente [12].

En somme, l'étude théorique d'une chaîne 1D montre que seul le mode transversal T peut se coupler efficacement aux photons du milieu extérieur. Il permet d'exciter un processus collectif dans la chaîne et d'observer des pics avec de hauts facteurs de qualité.

2.1. Réseaux de particules à 2D

D'une manière analogue au cas 1D, les termes sommes S divergent lorsque l'on considère les pertes dans les réponses optiques. Néanmoins, trois approches peuvent être adoptées pour contourner cette difficulté. La première est l'étude quasi statique d'un système fermé en l'absence de pertes. Dans ce cas, les relations de dispersion ont les mêmes formes que celles d'un réseau 1D. La seconde approche est de considérer un nombre fini de NPs et de chercher les minimas du déterminant des matrices de couplages. La dernière approche consiste à traiter les sommes dans le demi espace où $Im(\omega) \geq 0$ et par continuité étendre les solutions analytiques dans le demi espace où $Im(\omega) \leq 0$.

2.1.1. Etude dans le cadre de l'approximation quasi-statique :

Soit un réseau à deux dimensions constitué d'un nombre fini de NPs de rayon r distantes de $|\vec{R}_{nm}| \geq 3r$. Un schéma du système est représenté sur la figure II. 5.

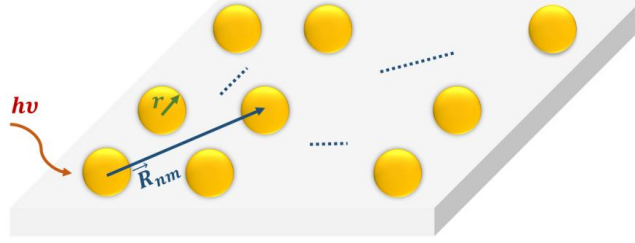


Figure II. 5 : Réseau 2D de NPs métalliques sphériques de rayon r , soumis à une excitation externe

Le moment dipolaire \vec{p}_n associé au $n^{\text{ième}}$ dipôle est donné par l'équation ci-après :

$$\vec{p}_n(\vec{r}_n, \omega) = \alpha(\omega) \left[\vec{E}_{inc,n}(\vec{r}_n, \omega) + \sum_{m \neq n} \vec{G}(\vec{r}_n, \vec{r}_m) \vec{p}_m(\vec{r}_m, \omega) \right] \quad (II. 15)$$

Avec

$$\vec{G}(\vec{r}_n, \vec{r}_m) \vec{p}_m(\vec{r}_m, \omega) = \left[\left(1 - \frac{i\omega r_{nm}}{c} \right) \frac{3\vec{n}_{nm} \cdot (\vec{p}_m \cdot \vec{n}_{nm}) - \vec{p}_m}{r_{nm}^3} + \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\vec{p}_m - \vec{n}_{nm} \cdot (\vec{p}_m \cdot \vec{n}_{nm})}{r_{nm}} \right] e^{i\omega r_{nm}/c} \quad (II. 16)$$

L'équation du moment peut être réécrite comme suit :

$$\frac{1}{\alpha(\omega)} \vec{p}_n(\vec{r}_n, \omega) - \sum_{m \neq n} \vec{G}(\vec{r}_n, \vec{r}_m) \vec{p}_m(\vec{r}_m, \omega) = \vec{E}_{inc,n}(\vec{r}_n, \omega) \quad (II. 17)$$

La périodicité du réseau permet de développer les grandeurs champs et moments en ondes de Bloch tel que [14] :

$$\vec{E}_{inc,n}(\vec{r}_n, \omega) = \vec{E}_{inc} e^{i\vec{k}_B \cdot \vec{r}_n} \quad (II. 18)$$

$$\vec{p}_n(\vec{r}_n, \omega) = \vec{p} e^{i\vec{k}_B \cdot \vec{r}_n} \quad (II. 19)$$

avec \vec{k}_B le vecteur de Bloch.

Ainsi l'équation du moment peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$\vec{M} \cdot \vec{p} = \vec{E}_{inc} \quad (II. 20)$$

où M est une matrice 3×3 définie par : $\vec{M} = \frac{1}{\alpha} \vec{I} - \vec{\beta}$, \vec{I} est la matrice unité et $\vec{\beta}$ la matrice qui contient les paramètres géométriques du réseau.

Toute fonction périodique peut être développée en série de Fourier. L'espace associé est appelé espace de Fourier ou espace réciproque [15]. Le vecteur de Bloch est un vecteur qui appartient à cet espace. Dans celui-ci se forme un nouveau réseau appelé réseau réciproque qui conserve l'ordre des éléments du réseau principal, aussi appelé réseau de l'espace direct.

L'espace réciproque est construit sur la base des vecteurs d'onde liés à la géométrie du réseau direct. Leurs origines et extrémités définissent les nœuds du réseau réciproque. Formellement, ils sont donnés comme suit :

$$\vec{A} = \frac{2\pi}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} (\vec{b} \times \vec{c}) \quad (II.21)$$

$$\vec{B} = \frac{2\pi}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} (\vec{c} \times \vec{a}) \quad (II.22)$$

$$\vec{C} = \frac{2\pi}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} (\vec{a} \times \vec{b}) \quad (II.23)$$

A titre d'exemple, dans le cas d'un réseau 2D de symétrie carrée avec $\vec{a} = a \vec{e}_x$ et $\vec{b} = a \vec{e}_y$ (dans l'espace direct), le réseau dans l'espace réciproque est aussi carré ayant pour vecteurs de base $\vec{A} = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_x$ et $\vec{B} = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_y$ comme illustré sur la figure II. 6 ci-après

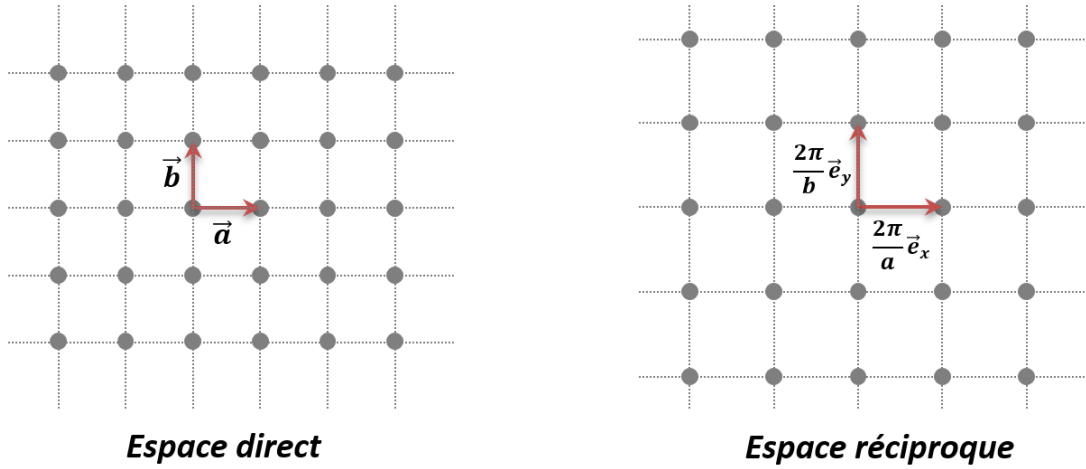
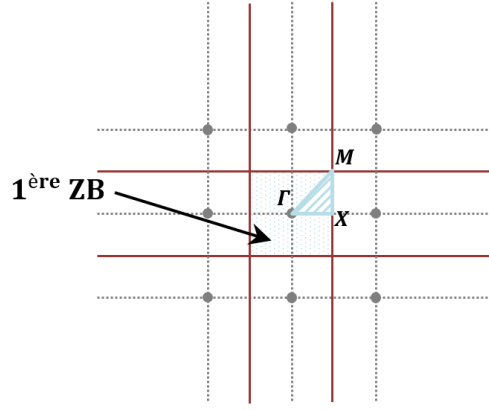


Figure II. 6. A gauche un réseau carré dans l'espace direct avec pour vecteurs de base $\vec{a} = a \vec{e}_x$ et $\vec{b} = a \vec{e}_y$, et à droite le réseau carré associé dans l'espace réciproque avec pour vecteurs de base $\vec{A} = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_x$ et $\vec{B} = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_y$.

Par ailleurs, du fait de la périodicité, il est possible de restreindre le domaine d'étude dans l'espace réciproque à une zone donnée par les directions de hautes symétries de la structure. Elle est appelée zone de Brillouin irréductible et est définie à partir des points Γ , X et M . Dans le cas particulier d'une symétrie carrée, ils sont données respectivement par $(0,0)$, $(0, \frac{\pi}{a})$ et $(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$. La figure II. 7 ci-dessous montre la construction de la première zone de Brillouin et la zone irréductible dans le cas d'un réseau carré.



Espace réciproque

Figure.II.7 Construction de la zone irréductible de Brillouin dans le cas d'un réseau de symétrie carrée.

Dans le cadre de l'approche quasi-statique, la matrice de couplage M est déterminée par la symétrie du réseau. Dans ce cas, la matrice $\vec{\beta}$ est donnée par le tenseur de Green comme suit :

$$\vec{\beta} = \sum_{\vec{R}_{nm}} \vec{G}(0, \vec{R}_{nm}) e^{i\vec{k}_B \cdot \vec{R}_{nm}} \quad (II.24)$$

avec $\vec{G}(0, \vec{R}_{nm}) = \vec{G}(0, \vec{r}_m - \vec{r}_n) = \vec{G}(\vec{r}_n, \vec{r}_m)$ et $\vec{R}_{nm} = \vec{r}_m - \vec{r}_n$.

Le système global peut être décomposé en deux sous-systèmes indépendants associés aux polarisations hors du plan (transverse) et dans le plan du réseau tel que :

$$M_z p_z = E_{inc,z} \quad (II.25)$$

$$\vec{M}_{\parallel} \vec{p}_{\parallel} = \vec{E}_{inc,\parallel} \quad (II.26)$$

Avec M_z un scalaire donné par $M_z = \frac{1}{\alpha} - \beta_z$ et \vec{M}_{\parallel} une matrice carrée tel que :

$$\vec{M}_{\parallel} = \frac{1}{\alpha} \vec{I} - \vec{\beta}_{\parallel} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\alpha} - \beta_{\parallel,11} & -\beta_{\parallel,12} \\ -\beta_{\parallel,21} & \frac{1}{\alpha} - \beta_{\parallel,22} \end{pmatrix} \quad (II.27)$$

Les modes dans le plan sont donnés par les composantes p_x et p_y des moments qui sont généralement couplées. Seul le mode transverse (T) suivant la direction z est découplé. La diagonalisation de la matrice de couplage dans le plan (\vec{M}_{\parallel} en \vec{M}'_{\parallel}) permet de retrouver les modes propres transverse dans le plan (TI) et longitudinal (LI) associés aux moments dipolaires perpendiculaires et parallèles au vecteur \vec{k}_B , respectivement.

L'approximation quasi-statique suppose que le système est fermé. De plus, en l'absence de pertes ($\gamma = 0$) les facteurs de qualité des résonances deviennent infinis. De ce fait, on peut considérer un champ incident $\vec{E}_{inc} = \vec{0}$. Dans ce cas, les solutions sont triviales et les relations de dispersions des modes T , TI et LI sont données par les équations suivantes respectivement [14] :

$$\omega^2 = \omega_0^2(1 - a^3\beta_z) \quad (II. 28)$$

$$\omega^2 = \omega_0^2 \left\{ 1 - \frac{r^3}{2} \left[\beta_{\parallel,11} + \beta_{\parallel,22} + \sqrt{(\beta_{\parallel,11} - \beta_{\parallel,22})^2 + 4\beta_{\parallel,21}^2} \right] \right\} \quad (II. 29)$$

$$\omega^2 = \omega_0^2 \left\{ 1 - \frac{r^3}{2} \left[\beta_{\parallel,11} + \beta_{\parallel,22} - \sqrt{(\beta_{\parallel,11} - \beta_{\parallel,22})^2 + 4\beta_{\parallel,21}^2} \right] \right\} \quad (II. 30)$$

avec la matrice somme du réseau $\vec{\beta}$ définie tel que :

$$\beta_z = - \sum_{R \neq 0} \frac{1}{R^3} e^{i\vec{k}_B \cdot \vec{R}} \quad (II. 31)$$

$$\vec{\beta}_{\parallel} = \begin{pmatrix} \beta_{\parallel,11} & \beta_{\parallel,12} \\ \beta_{\parallel,21} & \beta_{\parallel,22} \end{pmatrix} = \sum_{R \neq 0} \frac{1}{R^3} e^{i\vec{k}_B \cdot \vec{R}} \begin{pmatrix} \frac{3R_x^2}{R^2} - 1 & 3R_x R_y / R^2 \\ 3R_x R_y / R^2 & \frac{3R_y^2}{R^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (II. 32)$$

Le terme r^3/R^3 décrit la force de couplage des dipôles dans le réseau. Celle-ci peut être augmentée en réduisant la distance de séparation ou alors en augmentant la taille des particules. Par ailleurs, il est à noter que dans le cas quasi-statique seul le terme champ proche (en $1/R^3$) subsiste dans l'expression du tenseur de Green et que l'influence des premiers et seconds voisins suffit pour l'étude du système.

2.1.2. Application à un réseau de symétrie carrée

Soit un réseau régulier carré constitué de NPs sphériques d'Ag de rayon $r = 50nm$, espacées de $a = 200nm$. Dans le cas d'un système fermé et en négligeant les pertes dans le milieu métallique, la polarisabilité est donnée par le modèle de Drude tel que [16] :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d}{\varepsilon_m(\omega) + 2\varepsilon_d} a^3 \quad (II. 33)$$

Les valeurs propres du système supposent la résolution de l'équation et du déterminant ci-dessous :

$$\frac{1}{\alpha} - \beta_z = 0 \quad (II. 34)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\alpha} - \beta_{\parallel,xx} & -\beta_{\parallel,xy} \\ -\beta_{\parallel,yx} & \frac{1}{\alpha} - \beta_{\parallel,yy} \end{vmatrix} = 0 \quad (II. 35)$$

Le calcul analytique réalisé pour ce système donne les cartographies de dispersions des modes T , LI et TI présentées sur la figure II. 8 ci-dessous.

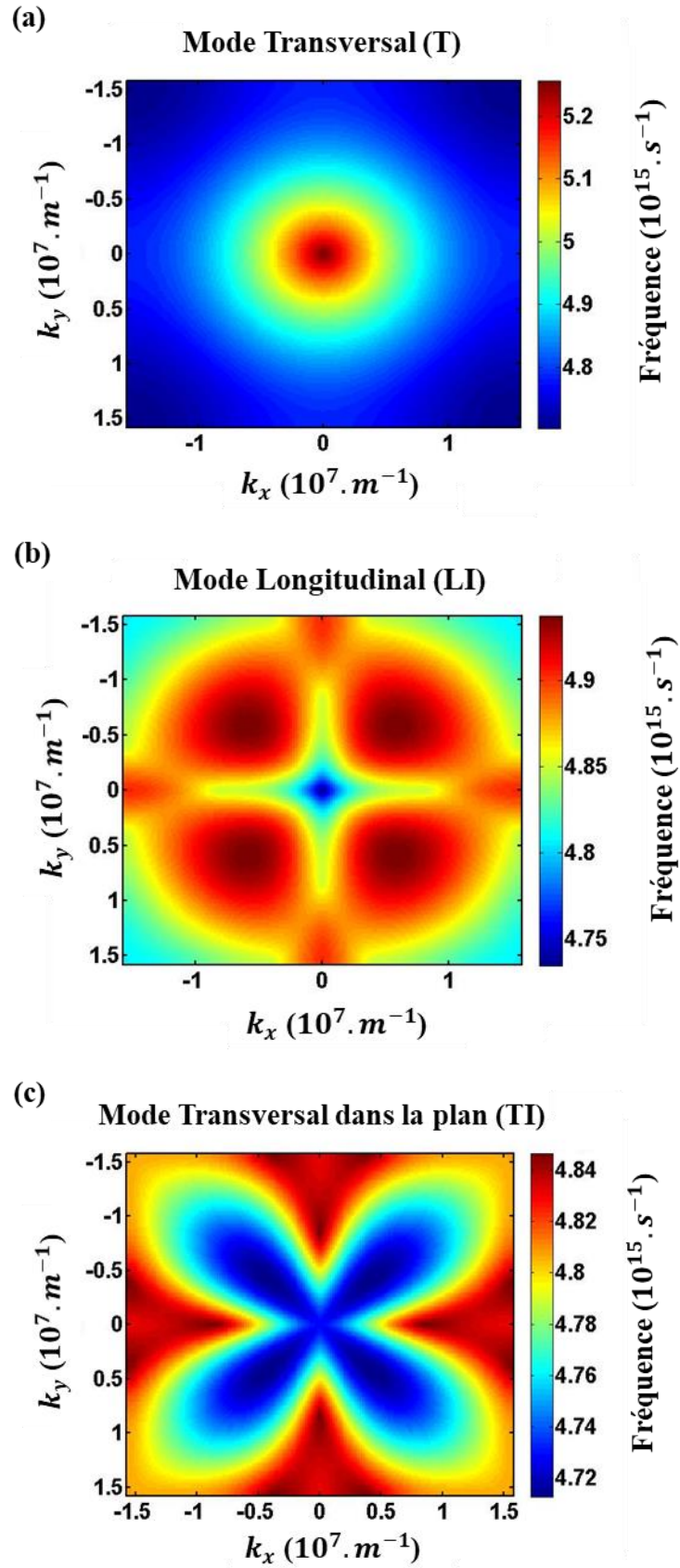


Figure. II. 8 Fréquences propres des modes d'un réseau de période $p = 200nm$. a. Fréquences transversales T (hors plan). b. Fréquences longitudinales LI. c. Fréquences transverses dans le plan TI.

Celles-ci donnent les fréquences des modes excités en fonction du nombre d'onde dans le plan k_x et k_y . Pour un réseau carré de période a , le réseau dans l'espace réciproque est aussi de symétrie carrée avec un pas de $2\pi/a$. De plus, en raison de la symétrie de la structure, l'analyse des réponses est limitée à la première zone irréductible de Brillouin définie par $\Gamma(0,0)$, $X(0, \pi/a)$ et $M(\pi/a, \pi/a)$.

Les modes excités dans le réseau sont donnés par la distribution du champ issue de l'orientation des moments des NPs. Dans la limite quasi-statique, seul le mode dipolaire est excité. Par conséquent, les réponses du réseau sont données par les différentes orientations des dipôles du système tel que représentés sur la figure II.9 ci après.

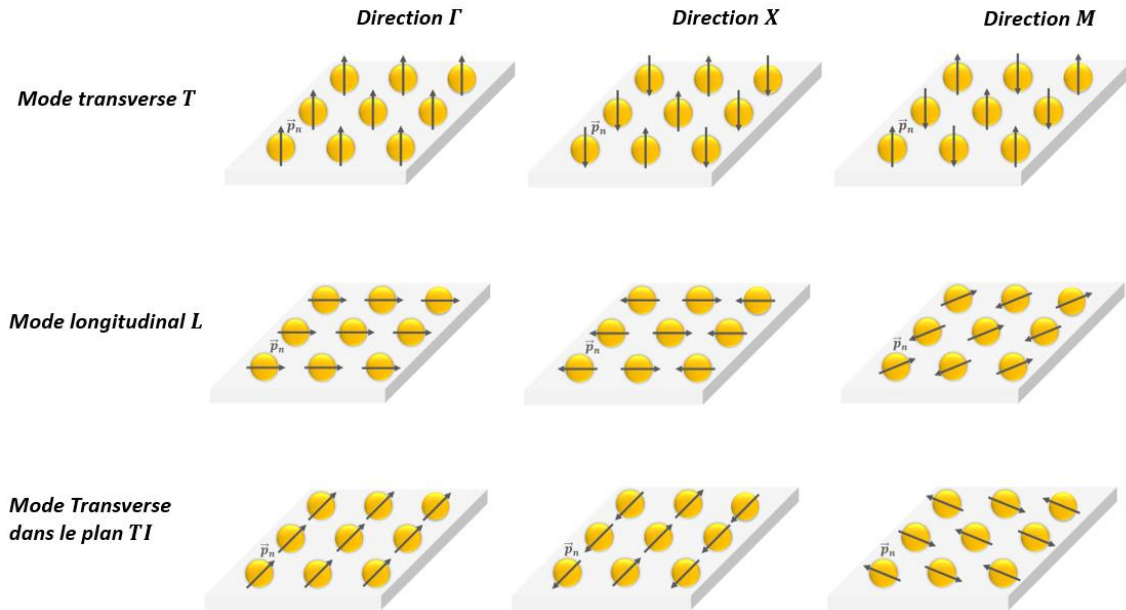


Figure II.9 : Distribution des moments dipolaires des NPs dans le cas du mode transverse (T), longitudinal (LI) et transverse dans le plan (TI) suivant les directions données par $\Gamma(0,0)$, $X(0, \pi/a)$ et $M(\pi/a, \pi/a)$.

Le mode transverse (T) est celui qui correspond à une distribution des moments hors du plan contenant les NPs. Les résultats obtenus montrent que les valeurs propres sont maximales suivant Γ . En effet, dans ce cas tous les moments des NPs sont en phase. Cela entraîne une augmentation de la force de rappel des charges à la surface des NPs. Suivant la direction ΓX la fréquence diminue. Au point X , les moments entre deux plus proches voisins suivant une ligne du réseau sont en opposition de phase. Les champs électriques associés aux quatre plus proches voisins s'annulent mutuellement. Chaque dipôle subit alors l'influence des quatre seconds plus proches voisins. Ces derniers sont tous en opposition de phase avec le dipôle de référence, ce qui entraîne la réduction de la force d'oscillation $\omega_T(X) < \omega_T(\Gamma)$. Enfin, suivant la direction ΓM , les moments des quatre plus proches voisins sont en opposition de phase avec le dipôle central ce qui réduit d'avantage la force d'oscillation $\omega_T(M) < \omega_T(X)$.

Les moments dipolaires des modes TI et LI sont contenus dans le plan du réseau. Les forces d'oscillations dans le cas du mode LI sont plus importantes que celles associées au mode TI . En effet, on peut noter que les fréquences ω_{TI} sont légèrement plus faibles que les fréquences ω_{LI} . Dans la direction donnée par Γ les modes TI et LI sont dégénérés, ils présentent la même répartition tournée d'un angle de 90° , avec tous les moments en phase. Ceux alignés suivant une ligne augmentent la force de rappel, tandis que ceux suivant une colonne du réseau réduisent la force d'oscillation. Il en résulte une diminution de la fréquence avec un minimum présent en Γ . Suivant la même analyse, on montre que dans la direction ΓX le mode LI atteint son maximum, et passe par un maximum local

suivant la direction ΓM . Enfin au point M les deux modes LI et TI sont dégénérés. On en déduit que les fréquences du mode TI convergent vers un maximum en M . En effet, il est important de noter que l'approche adoptée suppose un réseau infini. Les résultats rapportés ci-dessus donnent les tendances générales des modes sans atteindre les valeurs maximales situées aux bords de la zone de Brillouin.

Cette étude est réalisée dans le cadre quasi-statique. On retrouve ainsi les mêmes modes que ceux obtenus dans le cas d'une chaîne à une dimension avec en particulier l'apparition du mode TI issu de la levée de dégénérescence du mode transverse T d'une chaîne 1D. Tandis que le mode LI correspond au mode L tel que défini dans la chaîne 1D. Comme rapporté précédemment, la limite quasi-statique ne permet pas d'étudier les réponses collectives des réseaux. En effet, cela nécessite l'étude d'un système ouvert qui soit en interaction avec le milieu extérieur. Néanmoins, elle met en évidence les modes propres qui existent dans le réseau.

2.1.3. Etude d'un système ouvert et réponse dynamique d'un réseau infini de nano-sphères métalliques

Comme rapporté dans le chapitre précédent, les pertes radiatives peuvent être prises en compte par des polarisabilités effectives α_{eff} . Dans ce cas, les moments dipolaires des NPs sont donnés par [14] :

$$p_z = \alpha_{eff,z} E_{inc,z} \quad (II.36)$$

$$p'_{\parallel,1} = \alpha_{eff,1} E'_{inc,1} \quad (II.37)$$

$$p'_{\parallel,2} = \alpha_{eff,2} E'_{inc,2} \quad (II.38)$$

avec $\alpha_{eff,z} = \frac{1}{M_z}$, $\alpha_{eff,1} = \frac{1}{M'_{\parallel,11}}$ et $\alpha_{eff,2} = \frac{1}{M'_{\parallel,22}}$.

Les α_{eff} comprennent la contribution intrinsèque de la NP ainsi que celle du réseau donnée par la somme S .

Dans l'étude du réseau carré réalisée par **Y. R. Zhen et al.** [14], on distingue trois situations selon que les courbes de dispersion sont à l'intérieur du cône de lumière, coupent le cône ou sont en dehors du cône de lumière. Cette étude montre que suivant Γ à l'intérieur du cône, le mode T est clairement défini, tandis que les modes TI et LI sont diffus et faiblement observables. Dans cette zone, les trois modes subissent des pertes radiatives. Toutefois, de hauts facteurs de qualité peuvent être obtenus pour le mode transverse T .

Lorsque les courbes de dispersions des modes T et TI coupent la ligne de lumière, les bandes d'énergies subissent un fort rétrécissement. Cela est attribué au couplage efficace des NPs du réseau avec les photons de l'espace libre. Dans le cas du mode LI , ce comportement n'est pas observé. Néanmoins, l'étude rapporte un pseudo couplage avec la ligne de lumière qui se manifeste par l'élargissement spectral de la bande d'énergie du mode LI . En dehors du cône de lumière, les trois modes sont parfaitement identifiables. L'étude montre que ces derniers sont dominés par les pertes dans le milieu et présentent des champs évanescents dans la direction normale au réseau.

Les mêmes observations sont établies pour les directions ΓX et ΓM . Les modes T et TI sont efficacement couplés aux photons de l'espace libre, tandis que le mode LI n'exhibe qu'un pseudo couplage. D'une manière générale, comme pour une chaîne 1D seuls les modes transverses T et TI se couplent efficacement avec les photons du milieu extérieur.

D'autres études rapportent les mêmes comportements. A titre d'exemple, celle menée par **A. D. Humphrey et W. L. Barnes [11]** montre que pour un réseau de symétrie rectangulaire les positions spectrales des modes de réseau ne sont pas affectées par la modification de la distance inter-particule dans la direction de polarisation de l'onde incidente. Par contre, la variation de la période dans la direction transverse à la polarisation du champ incident modifie fortement les réponses spectrales des structures périodiques. Par ailleurs, l'étude réalisée par **Wei Zhou et Teri W. Odom [17]** propose de distinguer les deux cas de polarisation des moments (dans le plan et hors du plan) par l'excitation de deux types de modes. Le premier subit d'importantes pertes et se manifeste par une large résonance. Il est associé au mode dont les moments sont contenus dans le plan. Le second mode à une très faible largeur spectrale d'environ $5nm$ et correspond à la distribution hors du plan. Dans ce cas, le couplage de ces moments supprime les pertes plasmoniques et l'énergie diffusée par une NP peut être collectée par les NPs voisines. De plus, les résultats montrent qu'à la longueur d'onde d'excitation du mode transverse le champ est exalté au-dessus des NPs.

En somme, c'est l'excitation du mode transverse qui permet d'observer un processus collectif dans le réseau. Dans ces conditions, les NPs participent à diffuser les faisceaux lumineux et de très faibles largeurs spectrales peuvent être observées.

Par ailleurs, les dipôles en polarisation transverse ont des champs électriques contenus dans le plan du réseau. Aussi, l'observation de modes collectifs suppose que les NPs soient couplées grâce à ces champs. Cependant, l'extension spatiale des champs des modes plasmons est de quelques nm et cela ne permet pas le couplage des NPs dans le réseau. De ce fait, cela suggère l'intervention d'un autre processus (contenu dans le plan du réseau) qui fournirait le moyen de coupler efficacement tous les éléments de la structure périodique.

3. Réseaux périodiques et anomalies de Rayleigh

En 1902, Wood observe un comportement anormal des structures périodiques [18]. Soumises à une excitation continue, il s'attend à observer une réponse spectrale continue. Cependant, les spectres optiques réfléchis et transmis par les structures présentaient de brusques variations d'intensité autour de certaines longueurs d'onde. Il note également que ces effets dépendent de la polarisation et de l'angle d'incidence du faisceau d'excitation. Puisque les théories ordinaires de la diffraction ne pouvaient pas expliquer ces observations, Wood les appela "*Anomalies*".

Pendant longtemps, de nombreuses expériences sur les réseaux [19, 20] ont confirmé les observations initiales réalisées par Wood. C'est en 1907 que Lord Rayleigh apporta une première interprétation de ces spectres [21]. Il explique que ces anomalies sont en lien avec l'ordre à grande portée présent dans le réseau. Dans sa théorie, il trouva que le champ diffracté est singulier pour des longueurs d'ondes dont l'émergence a lieu à l'angle rasant. En particulier, ce phénomène correspond à l'apparition ou la disparition d'un ordre de diffraction dans le plan du réseau. En d'autres termes, c'est la limite associée au passage d'un ordre évanescents à un ordre radiatif et *vice versa*. Un schéma du mécanisme de diffraction dans le plan est présenté sur la figure II. 10 ci-dessous

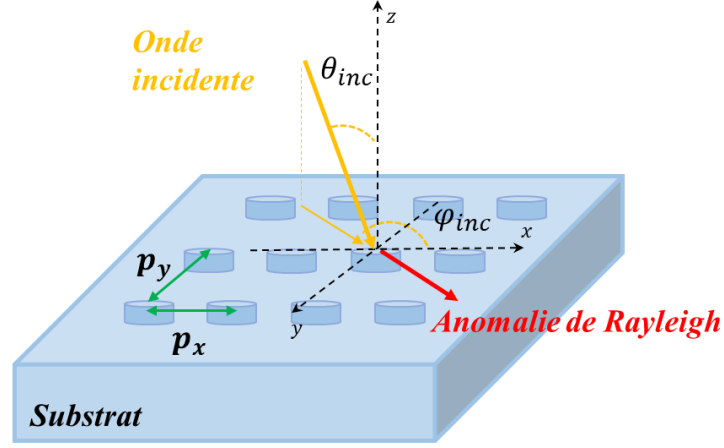


Figure II. 10. Processus de diffraction dans le plan pour un réseau 2D de période p_x et p_y .

La théorie de Rayleigh donne la condition sur la longueur d'onde d'observation d'une anomalie λ_{RA} sans prédire la forme spectrale de cette singularité. Ces longueurs d'onde sont solutions de l'équation de diffraction d'un réseau à deux dimensions telles que données ci-dessous :

$$n_d^2 - n_{inc}^2 \sin^2(\theta_{inc}) = \left(\frac{n^2}{p_x^2} + \frac{m^2}{p_y^2} \right) \lambda_{RA}^2 \pm 2\lambda_R n_{inc} \sin(\theta_{inc}) \left(\frac{2n}{p_x} \cos(\varphi_{inc}) + \frac{2m}{p_y} \sin(\varphi_{inc}) \right) \quad (II. 39)$$

avec n_{inc} l'indice du milieu de l'onde incidente, n_d l'indice du milieu de diffraction, p_x et p_y les pas du réseau, θ_{inc} et φ_{inc} sont les angles que fait le faisceau incident avec la normale au réseau et dans le plan du réseau, respectivement. n et m sont des entiers qui donnent l'ordre de l'anomalie excitée.

Cette théorie montre que dans le cas d'une excitation dont la longueur d'onde d'incidence λ_{inc} et plus importante que celle qui correspond à l'excitation d'une anomalie ($\lambda_{inc} > \lambda_{RA}$), tous les ordres de diffraction sont évanescents et seul l'ordre zéro contribue aux processus de transmission et réflexion des faisceaux incidents. Par contre, lorsque $\lambda_{inc} < \lambda_{RA}$, l'énergie mise en jeu dans les processus est redistribuée dans des ordres de diffraction supérieurs $\pm 1, \pm 2$...etc. Pour un réseau de NPs excité à $\lambda_{inc} = \lambda_{RA}$, l'onde diffractée voyage dans le réseau en subissant de multiples diffusions. L'énergie mise en jeu dans ce processus est entièrement contenue dans le plan. Cela offre un moyen efficace de coupler toutes les NPs du système dont l'interaction fournit une réponse d'ensemble, cohérente et détectable en champ lointain.

Dans le cas particulier de NPs métalliques, l'excitation des anomalies de Rayleigh λ_{RA} à proximité de la résonance LSPR permet d'observer une réponse collective du réseau. C'est dans ces conditions qu'on définit un mode SLR, lequel combine les propriétés d'exaltation plasmonique avec celles d'une diffusion cohérente.

Bon nombre de travaux rapporte les mécanismes d'interactions de NPs dans les systèmes ordonnés [22-24]. A titre d'exemple, en 2000, **B. Lamprecht et al.** [25] mettent en évidence des effets collectifs dans un réseaux 2D de NPs d'Au de formes cylindriques, de $150nm$ de diamètre espacées de $350nm$ à $850nm$. Les mesures de durées de vie des modes et des positions spectrales ont montré une forte dépendance en fonction de la distance interparticule. En effet, deux périodes caractéristiques ont été définies $d_{C,sub}$ et $d_{C,sup}$ qui sont associées à l'émergence d'un ordre de diffraction rasant dans le substrat et le superstrat, respectivement. Ainsi, ils rapportent que lorsque la

distance entre les NPs d correspond à d_C , la résonance LSPR des nanoparticules (λ_{LSPR}) est modifiée et on observe une importante augmentation de la puissance émise par le réseau.

En 2012, **Andrey G. Nikitin et al. [26]** s'intéressent aux effets champ proche et champ lointain dans un réseau de NPs d'Or. L'étude numérique par FDTD a révélé qu'en champ proche lorsque $\lambda_{LSPR} > \lambda_{RA}$ le champ électrique est localisé au-dessus des NPs, tandis que dans un régime de couplage en champ lointain donné par $\lambda_{LSPR} \leq \lambda_{RA}$, le champ électrique s'étend préférentiellement entre les NPs ce qui met en évidence la délocalisation du mode de réseau.

Dans une autre étude, des mesures en transmission ont permis à **G. Vecchi et al. [27]** d'observer des facteurs de qualité de $Q \sim 150$ pour des cristaux plasmoniques constitués de NPs d'Or de $415 \times 85 \times 38 \text{ nm}^3$ espacées de $p_x = 600 \text{ nm}$ et $p_y = 300 \text{ nm}$, respectivement. Ils montrent que ces facteurs sont obtenus pour une excitation près des anomalies de Rayleigh λ_{RA} . De plus, ils montrent aussi que lorsque celles-ci se rapprochent de la résonance λ_{LSPR} d'une NP d'Or, le mode collectif se sépare des anomalies de Rayleigh du même ordre. Cet effet est d'autant plus important que la différence spectrale $\lambda_{LSPR} - \lambda_{RA}$ est petite. Comme dans l'étude précédente, ils rapportent aussi deux types de couplage qu'ils distinguent suivant la vitesse de groupe des modes excités. Un régime de faibles vitesses associé au confinement du champ près de la surface des NP ; et un régime pour lequel la vitesse est élevée et l'énergie délocalisée sur plusieurs cellules du réseau. Pour ce dernier, des distances de propagation des modes SLR de plus de $15 \mu\text{m}$ sont observées. Tandis que près de la résonance LSPR, celles-ci n'excèdent pas les $4 \mu\text{m}$. L'équipe de **V. G. Kravets [28]** utilisent une incidence oblique pour exciter un réseau de nano cylindres d'Or de hauteur 90 nm et de 100 nm de diamètre espacées de $p = 320 \text{ nm}$. Ils montrent qu'à la condition d'excitation des anomalies de Rayleigh à $\theta_{inc} \sim 62^\circ - 68^\circ$, des résonances ultrafines de 5 nm de largeur sont observées. L'étude réalisée montre aussi que pour un motif constitué d'un dimer, la position de la LSPR recouvre plus efficacement les anomalies de Rayleigh, ce qui permet d'obtenir des facteurs de qualité allant de 40 à 60.

Par ailleurs, l'étude menée par **B. Auguie et W. L. Barnes [29]**, a mis en évidence l'influence de la polarisabilité de NPs métalliques sur la résonance collective de réseau. Pour cela, des réseaux constitués de nanorods d'Or avec différents rapports d'aspect ont été utilisés. L'approximation des dipôles couplés a permis d'interpréter les résultats obtenus. En effet, l'apparition des résonances étroites sur le spectre d'extinction coïncide avec la condition donnée par $Re(\alpha^{-1} - S) = 0$. Lorsque celle-ci est vérifiée, la formation des états mixtes SLR réduit les pertes liées aux modes LSPR. De plus, ils montrent aussi que leurs intensités sont principalement déterminées par celles des modes LSPR et la différence spectrale $\lambda_{LSPR} - \lambda_{RA}$. Suivant la même approche, **A. D. Humphrey et W. L. Barnes [11]** montrent que celles-ci peuvent être améliorées grâce la réduction de la différence entre les parties imaginaires de α^{-1} et S .

Enfin, l'étude réalisée en 2017 par **D. Khlopin** et son équipe [30], montre l'impact de la polarisation de l'onde incidente et de l'indice du milieu diélectrique environnant, sur les processus de diffusion dans des réseaux de NPs d'Or et d'Al dans les domaines du visible et de l'UV, respectivement.

La première analyse concerne des réseaux carrés de nano cylindres d'Or de 100 nm de diamètre et 50 nm de hauteur, placés dans un milieu asymétrique (avec $n_{substrat} \neq n_{superstrat}$). Les résultats montrent qu'en raison de la différence d'indice entre les milieux, la branche plasmonique est faiblement influencée par la présence de l'anomalie de Rayleigh (1,0).

Tandis que, l'analyse d'un milieu symétrique montre une déviation de la branche LSPR dans le cas d'une polarisation s , lorsque l'anomalie de Rayleigh (1,0) est proche de la LSPR. Le mode de réseau généré est traité comme issu de l'interférence entre la résonance LSPR large et l'état d'énergie discret

de l'anomalie. Cela donne naissance à deux résonances mixtes l'une dominée par un aspect photonique délocalisé et l'autre par le comportement localisé plasmonique. De plus, et en accord avec les études rapportées par les différentes équipes, le mode SLR est déterminé par les anomalies de Rayleigh excitées dans la direction transverse à la polarisation de l'onde d'incidence.

La même étude est réalisée pour des réseaux de NPs d'Al de 60nm de diamètre avec $d = 260\text{nm}$. Elle a montré une plus forte interaction entre la LSPR et l'anomalie de Rayleigh autour de 420nm . Ainsi, un pic avec un facteur de qualité $Q \sim 8$, supérieur à celui d'une particule d'Al isolée de $4 - 5$, est obtenu en incidence normale.

Toutes ces études ont rapporté l'observation des modes de réseaux. Elles ont montré qu'il est possible grâce à l'excitation d'un processus collectif de générer des réponses avec de hauts facteurs de qualité. Toutefois, ces études se sont principalement focalisées sur l'optimisation des paramètres géométriques des systèmes dans le but d'obtenir des résonances de faibles largeurs spectrales.

De plus, elles ne se sont intéressées qu'aux réponses spectrales des structures périodiques, et ont observé des dynamiques en champ lointain qu'à travers les largeurs des pics excités sur les spectres d'extinction. Cependant, un processus de diffraction est associé à des mécanismes d'interférences. De ce fait, cela suppose qu'il serait possible d'observer une cohérence spatiale en champ lointain.

Plus encore, il semblerait que le rôle des anomalies de Rayleigh dans ces processus n'est pas clairement défini. En effet, les études mettent en avant la nature hybride du mode de réseau SLR, issu de la coexistence spatiale et spectrale des résonances plasmons des NPs métalliques et des anomalies de Rayleigh. Cela établit les anomalies de Rayleigh comme une constituant du mode SLR. Tandis que l'étude théorique rapportée dans la section précédente montre que le système périodique supporte un mode collectif qu'il est possible d'observer lorsqu'il existe un moyen de coupler efficacement les NPs. Cela pose alors la question du rôle des anomalies de Rayleigh dans la génération ou l'excitation des modes de réseaux.

Toutes ces questions feront l'objet des études développées dans les sections et chapitres suivants. Dans ce contexte, la section ci-dessous est consacrée à l'étude numérique des réponses optiques de réseaux de NPs métalliques.

4. Etude numérique de structures périodiques de nanoparticules métalliques

Dans cette partie du chapitre on s'intéresse à l'étude numérique de réseaux de NPs métalliques en fonction de la longueur d'onde incidente et la distance inter-particule.

L'objectif principal de ces études est de mettre en évidence l'influence des deux grandeurs qui sont la polarisabilité α de la NP et la somme S du réseau [7]. De ce fait, on se propose de calculer les réponses spectrales des réseaux en modifiant les paramètres géométriques des NPs métalliques et en variant la période du réseau. En particulier, on s'intéresse à l'étude des modes de réseaux en fonction de la nature du milieu, de la géométrie, la symétrie, de l'arrangement des NPs ainsi que de l'indice du milieu environnant. Par ailleurs, ces études devraient nous permettre de fixer l'ensemble des paramètres du système périodique à réaliser qui présenteraient un intérêt pour l'exaltation des processus d'émission de molécules organiques.

4.1. Introduction à la méthode FDTD

Initialement proposée par Kane Yee en 1966 [31], la FDTD repose sur la discrétisation spatiale et temporelle des équations de Maxwell en utilisant l'approximation des différences finies centrées

[32]. Cette méthode permet de simuler tout type de milieux et d'étudier divers processus tel que la propagation et la diffusion des ondes électromagnétiques. Les expressions obtenues sont simples et conservent le schéma en boucle des champs électrique et magnétique. Les derniers sont évalués en des positions spécifiques dans les cellules de la grille de simulation. En particulier, celles du champ électrique aux centres et parallèles aux arêtes des cellules, tandis que les composantes du champ magnétique sont calculées aux centres perpendiculaires aux faces des cellules. Le calcul itératif de ces composantes est réalisé en des instants différents séparés d'un demi pas temporel [33]. Celles du champ électrique tous les $n \times \Delta t$, et magnétiques tous les $(n + \frac{1}{2}) \times \Delta t$. La figure II. 11 montre le principe de la méthode dans le domaine spatial et temporel, respectivement tel que présenté ci-dessus.

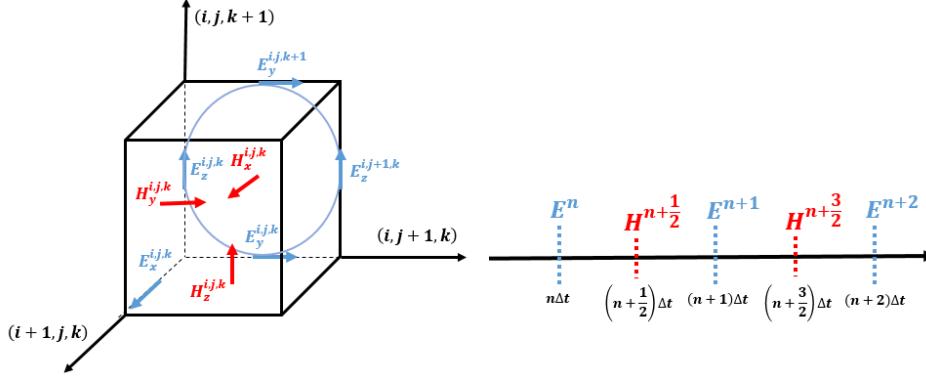


Figure II. 11 : à gauche le schéma de Yee d'une maille élémentaire, à droite la discrétisation temporelle de l'espace selon le schéma de Yee.

Cette méthode de calcul est dite large bande, car une seule impulsion dans le domaine temporel fournit une large réponse fréquentielle, obtenue par transformée de Fourier. De ce fait, une simulation suffit pour le calcul de la réponse du système.

Dans le cas particulier d'un milieu linéaire et isotrope, en l'absence de charges la discrétisation des équations de Maxwell est donnée par l'ensemble (II. 40) suivant [33] :

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

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

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

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

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

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

$\Delta = \Delta x = \Delta y = \Delta z$ sont les pas de discrétisations spatiales, Δt le pas temporel et $\varepsilon(i,j,k)$ et $\mu(i,j,k)$ sont la permittivité et la perméabilité de la cellule considérée, respectivement.

4.1.1. Critère de stabilité

La discrétisation disjointe des équations de Maxwell dans l'espace et dans le temps génère des instabilités [32]. De ce fait, on définit une limite pour la discrétisation temporelle qui est donnée par le critère CFL (de Courant-Fredrichs-Lewy) [32]. Ce dernier limite la distance de propagation de l'onde dans la grille à un maximum d'une cellule par pas temporel. A 3 dimensions la condition est donnée par :

$$\Delta t \leq \frac{1}{v_{\max} \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}}} \quad (II.41)$$

Ainsi, l'onde ne peut se propager sur plus d'une fraction de la cellule égale à 1/3 de la diagonale.

4.1.2. Dispersion

Les discrétisations spatiale et temporelle impactent la propagation de l'onde de manière non physique et déforment les signaux [33]. Aussi, afin de réduire ces erreurs, une discrétisation spatiale maximale Δi qui vérifie $\max \Delta i \leq \lambda_{\min}/20$ ($i = x, y, z$) est recommandée.

4.1.3. Conditions aux limites

Afin de délimiter la zone de calcul, il est nécessaire de définir des frontières pour l'espace de calcul. Ces dernières sont adaptées suivant le système à étudier. On distingue principalement deux types : des conditions d'absorption appelés PML et des conditions aux limites périodiques.

4.1.4. Conditions d'absorption aux frontières : PML de Bérenger

Elles ont été proposées par J. P. Bérenger en 1994 [34]. Ces milieux appelés PMLs (*Perfectly Matched Layer* en anglais) sont idéalement absorbants [35]. Ils ont des coefficients de réflexion nuls et sont insensibles à la fréquence, la polarisation et l'angle d'incidence des ondes qui y pénètrent. Les paramètres constitutifs de ces milieux sont définis de telle sorte à ce que les champs qui arrivent de la grille de calcul soient totalement transmis dans le milieu PML sans subir de réflexion et ensuite atténués au bout d'une propagation sur quelques cellules. Toutefois, dans les systèmes utilisant des PMLs dites classiques, cette atténuation ne concerne pas les ondes évanescentes. De ce fait, une distance minimale de $\lambda_{\max}/2$ doit être considérée entre l'objet étudié et le milieu PML [32].

4.1.5. Conditions aux limites périodiques de Floquet-Bloch

L'étude de structures périodiques, tel que les réseaux d'antennes et cristaux photoniques, nécessite l'utilisation de conditions spécifiques appliquées aux bords de la grille de calcul. Elles sont basées sur le théorème de Floquet-Bloch [35] qui développe les champs en ondes de même périodicité que le système étudié. Aussi, dans le cas d'une incidence normale les champs sont développés tel que :

$$\vec{\varphi}(\vec{r} + \vec{R}, t) = \vec{\varphi}(\vec{r}, t) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (II.42)$$

C'est en particulier cette condition qui sera exploitée dans l'étude numérique des réseaux de NPs ordonnées.

4.2. Etude des réponses optiques des réseaux de nanoparticules métalliques

Cette section du chapitre concerne les études numériques de structures métalliques. Elles ont été réalisées en utilisant un code basé sur la méthode FDTD qui permet de modéliser des réseaux de NPs

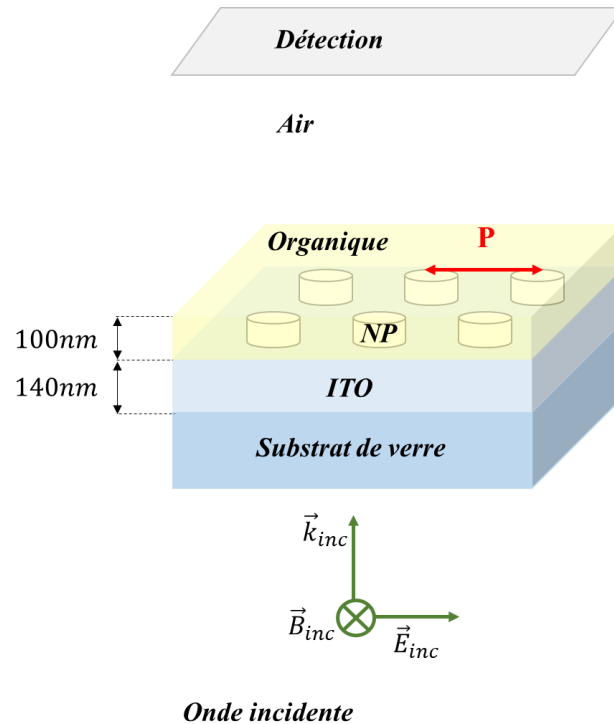
périodiques et infinis. Cet outil numérique a été développé par l'équipe de l'Université Mouloud Mameri de Tizi Ouzou (UMMTO en Algérie) [36]. En particulier, cette partie du travail a bénéficié d'une collaboration développée entre l'équipe PON et celle de l'UMMTO.

Dans ce contexte, on se propose de modifier les dimensions, la nature du matériau, la géométrie, la disposition des NPs et le milieu environnant afin d'analyser l'influence de ces paramètres sur les réponses optiques d'un ensemble de nano cylindres métalliques.

La structure considérée est représentée sur la figure II. 12. Elle est constituée de verre recouvert de $140nm$ d'ITO, qui sont modélisés par des milieux diélectriques et non dispersifs. Au-dessus de l'ITO on retrouve le réseau de NPs. Ce dernier est recouvert d'une couche de $100nm$ d'indice de réfraction 1.7 qui est supposée représenter le milieu organique. La structure ainsi modélisée s'approche de celle d'une OLED qui est au cœur de ce travail.

L'onde incidente est introduite du substrat en incidence normale, et les réponses optiques des différentes structures sont récupérées dans l'air au-dessus de la couche organique. Le calcul des spectres d'extinction est donné par le rapport entre la réponse de référence sans réseau de nanoparticules et celles de structures contenant les réseaux tel que $ext = \log(T_0/T)$.

Toutes les études ont été réalisées en faisant varier la période du réseau et la longueur d'onde d'excitation. De ce fait, afin d'établir une meilleure lecture des résultats, ces derniers sont présentés sous la forme de cartographies.

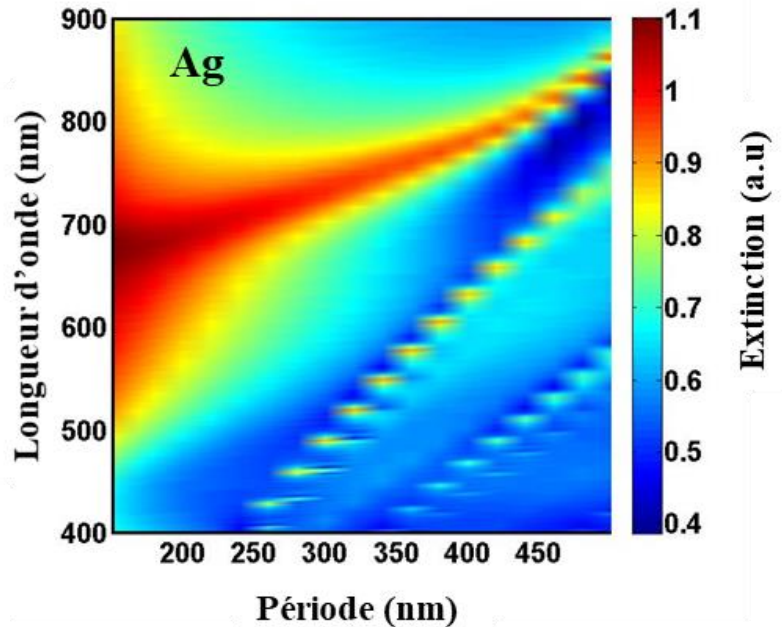


FigureII. 12 : le système étudié (Verre/ ITO (milieu passif d'indice $n = 1.765$ avec une épaisseur de $140nm$)/ réseau de NPs/ couche d'indice $n = 1.7$ de $100nm$) est excité du substrat, et la réponse collectée au-dessus de la structure dans l'air.

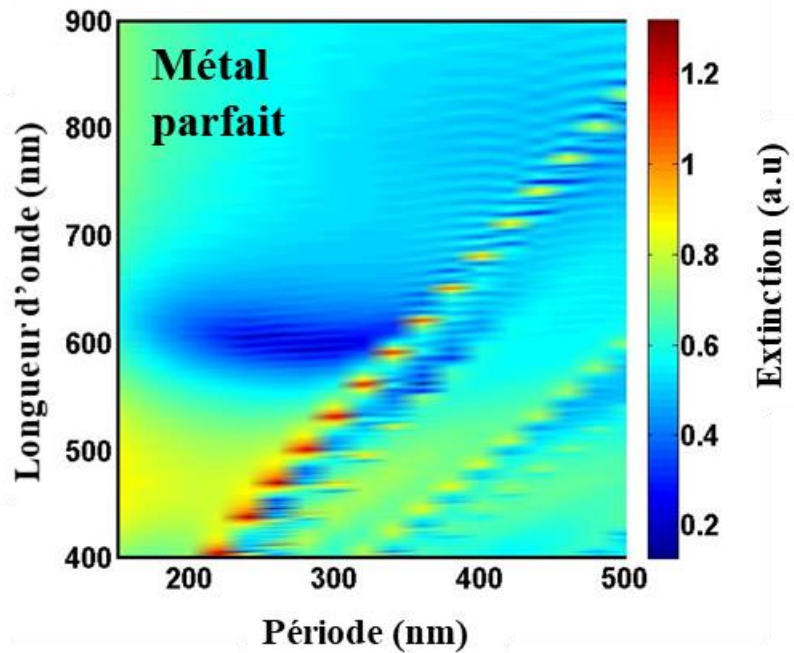
4.2.1. Etude en fonction de la nature du matériau

Cette étude a pour but de mettre en évidence les particularités des modes plasmons et les réponses atypiques de NPs métalliques. L'intérêt est de dissocier les effets plasmoniques des NPs des effets géométriques des réseaux.

Pour cela, on s'intéresse à trois types de milieux : un métal réel qui est l'argent, un métal parfait et un milieu diélectrique le SiO_2 . La figure II. 13 ci-dessous montre les résultats d'extinction obtenus :



(a)



(b)

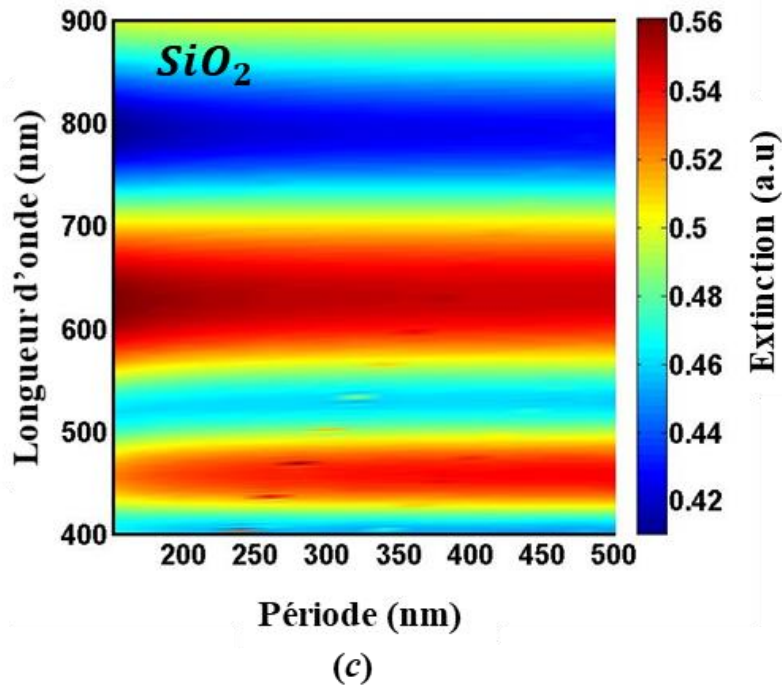


Figure. II.13. Cartographie d'extinction de réseaux de nano cylindres à bases circulaires de 35nm de hauteur et 100nm de diamètres pour différents matériaux. a. Métal réel (Ag). b. Métal parfait. c. Diélectrique (SiO_2)

Les calculs numériques montrent que les réponses dépendent fortement du matériau constituant les NPs. Par ailleurs, les cartographies obtenues mettent en évidence l'apparition de plusieurs branches. En particulier, dans le cas de l'argent, une branche initialement large ainsi que deux autres branches beaucoup plus étroites apparaissent à de plus grandes périodicités. Aussi, deux comportements peuvent être distingués en fonction de la période.

Pour de faibles périodes allant de $p = 150\text{nm}$ à $p \sim 260\text{nm}$, une seule résonance est obtenue. Elle est large et présente un maximum d'intensité à $\lambda \sim 670\text{nm}$. Cette résonance est associée aux modes LSPR des NPs [27]. En effet, on peut voir que celle-ci se produit à la même position spectrale sur tout l'intervalle de période concerné. La réponse du réseau ne varie que très faiblement et reste principalement centrée autour de la résonance LSPR (λ_{LSPR}) d'un nano-cylindre individuel.

Un second intervalle est défini pour $p \geq 280\text{nm}$. Il est lié à l'apparition de résonances fines sur les spectres des réponses optiques. Comme rapporté dans les études présentées ci-dessus, elles sont attribuées à l'excitation de mode de réseaux [30]. De plus, sur cet intervalle, on observe une forte modification de la branche LSPR en fonction de la période. En effet, la résonance plasmonique initiale est décalée vers le domaine des grandes longueurs d'onde, et un important rétrécissement spectral accompagne cet effet. De telles propriétés montrent une atténuation des résonances LSPR des NPs, ainsi qu'une réduction des pertes dans le système [25].

D'une manière analogue, la cartographie associée aux réseaux d'un métal parfait montre la présence de pics étroits. Toutefois, en raison de l'absence de modes plasmons, aucun aspect de localisation n'est observé pour ces résonances. Cela montre que celles-ci ne correspondent pas à des modes collectifs, mais sont liées uniquement aux paramètres géométriques des réseaux. Comme introduit précédemment, ces pics sont associés aux anomalies de Rayleigh. En effet, ces dernières peuvent être efficacement excitées dans toute structure périodique, lorsque les conditions d'une diffraction rasante sont vérifiées.

Afin de confirmer cela, les lignes correspondant aux positions des Anomalies de Rayleigh d'ordre $(\pm 1,0)/(0,\pm 1)$ et $(\pm 1,\mp 1)$ dans le verre, l'ITO et le milieu organique, sont représentées sur la cartographie de la figure II. 14 ci-dessous :

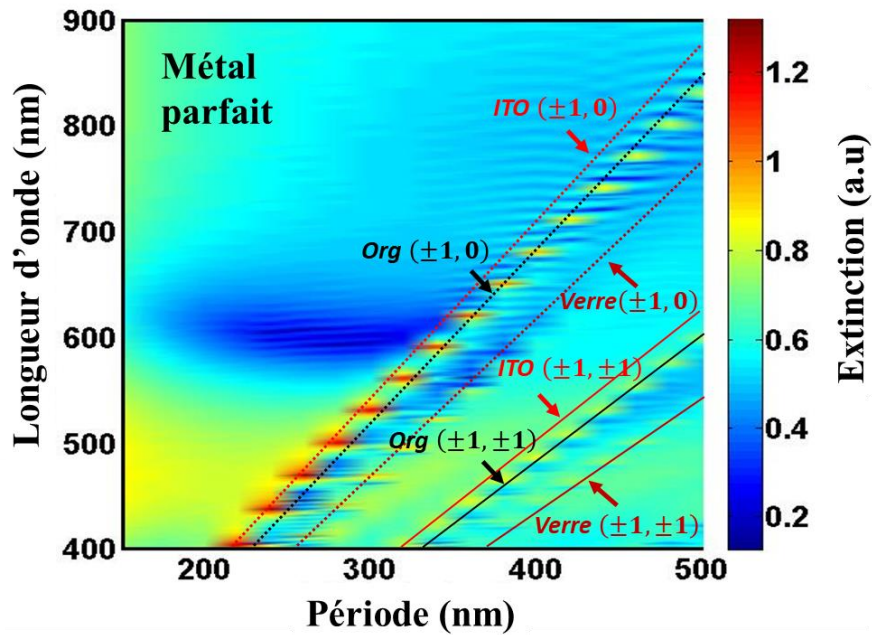


Figure II.14 : Cartographie d'extinction d'un réseau de nano cylindres à bases circulaires, de 35nm de hauteur et 100nm , constituées d'un métal parfait, ainsi que les anomalies de Rayleigh d'ordres $(\pm 1,0)/(0,\pm 1)$ et $(\pm 1,\mp 1)$, associées aux différents milieux qui composent le système.

Il est important de noter l'évolution différente de ces pics dans le cas de l'argent. En effet, initialement les résonances fines suivent étroitement la dispersion des Anomalies de Rayleigh dans le milieu. Cependant, l'augmentation de la période provoque la séparation de cette branche de celle des anomalies. De plus, on observe une réduction de la vitesse d'évolution et un aplatissement de cette branche lorsque la période approche $p \sim 420\text{nm}$.

Ces effets mettent en évidence l'excitation du mode de réseau dans la structure périodique du métal réel. En effet, l'éloignement spectral des anomalies à proximité de la LSPR, ainsi que l'élargissement des résonances pour $p \geq 420\text{nm}$ sont caractéristiques des modes SLR [27].

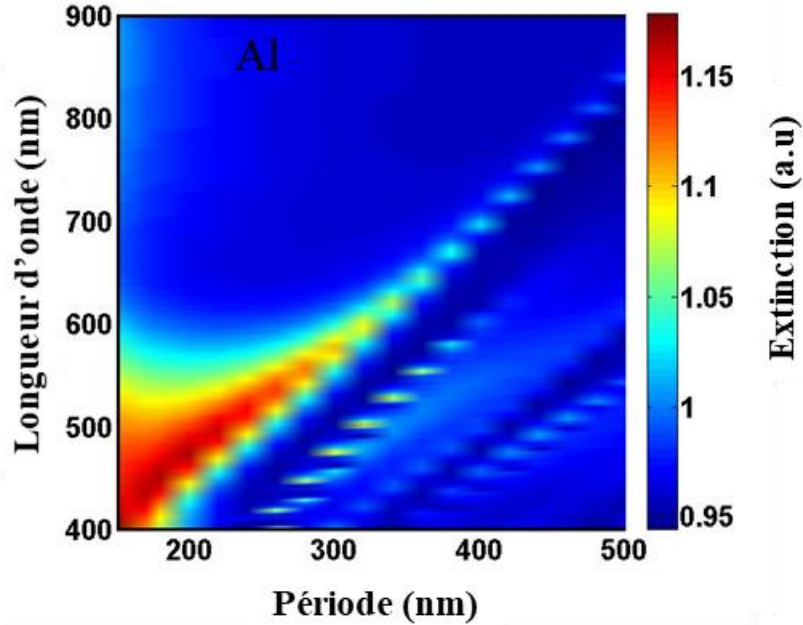
Enfin, dans le but de montrer l'influence des modes LSPR dans les réponses collectives de réseaux, il est intéressant d'observer celles de réseaux de NPs diélectriques. La cartographie des réseaux diélectriques (figure II. 13. c) présente deux résonances principales. Elles sont larges, peu intenses et évoluent indépendamment du pas du réseau. Aucune modification spectrale significative n'est observée dans les réponses optiques. Par ailleurs, comme pour les structures périodiques précédentes, on note la présence des anomalies de Rayleigh sur les spectres d'extinction. Toutefois, aucun effet collectif semblable à celui des modes SLR n'apparaît dans les réponses de ces réseaux.

L'étude numérique de ces réseaux met en évidence les réponses atypiques des NPs métalliques. Elles montrent que les modes LSPR génèrent des réponses optiques très intenses, dans lesquelles d'importantes densités d'énergies sont mises en jeu [37]. L'arrangement de ce type de NPs permet de combiner ces résonances LSPR avec les effets géométriques d'une structure périodique. En effet, et contrairement à des NPs diélectriques, elles sont beaucoup plus intenses et dépendent fortement

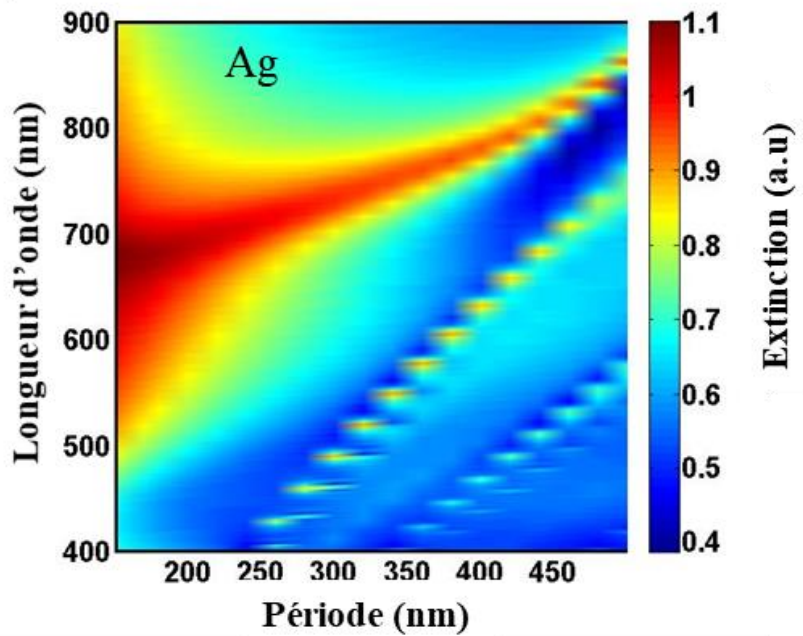
de la distance inter particules. Ces propriétés sont principalement liées aux grandes sections efficaces d'extinction des NPs et leurs effets collectifs dans le réseau [22, 38].

4.2.2. Etude en fonction du métal

Cette section est consacrée à l'étude des réponses de réseaux en fonction de la nature du métal qui compose les NPs. Les cartographies de trois types de NPs sont rapportés sur la figure II. 15 ci-dessous. Elles concernent les métaux nobles : aluminium, argent et or respectivement.



(a)



(b)

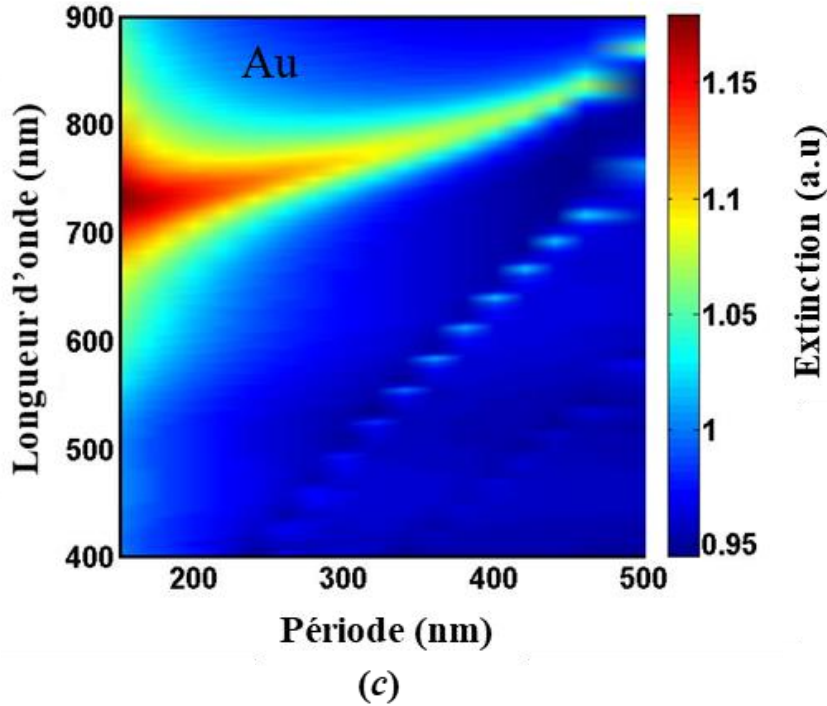


Figure. II. 15. Cartographie d'extinction de réseaux de nano cylindres métalliques à base circulaire, de 35nm de hauteur et 100nm de diamètre a. Aluminium (Al). b. Argent (Ag). c. Or (Au)

Les résultats obtenus montrent qu'indépendamment de la nature du métal, des effets collectifs peuvent être excités dans les réseaux. Toutefois, les propriétés spectrales telles que la position, la largeur ainsi que l'intensité des modes SLR dépendent de la nature du milieu métallique considéré. En effet, ce paramètre détermine la résonance plasmon des NPs, et comme rapporté dans les sections précédentes, il intervient dans le processus d'excitation des modes SLR à travers la polarisabilité des NPs [29]. Aussi, suivant l'approximation des dipôles couplés, l'expression de la polarisabilité α définit la position et la largeur du mode collectif, lesquels sont donnés respectivement par les parties réelle et imaginaire du terme $(\alpha^{-1} - S)$ [7].

Dans le cas de l'Al, la résonance LSPR est obtenue dans la gamme des faibles longueurs d'onde très proche des Anomalies de Rayleigh à courtes périodes. Ces dernières interceptent de manière efficace la branche LSPR. Il en résulte un important couplage qui entraîne la réduction de la composante plasmonique localisée, et la redistribution de l'énergie des modes LSPR dans les modes de réseaux. Ainsi, on observe l'excitation efficace de résonances SLR, étroites et intenses, à faibles périodes. Par ailleurs, l'augmentation de la période a pour conséquence l'augmentation de la différence spectrale $\lambda_{LSPR} - \lambda_{RA}$. On constate que l'éloignement des anomalies de Rayleigh de la résonance LSPR entraîne la réduction de l'intensité des modes de réseaux. Un résultat qui montre le rôle déterminant des anomalies de Rayleigh dans le processus d'excitation SLR. Enfin, pour de plus longues périodes au-delà de 400nm environ, la composante plasmonique est fortement amortie et la branche initiale suit la dispersion des anomalies de Rayleigh.

Comme discuté dans la section précédente, les réseaux de NPs d'Ag présentent une seule résonance centrée autour de $\lambda_{LSPR} \sim 670\text{nm}$. Celle-ci est plus grande que la LSPR des NPs d'Al. De ce fait, on observe des comportements similaires pour les branches de dispersion mais à des périodes plus importantes que celles associées aux NPs d'Al. En particulier, à environ 280nm pour les NPs d'Ag lorsque les anomalies de Rayleigh se rapprochent du pic principal.

Pour les NPs d'Ag celles-ci présentent des résonances encore plus éloignées sur le spectre, essentiellement dans le rouge. Dans ce cas, la dispersion des anomalies de Rayleigh est encore plus éloignée de λ_{LSPR} de la NP d'Ag. Par conséquent, le couplage est faible et l'excitation des modes de réseaux moins efficace que pour les réseaux d'Al et d'Ag.

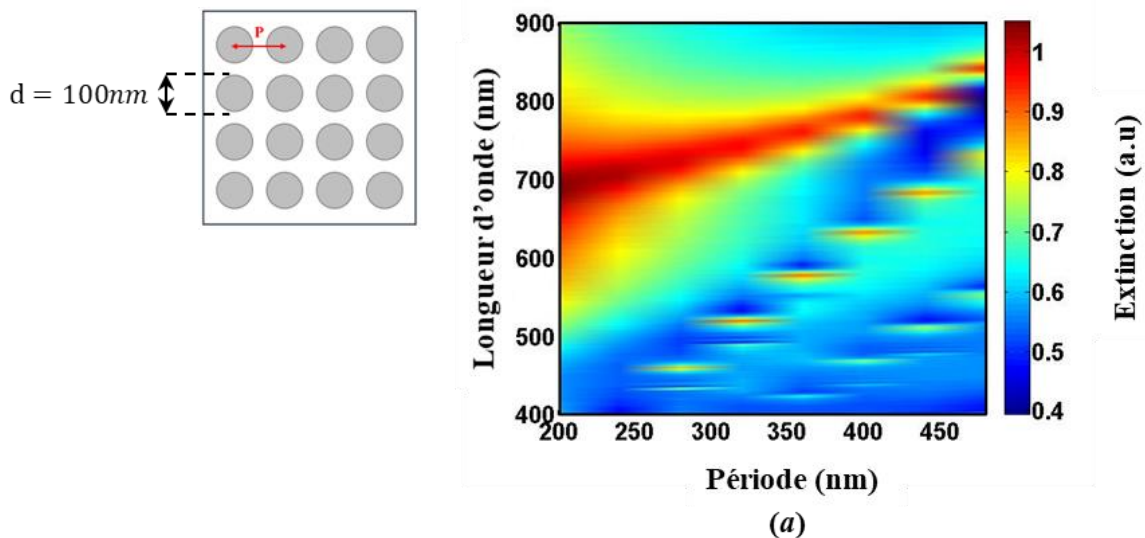
Les résonances associées à l'argent sont celles qui recouvrent le mieux le spectre visible. Cette propriété permet une meilleure observation du comportement collectif des NPs. En effet, les résultats mettent en exergue deux régimes de couplages définis par la condition $\lambda_{LSPR} \sim \lambda_{RA}$ [25]. Dans un premier cas, lorsque λ_{RA} est spectralement éloignée de λ_{LSPR} aucun couplage ne peut être obtenu. Le réseau agit comme un ensemble d'éléments découplés dont chacune des NPs qui le composent supporte un mode LSPR. La réponse du réseau est alors constituée de la somme des réponses localisées plasmoniques des NPs. De ce fait, le seul moyen d'obtenir un couplage entre les NPs est de réduire la distance inter-particule à quelques nm . Dans ce cas, un processus de couplage peut être établi grâce aux recouvrements des champs des modes LSPR des NPs. C'est le régime de couplage en champ proche dominé par les ondes évanescentes des modes plasmons. Toutefois, il est important de souligner que ce type de couplage ne peut être observé pour les calculs réalisés, car les distances de séparation qui sont considérées sont importantes avec $p \geq 3r$.

A l'inverse, lorsque $\Delta\lambda = \lambda_{LSPR} - \lambda_{RA}$ est faible, l'excitation des anomalies de Rayleigh participent au couplage des NPs [27] et entraîne l'établissement d'un processus collectif au cours duquel l'énergie du mode SLR est alimentée par celles des modes LSPR. Ce couplage est dit en champ lointain car il est rendu possible grâce à un processus de diffusion [37], et que l'énergie du mode SLR est délocalisée sur l'ensemble du réseau [26].

Dans la suite des études numériques qu'on propose, on s'intéresse à des réseaux de NPs d'Ag. En effet, les résultats obtenus précédemment montrent que ces derniers présentent des résonances qui recouvrent efficacement le domaine du visible et en particulier, elles sont très proches des longueurs d'onde d'émission des matériaux organiques qui sont utilisés pour la réalisation de l'OLED.

4.2.3. Etude en fonction de la forme des NPs

Dans cette partie, on reprend l'étude de réseaux d'argent en modifiant la géométrie des NPs. Les calculs d'extinction sont réalisés pour des nano cylindres à bases circulaires, carrées et triangulaires. Les résultats numériques obtenus sont présentés par les cartographies de la figure II. 16 ci-après.



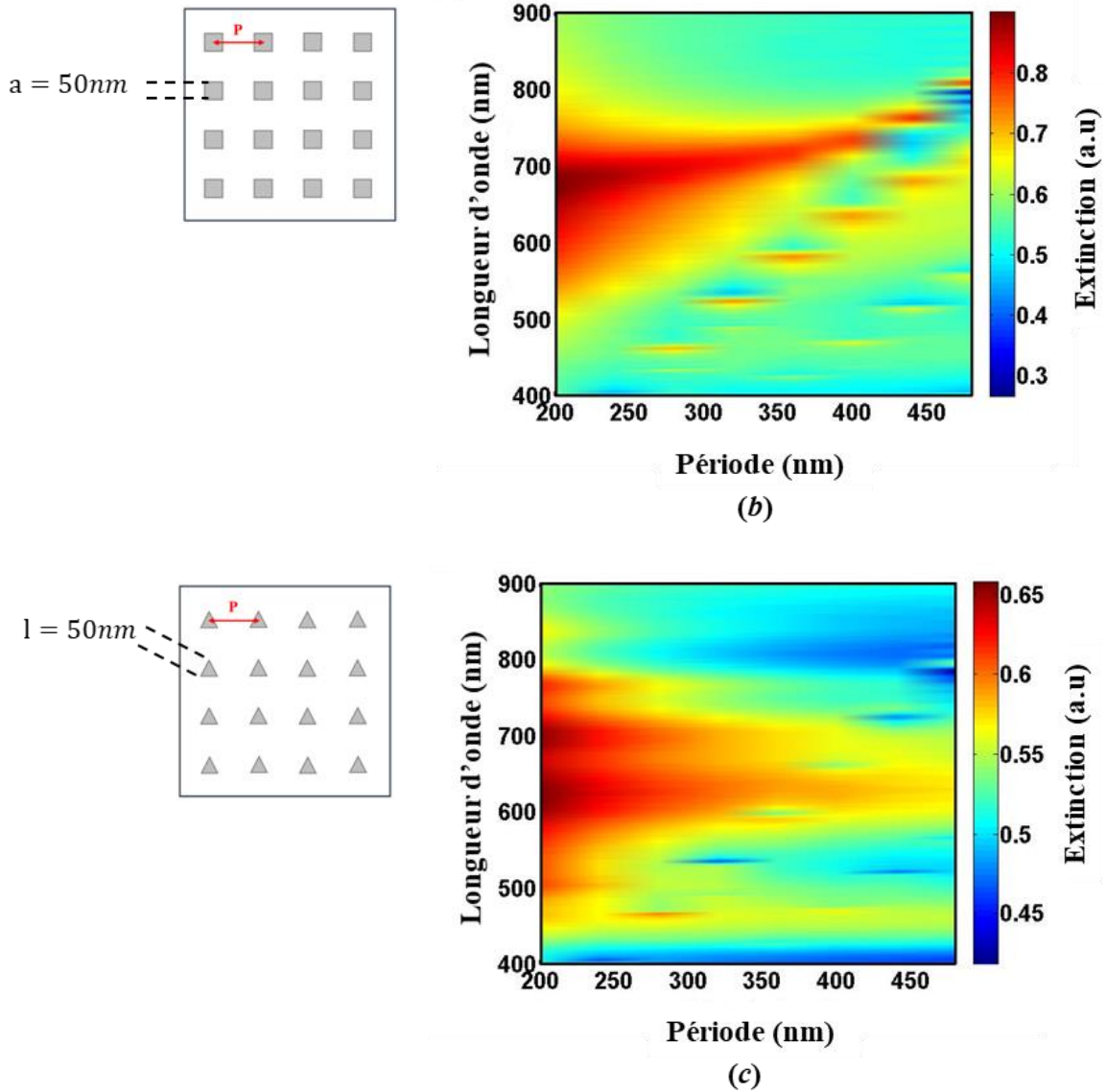


Figure. II. 16. Cartographie d'extinction de réseaux de nanocylindres d'Ag de 35nm de hauteur à bases. a. Circulaires ($r = 50\text{nm}$). b. Carrées ($a = 50\text{nm}$). c. Triangulaires ($l = 50\text{nm}$).

La forme de la NP influe de manière significative sur les positions, intensités et largeurs spectrales des modes plasmons [39]. C'est aussi un moyen efficace de faire correspondre la résonance LSPR avec les anomalies de Rayleigh dans le milieu [30]. Comme pour la nature du métal, ce paramètre agit principalement sur la polarisabilité de la NP qui détermine la condition de résonance des modes de réseau [1, 29]. Dans le cas d'une géométrie carrée, la cartographie montre des résonances plus diffuses situées à de plus faibles longueurs d'onde en comparaison avec celles de NPs à bases circulaires. Cela montre que l'amortissement ainsi que la force d'oscillation du mode plasmon sont plus importants dans le cas d'une géométrie carrée. Des effets qui peuvent être attribués à la réduction de la surface de la NP ($\frac{S_{\text{circle}}}{S_{\text{carré}}} = \pi$), et la présence de sommets dans les NPs métalliques [39]. Ainsi, la réduction de la distance d'oscillation des charges et leur accumulation dans les différents coins, modifient la distribution des charges à la surface de la NP ce qui peut augmenter le nombre de collisions dans la NP. Par ailleurs, on observe une importante intensité des résonances SLR. Cet effet peut être dû à un meilleur recouvrement spectral entre les anomalies de Rayleigh et la LSPR [37].

En effet, la position de la LSPR des NPs carrées est située à une plus courte longueur d'onde en comparaison avec celle des NPs à bases circulaires. De ce fait, la différence spectrale $\Delta\lambda = \lambda_{LSPR} - \lambda_{RA}$ est plus faible. Le rapprochement des deux branches génère le couplage collectif ce qui permet d'observer plus efficacement le mode de réseau [30].

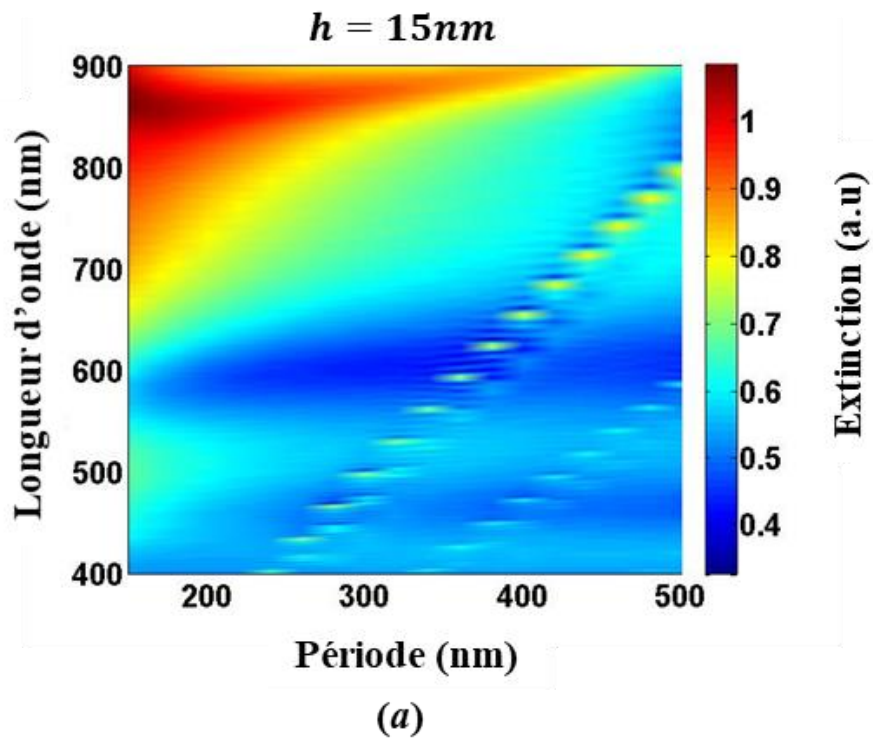
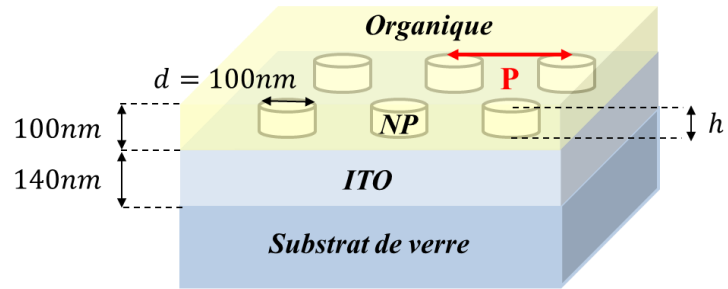
Enfin, pour des NPs de formes triangulaires les spectres optiques sont plus larges et les LSPR moins intenses que ceux associés aux géométries précédentes. Cela peut être attribué à la diminution de la surface de la NP et la présence de pointes, qui modifient fortement la répartition des charges et augmente les processus de diffusion. De plus, on constate aussi que les anomalies de Rayleigh interceptent les spectres des NPs à très courtes périodes. Toutefois, les modes de réseaux générés ne sont pas clairement définis et présentent des intensités plus faibles. Tous ces effets montrent l'influence des modes plasmons sur la génération des modes collectifs. En effet, malgré l'hypothèse d'un couplage établi entre les NPs, les LSPR étant moins intenses et très diffuses, les modes SLR ne sont pas efficacement excités.

En somme, la géométrie des NPs détermine leurs polarisabilités et offre le moyen de modifier la condition d'excitation des modes SLR. De ce fait, un choix approprié de ce paramètre permet de générer des résonances LSPR intenses et d'optimiser le recouvrement spectral entre la LSPR et les anomalies de Rayleigh afin d'améliorer les propriétés collectives des réseaux.

Au vu des résultats obtenus dans cette section, dans toute la suite de ce travail de thèse on fait le choix d'étudier et de réaliser des nano cylindres d'Ag à bases circulaires. En effet, on constate que pour cette forme de NPs les résonances sont nettement moins diffuses, elles sont clairement définies et les modes plasmons et SLR sont parfaitement distincts. De plus, ce sont aussi celles qui présentent le moins de contraintes dans la fabrication.

4.2.4. Etude en fonction de la taille des NPs

Deux séries de calculs font l'objet de cette section, la première concerne les réponses de NPs d'Ag à base circulaire en fonction de la hauteur des nano cylindres pour un diamètre fixé à $100nm$. Tandis que la seconde série rapporte l'extinction en fonction du diamètre pour une hauteur fixe de $35nm$. Les résultats obtenus pour les deux séries de calculs sont représentés sur la figure II. 17 et II. 18 respectivement.



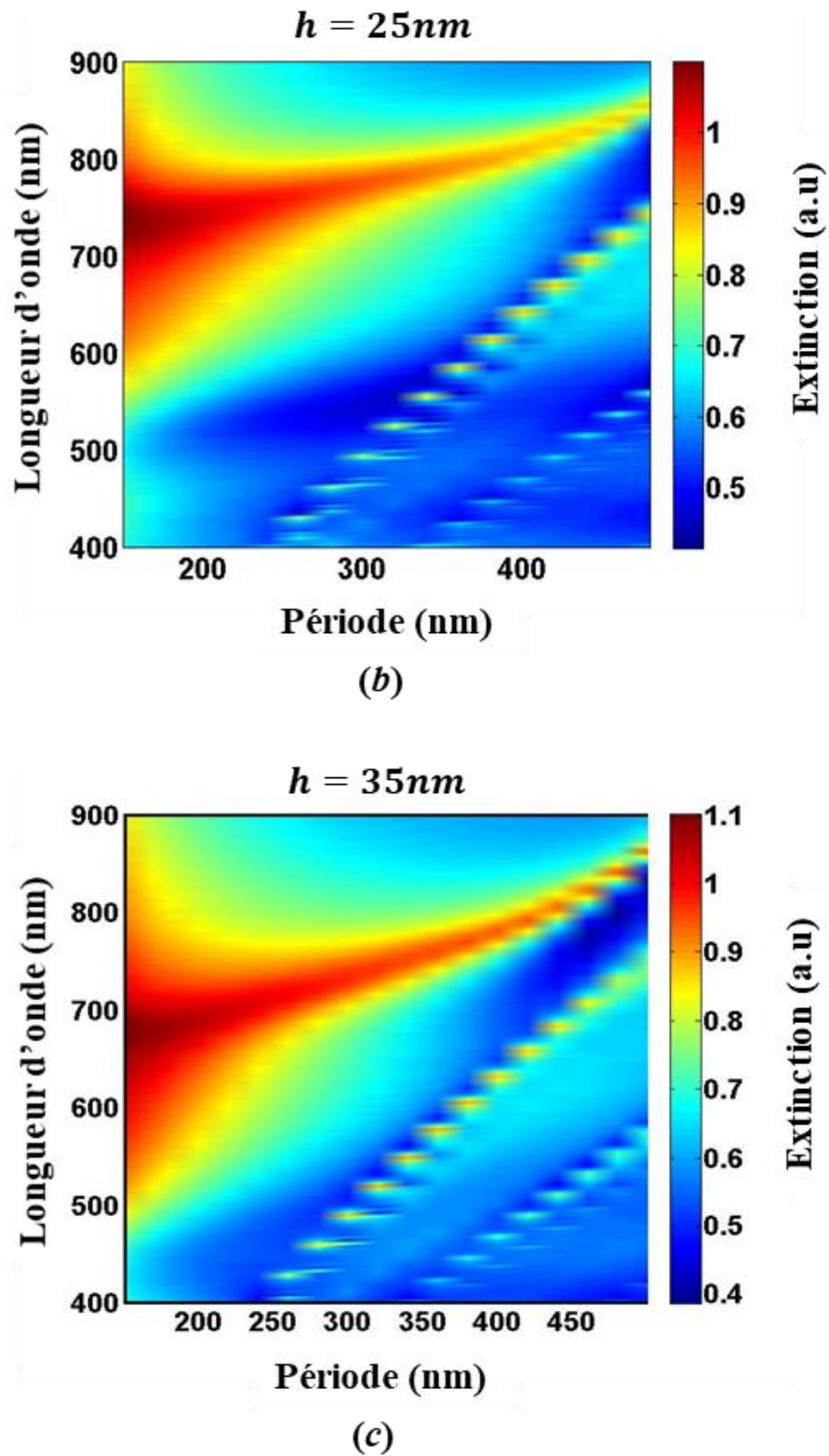
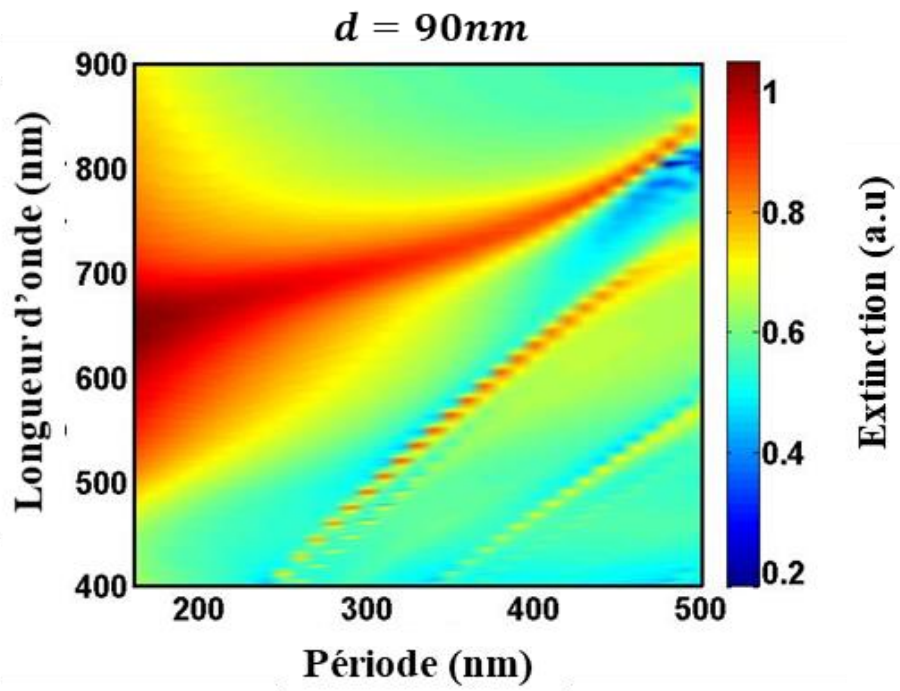
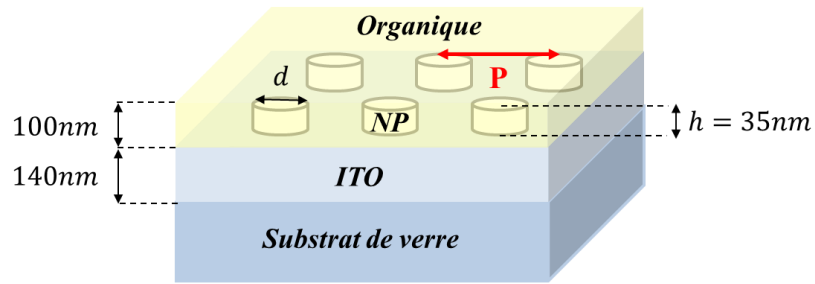


Figure. II. 17. Cartographie d’extinction de réseaux de nano cylindres d’Ag à bases circulaires de $100nm$ de diamètres en fonction de la hauteur du plot. a. De $15nm$ de hauteur. b. $25nm$ de hauteur. c. $35nm$ de hauteur.



(a)

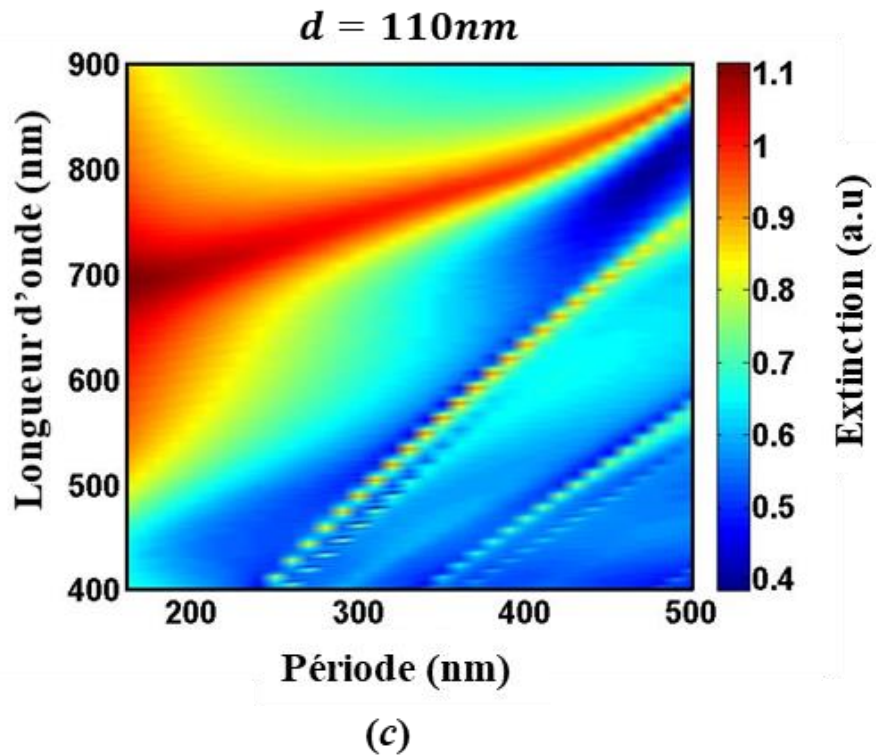
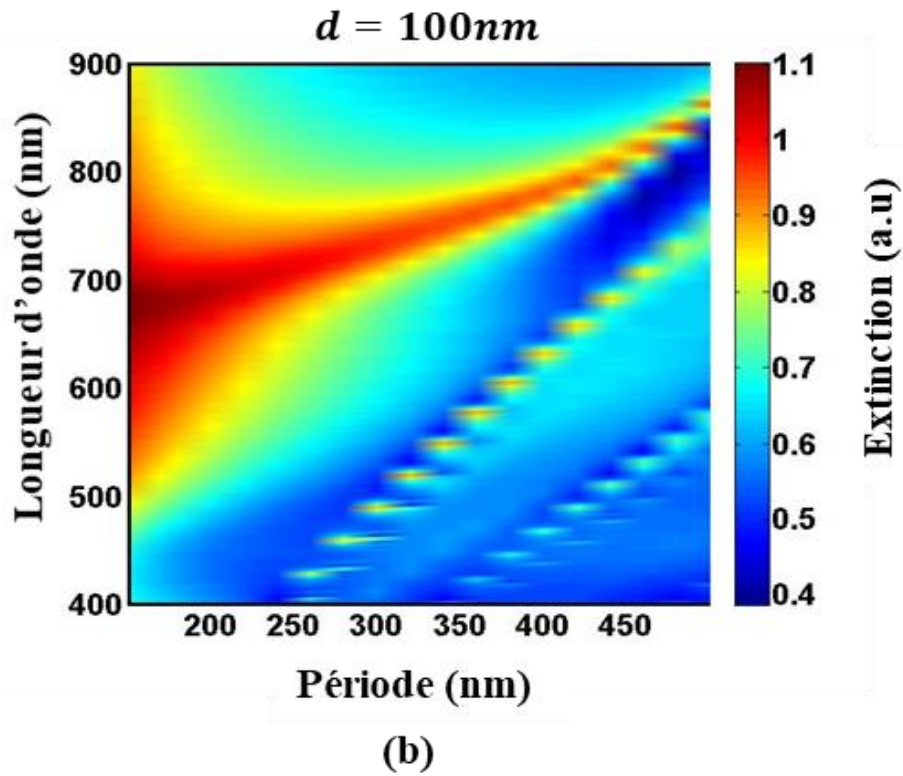


Figure. II. 18. Cartographie d'extinction de réseaux de nano cylindres d'Ag de 35nm de hauteur à bases circulaires en fonction du diamètre. a. $d = 90nm$. b. $d = 100$. c. $d = 110nm$.

De manière similaire aux effets de la géométrie, la taille des NPs permet de contrôler les propriétés spectrales des modes excités dans le réseau. En effet, la modification des dimensions des NPs permet

d'améliorer ou de réduire l'efficacité d'excitation des modes de réseaux, suivant que la résonance LSPR est spectralement proche ou éloignée des Anomalies de Rayleigh dans le milieu.

Les calculs réalisés permettent de distinguer deux cas selon que la variation de la taille est normale ou suivant la direction de polarisation du champ incident. Le premier cas est obtenu pour une modification de la hauteur des nanocylindres, tandis que le second correspond à celui de la modification du diamètre des NPs.

La variation de la hauteur des NPs entraîne un important décalage de la branche LSPR des grandes longueurs d'onde pour une hauteur de $h = 15nm$, vers de plus courtes longueurs d'onde pour $h = 35nm$. De ce fait, plus la hauteur de la NP est grande, et plus la force d'oscillation est importante.

Ces résultats sont observés lorsque la polarisation du champ électrique est perpendiculaire à l'axe de révolution des nano cylindres. Dans ce cas, le moment dipolaire induit au niveau de chaque NP est suivant la direction du champ incident, et les charges qui participent à la résonance plasmon sont celles qui s'accumulent sur les faces latérales des nanocylindres. Par ailleurs, la force de rappel subit par les charges est proportionnelle à cette accumulation [40]. Une hauteur de cylindre plus importante est associée à de plus grandes surfaces latérales. Cela augmente la densité de charges accumulées sur les faces qui induit une force d'oscillation plus importante et décale la résonance vers les courtes longueurs d'onde.

Le décalage de la branche du mode LSPR offre un moyen de contrôler la différence spectrale $\Delta\lambda = \lambda_{LSPR} - \lambda_{RA}$. On observe que l'augmentation de la hauteur à $h = 35nm$ permet de réduire $\Delta\lambda$ et d'exciter des modes SLR. En effet, pour les NPs de $15nm$ de hauteur, le décalage $\Delta\lambda$ est important. Aussi, on ne constate pas la déviation des résonances fines de la dispersion des anomalies de Rayleigh dans le domaine du visible. Dans ce cas, l'apparition d'une réponse collective ne peut être obtenue que pour des réseaux longues périodes et au-delà du domaine du visible.

La seconde série de résultats montre l'impact d'une modification du diamètre. L'augmentation des dimensions de la NP entraîne le décalage de la résonance LSPR vers les grandes longueurs d'onde. On constate qu'il n'est pas aussi significatif que celui obtenu précédemment, car les dimensions des faces où les charges s'accumulent ne sont pas modifiées. Par contre, l'augmentation du diamètre de la NP entraîne l'augmentation de la distance parcourue par les charges au cours des oscillations plasmoniques. De ce fait, le nombre d'oscillation (aller-retour complet) est réduit et cela se traduit par la diminution de la fréquence LSPR.

Par ailleurs, on constate que les modes de réseaux sont efficacement excités dans le cas de NPs de $90nm$ de diamètre. En effet, les pics des deux branches de dispersion sont intenses et on observe dans ce cas toute la zone d'anti-croisement qui s'étend de $p = 400nm$ à $p \sim 460nm$. Dans ces conditions, on suppose qu'il se produit un important transfert d'énergie des modes plasmons vers les modes SLR. Cet effet peut être attribué à la position de la LSPR qui pour ces NPs est plus proche des anomalies de Rayleigh.

Pour conclure, les calculs réalisés pour les différentes géométries et tailles de NPs ont permis de mettre en évidence l'impact de la résonance LSPR sur l'excitation de modes de réseaux. En effet, la modification de ces paramètres permet de modifier la polarisabilité des NPs laquelle modifie la condition de résonance du mode SLR. Il est alors possible d'exciter les anomalies de Rayleigh à proximité des résonances LSPR et d'optimiser par la même occasion les réponses des réseaux.

4.2.5. Etude en fonction du milieu environnant

Il est rapporté que l'indice de réfraction du milieu dans lequel se situe la NP métallique détermine la résonance plasmon [39, 40]. De plus, il définit aussi les positions spectrales des anomalies de

Rayleigh pouvant être excitées dans le milieu [41]. En somme, c'est un paramètre clé dans le processus d'excitation des modes de réseaux.

Par ailleurs, il est également rapporté que suivant une excitation en incidence normale, il est nécessaire d'avoir un milieu symétrique d'indice homogène pour observer les modes SLR [29]. En particulier, dans le cas d'un milieu asymétrique pour des NPs dont la hauteur est comprise entre 35 et 38nm, l'amortissement des modes SLR devient significatif. Cet effet est attribué à la proximité des NPs du substrat.

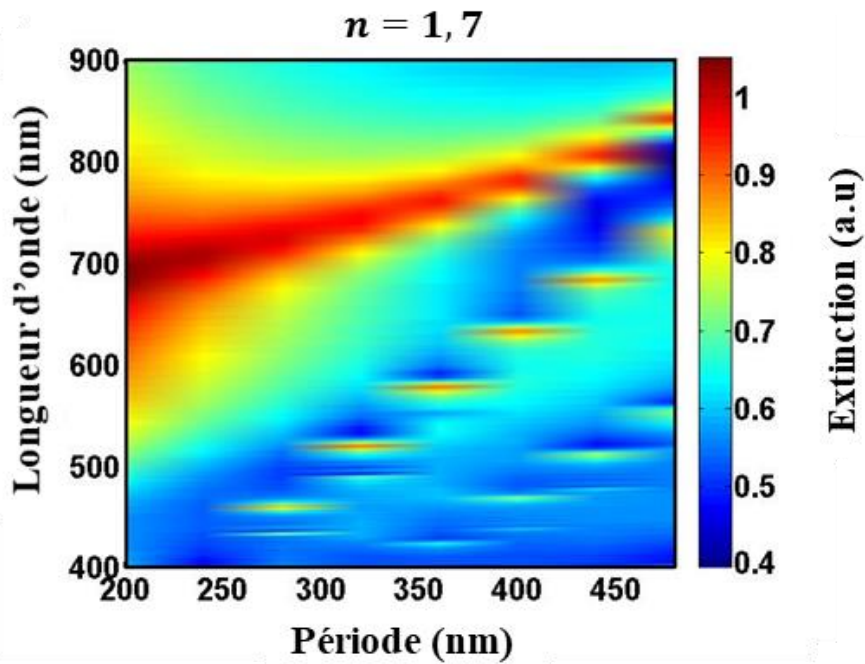
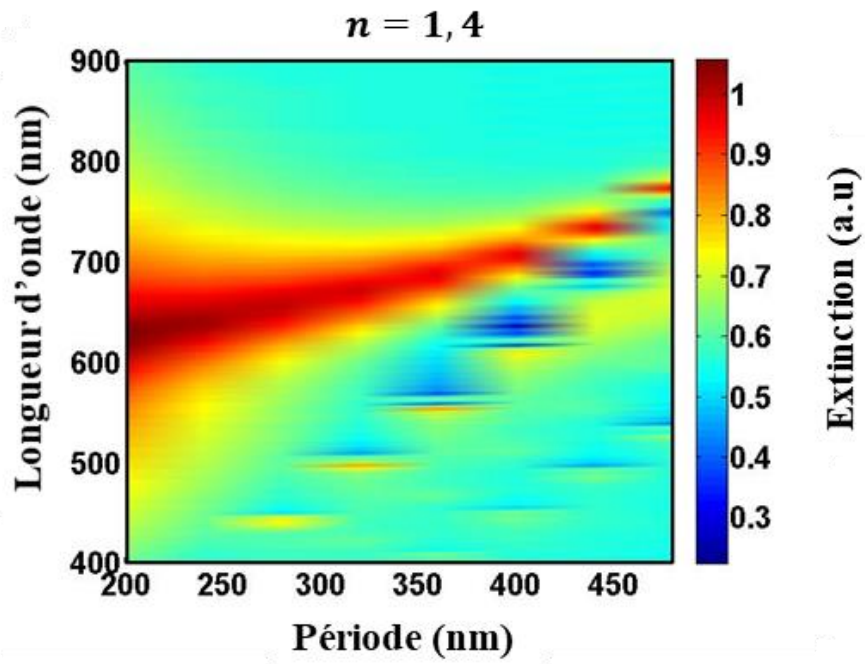
Une trop grande différence d'indices entre le substrat et le superstrat affecte la symétrie du champ et entraîne la suppression des interférences constructives entre les champs diffusés par les dipôles. De plus, il est rapporté qu'un processus de réflexion à la surface du substrat peut provoquer l'élargissement spectral et la disparition des modes SLR [38].

Dans ce contexte, on s'intéresse à des réseaux de NPs d'Ag de 35nm de hauteur, recouverts d'un milieu diélectrique (superstrat) dont l'indice de réfraction n varie de 1,4 à 2 par pas de 0,3. La configuration symétrique est celle qui correspond au cas où $n = 1,7$. Les résultats des calculs d'extinction sont donnés par les cartographies de la figure II. 19 ci-dessous.

On constate sur les spectres des réponses optiques de ces systèmes, que la variation de l'indice de réfraction du superstrat modifie les positions spectrales des trois modes excités dans la structure : la LSPR, les anomalies de Rayleigh ainsi que les modes de réseaux.

Dans le cas d'un milieu symétrique les résonances de réseaux ont des positions et largeurs spectrales clairement définies. L'évolution de ces modes est dictée par la proximité de la résonance LSPR avec les anomalies de Rayleigh dans le milieu d'indice $n = 1,7$. Dans le cas d'un milieu asymétrique avec un plus faible indice $n = 1,4$, on observe le décalage de la branche LSPR vers les courtes longueurs d'onde. A cela s'ajoute une plus grande diffusion des modes de réseaux.

Le décalage spectral de la LSPR traduit une augmentation de la force de rappel des charges. Cela résulte de la réduction de l'indice de réfraction qui réduit l'effet de polarisation du milieu extérieur [39]. En effet, l'excitation des modes plasmons polarise localement le milieu. Celui-ci rétroagit ensuite sur les électrons de conduction par un effet d'écran de manière à amortir la résonance. La réduction de l'indice du milieu entraîne la diminution de l'effet d'écran ce qui induit une plus grande force d'oscillation pour les modes plasmons [40]. Par ailleurs, il est important de remarquer que les positions spectrales des pics étroits ne sont pas significativement modifiées en comparaison avec celles d'un milieu d'indice symétrique. En effet, pour $n = 1,4$ les longueurs d'onde des anomalies de Rayleigh associées à ce milieu sont plus faibles que celles dans le substrat d'indice $n = 1,7$. Par conséquent, la LSPR est plus proche des Anomalies dans le substrat que de celles excitées dans le superstrat. Cela montre que les couplages entre les NPs du réseau se font préférentiellement dans le substrat. Dans ce cas, la réduction de l'indice a pour effet principal de rapprocher la LSPR des anomalies de Rayleigh du milieu d'indice $n = 1,7$. Toutefois, et malgré la proximité de la LSPR des anomalies, la réduction de la contribution du superstrat aux processus d'interférence collectif diminue l'efficacité d'excitation des modes de réseaux.



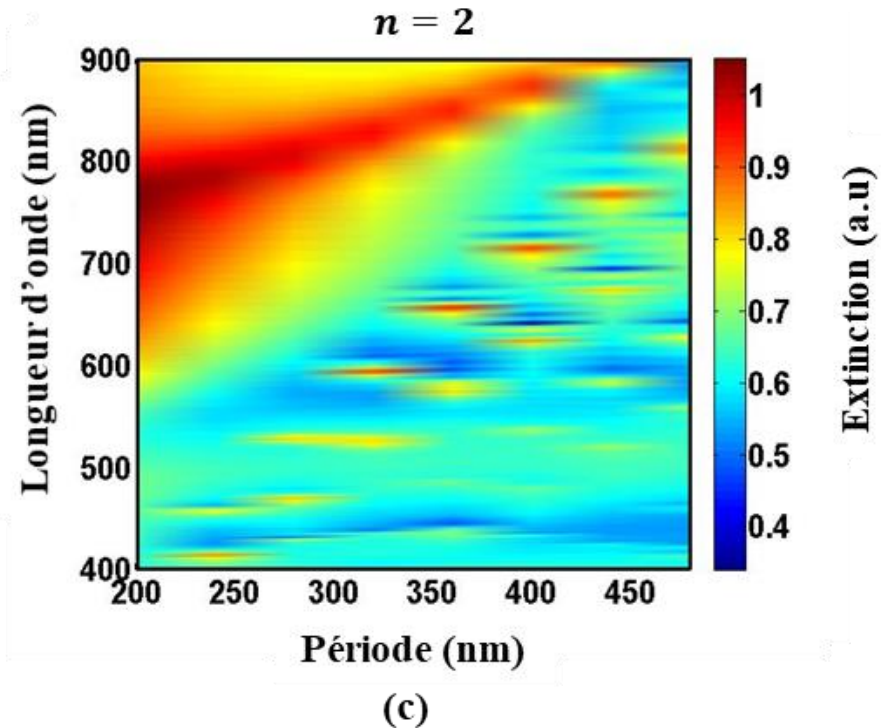


Figure.II. 19.Cartographie d'extinction de réseaux de nano cylindres à bases circulaires de 100nm de diamètres et 35nm de hauteur et en fonction de l'indice du substrat. a. $n = 1.4$ b. $n = 1.7$. c. $n = 2$.

Pour un indice plus important, le décalage de la branche plasmon se produit vers le domaine des grandes longueurs d'onde. Dans ce cas, l'effet d'écran des charges est plus intense et la force de rappel des charges est plus faible [40]. Par ailleurs, en plus des anomalies de Rayleigh du substrat d'indice $n = 1,7$ deux autres branches de dispersion apparaissent sur la cartographie d'extinction. Ces pics sont liés à l'excitation des anomalies de Rayleigh d'ordres $(0, \pm 1)$ et $(\pm 1, \pm 1)$ dans le superstrat d'indice $n = 2$. Dans ce cas et contrairement au cas d'un indice $n = 1,4$, on observe des résonances intenses qui se produisent essentiellement à proximité des anomalies de Rayleigh dans le milieu d'indice $n = 2$. La contribution du substrat d'indice $n = 1,7$ au processus de couplage collectif est plus faible mais l'excitation des modes SLR reste efficace.

L'hypothèse que l'on propose pour expliquer ce résultat est le fait que les NPs sont entièrement immergées dans le superstrat. De ce fait, les champs de ces dipôles sont majoritairement présents dans le superstrat. On suppose alors que les modes SLR sont moins sensibles au contraste d'indice et que le processus d'interférence peut être observé.

Enfin, pour résumer cette dernière section les résultats numériques obtenus montrent que pour des réseaux de nano cylindres d'Ag de 35nm de hauteur et 100nm de diamètre, il est toujours possible d'observer l'excitation de modes SLR sous incidence normale dans une structure où le contraste d'indice entre le substrat et le superstrat est de $\Delta n = 0,3$. De plus, cela montre que des réponses collectives peuvent être observées dans le cas d'un réseau placé au-dessus d'un substrat d'ITO (avec un indice variant autour de $n = 2$) recouvert d'une structure organique, ce qui constitue la structure de base des dispositifs étudiés dans la suite de ce projet de thèse.

5. Choix de la structure à étudier

Les études numériques développées dans les sections précédentes ont permis de déterminer l'influence des paramètres géométriques des NPs et des réseaux afin de réaliser des structures organiques contenant les systèmes périodiques. En effet, il est important de définir les paramètres géométriques des NPs métalliques afin d'assurer un couplage efficace avec les émetteurs des matrices organiques. En particulier, le choix des structures s'est porté sur des réseaux carrés de nanocylindres d'argent à bases circulaires de $35nm$ de hauteur. Puisqu'aucune géométrie de réseau ne présente un intérêt particulier à l'excitation de modes SLR, le choix de la symétrie carrée est principalement lié à la simplicité de sa mise en œuvre expérimentale. En effet, comme rapporté dans l'étude réalisée par *Alastair D. Humphrey et William L. Barnes [11]*, aucune géométrie n'offre un avantage particulier pour l'excitation de réponses collectives. Les réseaux de symétrie carrée, hexagonal et en nid d'abeilles peuvent sans distinctions supporter des modes de réseaux.

Par ailleurs, les paramètres géométriques, tailles et hauteur des NPs ont été définis de manière à obtenir des résonances LSPR et SLR dans le visible entre $550nm - 700nm$, dans l'intervalle qui recouvre les longueurs d'onde d'émission des matériaux organiques utilisés dans les OLED étudiées. De plus, le choix de l'argent comme matériau constituant les NPs est dû au fait que le taux de pertes lié aux transitions inter bande est le moins important pour les métaux nobles, que les résonances obtenues recouvrent efficacement tout le domaine du visible, et qu'il est plus adapté au protocole expérimental mis au point pour la réalisation des structures périodiques.

Tous ces paramètres ont été choisis de manière à optimiser les mécanismes d'interactions entre les structures plasmoniques et les émetteurs organiques dans le but d'exalter les processus d'émission.

6. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des réponses optiques de réseaux périodiques de NPs. Dans un premier temps, on s'est intéressé à l'étude théorique d'un dimer pour ensuite étudier des systèmes plus complexes à une et deux dimensions. Les études montrent qu'en plus de l'excitation de modes plasmons localisés, des réponses collectives dans les réseaux peuvent être observées. L'étude de systèmes à 1D et 2D montre que seuls les modes transverses qui sont excités dans la direction normale à la polarisation de l'onde incidente, peuvent efficacement se coupler avec les photons du milieu extérieur. C'est en particulier dans ce cas qu'un effet collectif peut être observé dans les systèmes. De plus, l'approximation des dipôles couplés a permis d'étudier cet effet uniquement grâce à deux grandeurs : la polarisabilité des NPs et le terme somme S lié aux propriétés géométriques du réseau. Par ailleurs, nous avons également défini des longueurs d'onde caractéristiques appelées anomalies de Rayleigh et nous avons rapporté les principales propriétés telles que données dans la littérature.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude numérique de réseaux de NPs métalliques. Pour cela, nous avons utilisé un code basé sur la méthode FDTD. Plusieurs études ont été réalisées en fonction du type de matériau, du métal, de la taille, la géométrie, l'indice de réfraction du milieu et de la périodicité du réseau. Les spectres d'extinction obtenus ont révélé les particularités des modes SLR et l'impact des résonances LSPR et des anomalies de Rayleigh sur ces réponses. De plus, ces études nous ont permis de définir les paramètres des structures à réaliser afin de répondre à la problématique posée dans ce projet de thèse qu'est l'exaltation des propriétés d'émission de matrices organiques.

7. Références

1. C. Cherqui, M. R. Bourgeois, D. Wang, and G. C. Schartz, '*Plasmonic surface lattice resonances : Theory and computation*, 'Acc. Chem. Res, Vol (52), 2548-2558, (2019)
2. S. Kasani, K. Curtin, and N. Wu, '*A review 2D and 3D plasmonic nanostructure array patterns : fabrication, light management and sensing*, 'Nanophotonics, Vol (8), 158-182, (2019)
3. Wounghang Park, '*Optical interactions in plasmonic nanostructures*, 'Nano Convergence, Vol (1), 1-27, (2014)
4. P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman, '*Plasmon hybridation in nanoparticle dimers*, 'American Chemical Society Nano letters, Vol (4), 899-903, (2004)
5. M. Ramezani, M. Berghuis, and J. G. Rivas, '*Strong light-matter coupling and exciton-polariton condensation in lattices of plasmonic nanoparticles*, 'JOSAB, Vol (36), E88-E103, (2019)
6. G. Lozano, D. J. Louwers, S. R.K. Rodriguez, S. Murai, O. TA. Jansen, M. A. Verschuuren, and J. G.Rivas, '*Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources*, 'Light: Science & Applications, Vol (2), 1-7, (2013)
7. M. B. Ross, C. A. Mirkin, and G. C. Schartz, '*Optical properties of one-, two-, three dimensional arrays of plasmonic nanostructures*, 'J. Phyc. Chem. C, Vol (120), 816-830, (2016)
8. O. A. Yeshchenko and A. O. Pinchuk, '*Plasmonic coupling effects in arrays of noble metal nanoparticles*, 'Reviews in Plasmonics 2017, 285-320, (2019)
9. Wolfgang Nolting, '*Theoretical Physics 9: Fundamentals of Many-body Physics*', Springer International Publishing, (2018)
10. J. Lindberg, K. Lofdors, T. Setala, and M. Kaivola, '*Dipole-dipole interaction between molecules mediated by a chain of silver nanoparticles*, 'JOSA A, Vol (24), 3427-3431, (2007)
11. A. D. Humphrey et W. L. Barnes, '*Plasmonic surface lattice resonances on arrays of different lattice symmetry*, 'Phys. Rev. B, Vol (90), 075404-075411, (2014)
12. W. H. Weber, and G.W. Ford, '*Propagation of optical excitations by dipolar interactions in metal nanoparticle chains*, 'Physical Review B, Vol (70), 125429-125454, (2004)
13. M. Mayer, P. L. Potapov, D. Pohl, A. M. Steiner, J. Schultz, B. Rellinghaus, A. Lubk, T. A. F. Konig, and A. Fery, '*Direct observation of plasmon band formation and delocalization in quasi infinite nanoparticle chains*, 'Nano letters, Vol (19), 3854-3862, (2019)
14. Y. R. Zhen, K. H. Fung, and C. T. Chan, '*Collective plasmonic modes in two dimensional periodic arrays of metal nanoparticles*, 'Physical review B, Vol (78), 035419-035432, (2008)
15. Christopher Hammond, '*The Basics of Crystallography and Diffraction*', Oxford Science publications, (1997)
16. S. A. Maier, '*Plasmonics : Fundamentals and Applications*', Springer (2007)
17. W. Zhou, and T. W. Odom, '*Tunable subradiant lattice plasmons by out-of-plane dipolar interactions*, 'Nature Technology, Vol (6), 423-427 ; (2011)
18. R. W. Wood, '*On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum*, 'The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, Vol (4), 396-402, (1902)
19. L. R. Ingersoll, '*Polarization of radiation by gratings*, 'Astrophys. J. Vol (51), 129-139, (1920)

20. J. Strong, '*Effect of evaporated films on energy distribution in grating spectra,*' Phys. Rev. Vol (49), 291-296, (1936)
21. Lord Rayleigh, '*On the dynamical theory of gratings,*' Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, Vol (79), 399-416, (1907)
22. Y. Chu, E. Schonbrun, T. Yang, and K. B. Croziera, '*Experimental observation of narrow surface plasmon resonances in gold nanoparticle arrays,*' Appl. Phys. Lett, Vol (93), 181108-, (2008)
23. V. Giannini, G. Vecchi, and J. G. Rivas, '*Lighting Up Multipolar Surface Plasmon Polaritons by Collective Resonances in Arrays of Nanoantennas,*' Phys. Rev. Lett, Vol (105), 26680-26683, (2010)
24. S. Zou, and G. C. Schatz, '*Narrow plasmonic/photonic extinction and scattering line shapes for one and two dimensional silver nanoparticle array,*' The Journal of Chemical Physics, Vol (121), 12606- 12617, (2004)
25. B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J.R. Krenn, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, '*Metal Nanoparticle Gratings : Influence of Dipolar Particle Interaction on the Plasmon Resonance,*' Phys. Rev. Lett, Vol (84), 4721-4724, (2000)
26. A. G. Nikitin, A. V. Kabashin, and H. Dallaporta, '*Plasmonic resonances in diffractive arrays of gold nanoantennas : near and far field effects,*' Optics Express, Vol (20), 27941-27952, (2012)
27. G. Vecchi, V. Giannini, and J. Gómez Rivas, '*Surface modes in plasmonic crystals induced by diffractive coupling of nanoantenna,*' Phys. Rev. B. Vol (80), 201401- 201404, (2009)
28. V. G. Kravets, F. Schedin, and A. N. Grigorenko, '*Extremely Narrow Plasmon Resonances Based on Diffraction Coupling of Localized Plasmons in Arrays of Metallic Nanoparticles,*' Phys. Rev. Lett, Vol (101), 087403-087406, (2008)
29. B. Auguie, and W. L. Barnes, '*Collective Resonances in Gold Nanoparticle Arrays,*' Phys. Rev. Lett, Vol (101), 143902-143905, (2008)
30. D. Khlopin, F. Laux, W. P. Wardley, J. Martin, J. Martin, G. A. Wurtz, J. Plain, N. Bonod, A. V. Zayats, W. Dickson, and D. Gerard, '*Lattice modes and plasmonic linewidth engineering in gold and aluminum nanoparticle arrays,*' JOSAB, Vol (34), 691-700, (2017)
31. K. Yee, '*Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media,*' IEEE Transactions on Antennas and Propagation, Vol (14), 302-307, (1966)
32. S. G. Garcia, A. R. Bretones, B. G. Olmedo, and A. G. Martin, '*Finite difference time domain methods,*' U.K, Southampton : WIT Press, 91-132, (2003)
33. U. S. Inan, and R. A. Marshall, '*Numerical electromagnetic : The FDTD method,*' Cambridge University Press, (2011)
34. J. Berenger, '*A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves,*' Journal of computational Physics. Vol (114), 185-200, (1994)
35. D. M. Sullivan, '*Electromagnetic simulation using the FDTD method,*' IEEE Press Series on RF and microwave technology, New York, (2013)
36. A. Belkhir, Laboratoire de Physique et Chimie Quantique, Université Mouloud Mammeri
37. A. Garcia-Martin, D. R. Ward, D. Natelson, and J. C. Cuevas, '*Field enhancement in subnanometer metallic gaps,*' Nat. Nanotechnol, Vol (5), 732-736, (2010)
38. V. G. Kravets, A. V. Kabashin, W. L. Barnes, and A. N. Grigorenko, '*Plasmonic surface lattice resonances : A review of properties and applications,*' Chem. Rev, Vol (118), 5912-5951, (2018)

39. C. Noguez, '*Surface plasmons on metal nanoparticles : the influence of shape and physical environment*', The journal of physical chemistry C, Vol (111), 3806-3819, (2007)
40. M. A. Garcia, '*Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications*', Journal of Physics D : Applied Physics, Vol (44), 283001-283020, (2011)
41. A. A. Maradudin, I. Simonsen, J. Polanco, and R. M. Fitzgerald, '*Rayleigh and Wood anomalies in the diffraction of light from a perfectly conducting reflection grating*', Journal of Optics, Vol (18), 024004-024014, (2016)

Chapitre III

Etude expérimentale des réseaux de NPs plasmoniques Etude expérimentale de réseaux de NPs métalliques et du couplage NPs-émetteurs sous pompage optique

1. Introduction

On trouve dans la littérature plusieurs travaux et réalisations expérimentales qui traitent des réseaux de NPs métalliques [1-4]. Ces derniers rapportent l'analyse spectrale des réponses optiques de systèmes périodiques où ils montrent que l'apparition de modes SLR est associée à la présence des anomalies de Rayleigh dans le plan des réseaux. En particulier, ces travaux indiquent que les modes collectifs de réseaux sont influencés par plusieurs paramètres, tels que la polarisation et la direction de l'onde incidente, la géométrie des NPs, celle du réseau ainsi que les indices de réfraction des milieux environnants. Les modes SLR excités dans les structures périodiques se manifestent sur les spectres d'extinction sous la forme de pics de faibles largeurs spectrales qui apparaissent à proximité des anomalies de Rayleigh [5, 6]. En effet, la présence de ces dernières dans la structure apparaît comme une condition nécessaire pour l'observation des modes SLR. Il a été indiqué qu'à ces longueurs d'onde particulières, les NPs participent à un processus collectif pour lequel l'énergie mise jeu est délocalisée [7] dans le plan sur l'ensemble des NPs du réseau.

Dans ce contexte, les études numériques présentées dans le chapitre précédent nous ont permis de distinguer deux types de réseaux : les réseaux de courtes périodicités pour lesquels l'effet plasmonique est dominant et les réseaux où les modes SLR peuvent être efficacement excités. En accord avec les études rapportées dans la littérature, celles-ci montrent que lorsque la différence spectrale entre la résonance plasmon de surface localisée (λ_{LSPR}) et les anomalies de Rayleigh (λ_{RA}) est importante, la réponse du réseau est donnée par les contributions plasmoniques localisées des NPs métalliques. En particulier, ce type de réponses est obtenu pour des réseaux de courtes périodicités. Cependant, lorsque la période du réseau est comparable aux longueurs d'onde des anomalies de Rayleigh, le couplage des NPs dans le réseau génère des modes SLR qui combinent les propriétés plasmoniques (LSPR) des NPs et photoniques de diffraction. Toutefois, bien que la littérature soit assez abondante sur ce sujet, de nombreuses questions restent posées. En effet, par quel mécanisme la période du réseau définit-elle la nature du couplage entre les NPs ? Comment évolue l'interaction du champ proche vers un processus en champ lointain et dans ce cas est-il possible d'observer un processus de diffraction pour ces réseaux ? Plus particulièrement, quel est le véritable rôle des anomalies de Rayleigh et par quel processus celles-ci interviennent pour coupler les NPs métalliques ?

Les réponses à ces questions sont essentielles car elles permettent de contrôler les interactions entre les NPs afin de sélectionner un comportement spécifique pour les réseaux. L'objectif est d'utiliser ces structures dans des systèmes contenant des molécules actives dans le but d'améliorer les propriétés d'émission de dispositifs lumineux. Dans ce contexte, on peut supposer que le choix approprié de la réponse du réseau peut offrir un moyen efficace pour améliorer les propriétés spectrales et spatiales de l'émission.

Dans ce chapitre, on présente les travaux et réalisations expérimentaux associés aux réseaux de NPs métalliques. En particulier, on s'intéresse à l'étude des réponses de réseaux de NPs d'Ag et leurs interactions avec des émetteurs organiques. Ce chapitre contient principalement trois parties. La première concerne l'étude des interactions entre les NPs en fonction de la période du réseau. Celle-ci permet de retrouver les spectres d'extinction associés aux différentes structures. Les résultats obtenus sont discutés en s'appuyant sur des cartographies numériques et la littérature. Cette partie met en évidence la nature des modes excités dans les réseaux, les transitions entre des réponses localisées et collectives ainsi que la contribution des anomalies de Rayleigh pour l'observation de ces processus.

Dans la deuxième et la troisième partie, on se propose d'étudier les couplages entre les réseaux et les émetteurs organiques sous pompage optique. En particulier, ces études permettent de révéler l'influence des modes de réseaux sur les dynamiques de désexcitation des émetteurs ainsi que sur la directivité des faisceaux émis. Aussi, on rapporte dans la deuxième partie de ce chapitre des mesures de durées de vie des états excités de molécules organiques en fonction de la période du réseau dans le cas de couplages en champ proche et champ lointain. Enfin, dans la troisième partie on s'intéresse à l'influence des modes de réseaux sur la directivité des faisceaux émis par les molécules organiques. On rapporte ainsi l'évolution spatiale des modes SLR et le rôle déterminant des anomalies de Rayleigh dans l'excitation de réponses collectives.

2. Etudes des réponses optiques de réseaux de NPs d'Ag : réponses localisées et couplage en champ lointain

Dans cette première partie du chapitre on se propose de réaliser des systèmes ordonnés de NPs d'Ag et d'étudier leurs réponses en fonction de la période. Cette étude concerne en particulier la mesure des spectres d'extinction de réseaux carrés d'argent dans un environnement organique. Le but étant de distinguer les différents mécanismes de couplages qui interviennent entre les NPs du réseau et de déterminer les conditions favorables pour l'observation de réponses qui présentent un intérêt particulier pour l'amélioration de l'émission de molécules organiques

Les résultats des calculs FDTD ont permis de déterminer les paramètres de la structure métallique à réaliser. Comme rapporté dans le chapitre précédent, la structure à laquelle on s'intéresse est constituée de nano cylindres d'argent à bases circulaires de $35nm$ de hauteur. Ces paramètres ont été adoptés afin d'obtenir des résonances dans l'intervalle d'émission des matériaux organiques utilisés dans les OLED et dont l'étude fera l'objet du quatrième chapitre.

On s'intéresse tout d'abord à la structure de base d'un dispositif OLED qui est formée du substrat verre/ITO et d'une couche organique. Aussi, le système réalisé est constitué d'un substrat de verre de $1,5 mm$ d'épaisseur, recouvert d'une couche d'ITO transparente de $140nm$ au-dessus de laquelle sont fabriqués les réseaux de NPs d'Ag. Ces derniers sont ensuite recouverts d'une couche organique de $100nm$ de 4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine (*m-MTDATA*).

La figure III. 1 présente le schéma de la structure réalisée.

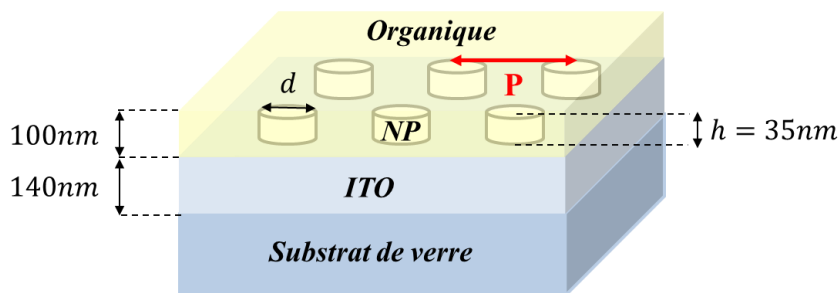


Figure. III.1 : La structure est composée d'un substrat de verre/ITO sur lequel sont placés les réseaux de nanoparticules recouverts d'une couche de matériaux organiques

2.1. Méthodes de fabrications des systèmes métalliques-organiques

Les réseaux de nanoparticules d'Ag sont réalisés au-dessus des substrats de verre/ITO par la technique de lithographie électronique. Tout d'abord, ces substrats sont nettoyés à température ambiante en les plaçant successivement dans les solutions chimiques ci-dessous :

- Acétone : pendant 5 minutes sous ultrason ;
- Ethanol : pendant 10 minutes sous ultrason ;
- Eau déionisée : pendant 10 minutes sous ultrason ;
- Isopropanol : pendant 2 minutes.

Une fois les substrats nettoyés, ils sont soumis à un jet d'azote pour séchage.

- Réalisation des structures périodiques par lithographie électronique

La lithographie électronique est une technique largement utilisée pour la nano-structuration des surfaces. Elle est basée sur la focalisation d'électrons accélérés sur une résine électro-sensible [8]. Dans ce procédé la résine utilisée est un film de polymères dont les propriétés sont modifiées par le passage des électrons rapides. La technique d'écriture utilise un masque virtuel préalablement conçu, à travers lequel cette couche est exposée aux électrons. Les électrons qui pénètrent dans les zones exposées brisent des liaisons de l'édifice et modifient localement la solubilité de la couche. Une étape de développement chimique permet de dissoudre les parties touchées ou non exposées de manière sélective et de révéler le schéma recherché. La technique de lithographie électronique permet de réaliser une très grande variété de schémas de grande résolution. Elle reste à ce jour, celle qui produit les motifs les plus petits et les plus fins qui puissent être réalisés [9].

Dans le cadre de nos travaux, afin de procéder à l'écriture du masque, le substrat de verre/ITO est recouvert d'une couche d'environ 140nm de PMMA. C'est une résine positive électro-sensible constituée de chaînes de polymères de masse moléculaire moyenne $M = 97000$, dissoutes dans de l'anisole avec une concentration de 65g/l. La résine est déposée par spin coating à 4500 tr/minute pendant une minute. Afin de la solidifier au-dessus du substrat un recuit de 5 minutes à 180°C est réalisé juste après le dépôt.

Des surfaces totales de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ sont structurées grâce à l'accélération des électrons à 20keV, focalisés par un canon d'ouverture fixée à $10\mu\text{m}$. Une fois l'étape de lithographie terminée, les échantillons sont placés dans une solution de méthylisobutylcétone (Mibk) diluée à un tiers 1:3 dans de l'isopropanol (IPA) pendant une minute. Ce développeur permet de dissoudre les zones touchées

par le faisceau électronique et de révéler la structuration. Le processus de dissolution est stoppé par un traitement à l'isopropanol pendant 5 minutes. Enfin, les échantillons sont rincés à l'eau déionisée pendant deux minutes et séchés à l'azote. A la fin de cette procédure, l'échantillon est placé dans un bâti à évaporation pour le dépôt de l'argent.

Le dépôt de la couche métallique est réalisé par évaporation thermique dans des conditions de vide poussé à 7.10^{-7} torr . La procédure est contrôlée par plusieurs paramètres dont le courant d'injection, la température et la vitesse de dépôt. L'épaisseur totale de la couche d'argent déposée est fixée à 35 nm . Dans ces conditions, la couche est supposée homogène contenant un nombre réduit de défauts et impuretés.

Lorsque la procédure de dépôt est terminée, ces échantillons sont placés dans une solution d'acétone pendant une durée minimale de 45 minutes. C'est l'étape du *lift-off* qui permet de dissoudre les parties de *PMMA* restantes et non exposées au faisceau électronique. Au final, à l'issue de ce processus seules les zones recouvertes de métal sont présentes sur l'échantillon.

La figure III. 2 résume les principales étapes de fabrication des réseaux métalliques.

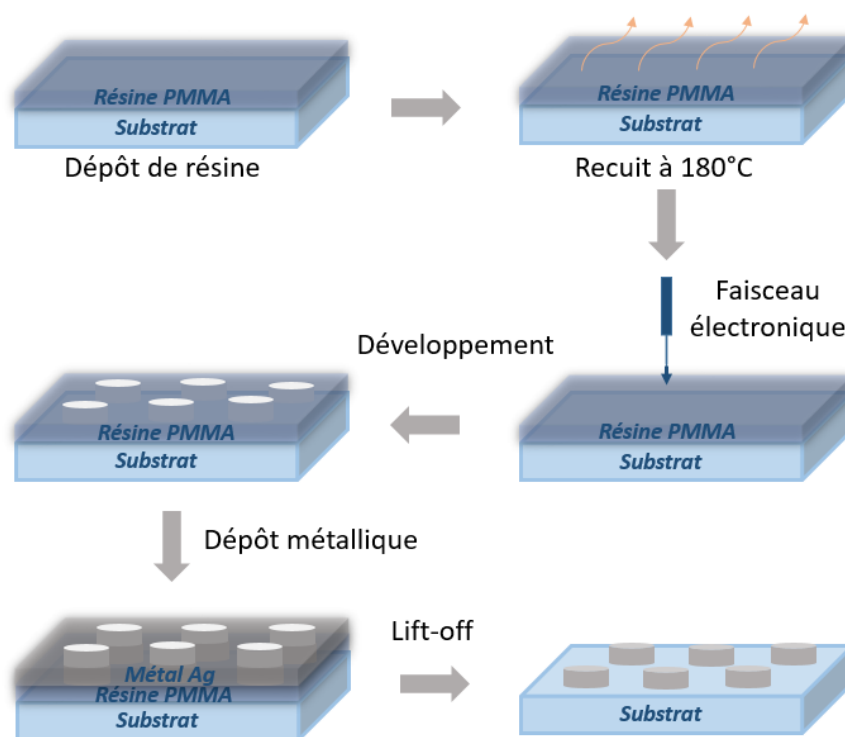


Figure. III.2 : Procédure de fabrication des nanostructures métalliques

A titre d'exemple, la figure III. 3 ci-dessous présente des images obtenues par microscope électronique de réseaux carrés de NPs d'argent réalisés suivant la procédure explicitée ci-dessus. La figure III. 3. b présente des réseaux de 80 nm de diamètre et de périodes égales à 240 nm , 360 nm et 400 nm . Tandis qu'on montre sur la figure III. 3. c des images de réseaux de 100 nm de diamètre avec des périodes de 220 nm , 380 nm et 480 nm :

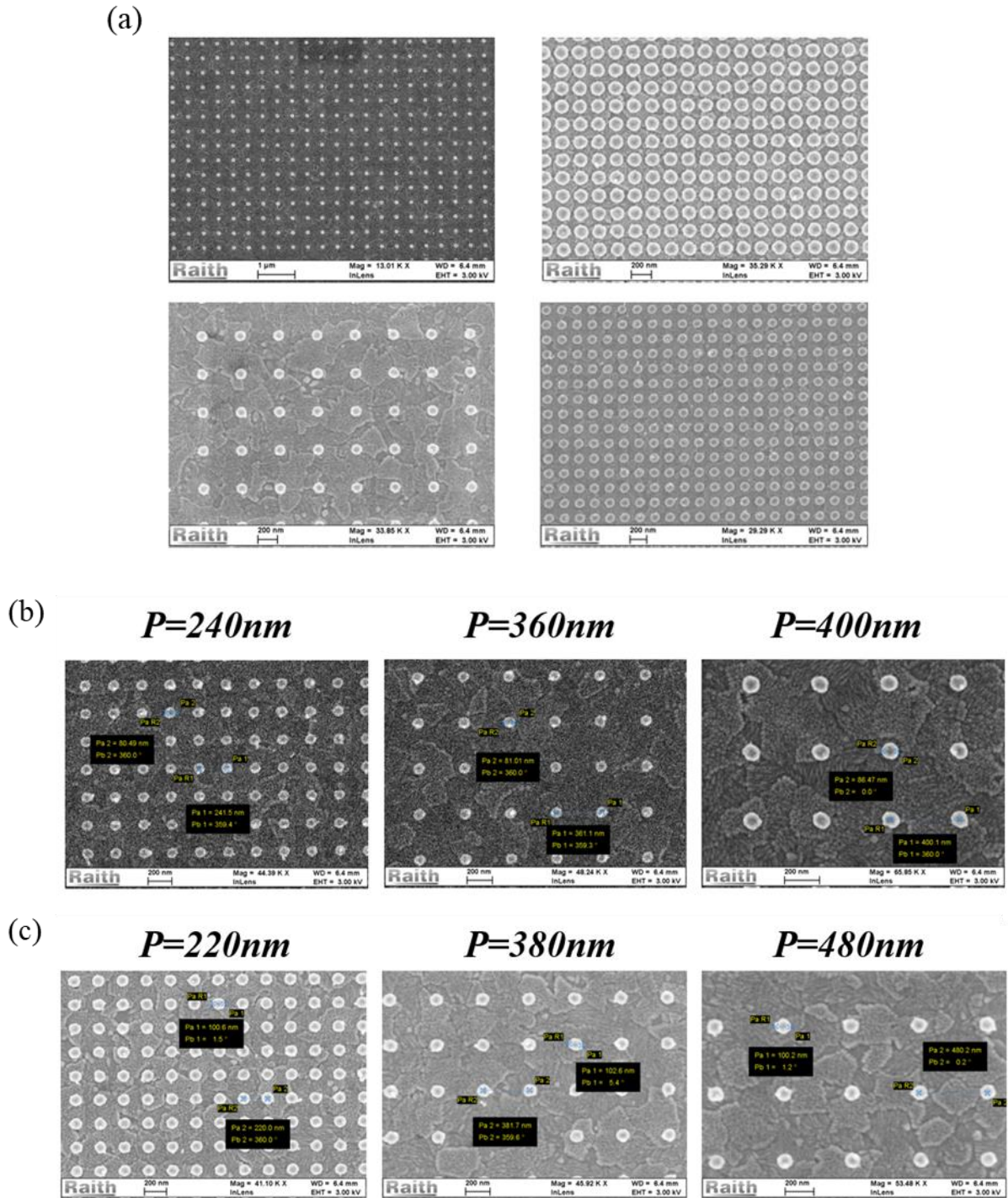


Figure. III.3 : a. Images MEB (microscope électronique à balayage) de réseaux de nanoparticules d'argent réalisés par lithographie électronique. b. Réseaux de nano cylindres d'argent de 80nm de diamètre et 35nm de hauteur pour des périodes de 240nm, 360nm et 400nm. c. Réseaux de nano cylindres d'argent de 100nm de diamètre et 35nm de hauteur pour des périodes de 220nm, 380nm et 480nm.

Tous les réseaux ont une surface de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$, ils sont réalisés sur le même substrat de verre/ITO (de surface totale $25\text{mm} \times 17\text{mm}$) et dans les mêmes conditions. Aussi, chaque échantillon contient une série de réseaux de différentes périodicités allant de $p = 200\text{nm}$ à $p = 480\text{nm}$ par pas de 20nm. Ce dernier est ensuite recouvert d'une couche organique de 100nm de

4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine (m-MTDATA) déposée par évaporation thermique à $T \sim 160^\circ$ dans des conditions de vide de $2 \cdot 10^{-7} \text{ torr}$.

2.2. Caractérisations et principe de mesure

Les échantillons réalisés sont caractérisés par des mesures en transmission à l'aide d'un banc optique spécialement conçu pour l'analyse de structures micrométriques. Le montage mis au point est constitué de deux voies optiques dont l'une est dédiée à l'observation des structures et l'autre à la détection du signal. Ainsi, il permet d'une part, de visualiser les zones contenant les réseaux et d'autre part, de collecter la réponse de chaque réseau de manière sélective.

L'échantillon est placé sur un support mobile, lequel permet de positionner un réseau de période spécifique dans la zone de détection. Celui-ci est soumis à une source super-continuum qui pénètre du substrat suivant une incidence normale. Le spectre d'excitation recouvre une large gamme allant de 200nm à 2400nm ce qui permet une excitation efficace sur tout le spectre du visible.

Un schéma simplifié du dispositif est représenté sur la figure III. 4 ci-dessous.

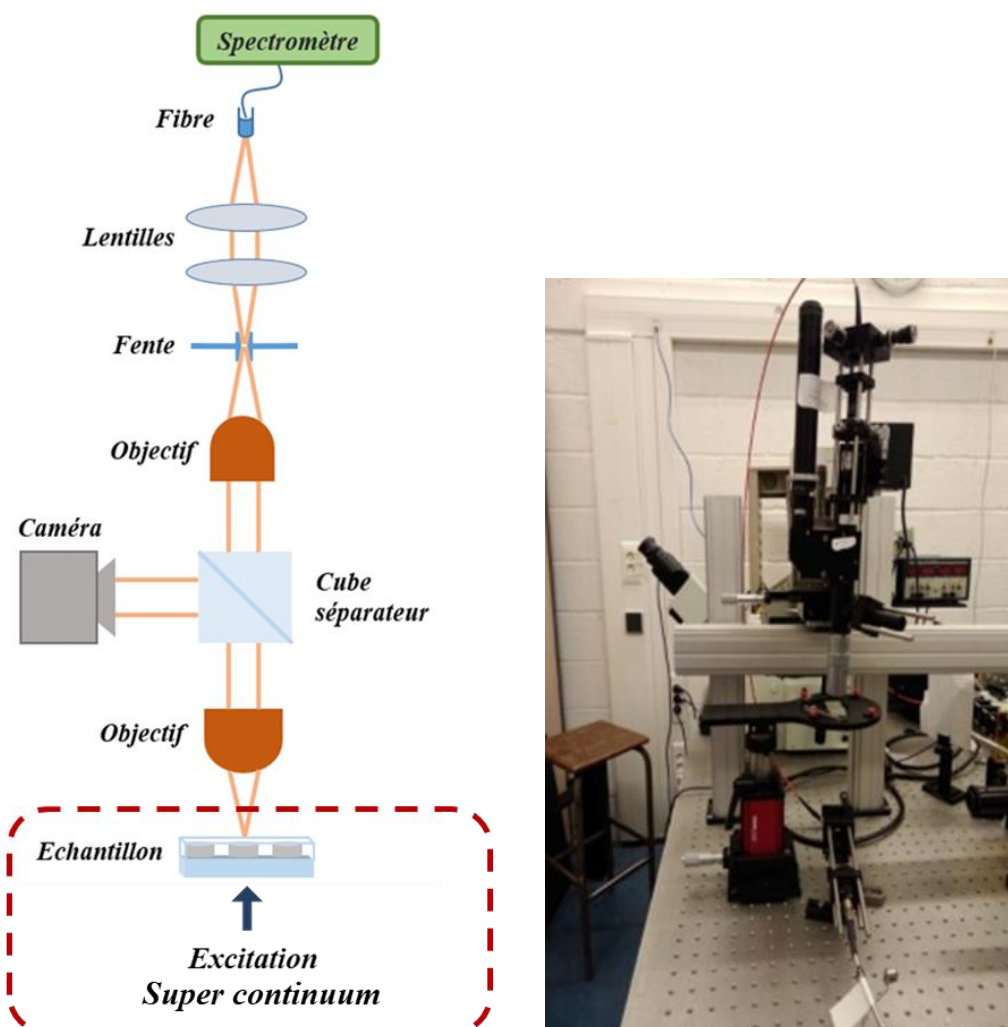


Figure. III.4 : Image et schéma de principe du microscope optique réalisé pour la caractérisation spectrale des réseaux

Les réponses optiques des échantillons sont collectées par un objectif d'ouverture numérique $NA = 0.55$ et de distance focale effective $f_{obj-1} = 40\text{mm}$. L'objectif étant corrigé à l'infini la divergence

des faisceaux en sortie est négligeable. Le signal est ensuite séparé en deux parties par un cube 50:50, dont une partie est dirigée dans un tube standard vers une caméra d'observation CCD. L'autre partie du signal est injectée dans la colonne de détection. Un objectif $\times 4$ de distance focale $f_{obj-2} = 45\text{mm}$ et d'ouverture numérique $NA = 0,1$ est utilisé pour focaliser les faisceaux à l'entrée d'une fente de $100\mu\text{m}$. L'image de l'objet obtenue à l'entrée de ce diaphragme est agrandie d'un coefficient $G = 50/4 = 12,5$ par rapport à la taille réelle de l'objet. Aussi, pour les réseaux réalisés de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$, la dimension de l'image à l'entrée de la fente est de $625\mu\text{m} \times 625\mu\text{m}$. Cette fente a pour fonction de filtrer spatialement le signal détecté. De ce fait, elle permet de récupérer les réponses des différents réseaux de manière sélective. La fente est suivie d'un doublet 1:2 constitué de deux lentilles achromatiques qui focalise le signal dans une fibre de $600\mu\text{m}$ d'ouverture numérique $NA = 0,39$.

Le diamètre du faisceau à l'entrée de la fibre est de $50\mu\text{m}$. L'angle d'injection dans la fibre est donné par $\theta_{inj} = \arctg(D/2f_2) \sim 0,2$ avec $D = 2f_1(NA)$, lequel est plus petit que l'angle maximal $\theta_{max} \sim 0,39$ de collection de la fibre. On récupère ainsi une importante partie du signal qu'on injecte dans un spectromètre Ocean Optics 2000+ qui permet d'obtenir les réponses optiques sur un intervalle de longueur d'onde allant de 340nm à 1027nm .

2.3. Réponses des réseaux de NPs périodiques

2.3.1. Spectres d'extinction

On rapporte dans cette section les spectres d'extinction pour deux dimensions de NPs en fonction de la période du réseau. En particulier, ce sont des nano cylindres à bases circulaires de 80nm et 100nm de diamètre, respectivement. Les résultats obtenus pour ces deux systèmes sont représentés sur les figures III.5 et III.6 respectivement.

Les résultats obtenus montrent que la distance inter particule modifie fortement l'allure des spectres d'extinction. On constate qu'indépendamment du diamètre des NPs, on peut définir deux types de résonances pour ces systèmes. Initialement, à courtes périodes, on observe la présence d'un pic de résonance. Il est large, intense et reste localisé autour de 620nm et 670nm pour les réseaux de 80nm et 100nm respectivement. L'augmentation de la distance inter particule entraîne le décalage de cette résonance vers de plus grandes longueurs d'onde ainsi qu'une importante réduction de la largeur à mi-hauteur du pic. Parallèlement à ces effets, on constate l'apparition d'autres pics sur les spectres. Ces derniers se manifestent dans le domaine des courtes longueurs d'onde. Ils sont moins intenses que la résonance principale et présentent de très faibles largeurs spectrales.

$d = 80nm$

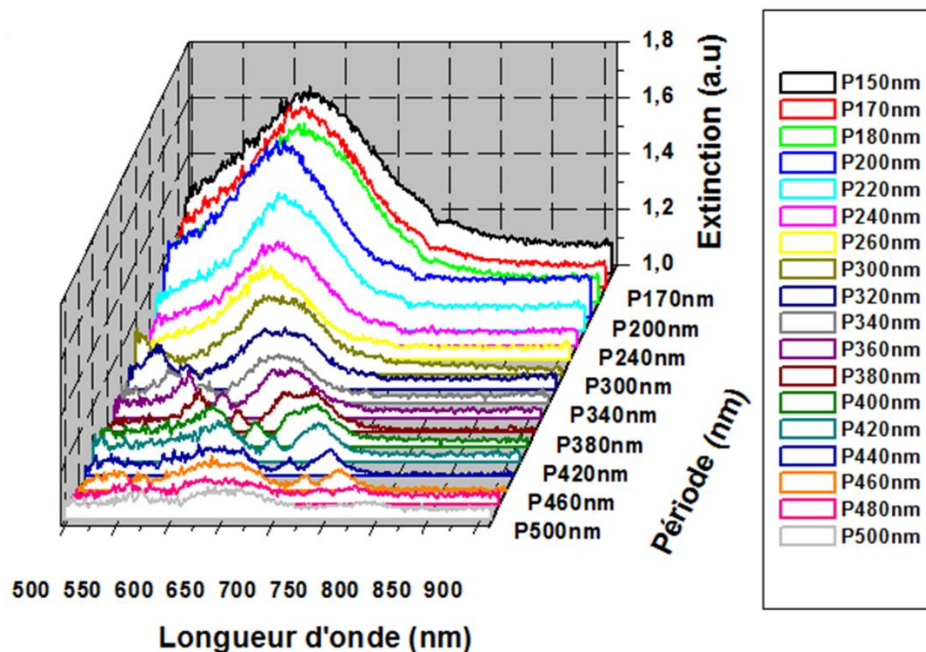


Figure. III.5 : Spectres d’extinction de réseaux carrés de $50\mu m \times 50\mu m$ constitués de nano-cylindres de $80nm$ de diamètre et $35nm$ de hauteur en fonction de la longueur d’onde et de la période du réseau.

$d = 100nm$

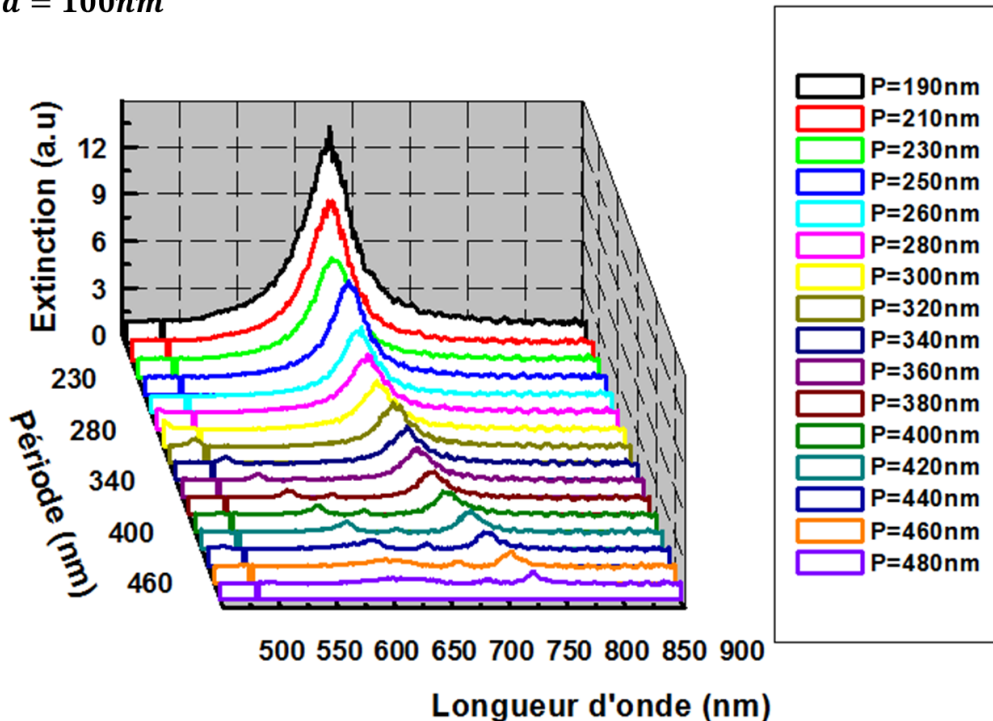


Figure. III.6 : Spectres d’extinction de réseaux carrés de $50\mu m \times 50\mu m$ constitués de nano-cylindres de $100nm$ de diamètre et $35nm$ de hauteur en fonction de la longueur d’onde et de la période du réseau.

Les effets observés en fonction de la période traduisent les différents mécanismes d'interactions entre les NPs dans les réseaux. Ces comportements sont similaires à ceux obtenus par calculs numériques qui montrent de façon analogue une forte dépendance des résonances avec la période du réseau. Cependant, il faut noter que des différences entre les résultats expérimentaux et numériques ont été observées (voir figure III.7 ci-dessous qui illustre le cas du réseau à $p = 200nm$). Ces dernières peuvent être dues aux irrégularités et imperfections des structures fabriquées. De plus, les paramètres de dispersion utilisés pour la description de l'argent pourraient également introduire un écart supplémentaire. Par ailleurs, il est aussi important de souligner que dans les simulations réalisées l'ITO est considéré comme un milieu non dispersif bien qu'en réalité celui-ci présente des propriétés de conduction non négligeables.

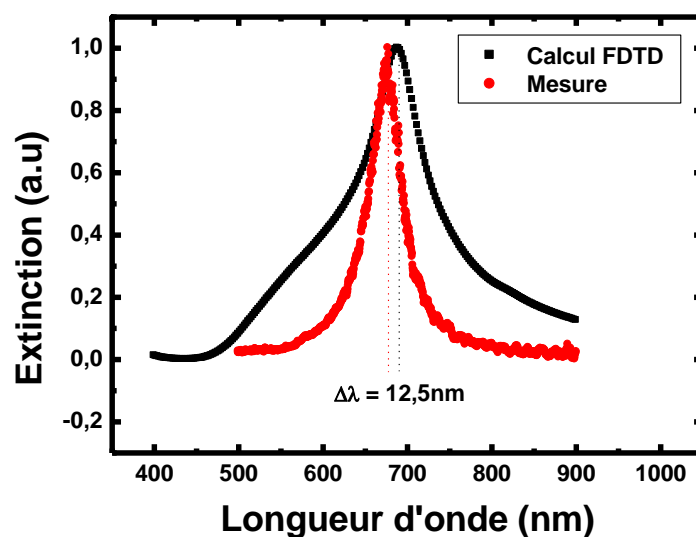


Figure. III.7 : Mise en évidence du décalage spectral entre la mesure expérimentale et le calcul numérique pour un réseau de nano cylindres à base circulaire de diamètre $d = 100nm$ et de hauteur $h = 35nm$ pour une période $p = 200nm$.

Comme pour les études numériques, afin de mettre en évidence l'évolution des résonances sur les spectres, les résultats d'extinction sont représentés sous la forme de cartographies en fonction de la longueur d'onde et de la période du réseau.

Les figures III.8 et III.9 ci-dessous montrent les cartographies d'extinction des réseaux de $80nm$ et $100nm$ respectivement.

Les résultats obtenus montrent des comportements similaires pour les modes excités dans le cas de systèmes à $80nm$ et $100nm$. En effet, on observe principalement trois branches de dispersion : la branche initialement large à courtes périodes, une seconde branche associée à des résonances plus étroites et une autre branche de plus faible intensité qui se forme entre les deux branches précédentes à grandes périodicités. Dans ce qui suit, on se propose d'étudier chacune de ces branches afin de mettre en évidence la nature des modes qui leurs sont associés.

Dans le domaine des courtes périodes, une seule résonance domine les réponses optiques. Elle est située à $\lambda = 620nm$ pour les NPs de $80nm$ et à $\lambda = 670nm$ pour les NPs de $100nm$. Le pic est

large et sa position spectrale ne varie que très faiblement sur l'intervalle de périodes allant de $150nm$ à $260nm$ pour les NPs de $80nm$, et de $200nm$ à environ $280nm$ pour les NPs de $100nm$ de diamètre.

Ces résonances larges traduisent la présence de pertes dans le milieu et sont de ce fait associées à des modes de courtes durées de vie. Elles sont caractéristiques des modes fortement localisés [5]. Comme montré dans le chapitre précédent, cette résonance est associée à la LSPR des NPs qui composent le réseau. De ce fait, les réponses intenses observées sur les spectres de ces réseaux sont attribuées à la contribution d'un grand nombre d'éléments de grandes sections efficaces d'extinction. Cela est caractéristique des réponses plasmoniques des NPs métalliques.

Comme rapporté dans les études numériques, plus les dimensions des NPs sont faibles et plus les résonances sont larges et sont décalées vers les courtes longueurs d'onde. Ces propriétés sont attribuées à une augmentation des processus de diffusion et de la force de rappel des charges à la surface de la NP [10].

Pour une période de $\sim 240nm$ pour les NPs de $80nm$ et $\sim 280nm$ pour celles de $100nm$ on observe la déviation de la branche principale de λ_{LSPR} . Cet effet est accompagné d'un rétrécissement spectral de plus en plus important lorsque la période augmente. En effet, pour de grandes périodes lorsque la branche LSPR s'éloigne de λ_{LSPR} on observe un fort rétrécissement spectral et une réduction de l'intensité de la résonance, en particulier dans le cas du réseau de $80nm$ de diamètre.

A l'inverse, la seconde branche de dispersion présente sur les spectres montre une évolution opposée à celle obtenue pour la branche LSPR. Tel que mis en évidence dans le chapitre II, celle-ci est associée aux modes SLR de la structure périodique. Initialement, ces derniers se manifestent par des pics très étroits dans le domaine des courtes longueurs d'onde. Ensuite, l'augmentation de la distance inter particule entraîne l'élargissement de la branche SLR lorsque ces résonances se rapprochent de la position λ_{LSPR} .

De plus, on observe sur les cartographies d'extinction de ces réseaux la formation d'une zone d'anti-croisement entre les deux branches LSPR et SLR. Dans cette zone apparaît une troisième branche constituée de pics fins de faibles intensités. Ces pics se manifestent à des périodes de $\sim 360nm$ et $\sim 380nm$ pour les NPs de $80nm$ et $100nm$, respectivement. Néanmoins, on constate qu'ils sont plus intenses dans le cas de NPs de $80nm$ bien qu'ils soient vite atténués après quelques périodes lorsque l'intensité de la branche LSPR diminue.

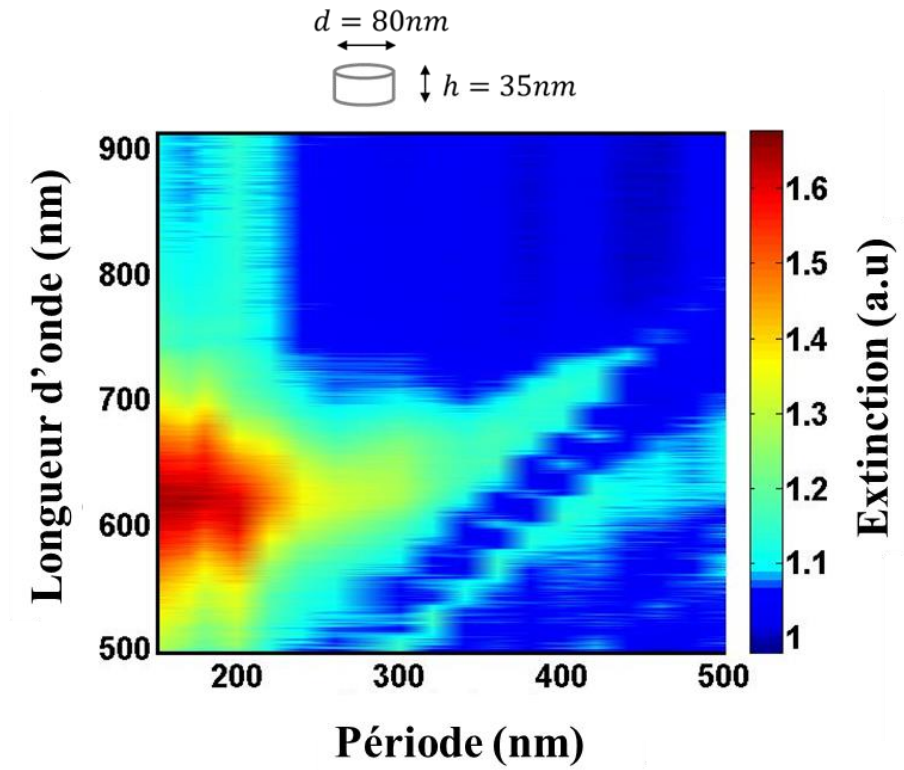


Figure. III.8 : Cartographie d'extinction des réseaux de nano-cylindres de 80nm de diamètre en fonction de la longueur d'onde et de la période du réseau.

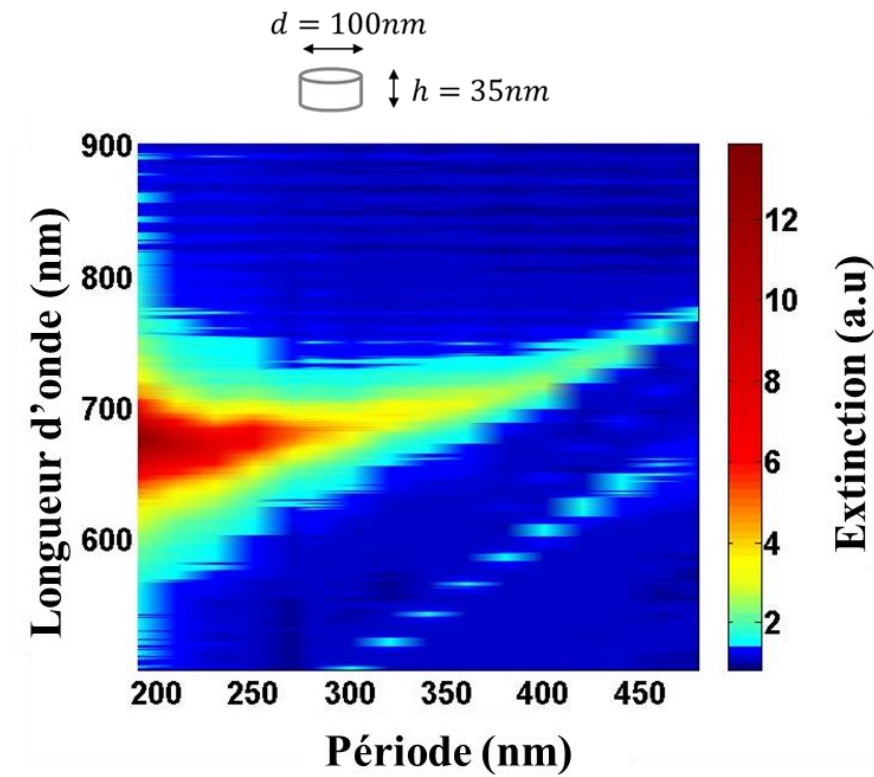


Figure. III.9 : Cartographie d'extinction des réseaux de nano-cylindres de 100nm de diamètre en fonction de la longueur d'onde et de la période du réseau.

Afin d'analyser ces comportements, on représente les lignes de dispersion des Anomalies de Rayleigh sur les cartographies d'extinction (voir les figures III. 10 et III. 11). En particulier celles associées aux ordres $(\pm 1,0)/(0, \pm 1)$ dans les milieux organique (superstrat), ITO (substrat) et verre suivant une incidence normale. Ces lignes donnent les positions des anomalies de Rayleigh dans les différents milieux organique, ITO et verre pour une géométrie de réseau carrée. Dans ce cas, l'équation du nombre d'onde diffracté est donnée par les vecteurs du réseau réciproque \vec{G} comme suit [11] :

$$\vec{k}_{d,\parallel} = \vec{k}_{inc,\parallel} \pm \vec{G} \quad (III.1)$$

Avec $\vec{k}_{inc,\parallel}$ et $\vec{k}_{d,\parallel}$ les vecteurs d'onde des faisceaux incidents et diffractés dans le plan, respectivement.

Pour un réseau de période a , en considérant le plan d'incidence tel que $\varphi_{inc} = 0$, on retrouve l'équation générale de diffraction comme définie dans le chapitre précédent tel que :

$$n_d^2 \sin^2(\theta_d) = n_{inc}^2 \sin^2(\theta_{inc}) \pm n \frac{2\lambda}{a} n_{inc} \sin(\theta_{inc}) + \left(\frac{\lambda}{a}\right)^2 (n^2 + m^2) \quad (III.2)$$

Pour une incidence suivant la normale ($\theta_{inc} = 0$) on retrouve l'équation suivante :

$$n_d |\sin(\theta_d)| = \frac{\lambda}{a} \sqrt{n^2 + m^2} \quad (III.3)$$

Une anomalie de Rayleigh (λ_{RA}) correspond à l'apparition ou la disparition d'un ordre de diffraction dans la direction rasante au réseau à $\theta_d = \pi/2$. Dans ce cas, les positions λ_{RA} sont déterminées uniquement par l'indice du milieu n_d et la constante du réseau a tel que :

$$\lambda_{RA} = \frac{a}{\sqrt{n^2 + m^2}} n_d \quad (III.4)$$

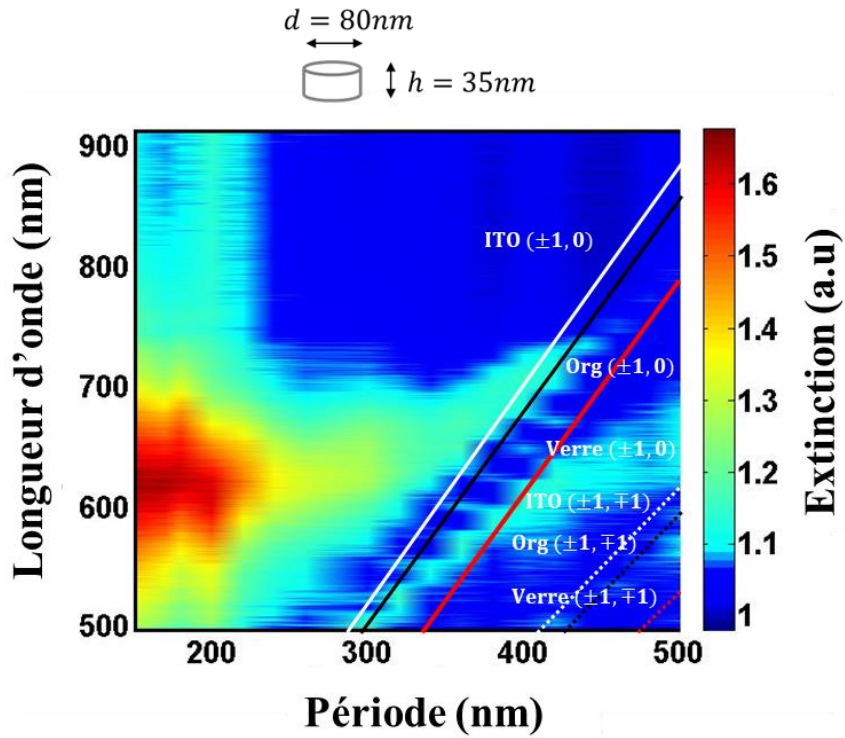


Figure. III.10 : Cartographie d’extinction des réseaux de nano-cylindres de 80nm de diamètre et anomalies de Rayleigh d’ordre $(\pm 1,0)/(0,\pm 1)$ et $(\pm 1,\mp 1)$ dans les milieux verre, ITO et organique en fonction de la longueur d’onde et de la période du réseau.

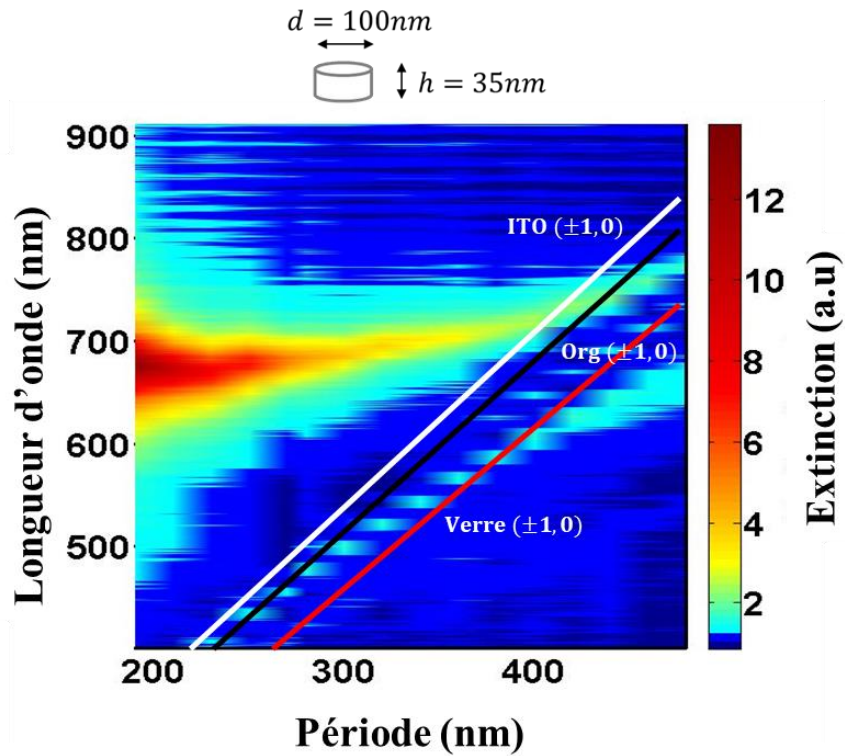


Figure. III.11 : Cartographie d’extinction des réseaux de nano-cylindres de 100nm de diamètre et anomalies de Rayleigh d’ordre $(\pm 1,0)/(0,\pm 1)$ dans les milieux verre, ITO et organique en fonction de la longueur d’onde et de la période du réseau.

Il est important de souligner que pour un réseau carré excité suivant la normale, les ordres de diffraction $(\pm 1, 0)$ et $(0, \pm 1)$ sont dégénérés. C'est aussi le cas des ordres $(\pm 1, \mp 1)$. De ce fait, les positions spectrales associées sont représentées par une unique et même ligne de dispersion. De plus, on remarque que les ordres les plus bas en énergies, $(\pm 1, 0)$ et $(0, \pm 1)$, sont ceux qui sont efficacement excités. En effet, l'observation des modes d'ordres $(\pm 1, \mp 1)$ requiert de plus grandes énergies. De ce fait, ils apparaissent à de plus courtes longueurs d'onde et sur les cartographies à de plus grandes périodes. Par ailleurs, les indices du milieu organique (superstrat) et celui de l'ITO (substrat) sont très proches. Aussi, les lignes des positions des anomalies de Rayleigh associées à ces deux milieux sont proches.

Les cartographies obtenues montrent que les branches de dispersion sont étroitement liées à l'excitation des anomalies de Rayleigh dans la structure. En effet, et comme rapporté dans l'étude numérique de ces réseaux, les anomalies de Rayleigh influent sur les positions et les largeurs de bandes des résonances. Aussi, on constate qu'à courtes périodes les pics qui constituent les secondes branches de dispersion sont très proches de anomalies de Rayleigh. En particulier, ces pics se confondent avec la ligne de dispersion des anomalies dans le milieu organique ($\lambda_{RA,sup}$) d'indice $\sim 1,7$. On peut donc supposer que les modes collectifs de réseaux sont excités préférentiellement dans le superstrat.

Par ailleurs, il est à noter que contrairement aux réseaux de $100nm$, le domaine spectral de caractérisation des nano cylindres de $80nm$ de diamètre ne permet pas d'observer le régime à courtes périodes. La résonance LSPR et de même l'excitation des modes de réseau se produit à de plus faibles longueurs d'onde. Cependant, les calculs numériques réalisés dans le chapitre précédent montrent que les mécanismes d'interactions qui interviennent dans les deux systèmes à $80nm$ et $100nm$ sont similaires. De ce fait, la réponse optique dans le domaine des courtes périodes est caractérisée par l'aspect localisé de la branche LSPR et l'apparition de pics fins à proximité des anomalies de Rayleigh. Sur cet intervalle, les anomalies se situent loin de la résonance LSPR et le décalage $\Delta\lambda = \lambda_{LSPR} - \lambda_{RA,sup}$ est important. De ce fait, la résonance LSPR est faiblement influencée par la présence de ces anomalies.

La limite du domaine courtes périodes est donnée par le décalage de la résonance LSPR de sa position initiale λ_{LSPR} et la déviation des pics étroits de la ligne des anomalies $\lambda_{RA,sup}$. Cela se produit à une période d'environ $p \sim 240nm$ et $p \sim 280nm$ pour les NPs de $80nm$ et $100nm$, respectivement. Celles-ci marquent le passage vers un autre type de régime dans lequel les NPs sont influencées par la présence des anomalies dans le milieu.

Sur l'intervalle de période allant de $260nm$ à $\sim 360nm$ pour les NPs de $80nm$ et jusqu'à $\sim 380nm$ pour celles de $100nm$, les branches LSPR deviennent plus étroites et les résonances associées moins intenses. Parallèlement à cela, le décalage spectral entre la branche SLR et les anomalies de Rayleigh $\lambda_{RA,sup}$ devient significatif. A $360nm$ et $380nm$ pour les réseaux de $80nm$ et $100nm$, respectivement, on observe un élargissement des branches SLR et l'apparition d'une troisième branche de dispersion dans la zone d'anti croisement LSPR-SLR.

Ce dernier processus peut être attribué à la présence des anomalies de Rayleigh dans le substrat d'ITO. En effet, on observe que cela coïncide avec l'intersection entre la ligne des anomalies $\lambda_{RA,sub}$ et la branche LSPR pour les deux systèmes de réseaux. Ainsi, on peut supposer qu'en plus des modes

collectifs excités dans le milieu organique SLR_{sup} , il est possible d'exciter d'autres modes de réseaux dans le substrat SLR_{sub} .

Pour des périodes comprises entre $360nm \leq p \leq 400nm$ et $400nm \leq p \leq 430nm$ pour les réseaux de $80nm$ et $100nm$ respectivement, on constate une intensification des pics SLR_{sub} dans la zone d'anti croisement LSPR- SLR_{sup} . En plus de cet effet, la branche SLR_{sup} subit un important élargissement spectral et on observe une réduction de la vitesse d'évolution de ces modes lorsqu'ils se rapprochent de λ_{LSPR} .

Les dernières zones de périodicités qu'on définit sont données par $p \geq 400nm$ et $p \geq 430nm$ pour les deux réseaux de $80nm$ et $100nm$, respectivement. Sur ces intervalles, les comportements des branches de dispersion LSPR et SLR_{sup} sont inversés en comparaison avec ce qui est obtenu à courtes périodes. Cela est observé lorsque les anomalies de Rayleigh dans l'organique interceptent la branche LSPR. On constate alors un fort rétrécissement de cette branche, laquelle au-delà de la zone d'intersection évolue suivant la ligne de dispersion des anomalies $\lambda_{RA,sup}$. De plus, on observe également la diffusion et la localisation de la branche SLR_{sup} à λ_{LSPR} .

2.3.2. Variation du facteur de qualité

Ces résultats dévoilent d'importantes modifications des processus qui se déroulent dans les réseaux. Aussi, afin de quantifier les variations observées sur les positions et largeurs spectrales des résonances, on rapporte ci-dessous les évolutions des facteurs de qualité des deux branches de dispersion LSPR et SLR_{sup} . Comme introduit dans le chapitre I, le facteur de qualité est donné par le rapport entre la fréquence et la largeur de bande à mi-hauteur de la résonance. Il est lié aux pertes dans le système et permet de rendre compte de la durée de vie des modes excités [12]. En particulier, de hauts facteurs de qualité sont associés à des modes qui présentent de faibles pertes. La figure III. 12 rapporte les facteurs de qualité en fonction de la période pour les modes des réseaux de $80nm$ et la figure III. 13 ceux des réseaux de $100nm$.

Les courbes des figures III. 12 et III. 13 montrent la même tendance pour les deux réseaux. Les facteurs de qualité de la branche LSPR des NPs de $80nm$ ont de faibles valeurs à courtes périodes. Ils sont compris entre 4.5 et 6.5 sur l'intervalle allant de $p = 150nm$ à $p \sim 260nm$. Pour $p > 260nm$, le facteur de qualité augmente jusqu'à $Q \sim 12,4$ à $p = 400nm$. C'est la région qui correspond aux déviations des branches LSPR et SLR_{sup} de λ_{LSPR} et des anomalies de Rayleigh $\lambda_{RA,sup}$ respectivement. En effet, dans cette zone la différence spectrale $\Delta\lambda$ entre λ_{LSPR} et les anomalies de Rayleigh $\lambda_{RA,sup}$ diminue. A $p = 400nm$ on observe l'intersection entre les facteurs de qualité des deux modes LSPR et SLR_{sup} . Cette période marque le début d'une évolution beaucoup plus rapide, dans laquelle le facteur atteint une valeur de 33,5 à $p = 460nm$.

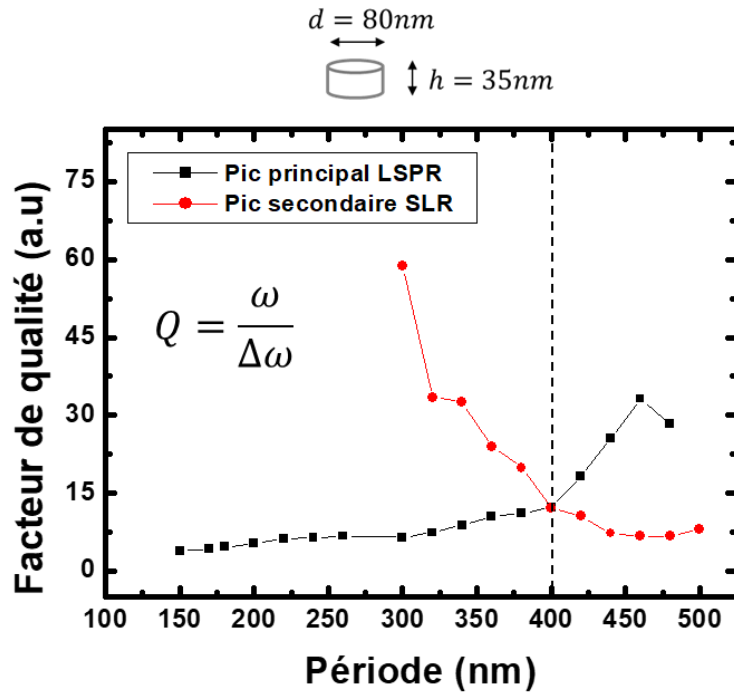


Figure. III.12 : Facteurs de qualité associés aux modes des branches principales LSPR et SLR en fonction de la période pour les réseaux de 80nm de diamètre.

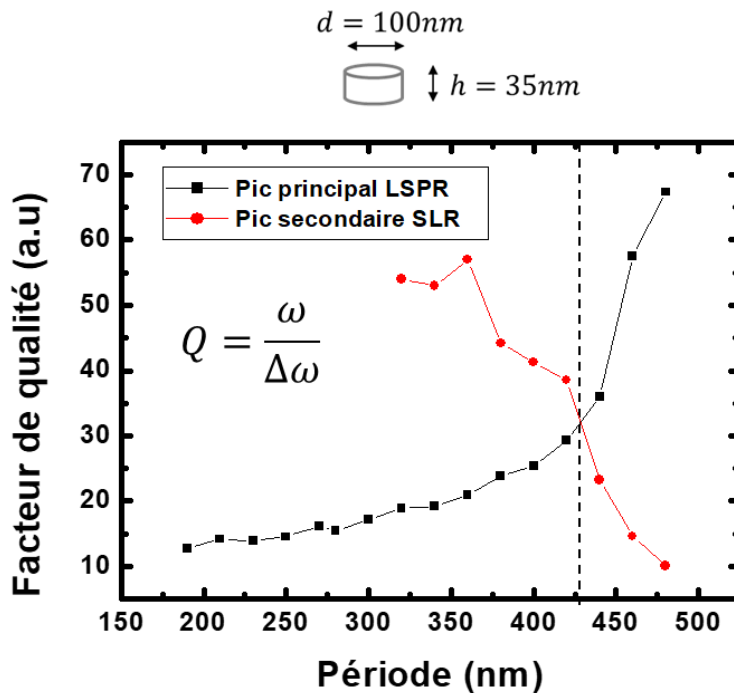


Figure. III.13 : Facteurs de qualité associés aux modes des branches principales LSPR et SLR en fonction de la période pour les réseaux de 100nm de diamètre.

A l'inverse et contrairement au mode de la branche principale, le facteur de qualité des modes SLR_{sup} diminue très rapidement entre $p = 300\text{nm}$ et $p = 400\text{nm}$ où il passe de $Q \sim 58,6$ à $Q \sim 12,4$. Au delà, l'évolution est fortement réduite et Q se stabilise à environ ~ 7 . Les mêmes comportements sont

obtenus dans le cas de NPs de 100nm . Pour les courtes périodes, le facteur de qualité est constant avec $Q \sim 14$ à $p = 280\text{nm}$. Ensuite, il évolue pour atteindre 31,8 à $p \sim 430\text{nm}$ qui est la période d'intersection entre les deux facteurs de qualité de la LSPR et du mode SLR_{sup}. Au-delà, le facteur Q augmente rapidement et atteint une valeur maximale de 67,5 à $p = 480\text{nm}$. En suivant une évolution inverse, le facteur de qualité du mode SLR_{sup} diminue de $Q \sim 57$ jusqu'à atteindre ~ 10 à $p = 480\text{nm}$.

A courtes périodes, les faibles facteurs de qualité obtenus pour les branches LSPR traduisent les larges résonances de ces modes. De plus, la faible vitesse d'évolution du facteur de qualité rend compte de la localisation de ces résonances autour de λ_{LSPR} . Ces observations confirment la nature plasmonique dominante des réponses optiques de ces réseaux. En effet, les modes excités ont de courtes durées de vie et sont sujets à de nombreux processus de diffusion. On conclut que dans ce cas le comportement des NPs n'est pas influencé par les effets géométriques des réseaux.

A l'inverse, les hauts facteurs de qualité de la branche SLR sont liés aux faibles largeurs spectrales de ces résonances. Cela met en évidence de longues durées de vie pour ces modes qui, contrairement à ce qui est observé pour les modes plasmons, sont dues à une délocalisation de l'énergie. En particulier, les durées de vie les plus importantes sont obtenues lorsque les modes SLR sont proches des anomalies de Rayleigh. En effet, on constate qu'à $p = 300\text{nm}$, les facteurs de qualité ont des valeurs maximales. Ils diminuent ensuite rapidement jusqu'aux périodes d'intersection à 400nm et 430nm , respectivement, à partir desquelles on observe une stabilisation à faibles valeurs.

De ces analyses, il est possible de définir trois zones principales suivant la période du réseau : la zone des courtes périodes dominée par la résonance LSPR, la zone où les modes SLR sont efficacement excités et enfin celle où on observe une inversion dans l'évolution des deux branches initialement LSPR et SLR. Aussi, afin de révéler les mécanismes qui interviennent dans chacune de ces zones, on se propose d'étudier la distribution du champ électrique en fonction de la période des réseaux. En particulier, on se limite à l'étude des nano cylindres de 100nm puisque les mêmes observations peuvent être réalisées pour les deux diamètres de NPs.

2.3.3. Analyse de la distribution du champ électrique en fonction de la période

On montre dans les études numériques rapportées ci-dessous que dans le cas de courtes périodes, les NPs dans ces réseaux agissent comme des dipôles qui sont induits dans la direction de polarisation du champ incident. Par ailleurs, dans le cas de réseaux de plus grandes périodes, la présence des anomalies de Rayleigh permet d'exciter des moments dipolaires additionnels dans la direction transverse au plan du réseau. Cela génère une distribution d'énergie fortement délocalisée entre les NPs qui est à l'origine de l'effet collectif dans ces réseaux.

Les distributions du champ associées aux deux branches LSPR et SLR sont calculées à l'aide de la méthode FDTD [13] et rapportées sous la forme de cartographies. Les systèmes sont excités par une onde plane avec un champ électrique incident orienté suivant la direction longitudinale donnée par \vec{e}_x . Le schéma de la figure III.14 montre le système étudié. On s'intéresse à trois positions différentes de détection dans la structure : au-dessus des réseaux de NPs (a), à 10nm au-dessus des NPs dans l'organique (b) et au-dessus de la couche organique de 100nm (c).

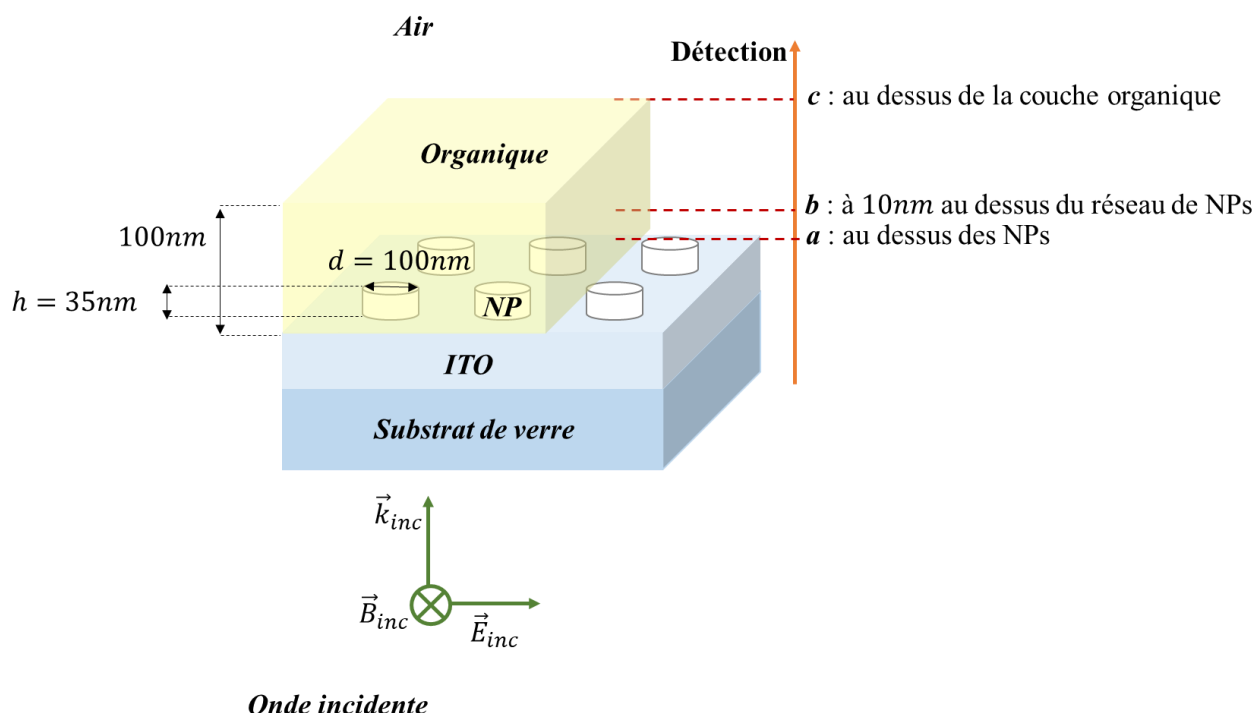


Figure. III.14 : Schéma du système étudié numériquement

Les résultats de ces calculs sont représentés sur les figures III. 15, 16,18, 23 et III. 24 ci-dessous. La figure III. 15 montre les cartographies du champ associées à la branche LSP à courte période à $p = 180nm$.

$P = 180nm$; $\lambda = 675nm$

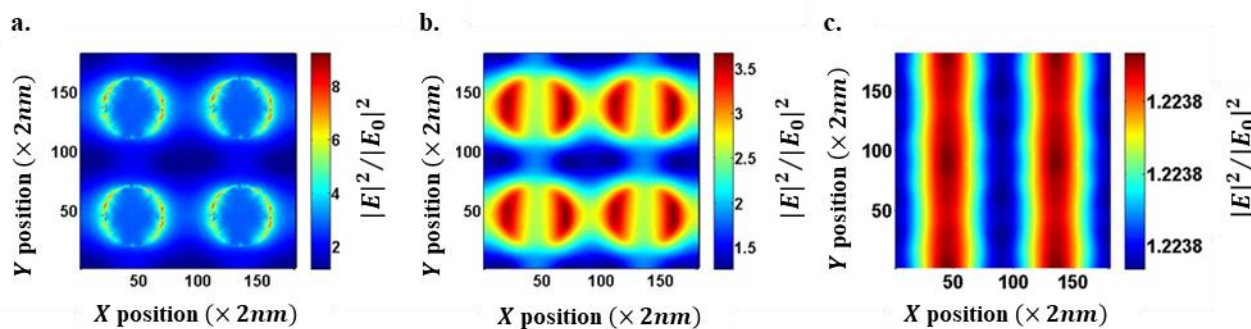


Figure. III.15 : Distribution spatiale de l'intensité du champ électrique dans le cas d'un réseau de $180nm$ de période a. Au-dessus des nanoparticules. b. à $10nm$ au-dessus du réseau dans le milieu organique. c. Au-dessus de la couche organique.

On constate sur les figures III. 15. a et III. 15. b que le champ électrique est concentré aux bords des NPs dans la direction de polarisation du champ incident. En particulier, deux pôles se forment à la surface de chaque nanoparticule. Ce résultat est essentiellement lié aux dimensions des NPs. En effet, comme la taille des NPs est $\ll \lambda$, seul le mode dipolaire peut être excité [10]. Les NPs du réseau agissent comme des dipôles et une importante densité d'énergie est confinée à proximité de leurs surfaces.

Ces résultats confirment l'excitation de modes plasmoniques dans le réseau. En effet, ces propriétés sont caractéristiques des modes LSPR qui, comme rapporté dans les chapitres précédents, sont associés à d'importants effets d'exaltation et de localisation du champ. Par conséquent, on peut dire

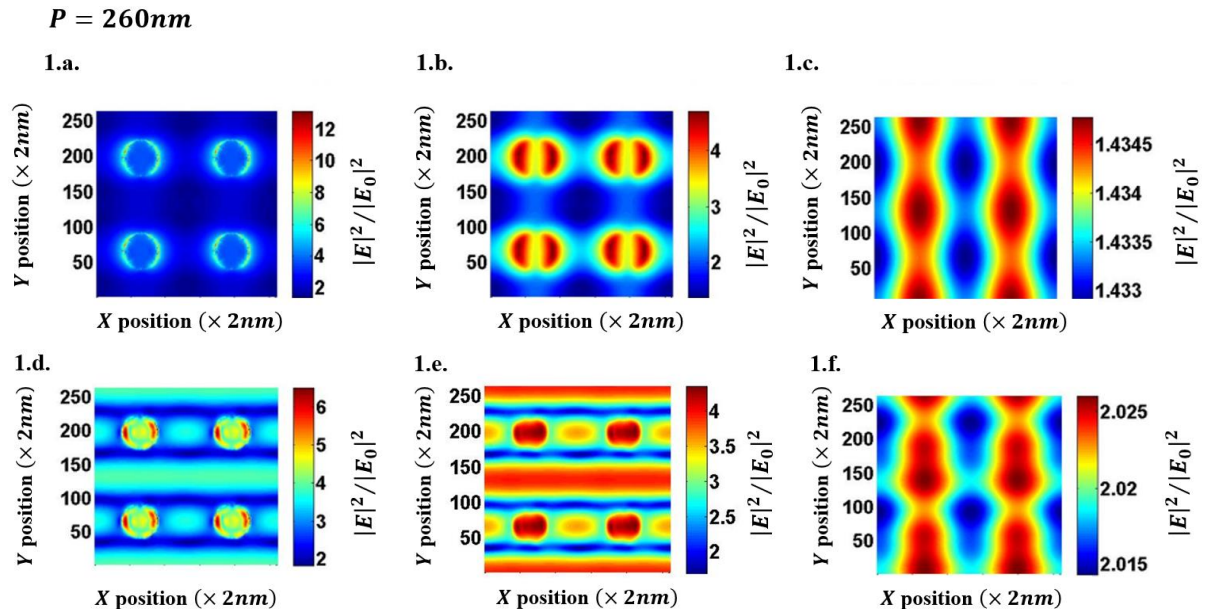
d'importantes densités d'énergie sont obtenues à proximité de leurs surfaces. Aussi, toutes ces propriétés montrent que pour de faibles distances inter particules les effets géométriques des réseaux n'interviennent pas dans les réponses optiques.

La figure III.18 donne l'évolution spatiale de l'intensité du champ dans la seconde zone de périodicité allant de $p = 260nm$ à $p = 360nm$. En particulier, les figures III.18.a – c montrent celles du mode de la branche LSPR, tandis que les figures III.18.d – f montrent celles de la branche SLR_{sup} .

On voit sur les cartographies associées à la branche LSPR que le champ reste localisé préférentiellement autour des NPs. On constate toujours la présence des deux pôles avec la formation de moments dipolaires dans la direction de polarisation du champ incident. Aussi, les modes associés à cette branche sont encore dominés par des processus en champ proche. Par ailleurs, on observe sur les cartographies du champ au-dessus de la couche organique que l'augmentation de la période réduit le recouvrement entre les champs des dipôles dans la direction transverse à la polarisation. Tandis que l'intensité du champ entre les NPs augmente dans la direction de la polarisation.

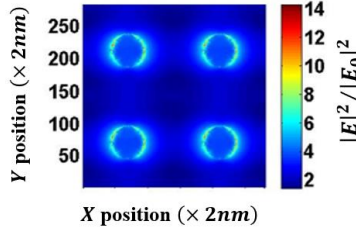
De manière opposée, les cartographies relatives à la branche du mode SLR_{sup} montrent que l'intensité du champ est délocalisée dans le réseau. Les distributions obtenues révèlent l'existence de plusieurs zones de concentration du champ, en particulier dans la direction de polarisation du champ incident.

Aussi, sur les cartographies des figures III.18.d et III.18.e et contrairement à la distribution dipolaire de la LSPR, on note l'apparition d'une densité d'énergie non négligeable à la surface des nano cylindres. On observe également l'accumulation de l'énergie entre les NPs dans la direction de polarisation et une importante délocalisation entre les lignes de NPs. De plus, les cartographies du champ au-dessus de la couche organique révèlent que contrairement au mode de la branche LSPR le recouvrement entre les champs se produit dans la direction donnée par le champ incident.

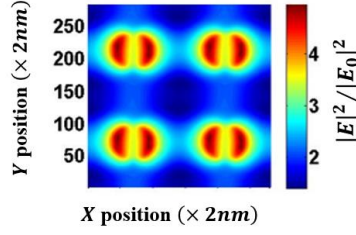


$P = 280nm$

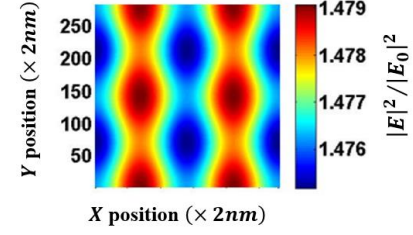
2.a.



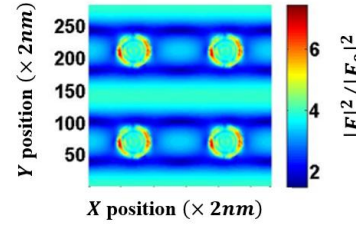
2.b.



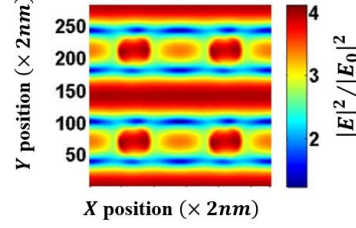
2.c.



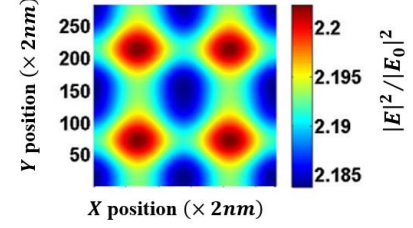
2.d.



2.e.

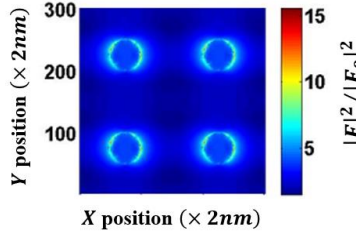


2.f.

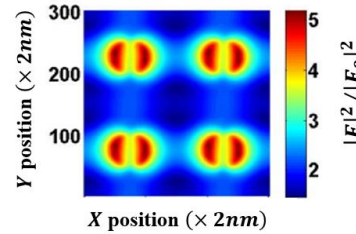


$P = 300nm$

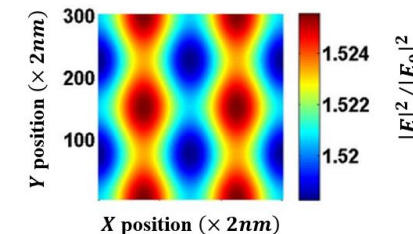
3.a.



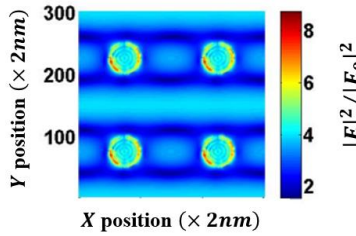
3.b.



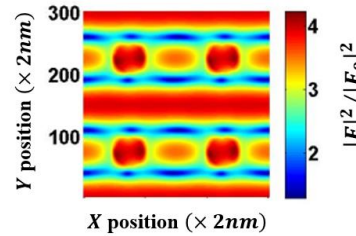
3.c.



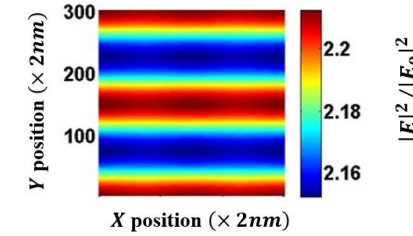
3.d.



3.e.

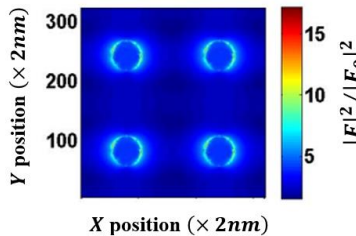


3.f.

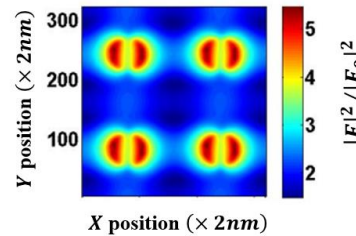


$P = 320nm$

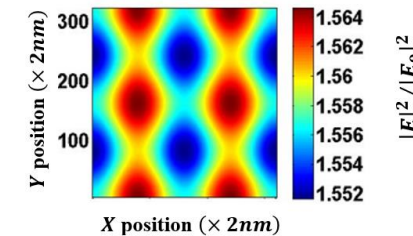
4.a.



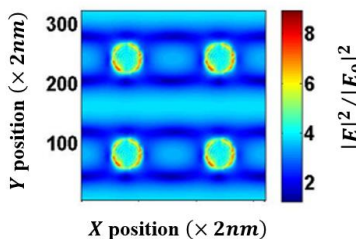
4.b.



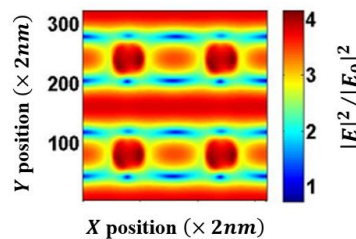
4.c.



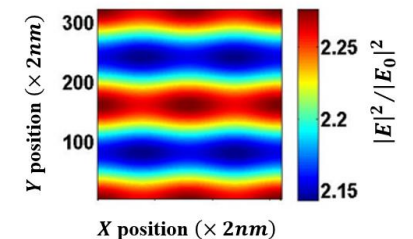
4.d.



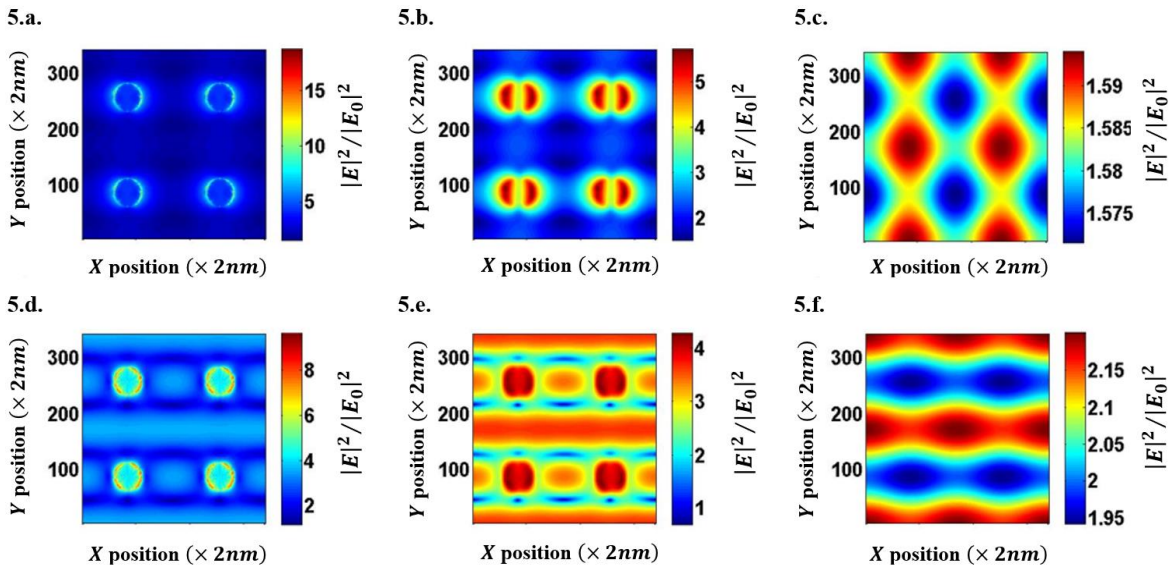
4.e.



4.f.



$P = 340nm$



$P = 360nm$

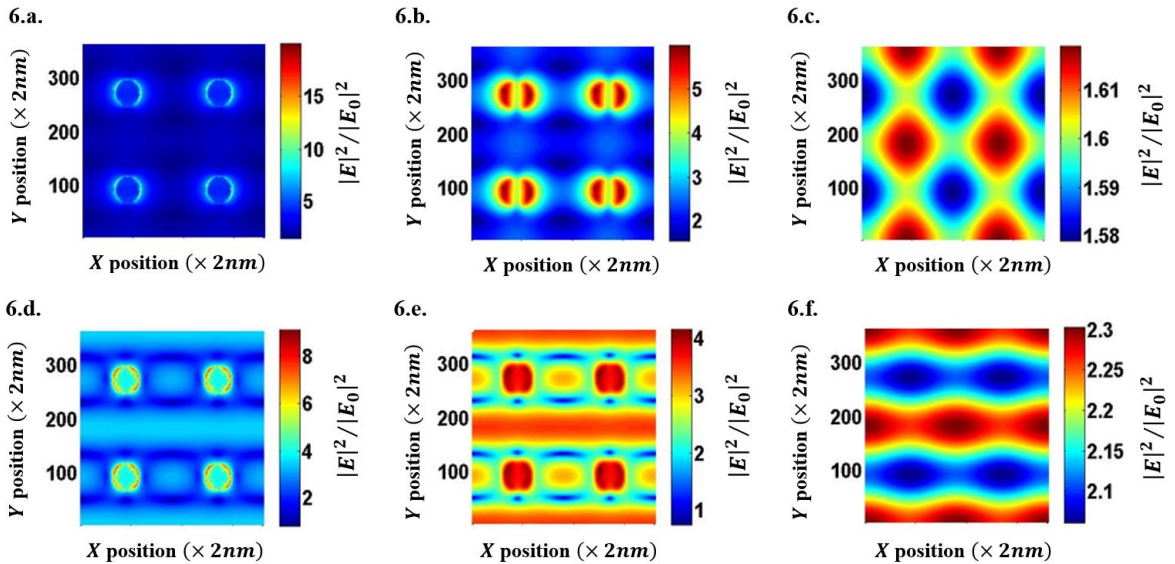


Figure. III.18 : Distributions spatiale de l'intensité du champ électrique dans le cas de réseaux de périodicités allant de $260nm$ à $360nm$. Les figures *a, b* et *c* concernent la branche LSPR pour des détections réalisées au-dessus des NPs, à $10nm$ au-dessus du réseau dans l'organique et au-dessus de la couche d'organique respectivement. Les figures d'intensité *d, e* et *f* sont associées à la branche SLR au-dessus des NPs, à $10nm$ au-dessus du réseau dans l'organique et au-dessus de la couche d'organique respectivement.

L'observation détaillée des cartographies au-dessus et à $10nm$ dans l'organique dévoilent des zones de recouvrement suivant les diagonales des bases des NPs. Celles-ci convergent vers les lignes de délocalisations du champ situées entre les NPs. A titre d'exemple, la figure III.19 indique les différentes zones repérées sur la cartographie à la période $p = 340nm$.

Elle montre les zones de fortes intensités qui se forment dans le réseau de $340nm$ à $10nm$ au-dessus des NPs dans la couche d'organique.

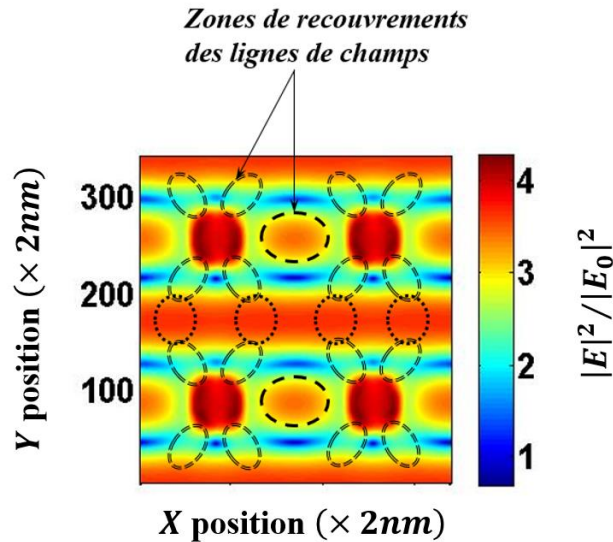


Figure. III.19 : Zones d'accumulations de l'énergie dans le plan situé à $10nm$ au-dessus du réseau de $p = 340nm$ dans la couche organique pour la branche associée au mode SLR.

Comme rapporté dans les sections précédentes, la distribution du champ électrique de la branche SLR est intimement liée à l'apparition des anomalies de Rayleigh dans le milieu. En effet, ces cartographies montrent que la présence des ordres de diffraction dans le plan permet d'observer une réponse délocalisée. Dans ce contexte, on propose une explication phénoménologique aux comportements observés. Dans les calculs réalisés, le vecteur d'onde incident est suivant la direction Γ . Le champ incident provoque la polarisation des NPs dans la direction longitudinale et entraîne la formation de dipôles suivant cette direction. A cela s'ajoute le processus de diffraction dans le plan du réseau. Initialement pour une période de $p = 260nm$, le mode de la branche SLR est confondu avec les anomalies de Rayleigh dans l'organique. Les vecteurs d'onde qui leur sont associés sont contenus dans le plan du réseau, ce qui induit une séparation des charges dans la direction transverse au plan du réseau.

Ces observations peuvent être liées à l'étude théorique développée dans le chapitre II. En effet, on montre que seule l'excitation du mode transverse permet d'observer une réponse collective. Aussi, les modes de la branche SLR sont associés à la formation de ces moments dipolaires transverses obtenus grâce à l'excitation des anomalies de Rayleigh dans le réseau.

La formation de ces moments additionnels est suivant l'axe de révolution des nano cylindres. Cet effet est à l'origine de l'accumulation des charges à la surface des nano cylindres observée sur les cartographies. De plus, on constate l'apparition non pas de deux mais de quatre zones d'accumulation de charges. On suppose que celles-ci proviennent des quatre ordres dégénérés $(+1,0)$, $(-1,0)$, $(0,+1)$ et $(0,-1)$ des anomalies de Rayleigh. La figure III. 19 illustre l'apparition de ces ordres au niveau de chaque NP du réseau.

Ces derniers induisent l'apparition de moments dipolaires pour chaque NP dont les pôles se constituent aux niveaux des bases des nano cylindres.

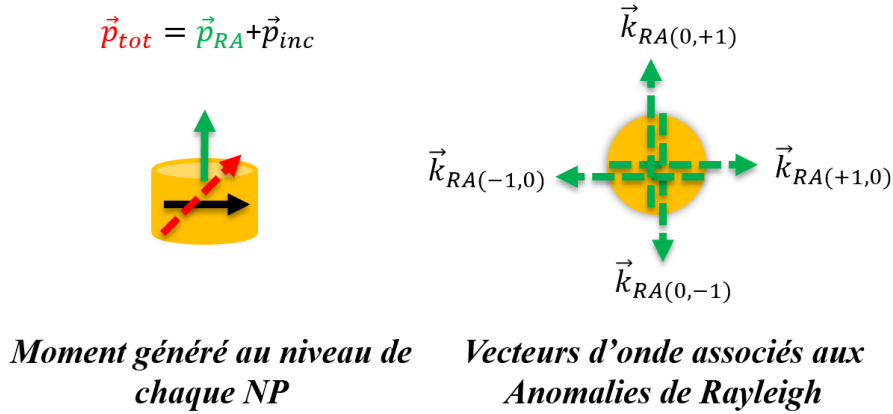


Figure. III.20 : Moment dipolaire total et vecteurs d'onde diffractés dans le plan associés aux ordres $(+1,0)$, $(-1,0)$, $(0,+1)$ et $(0,-1)$ excités au niveau de chaque NP du réseau.

Le recouvrement entre les champs de ces dipôles génère des zones de fortes intensités entre les NPs. A cela s'ajoute la séparation des charges dans la direction longitudinale induite par le champ incident. La contribution de ce processus aux Anomalies de Rayleigh peut être à l'origine de la plus grande intensité du champ observée entre les lignes des NPs (voir cartographie figure III. 19). Le schéma de la figure III. 21 illustre les processus rapportés ci-dessus :

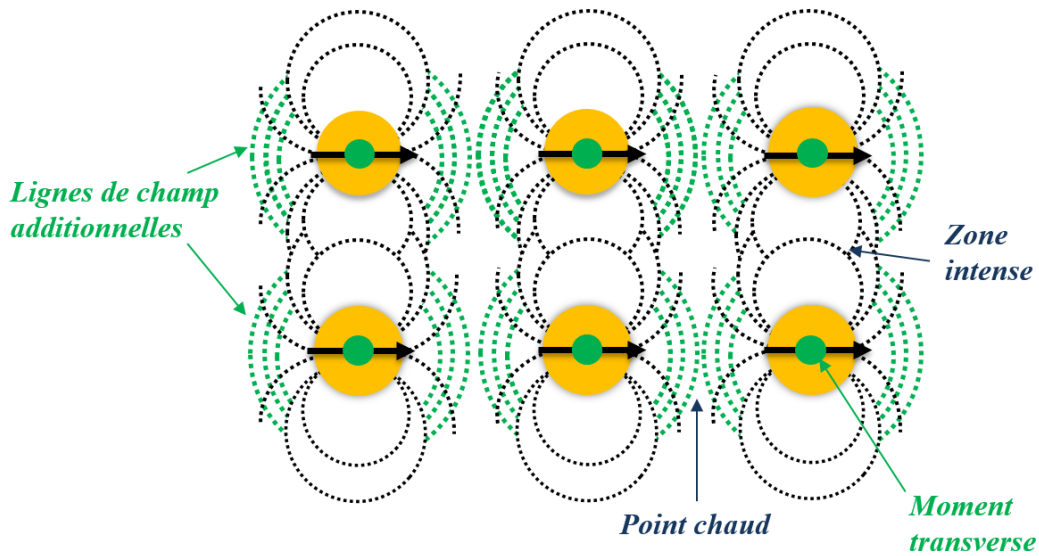


Figure. III.21 : Schéma qui montre les recouvrements entre les champs des moments dipolaires excités par l'onde incidente et les anomalies de Rayleigh.

Les cartographies associées à la période $p = 280nm$ montrent de manière plus précise les processus évoqués précédemment. On peut voir sur la cartographie à $10nm$ la forte densité de charges accumulée en surface. On constate également que l'intensité du champ est plus étendue aux niveaux des pôles des NPs ce qui constitue un pseudo mode dipolaire. La forme de cette distribution de charges peut être attribuée à la contribution du champ incident à celle des quatre ordres des anomalies de Rayleigh. Aussi, les moments formés aux niveaux de chaque NP ne sont plus contenus dans le plan comme dans le cas du mode dipolaire LSPR.

Par ailleurs, la cartographie obtenue au-dessus de la couche organique montre la formation de dipôles transverses avec un recouvrement entre les champs plus important dans la direction perpendiculaire au champ incident. Cette dernière observation peut être attribuée à la contribution induite par le champ incident comme suggéré précédemment. C'est, entre autres, pour cette raison que les modes de réseaux sont influencés par la variation de la distance inter particule suivant la direction perpendiculaire à la polarisation incidente comme rapporté dans l'étude menée par **A. D. Humphrey et W. L. Barnes [4]**.

L'augmentation de la période du réseau entraîne la déviation de la branche SLR_{sup} des anomalies de Rayleigh comme observé sur les spectres d'extinction précédents. Cela a pour conséquence la réduction de la composante du vecteur d'onde diffracté dans le plan comme le montre l'équation suivante :

$$|\vec{k}_{a,\parallel}| = \frac{2\pi}{a} \sqrt{n^2 + m^2} \quad (III.5)$$

De ce fait, au niveau de chaque NP les contributions des vecteurs d'onde diffractés dans le plan (d'ordres $(+1,0)$, $(-1,0)$, $(0,+1)$ et $(0,-1)$) au vecteur d'onde total diminuent. Par conséquent, ce dernier se rapproche de plus en plus de celui de l'onde incidente. On constate alors sur les cartographies que les charges s'éloignent des centres des faces et on distingue quatre pôles sur les bases des nano cylindres.

De plus, il est important de considérer le rapport entre la hauteur et la dimension des bases des NPs. En effet, les nano cylindres sont aplatis, ils ont une hauteur plus faible que le diamètre. De ce fait, quatre moments transverses peuvent se former dans la NP comme représenté sur le schéma de la figure III. 22 ci-dessous.

Dans ces conditions, les quatre zones de concentration qui apparaissent suivant les diagonales peuvent être attribuées aux recouvrements entre les champs de ces moments. En effet, on constate l'apparition de ces zones sur les cartographies des modes SLR_{sup} (voir figure III. 19), en particulier sur celles à $10nm$ au-dessus du réseau. De plus, les cartographies obtenues au-dessus de la couche organique de $100nm$ appuient ces interprétations. De plus, la contribution des moments induits par le champ incident alimente ce processus et augmente le recouvrement pour former des lignes d'intensité longitudinales. En d'autres termes, cela met en évidence la nature hybride des modes SLRs qui résulte de la contribution des moments induits par les anomalies de Rayleigh à celle de la polarisation des NPs par le champ incident.

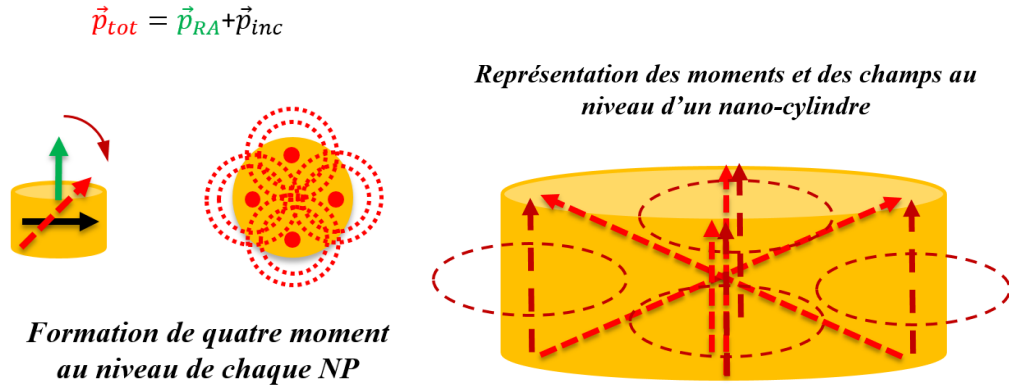
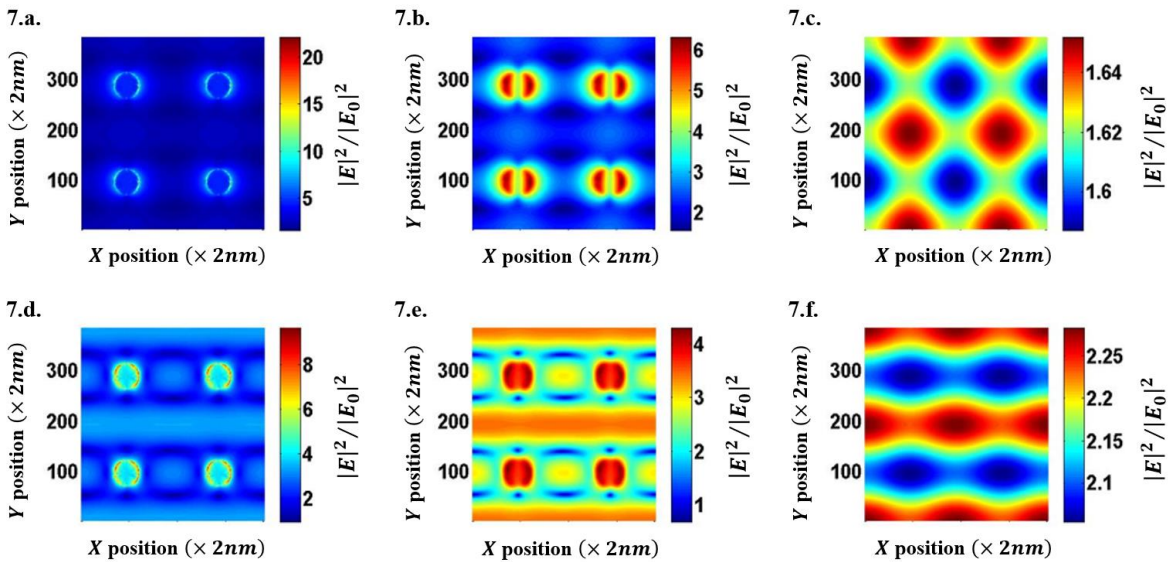


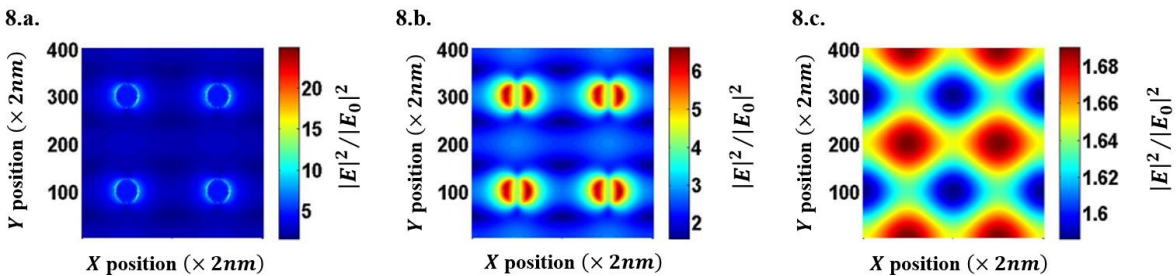
Figure. III.22 : Moments dipolaires induits par l'excitation des anomalies de Rayleigh et de la polarisation de la NP par le champ incident.

Sur le domaine de périodicité allant de $p = 380nm$ à $p = 430nm$, les processus décrits précédemment subissent d'importantes modifications.

$P = 380nm$



$P = 400nm$



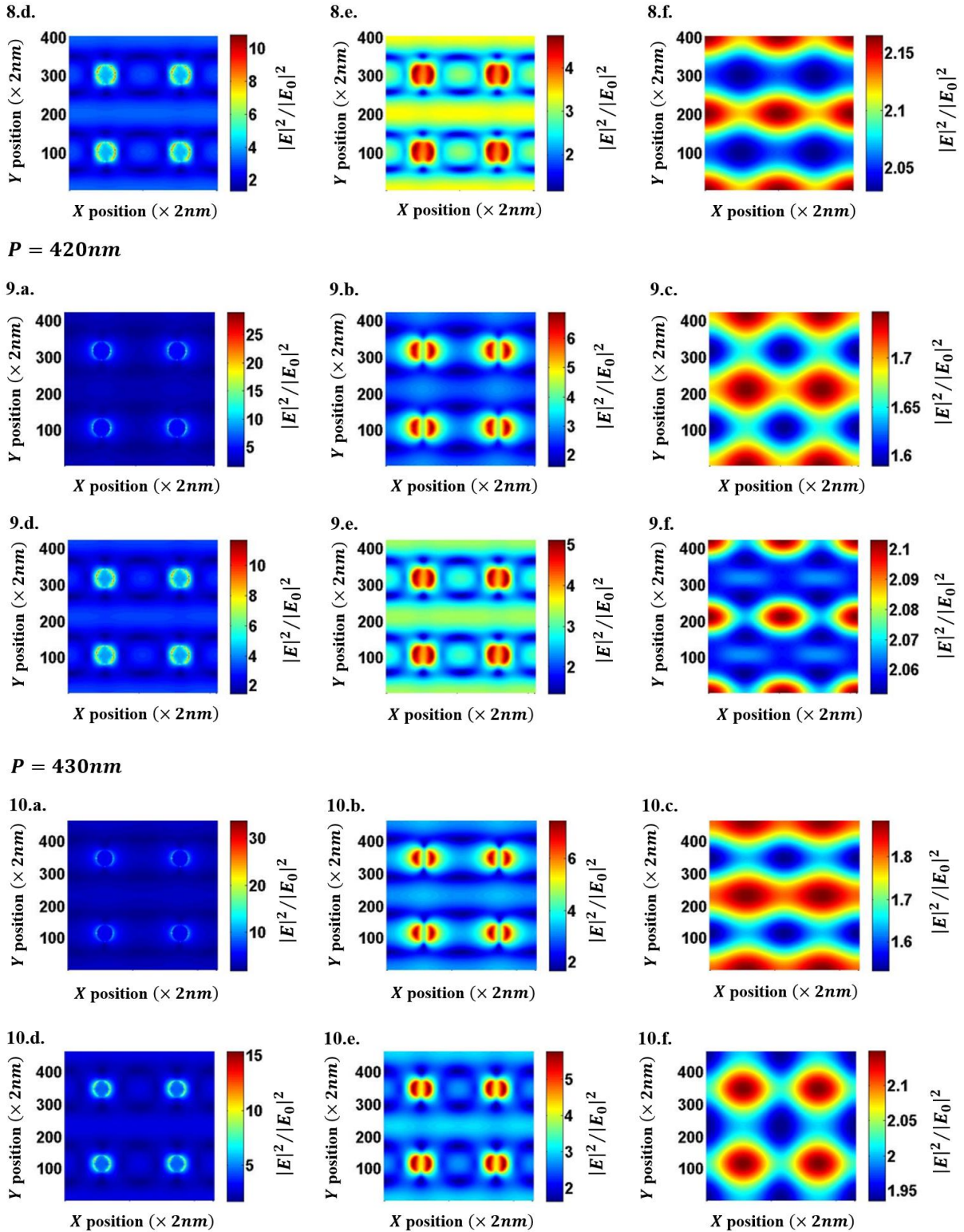


Figure. III.23 : Distributions spatiales de l'intensité du champ électrique pour les réseaux de périodicités allant de $380nm$ à $430nm$. Les figures *a, b* et *c* concernent la branche LSPR suivant des détections réalisées au-dessus des NPs, à $10nm$ au-dessus du réseau dans l'organique et au-dessus de la couche organique de $100nm$, respectivement. Les figures d'intensités *d, e* et *f* sont associées à la branche SLR réalisées au-dessus des NPs, à $10nm$ au-dessus du réseau dans l'organique et au-dessus de la couche organique de $100nm$, respectivement.

Sur cet intervalle la distribution du champ associé à la branche LSPR est totalement modifiée. Les cartographies du champ au-dessus des NPs révèlent une réduction de l'aspect localisé. De plus, celles réalisées au-dessus de la couche organique montrent l'augmentation du recouvrement entre les champs dans la direction longitudinale donnée par la polarisation du champ incident. Ces effets mettent en évidence la modification des mécanismes de couplages et de la nature du mode excité dans les réseaux. En effet, l'augmentation de la distance inter particule permet de rapprocher les anomalies de Rayleigh de la branche initiale LSPR.

En particulier, pour cette branche à $p = 360nm$ et contrairement à ce qui est observé dans le cas de modes plasmoniques les champs de ces modes (voir figure III. 23.7) se recouvrent dans la direction du champ incident. Cet effet coïncide avec l'intersection de la branche LSPR avec les anomalies de Rayleigh dans l'ITO ($\lambda_{RA,sub}$) et l'apparition de la troisième branche de dispersion sur la cartographie d'extinction.

De la même façon, les cartographies associées aux modes SLR_{sup} montrent une importante réduction de la délocalisation du champ. Cet effet est de plus en plus important selon que la branche SLR_{sup} s'éloigne des anomalies de Rayleigh et se rapproche de λ_{LSPR} . On constate alors que les quatre pôles à la surface des NPs se dissipent et que la distribution des charges se rapproche d'une distribution dipolaire. Parallèlement à ces effets, on observe la disparition des zones de recouvrements diagonales entre les champs des NPs.

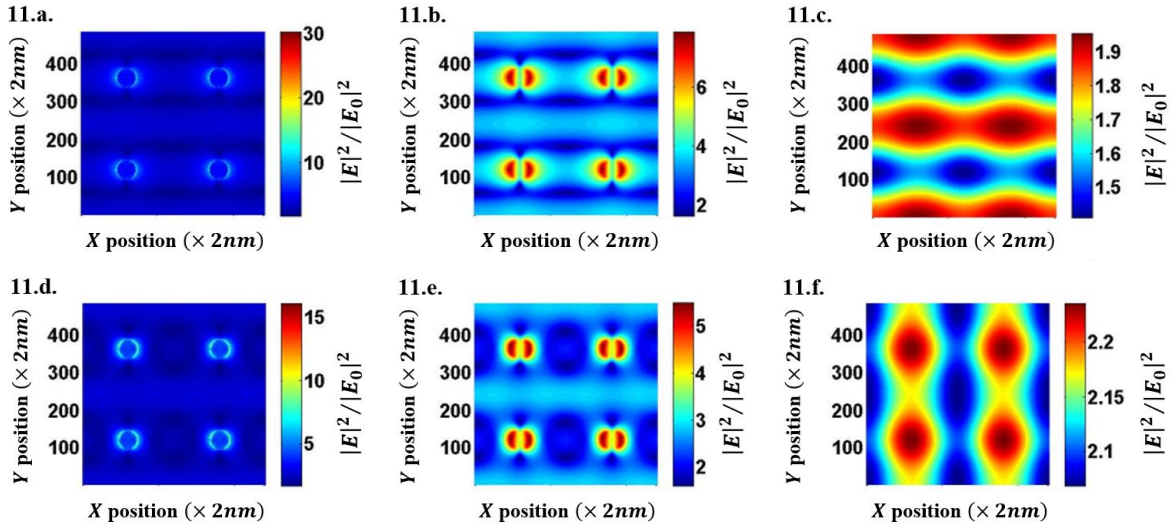
Tous ces comportements sont observés lorsque le décalage spectral entre la branche SLR_{sup} et les anomalies de Rayleigh dans l'organique devient important. En effet, le processus de diffraction dans le plan est fortement réduit ce qui supprime les moments additionnels générés par les anomalies de Rayleigh. Par conséquent, le vecteur d'onde au niveau de chaque NP est dominé par la contribution de l'onde incidente et le champ est essentiellement suivant la direction longitudinale. Cela explique l'apparition de deux pôles sur les surfaces des NPs.

Les cartographies obtenues à $p = 430nm$ montrent la modification des mécanismes pour les deux modes des branches LSPR et SLR. Cette période marque le passage vers de nouvelles dynamiques de couplage entre les NPs. En effet, elle correspond à la période d'intersection entre la branche LSPR et les anomalies de Rayleigh dans le milieu organique $\lambda_{RA,sup}$. On constate alors une importante localisation du champ pour le mode SLR et une intensification du processus de délocalisation pour la branche LSPR.

Dans la dernière zone au-delà de $430nm$ (figure III. 24) on obtient une inversion complète des processus initialement observés. Les NPs dans le cas de la branche SLR présentent des moments dipolaires dans la direction de polarisation avec un recouvrement des champs dans la direction transverse dans le plan. De plus, on observe également la délocalisation du champ dans le cas du mode de la branche LSPR. En effet, les cartographies au-dessus de la couche organique montrent une inversion des directions de recouvrements entre les champs. Ainsi, on constate que dans ce cas celles-ci se situent entre les lignes des NPs dans la direction de polarisation du champ incident.

Par ailleurs, on note que les résultats obtenus à partir de ces calculs numériques s'accordent avec les comportements observés sur les spectres d'extinction.

$P = 460nm$



$P = 480nm$

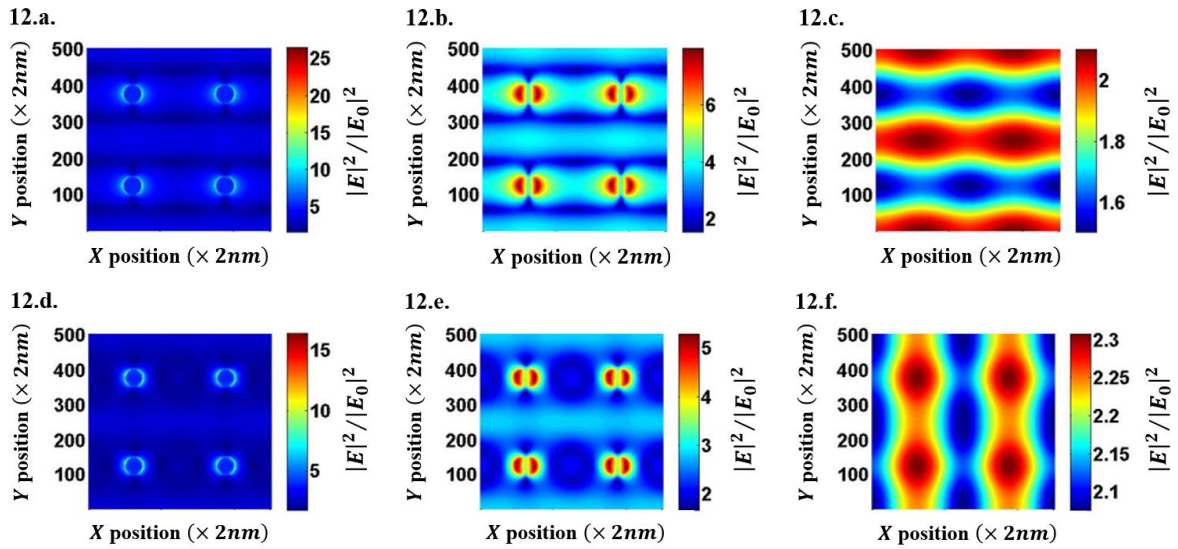


Figure. III.24 : Distributions spatiales de l'intensité du champ électrique pour les réseaux de périodicités $460nm$ et $480nm$. Les figures *a*, *b* et *c* concernent la branche LSP suivant des détections réalisées au-dessus des NPs, à $10nm$ au-dessus du réseau dans l'organique et au-dessus de la couche organique de $100nm$, respectivement. Les figures d'intensités *d*, *e* et *f* sont associées à la branche SLR réalisées au-dessus des NPs, à $10nm$ au-dessus du réseau dans l'organique et au-dessus de la couche organique de $100nm$, respectivement.

2.3.4. Discussion générale et synthèse

Les résultats obtenus grâce à l'analyse spectrale ainsi que ceux observés sur les cartographies numériques montrent qu'à courtes périodes, pour de faibles distances inter-particules, les réponses des réseaux métalliques sont dominées par les effets plasmoniques des NPs. Cela est vrai lorsque le décalage spectral entre la LSPR de la NP (λ_{LSPR}) et les anomalies de Rayleigh (λ_{RA}) dans le milieu est important [5]. Les dynamiques associées à de tels réseaux se déroulent principalement en champ proche [7]. On observe alors une forte exaltation et une localisation de l'énergie à proximité des surfaces des NPs. Comme montré par le calcul du facteur de qualité, les durées de vie de ces modes

sont courtes et les effets d'amortissement importants. On observe alors des réponses larges et intenses autour de λ_{LSPR} . Ce type de réseaux se comporte comme un ensemble d'éléments résonants découplés, dont la réponse est donnée par la somme des LSPR des NPs qui composent le réseau. Pour des périodes plus importantes lorsque le décalage spectral entre la résonance LSPR d'une NP individuelle et les anomalies de Rayleigh λ_{RA} devient suffisamment petit, des réponses collectives peuvent être obtenues. En particulier l'apparition des anomalies de Rayleigh dans le milieu organique permet d'exciter efficacement le mode transverse de réseau. On observe alors l'établissement d'un processus de transfert d'énergie entre la LSPR et les modes SLR.

Ce mécanisme se manifeste par le décalage et la modification des largeurs spectrales des résonances. Dans ces conditions, deux périodes caractéristiques peuvent être définies. La première correspond à l'intersection de la branche LSPR avec les anomalies de Rayleigh dans le substrat d'ITO. A cette période on observe l'apparition d'une troisième branche sur les cartographies d'extinction qui est attribuée à l'excitation de modes collectifs dans le substrat. On suppose qu'une partie de l'énergie du mode plasmon est communiquée au mode SLR_{sub} dans l'ITO. Cela permet d'intensifier la résonance et de la rendre observable sur les spectres des réponses optiques. La seconde période particulière est associée à l'intersection entre la branche LSPR et les anomalies de Rayleigh dans le superstrat. On observe alors un fort rétrécissement de la branche LSPR et la localisation de la branche SLR_{sup} en λ_{LSPR} . Au-delà, l'augmentation de la période entraîne une inversion des tendances. La branche LSPR suit l'évolution des anomalies de Rayleigh dans l'organique, on observe la diffusion et la localisation de la branche SLR_{sup} en λ_{LSPR} ainsi que la disparition de la troisième branche SLR_{sub} .

Tous ces résultats montrent le rôle déterminant des anomalies de Rayleigh dans les réponses des réseaux. Dans ce contexte, on retrouve la condition de résonance établie dans le cadre de l'approximation des dipôles couplés. En effet, elle s'exprime à travers la LSPR associée à la polarisabilité α de la NP et les anomalies de Rayleigh qui introduisent l'effet géométrique du réseau donné par le terme somme S . En somme, la diffraction dans le plan entraîne la formation de moments transverses dans le réseau et le couplage entre les champs de ces moments induits permet d'exciter une réponse collective. De tels effets sont obtenus grâce à la coexistence des modes plasmons (λ_{LSPR}) et des anomalies de Rayleigh (λ_{RA}) sur une même gamme spectrale.

Cette première partie de l'étude des réponses de réseaux a permis de mettre en évidence la nature des modes excités dans les réseaux. Dans les sections qui suivent, on se propose d'étudier ces systèmes en interactions avec des émetteurs organiques. L'intérêt est d'étudier l'influence de tels modes sur les propriétés spatiales et spectrales de molécules actives dans le but d'exalter le processus d'émission. En particulier, on s'intéresse à l'étude des dynamiques de désexcitations et la directivité des faisceaux émis par des molécules organiques.

3. Etude de l'influence des modes de réseaux sur la durée de vie d'émetteurs organiques

Dans cette section on s'intéresse à l'influence des modes de réseaux sur le mécanisme de désexcitation des molécules organiques. En particulier, on se propose d'étudier la durée de vie des états excités de molécules organiques pompées optiquement en fonction de la période du réseau. Pour ce faire, une couche organique de 50nm d'épaisseur, constituée de systèmes de type *guest:host* est déposée au-dessus des réseaux de NPs métalliques.

Les réseaux considérés sont ceux constitués de nano cylindres de 100nm de diamètre avec des périodes allant de 190nm à 455nm . La couche organique est une matrice d'*Alq3* dopée avec des molécules de *DCM*. Dans ce type de système, ce sont les molécules de la matrice hôte qui sont initialement excitées. Celles-ci transfèrent ensuite l'énergie vers les molécules du dopant par un processus de type Förster [14].

Les molécules d'*Alq3* (Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)) sont largement utilisées comme matrice hôte. Elles présentent une absorption à $\lambda_{ex} \sim 390\text{nm}$, et un pic d'émission dans le vert autour de 500nm . Le spectre d'absorption des molécules de *DCM* est large. Il recouvre une gamme de longueur d'onde allant de 200nm à 600nm avec un maximum qui dépend de la polarité du milieu. Plus celle-ci est grande et plus la longueur d'onde d'absorption est décalée vers le rouge [15]. La longueur d'onde d'émission de la couche *guest:host* dépend de la concentration du dopant dans la matrice : plus elle est élevée et plus l'émission est décalée vers la gamme des faibles énergies. La figure III. 25 ci-dessous montre le spectre d'émission de la couche organique déposée au-dessus des réseaux.

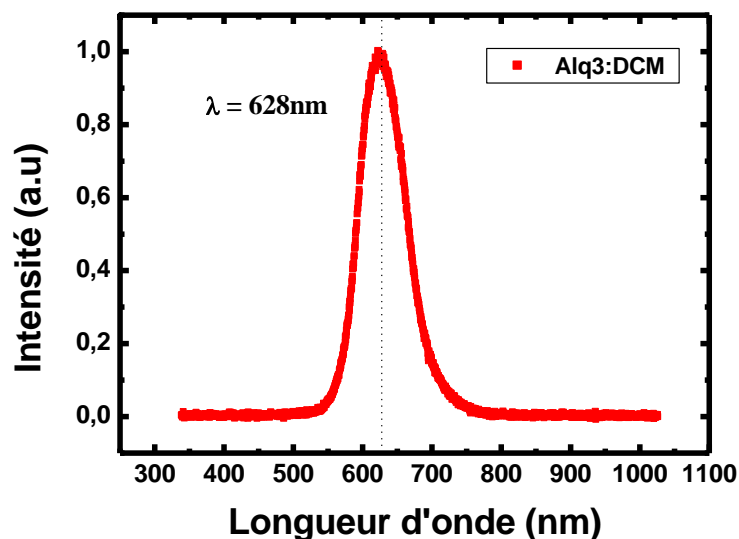


Figure. III.25 : Spectre d'émission de la couche organique Alq3 :DCM dopée à 2% déposée au-dessus des réseaux de NPs métalliques

Le dopage réalisé pour la couche d'*Alq3* est de 2%. Cela permet d'obtenir un maximum d'émission situé dans le rouge à 600nm . Cet intervalle couvre celui des résonances des réseaux d'argent réalisés. Les matériaux de la couche organique sont déposés par évaporation thermique sous vide à $P = 2 \cdot 10^{-7}\text{ torr}$. Le creuset contenant les molécules d'*Alq3* est chauffé à $T \sim 180^\circ\text{C}$ pour un dépôt contrôlé à une vitesse d'environ 2Å/s .

3.1. Technique de caractérisation

Afin de mener cette étude, nous avons réalisé un montage optique qui permet de mesurer la durée de vie de fluorescence des émetteurs excités. La figure III. 26 montre une image et le schéma du banc réalisé

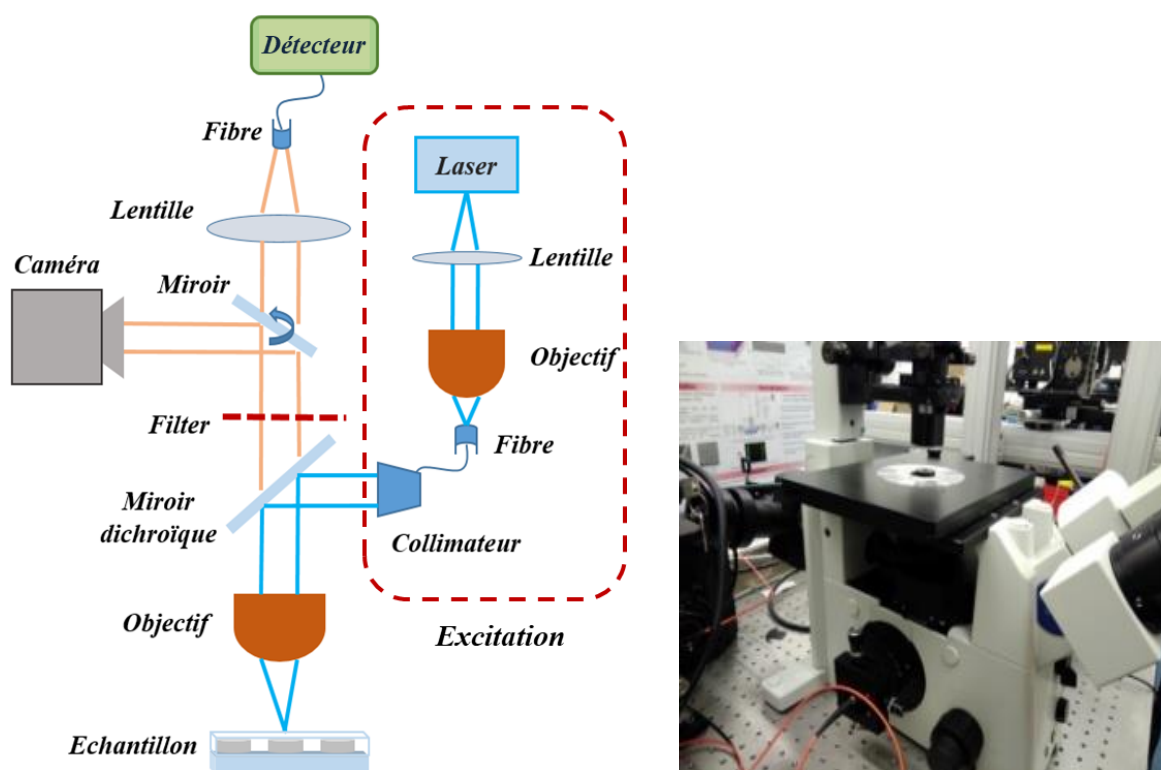


Figure. III.26 : Image et schéma de principe du banc optique réalisé pour la mesure des durées de vies des états excités de molécules organiques sous pompage optique.

Dans ce dispositif les réponses des échantillons sont collectées par réflexion. Les molécules de la matrice hôte sont excitées à 403nm par un laser picoseconde de largeur temporelle maximale $\tau \sim 100\text{ps}$, de puissance à pic 496mW avec une fréquence de 1MHz . Le signal de pompe est injecté à travers un objectif d'ouverture numérique $NA_{obj-1} = 0,25$ par une lentille achromatique et asphérique de distance focale $f_{lens} = 3,1\text{mm}$. Le diamètre du faisceau à l'entrée de l'objectif est donné par le diamètre de la lentille $D_{lens} = 2f_{lens}NA_{lens} = 6\text{mm}$, qui est inférieur à celui de la lentille arrière de l'objectif $D_{obj-1} = 2NA_{obj-1} \frac{f_{tube\ length}}{M} = 9\text{mm}$. Ce dernier permet de focaliser les faisceaux à l'entrée d'une fibre d'ouverture numérique $NA_{fibre} = 0,22$. Le diamètre récupéré dans la fibre est de $D_{fibre} = 2WD \frac{NA_{fibre}}{\sqrt{1-(NA_{fibre})^2}} \sim 4.78\text{mm}$ ce qui représente environ 70% de la surface totale de la tâche à la sortie de l'objectif. Le signal passe ensuite par un collimateur d'ouverture numérique $NA_{coll} = 0,26$ et de focale $f_{coll} = 34,74\text{mm}$ qui l'envoie sur un miroir dichroïque incliné à 45° . Celui-ci permet la réflexion de la composante bleue de la pompe qui est focalisée sur l'échantillon par un objectif d'ouverture numérique $NA = 0,7$.

Les faisceaux issus de la désexcitation des molécules organiques passent par un filtre passe-haut qui ne transmet que la composante issue des molécules de *DCM*. Celle-ci arrive sur un miroir incliné qui redirige le signal de sortie vers un système de lentilles de focale $f_{système} = 120\text{mm}$. Enfin, les faisceaux sont injectés dans une fibre de $105\mu\text{m}$ de diamètre et d'ouverture numérique $NA_{fibre} = 0,22$ reliée à un compteur à photon unique *TCSPC* (*Time correlated single photon counting*) [16].

C'est à partir des résultats fournis par le *TCSPC* que l'on calcule les durées de vie des émetteurs organiques. Ce dernier permet d'obtenir le profil en intensité des faisceaux émis en fonction du temps lors d'une excitation ultra courte, typiquement un pulse laser. La reconstruction du profil de fluorescence provient de l'enregistrement des événements (détectons d'un seul photon) sur plusieurs cycles d'excitation. C'est grâce à l'analyse de ces courbes qu'on obtient les durées de vie des états excités.

3.2. Résultats et discussions

L'étude de la durée de vie des émetteurs organiques est réalisée en fonction de la période du réseau de NPs d'Ag. Les résultats des mesures sont représentés sur la figure *III. 27*.

Les courbes obtenues sont décroissantes ce qui est typique d'un processus de désexcitation. En effet, cela traduit la nature probabiliste avec une évolution donnée par $P \propto e^{-t/\tau}$. On définit ainsi la durée de vie des états excités τ comme l'inverse du taux de désexcitation γ [17]. Aussi, elle est d'autant plus courte que le taux de désexcitation γ est élevé.

La durée de vie de fluorescence τ des molécules organiques des systèmes contenant un réseau sont calculées à partir des courbes précédentes. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau *III. 1* ci-dessous.

Dans le cas de la structure de référence sans NPs constituée uniquement du substrat verre/*ITO* recouvert de la couche organique, la durée de vie des états excités est de $\tau_0 = 1.57ns$. Pour les systèmes qui contiennent les réseaux courtes périodes, une importante réduction de la durée de vie est observée. En effet, celle-ci atteint une valeur minimale de $1.09ns$ pour $p = 210nm$. On constate également que les durées de vies pour les systèmes contenant des réseaux qui supportent des modes collectifs sont plus importantes que celles obtenues pour des réseaux courtes périodes. On constate que l'augmentation de la périodicité du réseau entraîne l'augmentation de la durée de vie des états excités qui atteint $1,5ns$ à $p = 455nm$.

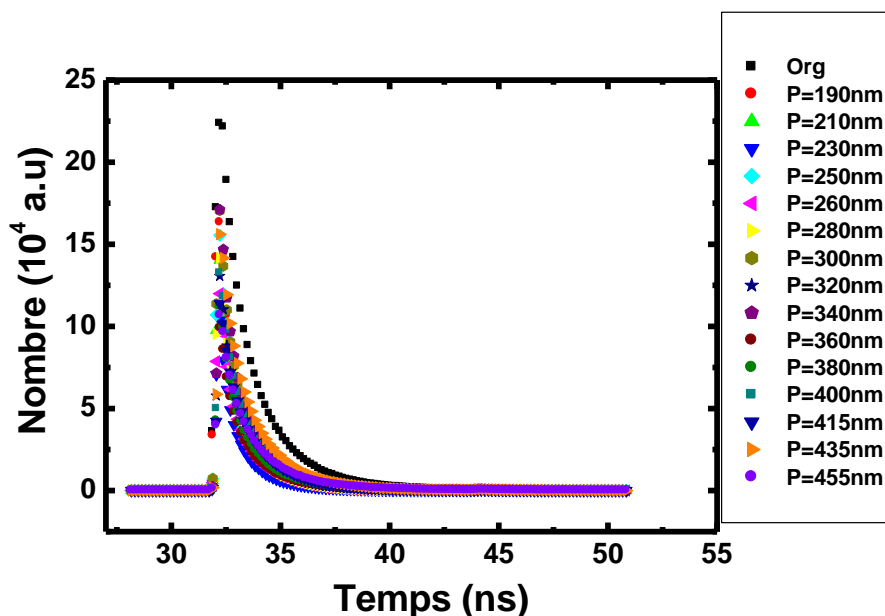


Figure. III.27 : Courbes de décroissance des durées de vies des molécules organiques de la couche d'Alq3:DCM sous pompage optique en fonction de la période du réseau métallique.

Tableau III. 1 : Durées de vie des états excités et taux de réduction de la durée de vie pour les molécules de la couche d'Alq3:DCM suivant les différentes périodicités de réseaux.

Période (nm)	Durée de vie Alq3:DCM (ns)	Taux de réduction de la durée de vie (%)
Sans NPs	1.57	
190	1.1	29.8
210	1.09	30.6
230	1.14	27
240	1.18	24.5
260	1.21	22.4
280	1.22	22.2
300	1.25	20.4
320	1.25	20.3
340	1.27	19.1
360	1.29	17.9
380	1.32	15.7
400	1.37	12.5
415	1.45	7.3
435	1.49	5
455	1.5	4.1

Les résultats obtenus montrent que de courtes durées de vie sont obtenues pour des réseaux de faibles périodicités qui sont dominés par les réponses plasmoniques des NPs. À l'inverse, l'excitation de modes collectifs dans les réseaux ne permet pas d'observer cette réduction importante. On note que

pour les périodes associées à l'excitation de modes SLR les durées de vies se rapprochent de la valeur de référence τ_0 .

Afin de quantifier les modifications induites par ces réseaux sur la durée de vie des états excités on rapporte le taux de réduction de la durée de vie des états excités F . Ce dernier est équivalent au facteur de Purcell [18] qui donne le rapport entre les taux de désexcitations en présence et en absence de réseaux tel que :

$$F = \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{\tau_0}{\tau} \quad (III.6)$$

Plus précisément, il rend compte de l'accélération du processus de désexcitation des molécules. Les taux de réduction de la durée de vie (en pourcentage) pour les différents systèmes sont représentés sur la figure III.28 ci-dessous

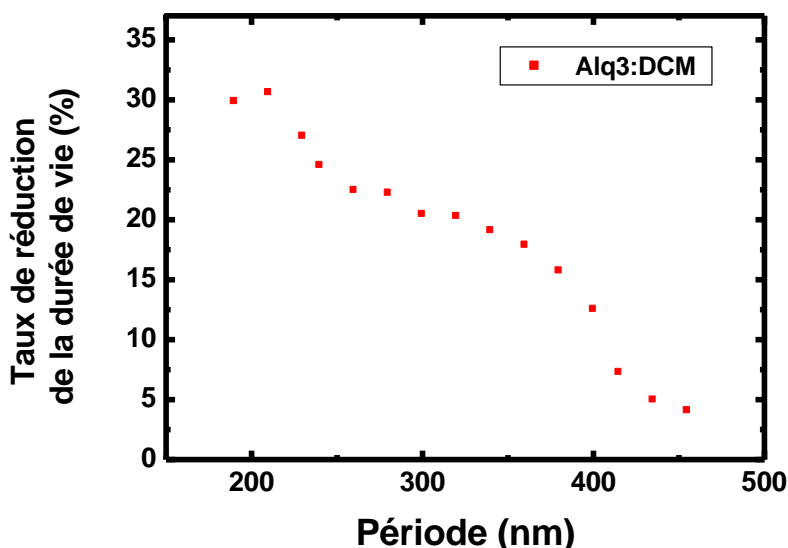


Figure. III.28 : Taux de réduction de la durée de vie des molécules organiques d'Alq3:DCM en fonction de la période du réseau métallique

L'utilisation de réseaux de courtes périodes permet d'atteindre une réduction de 30% de la durée de vie pour les molécules organiques. On observe ensuite la diminution de ce taux en fonction de la période du réseau. En effet, il n'est que de ~4% pour un réseau de période $p = 455\text{nm}$.

Ces résultats mettent en évidence l'influence de la LSPR des NPs métalliques sur les dynamiques de désexcitations des molécules organiques. Comme rapporté dans le chapitre I le processus de désexcitation est un mécanisme qui se déroule en champ proche [19]. Il est lié aux propriétés du milieu où sont placées les molécules. Ces propriétés sont données en termes de densité d'états disponible dans l'espace libre. De ce fait, la présence d'une cavité dans l'environnement immédiat des émetteurs permet de modifier localement la densité d'états libres et par conséquent le taux de désexcitation de ces émetteurs. Plus précisément, cela permet d'augmenter le taux de désexcitation ce qui se manifeste par la réduction de la durée de vie de fluorescence.

Pour les réseaux courtes périodes, les NPs métalliques supportent des modes LSPR dont les résonances sont larges et intenses. Il est important aussi de souligner que dans l'étude proposée les

modes LSPR qui sont excités ne sont pas en majorité dipolaires. En effet, dans ces systèmes les NPs sont soumises aux faisceaux produits par les émetteurs. Ces derniers sont assimilés à des dipôles ponctuels oscillants près des surfaces métalliques. Les champs électriques qu'ils génèrent en champ proche évoluent en fonction de la distance en $1/d^3$ [18]. De plus, les molécules ont des dimensions très faibles devant celles des NPs, ce qui entraîne que les champs qui pénètrent dans la NP ne sont pas homogènes sur tout le volume. Par ailleurs, la contribution d'un grand nombre de molécules peut donner lieu à des distributions de champs très complexes à proximité des NPs et peut induire l'apparition de plusieurs zones d'accumulations de charges sur les surfaces des NPs.

En somme, un réseau dominé par les réponses plasmoniques des NPs peut être assimilé à un ensemble de nano cavités qui peuvent générer d'importantes dynamiques en champ proche. L'excitation de modes plasmons met en jeu une grande densité d'électrons de faibles vitesses de groupe [5]. Comme rapporté dans le chapitre I, la présence de modes de faibles vitesses de groupe permet d'atteindre de très hauts facteurs de Purcell (équation I. 73). Ainsi, les modes plasmons peuvent fournir à l'émetteur d'autres voies dans lesquelles l'énergie est transmise. Ce processus permet d'accélérer le processus de désexcitation qui se traduit par la réduction des durées de vie des états excités.

Les faibles taux de réduction de la durée de vie obtenus pour les systèmes contenant des réseaux de grandes périodicités sont attribués à la réduction de la contribution plasmonique dans les réponses des réseaux. En effet, l'étude précédente a permis de montrer l'excitation de réponses collectives pour ces réseaux. Celles-ci sont dominées par des processus de diffraction et montrent une importante délocalisation du champ [7, 20]. Dans ce cas, les NPs du réseau agissent comme des nano antennes. Une autre interprétation peut être donnée et qui pourrait expliquer la diminution des taux de réduction de la durée de vie. Les modes SLR sont excités grâce à la présence des anomalies de Rayleigh. Ils présentent ainsi une composante photonique avec un comportement délocalisé. Ce mécanisme met en jeu l'excitation d'ordres de diffraction dans le plan du réseau qui concerne la propagation de photons. Comme rapporté précédemment dans le chapitre I, le facteur de Purcell est inversement proportionnel à la vitesse de groupe du mode excité dans la cavité [21]. Par conséquent, en raison de la grande célérité des photons en comparaison avec celles des électrons des modes plasmons, de plus faibles facteurs de Purcell peuvent être observés.

Pour les périodes $p \geq 430nm$ on s'attend à retrouver un taux de réduction de la durée de vie élevé en raison de l'inversion des comportements des deux branches associées aux modes des réseaux. En effet, les résultats d'extinction ont montré qu'au-delà de la période d'intersection à $p \sim 430nm$, on retrouve une résonance large et localisée pour le mode de la branche SLR. Toutefois, on constate que le taux de réduction de la durée de vie est faible. Aussi, il est important de souligner que l'observation de faibles taux est également liée à la diminution du nombre de NPs dans les réseaux de grandes périodicités. En effet, cela réduit nécessairement la contribution des modes plasmons dans les réponses des réseaux, qui sont à l'origine de l'effet cavité et de la réduction de la durée de vie des molécules.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la délocalisation du champ associée aux modes SLR permet le couplage d'une plus grande densité d'émetteurs avec les NPs du réseau. Pour ces émetteurs situés loin des NPs, seuls les modes dipolaires des nanoparticules interviennent dans les processus d'interactions. Toutefois, les faibles réductions de la durée de vie obtenus montrent que le mode dipolaire de la NP ne contribue que faiblement à augmenter la densité d'états locale.

Les résultats obtenus concernant les durées de vie des états excités des molécules révèlent que l'excitation de modes plasmons est à l'origine de la réduction de la durée de vie des molécules. En particulier, ces effets résultent des dynamiques d'exaltation et de localisation des champs plasmoniques qui se déroulent en champ proche. On en déduit que les modes plasmons qui participent de manière efficace à ces mécanismes sont les modes fortement confinés d'ordres supérieurs. Cette étude montre que ces derniers augmentent le nombre de voies dans lesquelles les molécules peuvent se désexciter. Cela entraîne l'accélération du processus de désexcitation qui se manifeste par une réduction de la durée de vie pour les émetteurs.

3.3. Etude des mécanismes d'interactions dans le cas d'un couplage en champ lointain

Cette partie de l'étude a pour but de mettre en évidence le rôle des modes LSPRs d'ordres supérieurs et l'aspect champ proche du mécanisme de désexcitation des molécules. Pour ce faire, l'interaction entre les réseaux de NPs et les émetteurs est étudiée en considérant une distance de séparation de $50nm$.

Dans ces structures, les réseaux de NPs sont séparés de la couche organique Alq3:DCM par une couche de fluorure de Lithium (LiF) de $50nm$ d'épaisseur comme montré sur le schéma de la figure III.29. A cette distance on suppose que seules des interactions en zone intermédiaire et champ lointain peuvent intervenir dans le processus de couplage. Dans ce cas, on suppose que c'est le mode dipolaire des NPs qui intervient le plus efficacement dans le couplage entre les NPs et les molécules de la couche organique.

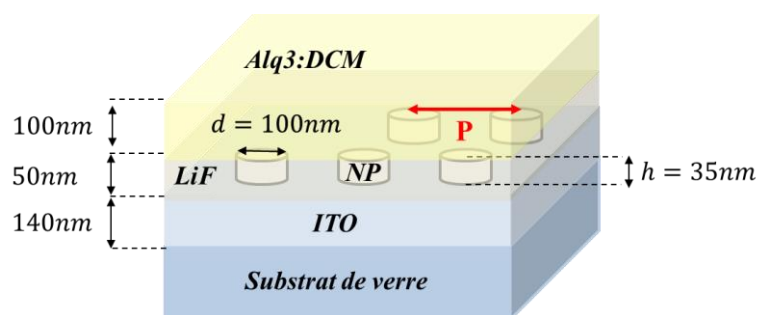


Figure. III.29 : Schéma de la structure réalisée pour l'étude du couplage NPs/émetteurs en champ lointain

On rapporte la figure III.30 ci-dessous la transmittance du fluorure de lithium (LiF) [22]. On constate que la couche de LiF constitue un milieu passif et transparent sur toute la gamme de fréquences étudiée. De ce fait, il est possible de négliger toute contribution provenant de ces molécules dans les mécanismes étudiés.

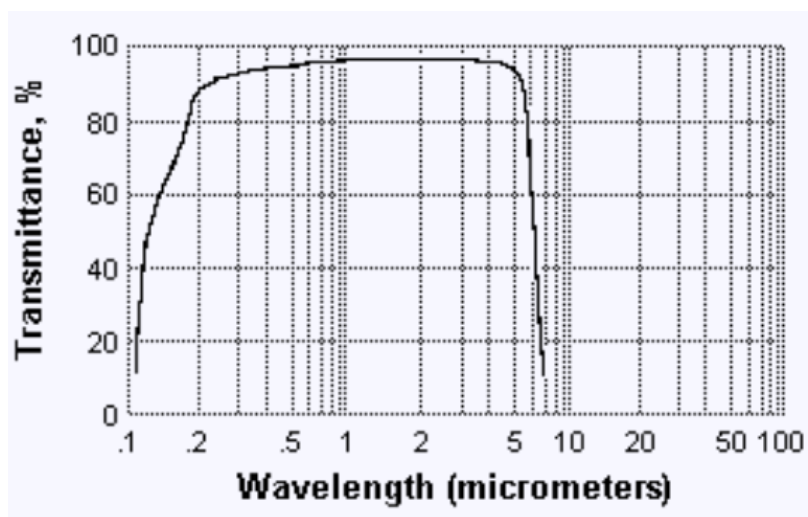


Figure. III.30 : Transmittance du fluorure de Lithium (LiF) rapportée de la source [22]

Les mêmes réseaux ont été réalisés avec des distances de séparations inter particules allant de $p = 240\text{nm}$ à 480nm . La figure III. 31 ci-dessous rapporte l'évolution du nombre de détection d'un photon unique en fonction de la durée de réception. Comme dans l'étude précédente, les durées de vie associées aux différentes périodicités de réseaux sont obtenues à partir des courbes précédentes et rapportées dans le tableau ci-dessous.

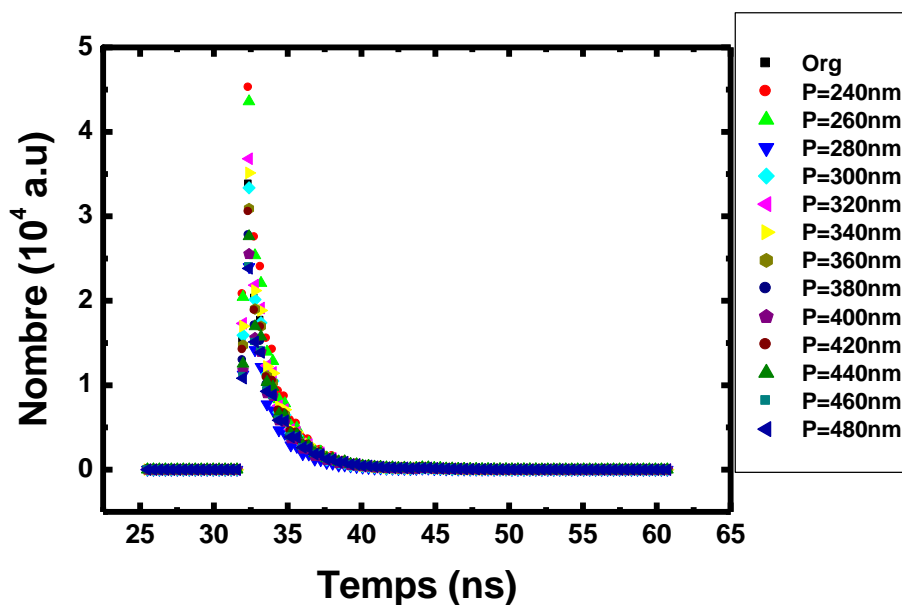


Figure. III.30 : Courbes de décroissance des durées de vies des molécules organiques de la couche d'Alq3 :DCM sous pompage optique en fonction de la période du réseau métallique dans le cas d'un couplage en champ lointain.

Tableau III.2 : Durées de vies des états excités et taux de réduction de la durée de vie des molécules de la couche d'Alq3:DCM suivant les différentes périodicités de réseaux dans le cas d'un couplage en champ lointain.

Période (nm)	Durée de vie Alq3:DCM (ns)	Taux de réduction de la durée de vie (%)
Sans NPs	1.73	
240	1.5	13.4
260	1.49	13.9
280	1.44	17.1
300	1.44	16.7
320	1.49	13.9
340	1.49	13.8
360	1.54	11.4
380	1.58	8.9
400	1.59	8.1
420	1.61	7.2
440	1.62	6.6
460	1.67	3.8
480	1.71	1.3
500	1.72	0.7

Le taux de réduction de la durée de vie en fonction de la période du réseau est représenté sur la figure III.32 ci-dessous.

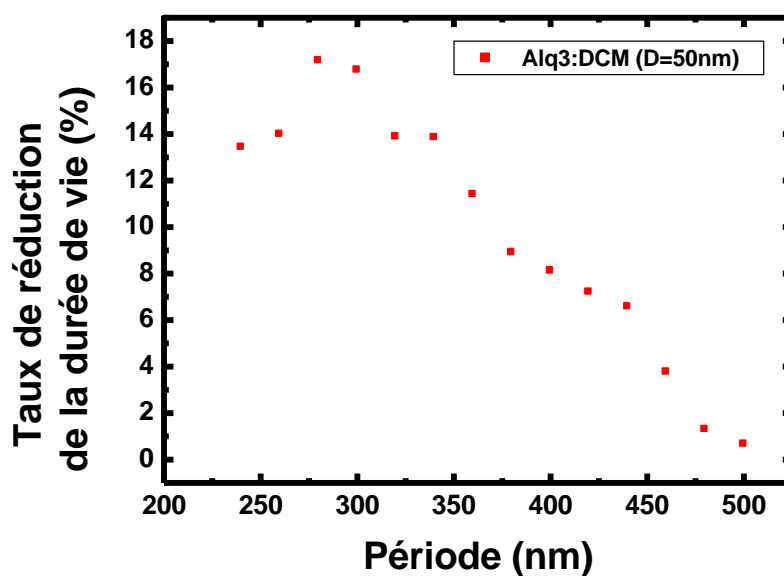


Figure. III.32 : Taux de réduction de la durée de vie des molécules organiques d'Alq3:DCM en fonction de la période du réseau métallique dans le cas d'un couplage en champ lointain.

Les mêmes observations peuvent être réalisées pour ce système. En effet, les plus grands taux de réduction sont obtenus à faibles périodicités tandis que l'augmentation de la distance inter particule n'induit qu'une faible amélioration du processus de désexcitation. Par ailleurs, on constate que pour les réseaux de périodes $p \leq 400nm$, ces taux sont deux fois moins importants que ceux observés lorsque les molécules sont placées à proximité des réseaux de NPs. En effet, dans ce cas le maximum d'exaltation est de 17% à $p = 260nm$ contre $\sim 30,6\%$ rapporté précédemment.

De plus, on observe que pour des réseaux de périodes p comprises entre $420nm$ et $460nm$, les taux de réduction de la durée de vie sont comparables à ceux obtenus dans le système précédent. En effet, on observe des taux de 7, 6 et 4% pour les périodes p autour de $420nm$, $440nm$ et $460nm$, respectivement.

La diminution du taux de réduction de la durée de vie sur l'intervalle des courtes périodes met en évidence l'influence de la LSPR dans le processus de désexcitation des molécules organiques. En particulier, cela révèle le rôle des modes plasmons d'ordres supérieurs. En effet, la couche de LiF a pour fonction de réduire la contribution de ces modes dans les processus de couplages entre les NPs et les émetteurs. Pour une épaisseur de couche de $50nm$, on suppose que seuls les modes dipolaires des NPs métalliques interviennent de manière efficace dans ces processus. Les NPs agissent alors comme des dipôles. Comme montré précédemment, le mode dipolaire n'influe pas de manière significative sur la densité d'états locale dans le milieu. De ce fait, on observe une réduction de l'effet de cavité qui se manifeste par de plus faibles taux de réduction de la durée de vie. Ainsi, la suppression de la contribution des modes d'ordres supérieurs entraîne le ralentissement du processus de désexcitation. De plus, les taux de réduction de la durée de vie qui sont obtenus dans le cas de réseaux qui supportent des modes SLR confirment la grande influence de la composante plasmonique sur la désexcitation des molécules organiques.

En conclusion, les résultats obtenus dans cette partie de l'étude de l'interaction réseaux-émetteurs montrent que la réduction de la durée de vie des molécules est liée à la présence de modes plasmons LSPR. En particulier, les modes d'ordres supérieurs fortement localisés à la surface des NPs. Ces derniers induisent une importante augmentation de la densité d'états libre dans le milieu. L'augmentation du nombre de voies disponibles entraîne l'accélération du mécanisme de désexcitation au cours duquel l'énergie issue des transitions des molécules est transférée vers les modes plasmons. De tels effets se déroulent en champ proche et font intervenir les molécules placées à proximité des surfaces des NPs [23].

Par ailleurs, il est important de souligner que ce mécanisme est indépendant de celui de l'augmentation du nombre de faisceaux produit. En effet, comme rapporté dans le chapitre I, l'effet cavité apporté par les NPs permet seulement d'accélérer le mécanisme de désexcitation. L'énergie issue de cette transition est ainsi transférée vers les modes plasmons. Dans le cas où le couplage s'effectue vers des modes radiatifs, il est possible d'observer une augmentation du taux d'émission. Dans le cas contraire, lorsque le transfert se fait vers des modes sombres, on observe l'extinction du processus de fluorescence.

4. Etude de l'influence des modes SLR sur la directivité de l'émission des molécules organiques

L'étude précédente a permis de mettre en évidence l'influence de réseaux de NPs métalliques sur le processus de désexcitation des molécules organiques. En particulier, elle a révélé qu'il est possible d'accélérer ce mécanisme grâce à l'excitation de réponses plasmoniques. Dans le même contexte qui concerne l'étude de l'interaction entre les réseaux et les molécules organiques, on s'intéresse dans cette section aux propriétés spatiales de l'émission.

En particulier, on se propose d'étudier l'influence de ces réseaux métalliques sur la directivité des faisceaux générés par les molécules organiques.

4.1. Principe de la méthode utilisée et conception expérimentale

Pour mener cette étude, nous avons développé un autre banc expérimental basé sur l'imagerie de Fourier [24]. Celle-ci permet de récupérer sous forme de cartographie la distribution spatiale de l'intensité lumineuse émise par un objet.

Le schéma de la figure III. 33 présente le principe de base de cette approche. Pour une source placée à la focale f d'une lentille, tous les faisceaux qui émergent de celle-ci avec le même angle d'inclinaison θ convergent vers le même point dans le plan focal image de la lentille. De ce fait, l'information collectée sur ce plan nous renseigne sur l'orientation des faisceaux émis par l'objet.

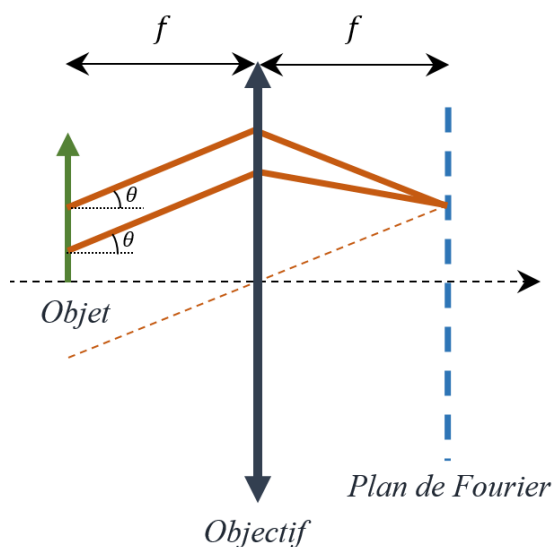
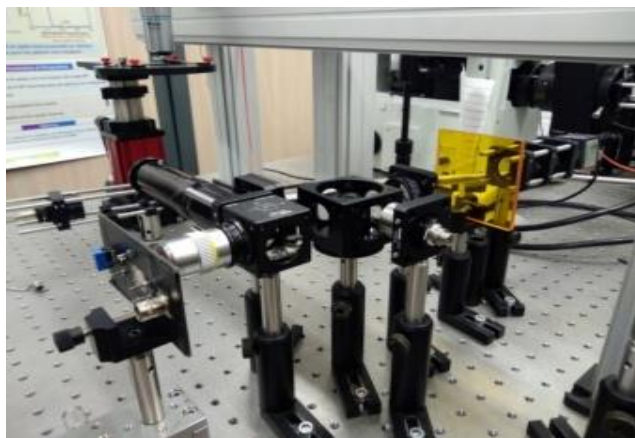


Figure. III.33 : Schéma de principe de l'imagerie de Fourier

Une bonne partie de ce travail a été consacrée à la réalisation du banc optique pour ces caractérisations. Une image et un schéma du dispositif sont présentés sur la figure III. 34 ci-dessous. Dans ce système la cartographie récupérée sur la caméra de détection est l'image de la distribution obtenue au plan focal de la lentille arrière de l'objectif utilisé pour collecter les faisceaux à l'entrée du dispositif de caractérisation.

Les échantillons sont placés sur un support à la distance de travail ($WD = 3,4mm$) d'un objectif d'ouverture numérique $NA = 0.6$. Cet objectif sert à focaliser le signal de pompe sur les échantillons et à récupérer les faisceaux produits dans les structures. Ces dernières sont excitées par une source laser impulsionnelle à $403nm$. Le signal qui entre dans l'objectif est dirigé vers un cube 50:50 qui sépare les faisceaux en deux parties : une partie est dirigée vers le système de détection et une autre vers celui dédié à l'observation. Dans la partie détection, les faisceaux sont focalisés par un doublet achromatique de focale $f_1 = 150mm$, placé à une distance $d \sim f_{objectif}$.

A la focale f_1 de cette lentille se construit l'image de l'objet dans l'espace réel. En d'autres termes, chaque point appartenant à ce plan est donné par les coordonnées d'espace telles que définies sur l'objet réel. On place ensuite un filtre afin de ne conserver que la composante rouge du signal issue de la désexcitation des molécules de *DCM* dans la matrice organique. Afin de caractériser de manière sélective les réponses des réseaux on réalise un filtrage spatial du signal détecté grâce à l'utilisation d'une fente de $400\mu m$. Enfin, on utilise un second doublet achromatique de focale $f_2 = 50mm$ pour passer à la représentation dans l'espace de Fourier. Ce dernier est défini par les vecteurs d'onde k_x et k_y que l'on observe sur une caméra *CCD* placée au niveau du plan focal arrière de ce doublet à $d = f_2$.



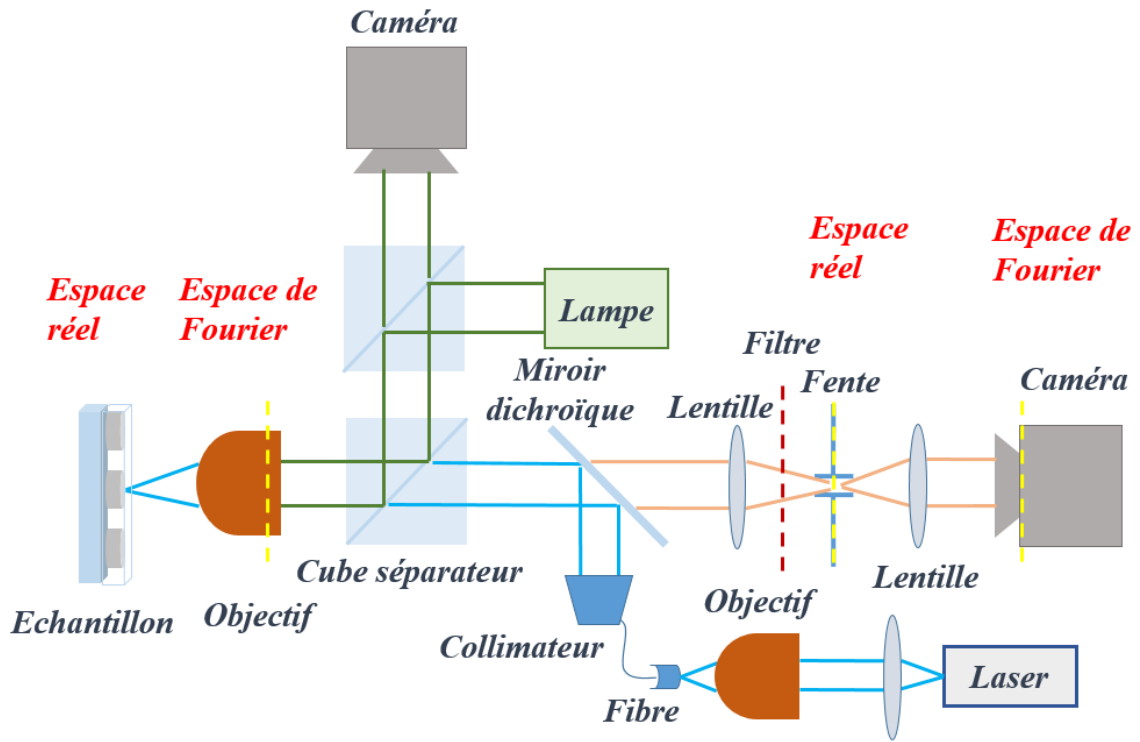


Figure. III.34 : Image et schéma du banc réalisé pour la caractérisation angulaire de l'émission par imagerie de Fourier.

Ainsi, chaque point détecté sur la caméra nous donne la puissance reçue par unité de surface tel que définie par la relation suivante :

$$I_{CDD} = I_{Fourier} = \frac{dP_{pixel}}{dS_{pixel}} \quad (III.7)$$

La figure III. 35 montre une image type de ce qui est obtenu sur la camera de détection.

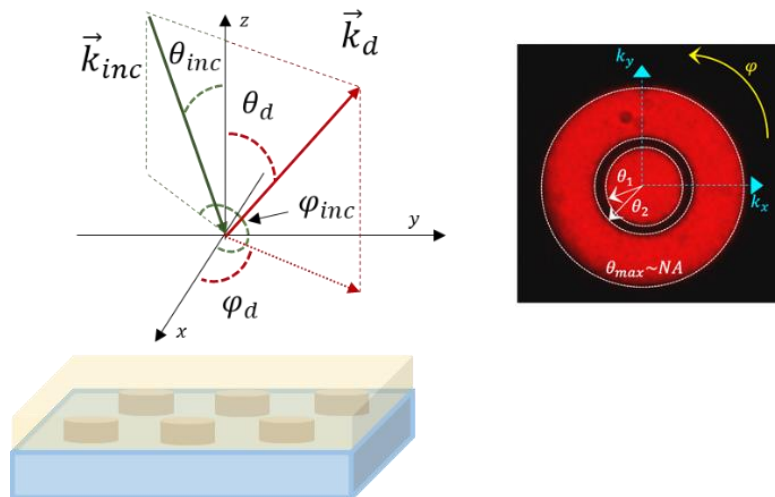


Figure. III.35 : Cartographie de l'émission obtenue sur la camera placée au plan de Fourier

Cette cartographie donne les composantes dans le plan des vecteurs d'onde des faisceaux émis par la structure. Plus précisément, elle rend compte de la distribution angulaire de l'énergie émise par l'échantillon. Elle est donnée dans l'espace de Fourier en coordonnées polaires, en fonction des angles d'inclinaisons des faisceaux émis ($\theta_d; \varphi_d$). L'angle θ_d donne l'inclinaison du faisceau par

rapport à la normale qui est confondue avec l'axe optique du système passant par le centre de l'objectif. La valeur de θ_d est donnée par le rayon sur la cartographie. De ce fait, plus θ_d est grand et plus la position du point d'impact du faisceau sur la caméra est éloignée du centre de la cartographie. Le rayon maximal observé correspond à l'angle maximal de détection $\theta_{max} \sim 36^\circ$ qui est limité par l'ouverture numérique de l'objectif utilisé.

L'angle φ_d sur la cartographie est l'angle azimutal qui balaye la surface autour de l'axe optique. Cette donnée nous renseigne sur la distribution des faisceaux dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon.

Un anneau sombre délimité par les angles $\theta_1 \sim 14^\circ$ et $\theta_2 \sim 20^\circ$ est présent sur toutes les cartographies. Celui-ci définit une zone d'angles morts qui est liée à une contrainte mécanique. En effet, la lentille à l'entrée de l'objectif de collection contient un anneau central qui empêche toute détection sur l'intervalle angulaire de 14° à 20° .

4.2. Résultats et discussions

Les cartographies angulaires de l'émission pour les systèmes organiques d'Alq3:DCM contenant les réseaux métalliques sont représentées sur la figure III.36 ci-dessous.

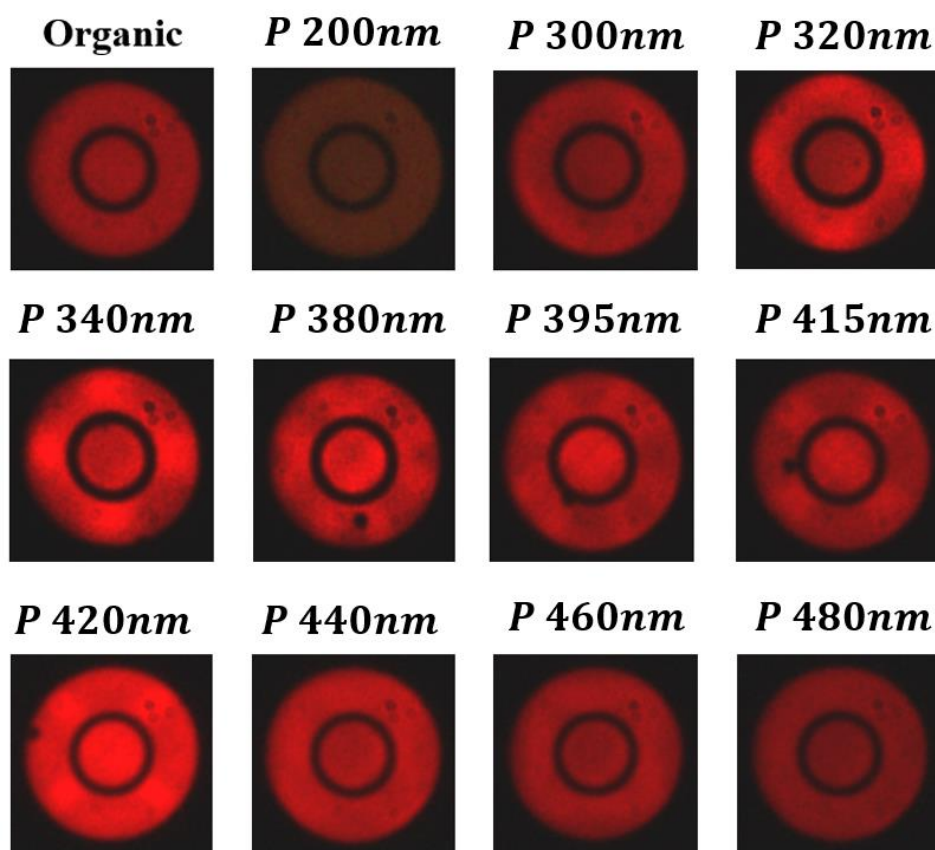


Figure. III.36 : Cartographies angulaires de l'émission des systèmes organiques d'Alq3:DCM en fonction de la période des réseaux de NPs métalliques.

Cette figure présente les cartographies obtenues par la camera placée au plan de Fourier. Elle montre les distributions spatiales de la puissance émise en fonction de la période du réseau. Dans ces systèmes, le milieu organique est excité par le faisceau pompe à $405nm$. La résonance LSPR des NPs étant située dans le rouge, on suppose que l'excitation des modes plasmons et des modes

collectifs de réseaux résultent principalement de l'émission des molécules organiques à $\lambda_{em} \sim 610nm$.

4.2.1. Observations générales

La première cartographie est associée à l'échantillon de référence sans réseau de NPs. Elle montre une distribution homogène de l'intensité reçue par la camera. Cette situation correspond à l'émission de dipôles aléatoirement dispersés sur une surface plane. Dans ce cas, l'émission obtenue est isotrope et aucune direction spatiale n'est privilégiée.

La même distribution est observée dans le cas de l'échantillon contenant le réseau de $200nm$. En effet, l'émission est homogène et aucune direction particulière n'apparaît sur la cartographie. Par ailleurs, on note une importante atténuation de l'intensité et ce quelle que soit la direction spatiale considérée.

Pour les périodes comprises entre $300nm$ et $420nm$, des lobes avec de fortes intensités apparaissent sur les cartographies. En particulier, pour les périodes $320nm$ et $340nm$, on observe la formation de quatre lobes d'émission sur les cartographies. Ces derniers apparaissent à de grands angles d'ouverture θ_d à proximité de l'angle de détection maximal θ_{max} . De plus, on constate que pour les périodes allant de $300nm$ à $340nm$, la périodicité du réseau modifie principalement l'angle de diffraction θ_d . En effet, on note que l'augmentation de la période a pour effet l'apparition de plus petits angles θ_d . Par ailleurs, l'émission dans le plan reste localisée autour des axes principaux k_x et k_y suivant les directions définies par $\varphi_d = 0, \frac{\pi}{2}, \pi$ et $\frac{3\pi}{2}$. En fait, sur cet intervalle, on observe le mouvement des lobes d'émission vers le centre des cartographies en suivant la direction donnée par le rayon.

Le passage de $p = 340nm$ à $p = 380nm$ modifie fortement la distribution de l'émission dans le plan. En effet, à partir de $p = 380nm$, l'augmentation de la période impacte principalement l'angle de diffraction dans le plan φ_d . On distingue alors huit lobes sur les cartographies. En particulier, cela entraîne l'augmentation de l'angle φ_d et l'éloignement des lobes des axes k_x et k_y .

Enfin, pour $p > 420nm$, la directivité de l'émission est fortement réduite. On constate qu'à $p = 480nm$ l'émission retrouve une distribution homogène. De plus, on note qu'à cette période l'intensité émise par la structure est plus faible que celle du système de référence.

Le traitement numérique des résultats expérimentaux permet de mettre en évidence ces lobes et les intervalles angulaires sur lesquels ils apparaissent. A titre d'exemple, on présente sur la figure III. 37 les résultats concernant les réseaux de période $340nm$, $380nm$ et $420nm$.

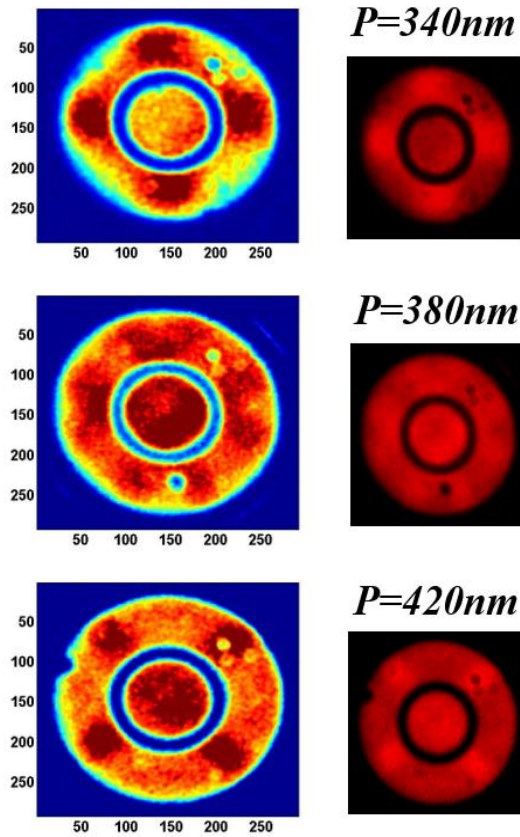


Figure. III.37 : Traitement numérique des cartographies de l'émission pour les réseaux de période $340nm$, $380nm$ et $420nm$.

De plus, l'intensité récupérée sur la caméra permet de calculer la puissance par unité d'angle solide $dP/d\Omega$ émise par l'échantillon. Il est ainsi facile de passer d'une représentation $2D$ à un diagramme $1D$ en conservant uniquement l'angle θ_d .

Pour cela, on considère le faisceau qui traverse la lentille de l'objectif et qui passe d'une surface d'onde sphérique à une surface d'onde plane associée aux faisceaux collimatés. Ce passage conserve le flux d'énergie transporté par les faisceaux [18]. De ce fait, il est possible de retrouver à partir de l'intensité récupérée par la caméra la puissance émise par angle solide $dP/d\Omega$. La figure III.38 présente le schéma de principe considéré pour le calcul de $dP/d\Omega$.

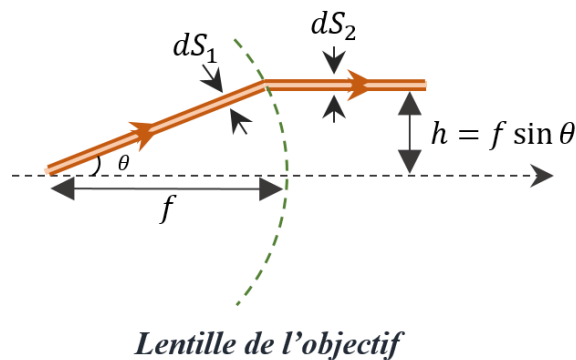


Figure. III.38 : Schéma qui illustre le passage d'une onde à travers la lentille de l'objectif.

L'intensité contenue dans le plan de Fourier s'exprime comme suit :

$$I_{Fourier} = \frac{dP}{dS_2}$$

Elle peut être explicitée en fonction de la puissance par angle solide tel que :

$$I_{Fourier} = \frac{dP}{d\Omega} \cdot \frac{d\Omega}{dS_2} \quad (III.9)$$

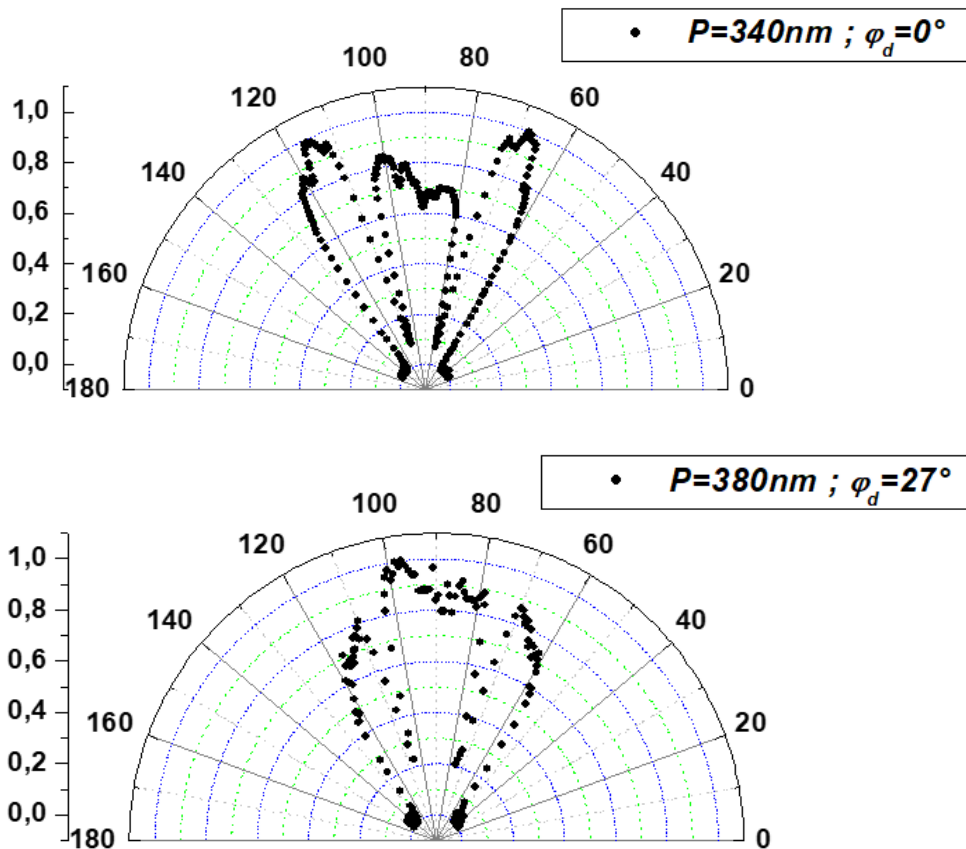
$d\Omega$ est l'élément d'angle solide donné par $\sin \theta \, d\theta d\varphi$. La même puissance traverse les éléments de surfaces dS_1 et dS_2 . L'élément de surface dS_1 délimite le passage d'un front d'onde sphérique à une onde plane pour les faisceaux collimatés par l'objectif. Celui-ci est incliné d'un angle θ par rapport à l'élément de surface dS_2 tel que $dS_2 = dS_1 \cos \theta$ avec $dS_1 = f^2 \sin \theta d\theta d\varphi$.

$$I_{Fourier} = \frac{dP}{dS_2} = \frac{dP}{d\Omega} \cdot \frac{\sin \theta \, d\theta d\varphi}{dS_1 \cos \theta} = \frac{dP}{d\Omega} \frac{1}{f^2 \cos \theta} \quad (III.10)$$

Le facteur $1/f^2 \cos \theta$ permet d'obtenir à partir de la cartographie le diagramme de rayonnement de la source lumineuse. Ce dernier est une représentation à une dimension qui ne conserve de la cartographie que l'information suivant l'angle d'ouverture θ désigné par θ_d dans ces travaux.

Afin d'illustrer ce calcul, la figure III. 39 montre le diagramme de rayonnement associé au réseaux de $340nm$, $380nm$ et $420nm$ suivant la direction d'émission φ_d et $\varphi_d + \pi$.

Comme obtenu sur les cartographies, les diagrammes montrent l'apparition des lobes d'émission dans des directions déterminées.



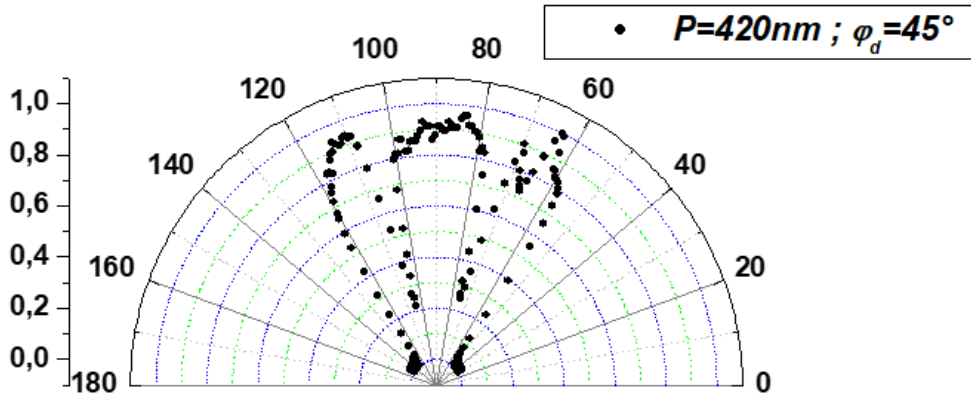


Figure. III.39 : Diagrammes de rayonnement pour les réseaux de périodicités $340nm$, $380nm$ et $420nm$ suivant les directions d'émission φ_d et $\varphi_d + \pi$.

A ce stade, la question qui reste posée concerne l'interprétation des lobes observés et leurs évolutions en fonction de la période du réseau. Pour cela, comme il sera démontré dans la suite, nous proposons une interprétation basée sur l'apparition des anomalies de Rayleigh. Dans ce contexte, on montre que la directivité de l'émission est liée à l'excitation des anomalies de Rayleigh suivant une direction déterminée φ_d pour chaque ordre de diffraction excité dans le réseau. En particulier, on montre que pour le mode d'ordre $(+1,0)$ la présence des anomalies de Rayleigh autour de $\varphi_d = 0$ impose les directions de diffraction observées sur les cartographies. Elles déterminent la condition d'excitation des réseaux suivant laquelle les NPs agissent comme un ensemble d'éléments qui diffusent en phase. On définit ainsi la condition générale de diffraction par des réseaux plasmoniques pour l'ordre $(+1,0)$ donnée par l'équation ci-dessous :

$$|\sin\theta_{inc} \cos\varphi_{inc}| = 1 - \frac{\lambda}{an_d} \quad (III. 11)$$

4.2.2. Analyse générale

Le résultat observé dans le cas d'un réseau courte période à $200nm$ montre que la présence du réseau métallique réduit le nombre de photons émis par l'échantillon. Comme rapporté dans les études précédentes à cette période la contribution LSPR des NPs domine la réponse du réseau. Ainsi, la diminution de l'émission peut être liée à l'excitation de modes plasmons non radiatifs qui absorbent et dissipent localement l'énergie issue des molécules organiques.

La directivité de l'émission qui apparaît entre $\sim 300nm$ à $420nm$ met en évidence l'excitation d'un mécanisme de diffraction dans les réseaux. En particulier, il est possible de séparer l'étude en trois intervalles suivant les différentes évolutions observées : le premier intervalle est celui associé aux périodes comprises entre $300nm$ et $340nm$. Dans ce cas, les lobes d'émission sont concentrés autour des axes k_x et k_y et l'augmentation de la période influence particulièrement l'angle de diffraction θ_d . Le deuxième intervalle est donné $p \in [380nm, 420nm]$. Celui-ci est caractérisé par une importante variation des positions des lobes dans le plan du réseau données par l'angle φ_d . Enfin, on définit l'intervalle de périodes $p \geq 440nm$ sur lequel on observe une importante atténuation du mécanisme de diffraction.

Dans une structure périodique 2D, le processus de diffraction est associé à l'apparition de modes que l'on distingue par des ordres donnés par les couples d'entiers (n, m) . L'équation de diffraction permet de retrouver les vecteurs d'onde associés à ces modes tel que :

$$\vec{k}_{d,\parallel} = \vec{k}_{inc,\parallel} \pm \vec{G} \quad (III.12)$$

De ce fait, les composantes des vecteurs diffractés dans le plan sont données comme suit :

$$k_{d,x} = \frac{2\pi}{\lambda} n_d \sin \theta_d \cos \varphi_d = \frac{2\pi}{\lambda} n_{inc} \sin \theta_{inc} \cos \varphi_{inc} + n \frac{2\pi}{a} \quad (III.13)$$

$$k_{d,y} = \frac{2\pi}{\lambda} n_d \sin \theta_d \sin \varphi_d = \frac{2\pi}{\lambda} n_{inc} \sin \theta_{inc} \sin \varphi_{inc} + m \frac{2\pi}{a} \quad (III.14)$$

Avec $n_{inc} = n_d = n_{org} \sim 1.7$

Pour les réseaux étudiés, les modes excités correspondent aux diffractions d'ordres $(+1,0)$, $(-1,0)$, $(0,+1)$ et $(0,-1)$ qui sont les premiers ordres excités dans les réseaux. Ils sont associés aux quatre zones d'émission initialement observées dans les directions $\varphi_d = 0, \frac{\pi}{2}, \pi$ et $\frac{3\pi}{2}$, respectivement (voir figure III.40).

Aussi, contrairement au cas d'une incidence normale, la contribution des vecteurs d'onde incidents $\vec{k}_{inc} \neq \vec{0}$ permet d'observer distinctement ces ordres.

Par ailleurs, du fait de la symétrie carrée des réseaux, les ordres présents ont des comportements symétriques. En effet, on constate les mêmes évolutions pour les quatre ordres en fonction de la périodicité du réseau. Par conséquent, il est possible de limiter l'étude à un seul mode et on s'intéresse en particulier à l'ordre $(+1,0)$.

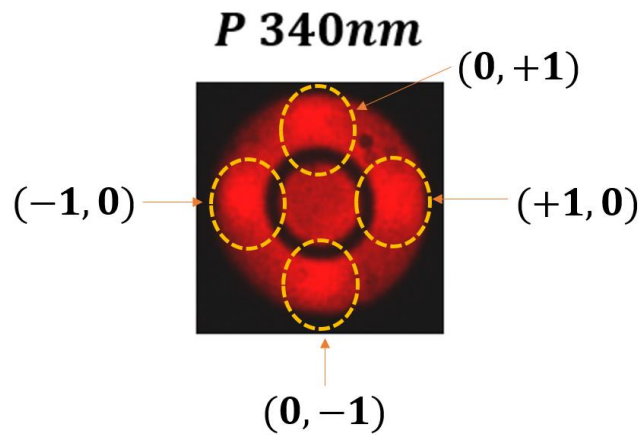


Figure. III.40 : Ordres de diffraction $(+1,0)$, $(-1,0)$, $(0,+1)$ et $(0,-1)$ qui apparaissent pour le réseau de période $340nm$ dans les directions $\varphi_d = 0, \frac{\pi}{2}, \pi$ et $\frac{3\pi}{2}$, respectivement

Dans le but de mettre en évidence l'évolution de cet ordre dans la structure périodique, on se propose d'étudier le processus de diffraction d'une onde plane par un réseau en fonction des angles d'incidence θ_{inc} et φ_{inc} à la longueur d'onde d'émission des molécules d'organiques autour de $\lambda_{em} \sim 610nm$. Un schéma de la structure étudiée est représenté sur la figure III.41.

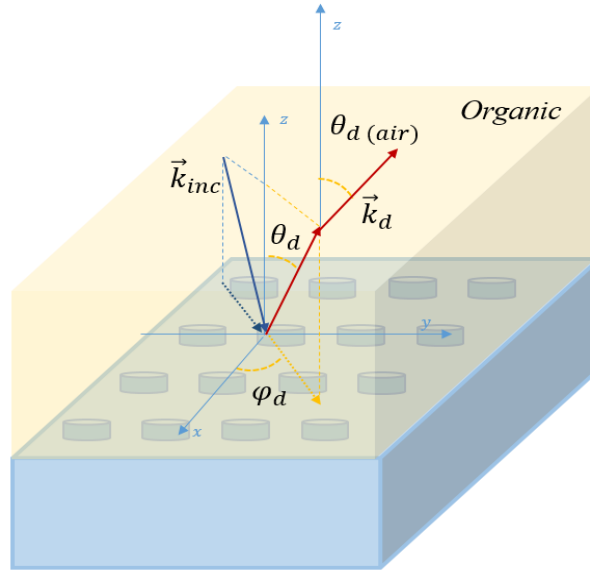


Figure. III. 41 : Schéma qui illustre la structure périodique étudiée par calcul numérique pour l'ordre diffracté (+1,0) dans un milieu organique homogène.

Ces calculs rapportent les angles θ_d des vecteurs d'onde diffractés par les réseaux dans le milieu organique et dans l'air. Comme l'excitation du réseau provient des molécules de la couche organique, on considère dans cette étude une incidence aléatoire avec $\theta_{inc} \in \left[0, \frac{\pi}{2}\right]$ et $\varphi_{inc} \in [0, 2\pi]$. Aussi, pour le mode d'ordre (+1,0) cela revient à traiter le système d'équation suivant :

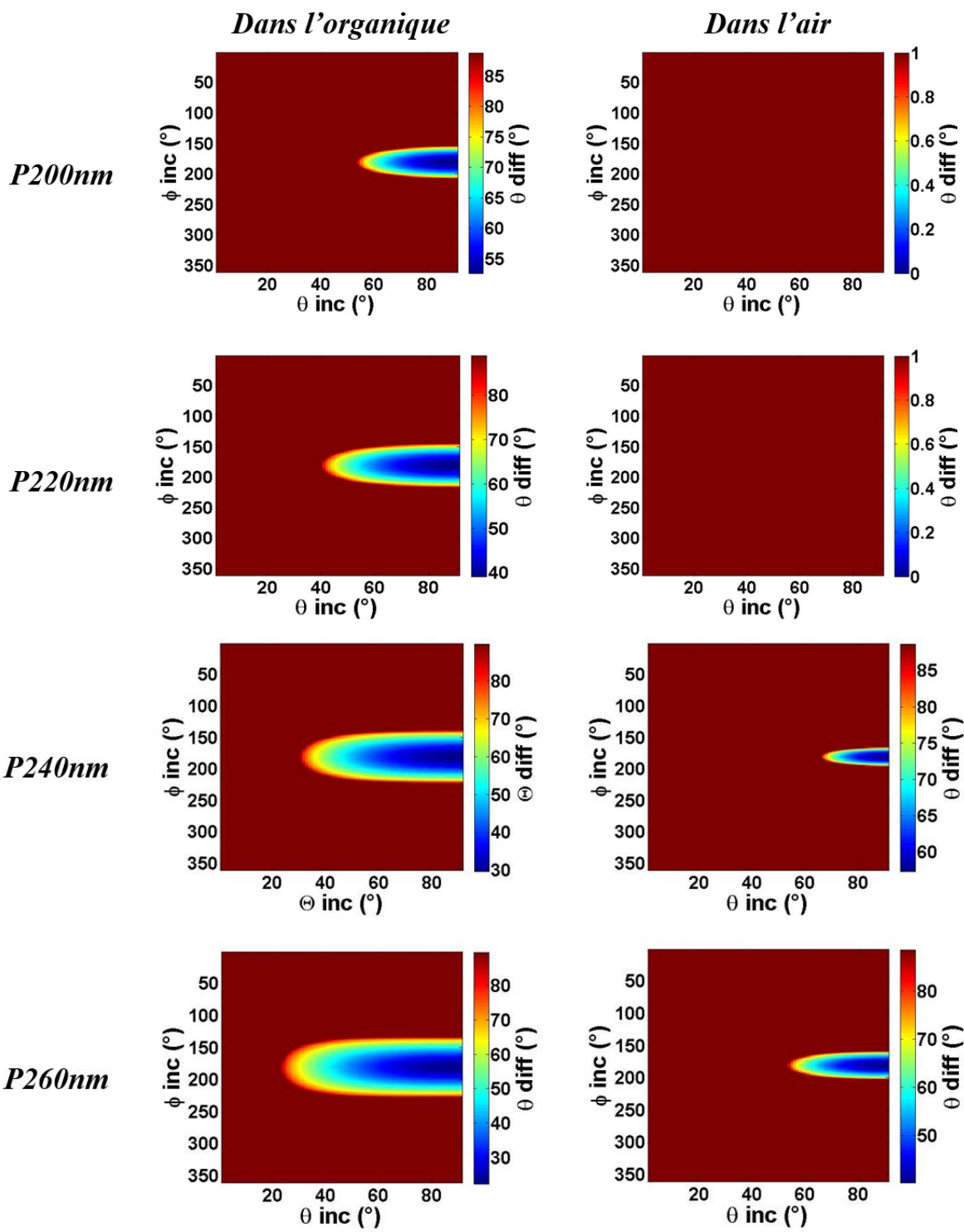
$$\sin \theta_d \cos \varphi_d = \sin \theta_{inc} \cos \varphi_{inc} + \frac{\lambda}{an_d} \quad (III. 15)$$

$$\sin \theta_d \sin \varphi_d = \sin \theta_{inc} \sin \varphi_{inc}$$

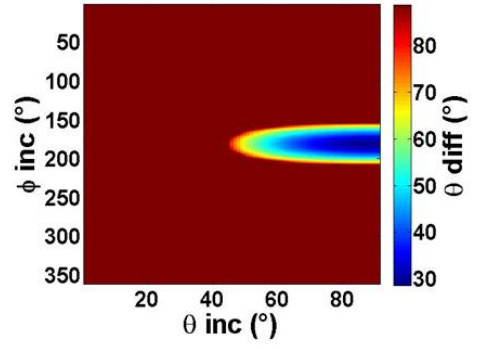
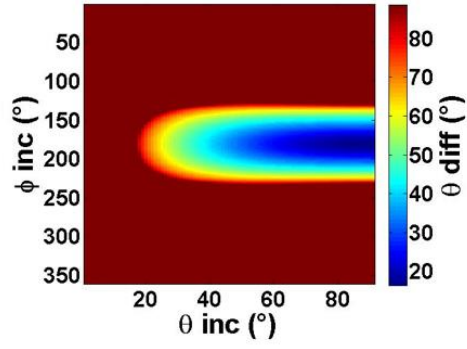
Avec θ_d et φ_d les angles diffractés, θ_{inc} et φ_{inc} les angles des faisceaux incidents, a la période du réseau, n_d l'indice du milieu organique et λ la longueur d'onde d'émission des molécules organiques.

La figure III. 42 présente les résultats obtenus sous forme de cartographies, en fonction des angles d'incidences θ_{inc} et φ_{inc} dans la couche organique et dans l'air pour les différents réseaux de périodicités allant de $260nm$ à $480nm$.

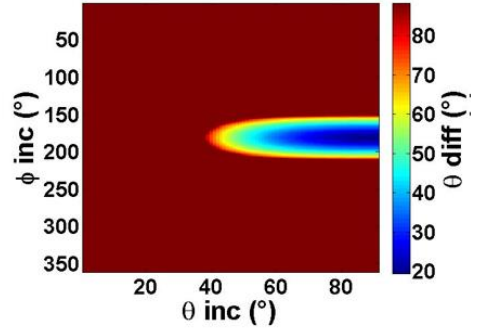
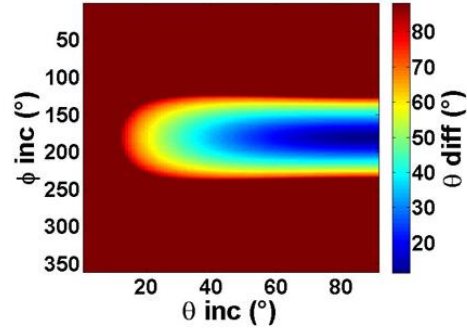
Il est à noter que c'est le calcul dans l'air qui correspond à la détection observée sur les cartographies expérimentales.



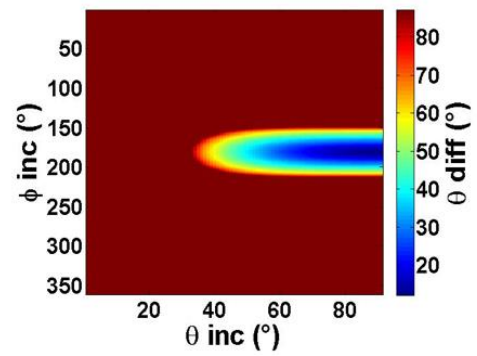
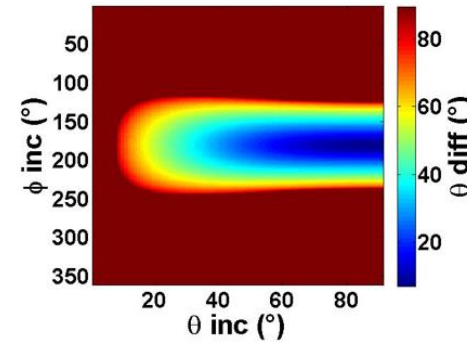
P280nm



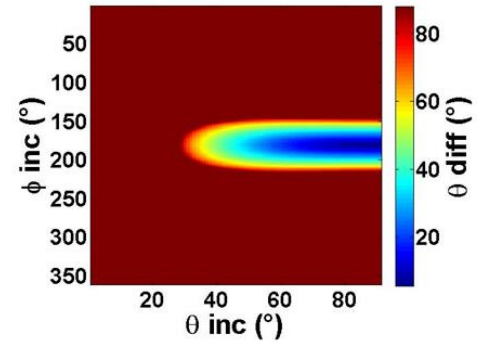
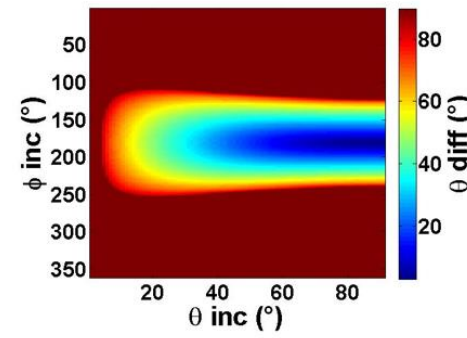
P300nm



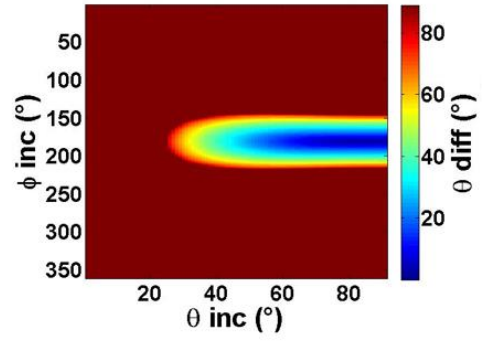
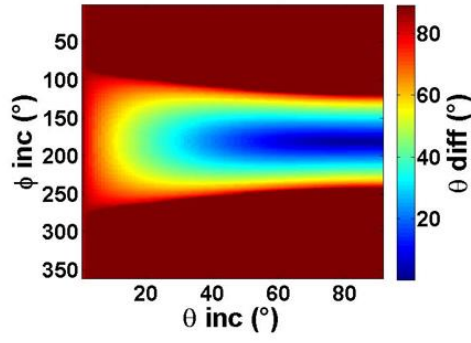
P320nm



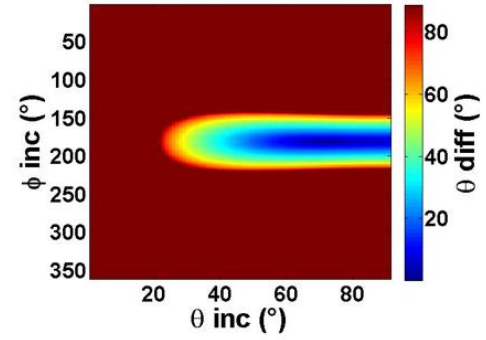
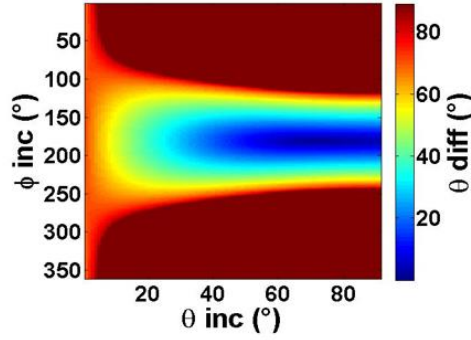
P340nm



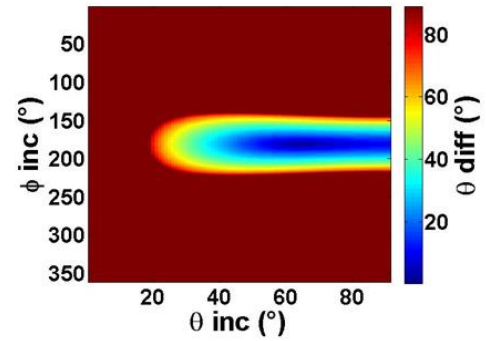
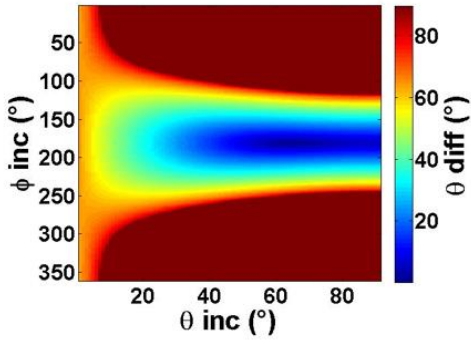
P360nm



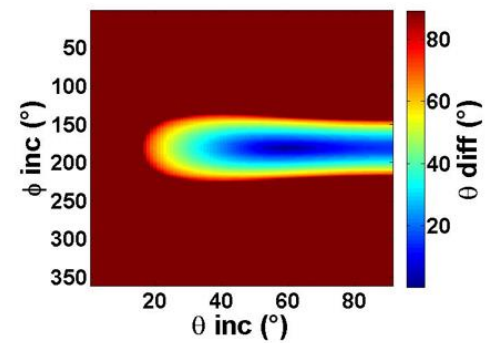
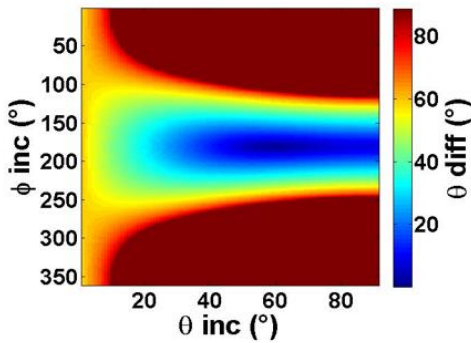
P380nm



P400nm



P420nm



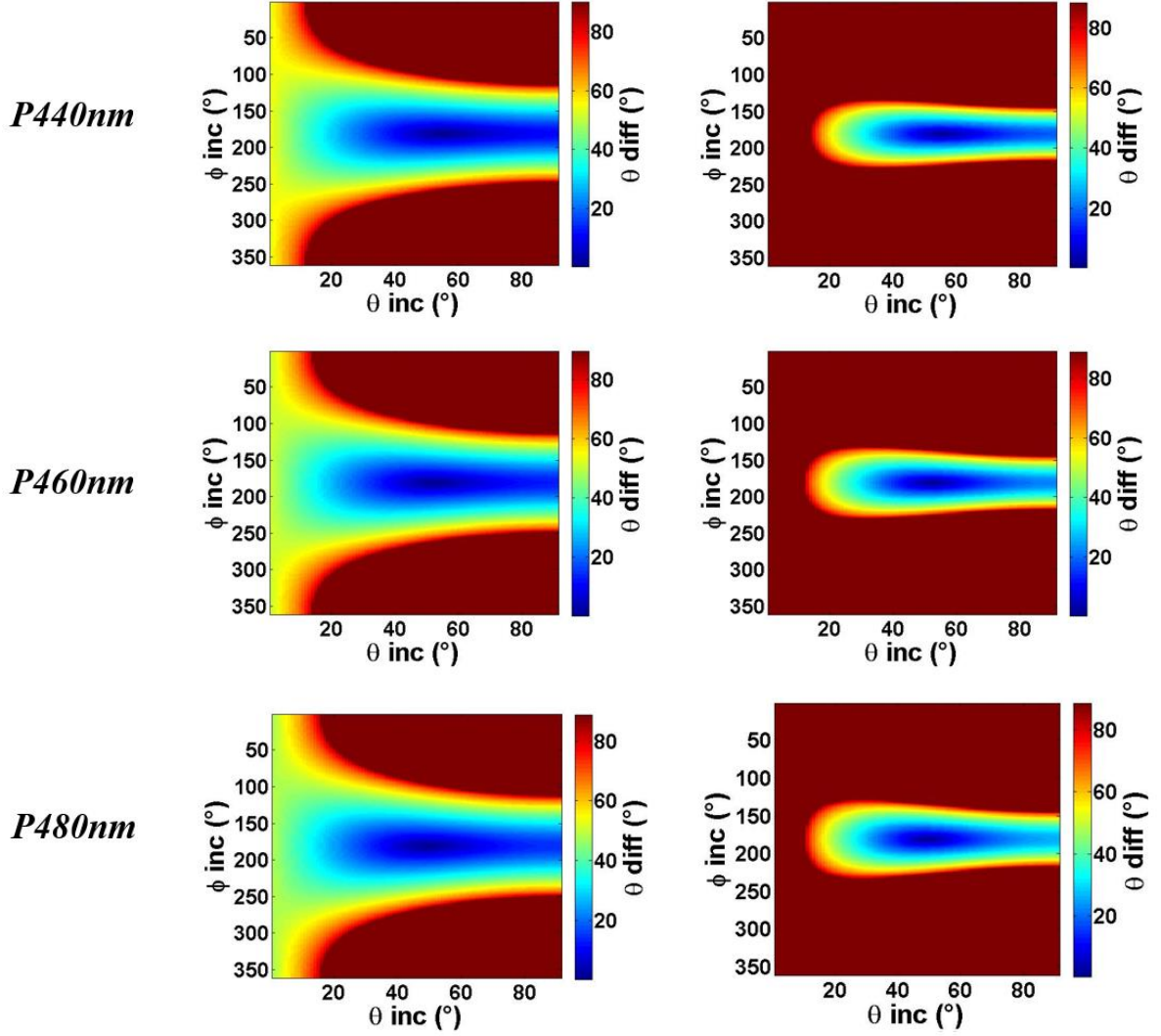


Figure. III. 42 : Angle de sortie diffracté θ_d dans l'organique (colonne de gauche) et dans l'air (colonne de droite) pour le mode $(+1,0)$ en fonction des angles d'incidences θ_{inc} et φ_{inc} suivant la période du réseau.

Les résultats de la figure III. 42 montrent que le processus de diffraction dans un réseau peut se produire à courtes périodes à $p = 220nm$. Dans ce cas, ce sont les angles d'incidence θ_{inc} très proches de l'incidence rasante à $\pi/2$ et autour de $\varphi_{inc} = \pi$ qui interviennent. Par conséquent, la diffraction se produit initialement à angles rasants à $\theta_d = \pi/2$.

A partir de $p = 240nm$, une partie des faisceaux diffractés par les réseaux peut quitter le milieu organique. Cependant, pour les périodes $p \leq 260nm$, les angles des faisceaux qui quittent la structure sont essentiellement sur l'intervalle $\theta_d \in [50^\circ, 90^\circ]$. Ils sont plus importants que l'angle limite de détection θ_{max} et donc ils ne sont pas observés sur les cartographies expérimentales.

Par ailleurs, les calculs montrent que l'augmentation de la période du réseau a pour conséquence d'élargir les intervalles d'incidences qui participent à l'excitation du processus de diffraction. En particulier, pour les périodes $p \leq 340nm$ on note que la contribution de plus faibles angles d'incidence θ_{inc} entraîne l'apparition de plus faibles angles diffractés θ_d . De plus, on note aussi la symétrie du processus autour de $\varphi_{inc} \sim \pi$ qui implique l'existence de deux lobes d'émission pour le mode d'ordre $(+1,0)$. Ces derniers ont des vecteurs d'onde de même composante k_{dx} avec $k_{dy2} = -k_{dy1}$ tel que :

$$\vec{k}_{d//,1} = k_{dx}\vec{e}_x + k_{dy,1}\vec{e}_y \quad (III.16)$$

$$\vec{k}_{d//,2} = k_{dx}\vec{e}_x - k_{dy,1}\vec{e}_y \quad (III.17)$$

En effet, sur l'intervalle $\varphi_{inc} \in \left] \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2} \right[$ le $\cos \varphi_{inc}$ conserve le même signe tandis que le $\sin \varphi_{inc}$ change de signe suivant que l'on considère le troisième quadrant $\left] \frac{\pi}{2}, \pi \right[$ ou le quatrième quadrant $\left] \pi, \frac{3\pi}{2} \right[$.

Les premières diffractions observées sur les cartographies expérimentales sont obtenues à $p \sim 300nm$ avec un angle de sortie $\theta_d \sim \theta_{max}$.

Dans le premier intervalle de périodes de 300nm à 340nm, le calcul précédent montre que les faisceaux qui participent à l'excitation du processus de diffraction ont une incidence qui se situe essentiellement autour de $\varphi_{inc} = \pi$. A titre d'exemple, l'analyse des résultats du calcul pour le réseau à 340nm est présentée sur la figure III.43. Celle-ci montre que les angles observés sur la cartographie expérimentale sont issus des incidences $\theta_{inc} \in [45^\circ, 65^\circ]$ et que la contribution de plus grands angles n'est pas visible sur la cartographie expérimentale. En effet, le calcul montre que sur cet intervalle, une diffraction peut être obtenue proche de la normale à $\theta_d < 10^\circ$. Toutefois, cela n'apparaît pas sur la cartographie expérimentale. De ce fait, on suppose que l'excitation des réseaux par des incidences θ_{inc} proches de $\pi/2$ est peu probable dans ces systèmes.

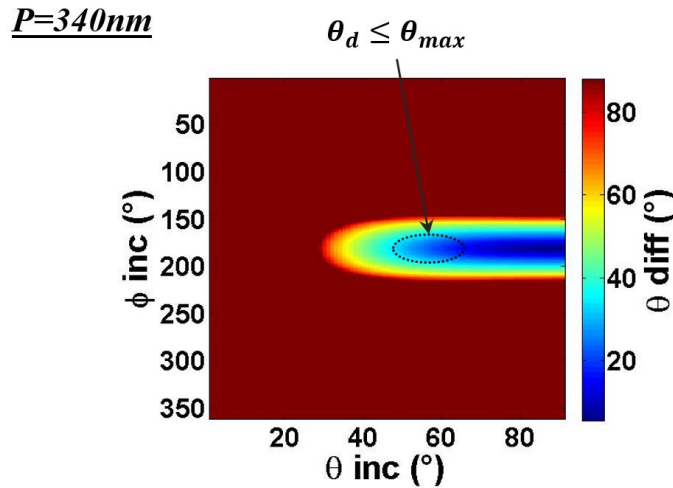


Figure. III. 43 : Angle de sortie diffracté θ_d détectable dans l'air pour le mode (+1,0) dans le cas d'un réseau de période 340nm en fonction des angles d'incidences θ_{inc} et φ_{inc} .

Dans ces conditions pour une incidence $\varphi_{inc} = \pi$, le système d'équations s'écrit :

$$\sin \theta_d \cos \varphi_d = -\sin \theta_{inc} + \frac{\lambda}{an_d} \quad (III.18)$$

$$\sin \theta_d \sin \varphi_d \sim 0 \quad (III.19)$$

De plus sur cet intervalle de périodicité le terme géométrique du réseau $\frac{\lambda}{an_d}$ domine le terme $\sin \theta_{inc}$. Cela implique que $\varphi_d \sim 0$ et ce quelle que soit la valeur de l'angle θ_d . Par conséquent, la variation de l'angle d'incidence θ_{inc} n'influe pas sur l'angle diffracté dans le plan φ_d mais impacte uniquement l'angle θ_d .

Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales. En effet, comme rapporté précédemment, sur l'intervalle de p allant de $300nm$ à $340nm$ le mode d'ordre $(+1,0)$ est localisé autour de $\varphi_d = 0$ et seul l'angle θ_d est modifié en fonction de la période. Dans ces conditions, les anomalies de Rayleigh ainsi que tous les autres faisceaux diffractés par ces réseaux ont la même direction $\varphi_d \sim 0$.

Dans le deuxième intervalle entre $380nm$ et $420nm$, on observe d'importantes variations de l'angle diffracté φ_d . La figure III. 43 montre que l'évolution des lobes associés au mode d'ordre $(+1,0)$ est symétrique par rapport à l'axe k_x . En particulier, les lobes s'éloignent de la direction initiale $\varphi_d \sim 0$ lorsque la période du réseau augmente.

Par ailleurs, on constate que les différentes incidences \vec{k}_{inc} ne contribuent pas à augmenter le nombre de directions φ_d de diffraction dans le plan. En effet, on observe que tous les faisceaux qui quittent la structure avec des angles θ_d différents présentent les mêmes directions dans le plan données par $\pm\varphi_d$. Celles-ci sont uniques pour chaque réseau et pour chacun des ordres excités.

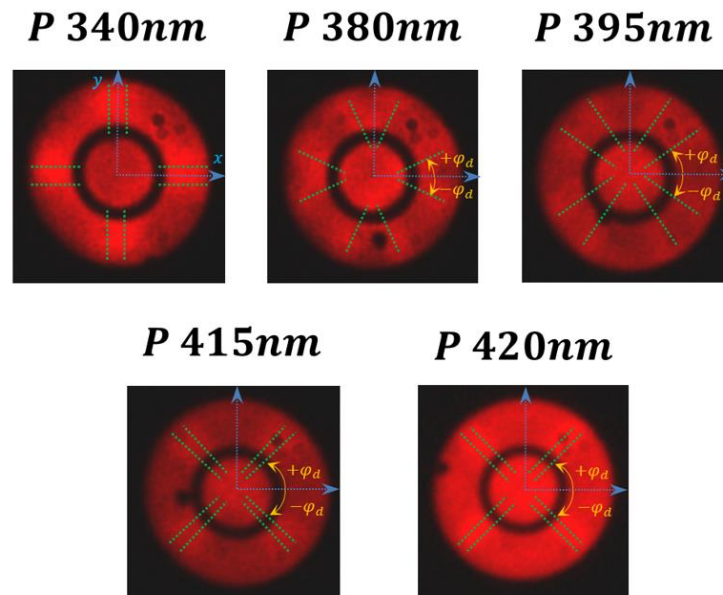


Figure. III. 43 : Evolution de l'angle diffracté dans le plan φ_d en fonction de la période du réseau.

La seconde colonne du tableau III.3 ci-dessous donne les valeurs expérimentales des angles diffractés dans le plan $\varphi_{d,exp}$ qui sont observés sur les cartographies expérimentales en fonction de la période du réseau pour le mode d'ordre $(+1,0)$.

Tableau III. 3 : Angles diffractés observés expérimentalement $\varphi_{d,exp}$ et calculés $\varphi_{d,th}$ en fonction de la période du réseau.

p (nm)	$\varphi_{d,exp}$ (°)	$\varphi_{d,th}$ (°)
380	± 26	$\pm 27,3$
395	± 35	$\pm 35,2$
415	± 43	$\pm 43,2$
420	± 45	$\pm 44,9$

Afin de mettre en évidence les processus à l'origine de ces observations, on se propose d'analyser les anomalies de Rayleigh dans les structures périodiques. Les calculs montrent que pour une période p très proche de $360nm$ les anomalies de Rayleigh peuvent être excitées suivant une incidence $\theta_{inc} = 0$ et que dans ce cas $\varphi_d = 0$.

La figure III. 42 montrent aussi que sur tout l'intervalle de $360nm$ à $420nm$, les anomalies de Rayleigh sont excitées par des incidences θ_{inc} très proches de la normale ($\theta_{inc} < 10^\circ$). Dans ces conditions, la direction de propagation des anomalies de Rayleigh dans le réseau reste localisée autour de $\varphi_d \sim 0$. En effet, les équations de diffraction associées aux anomalies s'écrivent :

$$\cos \varphi_d = \sin \theta_{inc} \cos \varphi_{inc} + \frac{\lambda}{an_d} \sim \theta_{inc} \cos \varphi_{inc} + \frac{\lambda}{an_d} \quad (III. 20)$$

$$\sin \varphi_d = \sin \theta_{inc} \sin \varphi_{inc} \sim \theta_{inc} \sin \varphi_{inc} \quad (III. 21)$$

Pour des incidences θ_{inc} faibles, on trouve que le $\sin \varphi_d$ est très petit. De ce fait, la direction de diffraction dans le plan est localisée autour de $\varphi_d = 0$. D'une manière générale, les incidences qui interviennent pour cette diffraction sont données par la condition suivante :

$$\sin \theta_{inc} \cos \varphi_{inc} = 1 - \frac{\lambda}{an_d} \quad (III. 22)$$

Par ailleurs, l'excitation des structures périodiques est aléatoire. Il existe donc des faisceaux qui conservent la quantité $\left|1 - \frac{\lambda}{an_d}\right|$ et présentent une incidence en $-\sin \theta_{inc} \cos \varphi_{inc}$. De plus, les cartographies expérimentales montrent que le processus de diffraction dans le plan ne dépend pas de l'angle diffracté θ_d . En effet, on constate que φ_d est fixe quel que soit l'angle de sortie θ_d . Aussi, on suppose que ce qui se produit dans le plan est régi par une diffraction entièrement contenue dans le plan ce qui correspond aux anomalies de Rayleigh.

Suivant cette hypothèse, le système d'équations associé à la diffraction dans ces réseaux est donné tel que :

$$\cos \varphi_d = -\sin \theta_{inc} \cos \varphi_{inc} + \frac{\lambda}{an_d} = -1 + 2 \frac{\lambda}{an_d} \quad (III. 23)$$

$$\sin \varphi_d = \pm \sin \theta_{inc} \sin \varphi_{inc} \quad (III. 24)$$

Dans ce cas on retrouve les valeurs présentées dans la colonne 3 du tableau III. 3.

On constate que ces valeurs coïncident avec celles observées expérimentalement. De ce fait, on conclut que ces réseaux diffractent uniquement les faisceaux incidents qui vérifient la condition générale suivante :

$$|\sin\theta_{inc} \cos\varphi_{inc}| = 1 - \frac{\lambda}{an_d} \quad (III. 11)$$

A titre d'exemple pour vérifier qu'il est possible d'observer ces diffractions sur les cartographies expérimentales on présente sur la figure III. 44 le calcul des fonctions $\cos\varphi_d$ et $\sin\varphi_d$ pour le réseau de $p = 420nm$.

On constate qu'en effet une diffraction dans le plan à $\varphi_d = 44^\circ$ peut être obtenue pour des angles d'incidences autour de $\theta_{inc} \sim 50^\circ$ et $\varphi_{inc} \sim 160^\circ$.

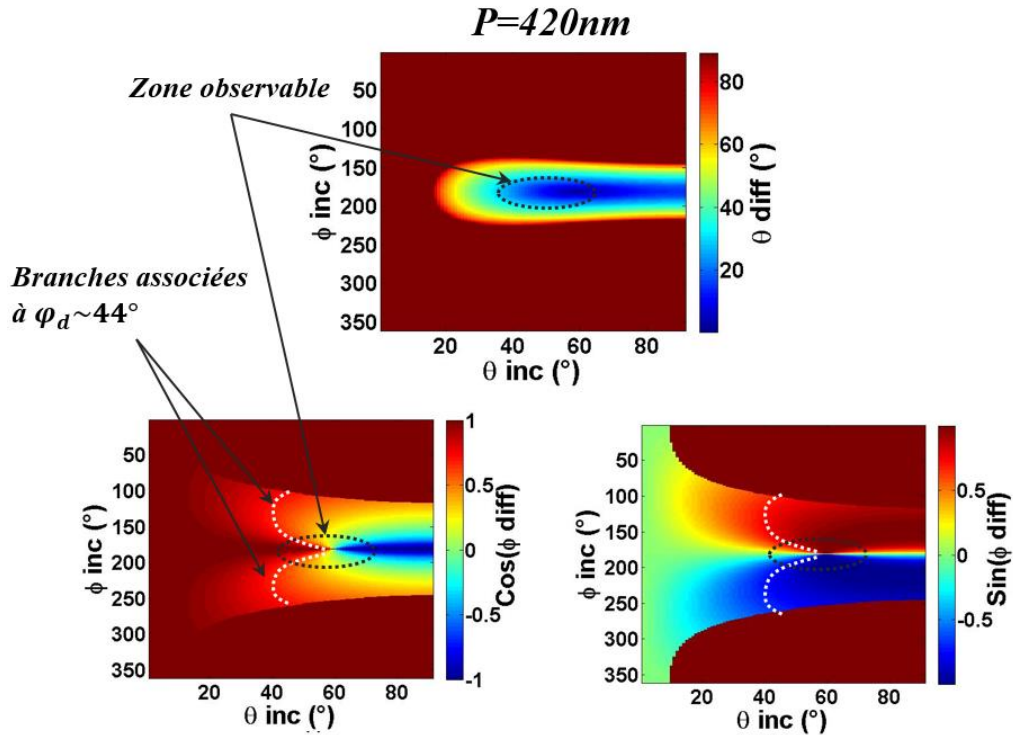


Figure. III. 43 : Angle d'incidences θ_{inc} et φ_{inc} associés à l'angle de diffraction dans le plan φ_d pour un réseau de période $420nm$.

Il est important de souligner que ces calculs montrent que les réseaux de NPs métalliques n'agissent pas comme des réseaux de diffraction conventionnels. En effet, dans le cas d'un réseau plusieurs directions de diffraction dans le plan sont possibles puisque l'excitation du réseau se fait suivant plusieurs incidences. A titre d'exemple, à $p = 420nm$ le calcul précédent prévoit l'apparition de plusieurs angles φ_d . Cependant, les cartographies expérimentales montrent que la diffraction dans le plan n'a lieu que suivant les deux directions privilégiées à $\varphi_d = \pm 44^\circ$.

Le troisième intervalle correspond au passage entre les périodes 420nm et 440nm. On constate alors la disparition de l'effet directif pour ces systèmes. Par ailleurs, les calculs réalisés montrent que sur cet intervalle les anomalies de Rayleigh s'éloignent d'une excitation suivant la normale. En effet, on note que les incidences qui participent à l'excitation des anomalies de Rayleigh sont de plus en plus importantes avec $\theta_{inc} \geq 10^\circ$. Dans ce cas, les anomalies de Rayleigh dans le milieu ne sont plus excitées suivant la direction $\varphi_d \sim 0$ et la condition précédente n'est plus vérifiée.

De ce fait, la disparition des anomalies de Rayleigh dans la direction $\varphi_d \sim 0$ entraîne la suppression de l'ordre diffracté $(+1,0)$. Aussi, cette dernière analyse suppose qu'il est possible d'observer l'ordre diffracté $(+1,0)$ seulement lorsque les anomalies de Rayleigh sont excitées dans la direction $\varphi_d =$

0. Cette dernière condition est vérifiée sur les deux intervalles de périodicités lorsque $p \leq 340nm$ avec $\varphi_{inc} = \pi$ et entre $360nm$ et $420nm$ avec $\theta_{inc} \sim 0$.

De plus, cela permet de lier cette étude à l'étude spectrale réalisée dans la première partie de ce chapitre. En effet, on a montré qu'à partir de $p = 430nm$, le mode de la branche SLR devient localisé et dominé par la composante plasmonique.

4.2.3. Synthèse de la discussion

L'analyse précédente met en évidence le rôle des anomalies de Rayleigh dans l'apparition d'une directivité pour l'émission. En particulier, l'étude du mode d'ordre $(+1,0)$ montre que l'excitation des anomalies de Rayleigh dans la direction $\varphi_d = 0$ est nécessaire pour l'observation du processus de diffraction. En effet, sur le premier intervalle défini de $\sim 300nm$ à $340nm$, la direction des anomalies de Rayleigh est déterminée par l'incidence dans le plan φ_{inc} proche de π . Pour ces périodes, les différents angles d'incidence θ_{inc} entraîne l'apparition de plusieurs angles diffractés θ_d autour de la direction $\varphi_d = 0$. Dans l'intervalle de périodes de $380nm$ à $420nm$ les anomalies de Rayleigh sont excitées par une incidence suivant la normale à $\theta_{inc} = 0$. Sur cet intervalle, on constate la présence de deux directions de diffraction dans le plan $\pm\varphi_d$ qui évoluent en fonction de la période du réseau.

On montre alors que le processus de diffraction dans le plan ne dépend pas de l'angle de sortie θ_d et qu'il est déterminé par l'excitation des anomalies de Rayleigh dans la direction $\varphi_d = 0$.

Plus précisément, l'excitation des anomalies de Rayleigh détermine la direction de diffraction dans le plan φ_d et impose une condition générale dans les réseaux tel que :

$$|\sin\theta_{inc} \cos\varphi_{inc}| = 1 - \frac{\lambda}{an_d} \quad (III.11)$$

Dans ce cas, on suppose que les anomalies de Rayleigh couplent les NPs métalliques pour agir comme un réseau qui diffracte uniquement les faisceaux qui vérifient la condition précédente. De ce fait, pour des périodes plus importantes lorsque les anomalies de Rayleigh s'éloignent de la direction $\varphi_d = 0$ on observe la disparition du processus de diffraction.

Enfin, il est important de noter qu'en raison de la symétrie du réseau les mêmes comportements sont obtenus pour les ordres de diffraction $(-1,0)$, $(0,+1)$ et $(0,-1)$. En particulier les anomalies de Rayleigh qui participent aux couplages des NPs sont celles excitées dans les directions $\varphi_d = \pi, \pi/2$ et $3\pi/2$, respectivement.

5. Conclusion

Les études réalisées dans ce chapitre ont permis de révéler la nature des réponses de réseaux de NPs métalliques et le rôle des anomalies de Rayleigh. Elles ont montré que suivant la période du réseau il est possible de sélectionner une réponse plasmonique ou collective. En particulier, pour des réseaux de courtes périodicités la réponse est dominée par les effets localisés LSPR des NPs métalliques. Dans ce cas les NPs agissent comme des nano cavités qui exaltent localement la densité d'état de l'espace libre. Ce type de structures améliore les dynamiques d'émission de molécules placées à proximité de leurs surfaces et on observe une importante accélération du processus de désexcitation.

Pour des réseaux de plus grandes périodicités, la présence dans anomalies de Rayleigh à proximité de la LSPR des NPs permet d'exciter le mode collectif de réseau SLR. Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que ce mode est associé à de hauts facteurs de qualité et permet de générer un mécanisme qui améliore considérablement la directivité de l'émission.

De plus, ces études ont permis de mettre en évidence le rôle des anomalies de Rayleigh dans l'excitation du mode SLR. Elles montrent que les NPs diffractent les faisceaux incidents suivant la condition imposée par les anomalies de Rayleigh.

Toutes les études rapportées dans ce chapitre ont été réalisées sous pompage optique dans le but d'étudier les processus de couplage entre les réseaux métalliques et les émetteurs organiques. Cependant, ce travail de thèse a pour but d'utiliser les structures métalliques périodiques afin d'exalter les propriétés d'émission de structures plus complexes et en particulier sous pompage électrique. Aussi, dans la suite de ce manuscrit on se propose d'étudier ces mêmes structures dans un dispositif OLED.

6. Références

1. V. G. Kravets, A. V. Kabashin, W. L. Barnes, and A. N. Grigorenko, '*Plasmonic surface lattice resonances : A review of properties and applications*,' Chem. Rev, Vol (118), 5912-5951, (2018)
2. M. B. Ross, C. A. Mirkin, and G. C. Schartz, '*Optical properties of one-, two-, three dimensional arrays of plasmonic nanostructures*,' J. Phyc. Chem. C, Vol (120), 816-830, (2016)
3. S. Rodriguez, M. Schaafsma, A. Berrier, J. G. Rivas, '*Collective Resonances in plasmonic crystals : Size Matters*,' Phys. Review. B, Vol (407), 4081-4085, (2012)
4. A. D. Humphrey et W. L. Barnes, '*Plasmonic surface lattice resonances on arrays of different lattice symmetry*,' Phys. Rev. B, Vol (90), 075404-075411, (2014)
5. G. Vecchi, V. Giannini, and J. Gómez Rivas, '*Surface modes in plasmonic crystals induced by diffractive coupling of nanoantenna*,' Phys. Rev. B. Vol (80), 201401- 201404, (2009)
6. V. G. Kravets, F. Schedin, and A. N. Grigorenko, '*Extremely Narrow Plasmon Resonances Based on Diffraction Coupling of Localized Plasmons in Arrays of Metallic Nanoparticles*,' Phys. Rev. Lett, Vol (101), 087403-087406, (2008)
7. A. G. Nikitin, A. V. Kabashin, and H. Dallaporta, '*Plasmonic resonances in diffractive arrays of gold nanoantennas: near and far field effects*,' Optics Express, Vol (20), 27941-27952, (2012)
8. A. A. Tseng, K. Chen, C. D. Chen, and K. J. Ma, '*Electron beam lithography in nanoscale fabrication : Recent development*,' IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol(26), 141-149, (2003)
9. T. R. Groves, '*Electron beam lithography, Nanolithography*,' Woodhead Publishing, 80-115, (2014)
10. M. A. Garcia, '*Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications*,' Journal of Physics D : Applied Physics, Vol (44), 283001-283020, (2011)
11. T. Antonakakis, F.I. Baida, A. Belkhir, K. Cherednichenko, S. Cooper, R. Craster, G. Demésy, J. Desanto, G. Granet B. Gralak et al, '*Gratings : Theory and Numeric Applications*,' E. Popov. AMU (PUP), 430-457, (2012)

12. G. Colas des Fracs, S. Derom, R. Vincent, A. Bouhelier, and A. Dereux, '*Mie plasmons : Modes volumes, quality factors, and coupling strengths (Purcell factor) to a dipolar emitter*', International journal of optics, Vol (2012), 1-8, (2011)
13. A. Belkhir, Laboratoire de Physique et Chimie Quantique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie
14. Z. Dechun, '*Chemical and photophysical properties of materials for OLEDs, Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs), Materials, Devices and Applications*', Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 114-142, (2013)
15. R. K. Kanaparthi, S. Saha, M. Singh, and A. M, '*Photophysical Properties of 4-(Dicyanomethylene)-2-Methyl-6-(4-Dimethylaminostryryl)-4H-Pyran (DCM) and Optical Sensing Applications*,' Photochemical and Substitution Reactions-Recent Advances, (2020)
16. M. Wahl, '*Time correlated single photon counting*,' Technical note PicoQuant
17. P. R. Berman, and G. W. Ford, Spontaneous decay, unitarity, and the Weisskopf-Wigner approximation, Advances in atomic, molecular, and optical physics, Vol (59), 175-221, (2010)
18. L. Novotny, and B. Hecht, Principles of Nano-Optics, Cambridge University Press, (2006)
19. A. Delga, J. Feist, J. Bravo-Abad, and F. J. Garcia-Vidal, Theory of strong coupling between quantum emitters and localized surface plasmons, Journal of optics, Vol (16), 114018-114025, (2014)
20. D. Khlopin, F. Laux, W. P. Wardley, J. Martin, J. Martin, G. A. Wurtz, J. Plain, N. Bonod, A. V. Zayats, W. Dickson, and D. Gerard, '*Lattice modes and plasmonic linewidth engineering in gold and aluminum nanoparticle arrays*,' JOSAB, Vol (34), 691-700, (2017)
21. G. Grynberg, A. Aspect, and C. Fabre, '*Introduction to quantum optics: from the semiclassical approach to quantized light*', Cambridge University Press, (2010)
22. Website crystaltechno.com, Material Lithium Fluoride (LiF)
23. J. R. Lakowicz, Radiative decay engineering: Biophysical and Biomedical applications, Analytical Biochemistry, Vol (298), 1-24, (2001)
24. A. B. Vasista, D. K. Sharma and G. V. P. Kumar, '*Fourier plane optical microscopy and spectroscopy*,' Wiley-VCH Digital Encyclopedia of Applied Physics, 1-14, (2019)

Chapitre IV

Etude des effets de réseaux de NPs sur les propriétés optiques et électriques des OLED

1. Introduction

Dans ce dernier chapitre on rapporte la réalisation et l'étude de l'OLED plasmonique. Le concept est basé sur l'introduction d'un réseau de NPs métalliques dans le dispositif au-dessus de l'anode d'ITO. Dans ce contexte, on s'intéresse à l'interaction entre les réseaux périodiques de NPs métalliques et les émetteurs organiques en régime de pompage électrique.

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent ont montré que suivant la période, il était possible de sélectionner une réponse spécifique pour les réseaux métalliques. En particulier, on a montré qu'en pompage optique les réseaux de courtes périodes sont dominés par les modes localisés LSPR ; tandis que dans les réseaux de grandes périodicités, la présence des anomalies de Rayleigh permet d'exciter des réponses collectives et d'observer une directivité de l'émission.

Dans ce chapitre on se propose d'étudier ces mécanismes dans une structure organique plus complexe, *i.e.* une micro-OLED (μ OLED). En particulier, l'objectif est d'exploiter les effets d'exaltation et de directivité afin d'améliorer la cohérence spectrale et spatiale de l'émission de la μ OLED. Dans ces dispositifs, l'injection des porteurs de charges dans la matrice organique permet la formation de paires électron/trou. On suppose alors que l'excitation des réseaux provient essentiellement de la désexcitation de ces paires dans la couche d'émission. Dans ce contexte, on rapporte trois études : la première reprend celle du couplage NPs-émetteurs en fonction de la période du réseau. L'objectif est de mettre en évidence les effets des modes LSPR et SLR sur le processus d'émission d'une μ OLED rouge. En particulier, on s'intéressera à deux dispositifs à base d'Alq3 : DCM contenant les deux types de réseaux : courte et longue période. La deuxième étude a pour but de distinguer la contribution électrique des NPs métalliques de celle associée aux modes plasmoniques dans le processus d'électroluminescence. Aussi, dans ce cas on s'intéressera à un réseau métallique dont les NPs ne présentent pas de LSPR dans la gamme d'émission de la μ OLED et ne participent pas non plus à un processus collectif. Enfin, dans la dernière étude, on étudiera l'effet de la distance NPs-émetteurs sur les propriétés d'émission de la μ OLED et cela en variant la distance entre le réseau métallique et une fine couche de DCM afin de sonder la portée de l'effet plasmonique.

2. Concept d'une μ OLED plasmonique

Dans cette partie, on s'intéresse à l'étude de μ OLED contenant des réseaux de nanocylindres d'Ag. Les systèmes réalisés sont de dimensions micrométriques typiquement de $100\mu m \times 100\mu m$ à $400\mu m \times 100\mu m$ au maximum. Ces μ OLED sont constituées d'un substrat de verre/ITO sur lequel sont réalisés les réseaux de nanocylindres d'Ag recouverts des différentes couches organiques de la μ OLED. Le substrat de verre utilisé a des dimensions de $17mm \times 25mm$ et une épaisseur d'environ $1,5mm$. La couche d'ITO a une épaisseur de $140nm$, une résistivité de $15\Omega/sq$ et un travail de sortie $\phi_a = 4.7 - 4.8eV$. Ces substrats sont fournis par les sociétés Sigma Aldrich [1] et Lumtec.

On utilise la technique de lithographie optique [2] et la gravure par plasma [3] pour réaliser quatre pistes d'ITO de $100\mu\text{m}$ sur $3,2\text{mm}$ et fabriquer sur le même substrat plusieurs μOLED .

L'état des pistes anodiques est déterminant pour les μOLED . De ce fait, les substrats réalisés sont soigneusement nettoyés en salle blanche suivant la procédure exposée dans le chapitre précédent. Par la suite, le réseau de NPs métalliques est fabriqué sur l'une des quatre pistes d'ITO (voir la figure IV.4) grâce à la technique de lithographie électronique [4], comme explicité dans le chapitre III.

Le dépôt des matériaux organiques est réalisé en utilisant un bâti d'évaporation dont le schéma est présenté sur la figure IV.1. Il comprend plusieurs creusets ce qui permet de réaliser différents empilements de couches homogènes ou dopées. La vitesse moyenne de dépôt est comprise entre $1\text{\AA}/\text{s}$ et $2\text{\AA}/\text{s}$. En effet, des vitesses trop élevées entraînent la formation de défauts, brisent les édifices organiques et provoquent la dispersion des matériaux dans le système multicouche. Par ailleurs, de trop faibles vitesses de déposition facilitent l'insertion d'impuretés dans le dispositif.

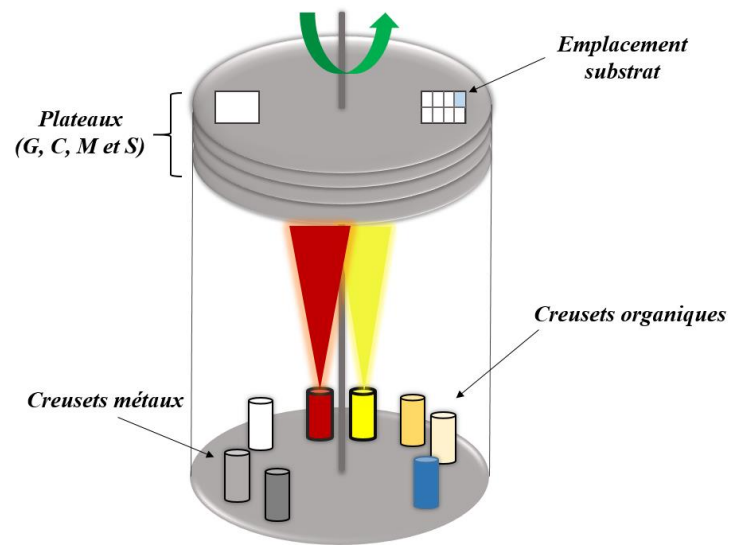


Figure IV.1 : Schéma du bâti à évaporation utilisé pour le dépôt des matériaux

L'hétérostructure μOLED est finalisée par l'évaporation de la cathode métallique. Pour cela, il est nécessaire d'interrompre la procédure de dépôt afin d'introduire le masque de la cathode dans le bâti. Ce dernier est un masque creux à base de Nickel qui comprend au total quatre paires de pistes de dimensions $100\mu\text{m}$, $200\mu\text{m}$, $300\mu\text{m}$ et $400\mu\text{m}$ comme représenté sur le schéma de la figure IV.2 ci-dessous :

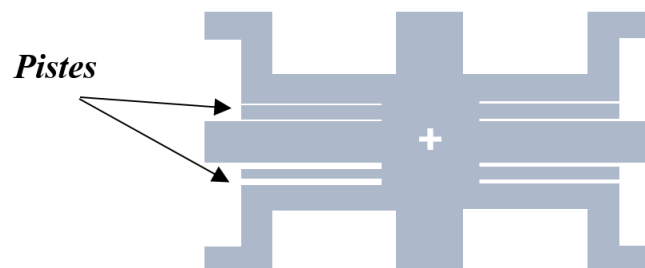


Figure IV.2: Schéma du masque cathode utilisé pour la réalisation des μOLED .

Cela permet de réaliser au total huit dispositifs μ OLED de différentes dimensions de $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ à $400\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$.

Le processus de dépôt est contrôlé *in-situ* par l'injection du courant, la vitesse et l'épaisseur des matériaux déposés. Les précédents paramètres sont mesurés grâce à l'utilisation de balances à quartz [5] (Σ sigma instruments SQM-160 Rate/Thickness Monitor). Celles-ci utilisent des matériaux piézoélectriques [6] dont la fréquence de vibration dépend de la masse du cristal. Elles sont sensibles à de très faibles variations de masse ce qui permet la mesure d'épaisseurs ultrafines de quelques *nm* seulement.

L'ensemble des composants du bâti est relié à une centrale de contrôle qui permet de suivre l'évolution des paramètres de dépôt, de fixer le courant d'injection et la température d'évaporation des matériaux. Par ailleurs, afin d'établir les conditions de vide adéquates, un système de pompage est relié à l'enceinte du bâti. Plus précisément, une pompe sèche (Edwards XDS 10) et une turbine à lévitation magnétique (Edwards STP control unit ; STP-301/451). La pompe sèche permet d'amorcer un vide primaire de l'ordre de 10^{-3}torr qui est nécessaire pour actionner la turbine. Par la suite, l'accélération des molécules dans la direction de pompage permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-7}torr dans l'enceinte du bâti.

L'enceinte dispose de deux portes, une qui s'ouvre directement sur le milieu extérieur et une autre qui communique avec une boîte à gants. La boîte à gants utilisée est un espace en surpression rempli d'azote. C'est un milieu neutre dans lequel les dispositifs organiques réalisés sont caractérisés et stockés pendant plusieurs jours voire plusieurs semaines. Elle dispose d'un tableau de bord qui permet de contrôler les taux d' O_2 et d' H_2O qui dans des conditions optimales [7] ne doivent pas excéder une concentration d'*1ppm*.

3. Effet de la période du réseau sur les propriétés d'émission des μ -OLED

L'hétérostructure organique étudiée est indiquée sur la figure IV. 3. La μ OLED contient suivant cet ordre : une couche d'injection de trous (*HIL*), une couche de transport des trous (*HTL*), la couche d'émission (*EML*), une couche de blocage des trous (*HBL*), une couche de transport des électrons (*ETL*) et une cathode.

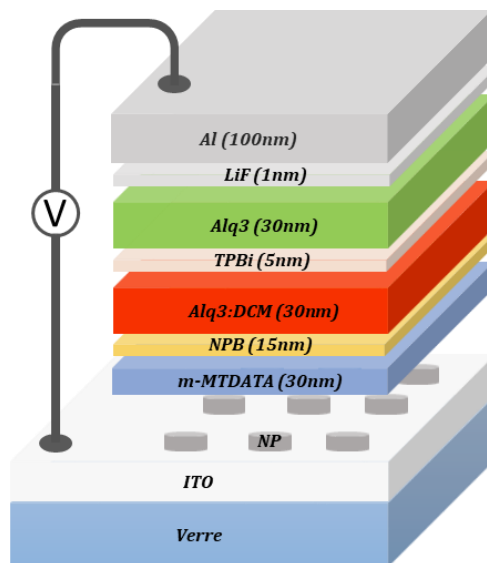


Figure IV.3 : Schéma du dispositif μ OLED

La couche *HIL* est une couche à base de 4,4',4''-Tris[phenyl(m-tolyl)amino]triphenylamine (**m-MTDATA**) de 30nm d'épaisseur. Les trous dans ce milieu ont une mobilité μ_h de $1.5 \cdot 10^{-5}$ à $1.5 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ qui est bien plus importante que celle des électrons avec $\mu_e \sim 1.5 \cdot 10^{-6} - 10^{-7} \text{cm}^2/\text{Vs}$ [8]. Ainsi, cette couche permet de réduire la barrière de potentiel rencontrée par les trous et facilite leur injection dans la couche de transport. La couche *HTL* est constituée de 15nm de N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (**NPB**). Elle a un niveau énergétique *HOMO* = 5.6eV et les trous dans ce milieu ont une mobilité μ_h de $3 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ [9].

A l'interface on retrouve la couche *EML* (qui sera décrite dans la suite et qui dépendra de l'étude envisagée) suivie d'une fine couche *HBL* de 5nm de 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) (**TPBi**). Ces molécules sont usuellement utilisées dans les dispositifs car elles ont une faible affinité électronique $\chi \sim 2.7 \text{eV}$ et une grande énergie d'ionisation $IE \sim 6.2 - 6.7 \text{eV}$ [10]. Ces caractéristiques assurent de très bonnes propriétés de blocage des trous qui sont meilleures que celles des molécules d'Alq3. De plus, en raison du gap énergétique important, ce matériau peut être utilisé dans la réalisation d'OLED bleus [11] dont la stabilité et la reproductibilité sont meilleures que celles obtenues avec du BCP [12].

La couche *ETL* est composée de 30nm de molécules d'Alq3 dont les niveaux *HOMO* et *LUMO* ont des énergies de 5.7 – 5.9 eV et 3.2eV, respectivement. Les mobilités des porteurs sont typiquement de $2 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{Vs}$ pour les trous et $1.4 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$ pour les électrons [10], ce qui permet un meilleur équilibre entre les densités de charges dans le dispositif.

La majorité des couches de transport utilisées ont des affinités $\chi \leq 3.2 \text{eV}$ [10], cela coïncide avec le niveau *LUMO* de la couche d'émission dans la plupart des dispositifs émettant dans le rouge et le vert en particulier. De plus, la haute température de cristallisation de l'Alq3 ($T_C > 150^\circ\text{C}$) améliore la stabilité et la durabilité du dispositif.

Au-dessus de la couche *ETL* on évapore une fine couche de 1nm de fluorure de lithium (**LiF**). Comme rapporté dans le chapitre I, celle-ci améliore le mécanisme d'injection des électrons grâce à la formation de dipôles à l'interface organique-cathode [8, 13]. Enfin, on termine par le dépôt d'environ 100nm d'Aluminium à travers le masque de cathode.

Dans cette première étude la couche *EML* considérée est constituée d'une matrice de 30nm d'Alq3 dopée à 2% de molécules de DCM (un système *Guest-host* **Alq3 :DCM**). La surface totale des μOLED fabriquées est de $400\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$. En particulier, trois dispositifs sont réalisés, une μOLED de référence sans NPs métalliques et deux μOLED plasmoniques de types *SP* et *LP* contenant des réseaux de courte et longue période, respectivement. Un schéma du dispositif plasmonique et le spectre d'émission associé à la μOLED de référence sont présentés sur la figure IV. 4 ci-dessous.

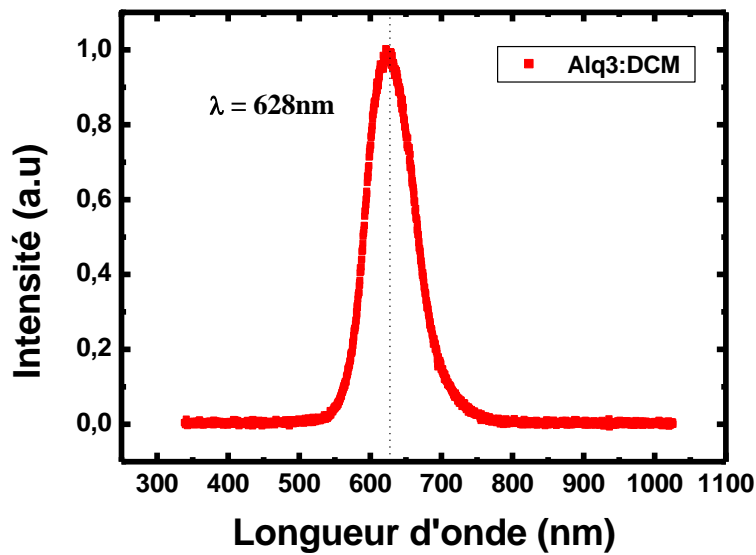
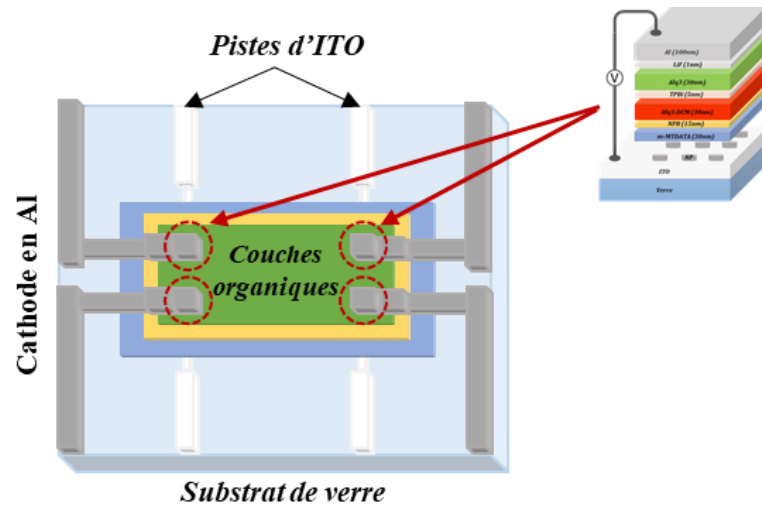


Figure IV.4 : Schéma d'une μ OLED plasmonique et son spectre d'électroluinescence

La structure présentée sur la figure IV.4 ci-dessus est à la base de tous les dispositifs réalisés dans ce travail de thèse ; seuls les réseaux métalliques d'Ag et la couche d'émission sont adaptés à l'étude réalisée.

A titre d'exemple, on montre sur la figure IV.5 une image de la piste d'ITO recouverte d'un réseau de NPs et de l'empilement organique :

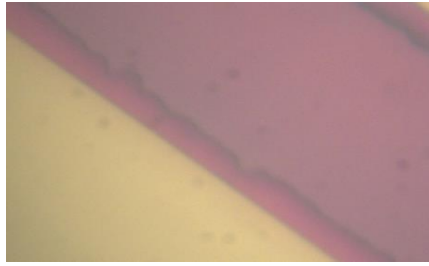


Figure IV.5 : Image de la piste d'ITO sur laquelle est réalisé le réseau de NPs métalliques recouvert des couches organiques

Les μ OLED réalisées sont caractérisées optiquement et électriquement à l'intérieur de la boîte à gants. Les caractérisations concernent la mesure des spectres de luminescence, des densités de courant et des puissances optiques et électriques émises par les dispositifs lumineux. Pour cela, les μ OLED sont placées dans un dispositif électrique adapté relié à un système de détection confocal afin de collecter le signal généré. Une unité de source et de mesure Keithley 2635A permet d'alimenter les structures et de mesurer la densité de courant dans les dispositifs.

Un schéma du dispositif d'alimentation est représenté sur la figure IV. 6 ci-après :

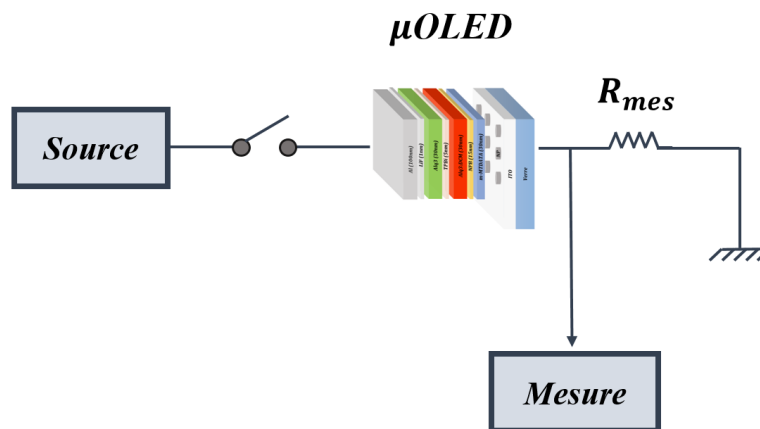


Figure IV.6 : Circuit d'alimentation et de mesure pour les dispositif μ OLED

La tension $V_{R_{mes}}$ aux bornes de la résistance R_{mes} placée en série, permet de mesurer le courant qui traverse la μ OLED tel que $I_{R_{mes}} = I_{\mu OLED}$. Par ailleurs, la tension aux bornes de la diode organique $V_{\mu OLED}$ est obtenue grâce à la mesure du flux lumineux émis par le dispositif qui est détecté par une photodiode. La figure IV. 7 présente le schéma du banc optique utilisé pour la caractérisation des μ OLED.

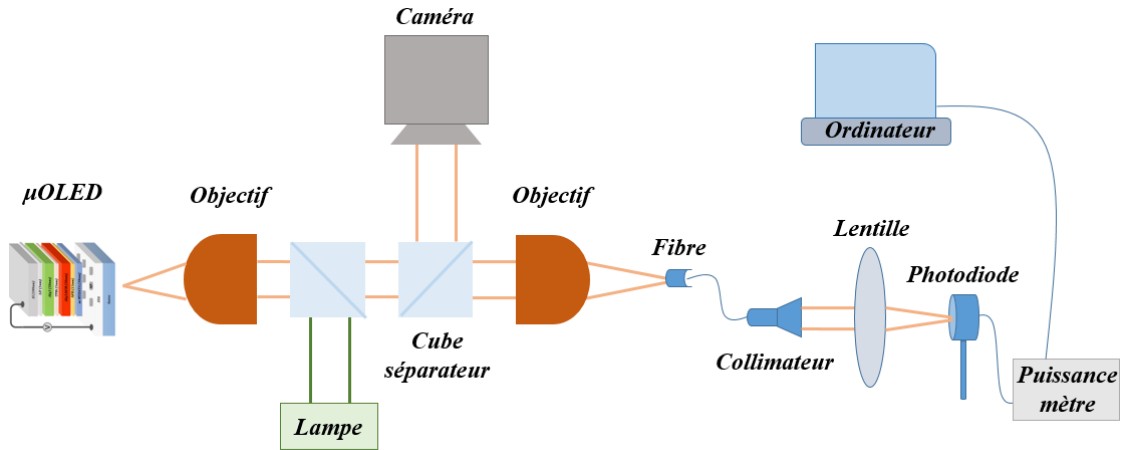


Figure IV.7 : Schéma du banc optique utilisé pour la caractérisation des dispositifs μ OLED

L'émission issue de la structure organique est injectée dans un objectif d'ouverture numérique $NA_{obj-1} = 0,42$ et de focale $f_{obj-1} = 10mm$. Le diamètre du faisceau de sortie est donné par $D_{obj-1} = 2NA_{obj-1}f_{obj-1} = 8,4mm$. Les faisceaux récoltés sont divisés en deux : une partie est dirigée vers la colonne d'observation contenant une caméra CCD et l'autre partie dirigée vers la colonne de détection. Celle-ci est composée d'un objectif $\times 20$ corrigé à l'infini, d'ouverture numérique $NA_{obj-2} = 0,4$ et de distance de travail $WD_{obj-2} = 1,2mm$. Ce dernier récupère 73% de la section totale du signal sortant de l'objectif 1. Les faisceaux sont ensuite focalisés à l'entrée d'une fibre optique d'ouverture numérique $NA_{fibre} = 0,39$ et de diamètre $d = 400\mu m$.

Un collimateur d'ouverture numérique $NA_{coll} = 0,26$ opérant à $543nm$ est placé à la sortie de la fibre. Le diamètre du faisceau collimaté est donné par $D_{coll} = 2NA_{coll}f_{coll} = 18mm$ avec une divergence de l'ordre de $\theta_{div} \sim 0,0001 rd$. Ce signal est ensuite dirigé vers une lentille convergente de focale $f_{lentille} = 50mm$ qui le concentre à la surface d'une photodiode. Le détecteur utilisé est une photodiode Newport (918D-UV-0D3R) en silicium qui fonctionne en continu sur l'intervalle spectral de $200nm$ à $1100nm$.

Le système de caractérisation est relié à un ordinateur, un programme Labview permet de récupérer des fichiers exploitables contenant les caractéristiques de puissances, luminances et densités de courant mesurés.

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'influence de la période du réseau de NPs d'Ag de $100nm$ de diamètre sur les propriétés d'émission d'une μ OLED rouge.

3.1. Réalisation et caractéristiques IVL des μ OLED plasmoniques

Nous avons choisi d'étudier l'influence de réseaux de courte période (SP) de $200nm$ et de longue période (LP) de $360nm$ sur les propriétés d'émission d'une μ OLED avec une couche active d'Alq3 : DCM. La figure IV. 8 montre la position de ces réseaux sur la cartographie d'extinction obtenue pour une incidence normale.

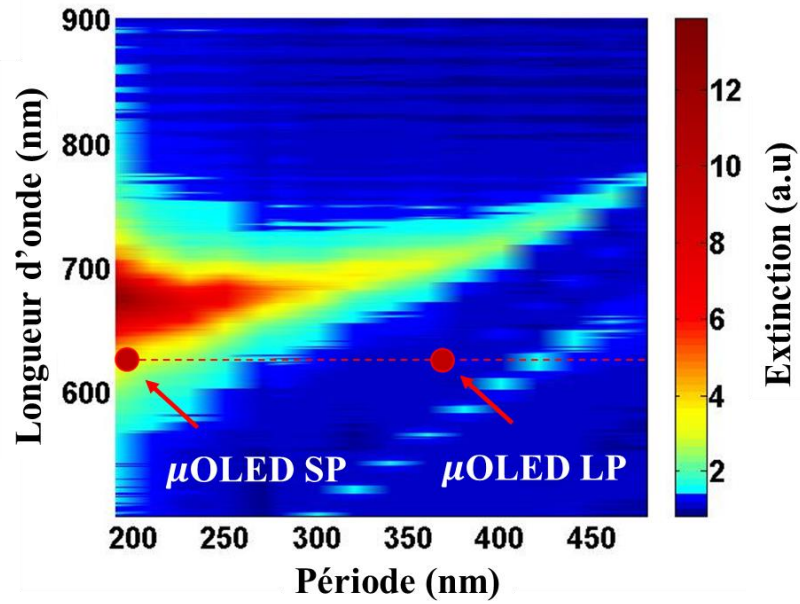


Figure IV.8 : Indication schématique des μ OLED étudiées et leurs positions sur la cartographie d'extinction.

Les figures IV.9. *a* et IV.9. *b* ci-dessous présentent les dispositifs plasmoniques *LP* et *SP* réalisés, soumis à une tension de 8V.

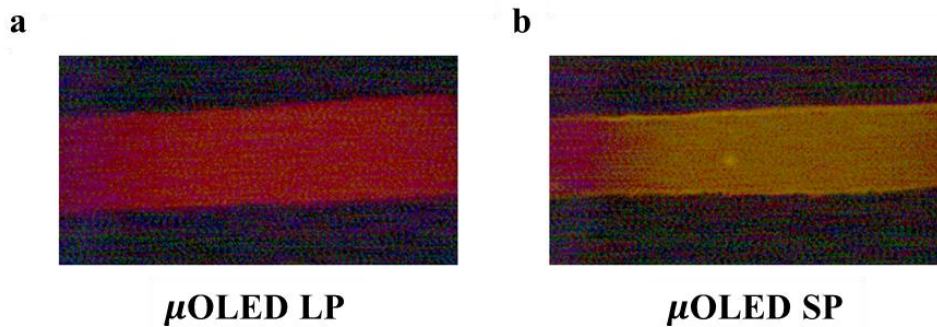


Figure IV.9 : Images des μ OLED *LP* et *SP* soumises à une tension de 8V

On présente sur la figures IV.10 les densités de courant et luminance en fonction de la tension appliquée aux μ OLED :

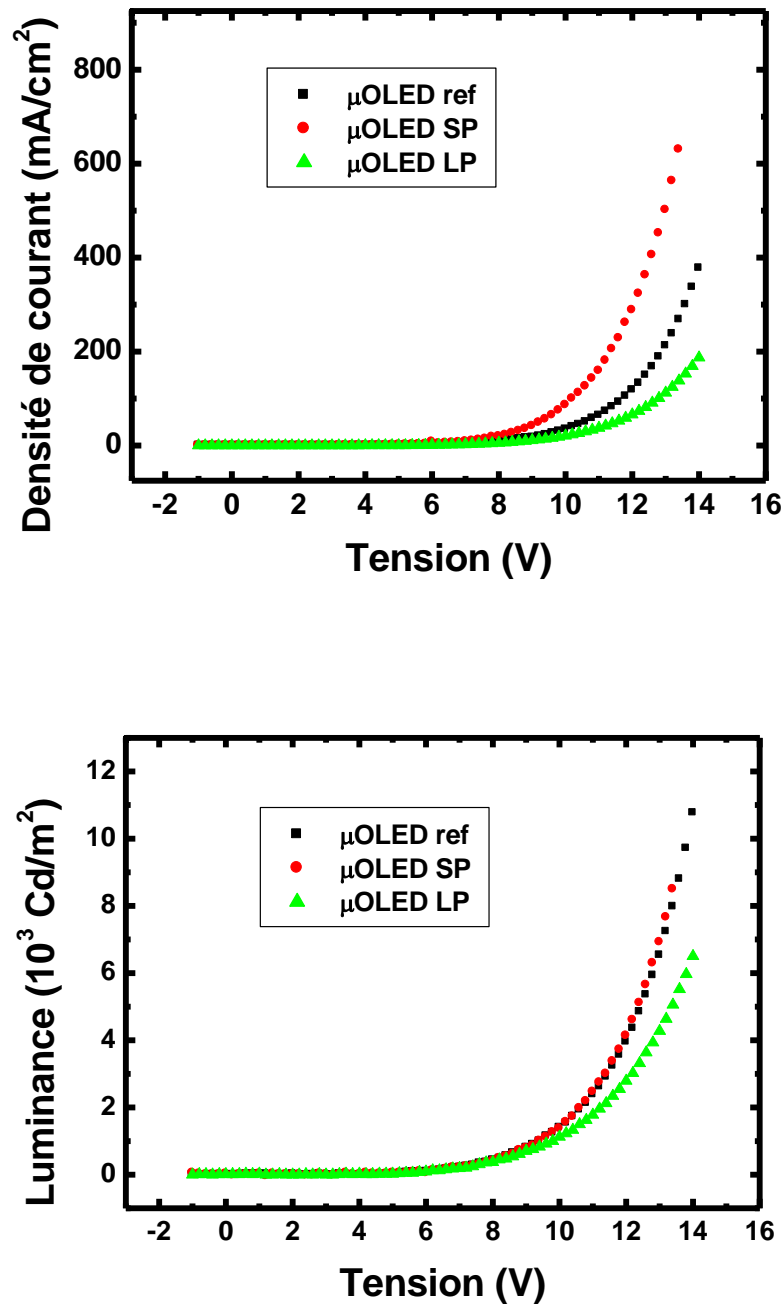


Figure IV.10 : Densité de courant et Luminance en fonction de la tension appliquée pour les dispositifs μ OLED de référence, *SP* et *LP*

Dans le cas du dispositif contenant le réseau SP, la densité de courant est exaltée en comparaison avec le dispositif de référence. Pour une tension de 12V, elle est de $289\text{mA}/\text{cm}^2$ contre $122\text{mA}/\text{cm}^2$ pour la μ OLED de référence. De plus, on note aussi la réduction de la tension de fonctionnement, qui est la tension pour laquelle la densité de courant est de $100\text{mA}/\text{cm}^2$ et qui baisse légèrement de $\sim 8,2\text{V}$ à $7,2\text{V}$.

Dans le cas du réseau LP on observe une réduction de la densité de courant qui diminue à $65\text{mA}/\text{cm}^2$ à 12V et une augmentation de 0,7 V de la tension de fonctionnement par rapport à la μ OLED de référence.

La contre-performance de la μ OLED SP est plus apparente sur la figure IV. 11 qui montre les courbes de l'efficacité en fonction de la tension appliquée.

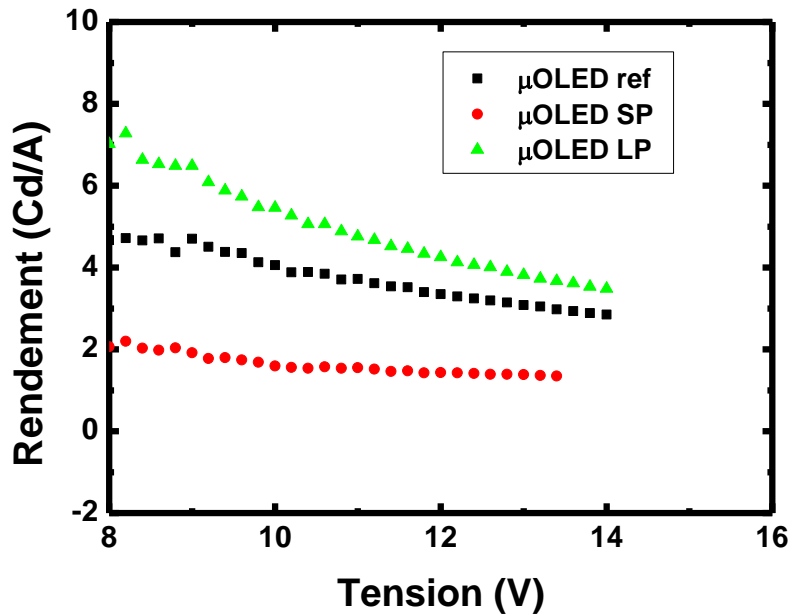


Figure IV. 11 : Efficacité électrique en fonction de la tension appliquée pour les dispositifs μ OLED de référence, *SP* et *LP*

Dans le cas du réseau SP l'efficacité de ce dispositif a été réduite de presque 60% par rapport à celle de la μ OLED de référence. En effet, elle passe de 4 Cd/A à presque 1,6 Cd/A pour la μ OLED SP.

Cette chute de l'efficacité pour la μ OLED SP pourrait être liée à la faible distance de séparation entre les NPs du réseau et la zone de recombinaison des paires de charges. En effet, les excitons formés dans les μ OLED sont confinés à l'interface entre la couche de transport de trous (NPB) et la couche d'émission d'Alq3 : DCM. Celle-ci est à environ $\sim 10\text{nm}$ du réseau métallique. Dans ces conditions, le couplage des excitons avec les modes plasmons fortement localisés à la surface des NPs représente une voie d'extinction de la luminance. Dans ce cas, l'énergie de la paire électron/trou est transférée et dissipée localement par ces modes plasmons que l'on suppose non radiatifs.

On pourrait également penser que la chute de l'efficacité de ce dispositif a été accentuée par l'augmentation significative du nombre de trous injectés. En effet, ces derniers constitueraient alors un excédent de charges positifs entraînant un déséquilibre entre les flux des porteurs (négatifs et positifs) dans le dispositif. Dans ce cas, on suppose que ce surplus pourrait s'accumuler aux interfaces et augmenter le nombre de sites de piégeage. De ce fait, on constate que l'augmentation du nombre de charges n'entraîne pas systématiquement d'une manière équivalente, une augmentation du nombre de photons produit par le dispositif.

Dans ce contexte, des recherches se sont concentrées sur l'amélioration du processus d'injection de trous en utilisant des NPs métalliques dans les OLED [14]. Aussi, il a été montré que cela est dû, principalement, à la réduction de la barrière de potentiel rencontrée par les porteurs de charges positifs grâce à la présence du champ électrique localisé autour des NPs.

Dans le cadre de cette étude, pour des réseaux SP, nous avons montré dans le chapitre III que l'excitation de modes LSPR induit une forte localisation du champ électrique aux bords des NPs. Dans ce contexte, on suppose que la présence de ces champs électriques favorise l'injection des trous dans la couche de NPB.

D'une manière surprenante, nous trouvons un comportement différent dans le cas de la μ OLED plasmonique LP. Malgré la diminution de la densité de courant dans ce dispositif l'efficacité lumineuse à 10V est passée de 4 Cd/A à $5,45 \text{ Cd/A}$ soit une augmentation de 35%. À ce stade des travaux, nous pensons que cet effet pourrait être dû à un couplage efficace entre les modes SLR des NPs et les excitons de la couche active, situés à 10 nm des nanoparticules. Dans ces conditions, on suppose que la délocalisation du champ électrique associée à l'excitation des modes SLR permet d'améliorer les transferts de Forster entre les molécules du système guest:host. Ainsi, le taux d'émission spontanée a été renforcé par la présence de ce champ délocalisé dans le plan à 10 nm du réseau de NPs comme il a été montré par simulation dans le chapitre III.

Par ailleurs, la diminution de la densité de courant dans le dispositif LP peut être associée aux mêmes effets de délocalisations du champ au-dessus des NPs. En effet, dans ces conditions, le champ électrique est loin de l'interface d'injection ITO/Ag ce qui ne permet pas de compenser le faible travail de sortie du metal.

Les résultats obtenus supposent une excitation efficace des modes SLR dans le réseau de période 360 nm . Dans ce contexte, on s'est intéressé à la directivité des faisceaux afin d'étudier l'influence de ces modes sur les propriétés spatiales de l'émission en pompage électrique. Les résultats et les discussions de ces caractérisations sont présentés dans le paragraphe suivant.

3.2. Etude de la directivité de l'émission des μ OLED

Nous avons caractérisé la directivité des faisceaux émis par les μ OLED en utilisant le montage basé sur l'imagerie de Fourier présenté dans le chapitre III.

Toutefois, avant d'effectuer ces caractérisations, nous avons d'abord relevé les spectres d'électroluminescence des trois dispositifs de référence, plasmoniques SP et LP qui sont présentés sur la figure IV. 12 ci-après

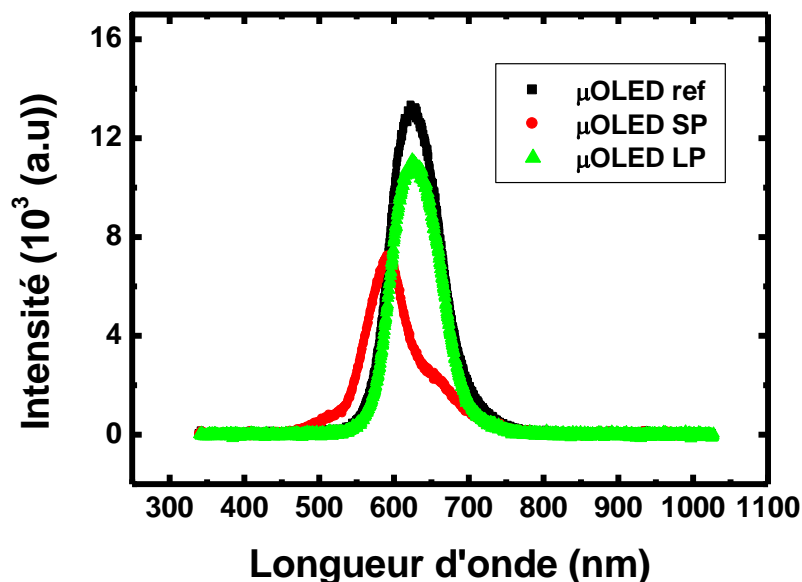


Figure IV.12 : Spectres d'électroluminescence des μ OLED de référence et plasmoniques SP et LP

Les spectres obtenus montrent que l'émission de la μ OLED de référence est située dans le rouge à $\lambda_{ref} = 628nm$. Par ailleurs, en accord avec les résultats obtenus en un pompage optique, l'excitation de modes LSPR dans les réseaux de courtes périodes modifie les propriétés spectrales de l'émission ; alors qu'aucun effet de ce type n'est observé sur le spectre du dispositif LP.

La figure IV.13 ci-dessous montrent des images des μ OLED de référence et plasmonique SP soumises à une tension de 14V. En particulier, on observe la modification de la longueur d'onde d'émission pour la μ OLED plasmonique (b).

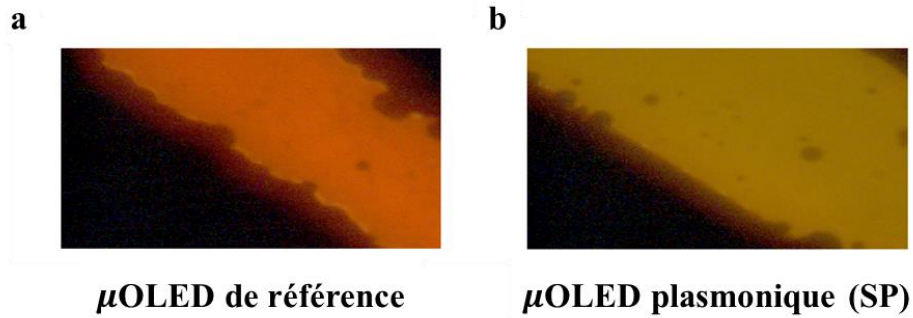


Figure IV. 13 : Images des μ OLED de référence et plasmonique SP soumises à une tension de 14V

On observe sur ces figures des irrégularités aux bords des pistes de l'ITO ainsi que l'apparition de tâches sombres sur la surface des μ OLED. Cela pourrait être due au fait que ces substrats verre/ITO ont été réutilisés plusieurs fois après nettoyage et que les caractérisations IVL ont quelque peu détérioré les dispositifs.

La μ OLED SP présente un maximum d'émission centré autour de $\lambda_{SP} = 591nm$. On observe pour ce dispositif une augmentation du nombre de photons émis dans la partie verte du spectre et une importante réduction de la composante rouge de l'émission, en particulier autour de λ_{ref} . De plus, on constate également l'apparition d'un faible pic d'émission sur la partie décroissante du spectre de référence autour de $\lambda \sim 670nm$.

L'exaltation de l'émission dans le domaine des courtes longueurs d'onde peut être associé aux processus plasmoniques des résonances LSPR. On peut supposer que l'amélioration du processus d'injection par l'exaltation local du champ électrique permet la formation d'un plus grand nombre de paires électron/trou dans la couche active. Les excitons sont ainsi beaucoup plus nombreux et l'émission de ces molécules est exaltée. Par ailleurs, comme les résonances LSPR des modes plasmons sont situées dans le rouge, on suppose que l'émission des molécules d'Alq3 ne permet pas d'exciter efficacement les modes plasmons localisés et de ce fait, celle-ci n'est pas sujet au processus d'extinction.

De plus, ce résultat montre la forte réduction de la composante rouge de l'émission des excitons liés aux molécules de DCM. Cela rejoint les conclusions de la section précédente où on suppose que le couplage des excitons de DCM avec les modes plasmons localisés réduit l'émission dans le rouge. Néanmoins, il est intéressant de noter que l'extinction de l'émission autour de 670nm est moins importante que celle observée à d'autres longueurs d'onde.

Comme montré dans le chapitre III, cette longueur d'onde correspond à la position de la résonance LSPR du mode dipolaire excité en incidence normale. En particulier, ce résultat peut être associé à la nature radiative du mode dipolaire plasmonique. Toutefois, la contribution de ce mode n'est pas suffisante pour compenser celles des modes d'ordres supérieurs, non radiatifs, qui dominent les réponses LSPR.

Dans le cas de la μ OLED LP avec un réseau de $360nm$, on observe la même longueur d'onde d'émission que celle de la μ OLED de référence. Toutefois, pour la même tension d'allumage à $8V$, l'intensité globale émise par le dispositif LP est moins importante que celle du dispositif de référence. En effet, comme montré précédemment sur les courbes IVL, la luminance du dispositif LP est plus faible que celle du dispositif de référence et ce quelle que soit la tension appliquée.

On a vu dans le chapitre précédent que l'excitation des modes SLR dans les réseaux influence la directivité des faisceaux produits par les émetteurs organiques. L'émission obtenue est exaltée dans des directions déterminées par l'excitation des anomalies de Rayleigh.

Dans ce contexte, nous avons voulu étudier ces processus dans les μ OLED. Les cartographies obtenues par imagerie de Fourier sont données sur les figures IV.14 – 16 ci-dessous. La figure IV.14 montre la distribution de l'émission pour la μ OLED de référence soumise à une tension de $14V(a)$ et $15V(b)$, respectivement.

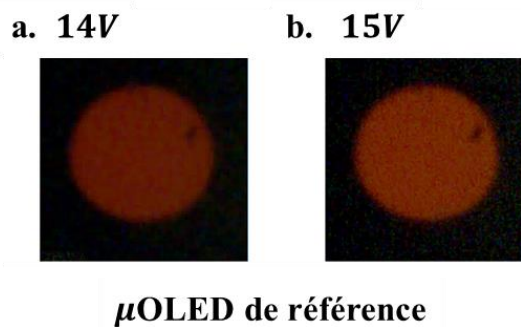


Figure IV.14 : Cartographies de l'émission pour la μ OLED de référence soumise à des tensions d'allumage de $14V(a)$ et $15V(b)$ respectivement

Les distributions obtenues montrent une émission dans le rouge, isotrope et homogène sur tout l'intervalle angulaire allant de 0° à $\theta_{max} = \sin^{-1} NA_{obj} \sim 33^\circ$.

La figure IV.15 montre les cartographies associées à la μ OLED SP contenant le réseau de $200nm$, soumise à des tensions de $14V(a)$, $14,5V(b)$, respectivement

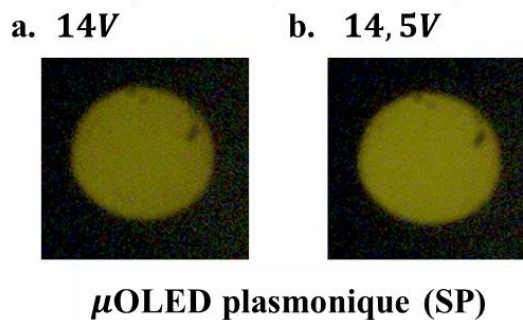


Figure IV.15 : Cartographies de l'émission pour la μ OLED SP soumise à des tensions d'allumage de $14V(a)$ et $14,5V(b)$, respectivement

D'une manière analogue à ce qui est observé pour le dispositif de référence, l'émission de la μ OLED SP ne présente pas de directivité particulière. Les distributions obtenues sont homogènes dans tout le plan de détection. De plus, on note que ce résultat est en accord avec ce qui est rapporté dans le cas d'un pompage optique, où on montre que les réseaux de courtes périodicités ne participent pas à améliorer la directivité de l'émission.

Sur la figure IV. 16 ci-dessous on rapporte les cartographies associées à la μ OLED LP contenant la réseau de $360nm$ pour des tensions d'allumage variant de $17V(a)$ à $21V(g)$.

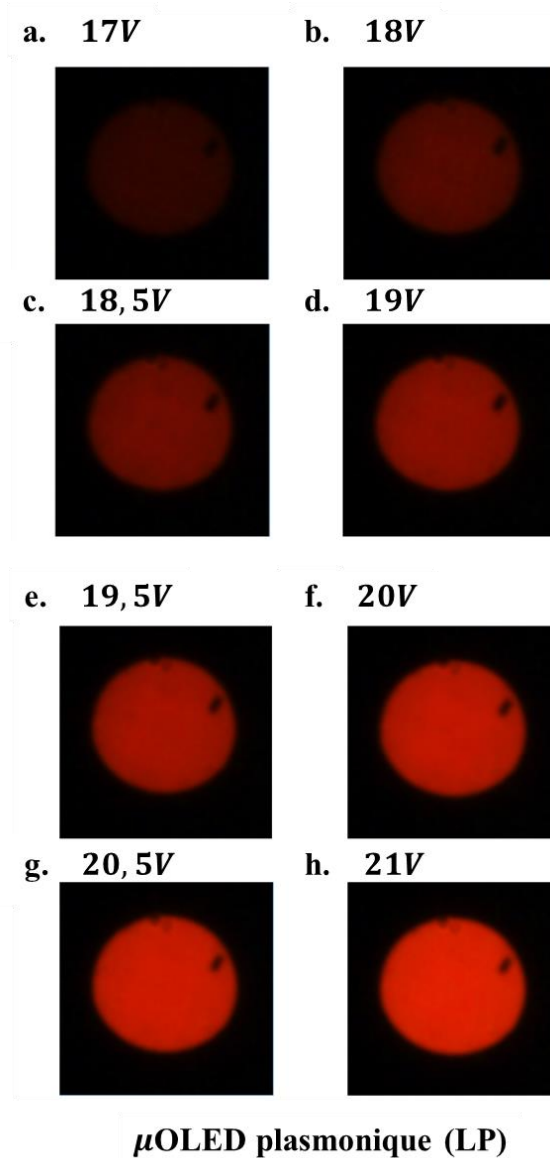


Figure IV.16 : Cartographies de l'émission pour la μ OLED LP soumise à des tensions d'allumage de : $17V(a)$, $18V(b)$, $18,5V(c)$, $19V(d)$, $19,5V(e)$, $20V(f)$, $20,5V(g)$ et $21V(h)$.

Comme pour la μ OLED de référence, l'émission est obtenue dans la partie rouge du spectre visible. Cependant, malgré la présence du réseau de $360nm$ les lobes d'émission observés en pompage optique ne sont pas obtenus sur ces cartographies pour la μ OLED LP.

A ce stade, aucune affirmation ne peut être émise concernant l'intervention des modes SLR en pompage électrique. Dans ce contexte, plusieurs hypothèses peuvent être considérées qui expliqueraient l'absence de lobes sur les cartographies. En particulier, il est possible que le système optique utilisé ne permette pas de collecter la partie directive de l'émission. On peut également souligner l'effet de la conductivité de la couche d'ITO. Dans ces conditions, il semblerait que l'électrode d'injection supprime le processus de couplage collectif entre les NPs du côté du substrat. Cela peut être attribué à la dispersion des anomalies de Rayleigh qui entraîne l'annulation du processus de diffraction.

Dans ce contexte, il a été rapporté que les propriétés électriques des substrats influent considérablement sur les réponses des NPs métalliques [14]. En particulier, l'étude réalisée par **Kravets *et al.*** [15] montre qu'une fine couche conductrice de 5nm de chrome peut supprimer complètement les modes SLR excités en incidence normale. Dans ce processus, la dispersion associée à la conductivité de l'anode réduit considérablement la profondeur de pénétration du champ électrique dans la couche d'ITO. Dans ce cas, l'énergie associée à l'excitation des anomalies de Rayleigh est totalement absorbée par le milieu ce qui entraîne la suppression des modes SLR et du processus directif qui leur est associé. Toutefois, comme indiqué précédemment, les résultats obtenus dans cette section ne sont pas suffisants pour affirmer ou infirmer de la présence de modes SLR dans le dispositif μ OLED LP. Dans ces conditions, il est nécessaire de poursuivre les investigations.

L'étude menée dans cette section du chapitre a montré que les excitations optique et électrique des systèmes réseaux/émetteurs ne sont pas équivalentes. En particulier, on montre que la présence d'un réseau courte période les modes LSPR améliore la densité de charges dans le dispositif. Cet effet a été attribué à l'excitation des modes plasmoniques qui exaltent localement une importante densité d'énergie à proximité de l'interface d'injection des trous. Par ailleurs, l'utilisation d'un réseau longue période améliore l'efficacité lumineuse de la μ OLED. Cependant, les résultats obtenus montrent également que l'existence des modes SLR n'est pas assurée dans ce type de configuration ou le réseau est placé sur une couche conductrice. Dans ces conditions, il convient de poursuivre les études sur l'excitation de modes SLR en pompage électrique.

Dans ce contexte, afin de distinguer les effets électriques associés à ces milieux conducteurs, des effets optiques des modes LSPR et SLR, on s'intéresse dans la section suivante à l'étude d'un dispositif μ OLED qui contient un réseau de nanocylindres d'Ag qui ne présente pas de résonance à la longueur d'onde d'émission du dispositif.

4. Influence des propriétés électriques des réseaux métalliques sur l'émission d'une μ OLED

Dans cette étude on se propose d'étudier la contribution électrique apportée par les réseaux métalliques. L'objectif est de distinguer les effets électriques des processus optiques associés aux réponses LSPR et SLR. En effet, les résultats obtenus dans l'étude précédente supposent l'association de deux processus : électrique avec une augmentation de la densité de charges dans le dispositif et optique de couplage des excitons avec les modes du réseau.

Dans ce contexte, on s'intéresse à des dispositifs constitués de molécules d'Alq3 qui présentent une émission dans le vert. En particulier, on réalise une μ OLED de référence et une autre contenant un réseau de nanocylindres d'Ag de 140nm de diamètre, de 25nm de hauteur et de période 240nm. Un schéma du dispositif est présenté sur la figure IV. 17 ci-dessous :

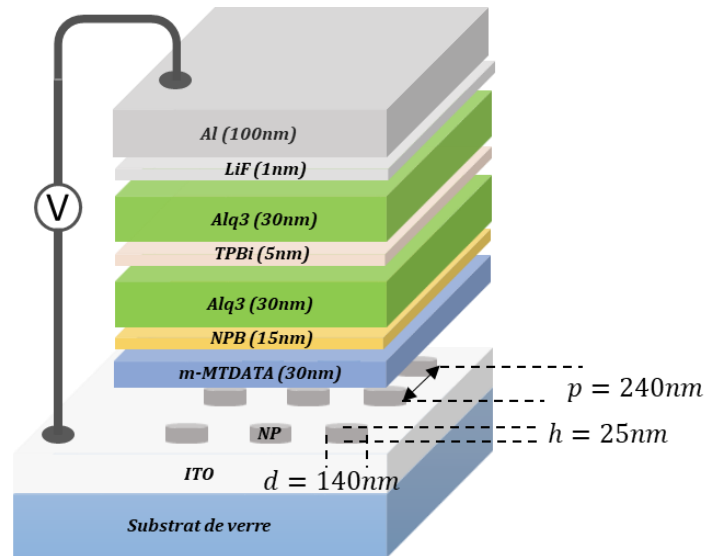


Figure IV.17 : Schéma du dispositif μ OLED contenant le réseau métallique SP

Les paramètres du réseau sont choisis de manière à conserver le même volume de métal dans le dispositif que celui présent dans la μ OLED SP étudiée précédemment, mais avec un spectre d'extinction qui est décalé de celui de l'émission de la couche active de la μ OLED. De ce fait, l'effet électrique des structures métalliques est supposé maintenu tandis que l'excitation des modes LSPR est supprimée.

La figure IV. 18 ci-dessous montre le spectre d'extinction du réseau considéré. Ce dernier présente une résonance autour de $\lambda_{LSPR} \sim 840nm$ qui est loin du spectre d'émission de la μ OLED de référence centré à $\lambda_{em} \sim 555nm$.

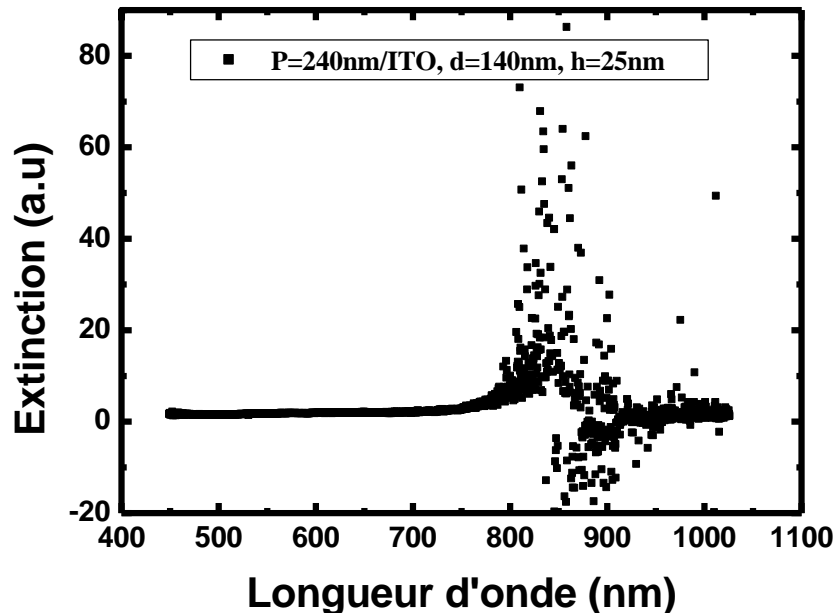


Figure IV.18 : Spectre d'extinction du réseau de nanocylindres d'Ag de 140nm de diamètre et 25nm de hauteur de période 240nm.

Les spectres d'électroluminescence des μ OLED de référence et celle contenant le réseau métallique courte période SP sont représentés sur la figure IV.19 ci-contre :

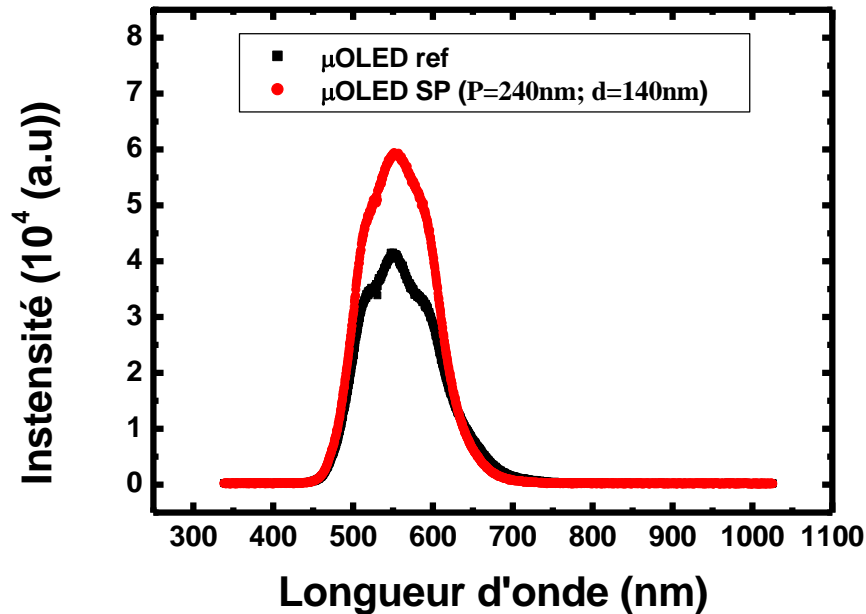


Figure IV.19 : Spectres d'électroluminescence des dispositifs μ OLED de référence et métallique SP

Les deux dispositifs présentent la même longueur d'onde d'émission. Aucun décalage spectral semblable à celui observé précédemment n'apparaît sur le spectre du dispositif contenant le réseau métallique. De plus, on observe également l'émission d'un plus grand nombre de photons en comparaison avec la structure de référence.

La figure IV.20 ci-dessous montre des images des dispositifs de référence (a) et métallique SP (b) soumis à une tension d'allumage de 5V

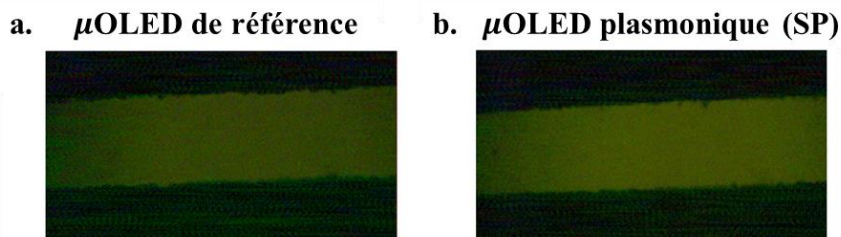


Figure IV.20 : Images des dispositifs μ OLED de référence (a) et métallique SP (b) soumis à une tension d'allumage de 5V

Les résultats des mesures de la densité de courant et de la luminance sont présentés sur les figures IV.21 et IV.22 ci-après :

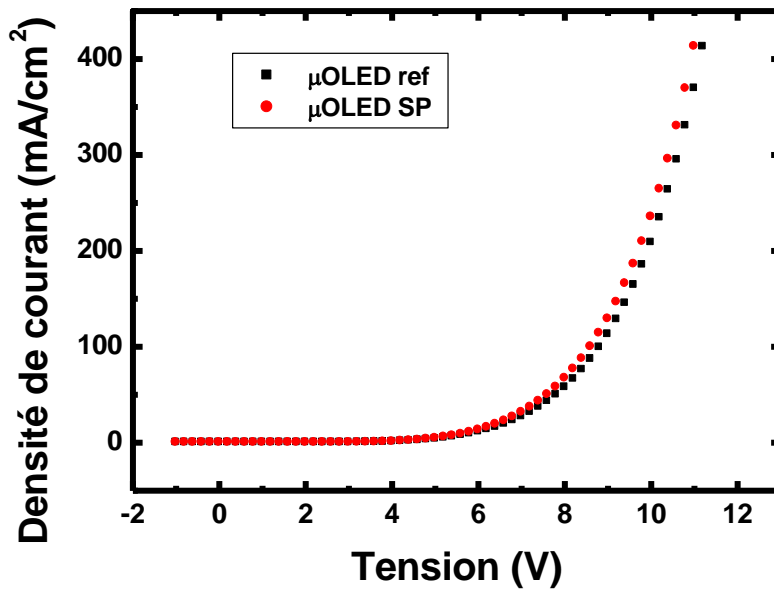


Figure IV.21 : Courbes de densité de courant en fonction de la tension appliquée aux dispositifs μ OLED de référence et métallique SP

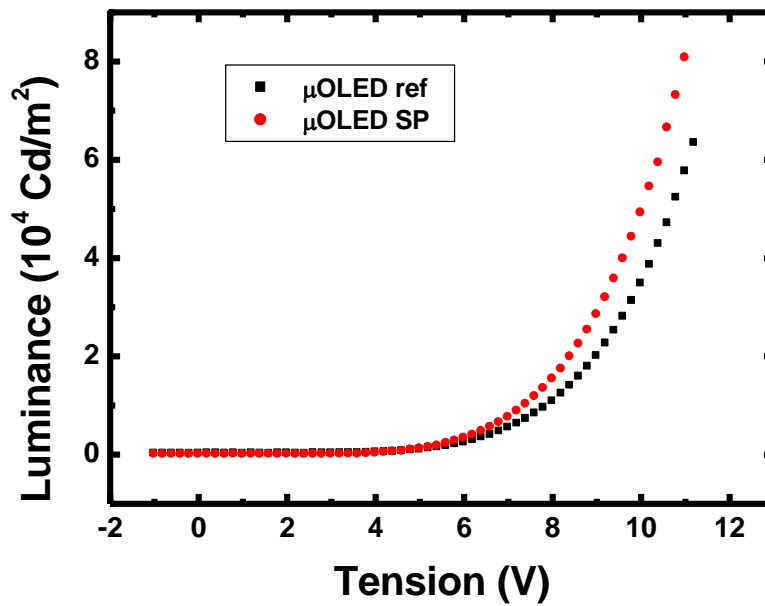


Figure IV.22 : Luminance en fonction de la tension appliquée pour les deux dispositifs μ OLED de référence et métallique SP

On constate sur la figure IV. 21 que l'évolution des densités de courant dans les dispositifs sont très similaires. Toutefois, on note une augmentation d'environ 13% pour le dispositif contenant le réseau métallique. En effet, à 10V la densité de courant passe de $208\text{mA}/\text{cm}^2$ à $235\text{mA}/\text{cm}^2$ pour la μ OLED SP.

Ce résultat montre que l'augmentation de la densité de charges dans le dispositif SP est inférieure à celle observée précédemment pour la μ OLED SP rouge qui contient le réseau de $200nm$. Dans ce cas, deux effets peuvent être à l'origine de cette observation ; le premier est lié à l'absence de modes plasmons dans la μ OLED SP verte et le second à la modification de la surface d'ITO recouverte par le metal. Dans ces conditions, on suppose que c'est l'exaltation localisée du champ électrique par les modes plasmons à proximité de l'interface ITO/organique qui facilite le processus d'injection des trous. Dans ce contexte, l'étude menée par **T. Tanaka et al.** [16] rapporte le même effet sur l'injection des trous grâce à la localisation du champ par des NPs d'Or déposées sur l'ITO.

Le second effet est attribué à l'important recouvrement de la couche ITO par le metal dans le cas de la μ OLED SP verte en comparaison avec la μ OLED SP rouge. En effet, pour ce dispositif la surface totale recouverte par le metal est de 1,4 fois plus importante que celle recouverte par le réseau de $200nm$ dans la μ OLED SP rouge. Dans ce contexte, **P. J. Jesuraj et K. Jeganathan** [17] rapportent une étude de l'influence du recouvrement de la surface de l'ITO par des NPs métalliques sur l'injection dans une OLED. Les résultats obtenus montrent que la présence de NPs avec un taux suffisant exalte le processus d'injection ; toutefois lorsque le recouvrement de la surface de l'ITO est important cela entraîne la dégradation du processus d'injection.

Les courbes de luminance (voir figure IV. 22) montrent une augmentation plus importante pour le dispositif contenant le réseau métallique SP en comparaison avec la μ OLED de référence. A titre d'exemple, on constate qu'à $10V$ la luminance est exaltée d'un taux d'environ 41%.

Pour mettre évidence cette amélioration, on présente sur la figure IV. 23 les efficacités lumineuses en fonction des densités de courant pour les deux μ OLED réalisées.

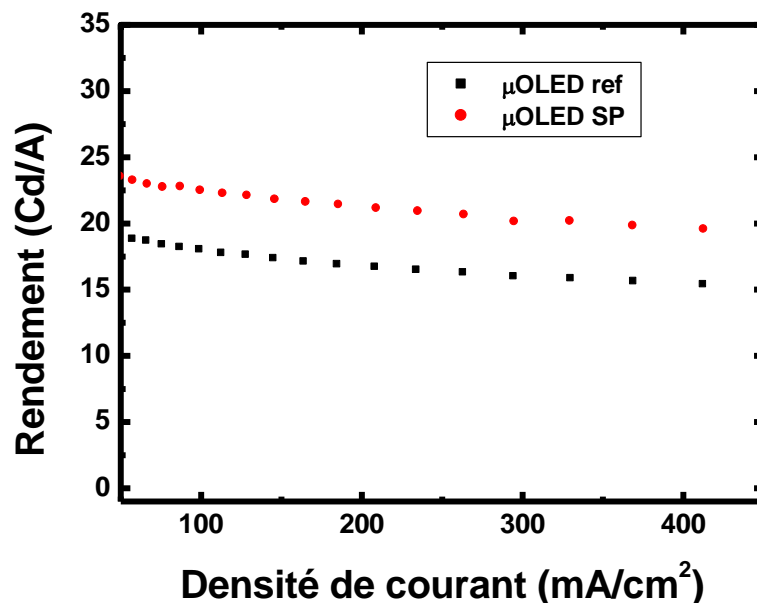


Figure IV.23 : Efficacité électrique en fonction de la densité de courant pour les deux μ OLED de référence et métallique SP

On observe une exaltation de 25% de l'efficacité grâce à l'introduction du réseau métallique SP dans le dispositif organique. A titre d'exemple, pour une densité de courant de $100mA/cm^2$, l'efficacité passe de $\sim 18Cd/A$ pour le dispositif de référence à $\sim 22.5Cd/A$ pour la μ OLED métallique.

Les résultats obtenus montrent l'effet apporté par la présence du réseau métallique dans le dispositif organique. On constate que celui-ci participe à améliorer le processus d'injection ce qui augmente la densité du courant dans le dispositif. De plus, cette étude a également mis en évidence la contribution des modes plasmons à exalter ce processus. On conclut que c'est la présence du champ plasmonique qui permet d'injecter une plus grande densité de charges dans le dispositif.

Par ailleurs, on peut citer la contribution d'un autre mécanisme ; c'est celui associé à la structuration périodique de l'interface organique/ITO. Comme rapporté dans de bons nombres de travaux [18, 19, 20], le processus d'extraction est amélioré par la présence de rugosités aux interfaces. Cela permet de réduire les pertes optiques associées aux modes guidés ; une plus grande densité d'énergie peut être communiquée au substrat et quitter le dispositif organique.

5. Etude de la portée de l'effet plasmonique

Effet de la distance NP-émetteur sur les propriétés d'émission des molécules organiques en régime de pompage électrique

Dans cette dernière partie du chapitre on s'intéresse à l'influence de la distance NPs-couche d'émission sur les propriétés électriques et optiques des μ OLED. Pour ce faire, la portée de l'effet plasmonique d'un réseau métallique courte période SP est étudiée à l'aide d'une couche très fine de DCM. Dans cette étude, les molécules de DCM forment une couche sonde qui est insérée à différentes positions dans une matrice d'Alq3.

On montre que la position de cette sonde par rapport au réseau de NPs modifie les performances de la μ OLED. Dans ce contexte, la même étude a été réalisée par l'équipe PON dans le cadre de la thèse de A. Diallo (2019). En particulier, l'étude rapporte l'effet plasmonique de NPs d'Or aléatoirement évaporées dans la couche ETL. Les résultats obtenus ont montré que pour une distance de séparation NPs-DCM d'environ 40nm, une exaltation de plus de 38% est observée pour le dispositif plasmonique.

Dans cette étude, on s'intéresse à l'utilisation du réseau de nano cylindres d'Ag de 100nm de diamètre, de 35nm de hauteur et 200nm de période, qu'on introduit dans une μ OLED constituée d'une couche d'Alq3 de 70nm d'épaisseur qui contient une fine couche d'environ 1nm de DCM. Quatre distances de séparation NPs-DCM sont étudiées allant de 10nm à 40nm par pas de 10nm. La figure IV. 24 ci-contre montre un schéma de principe de cette étude.

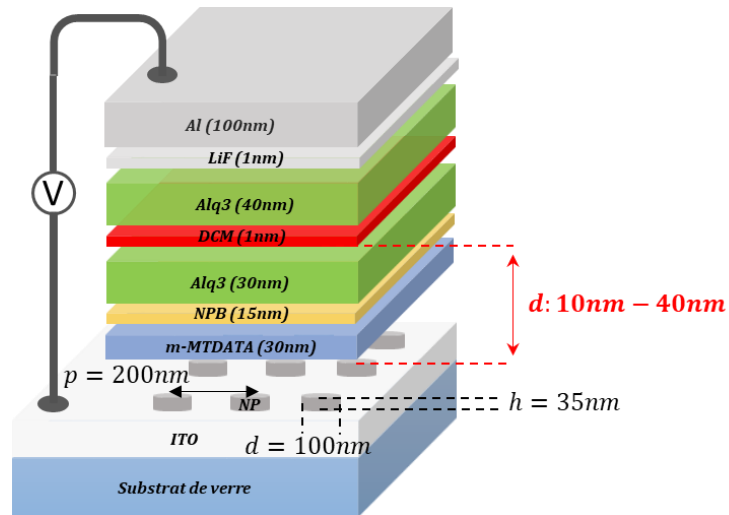


Figure IV.24 : Schéma de la μ OLED plasmonique en fonction de la position de la couche sonde de DCM

5.1. Résultats et discussions

Les figures IV. 25 *a, b, c* et *d* ci-dessous présentent les spectres d'électroluminescence des huit dispositifs, de référence et plasmoniques, correspondant aux quatre distances de séparations NPs-émetteurs de 10nm , 20nm , 30nm et 40nm , respectivement ; soumis à une tension d'allumage de 7V .

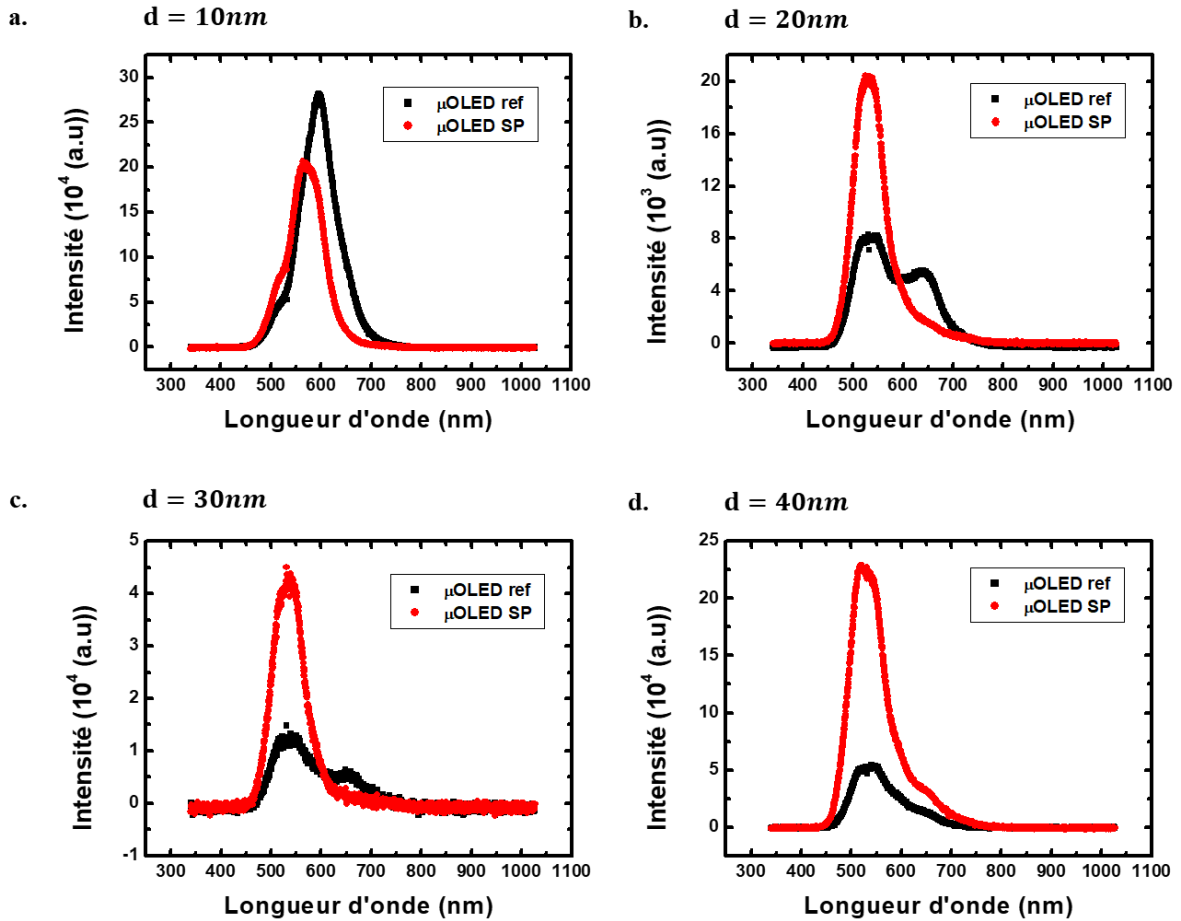
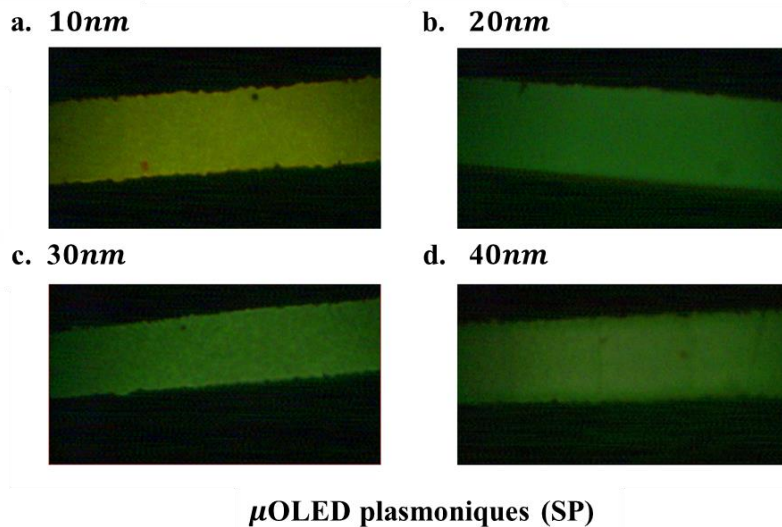


Figure IV.25 : Spectres d'électroluminescence pour les μ OLED de références et plasmoniques pour des distances de séparation réseau-couche de DCM de a. $d = 10nm$, b. $d = 20nm$, c. $d = 30nm$ et d. $d = 40nm$.

On montre sur les figures IV. 26. a, b, c et d ci-après les images des quatre dispositifs plasmoniques à 7V pour les distances 10nm, 20nm, 30nm et 40nm, respectivement.



μ OLED plasmoniques (SP)

Figure IV.26 : Images des μ OLED plasmoniques soumis à une tension d'allumage de 7V pour les distances de séparation réseau-couche de DCM de a. $d = 10nm$, b. $d = 20nm$, c. $d = 30nm$ et d. $d = 40nm$.

Pour une distance de séparation réseau-émetteurs de $10nm$, on note un décalage spectral de l'émission de la $\mu OLED$ plasmonique de $40nm$ par rapport au dispositif de référence. La $\mu OLED$ SP présente un maximum d'émission à $\lambda = 555nm$, tandis que le maximum pour le dispositif de référence λ_{em} se situe autour de $600nm$. De plus, on constate une forte réduction de l'émission dans le rouge et une augmentation de celle-ci dans le domaine des courtes longueurs d'onde et en particulier autour de l'émission des molécules d'Alq3.

Pour une distance de séparation de $20nm$, les spectres d'émission des dispositifs de référence et plasmonique présentent le même maximum λ_{em} autour de $530nm$. De plus, pour cette position de la couche de DCM on observe une diminution de la composante rouge et une augmentation de l'émission issue des molécules d'Alq3. D'une manière générale, l'observation des spectres montre que le nombre d'excitons issu de la couche sonde de DCM diminue au fur et à mesure que celle-ci s'éloigne de l'interface de séparation HTL/EML. Cela montre que la zone de recombinaison est confinée entre les deux couches organiques HTL et EML dans le dispositif.

A $20nm$, une émission dans le rouge est présente sur le spectre du dispositif de référence à $\lambda \sim 640nm$. Dans le cas du dispositif plasmonique ce pic est totalement absent sur le spectre d'électroluminescence. Par ailleurs, on constate que le nombre de photons émis dans la gamme des courtes longueurs d'onde, dans la partie verte du spectre, est exalté. Les mêmes comportements sont observés dans le cas d'une séparation à $d = 30nm$. En effet, une importante réduction de l'émission dans le rouge est observée pour la $\mu OLED$ plasmonique.

L'augmentation de la distance à $d = 40nm$ réduit davantage le nombre de photons produit dans la couche sonde. Dans ce cas, on constate que les deux dispositifs, de référence et plasmonique, présentent une émission qui est dominée par la contribution des molécules d'Alq3. Toutefois, à cette distance on observe l'apparition d'une émission dans le rouge pour le dispositif plasmonique.

D'une manière générale, pour toutes les distances de séparations de $10nm$ à $40nm$ le dispositif plasmonique présente une exaltation de l'émission des molécules d'Alq3 et une forte réduction de l'émission issue des molécules de DCM. Cependant, on note qu'à $40nm$ la diminution de l'émission dans le rouge par les NPs du réseau est moins importante.

La réduction de la composante rouge de l'émission observée pour les $\mu OLED$ plasmoniques peut être associée aux couplages entre les excitons des molécules de DCM et les modes plasmoniques des NPs. En effet, les résonances LSPR des NPs sont situées dans la gamme des grandes longueurs d'onde et sont proches de l'émission du DCM ; cela peut entraîner le couplage d'un grand nombre d'excitons avec les modes plasmons. Par ailleurs, l'émission dans le rouge qui est présente à $d = 40nm$, révèle qu'à cette distance les couplages entre les excitons de la couche de DCM et les modes des NPs métalliques sont réduits. On suppose qu'à cette distance les interactions avec les modes plasmons sont plus faibles. Par ailleurs, en raison du faible recouvrement spectral entre la LSPR des NPs et le spectre d'émission des molécules d'Alq3, les photons issus de ces désexcitations ne se couplent que très faiblement aux LSPR. De plus, l'exaltation de l'émission dans le vert peut être aussi associée à des effets électriques comme l'augmentation du nombre de porteurs dans la structure et optiques comme la modification du taux d'extraction du dispositif.

Afin d'étudier ces processus, on présente sur les figures IV.27 et IV.28 les caractéristiques électriques et optiques des dispositifs. Les courbes de densité de courant et luminance en fonction de la tension appliquée pour les distances de $10nm$, $20nm$, $30nm$ et $40nm$ sont données sur les figures a, b, c et d respectivement.

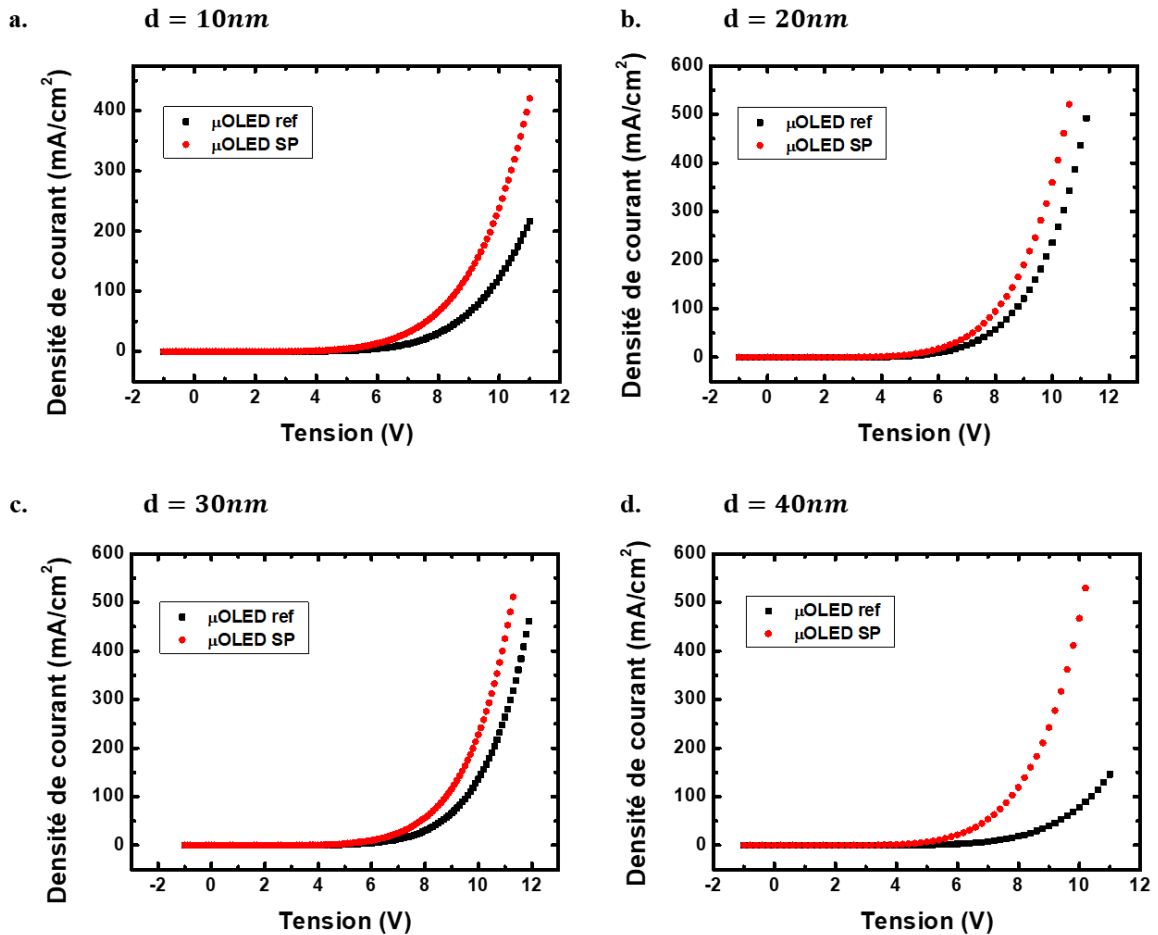


Figure IV.27 : Courbes de densités de courant en fonction de la tension appliquée des μ OLED de références et plasmoniques pour des distances de séparation reseau-couche de DCM de a. $d = 10nm$, b. $d = 20nm$, c. $d = 30nm$ et d. $d = 40nm$.

Comme dans les études réalisées précédemment, les courbes de densités de courant montrent que la présence du réseau métallique augmente le nombre de porteurs dans la μ OLED. A titre d'exemple, à 10V la densité de courant atteint $240mA/cm^2$, $360mA/cm^2$, $227mA/cm^2$ et $467mA/cm^2$ contre $123mA/cm^2$, $236mA/cm^2$, $136mA/cm^2$ et $79mA/cm^2$ pour les dispositifs de références pour les distances de $10nm$, $20nm$, $30nm$ et $40nm$, respectivement.

Toutefois, il est à noter qu'en théorie tous les dispositifs de même type (de références ou plasmoniques) devraient présenter la même densité de courant ; car ils ont la même structure et qu'ils sont réalisés dans les mêmes conditions. Ces différences de densités de charges sont probablement dues à l'état en surface des pistes d'ITO qui peuvent être détériorées par le nettoyage répété des substrats qui modifie les conditions d'injection des charges dans le dispositif.

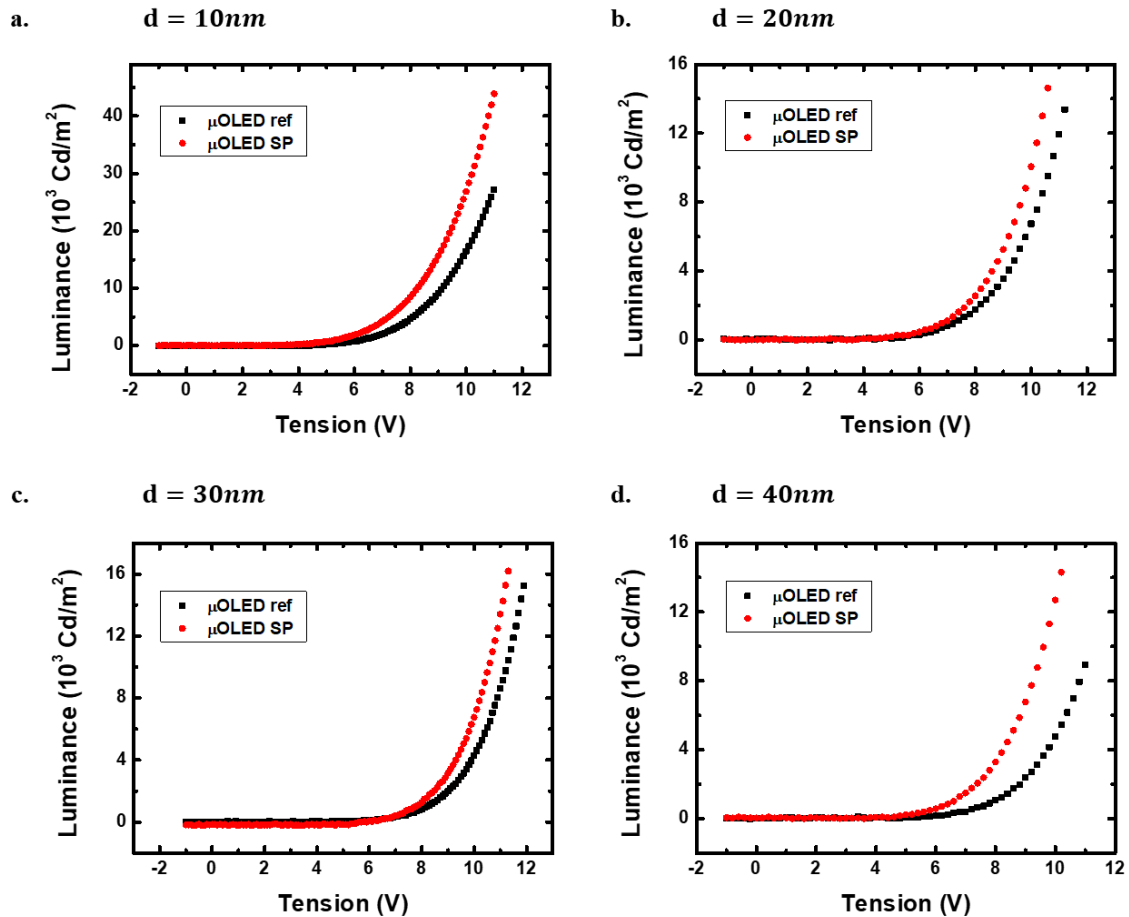


Figure IV.28 : Courbes de luminance des μOLED de références et plasmoniques en fonction de la tension appliquée pour des distances de séparation réseau-couche de DCM de a. $d = 10\text{nm}$, b. $d = 20\text{nm}$, c. $d = 30\text{nm}$ et d. $d = 40\text{nm}$.

Les résultats de la luminance montrent qu'indépendamment de la distance NPs-émetteurs, la luminance des dispositifs plasmoniques augmente en comparaison avec celles des systèmes de références. Par exemple, à 10V la luminance du dispositif associé à la distance 10nm présente une exaltation de 64% par rapport au dispositif de référence. Pour la même tension, dans le cas des dispositifs à 20nm et 30nm elle est de 50% et 58% et pour le dispositif à 40nm la luminance est de 1,66 celle de la μOLED de référence.

L'analyse de ces résultats suppose que l'exaltation de la luminance a pour origine l'augmentation du nombre de porteurs de charges dans les dispositifs. On constate que la luminance obtenue pour les dispositifs de 10nm et 40nm est plus importante que pour les dispositifs à 20nm et 30nm ce qui est en accord avec les densités de courant obtenues pour ces μOLED .

La figure IV. 29 ci-dessous présente les efficacités lumineuses en fonction des densités de courant pour les différents dispositifs réalisés :

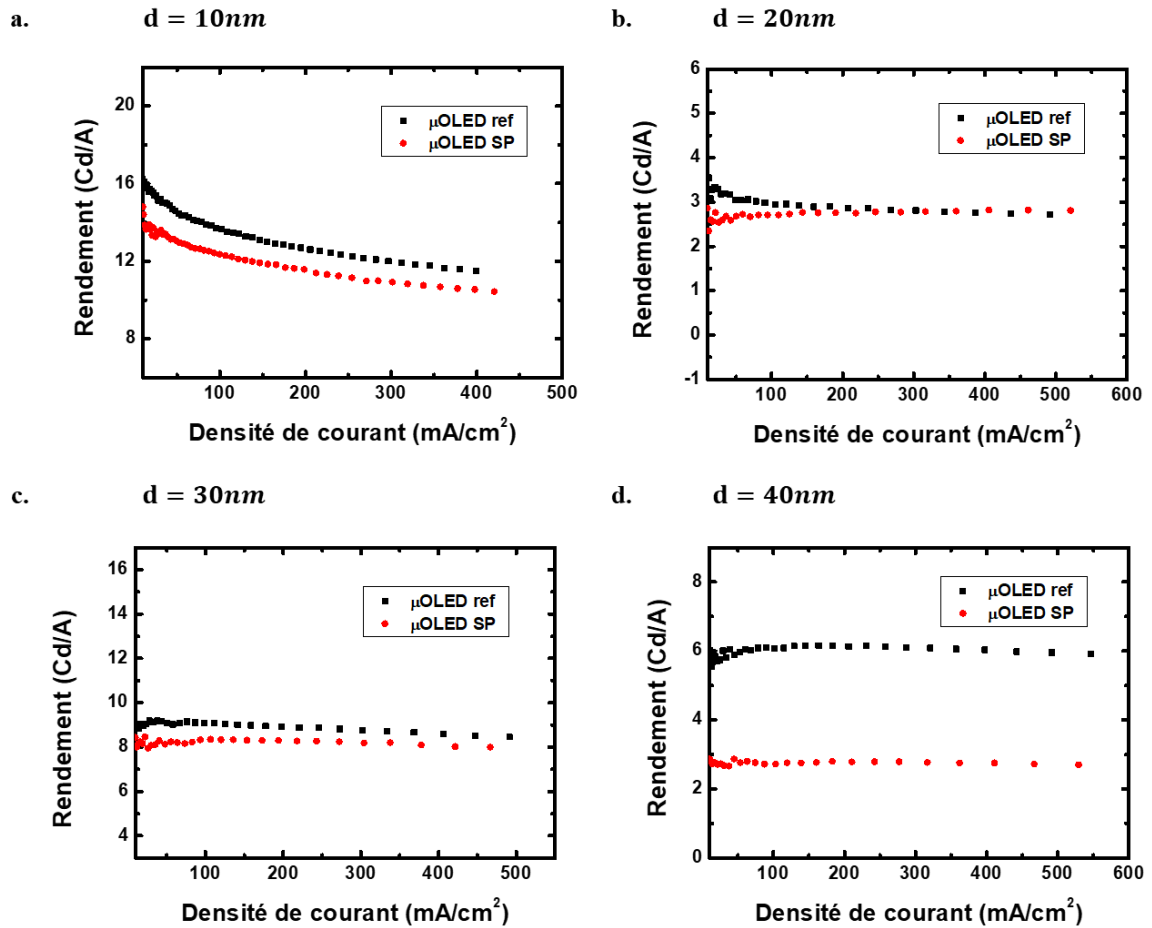


Figure IV.29 : Courbes d'efficacités électriques des μ OLED de références et plasmoniques en fonction de la densité de courant suivant la distance de séparation réseau-couche de DCM de a. $d = 10\text{nm}$, b. $d = 20\text{nm}$, c. $d = 30\text{nm}$ et d. $d = 40\text{nm}$.

On observe une diminution de l'efficacité pour tous les dispositifs contenant le réseau SP. La figure IV.30 ci-dessous présente les taux de réduction de l'efficacité totale associés aux μ OLED plasmoniques

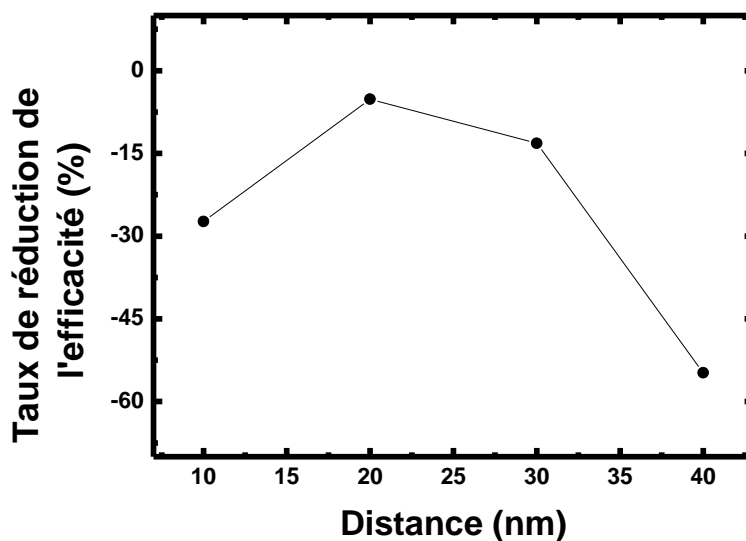


Figure IV.30 : Courbe d'évolution du taux de réduction de l'efficacité lumineuse en fonction de la distance de séparation réseau-couche de DCM

Cette dernière courbe montre que le dispositif contenant le réseau de NPs placé à 10nm de la couche de DCM présente une chute d'efficacité de 27% par rapport au dispositif de référence. Cette réduction est beaucoup plus importante pour le dispositif à 40nm où l'efficacité diminue de 55% en comparaison avec une μOLED sans réseau de NPs. Dans ce cas, l'interaction entre les modes plasmons des NPs et les excitons formés dans la couche d'émission annihile le processus de luminescence [21]. Dans ces conditions, on suppose que deux processus peuvent être à l'origine de cette extinction : l'absorption par les modes plasmons de l'énergie issue des excitons de la couche de DCM et/ou la suppression des transferts Forster entre les molécules de la matrice hôte d'Alq3 et celles du dopant DCM. Dans ce contexte, c'est l'émission issue de la couche d'Alq3 qui est favorisée.

Par ailleurs, pour des distances de 20nm et 30nm les efficacités obtenues sont légèrement plus faibles que celles des dispositifs de références avec des taux de réduction de 5% et 13% respectivement. Dans ce cas, on peut supposer que le couplage aux modes plasmons non radiatifs des NPs est moins efficace et que la présence de charges additionnelles injectées dans le dispositif donne lieu à la production de faisceaux dans la couche active.

Les spectres de luminescence montrent que pour ces deux positions de la couche de DCM l'augmentation du nombre de photons provient de l'augmentation de l'émission issue des molécules d'Alq3. Cela montre en particulier le faible couplage des excitons verts avec les modes plasmons localisés des NPs métalliques. De plus, il est important de souligner que pour les distances de 20nm et 30nm , les excitons formés dans la couche de DCM sont essentiellement issus du transfert de Forster des molécules d'Alq3 vers celles du DCM. Dans ce cas on constate une suppression quasi-totale de l'émission rouge plus importante que celle observée à 10nm .

En somme, cette étude montre que la présence d'un réseau de NPs métallique améliore le processus d'injection de charges. L'augmentation du nombre de charges dans le dispositif augmente le nombre d'excitons formés dans la μOLED ; cependant cela n'entraîne pas nécessairement une augmentation du taux d'émission [22]. Dans ces conditions, on suppose que le couplage des excitons de la couche sonde avec les modes plasmons localisés des NPs entraîne la réduction du nombre de faisceaux émis par le DCM. Cependant, pour une distance de séparation suffisante il est possible de réduire les couplages non radiatifs et d'observer une émission dans le rouge. Par ailleurs, la présence de ces

modes favorise l'émission des molécules d'Alq3 que l'on suppose issue de l'augmentation du nombre de paires de charges et d'un faible couplage avec les modes plasmons des NPs d'Ag.

6. Analyse générale

Les résultats rapportés dans les paragraphes précédents laissent penser que l'utilisation des réseaux métalliques dans une μ OLED ne semble pas améliorer ses propriétés d'émission. Une différence importante semble exister entre le pompage optique et le pompage électrique de part la nature des mécanismes mis en jeu dans les deux processus. En effet, dans le cas du pompage électrique, nos travaux montrent que les effets électriques peuvent affecter les propriétés optiques du composant. Cependant, ces résultats sont à prendre avec précaution et nécessitent d'autres analyses afin de confirmer ou d'infirmer les conclusions qui peuvent être déduites.

Il convient de signaler que dans une ancienne étude réalisée par un autre doctorant de l'équipe (A. T. Diallo), une influence des réseaux SP et LP sur la directivité d'émission d'une μ OLED a été observée comme le montre la figure IV.31 ci-dessous. Dans cette étude et afin de comparer les performances optiques et électriques des μ OLED, deux dispositifs contenant un réseau d'une période $p = 180\text{nm}$ et $p = 480\text{nm}$, respectivement, ont été étudiés. Une μ OLED sans réseaux de NPs est utilisée comme dispositif de référence. A noter que pour cette caractérisation les spectres d'émission avaient été mesurés point par point en variant la position du détecteur autour du dispositif μ OLED. Dans ces conditions, la rotation du détecteur suit un cercle dont le centre est le dispositif μ OLED. A partir des spectres d'émissions des 3 dispositifs, il était possible de calculer les intensités des pics d'émission en fonction de l'angle de rotation. Les résultats sont rapportés sur le diagramme de rayonnement suivant.

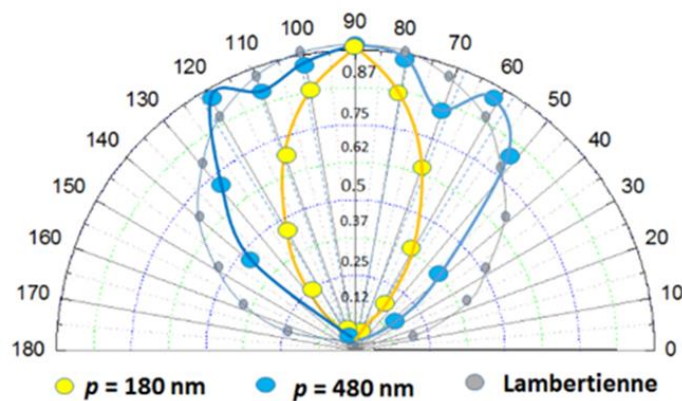


Figure IV.31: Diagramme de rayonnement des trois μ OLED étudiées [extrait des travaux de A. T. Diallo].

Les diagrammes d'émission obtenus (figure. IV. 31) présentent diverses caractéristiques en fonction de la période du réseau. Dans le cas de la μ OLED contenant le réseau à courte période ($p = 180\text{ nm}$), l'émission est modifiée en une émission plus directionnelle, entièrement contenue dans une ouverture de cône de 30° , par rapport au modèle Lambertien bien connu du dispositif de référence. Cependant, dans le cas de la μ OLED contenant un réseau à longue période ($p = 480\text{ nm}$), le motif montre un maximum d'émission dans des directions privilégiées, à $\pm 30^\circ$ de la normale au substrat. Dans ce fait, ces observations avaient été attribuées à l'excitation des modes hybrides (SLR). Dans ce cas, l'hypothèse proposée était que les nanoparticules métalliques qui interagissent par couplage dipolaire sont impliquées dans des processus d'interférence constructifs,

conduisant à une réémission significative de la lumière dans des modes diffractifs suivant des directions bien définies.

Bien que nous ayons tenté de reproduire ces résultats maintes fois, il ne nous était pas possible d'obtenir de tels comportements.

En somme, afin de tirer des conclusions définitives, il serait souhaitable de poursuivre ces travaux. Plusieurs pistes peuvent être évoquées : mener une étude approfondie sur la reproductibilité des procédés et des mesures, reprendre l'étude des réseaux de NPs de $80nm$ de diamètre dont la position des deux branches LSPR et SLR permet un meilleur accord avec l'émission de la μ OLED à base de Alq3:DCM et en fin développer et étudier des réseaux de NPs hybrides Ag/SiO₂ afin d'éviter le contact direct avec l'ITO.

7. Conclusion

Dans ce chapitre on s'est intéressé à l'étude du dispositif μ OLED plasmonique contenant un réseau de NPs métalliques. Les études réalisées ont montré que la présence d'un réseau de courte période permet d'observer une augmentation de la densité de courant présente dans le dispositif. Dans ce cas, on suppose que l'excitation de modes plasmons localisés à la surface des NPs près de l'interface d'injection facilite le passage des trous de l'anode vers la structure organique. Dans ce contexte, la deuxième étude qui concerne la μ OLED verte met en évidence la contribution des modes plasmons à améliorer le processus d'injection. Par ailleurs, on montre également que la présence de ce réseau modifie les propriétés spectrales de l'émission. En effet, dans l'étude proposée on constate une augmentation de l'émission dans le domaine de courtes longueurs d'onde pour un dispositif avec une couche active d'Alq3:DCM.

L'étude d'une μ OLED plasmonique contenant un réseau longue période montre qu'il est possible d'exalter l'efficacité électrique du dispositif. Dans ce cas, on suppose que la délocalisation du champ dans le milieu organique permet d'améliorer les mécanismes d'émission. Cependant, les caractérisations angulaires de l'émission de la μ OLED ne montre pas les lobes qui ont été observés dans l'étude en régime de pompage optique. Dans ce contexte, on suppose que la conductivité de l'anode peut être à l'origine de la modification du processus collectif dans le réseau.

En somme, ces travaux montrent qu'afin d'exploiter les effets d'exaltation localisée des modes plasmons et de diffraction associés aux modes SLR, il est nécessaire de considérer des architectures où il est possible de récupérer l'énergie du champ proche vers le champ lointain et d'exciter efficacement les anomalies de Rayleigh dans les réseaux. L'objectif principal est de concevoir de nouvelles configurations plus adaptées au pompage électrique dans lesquels on peut tirer profit des effets des réseaux métalliques de NPs plasmoniques tels que la réduction de la durée de vie et l'effet directif.

8. Références

1. Website <https://www.sigmaaldrich.com/>
2. A. Pimpin, and W. Srituravanich, 'Review on micro- and nanolithography techniques and their applications,' Engineering Journal, Vol(16), 37-56, (2012)
3. C. Cardinaud, M-C. Peignon, P-Y. Tessier, 'Plasma etching : principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies,' Applied Surface Science, Vol (164), 72-83, (2000)

4. T. R. Groves, '*Electron beam lithography*,' Nanolithography, Woodhead Publishing, 80-115, (2014)
5. Website : Nanoscience instruments/techniques/quartz-crystal-microbalance
6. W. P. Mason, '*Piezoelectricity, its history and applications*,' The Journal of the Acoustical Society of America, Vol (70), 1564-1666, (1981)
7. H. Fujimoto, T. Suekane, K. Imanishi, S. Yukiwaki, H. Wei, K. Nagayoshi, M. Yahiro, and C. Adachi, '*Influence of vacuum chamber impurities on the lifetime of organic light-emitting diodes*,' Nature, Scientific Reports, 38482-38488, (2016)
8. J. Shinar, '*Organic light emitting devices : A survey*,' Springer Science+Business Media New York, (2004)
9. P. Juhasz, J. Nevrela, M. Micjan, M. Novota, J. Uhrík, L. Stuchlikova, J. Jakabovic, L. Harmatha, and M. Weis, '*Charge injection and transport properties of an organic light-emitting diode*,' Beilstein Journal of Nanotechnology, Vol (7), 47-52, (2016)
10. A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, '*Electron transport materials for organic light-emitting diodes*,' Chem. Mater, Vol (16), 4556-4573, (2004)
11. J-H. Lee, C-H ; Chen, P-Hsi. Lee, H-Y. Lin, M-K. Leung, T-L. Chiu, and C-F. Lin, '*Blue organic light-emitting diodes : current status, challenges, and future outlook*,' J. Mater. Chem, Vol (7), 5874-5888, (2019)
12. Z. Dechun, '*4-Chemical and photophysical properties of materials for OLEDs, Organic light-emitting diodes (OLEDs), Materials, Devices and Applications*,' Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 114-142, (2013)
13. L. S. Hung, C. W. Tang, and M. G. Mason, '*Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode*,' Applied Physics Letters, Vol (70), 152-154, (1997)
14. V. G. Kravets, F. Schedin, G. Pisano, B. Thackray, P. A. Thomas, and A. N. Grigorenko, '*Nanoparticle arrays : From magnetic response to coupled plasmon resonances*,' Physical Review B, Vol (90), 125445-125457, (2014)
15. V. G. Kravets, F. Schedin, and A. N. Grogorenko, '*Fine structure constant and quantized optical transparency of plasmonic nanoarrays*,' Nature communications, Vol (3), 1-5, (2012)
16. T. Tananka, Y. Totoki, A. Fujiki, N. Zettsu, Y. Miyake, M. Akai-Kasaya, A. Saito, T. Ogawa, and Y. Kuwahara, '*Enhanced red-light emission by local coupling of Au nanorods in an organic light emitting diode*,' Applied Physics Express, Vol (4), 032105-032107, (2011)
17. P. J. Jesuraj, and K. Jeganathan, '*Improved hole injection in organic light emitting devices by gold nanoparticles*,' RSC Adv, Vol (5), 684-689, (2015)
18. H. Liang, H. C. Hsu, J. Wu, X. He, M. K. Wei, T. L. Chiu, C. F. Lin, J. H. Lee, and J. Wang, '*Corrugated organic light-emitting diodes to effectively extract internal modes*,' Optics express, Vol (27), 372-384, (2019)
19. G. Gomard, J. B. Preinfalk, A. Egel, and U. Lemmer, '*Photon management in solution processed organic light emitting diodes: a review of light out coupling micro and nanostructures*,' Journal of photonics for energy, Vol (6), 030901-030918, (2016)

20. W. H. Koo, W. Youn, P. Zhu, X. H. Li, N. Tansu, and F. So, '*Light extraction of organic light emitting diodes by defective hexagonal-close-packed-array*', Adv. Funct. Mater, Vol (22), 3454-3459, (2012)
21. A. Kumar, R. Srivastava, P. Tyagi, D.S. Mehta, and M.N. Kamalasanan, '*Efficiency enhancement of organic light emitting diode via surface energy transfer between exciton and surface plasmon*,' Organic electronics, Vol (13), 159-165, (2012)
22. D. Wang, K. Yasui, M. Ozawa, K. Odoi, S. Shimamura, and K. Fujita, '*Hole injection enhancement by sparsely dispersed Au nanoparticles on indium tin oxide electrode in organic light emitting devices*,' Appl. Phys. Lett, Vol (102), 023302-023304, (2013)

Conclusion générale et perspectives

Le travail mené dans le cadre de cette thèse concerne l'exaltation des propriétés d'émission de diodes organiques électroluminescentes (OLED) par l'effet plasmonique. En particulier, il s'inscrit dans un projet qui vise à développer la diode laser organique. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à améliorer les propriétés optiques et électriques des OLED en utilisant des réseaux carrés de nanoparticules d'Ag. L'idée proposée est d'exploiter les propriétés d'exaltation associées aux modes plasmons et celles liées aux mécanismes de diffraction des réseaux périodiques et d'étudier leurs influences sur les propriétés spectrales et spatiales de l'émission des OLED. En particulier, nous nous sommes focalisés sur l'étude des résonances de réseau de surface SLR (*surface lattice resonance*) dans le but de mettre en évidence la nature des interactions entre NPs et celle entre le réseau de NPs et les émetteurs organiques. En effet, ces modes se manifestent par l'apparition de pics très étroits sur les spectres des réponses optiques et sont associés à un mécanisme de diffraction dans le plan qui est supposé améliorer les propriétés spatiales de l'émission. Compte tenu du peu de travaux disponibles dans la littérature, nous avons mené des études pour la compréhension des mécanismes d'interactions et l'origine du passage d'une réponse purement plasmonique LSPR à un régime qui comprend aussi des modes SLR. Nous avons également étudié l'influence de ces modes de réseaux sur les caractéristiques d'émission d'une couche organique d'abord en pompage optique et ensuite en pompage électrique. Pour cela, nous avons mis en place au sein du laboratoire LPL plusieurs bancs optiques et réalisé plusieurs simulations afin d'interpréter les résultats obtenus.

Aussi, après avoir rappelé dans le première chapitre, l'essentiel des concepts liés à la plasmonique organique avec deux parties ; l'une consacrée aux effets plasmoniques et l'autre au fonctionnement des OLED, nous avons présenté dans le deuxième chapitre une étude théorique des systèmes périodiques. Pour cela, nous avons introduit l'approximation des dipôles couplés appliquée à une chaîne de NPs 1D pour ensuite s'intéresser au réseau 2D. En particulier, ces études ont montré que grâce à l'excitation du mode transverse de réseau il est possible d'observer un couplage entre les NPs et les modes radiatifs du milieu extérieur. Dans la seconde partie du chapitre nous avons réalisé une étude numérique des réponses de réseaux métalliques. Pour cela, nous avons utilisé un code basé sur la méthode FDTD pour le calcul des spectres d'extinction. Dans ces simulations on s'est intéressé à varier la géométrie de la NP comme la taille et la forme, le type de matériau, la nature du métal, l'indice du milieu environnant et la période du réseau afin de mettre en évidence l'influence de ces paramètres sur les réponses optiques des réseaux. Les résultats obtenus ont permis d'identifier les modes LSPR et SLR et de révéler les propriétés de chacun de ces deux modes. Ces résultats montrent également que les modes SLR qui apparaissent dans les réseaux dépendent fortement du décalage spectral entre la LSPR et les anomalies de Rayleigh excitées dans le milieu. Par ailleurs, ces études nous ont permis d'optimiser les structures à réaliser afin d'obtenir des résonances dans le domaine des longueurs d'onde qui recouvre le spectre des matériaux organiques utilisés dans l'OLED.

Par la suite, dans le troisième chapitre nous avons présenté les études expérimentales réalisées en régime de pompage optique. Dans un premier temps, nous avons rapporté l'étude des réponses spectrales de réseaux de NPs d'Ag en fonction de la période et dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de couplages de ces réseaux avec des émetteurs organiques. Dans l'étude spectrale, nous avons analysé les branches d'extinction de réseaux de nano cylindres de 80nm et 100nm de diamètre pour des périodes allant de 180nm à 480nm. Pour cela, nous avons réalisé des calculs de facteurs de qualité et des cartographies numériques de la distribution

de l'intensité du champ électrique dans les réseaux en fonction de la période. Dans ce contexte, nous avons proposé une explication des comportements observés sur les cartographies par la présence des anomalies de Rayleigh dans le plan du réseau qui génère des moments dipolaires transverses au niveau de chaque NP. Ces moments additionnels entraînent l'établissement d'une réponse collective délocalisée dont l'énergie « voyage » dans le plan du réseau, entre les NPs. De plus, ces cartographies numériques montrent également une inversion des comportements des deux modes LSPR et SLR pour une période où l'on observe l'intersection entre l'anomalie de Rayleigh et la branche LSPR.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous avons étudié les couplages entre les NPs et les émetteurs organiques. En particulier, nous nous sommes intéressés à la durée de vie et la distribution spatiale de l'émission de molécules d'Alq₃:DCM. Ces deux études ont été réalisées à l'aide de bancs optiques spécialement développés pour ce type de caractérisations. Les mesures de durées de vie sont réalisées en fonction de la période du réseau pour deux distances de séparations réseaux-émetteurs. Cela permet de sonder l'influence des réseaux et d'identifier la nature des modes qui participent à modifier la dynamique de désexcitation des molécules organiques. Les résultats obtenus ont mis en évidence des comportements de type cavité pour les NPs des réseaux de courtes périodicités. Dans ce cas, on observe une importante réduction de la durée de vie. D'une manière générale, les résultats montrent que l'utilisation de réseaux dominés par la LSPR permet d'accélérer le processus de désexcitation des molécules organiques. On constate également que cette accélération est d'autant plus importante que les émetteurs sont placés à proximité des surfaces des NPs. On montre ainsi que les modes plasmons qui participent le plus efficacement à ce processus sont les modes d'ordres supérieurs qui sont fortement confinés à la surface de la NP.

L'étude spatiale de l'émission est réalisée grâce à la méthode basée sur l'imagerie de Fourier. Les résultats obtenus montrent que dans le cas de réseaux qui supportent des modes SLR, l'émission est directive ; on observe l'apparition de lobes sur les cartographies qui montre des directions privilégiées pour l'émission.

Nous nous sommes intéressés à expliquer l'évolution de ces lobes en fonction de la période du réseau. Dans ce contexte, nous avons mis en évidence l'évolution spatiale des réponses collectives dans les réseaux et le rôle déterminant des anomalies de Rayleigh dans le processus de diffraction par des NPs plasmoniques. En effet, les résultats obtenus montrent que ce sont les anomalies de Rayleigh qui imposent la condition sur l'excitation du réseau. Plus précisément, les NPs agissent comme un réseau de diffraction pour des incidences qui vérifient la condition imposée par l'excitation des anomalies de Rayleigh. Afin de démontrer ce résultat nous avons étudié le processus de diffraction et montré que le réseau de NPs d'Ag n'agit pas comme un réseau conventionnel et que l'excitation des anomalies de Rayleigh est la condition *sine qua non* pour l'observation d'une directivité de l'émission.

Le dernier chapitre a été consacré à la réalisation et l'étude de l'OLED plasmonique. Le concept est basé sur l'introduction d'un réseau de NPs métalliques au-dessus de l'anode d'ITO. En particulier, nous avons mené trois études ; dans la première nous nous sommes intéressés aux effets des deux types de réseaux (de courte et longue période) sur les propriétés de μ OLED. Nous avons considéré un réseau de courte période dominé par la réponse LSPR et un autre réseau dominé par une réponse collective SLR. Les résultats obtenus dans cette étude montrent que la présence de modes plasmoniques améliore considérablement les processus d'injection de charges. De plus, l'introduction d'un réseau dont on suppose qu'il supporte des modes SLR permet d'exalter l'efficacité totale du dispositif. Toutefois, on souligne dans ces études que l'excitation de modes SLR n'est pas totalement assurée.

La deuxième étude que nous avons réalisée a pour but de distinguer les effets électriques associés à la nature métallique du réseau des effets optiques liés à l'excitation de modes LSPR et SLR. Pour cela, nous avons réalisé un réseau de nano cylindres d'Ag qui présente une résonance qui est décalée par rapport à longueur d'onde d'émission de l'OLED. Dans ce cas, on observe une augmentation de la densité de courant et de la luminance du dispositif. Toutefois, comme cette augmentation est moins importante que celle observée pour le dispositif plasmonique, on montre que c'est principalement l'excitation des modes plasmons localisés qui permet d'observer une importante densité de courant dans le dispositif. Dans ce cas, on suppose que l'exaltation locale du champ électrique facilite le passage des trous de l'anode vers la couche d'injection.

Enfin la dernière étude que nous avons menée est celle qui concerne la portée du champ plasmonique d'un réseau de NPs dans l'OLED. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs dispositifs dans lesquels on fait varier la distance entre le réseau d'Ag et une couche sonde constituée de molécules de DCM contenue dans une matrice d'Alq₃. L'étude montre une augmentation de la densité de courant et de la luminance pour tous les dispositifs. Par ailleurs, les spectres obtenus révèlent que les modes plasmons suppriment la composante rouge de l'émission associée aux molécules de DCM. De plus, on constate que l'émission est considérablement améliorée près de celle des molécules de la matrice d'Alq₃. Dans ce cas, on suppose que ces effets peuvent être issus de deux processus : l'absorption de l'émission des molécules de DCM par couplage des excitons rouges avec les modes plasmons et/ou la suppression du transfert de Forster dans le système guest:host.

Les résultats obtenus dans ce travail de thèse ont permis de répondre à un certain nombre de questions entourant les réseaux de NPs métalliques. En particulier, sur l'origine des modes excités dans les réseaux, le rôle des anomalies de Rayleigh et la condition nécessaire pour l'observation d'une réponse collective. Par ailleurs, l'étude des dispositifs OLED contenant des réseaux a permis de montrer la complexité des mécanismes dans le cas d'un pompage électrique. En effet, la présence du substrat conducteur influence considérablement les interactions entre les réseaux et les molécules organiques. En particulier, on montre que la présence de modes localisés dans les réseaux exalte considérablement la densité de courant dans l'OLED et que dans le cas de réseaux qui supportent des modes SLR il est possible d'améliorer le rendement total du dispositif. Ces résultats constituent un pas important vers une profonde compréhension des interactions entre les réseaux de NPs métalliques et les émetteurs organiques. Cependant, dans la partie concernant le pompage électrique plusieurs résultats obtenus devraient être considérés avec prudence et il convient de poursuivre un certain nombre d'investigations pour consolider les conclusions déduites.

Dans ce contexte, on propose la conception de nouvelles architectures dans lesquelles il serait possible de tirer profit des modes de réseaux. Une idée serait d'élaborer des structures de couplages qui permettraient de récupérer l'énergie des modes plasmons localisées du champ proche vers le milieu extérieur ou bien l'ajout d'un milieu séparateur entre le réseau et l'anode conductrice. Redimensionner les réseaux de NPs par rapport au pic d'émission des OLED serait également une piste intéressante. Il conviendrait, aussi, de réaliser et étudier des réseaux de NPs diélectriques de type SiO₂ afin de différencier les effets plasmoniques d'autres effets. Au-delà de ces études, il serait également intéressant d'étudier les couplages forts qui sont susceptibles d'exister dans ce type de structures ; cela pourrait ouvrir la voie vers l'étude et la réalisation d'OLED superradiante.

Pour conclure, les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse permettent de mieux cerner la problématique liée aux réseaux dans une OLED et ouvrent la voie pour une meilleure approche pour la conception du dispositif OLED plasmonique.

Production scientifique

Articles de revues avec comité de lecture

1. **S. Hamdad**, A.T. Diallo, M. Chakaroun and A. Boudrioua, “The role of Rayleigh anomalies in the coupling process of plasmonic gratings and the control of the emission properties of organic molecules”, à soumettre (2021).
2. A.T. Diallo, M. Chakaroun, S. Khadir, **S. Hamdad**, J. U. Esparza-Villa, A. Maîtres, and A. Boudrioua, “*Plasmonic effect of thermally evaporated aluminum nanoparticles on the electroluminescence of organic light emitting diode subject to exciplex*”, Journal of Nanophotonics, 18148 (2019).
3. M. Chakaroun, A. T. Diallo, **S. Hamdad**, S. Khadir, A. P. A. Fischer, and A. Boudrioua, “*Experimental and Theoretical Study of the Optical Properties Optimization of an OLED in a Microcavity*”, IEEE Transactions on electron devices, 65(11), 4897-4904 (2018)

Conférences nationales et internationales

Conférences orales

1. **S. Hamdad**, A.T. Diallo, M. Chakaroun and A. Boudrioua, “Control and evaluation of the interaction between organic emitters and localized surface plasmon of periodic metallic nanoparticles”, SPIE Photonics Europe Strasbourg, 29 march-02 April, Strasbourg France (2020).
Orale
2. **S. Hamdad**, A.T. Diallo, M. Chakaroun and A. Boudrioua, “Controlling the coupling between organic emitters and surface modes of metallic nanoparticles gratings for efficient organic light emitting diodes”, The SFNano C’Nano joint meeting 2019, 10-12 december, Dijon France (2019).
Orale
3. **S. Hamdad**, A.T. Diallo, M. Chakaroun and A. Boudrioua, “Nanoscale interaction of periodic metallic nanoparticle arrays and organic emitter”, 2nd International Conference on: Interface Properties in Organic and Hybrid Electronics: Perspectives & Key Challenges, Cergy Pontoise (2019).
Orale
4. **S. Hamdad**, A. T. Diallo, M. Chakaroun et A. Boudrioua, “Effets plasmoniques de structures périodiques de nanoparticules métalliques sur les propriétés des OLEDs”, Optique Toulouse Université Toulouse III Paul Sabatier, France, 03-06 juillet (2018).
Orale

Conférences par affiches

5. **S. Hamdad**, A.T. Diallo, M. Chakaroun and A. Boudrioua, “Shaping the emission pattern of organic light emitting diodes by using plasmonic effect of Ag nanoparticles arrays”, CLEO USA, San Jose Convention Center, San Jose, California, 10-15 May (2020).
Affiche
6. **S. Hamdad**, A.T. Diallo, M. Chakaroun and A. Boudrioua, “Control of the the emission properties of organic light emitting diodes using plasmonic gratings of Ag nanoparticles”, EOSAM Portugal, online meeting, 7-11 September (2020).
Affiche
7. A. T. Diallo, M. Chakaroun, **S. Hamdad**, S. Khadir, J. U. Esparza-Villa, A. Maîtres and A. Boudrioua, « Evaluation of plasmonic enhancement and quenching of Ag nanoparticles in organic light emitting diode », European Quantum Electronics Conference (EQEC), Du 25 au 29/06/2019, Munich (Germany), June (2019).
Affiche

8. **S. Hamdad**, A.T. Diallo, M. Chakaroun and A. Boudrioua, “Shaping the emission pattern of organic light emitting diodes by using plasmonic effect of Ag nanoparticles arrays”, CLEO Munich (2019). Affiche
9. **S. Hamdad**, A. T. Diallo, M. Chakaroun, A. Boudrioua, « Effet plasmonique de réseaux de nanoparticules nanoparticule métalliques pour la directivité de l'émission des dispositifs organiques électroluminescents », 39èmes Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG), Paris Saclay, Du 02 au 04/07/2019. France, (2019). Affiche
10. **S. Hamdad**, M. Chakaroun and A. Boudrioua, “Linewidth engineering of plasmonic resonances using metallic nanoparticles grating”, E-MRS Spring Meeting 2018, 18-22 juin Strasbourg, France (2018). Affiche
11. A. T. Diallo, **S. Hamdad**, S. Khadir, M. Chakaroun and A. Boudrioua, « Nanoscale probing of the plasmonic field in organic light emitting diode », Congrès C'nano, Palais des Congrès Neptune, Du 11 au 13/12/2018, Toulon. France. Affiche
12. **S. Hamdad**, A. T. Diallo, S. Khadir, M. Chakaroun and A. Boudrioua, « Plasmonic linewidth engineering of Ag nanoparticle arrays and enhanced directional emission of organic light emitting diodes », Congrès C'nano, Palais des Congrès Neptune, Du 11 au 13/12/2018, Toulon. France, (2018). Affiche
13. **S. Hamdad**, A. T. Diallo, Mahmoud Chakaroun et Azzedine Boudrioua, « Study of hybrid plasmonic modes in a periodic array to enhance the OLED emission », Conférence Journée Plasmonique Organique et Moléculaire (POM)-GDR PMSE / JNPO SFO, Université Paris-Diderot (Paris), 29 janvier (2018). Affiche
14. **S. Hamdad**, M. Chakaroun et A. Boudrioua, “Etude des modes plasmoniques hybrides de réseaux périodiques de NPs pour l'exaltation de l'émission des OLED”, Journée Plasmonique Organique et Moléculaire, Université Paris Diderot, 29 Janvier (2018). Affiche
15. **S. Hamdad**, A.T. Diallo, M. Chakaroun, and A. Boudrioua, « Engineering of plasmonic resonances for organic light emitting diode enhancement », Congrès C'nano, Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Du 05 au 07/12/2017, Lyon. France, (2017). Affiche
16. **S. Hamdad**, A. T. Diallo, M. Chakaroun and A. Boudrioua, “Engineering of plasmonic resonances for organic light emitting diode enhancement”, Journées C'Nano 2017 - The Nanoscience Meeting, 05-07 December, INSA de Lyon France (2017). Affiche

Résumé

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'amélioration des propriétés optiques et électriques des OLED en utilisant des réseaux carrés de nanoparticules d'Ag. L'objectif étant de tirer profit des propriétés de ces nanostructures afin de façonner l'émission des OLED et d'exalter leur électroluminescence. En particulier, nous nous sommes focalisés sur l'étude des résonances de réseau de surface SLR (*surface lattice resonance*) afin de comprendre l'interaction entre les NPs et celle entre le réseau de NPs et les émetteurs organiques. En effet, ces modes se manifestent par l'apparition de pics très étroits sur les spectres des réponses optiques et sont associés à un mécanisme de diffraction dans le plan qui est supposé améliorer les propriétés spatiales de l'émission. Dans ce contexte, nous avons mené des études sur la compréhension des mécanismes d'interactions dans les réseaux et le passage d'une réponse localisée LSPR à un régime qui comprend également des modes SLR. Nous avons aussi étudié l'influence de ces modes de réseaux sur les caractéristiques d'émission d'une couche organique d'abord en pompage optique et ensuite en pompage électrique. Pour cela, nous avons mis en place au sein du laboratoire LPL plusieurs bancs optiques et développé plusieurs calculs afin d'interpréter les résultats obtenus. Ces résultats confirment le rôle crucial des anomalies de Rayleigh dans l'interaction entre le réseau de NPs et les émetteurs organiques. En particulier, ils révèlent l'importance des anomalies de Rayleigh pour l'apparition d'une directivité de l'émission sous pompage optique. Dans le cas des μ OLED, les études réalisées montrent que la présence de structures métalliques de courtes périodicités peut contribuer à exalter le nombre de porteurs dans le dispositif. Les réseaux déposés au-dessus de l'anode d'ITO participent à améliorer le processus électrique d'injection des trous dans la structure organique. De plus, on montre également qu'il est possible d'exalter le rendement de la μ OLED par l'insertion d'un réseau de longue périodicité. Toutefois, l'existence de modes collectifs SLR n'est pas assurée dans ce type de configuration et les effets de directivité de l'émission observés nécessitent des études plus approfondies. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse constituent un pas important vers une profonde compréhension des interactions entre les réseaux de NPs métalliques et les émetteurs organiques et pourraient ouvrir la voie vers l'étude et la réalisation d'OLED superriadiante qui constitueraient une étape intermédiaire pour aller vers la diode laser organique.

Summary

In this thesis work, we were interested in studying the improvement of the optical and electrical properties of OLED using square arrays of Ag nanoparticles. The objective is to take advantage of the plasmonic properties of these nanostructures in order to enhance the OLED electroluminescence and their emission features. In particular, we focused on the study of surface lattice resonance (SLR) modes in order to understand the interaction between NPs and that between the NPs lattice and organic emitters. Indeed, these modes are characterized by the appearance of very narrow peaks on the spectra of optical responses and are associated with an in-plane diffraction mechanism which is believed to improve the spatial properties of the emission. We have carried out studies on understanding the mechanisms of interaction and the transition from a purely LSPR regime to one that also includes SLR modes. We have also studied the influence of these plasmonic modes on the emission characteristics of an organic layer first under optical pumping and then under electrical pumping. For this, we have set up within the LPL laboratory several optical experiments and developed several numerical simulations and calculations in order to interpret the obtained results. These latter confirm the crucial role of Rayleigh anomalies in the interaction between the NP grating and organic emitters. In particular, they reveal the importance of Rayleigh anomalies in the development of directivity for emission under optical pumping. In the case of μ OLED, the studies carried out show that the presence of short period metallic structures can help to increase the number of carriers in μ OLED devices. The gratings deposited above the ITO anode help to improve the electrical injection process of holes into the organic structure. Besides, we show that the insertion of a long period grating can improve the efficiency of the μ OLED devices. However, the existence of collective SLR modes is not guaranteed in this type of configuration and the emission directivity effects observed require further study. The results obtained within the framework of this thesis work constitute an important step towards a deep understanding of the interactions between the grating of metallic NPs and the organic emitters and could open the way towards the study and the realization of superradiant OLED, which would constitute an intermediate step to go to the organic laser diode.