

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

SPECIALITE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

Présentée par
Mahdi HAMIDI

Sujet :

MODÉLISATION PAR LA MÉTHODE FDTD DES PLASMONS DE SURFACE LOCALISÉS

Devant le jury d'examen composé de :

M. Hamid	BOUZAR	Professeur	UMMTO	Président
M. Omar	LAMROUS	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M. Azzedine	BOUDRIOUA	Professeur	Univ. Paris XIII	Examineur
M. Laïfa	BOUFENDI	Professeur	Univ. Orléans	Examineur
M. Nacer-Eddine	DEMAGH	Maitre de conférences A	UFAS	Examineur
M. Fadi Issam	BAIDA	Professeur	Univ. Franche-Comté	Invité

Soutenue le 25/12/2012

A la mémoire de mon père.

A ma femme et mes deux petites princesses que j'aime.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, dirigé par M. le Professeur Said Bouarab. Qu'il trouve en ces mots mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier M. le Professeur Omar Lamrous d'avoir encadré ce travail. Il m'a accueilli au sein de son groupe, m'a accordé toute sa confiance, m'a laissé une très grande liberté dans l'orientation de mon travail de thèse et m'a permis de travailler dans d'excellentes conditions.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Messieurs Azzedine Boudrioua, Professeur à l'Université Paris XIII, Laïfa Boufendi, Professeur à l'Université d'Orléans et Nacer-Eddine Demagh, Maître de Conférences A à l'Université Ferhat Abbas de Sétif. Ils m'ont fait l'honneur de juger mon travail en tant que rapporteurs et membres du jury. Un grand Merci à M. Hamid Bouzar, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Professeur Fadi Issam Baida qui m'a accueilli lors de mon séjour au sein du laboratoire FEMTO-ST de l'Université de Franche-Comté de Besançon. L'inviter à mon jury de soutenance de thèse est un juste témoignage de ma gratitude.

Il me tient également à cœur d'exprimer ici toute ma reconnaissance et ma profonde amitié à M. Abderrahmane Belkhir, Maître de Conférences A à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Il a su, par sa patience et ses compétences, m'initier à la technique de modélisation FDTD. Son aide incommensurable et l'enthousiasme dont il a fait preuve au quotidien ont grandement contribué à l'accomplissement de ce travail de thèse. Un merci particulier à M. Amar Boudaa pour l'aide apportée tout au long de la rédaction de ce manuscrit.

Je me souviendrai longtemps des bons moments passés au sein de l'équipe d'optique du LPCQ et des nombreuses discussions constructives échangées dans une ambiance saine et détendue. Je pense particulièrement à : Aziz Mezeghrane, Madjid Djouder, Djamel Deghiche, Ouiza Arar, Fatma Kermoun, Zahia Hassani,...

Je remercie bien évidemment toute ma famille pour son soutien permanent. Un merci particulier pour ma mère qui, même de loin, n'a cessé de m'encourager tout au long de mes études. Une pensée pour mon père qui, de là où il est, est sûrement content de mon parcours étudiant et professionnel.

Enfin, comment ne pas remercier mon épouse Wassila pour ces neuf années de vie commune. Elle a supporté mes absences prolongées, mes sautes d'humeur, plus particulièrement durant ces derniers mois et elle a été là durant les moments difficiles. MERCI pour tous les moments de bonheur partagés ensemble avec nos deux adorables petites filles et tous ceux à venir.

Merci à tous.

Résumé

Ce travail de thèse se focalise sur la modélisation/simulation des plasmons de surface localisés sur des nanoparticules de métaux nobles (or et argent) disposées en réseau périodique infini. La première partie du travail porte sur l'implémentation du modèle de Drude à 2 points critiques (D2CP) pour la description de la dispersion de ces métaux. Le choix de ce modèle en remplacement des modèles déjà existants (Drude et Drude-Lorentz) est motivé par sa capacité à mieux décrire les propriétés optiques de métaux nobles, comme l'or et l'argent, sur toute la gamme spectrale du visible. Deux codes FDTD, l'un en incidence normale, l'autre en incidence oblique intégrant la technique Split Field Method (SFM), ont été élaborés en prenant en considération ce nouveau modèle. Des calculs sont entrepris sur des structures infinies 0D périodiques et 2D périodiques afin de tester et valider nos codes par des comparaisons avec la théorie et l'expérience. La deuxième partie de notre travail a pour objet d'appliquer nos codes FDTD dans la modélisation des plasmons de surface sur des structures particulières en vue d'exploiter leurs propriétés d'exaltation du champ électrique au voisinage des nanoparticules dans les structures périodiques étudiées.

Abstract

This work deals with the modeling/simulation of localised surface plasmon appearing around nanoparticles made of noble metals (Gold and Silver) and arranged in infinite periodic array. The first part of the work concerns the implementation of the Drude critical points model (D2CP) in order to modelise the dispersion of these metals. The choice of this model to replace the existing ones (Drude and Drude-Lorentz) is motivated by its capacity to better describe the optical properties of noble metals, such as gold and silver, on the whole visible range. Two FDTD codes, the first in normal incidence, the second in oblique incidence integrating the Split Field Method (SFM) technique, have been developed taking into account this new model. The calculations are carried on infinite 0D and 2D periodic structures in order to check and validate the accuracy of our codes by comparisons with the theory and experience. The second part of our work is devoted to applying our codes in the FDTD modeling of surface Plasmon resonances on particular structures in order to follow up their properties of electric field enhancement in the vicinity of nanoparticles in the studied periodic structures.

Table des matières

Introduction	1
1 THÉORIE DES PLASMONS DE SURFACE	5
1.1 Introduction	5
1.2 Propriétés optiques des métaux	6
1.2.1 Électrodynamique classique	6
1.2.2 Réponse optique des métaux	9
1.2.2.1 Contribution intrabande - Modèle de Drude	10
1.2.2.2 Métaux nobles et transitions interbandes	13
1.3 Résonance plasmonique de surface	16
1.3.1 Plasmons de volume	17
1.3.2 Plasmons de surface délocalisés	17
1.3.3 Plasmons de surface localisés	19
1.3.3.1 Caractérisation expérimentale	20
1.3.3.2 Calculs théoriques	21
1.4 Caractéristiques de la LSPR - Influence des différents paramètres intrinsèques	28
1.4.1 Effet de la taille	28
1.4.2 Effet de la nature du métal	29
1.4.3 Effet de la nature de la matrice diélectrique	31
1.5 Quelques applications	32
1.6 Conclusion	36
2 MÉTHODE DES DIFFÉRENCES FINIES DANS LE DOMAINE TEM- POREL	37
2.1 Introduction	37
2.2 Principe de base de la méthode FDTD	38
2.2.1 Équations de base	38
2.2.2 L'algorithme de K. Yee	39
2.3 Contraintes numériques de la FDTD	43
2.3.1 Stabilité	43

2.3.2	Dispersion numérique	44
2.3.3	Conditions aux limites absorbantes	47
2.3.3.1	Conditions de Mur	47
2.3.3.2	Conditions PML	50
2.3.4	Conditions aux limites périodiques	53
2.4	FDTD en incidence oblique pour les structures périodiques	55
2.4.1	Équations de propagation dans le système $\vec{P} - \vec{Q}$	55
2.4.2	Critère de stabilité et conditions aux limites	60
2.4.2.1	Critère de stabilité	60
2.4.2.2	Conditions aux limites	61
2.5	Conclusion	66
3	IMPLÉMENTATION DU MODÈLE DE DRUDE A DEUX POINTS	
	CRITIQUES	67
3.1	Introduction	67
3.2	Implémentation dans le cas d'une incidence normale	68
3.2.1	Formalisme théorique	68
3.2.2	Tests de validation	72
3.2.2.1	Test 0D	72
3.2.2.2	Test 2D	72
3.3	Implémentation dans le cas d'une incidence oblique	75
3.3.1	Formalisme théorique	75
3.3.2	Test de validation	78
3.3.2.1	Test 0D	78
3.3.2.2	Test 2D	80
3.4	Conclusion	82
4	MODÉLISATION DES PLASMONS DE SURFACE LOCALISES	84
4.1	Introduction	84
4.2	Étude paramétrique sur des réseaux 2D périodiques	85
4.2.1	Effet de la forme, de la taille et de la composition des nanoparticules	85
4.2.2	Effet du substrat	88
4.2.3	Effet de la période. Premier ordre diffracté	92
4.2.4	Effet de l'angle d'incidence. Premier ordre diffracté	98
4.3	Application : Substrat SERS à base de nanoparticules d'or et d'argent	99
4.4	Conclusion	106
	Conclusion générale	107
	Bibliographie	110

Introduction

Les particules métalliques de taille nanométrique, bien inférieure aux longueurs d'ondes optiques, sont connues et exploitées depuis des siècles pour les propriétés optiques extraordinaires qu'elles présentent. Le verre est un bon exemple de matériau où sont exploitées ces propriétés depuis le moyen âge. La couleur rouge profond de certains vitraux de monuments historiques et de cathédrales fut obtenue par les maîtres verriers qui ajoutaient de la poussière d'or à la pâte de verre. La coupe de Lycurgus (datant du IV^{ème} siècle avant J. C. et conservée au British Museum) est un autre exemple d'utilisation de poussières d'or qui lui donne une coloration verte en réflexion et une couleur « rouge rubis » profond en transmission (voir figure 0.1). Il est remarquable de noter, sur ces exemples, que le savoir-faire, empirique à ces époques, a précédé le savoir. Ce n'est que vers le début du XX^{ème} siècle, que la science attribue l'origine de la coloration de ces verres rubis aux inclusions nanométriques de métaux nobles, grâce aux travaux théoriques de Maxwell-Garnett et de Mie (sur la théorie de la diffusion de la lumière par des poussières, de dimension comparable à la longueur d'onde de la lumière diffusée) [1, 2], et les travaux expérimentaux de Zsigmondy et Svedberg (sur l'élaboration et la caractérisation de solutions métalliques colloïdales) qui leurs valurent respectivement le prix Nobel de Chimie 1925 et 1926).

Pendant que les scientifiques essayaient de comprendre les propriétés de la matière divisée à l'échelle du nanomètre, la force motrice de la technologie a été de réduire la taille des systèmes. Lorsqu'au congrès de l'American Physical Society (APS) en 1959 Richard Feynman, dans sa célèbre conférence "*Plenty of room at the bottom*", pose la question : ne peut-on pas écrire les 24 volumes de l'Encyclopedia Britannica dans une tête d'épingle ? Ce n'était pas de la fiction. L'idée soulevée était de réduire 25000 fois les écrits de la dite encyclopédie sans imaginer, naturellement, n'enfreindre aucune loi physique. Cela devenait possible si chaque bit d'information pouvait être contenu dans 100 atomes, soit quelques nanomètres. L'idée était de rendre aisément transportable cette connaissance, ce que nous sommes actuellement capables de faire avec nos ipod et tablettes. la réponse à la question ne s'est pas résumée à changer de support et à en réduire proportionnellement les dimensions pour stocker un bit d'informations par cent atomes de support. Il a fallu aussi tenir compte des contraintes



Figure 0.1 – Coupe de Lycurgus, du IV^e siècle avant J.C. La couleur provient des particules métalliques dispersées dans le verre. (a) Quand la lumière est réfléchiée par la surface, elle apparaît verte. (b) Si la lumière traverse la coupe, elle apparaît rouge.

de cette miniaturisation des systèmes sur les propriétés des éléments constitutifs qui varient avec la taille.

Depuis, l'intérêt scientifique pour les particules nanométriques ne cesse de grandir. Lorsqu'au moins une des trois dimensions de ces particules est inférieure à 100 nm, celles-ci sont appelées pour faire court « nanoparticules ». Les progrès technologiques de l'instrumentation scientifique (fabrication et caractérisation) ont permis aux scientifiques de créer, observer et étudier ces nanoparticules. Plus particulièrement, l'interaction de la lumière avec des nanoparticules métalliques a fait (et continue de faire) l'objet de nombreux travaux aussi bien expérimentaux que théoriques. Dépendant de la géométrie, de la nature du métal et du milieu diélectrique environnant, la réponse optique de systèmes métalliques confinés présente des propriétés optiques très remarquables. En effet, une bande d'extinction optique est observée dans la région spectrale du visible. Celle-ci est due à la « Résonance Plasmon de Surface » (SPR pour Surface Plasmon Resonance) [3] qui correspond à la réponse collective des électrons de conduction sous l'effet d'une excitation électromagnétique. Cette oscillation, analogue à celle d'un gaz d'électrons dans un métal massif, est modifiée par la présence des interfaces métal-diélectrique. L'excitation de ces plasmons de surface s'accompagne d'une exaltation du champ électrique autour de ces nanoparticules et d'une absorption spectrale sélective de la lumière [3]. L'étude et l'exploitation de ces propriétés optiques très spécifiques rentre dans le domaine de recherche très actif qu'est la « plasmonique » [4–6].

D'un point de vue technologique, la possibilité de synthétiser des nanostructures métalliques de façon contrôlée, et donc d'en modifier les propriétés, afin de répondre à des demandes

spécifiques, en fait des matériaux extrêmement prometteurs pour de nombreuses applications, telles que la nano-optique (polariseurs, photodétecteurs, ...) [7,8], la nano-électronique (nano-composants, cellules photovoltaïques, nano-mémoires) [9,10], les télécommunications, la catalyse chimique [11], le marquage biologique [12–14].... Dans la vie pratique, pour revenir à l'exemple du verre, la nanotechnologie est à l'origine des verres optiques photochromes qui contiennent des nanoparticules, composés de sels d'argent, se dissociant sous l'effet des rayons ultra violet du soleil et se recombinaient à l'ombre. Un fin dépôt d'oxyde de titane détruit les traces de graisse par réaction photochimique sous l'effet du rayonnement solaire : ce sont les verres autonettoyants.

Les Structures périodiques de nanoparticules métalliques font actuellement l'objet d'une attention considérable que ce soit dans le domaine fondamental ou appliqué à l'image des surfaces sélectives en fréquence (FSS pour Frequency Selective Surface) [15], des structures électromagnétiques à bande interdite (EBG pour Electromagnetic Band Gap) [16] et de l'exaltation en surface des diffusions Raman (SERS pour Surface Enhanced Raman Scattering) [17–19]. La complexité de la fabrication et de la caractérisation de ce type de structures rendent les études expérimentales systématiques très coûteuses en temps et en argent. Le développement de méthodes de modélisation précises et rapides est donc primordial pour une étude préalable, ou en parallèle, de ces structures. La méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD pour Finite-Difference Time-Domain) est devenue, depuis l'introduction du schéma de Yee en 1966 [20], l'une des méthodes numériques les plus populaires dans l'analyse des propriétés de propagation électromagnétique dans des milieux à fort contraste d'indice. Il y a quelques années encore, cette méthode ne pouvait être envisagée pour la modélisation de nanostructures optiques qu'avec de puissants calculateurs. Ces calculateurs sont aujourd'hui sur tous nos bureaux et expliquent le net regain d'intérêt pour la modélisation des propriétés optiques de structures nanométriques par cette méthode. Son fonctionnement dans le domaine temporel la rend très intuitive et très souple avec la possibilité d'obtenir une description large bande (une excitation impulsionnelle dans le domaine temporel suffit à donner la réponse d'un système sur une large bande de fréquences via une simple transformation de Fourier), de prendre en compte différentes sources de lumière et de modéliser des structures périodiques ou finies via les conditions aux limites périodiques et absorbantes.

Notre travail de thèse s'inscrit dans le cadre de cette modélisation, par la méthode FDTD, de nanostructures métalliques périodiques dans le but fondamental de mettre en évidence la SPR et de rendre compte de l'effet des différents paramètres de la structure sur la position et la largeur de la bande d'extinction associée aux plasmons de surface. Ce travail est réalisé dans la continuité des travaux antérieurs de modélisation menés par notre équipe en collaboration avec le professeur F. I. Baida, du département d'optique de l'université de Franche-Comté. Il concerne la prise en compte des métaux nobles à travers la description

de leurs propriétés dispersives par un modèle analytique récent qu'est le modèle de Drude à 2 points critiques. Deux codes FDTD, l'un en incidence normale, et l'autre plus général en incidence oblique, ont été élaborés et optimisés afin de rendre compte des différentes propriétés optiques de ces nanostructures arrangées périodiquement sur un substrat et éclairées par une excitation lumineuse polarisée linéairement.

Un bref état de l'art concernant les plasmons de surface est résumé dans le chapitre 1. Les propriétés optiques du métal massif y sont détaillées et les différents modèles analytiques prenant en compte les différents types de transitions (interbandes et intrabande) sont présentés. Ces propriétés sont largement modifiées lors du passage de l'état massif à l'état de confinement des nanoparticules métalliques. Les effets de ce confinement sur les bandes d'extinction, associées aux plasmons de surface, sont brièvement énumérés. Enfin, quelques unes des applications des plasmons de surface dans des domaines variés sont rapportées.

Le chapitre 2 est consacré à la méthode FDTD qui est l'outil de base de notre travail de modélisation. On décrit, dans un premier temps, la discrétisation spatiale et temporelle des équations de Maxwell dans le cadre du schéma classique de Yee. Dans un deuxième temps, on présente l'ensemble des impératifs et des contraintes d'implémentation de la méthode FDTD tels les conditions de stabilité numérique, les problèmes de conditions aux limites et de périodicité notamment dans le cas d'une incidence oblique.

L'implémentation du modèle de Drude à 2 points critiques est détaillée au début du troisième chapitre. Les codes FDTD ainsi élaborés sont d'abord validés par des comparaisons aux résultats analytiques et expérimentaux. Ils sont ensuite exploités dans le quatrième chapitre pour modéliser des nanostructures 2D périodiques (périodiques dans le plan et finies dans la troisième direction). Une étude paramétrique est alors menée avec pour objectif de « contrôler » et de « commander » la résonance plasmon de surface en fonction des différents paramètres de la structure (taille, forme, environnement diélectrique, période, angle d'incidence, ...). Une structure métallique combinant ces différents paramètres sur des nanoparticules d'or et d'argent est proposée pour une application SERS.

Enfin, une conclusion générale est présentée pour résumer le travail réalisé et les principaux résultats obtenus ainsi que les nombreuses perspectives qui apparaissent à l'issue de cette thèse.

THÉORIE DES PLASMONS DE SURFACE

1.1 Introduction

La résonance plasmon de surface constitue actuellement l'une des propriétés optiques les plus importantes des nanostructures métalliques. Celles-ci sont constituées d'une assemblée (ordonnée ou pas) de nanoparticules de métaux nobles dispersées dans (ou déposées sur) une matrice diélectrique. En effet, lorsque la taille d'une particule métallique est réduite à quelques nanomètres, les propriétés optiques sont considérablement modifiées par l'apparition de plasmons de surface résultant de l'oscillation collective du nuage électronique de part et d'autre de la carcasse ionique positive de la particule. Le comportement qui en résulte s'en trouve complètement différent de celui du métal massif. Le but de ce chapitre est d'aboutir à une caractérisation plus ou moins complète, dans la limite des connaissances actuelles, de ces plasmons de surface.

Dans ce contexte, ce premier chapitre s'articule autour de quatre sections. Dans la première, nous introduirons les notions élémentaires sur les propriétés optiques des métaux, entre autres les métaux nobles, dans leur état massif. La fonction diélectrique, qui caractérise la réponse du métal à l'excitation lumineuse, est décrite dans le cadre d'une approche classique par différents modèles analytiques selon que l'on tienne compte ou pas des transitions interbandes survenant au delà d'une certaine énergie seuil du photon. La deuxième section est consacrée aux principes fondamentaux des plasmons de surface à travers une revue des méthodes analytiques (exactes et approximées) de calcul des propriétés optiques de ces dernières. L'influence des différents paramètres sur les caractéristiques de ces propriétés

est détaillée dans la troisième section de ce chapitre qui sera conclu en citant quelques unes des nombreuses applications technologiques des plasmons de surface dans divers domaines.

1.2 Propriétés optiques des métaux

1.2.1 Électrodynamique classique

Les équations fondamentales de l'électrodynamique classique, qui régissent les champs électromagnétiques en présence de charges dans un matériau, sont les équations de Maxwell :

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

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

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

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

Ces équations décrivent la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu donné en reliant le champ électrique \vec{E} , le champ magnétique \vec{H} , l'induction magnétique \vec{B} ¹ et le déplacement (ou l'induction) électrique \vec{D} . Dans ces équations, étant donné que l'on se place dans le cadre de l'étude des métaux, interviennent également la densité de charges libres ρ_{libre} et la densité de courant des charges libres \vec{j}_{libre} . Les vecteurs champs excitateurs, électrique et magnétique (\vec{E} et \vec{H}) sont également reliés aux vecteurs induction électrique et magnétique (\vec{D} et \vec{B}) par les relations constitutives :

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

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

avec ε_0 et μ_0 la permittivité et la perméabilité du vide respectivement². La permittivité relative ε_r représente la réponse en polarisation du milieu soumis au champ électrique \vec{E} , tandis que la perméabilité relative μ_r représente la réponse en aimantation de ce même milieu au champ magnétique \vec{H} .

1. Les dénominations champ et induction magnétique (\vec{B} et \vec{H}) ne sont pas identiques dans tous les ouvrages et peuvent être échangées.

2. $\varepsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$ $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} H.m^{-1}$

Par ailleurs, on peut simplifier les équations (1.1) et (1.6) dans le cas d'un métal électriquement neutre ($\rho = 0$) et non magnétique ($\mu_r = 1$). Pour décrire complètement le système, il reste à introduire la loi d'Ohm reliant les vecteurs densité de courant \vec{j} et champ électrique \vec{E} :

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

où le coefficient phénoménologique σ représente la conductivité électrique du milieu qui peut être reliée à la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Dans les matériaux que nous considérerons, dans le cadre de ce travail, le métal est présent sous forme de nanoparticules (quelques nanomètres de diamètre). Le domaine de longueurs d'onde, dans lequel seront étudiées leurs propriétés optiques, est situé dans le spectre du visible entre le proche UV (Ultra-Violet) et le proche IR (Infra-Rouge). Par conséquent, à l'échelle d'une nanoparticule, l'onde lumineuse incidente pourra être assimilée à une onde plane. Dans ce contexte, considérons la propagation d'une onde plane monochromatique, de pulsation ω , à l'intérieur du métal. Les champs électrique et magnétique associés à une telle onde peuvent se mettre sous la forme complexe :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1.8.a)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1.8.b)$$

où le module du vecteur d'onde \vec{k} est relié à la longueur d'onde λ par la relation $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Les équations de Maxwell (1.1-1.4) peuvent alors s'écrire comme suit :

$$i \vec{k} \cdot \vec{D} = 0 \quad (1.9)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.10)$$

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \vec{B} \quad (1.11)$$

$$i \vec{k} \times \vec{H} = -i\omega \tilde{\varepsilon} \vec{E} \quad (1.12)$$

où la fonction diélectrique relative généralisée $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ est donnée par :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_r + \frac{i\sigma}{\varepsilon_0\omega} \quad (1.13)$$

En combinant les équations (1.11) et (1.12) avec les relations constitutives (1.5) et (1.6), on aboutit à la relation de dispersion des ondes électromagnétiques dans le milieu étudié :

$$k^2 = \tilde{\varepsilon}\mu_0\omega^2 \quad (1.14)$$

Cette relation de dispersion généralisée se simplifie dans le vide et donne lieu à la « droite de dispersion » de la lumière si l'on considère la relation $\varepsilon_0\mu_0 = \frac{1}{c^2}$:

$$\omega^2 = c^2k^2 \quad (1.15)$$

La résolution de cette relation généralisée de dispersion donne lieu à trois types de solutions :

- Si $\tilde{\varepsilon}$ est réel et positif, le module du vecteur d'onde \vec{k} sera réel et l'onde plane (1.8) gardera les principales caractéristiques d'une onde plane dans le vide : son amplitude reste constante au cours de la propagation (pas d'atténuation). Par contre, s'il y a dispersion, la vitesse de phase de l'onde $v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \frac{1}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}\mu_0}}$ est en général différente de la vitesse de la lumière c dans le vide et varie avec la fréquence ; la courbe $\omega(k)$ cesse d'être une droite (voir figure 1.1).
- Si $\tilde{\varepsilon}$ est réel et négatif, k^2 est aussi réel et négatif et k devient imaginaire pur : $k = ik''$ (k'' réel). Pour une propagation dans la direction Oz , les champs (1.8) de l'onde plane varient suivant une loi du type :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-k''z} e^{-i\omega t} \quad (1.16.a)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{-k''z} e^{-i\omega t} \quad (1.16.b)$$

On obtient alors une « onde évanescente » ; il survient une décroissance exponentielle, dans la direction de propagation Oz , de l'amplitude du champ électromagnétique jusqu'à disparition.

- Si $\tilde{\varepsilon}$ est complexe, il en sera de même pour k^2 et donc pour k : $k = k' + ik''$. Les champs électrique et magnétique (1.8) auront la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-k''z} e^{i(k'z - \omega t)} \quad (1.17.a)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{-k''z} e^{i(k'z - \omega t)} \quad (1.17.b)$$

Les équations (1.17) rassemblent des caractères présents dans les deux types d'ondes précédentes ; la seconde exponentielle est un terme propagatif dans la direction Oz tandis que la

première exponentielle traduit un amortissement de l'amplitude du champ dans cette même direction (onde évanescente), phénomène communément appelé *effet de peau*. Cette atténuation est quantifiée par l'épaisseur de peau $\delta(\omega) = \frac{1}{k''}$ correspondant à la distance nécessaire pour que l'amplitude du champ soit réduite d'un facteur e (pour atteindre 37% de sa valeur initiale) dans la direction Oz . Pour les métaux nobles et dans le domaine visible, δ est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

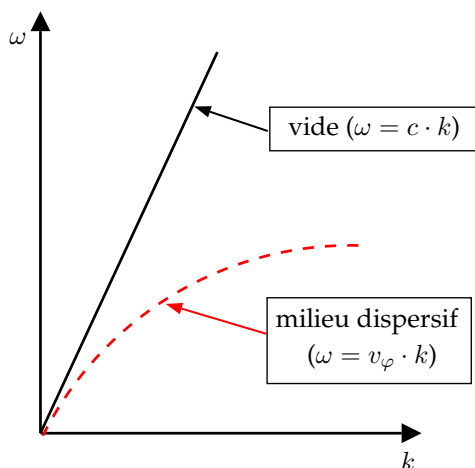


Figure 1.1 – Allure de la courbe de dispersion $\omega(k)$ pour la lumière dans le vide et dans un milieu dispersif.

1.2.2 Réponse optique des métaux

D'un point de vue macroscopique, la réponse optique d'un métal peut être décrite par l'interaction entre le solide représenté par sa fonction diélectrique et la lumière représentée par une onde électromagnétique. Cette dernière approche sera celle que nous utiliserons pour décrire l'interaction entre la lumière et des nanoparticules métalliques. La compréhension des phénomènes physiques élémentaires mis en jeu lors de cette interaction lumière-nanoparticules nécessite de synthétiser dans cette partie le point de vue microscopique de l'interaction lumière-métal massif. Pour se faire, nous allons considérer les entités dont sont constitués le métal et la lumière : les électrons et les ions d'une part et les photons d'autre part. Les ions seront ici impliqués via les phonons, qui sont les quanta de vibration du réseau ionique. La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ apparaît donc comme la quantité physique pertinente pour caractériser la réponse optique d'un matériau. Cette quantité étant généralement complexe, nous noterons ε_1 et ε_2 ses parties réelle et imaginaire respectivement. Un exemple de la variation expérimentale, à température constante, des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'or est illustré sur la figure 1.2 [21].

Dans les métaux, la fonction diélectrique trouve son origine dans deux contributions différentes : la contribution interbandes due aux électrons $(n-1)d^{10}$ et la contribution intrabande

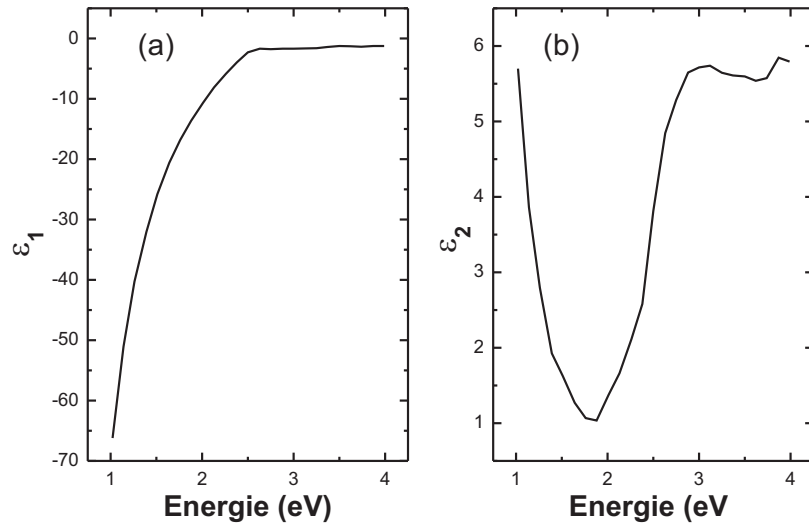


Figure 1.2 – (a) Partie réelle et (b) partie imaginaire de la fonction diélectrique de l'or en fonction de l'énergie du photon [21].

due aux électrons $ns - p^1$. La transition intrabande a lieu si l'énergie du photon incident est inférieure au seuil des transitions interbandes $\hbar\omega_{IB}$. Un électron dans un état occupé de la bande de conduction va passer dans un état vide de la même bande de conduction. Si l'énergie du photon incident est supérieure au seuil des transitions interbandes, alors un électron dans un état occupé de la bande de valence va aller occuper un état vide de la bande de conduction.

Dans ce qui suit, nous décrirons successivement ces deux contributions, ce qui nous permettra de comprendre la dépendance spectrale de ϵ_1 et ϵ_2 observée dans la figure 1.2 .

1.2.2.1 Contribution intrabande - Modèle de Drude

Le modèle des électrons libres pour la fonction diélectrique qui, bien que reposant sur une approche purement classique, permet de bien rendre compte des transitions intrabande [22–27]. Ce modèle a été proposé en 1908 par P. Drude et corrigé par Sommerfeld un quart de siècle plus tard en remplaçant la distribution de Maxwell-Boltzmann par celle de Fermi-Dirac (exigée par le principe d'exclusion de Pauli pour les électrons). Dans ce modèle, on considère que le gaz d'électrons libres de densité n évolue dans un réseau d'ions métalliques immobiles. Ainsi, les interactions électron-électron et électron-ions ne sont pas prises en compte et le mouvement de tout le nuage électronique est ainsi la moyenne des mouvements des électrons individuels. En réponse au champ électromagnétique appliqué dans le milieu, l'électron de masse efficace m (prenant en compte la présence de charges positives) oscille et son mouvement est amorti par le biais de collisions avec d'autres électrons libres, avec les phonons et avec des défauts ou impuretés. L'ensemble de ces oscillations survient avec une fréquence caractéristique $\gamma = \frac{1}{\tau}$ où τ représente le temps moyen entre deux collisions successives. Dans

ces collisions, seuls les électrons libres proches du niveau de Fermi y participent. Leur vitesse est la vitesse de Fermi reliée à l'énergie de Fermi par $E_F = \frac{mv_F^2}{2}$. La valeur de τ est donc reliée au libre parcours moyen ℓ de l'électron par $\tau = \frac{\ell}{v_F}$. Les valeurs de ces différents paramètres, pour les métaux nobles dans leurs états massifs, sont rassemblées dans le tableau 1.1.

Métal	$v_F (\times 10^6 \text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	ℓ (mm)	τ (fs)	$\hbar\gamma$ (meV)
Cu	1,57	42	27	24
Ag	1,39	56	40	16
Au	1,40	42	30	22

Tableau 1.1 – Valeurs (à $T = 273 \text{K}$) pour les métaux nobles des différents paramètres décrivant les collisions dans le modèle de Drude [3, 27].

En utilisant le principe fondamental de la dynamique en mécanique classique, on peut décrire le mouvement de chacun de ces électrons (de charge électrique e) comme suit :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -m\gamma \frac{d\vec{r}}{dt} - e\vec{E} \quad (1.18)$$

Le terme $m\gamma \frac{d\vec{r}}{dt}$ représente une force d'amortissement de norme proportionnelle à la vitesse de l'électron et de direction opposée. Celle-ci modélise les différentes interactions de l'électron citées précédemment. Le terme $-e\vec{E}$ est la force due au champ électrique extérieur appliqué sur le matériau. Comparée à cette dernière, la force de Laplace due au champ magnétique peut être négligée aux fréquences qui nous intéressent (proche UV à proche IR). Cette approximation est justifiée car les électrons se déplacent très lentement comparativement à la lumière.

En considérant un champ électrique excitateur monochromatique de pulsation ω : $\vec{E}(\omega) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ et en se plaçant dans le cadre d'une réponse linéaire, le vecteur position de l'électron sera de la forme : $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 e^{-i\omega t}$. La résolution de l'équation différentielle (1.18) conduit donc à :

$$\vec{r} = \frac{e\vec{E}}{m\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.19)$$

Le vecteur densité de courant électrique \vec{j} , s'exprimant comme la résultante du mouvement de tous les électrons de densité n , s'écrit :

$$\vec{j} = -ne \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{ne^2 \vec{E}}{m\gamma - i\omega m} = \sigma(\omega) \vec{E} \quad (1.20)$$

avec :

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m\gamma - i\omega m} \quad (1.21)$$

En posant la valeur de $\sigma(\omega)$ ainsi obtenue dans l'expression de la fonction diélectrique généralisée (1.13), on obtient :

$$\tilde{\epsilon}_D = \epsilon_r - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.22)$$

Pour des fréquences infinies ($\omega \rightarrow \infty$), la fonction diélectrique (1.22) tend vers ϵ_r d'où l'utilisation du terme ϵ_∞ (permittivité relative du métal aux fréquences infinies) qu'on retrouve dans la littérature en lieu et place de ϵ_r . L'équation (1.22) s'écrit alors :

$$\tilde{\epsilon}_D = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.23)$$

La fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}_D(\omega)$, obtenue dans le cadre du modèle de Drude, est donc une quantité complexe dont les parties réelle ϵ_{1D} et imaginaire ϵ_{2D} ont pour expression :

$$\epsilon_{1D} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.24)$$

$$\epsilon_{2D} = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1.25)$$

avec :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (1.26)$$

où ω_p est la « fréquence plasma » du métal. Pour les métaux nobles que sont le cuivre, l'or et l'argent, $\hbar\omega_p$ vaut respectivement 10,80 eV, 9,03 eV et 9,01 eV [28]. Comme nous nous intéressons aux propriétés optiques de ces métaux dans le domaine proche IR à proche UV ($\hbar\omega$ entre 1 eV et 4 eV), il apparaît clairement que ces énergies sont bien supérieures à $\hbar\gamma$ (voir

tableau 1.1). Dans ce cas ($\gamma \ll \omega$) les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique s'écrivent :

$$\varepsilon_{1D} = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.27)$$

$$\varepsilon_{2D} = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \quad (1.28)$$

Dans la figure 1.3, la fonction diélectrique obtenue par le modèle de Drude est comparée aux fonctions diélectriques expérimentales tabulées pour l'or de Johnson & Christy [29] et de Palik [21] (auxquelles il est très souvent fait référence dans la littérature). On constate que le modèle de Drude reproduit bien les mesures expérimentales dans la région spectrale de basse énergie ($E < 1,8 \text{ eV}$ environ, soit dans le proche IR). Par contre, on note un écart significatif au modèle de Drude au delà de $1,8 \text{ eV}$ pour les deux séries de valeurs tabulées, en particulier pour la partie imaginaire. Ces écarts proviennent évidemment en premier lieu du fait que les transitions interbandes ne sont pas prises en compte par le modèle de Drude.

1.2.2.2 Métaux nobles et transitions interbandes

Le modèle de Drude est approprié pour décrire la fonction diélectrique d'un métal alcalin aux fréquences optiques, autrement dit pour rendre compte des transitions intrabande, que ce soit sur les parties réelle ou imaginaire de la fonctions diélectrique. Dans le cas des métaux nobles, on distingue clairement sur les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique la contribution supplémentaire des transitions interbandes. Dans l'exemple de l'or (figure 1.3), on constate entre 2 et 3 eV le chevauchement des transitions intrabande (concernant les

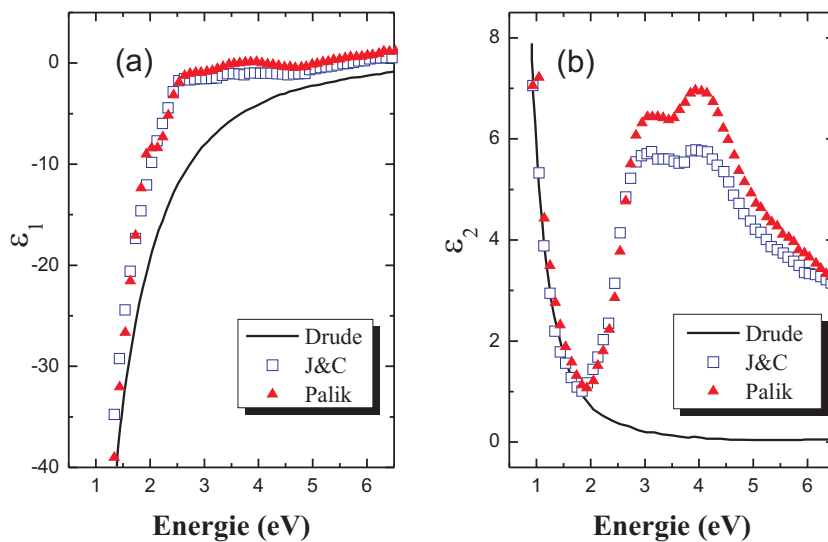


Figure 1.3 – Comparaison pour l'or de (a) la partie réelle et de (b) la partie imaginaire de la fonction diélectrique entre le modèle de Drude et les mesures de Johnson et Christy [29] et Palik [21].

électrons de conduction) et des transitions interbandes (concernant les électrons de valence). L'inadéquation du modèle de Drude à décrire les propriétés optiques des métaux nobles dans la gamme du visible a conduit à l'utilisation d'autres modèles plus adaptés dans la description et la prise en compte des électrons de valence.

Modèle de Drude-Lorentz

Dans ce modèle, l'équation (1.18) est remplacée par l'équation suivante :

$$m \frac{d^2 \vec{r}(t)}{dt^2} = -m\gamma \frac{d\vec{r}}{dt} - m\omega_0 \vec{r}(t) - e\vec{E} \quad (1.29)$$

Les transitions interbandes sont ainsi décrites en utilisant l'image classique d'un électron lié oscillant avec sa fréquence propre de résonance ω_0 . L'équation (1.29) peut alors être utilisée pour calculer la conductivité qui en résulte. Notons qu'un certain nombre d'équations de cette forme est à résoudre (chacune conduisant à une contribution séparée à la conductivité totale) afin de modéliser avec précision $\varepsilon(\omega)$ pour les métaux nobles. Chacune de ces équations conduit à un terme de Lorentz de l'oscillateur de la forme $\frac{f_i \omega_p^2}{\omega_{0i}^2 - \omega^2 + i\gamma_i \omega}$ où ω_{0i} est la fréquence propre de l'oscillateur i et f_i son amplitude de résonance. Cette approche a été utilisée dans les travaux de Rakic *et al.* [28] où cinq termes Lorentziens ont été rajoutés à la fonction diélectrique de Drude $\varepsilon_D(\omega)$ (1.23) afin d'obtenir par ajustement la permittivité de 11 métaux (dont les trois métaux nobles Ag, Au et Cu) pour des énergies allant de 0.1 à 5 eV. Pour des nanoparticules d'or, Vial *et al.* [30] ont suggéré de limiter cette approche à un seul terme Lorentzien supplémentaire. Ils écrivent alors la permittivité de l'or dans la gamme allant de 1.24 à 2.48 eV comme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_D^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_D} - \frac{\Delta\varepsilon \cdot \Omega_L^2}{(\omega^2 - \Omega_L^2) + i\Gamma_L\omega} \quad (1.30)$$

où Ω_L et Γ_L représentent, respectivement, la force de l'oscillateur et la largeur spectrale des oscillateurs de Lorentz et $\Delta\varepsilon$ peut être interprété comme un facteur de pondération. La démarche de Vial *et al.* a pour avantage de décrire avec précision la dispersion de l'or et de s'implémenter dans l'algorithme FDTD sans trop augmenter les besoins en mémoire.

En respectant certains critères d'optimisation, les résultats de l'ajustement de cette fonction avec les données expérimentales de Johnson et Christy sont présentés dans le tableau 1.2 . La comparaison des parties réelle et imaginaire ε_1 et ε_2 obtenues par les deux modèles (Drude et Drude-Lorentz) avec les résultats expérimentaux est illustrée sur la figure 1.4. L'accord entre les valeurs expérimentales et celles décrites par l'équation (1.30) est satisfaisant pour l'ensemble du spectre. Les divergences initiales présentes pour des énergies dépassant 1.8 eV, en utilisant le modèle de Drude, sont levées. Cet effet est illustré encore avec le tracé des erreurs relatives pour les deux modèles (voir encadrés de la figure 1.4).

	ϵ_∞	$\frac{\omega_D}{2\pi}$ (THz)	$\frac{\gamma_D}{2\pi}$ (THz)	$\frac{\Omega_L}{2\pi}$ (THz)	$\frac{\Gamma_L}{2\pi}$ (THz)	$\Delta\epsilon$	ϕ
Drude	9,0685	2155,6	18,36				431,46
Drude-Lorentz	5,9673	2113,6	15,92	650,07	104,86	1,09	14,521

Tableau 1.2 – Valeurs des paramètres utilisés pour l’optimisation des modèles de Drude et Drude-Lorentz [30]

Modèle de Drude à deux points critiques

Les propriétés optiques de certains métaux nobles comme l’argent dans le domaine visible/proche UV sont assez bien décrites par le modèle classique de Drude et le modèle de Drude-Lorentz. Plusieurs ajustements de la fonction diélectrique ont été réalisés dans ce sens [31] et ont, par la suite, été utilisés dans le cadre de différentes simulations [32].

Comparées à l’argent, les propriétés optiques de l’or sont beaucoup plus difficiles à représenter analytiquement dans la gamme spectrale visible/proche UV. Cela provient du rôle bien plus important, dans le cas de l’or, joué par les transitions interbandes dans cette région. En effet la contribution de ces transitions interbandes (plus particulièrement à $\lambda = 470$ nm et $\lambda = 330$ nm) au spectre total de la fonction diélectrique doit être prise en compte dans tout modèle analytique réaliste. Leurs formes de raies (issues de la densité conjointe des états des transitions interbandes [33]) quelque peu asymétriques ne pouvaient être représentées par un simple oscillateur de Lorentz. Des tentatives d’ajouter plusieurs oscillateurs de Lorentz (représentant des transitions artificielles), au terme classique de Drude, pour tenir compte

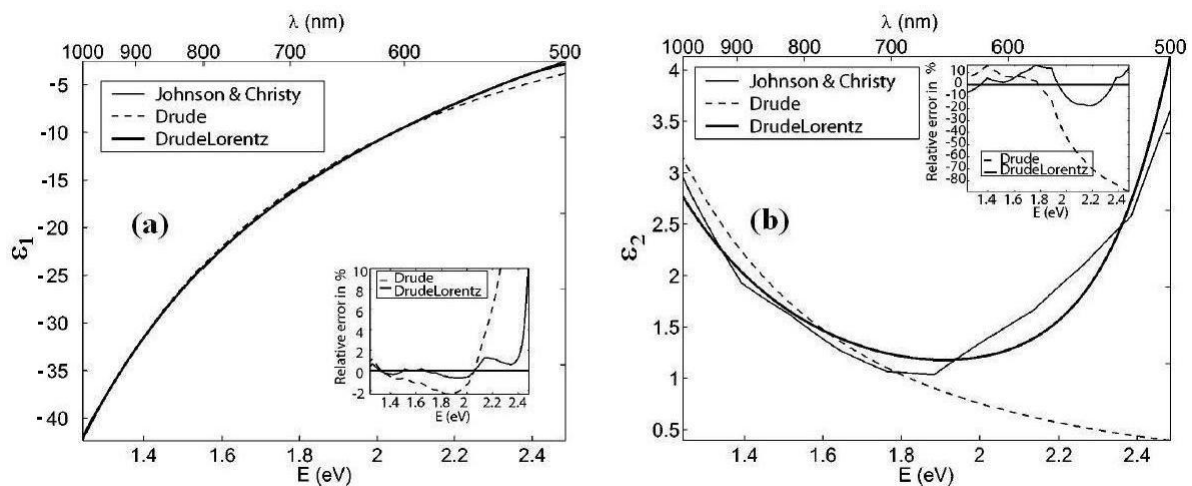


Figure 1.4 – Ajustement avec les mesures expérimentales des modèles de Drude et Drude-Lorentz pour les parties réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique de l’or. Les erreurs relatives des deux modèles sont présentées dans l’encadré. Extrait de [30].

de ces transitions ont rapidement trouvés leurs limites [34]. En effet, outre le temps de simulation très élevé, le fait d'augmenter le nombre de paramètres (essentiellement non physiques et mal définis) ne fournirait pas plus de perspicacité qu'un ajustement de qualité (lui-même non physique) avec un polynôme de degré élevé ou une simple interpolation numérique des données expérimentales.

Dans le but d'y remédier, Etchegoin *et al.* [35, 36] se sont inspirés du modèle paramétrique de points critiques développé pour les semi-conducteurs [37] et très approprié pour la description des propriétés optiques de métaux (comme l'or) dont la structure de bande est assez complexe. Dans le cadre de cette approche, la dépendance en fréquence des propriétés optiques de l'or dans le domaine spectral visible/proche UV peut très bien être décrite par une formule analytique avec trois contributions principales et ayant pour expression :

$$\varepsilon_{D2CP}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_D^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_D} + \sum_{p=1}^{p=2} G_p(\omega) \quad (1.31)$$

avec :

$$G_p(\omega) = A_p \Omega_p \left(\frac{e^{i\phi_p}}{\Omega_p - \omega - i\Gamma_p} + \frac{e^{-i\phi_p}}{\Omega_p + \omega + i\Gamma_p} \right) \quad (1.32)$$

Les deux premiers termes de l'équation (1.31) représentent la contribution standard du modèle classique de Drude. La somme dans l'équation (1.31) représente quant à elle la contribution des transitions interbandes avec l'amplitude A_p , l'énergie du gap Ω_p , la phase ϕ_p et l'élargissement Γ_p .

Dans une étude comparative avec le modèle à 4 Lorentziens (4L) proposé par Hao *et al* [38], Vial *et al.* [39] ont démontré la précision du modèle de Drude à deux points critiques (D2CP) dans la description des fonctions diélectriques de l'or et de l'argent (voir figure 1.5) avec moins de paramètres à déterminer et moins d'espace mémoire à utiliser dans le cadre de la méthode FDTD. Cette différence de précision, qui pourrait être négligeable pour certaines études, peut être d'une grande importance si l'on souhaite par exemple étudier la longueur de propagation des plasmons [40].

1.3 Résonance plasmonique de surface

Dans la section précédente de ce chapitre, nous avons démontré que la réponse optique d'un métal noble massif était guidée par sa fonction diélectrique elle-même fonction de la nature des transitions (intra et interbandes). En partant de ces propriétés des métaux massifs, nous présenterons dans ce qui suit les conséquences du confinement (limitation de l'étendue spatiale) des métaux nobles. Ceci leur confère de nouvelles propriétés optiques que sont

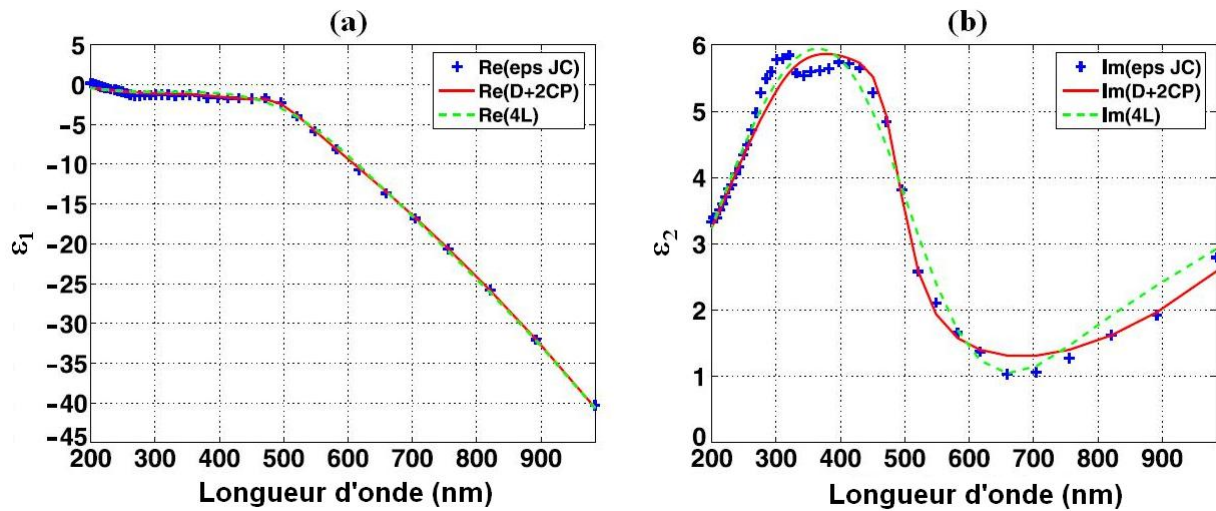


Figure 1.5 – Fonction diélectrique tabulée [29] et comparaison avec les modèles L4 et D2CP. (a) partie réelle, (b) partie imaginaire. Extrait de [39].

les Résonances de Plasmons de Surface (SPR). Celles-ci sont des oscillations collectives des électrons de conduction résonnantes avec la lumière. L'excitation collective des électrons de conduction prend trois formes différentes, selon que l'on considère un métal infini, un métal semi-infini ou une nanoparticule.

1.3.1 Plasmons de volume

Le modèle de Drude nous a amené à considérer un mode d'excitations collectives des électrons de conduction dans le métal massif. Le quantum d'énergie associé à ce mode d'excitation est le plasmon de volume dont la pulsation est donnée par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (1.33)$$

Ce mode peut être excité par exemple par perte d'énergie d'électrons, donnant naissance à une onde longitudinale (compression/dilatation de la densité électronique) afin de relaxer l'énergie acquise. Comme l'énergie de ces plasmons est de l'ordre de 10 à 20 eV, la fréquence plasma se trouve dans l'ultra violet. Il n'est donc pas possible d'exciter des modes plasmons de volume avec une excitation optique dans le visible. Il est cependant possible d'exciter ces modes plasmons en utilisant des électrons ou des rayons X pour bombarder un film métallique suffisamment fin.

1.3.2 Plasmons de surface délocalisés

Lorsque le métal n'est plus infini mais limité par une surface (film mince métallique déposé sur un diélectrique), un autre type d'excitations collectives des électrons de conduction est alors

possible : les plasmons de surface délocalisés. Des fluctuations longitudinales de la densité électronique de surface se propagent le long de l'interface diélectrique-métal de manière couplée avec une onde électromagnétique évanescente (décroissance exponentielle en énergie de chaque côté de l'interface) . Ces plasmons appelés aussi Plasmons-Polaritons de Surface (PPS) peuvent se propager sur des distances pouvant atteindre plusieurs micromètres. Leurs modes d'excitation sont établis en appliquant les conditions de continuité aux équations de Maxwell au niveau de l'interface [41]. On peut montrer que cette excitation de surface obéit à la relation de dispersion suivante :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega) \cdot \varepsilon_D(\omega)}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_D(\omega)}} \quad (1.34)$$

k_x désigne la composante du vecteur d'onde parallèlement à la surface. ε_m et ε_D sont respectivement les fonctions diélectriques du métal et du diélectrique.

La figure 1.6a illustre la courbe de dispersion qui se situe en dessous de la droite de lumière dans l'air ($k = \frac{\omega}{c}$) même si elle tend à s'en approcher aux petites valeurs de k_x mais sans jamais la couper. Les PPS ne peuvent donc pas être excités directement par la lumière incidente sur l'interface et les modes de résonance de ces plasmons sont non radiatifs (ils ne peuvent être excités directement par des photons se propageant dans le vide). Cette difficulté peut cependant être surmontée en modifiant le vecteur d'onde de l'onde excitatrice à l'aide d'un système de couplage comme un réseau gravé sur la surface métallique (voir figure 1.6b). Lorsque l'onde excitatrice éclaire un réseau de pas a avec un angle d'incidence θ , les composantes du vecteur d'onde associé peuvent s'exprimer comme suit :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sin(\theta) \pm \Delta k_x \quad (1.35)$$

$\Delta k_x = \frac{2n\pi}{a}$ (n entier) est induit par la rugosité périodique du métal et permet ainsi l'accord de phase nécessaire au couplage entre le plasmon de surface et l'onde incidente. En effet la norme du vecteur d'onde est augmentée de Δk_x et le couplage entre le plasmon de surface et la lumière se produit. Cette méthode a été validée expérimentalement par Teng et Stern [42]. Il a aussi été démontré que la résonance plasmon associée pouvait être élargie et décalée lorsque les plasmons de surface se découplaient ou excitaient d'autres plasmons par diffraction [43]

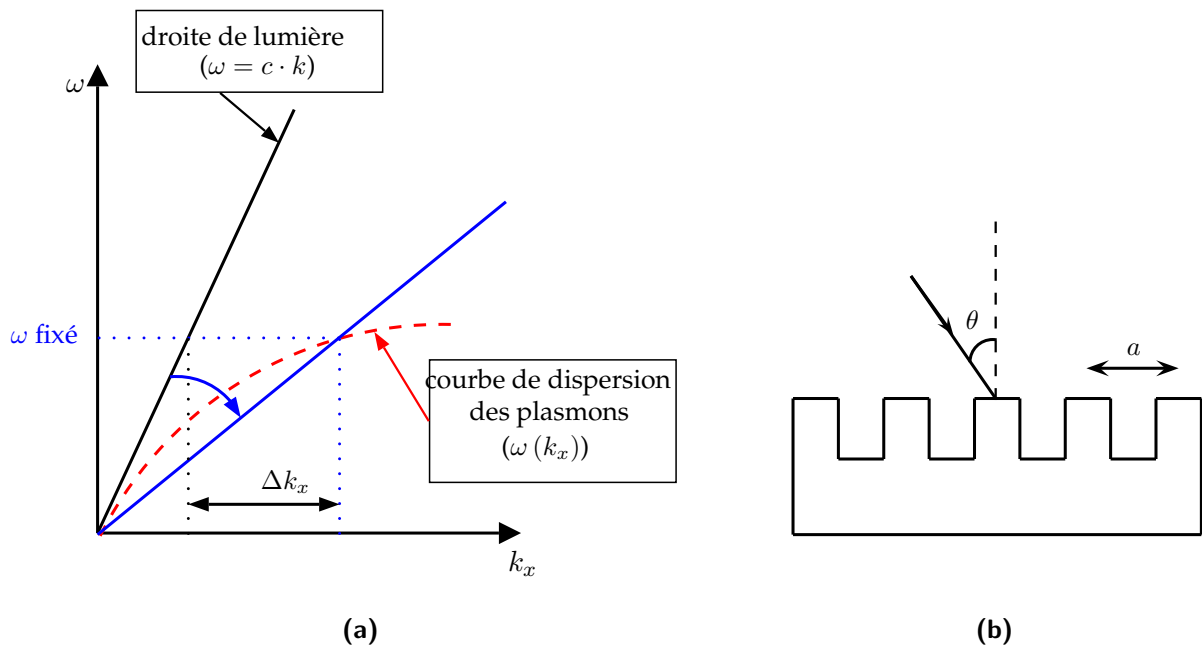


Figure 1.6 – (a) Droite de lumière dans le vide et courbe de dispersion du plasmon. (b) Schéma de couplage réseau dont la conséquence sur le vecteur d'onde est illustré en (a) par la droite bleue .

1.3.3 Plasmons de surface localisés

Un autre type de plasmons de surface directement lié à la présence d'une interface métal-diélectrique peut être excité ; ce sont les Plasmons de Surface Localisés (LSP). A l'inverse des plasmons de surfaces non localisés, les LSP sont en fait confinés à l'échelle d'une nanoparticule métallique. Leur longueur de propagation se fait sur des distances nanométriques.

Les LSP se distinguent des deux autres types de plasmons (volume et non localisés) par les propriétés suivantes :

- Il existe un nombre dénombrable de modes propres pour une géométrie donnée.
- Ils peuvent être directement couplés avec la lumière et ne nécessitent pas de système de couplage.
- Ils présentent un confinement du champ électromagnétique au voisinage des particules avec un gain en amplitude par rapport au champ excitateur.

Ces propriétés très intéressantes confèrent aux LSP un grand intérêt de la part des nano-opticiens avec l'étude des effets de taille, de forme, de nature de la nanoparticule et de la matrice diélectrique hôte (ou le substrat en cas de dépôt) sur la position et la largeur de la résonance plasmon de surface localisé (LSPR).

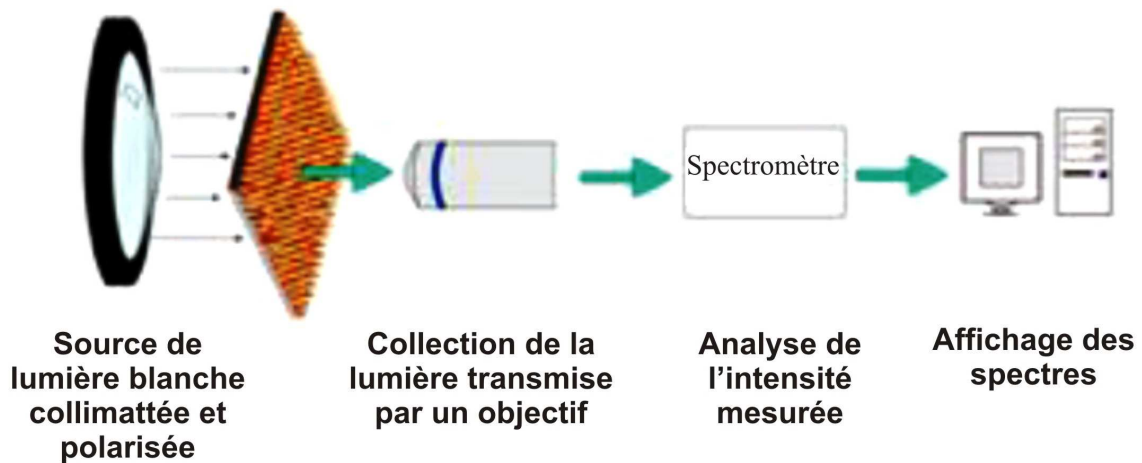


Figure 1.7 – Schéma de principe de la spectroscopie d'extinction (extrait de [44])

1.3.3.1 Caractérisation expérimentale

La mise en évidence expérimentale des résonances plasmons se fait en champ lointain par la mesure des sections efficaces de diffusion ou d'absorption du matériau. L'oscillation des charges électriques en réponse au champ électrique excitateur s'accompagne du rayonnement d'une énergie électromagnétique suivant le *diagramme de diffusion*³. Partant de là, la caractérisation expérimentale des plasmons de surface se fait par la diffusion des particules avec de la spectroscopie ou de l'imagerie en champ sombre. Outre le phénomène de diffusion, la nanoparticule excitée emmagasine une partie de l'énergie électromagnétique. C'est le phénomène de *l'absorption*. Ces deux phénomènes forment *l'extinction* dont les courbes expérimentales présentent un maximum à la longueur d'onde de résonance plasmon. Le principe de mesure des spectres d'extinction repose sur la collecte de la lumière transmise par un réseau de particules, initialement déposées ou créées (par lithographie électronique par exemple) sur un substrat, et éclairées par une source de lumière blanche collimatée et polarisée (voir figure 1.7). Le spectre obtenu d'intensité I est normalisé par rapport au spectre de référence d'intensité I_0 , correspondant au spectre de transmission du substrat en l'absence des particules. Le résultat du rapport $\frac{I_0}{I}$ détermine le spectre d'extinction des nanoparticules. Pour une particule isolée, la largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$ de la résonance plasmon, observée dans le spectre d'extinction, reflète la durée de vie du plasmon de surface τ_{PL} [45] déterminée par la relation :

$$\Delta\omega \cdot \tau_{pl} = 1 \quad (1.36)$$

3. Le diagramme de diffusion est une représentation graphique de la distribution spatiale de l'intensité de la lumière diffusée par une particule.

La largeur à mi-hauteur $\Delta\omega$, et donc le temps de vie du plasmon, dépend fortement de la périodicité du réseau. Un élargissement du spectre à la résonance est observé lorsque la taille de la particule diminue. L'environnement de la particule influe aussi fortement sur la largeur de la bande de résonance limitant la durée de vie de l'excitation collective due à l'interaction avec la matrice.

1.3.3.2 Calculs théoriques

Nous nous intéressons maintenant à la modélisation théorique de l'interaction entre une nanoparticule métallique sphérique (de volume V , de constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ insérée dans une matrice diélectrique solide de constante diélectrique ε_D) et une onde plane électromagnétique polarisée linéairement. L'atténuation du faisceau incident d'intensité I_0 est caractérisée par la section efficace d'extinction σ_{ext} ⁴ donnée par :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} = \frac{W_{abs} + W_{diff}}{I_0} \quad (1.37)$$

où W_{abs} et W_{diff} représentent respectivement les puissances absorbées et diffusées par la nanoparticule.

1.3.3.2.1 Approximation quasi-statique

L'interaction d'une nanoparticule métallique avec le champ électromagnétique exciteur peut être analysée théoriquement en fonction de la relation dimension-longueur d'onde. Lorsque la dimension de la particule est inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente, son interaction avec le champ électromagnétique peut simplement être analysée par l'approximation quasi-statique. On peut à chaque instant considérer le champ incident comme uniforme sur tout le volume V de la particule (voir figure 1.8).

Cette approximation décrit assez bien les propriétés optiques de nanoparticules de dimension inférieure à 100nm. Dans le cadre de cette approximation, la nanoparticule sera considérée dans sa forme géométrique la plus adaptée (de par sa symétrie) pour un tel traitement analytique : une sphère isotrope et homogène, de diamètre $2R < \lambda/10$ et encapsulée dans une matrice transparente de permittivité relative ε_D . Des calculs simples (que nous ne détaillerons pas ici) permettent d'exprimer analytiquement les sections efficaces d'extinction et de diffusion de la nanoparticule. Celles-ci sont proportionnelles à son volume et dépendantes des fonctions diélectriques réelle ε_1 et imaginaire ε_2 de la nanoparticule et de la matrice environnante ainsi que de la longueur d'onde de la lumière incidente. Elles s'expriment comme suit :

4. C'est une surface fictive totalement opaque reproduisant le pourcentage observé de lumière manquant au faisceau lumineux après interaction avec la nanoparticule par rapport à la quantité de lumière du faisceau incident. Nous l'exprimerons en nm^2 .

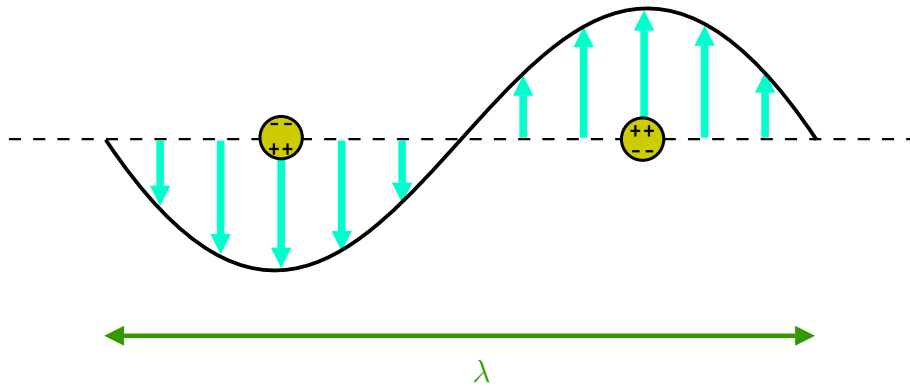


Figure 1.8 – Illustration de la distribution des charges dans une nanoparticule oscillant sous l'influence du champ électrique dans les conditions de l'approximation quasi-statique ($2R < \lambda/10$).

$$\sigma_{ext} = V \frac{18\pi\epsilon_D^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{(\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_D)^2 + \epsilon_2^2(\lambda)} \quad (1.38)$$

$$\sigma_{diff} = V^2 \frac{144\pi^4\epsilon_D^2}{\lambda^4} \frac{(\epsilon_1(\lambda) - \epsilon_D)^2 + \epsilon_2^2(\lambda)}{(\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_D)^2 + \epsilon_2^2(\lambda)} \quad (1.39)$$

On remarque la dépendance en $(1/\lambda^4)$ de σ_{diff} , caractéristique de la diffusion Rayleigh de particules manométriques. Notons aussi que la section efficace de diffusion est proportionnelle au carré du volume alors que la section efficace d'extinction est seulement proportionnelle au volume de la nanoparticule. Ainsi pour un même environnement, le rapport des deux sections efficaces varie comme le volume des nanoparticules :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \quad (1.40)$$

Pour les nanoparticules de petites dimensions, la diffusion est donc négligeable et l'extinction est largement dominée par l'absorption ($\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$).

De l'expression de la section efficace d'extinction, on déduit que la réponse optique de la nanoparticule sphérique présente une seule résonance dont la position spectrale est indépendante de sa taille. La figure 1.9 illustre bien ce propos : pour deux rayons différents, les sections efficaces d'extinctions pour des sphères d'or présentent la même résonance plasmon avec des largeurs différentes conséquence de la dépendance en taille de ϵ et une absorption aux faibles longueurs d'ondes due aux transitions interbandes [46]. Par ailleurs, pour des

valeurs faibles ou lentement variables de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal, la section efficace d'extinction est maximale lorsque :

$$\varepsilon_1(\lambda_{LSPR}) + 2\varepsilon_D = 0 \quad (1.41)$$

A la longueur d'onde λ_{LSPR} , on a alors la résonance plasmon de surface. La relation (1.41) démontre la forte dépendance de la longueur d'onde de résonance avec le milieu diélectrique environnant.

Il est essentiel de noter que la physique de base de la résonance plasmon de surface localisé est bien décrite dans ce cas particulier (sphère). Cette théorie (approximation quasi-statique) n'est strictement valable que pour les particules de très petite dimension ($2R < 100\text{nm}$). Mais il est intéressant de noter que les nanoparticules synthétisées pour être étudiées ne sont pas parfaitement sphériques pour diverses raisons liées à la procédure expérimentale. On se trouve alors souvent en présence de particules de forme ellipsoïdale dont la réponse optique peut aussi être traitée analytiquement par l'approximation quasi-statique. Pour un ellipsoïde défini par ses trois axes a , b et c ($a > b > c$ et $a \ll \lambda$) et une polarisation de l'onde électromagnétique suivant l'axe i , la section efficace d'extinction s'exprime comme :

$$\sigma_{ext}^i = \frac{2\pi V \varepsilon_D^{3/2}}{\lambda L_i} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{\left(\varepsilon_1(\lambda) + \frac{1-L_i}{L_i} \varepsilon_D\right)^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)} \quad (1.42)$$

Les termes L_i sont des coefficients géométriques (de forme intégrale pour un ellipsoïde quelconque) dont nous n'explicitons pas l'expression dans le cadre général. Précisons

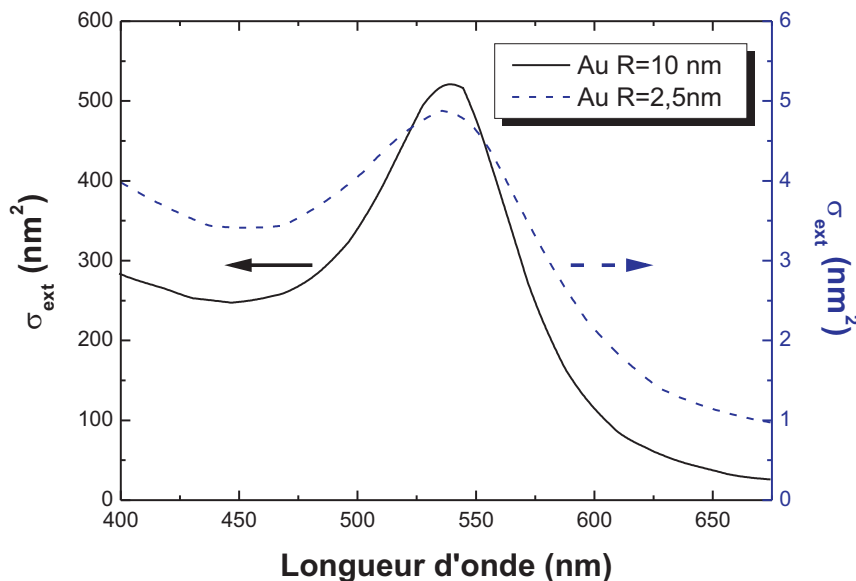


Figure 1.9 – Spectre d'extinction calculé pour une nanosphère d'or avec deux rayons différents dans une matrice diélectrique de permittivité $\varepsilon_D = 2.25$. Extrait de [47].

seulement que pour une sphère $L_i = \frac{1}{3}$ et l'expression (1.42) aboutit à l'expression (1.38). la réponse optique présente trois LSPR associées aux trois axes dont la longueur d'onde est approximativement déterminée par :

$$L_i \varepsilon_1 (\lambda_{SPR}^i) + (1 - L_i) \varepsilon_D = 0 \quad (1.43)$$

Dans le cas particulier d'un sphéroïde (prolate si $a > b = c$ ou oblate si $a < b = c$ tel qu'illustré sur la figure 1.10), les coefficients L_i ne dépendent que du rapport c/a et vérifient les relations suivantes :

$$L_1 + L_2 + L_3 = 1 \quad (1.44)$$

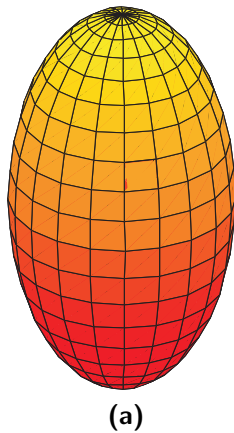
$$L_2 = L_3 \quad (1.45)$$

On a ainsi des relations non intégrales des trois coefficients géométriques en fonction de l'ellipticité des sphéroïdes, définie par $e = \sqrt{1 - \left(\frac{c}{a}\right)^2}$, grâce aux définitions de L_1 [26] :

$$L_{1prolate} = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[-1 + \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) \right] \quad (1.46)$$

$$L_{1oblate} = \frac{1}{2e^2} \sqrt{\frac{1 - e^2}{e^2}} \left[\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{1 - e^2}{e^2}} \right) \right] - \frac{1}{2} \frac{1 - e^2}{e^2} \quad (1.47)$$

Sphéroïde Prolate



Sphéroïde Oblate

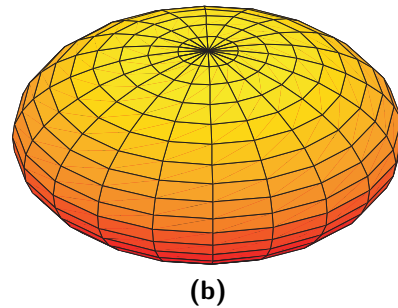


Figure 1.10 – (a) Sphéroïde prolate et (b) sphéroïde oblate.

La réponse optique d'une particule sphéroïdale présente donc deux LSPR dont la position spectrale est indépendante de la taille (approximation quasi-statique) et dépend fortement de la polarisation de la lumière dans les deux directions parallèle aux deux axes comme le montre la figure 1.11. Naturellement, lorsque la lumière incidente n'est pas polarisée, le spectre d'extinction contient simultanément les deux bandes de résonance.

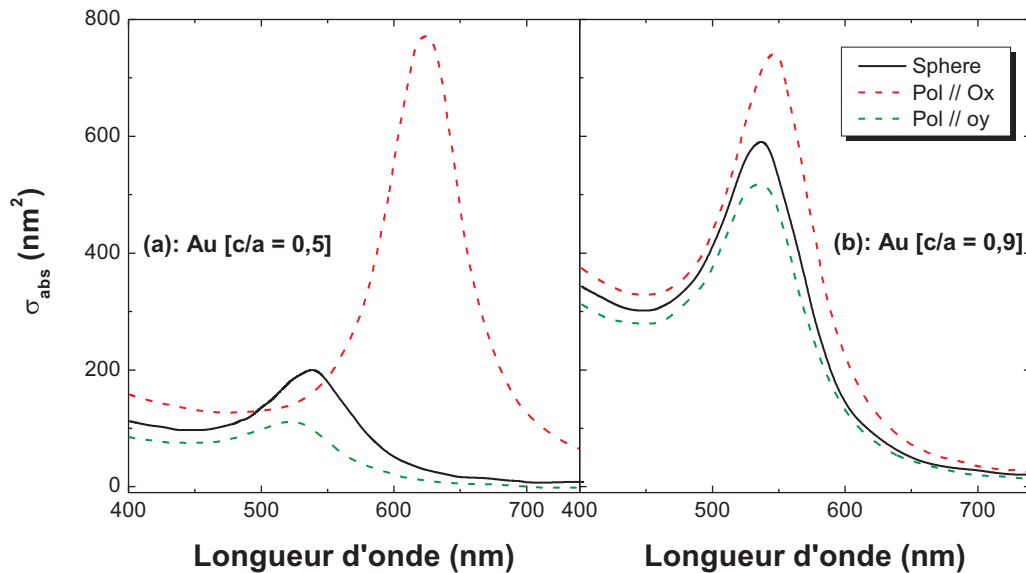


Figure 1.11 – Spectre d'absorption dans le cas d'un nanosphéroïde d'or (de forme prolate) pour deux valeurs du rapport c/a . Extrait de [47]

1.3.3.2.2 Théorie de Mie

Pour des particules de plus grande dimension ($2R > \lambda/10$), la non uniformité instantanée du champ dans le volume de la particule doit être prise en compte et l'approximation quasi statique n'est plus justifiée (voir figure 1.12). Si la nanoparticule est considérée comme la somme d'un grand nombre de petits dipôles discrets [48], la non uniformité du champ aura pour conséquence de créer un déphasage entre ces dipôles et de faire apparaître des modes multipolaires de la LSPR. L'ordre de ces modes multipolaires sera d'autant plus grand que la dimension de la particule augmente. Cette augmentation d'ordre de la LSPR s'accompagnera d'un décalage de la résonance vers le rouge [49].

Pour rendre compte de ces ordres multipolaires de la LSPR, on a recours à la théorie de Mie [2]. Celle-ci permet de calculer la réponse optique exacte de particules de formes sphériques homogènes, isotropes et non magnétiques. Développé en 1908, le formalisme de la solution de Mie est détaillé dans [26, 50]. Nous ne présenterons dans ce paragraphe que le principe de la théorie pour ces particules sphériques supposées ne pas interagir entre elles (i. e. la distance entre les particules est suffisamment grande tel que le champ créé par

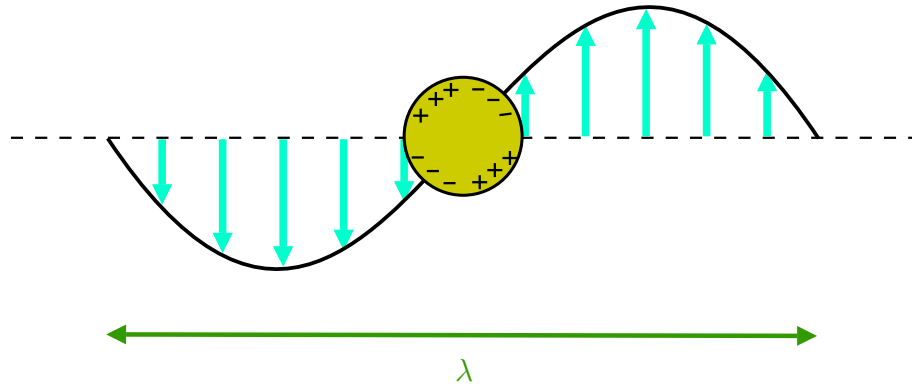


Figure 1.12 – Illustration de l'effet de la non uniformité instantanée du champ électrique sur la distribution des charges et l'apparition de modes multipolaire dans une nanoparticule de taille $2R > \lambda/10$.

une nanoparticule ne puisse affecter les autres). Basée sur la résolution des équations de Maxwell, la théorie de Mie repose sur l'utilisation d'un système approprié de coordonnées curvilignes qui permettent de représenter le champ électromagnétique comme la somme de deux « sous-champs » ; l'un est tel que son vecteur électrique n'a pas de composante radiale tandis que l'autre a un vecteur magnétique avec cette propriété. En appliquant les conditions aux limites, un système d'équations différentielles est alors obtenu. Celles-ci sont résolues pour les deux sous-champs sous forme de séries infinies. La section efficace d'extinction qui en découle a pour expression :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \operatorname{Re} [a_L + b_L] \quad (1.48)$$

avec :

$$a_L = \frac{m \psi_L(mx) \cdot \psi'_L(x) - \psi_L(x) \cdot \psi'_L(mx)}{m \psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - \psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)} \quad (1.49)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx) \cdot \psi'_L(x) - m \psi_L(x) \cdot \psi'_L(mx)}{\psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - m \psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)} \quad (1.50)$$

où :

k est le vecteur d'onde de la lumière dans la matrice transparente, $x = k \cdot R = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot R$ est le paramètre de taille du problème et $m = \frac{n}{n_D}$, n et n_D étant l'indice de réfraction (complexe) du métal et de la matrice diélectrique environnante respectivement. ψ_L et η_L sont les fonctions de Bessel-Riccatti définies par :

$$\psi_L(x) = x \cdot J_L(x) \quad (1.51)$$

$$\eta_L(x) = x \cdot (J_L(x) + i \cdot Y_L(x)) \quad (1.52)$$

où $J_L(x)$ et $Y_L(x)$ sont les fonctions de Bessel de première et deuxième espèce, d'ordre L , respectivement. Ces équations sont difficile à manipuler analytiquement mais sont calculables numériquement.

1.3.3.2.3 Théories des fonctions diélectriques effectives

Une autre approche dans la détermination des propriétés optiques de nanoparticules métalliques consiste en le remplacement du système hétérogène, formé par celles-ci et par le (ou les) milieu(x) diélectrique(s) environnant, par un milieu homogène avec une fonction diélectrique effective ($\varepsilon_{eff_1} + i \cdot \varepsilon_{eff_2}$). Les théories reposant sur cette approche, plus communément appelées *théories du milieu effectif*, sont nombreuses et différent par les conditions imposées au milieu homogène [3]. La première d'entre elles fut proposée par Newton [3, 51]. Elle définit la fonction diélectrique effective comme la moyenne des fonctions diélectriques des nanoparticules et du milieu diélectrique pondérées par leur fraction volumique d'inclusion (f pour les particules et $1 - f$ pour le milieu diélectrique environnant) :

$$\varepsilon_{eff} = f \cdot \varepsilon + (1 - f) \varepsilon_D \quad (1.53)$$

Plusieurs modifications ont, ensuite été apportées à cette formule en considérant les fonctions diélectriques avec certaines puissances. C'est le cas de la formule de Beer-Gladstone [3] :

$$\varepsilon_{eff}^{1/2} = f \cdot \varepsilon^{1/2} + (1 - f) \varepsilon_D^{1/2} \quad (1.54)$$

ou de la formule plus récente de Landau-Lifschitz [52] :

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = f \cdot \varepsilon^{1/3} + (1 - f) \varepsilon_D^{1/3} \quad (1.55)$$

Cependant, la meilleure approche dans le cadre de ces théories, qui fut développée par Maxwell-Garnett [1, 53–55], propose de remplacer le dit milieu hétérogène par un matériau homogène présentant une polarisation diélectrique identique lorsqu'il est soumis à l'excitation lumineuse. Dans ce contexte, la fonction diélectrique effective est donnée par :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_D}{\varepsilon_{eff} + 2 \cdot \varepsilon_D} = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_D}{\varepsilon + 2 \cdot \varepsilon_D} \quad (1.56)$$

Le coefficient d'extinction du matériau est alors donné par :

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{8.88 \times 10^7}{\lambda \text{ (nm)}} \sqrt{-\varepsilon_{eff_1} + \sqrt{\varepsilon_{eff_1}^2 + \varepsilon_{eff_2}^2}} \quad (1.57)$$

Dans le cas d'une nanoparticule sphérique isolée de très petite dimension, le résultat obtenu est identique à celui obtenu par l'approximation dipolaire. L'avantage du modèle de Maxwell-Garnett est sa capacité à être modifié et adapté pour tenir compte des interactions inter-particules [56,57] et de la forme non sphérique des nanoparticules [3,13].

1.4 Caractéristiques de la LSPR - Influence des différents paramètres intrinsèques

Nous allons aborder dans cette section les principaux phénomènes qui régissent l'évolution des principales caractéristiques de la LSPR (position spectrale, amplitude et largeur) en fonction des différents paramètres intrinsèques (taille des particules, nature du métal, nature de la matrice hôte...)

1.4.1 Effet de la taille

La taille des nanoparticules a un effet considérable sur la résonance plasmon et par conséquent sur les propriétés optiques de ces nanoparticules. Nous avons vu qu'une nanoparticule de petite dimension ($R < \lambda/10$) est correctement décrite par un dipôle électrique et que la dépendance en taille affecte principalement la largeur et l'intensité de la bande de résonance, alors que l'effet sur la longueur d'onde de LSPR est assez réduit [58]. Plusieurs effets de taille de nature intrinsèque ont été étudiés pour expliquer cette dépendance lorsqu'on modifie la taille des nanoparticules.

L'effet intrinsèque de taille le plus fréquemment évoqué est celui lié à la modification du libre parcours moyen des électrons [3] qui est de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres pour les métaux nobles dans leur état massif (voir tableau 1.1). Une diminution du diamètre des nanoparticules s'accompagne d'une augmentation du taux de collisions γ des électrons avec les ions du cœur et avec la surface. Le taux de collisions introduit dans le modèle de Drude (§1.2.2.1) s'écrit, alors comme suit :

$$\gamma = \gamma_0 + A \frac{v_F}{R} \quad (1.58)$$

Le premier terme (γ_0) est le taux de collisions des électrons oscillants avec le cœur ionique. Il dépend de la nature du métal et de la structure cristalline mais il est indépendant de la taille et est déterminé de la même manière que pour un métal massif : $\gamma_0 = \frac{v_F}{\ell_\infty}$ (v_F est la vitesse des électrons de conduction et ℓ_∞ leur libre parcours moyen dans le métal). Le second terme correspond au taux de collisions des électrons oscillants avec la surface de la nanoparticule. A est un paramètre phénoménologique sans dimension qui dépend du matériau et prend en compte les caractéristiques de la diffusion de surface [3,58]. Différents calculs basés sur des

approches quantiques donnent la même loi d'évolution pour γ avec une possible dépendance en fréquence de A [59, 60].

A l'intérieur d'une peau proche de la surface, les électrons oscillants vont diffuser en surface. L'épaisseur de cette peau (i.e. le nombre d'électrons diffusant en surface) est d'autant plus grande que la vitesse d'oscillation v_F est grande. Lorsque le rayon R augmente, la fraction d'électrons proches de la surface diminue conduisant à une diminution de l'amortissement de la LSPR, en accord avec les résultats expérimentaux [61]. Ainsi, l'amortissement des LSPR est proportionnel à la vitesse de Fermi dans le métal et inversement proportionnel au rayon de la particule.

Il existe aussi un autre effet de taille intrinsèque appelé "spill-out". Ce phénomène quantique correspond à l'extension du nuage électronique, hors des limites physiques du volume ionique de la particule⁵, d'une distance caractéristique indépendante de R . Il a pour effet de diminuer la densité électronique moyenne dans la particule, et donc la fréquence plasma ω_P qui en dépend, lorsque R est petit. Comme la fréquence plasmon de surface ω_{LSPR} est proportionnelle à ω_P , le phénomène de "spill-out" induit une diminution de ω_{LSPR} , d'où le déplacement vers le rouge de la LSPR quand R diminue.

En plus de ces effets intrinsèques de la taille des nanoparticules, il a été rapporté la dépendance en taille de la fonction diélectrique pour des nanoparticules de très petites dimensions [3, 62]. A cette échelle, les bandes d'énergie ne sont pas aussi bien définies que pour l'état massif. Quelques travaux ont mis en évidence une modification du seuil des transitions interbandes au point X de la première zone de Brillouin [61, 63] (Pas d'étude similaire pour le point L). Par conséquent, la contribution des transitions interbandes à la fonction diélectrique est modifiée. Cet effet, très peu étudié et très peu considérable lorsque la taille est supérieure à 5 nm conduit à négliger l'effet du confinement sur les transitions interbandes et, donc sur la fonction diélectrique du métal à l'état massif.

1.4.2 Effet de la nature du métal

Pour des nanoparticules de petites dimension, et dans l'hypothèse où la dispersion de ε_2 est négligeable autour de λ_{LSPR} , la position spectrale de la LSPR, imposée par la condition (1.41), dépend de ε_1 . Sur la figure 1.13 sont représentées les sections efficaces d'extinction de nanoparticules d'or, d'argent et de cuivre de même volume et déposées sur de la silice ($\varepsilon_D = 2$). Dans le tableau 1.3 sont réunies les énergies des LSPR obéissant à l'équation (1.41) pour ces mêmes nanoparticules. De la comparaison de ces résultats avec la figure 1.13, on constate une bonne prédiction de l'équation (1.41) pour le cas de l'argent. Par contre, on note

5. appelé "Jellium" dans certains ouvrages

un léger écart (autour de 0,1 eV) pour le cas de l'or et un écart considérable (environ 0,6 eV) pour le cas du cuivre invalidant ainsi la condition de résonance pour ces deux métaux. La partie imaginaire de la fonction diélectrique ainsi que sa dispersion dans la région spectrale de la LSPR ne peut plus être considérée comme négligeable pour ces deux métaux. La position spectrale est alors obtenue en minimisant $(\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_D)^2 + \varepsilon_2^2(\lambda)$ dans l'équation (1.38).

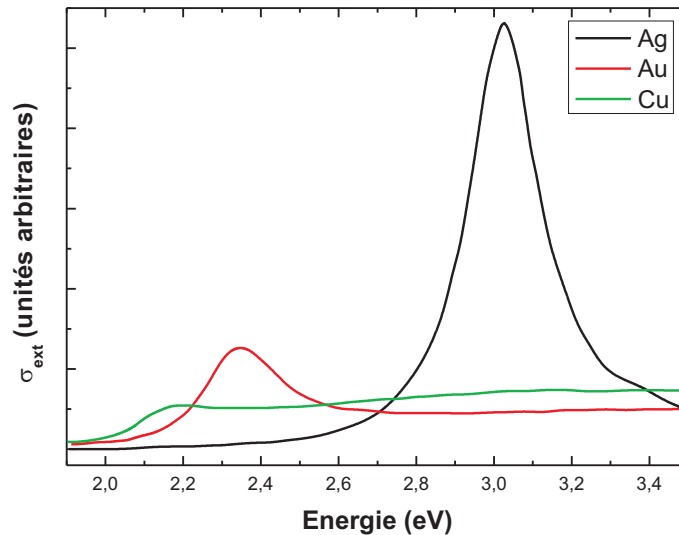


Figure 1.13 – Section efficace d’extinction de nanoparticules sphériques de métaux nobles de même volume dans une matrice de silice, calculée dans l’approximation quasi statique.

De la figure 1.13, on peut déduire que :

- La position spectrale dépend fortement de la nature du métal (partie réelle et imaginaire de sa fonction diélectrique)
- L’amplitude varie fortement selon la nature du métal considéré. La LSPR est fortement marquée pour l’argent, moins marquée pour l’or et très faiblement marquée pour le cuivre.
- L’élargissement de la LSPR dépend fortement de la nature du métal avec un amortissement plus radical pour le cuivre et l’or par rapport à l’argent synonyme d’un temps de vie du plasmon de surface beaucoup plus faible que dans le cas de l’argent.

Métal	Au	Ag	Cu
$\hbar\omega_{RPS}$ (eV)	2.4	3.02	2.77

Tableau 1.3 – Énergie de la LSPR pour des nanoparticules d’or, d’argent et de cuivre au sein d’une matrice de silice ($\varepsilon_D = 2$) obtenue grâce à la condition de résonance. (1.41).

Cette différence de comportement entre l'argent d'une part et l'or et le cuivre d'autre part s'explique par la position relative du seuil de transition interbandes $\hbar\omega_{IB}$ par rapport à la position spectrale. En effet, en ce qui concerne l'argent les gammes spectrales de la LSPR et de la transition interbandes sont disjointes ($\hbar\omega_{LSPR} < \hbar\omega_{IB}$) expliquant ainsi la validité de la condition de résonance (1.41) (la partie imaginaire de la fonction diélectrique est négligeable et le plasmon n'est pas couplé au continuum des transitions interbandes). En revanche, pour l'or ($\hbar\omega_{IB} = 2.10 \text{ eV} < \hbar\omega_{LSPR}$) et le cuivre ($\hbar\omega_{IB} = 1.94 \text{ eV} < \hbar\omega_{LSPR}$), la bande de résonance se situe au sein des transitions interbandes. Les plasmons de surface dans ces métaux sont fortement couplés au continuum des transitions interbandes et leur amortissement est plus grand et a pour conséquence le fort élargissement de la LSPR et le faible temps de vie.

1.4.3 Effet de la nature de la matrice diélectrique

La figure 1.14 illustre la section efficace d'extinction de nanoparticules d'or au sein de différentes matrices diélectriques. Il en ressort que l'augmentation de l'indice du milieu diélectrique a pour effet de décaler la LSPR vers le rouge, d'amplifier son amplitude et de diminuer l'élargissement spectral, augmentant ainsi le temps de vie du plasmon de surface.

D'après la condition (1.41), lorsque l'indice du milieu (donc ε_D) augmente, ε_1 diminue et la résonance est réalisée pour une énergie plus faible (voir figure 1.2.a). Ce décalage vers le rouge a pour conséquence de réduire de plus en plus le couplage de la LSPR avec le

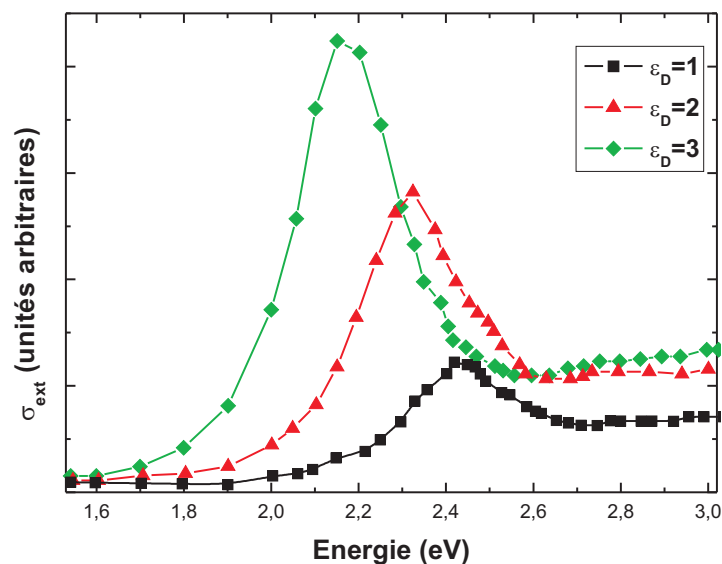


Figure 1.14 – Sections efficaces d'extinction pour des nanoparticules d'Or de diamètre 10 nm pour différentes matrices hôtes, calculées dans l'approximation quasi-statique. Extrait de [64].

continuum des transitions interbandes. Ceci traduit un amortissement de plus en plus faible et une diminution de la largeur spectrale lorsque l'indice de la matrice hôte augmente.

1.5 Quelques applications

L'existence d'une bande d'extinction associée à l'excitation des plasmons de surface est à l'origine de l'émergence de nombreuses applications utilisant des nanoparticules métalliques. La possibilité de concentrer, d'amplifier et de manipuler la lumière à l'échelle nanométrique à travers les plasmons de surface est exploitée pour améliorer les effets optiques ou activer divers processus d'une manière contrôlée. La littérature rapporte des centaines d'applications potentielles des plasmons de surface dans des domaines aussi nombreux que variés. Nous nous contenterons dans cette section de présenter certaines de ces applications dans des technologies en rapport avec la bio-médecine, l'énergie solaire et l'environnement afin d'illustrer les capacités énormes offertes par les plasmons de surface.

Bio-médecine

Les applications en bio-médecine sont certainement les plus développées en raison des caractéristiques médicales que présentent les métaux nobles, les rendant particulièrement utiles dans ce domaine [14,65,66]. La taille nanométrique des nanoparticules est comparable à celle de certains organismes biologiques comme les enzymes, les antigènes, les anticorps, les virus, les chaînes d'ADN, ... Par conséquent, il est possible pour les nanoparticules d'interagir séparément avec ces organismes dans le but d'obtenir une meilleure efficacité et spécificité des traitements médicaux associés. En outre, les nanoparticules de métaux nobles sont hautement bio-compatibles et peuvent être aisément « fonctionnalisées » par le biais des chaînes thiols⁶ solidement liés à la surface des nanoparticules et pouvant agir comme agents de liaison avec les grandes molécules organiques.

Au cours de ces trois dernières décennies, la pratique de la détection de la séquence d'ADN est devenue de plus en plus omniprésente dans la génétique, la criminologie, la sécurité alimentaire, et de nombreux autres domaines. Récemment, de nombreux groupes de recherche ont développé des schémas de détection des séquences d'ADN en utilisant des nanoparticules métalliques en remplacement de la technologie classique à base de colorants organiques fluorescents [12]. Contrairement aux colorants, les nanoparticules métalliques présentent l'avantage d'une grande stabilité quelque soit l'environnement, mais aussi une détection plus facile des organismes biologiques grâce à la grande section efficace d'extinction associée à leurs résonance plasmon de surface. Des séquenceurs d'ADN sont ainsi développés où la chaîne d'ADN à analyser est fixée sur une nanoparticule métallique (NP), généralement en

6. Thiol : Nom générique des alcools (thioalcools) et des phénols (thiophénols) dans lesquels l'atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre (d'après le dictionnaire de l'académie de médecine).

or, par l'intermédiaire des chaînes thiol [12, 67]. Une surface de détection est fonctionnalisée avec des motifs de nucléotides connus⁷ pour accueillir le complexe NP/ADN. Les brins d'ADN vont spontanément se lier aux nucléotides contenant la chaîne complémentaire. Il ne reste plus qu'à éclairer la surface de détection avec une lumière à la fréquence de résonance plasmon pour détecter (par microscopie optique) et ainsi identifier les séquences présentes dans l'ADN cible.

En cancérologie, les nouvelles techniques de marquage biologique des cellules cancéreuses utilisent des NP's fonctionnalisées avec des bio-molécules présentant une affinité avec les cellules cancéreuses [68–71] et introduites dans des cultures cellulaires. La concentration de ces NP's autour de ces cellules rendra leur détection (par microscopie optique) plus facile et plus rapide dans un domaine où un dépistage rapide et précoce est primordial.

Les traitements du cancer par la technique dite d' « ablation thermique » ont pour principe l'application locale d'une chaleur (par un rayonnement laser proche IR) afin de détruire de manière sélective les tissus malades. Si ces traitements thermiques sont relativement simples et peu invasifs comparés aux traitements chirurgicaux conventionnels, leur efficacité est limitée par la capacité à appliquer de la chaleur de manière locale sans avoir à détruire des tissus sains. La propriété de résonance plasmon des NP's métalliques est alors exploitée dans l'amélioration de cette technique. La présence de ces particules (de taille comparable) sur les tumeurs permet une utilisation plus efficace de la thérapie d'ablation thermique en raison de l'absorption résonnante du rayonnement qui favorisera la localisation de la chaleur sur les seuls tissus malades. Une destruction photo-thermique *in vitro* de cellules cancéreuses du sein a été rendue possible via des nano-billes d'or sous radiation laser proche IR sans endommager les cellules saines voisines [72, 73].

Énergie solaire

L'épuisement programmé des sources d'énergie non renouvelable d'origine fossile pousse les chercheurs à trouver d'autres sources d'énergie. C'est tout naturellement que l'on s'oriente vers le soleil qui présente l'avantage d'être une source d'énergie propre et surtout avec une durée de vie très longue (plus de 5 milliards d'années) et libérant quotidiennement l'équivalent de 4000 fois la consommation mondiale d'énergie électrique. La technologie photovoltaïque exploitant cette source d'énergie, initiée à la fin du siècle dernier, reste cependant limitée dans l'efficacité des processus d'absorption et de conversion de la lumière. Les NP's métalliques, par leurs capacités de concentration et d'amplification du champ local,

7. Les nucléotides sont de courtes chaînes organiques à base azotée. La séquence d'un brin d'ADN se résume à la succession de ces bases qui sont au nombre de quatre et symbolisées par les lettres A, G, T et C. L'ADN est composé de deux brins se faisant face et s'unissant par complémentarité (A avec T et G avec C).

font actuellement l'objet d'un intérêt particulier dans le but de surmonter cette limitation.

En effet, les dispositifs photovoltaïques fonctionnent sur la base de jonctions où se créent des paires électron-trou par absorption de la lumière incidente. Celles-ci ont pour conséquence l'accumulation de charges produisant l'énergie électrique voulue. Malgré les progrès réalisés à travers les dernières générations de cellules photovoltaïques [74], cette conversion d'énergie reste économiquement peu viable (coûts supérieurs à $1 \$ \cdot W^{-1}$) en raison du besoin d'épaisseurs élevées pour améliorer l'absorption de la lumière (en particulier pour les cellules à base de silicium) qui vont paradoxalement augmenter la probabilité de recombinaison des paires électron-trou et donc augmenter les pertes.

L'intégration des NP's métalliques dans les cellules solaires permettent d'accroître l'efficacité de séparation de charge sans avoir recours à une augmentation de l'épaisseur des couches absorbantes [75–77]. Celles-ci peuvent être placées sur la surface du dispositif afin d'exploiter leurs grandes sections efficaces de diffusion associées aux plasmons de surface et diffuser la lumière arrivant en incidence normale le long des couches absorbantes. Elles peuvent aussi être placées à l'interface des jonctions de manière à exploiter l'excitation des plasmons de surface au voisinage des NPs pour l'amélioration de l'efficacité d'absorption. Des augmentations de l'efficacité des cellules photovoltaïques de l'ordre de 10 – 15% ont pu ainsi être obtenues en incorporant des nanoparticules d'or et d'argent aux cellules solaires [78–81]. Cette efficacité est fortement liée à la taille, la forme et la distribution spatiale de ces nanoparticules. Notons enfin, que l'incorporation des ces NP's ne s'est pas limitée aux cellules photovoltaïques classiques à base de silicium puisque une nouvelle génération de « cellules organiques » intégrant des NP's d'or et d'argent est apparue avec une efficacité améliorée d'un facteur 2 par rapport aux cellules classiques [82–85].

Dépollution de l'air

La purification de l'air et de l'eau, l'élimination des odeurs, le nettoyage (et même auto-nettoyage) des revêtements de surface et bien d'autres procédés de dépollution sont actuellement possibles grâce à la photocatalyse. Ce procédé propre repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur (appelé catalyseur) à l'aide de l'énergie apportée par la lumière du soleil [86, 87]. L'énergie d'un photon absorbée (supérieure au gap du catalyseur) est à l'origine de la création d'une paire électron-trou dans la bande de conduction et de valence respectivement. Cette paire participera à une oxydoréduction : les molécules organiques présentes sur la surface traitée sont adsorbées et décomposées par le catalyseur. Les « photo catalyseurs » les plus couramment employés sont des semi-conducteurs ayant un gap dans le domaine visible/proche UV. Bien souvent ce sont des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ...). Il paraît donc évident que l'efficacité de la surface catalytique (mesuré par le nombre de réactions par unité de surface et de temps) est fortement dépendante du processus d'absorption de la lumière qui régit le nombre de paires électron-trou actifs dans

le catalyseur.

Par analogie aux cellules photovoltaïques, l'incorporation des nanoparticules métalliques générant des résonances plasmons dans ou sur la surface photocatalytique apporterait une amélioration de l'efficacité d'absorption de la lumière par l'amplification du champ électrique local et par le processus de diffusion. L'augmentation de l'efficacité photocatalytique a pu ainsi être démontrée à travers l'amélioration de la vitesse de décomposition du bleu de méthylène en intégrant des nanoparticules d'argent près d'une couche de TiO_2 [88]. De même, la photocatalyse du monoxyde de carbone est sensiblement améliorée par l'utilisation combinée de nanoparticules d'or et de l'oxyde TiO_2 avec un facteur 24 en comparaison avec la seule utilisation de l'oxyde [89]. En plus d'une meilleure efficacité photocatalytique, l'intégration de nanoparticules présenterait une meilleure stabilité pour certains photo catalyseurs (tels que ZnO) en solution aqueuse en prévention de leur photo-dégradation UV [90]. Un dernier exemple de l'utilisation des nanoparticules métalliques est celui en rapport avec la photocatalyse de la décomposition de l'eau par des couches TiO_2 . Une amélioration d'un facteur 66 a été obtenue en incorporant des nanoparticules d'or [91,92]. Cette décomposition de l'eau ($2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$) a pour objectif de produire et stocker l'hydrogène de manière totalement propre afin de pouvoir l'utiliser comme carburant [93].

Mais aussi

Dans la ***technologie de l'information*** où la plupart des applications plasmoniques sont réalisées avec les plasmons de surfaces non localisés [94]. Il n'en reste pas moins que les plasmons de surface localisés sont exploités dans la manipulation de la lumière pour la lecture et l'écriture de l'information sur des tailles sub-longueurs d'onde [76,95]. Des dispositifs optiques comme les nanoantennes, les lentilles et les résonateurs sont conçus et améliorés en exploitant la forte concentration de la lumière induite par l'excitation de ces plasmons de surface [6,96].

Dans la ***spectroscopie Raman*** les nanoparticules métalliques sont largement utilisés comme substrats pour exalter la sensibilité de la spectroscopie Raman (SERS pour Surface Enhanced Raman Spectroscopy) grâce à la concentration et l'amplification locale à la fois du champ laser incident et du champ de diffusion Raman via leur interaction avec la surface des nanoparticules [19,97,98]. La SERS se traduit donc par une augmentation de la section efficace de la diffusion Raman des molécules adsorbées sur les substrats à base de nanoparticules augmentant ainsi le potentiel de la diffusion Raman dans l'analyse chimique [97] et les applications biologiques [99].

1.6 Conclusion

La réponse optique des métaux nobles dans le visible est décrite par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ qui prend en considération les deux types de transitions électroniques : intrabande au niveau de la bande s et interbandes entre les bandes d et s . Pour de faibles énergies de photon ($E < \hbar\omega_{IB}$), la seule contribution des transitions intrabande est décrite par le modèle de Drude qui permet de reproduire assez bien les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Pour des énergies supérieures au seuil des transitions interbandes ($E > \hbar\omega_{IB}$), la contribution des transitions interbandes est prise en compte dans des modèles correctifs du modèle de Drude, tels les modèles de Drude-Lorentz et Drude à 2 points critiques. Ce dernier sera l'objet de notre travail, dans la suite de ce manuscrit, dans le cadre de la modélisation numérique de milieux dispersifs que sont les métaux nobles comme l'or et l'argent.

Le confinement de ces métaux nobles à une échelle nanométrique a pour effet l'apparition d'une résonance plasmon de surface (LSPR) conséquence de l'oscillation collective des électrons de conduction. Nous avons énumérés quelques uns des modèles théoriques élaborés pour décrire l'extinction de la lumière associée à cette LSPR. Ces modèles sont valables pour des cas particuliers de forme (sphère ou sphéroïde) baignant dans une matrice diélectrique et en négligeant les interactions inter particules.

La troisième partie de ce chapitre est dédiée à l'évolution de la position spectrale, de l'amplitude et de la largeur de cette résonance en fonction de la nature du métal (couplage avec le continuum des transitions interbandes) et de la nature de la matrice environnante. De plus des effets de taille intrinsèques (limitation du libre parcours moyen, «spill-out» et bandes d'énergie) contribuent à la modification de la contribution des électrons de conduction à la fonction diélectrique.

Ce chapitre est conclu par l'énumération de quelques exemples d'application, exploitant le confinement des nanoparticules métalliques, dans de nombreux domaines technologiques.

MÉTHODE DES DIFFÉRENCES FINIES DANS LE DOMAINE TEMPOREL

2.1 Introduction

Avec l'accélération de l'évolution des moyens informatiques mis à la disposition du calcul scientifique, les méthodes numériques ont pris une part prédominante dans la modélisation et la résolution des différents problèmes liés à l'électromagnétisme. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories : d'une part, celles qui, comme la méthode des moments (MM pour Method of Moments) [100], ne nécessitent pas un maillage spatial et, d'autre part, celles qui, comme la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD pour Finite-Difference Time-Domain) [101] et la méthode des éléments finis (FE pour Finite Elements) [102, 103], nécessitent un maillage de l'espace de calcul.

Dans la méthode des moments, la prise en compte de l'espace libre entourant l'objet à analyser est parfaite. Cependant lorsque le milieu est fortement hétérogène, l'utilisation de la MM devient plus compliquée. Les méthodes FDTD et FE se basent sur la résolution des équations de Maxwell dans un espace entièrement « discrétisé » et ont pour principal avantage de prendre en compte des structures fortement hétérogènes. Leur principal obstacle réside dans la taille du maillage de l'espace et le temps de calcul qui en résulte. De multiples études ont été menées pour remédier à ce problème. De nombreuses méthodes ont permis de réduire l'espace à discrétiser en minimisant au maximum la perte de précision.

Ce chapitre est entièrement dédié aux fondements de la méthode FDTD. Celle-ci est appliquée pour la modélisation de la propagation d'une onde électromagnétique dans l'espace

et dans le temps. En 1966, Kane Yee proposa une technique de résolution numérique des équations de Maxwell qui est aujourd'hui très largement utilisée dans tous les domaines d'application de l'électromagnétisme. Nous présenterons un bref aperçu du schéma numérique de Yee fondé sur la discrétisation en espace et en temps des équations de Maxwell par des différences finies centrées. Nous n'omettrons pas de citer les principales contraintes de la méthode (dispersion numérique, stabilité, conditions aux limites) ainsi que les différentes techniques pour minimiser leurs effets. Nous terminerons par l'introduction de la méthode FDTD dans le cas oblique, utilisée dans le cadre de notre travail de thèse, avec toutes les modifications apportées pour son implémentation par rapport à la méthode classique.

2.2 Principe de base de la méthode FDTD

2.2.1 Équations de base

La méthode FDTD est basée sur la discrétisation des équations de Maxwell (1.3) et (1.4). Nous considérerons dans la suite un milieu homogène, isotrope, non dispersif, sans sources et transparent (permittivité et perméabilité magnétique relatives purement réelles). Dans un repère cartésien correspondant aux directions principales (Ox , Oy , Oz) du milieu, les équations différentielles sont définies dans le domaine temporel par :

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

$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right] \quad (2.1.b)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \left[\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right] \quad (2.1.c)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right] \quad (2.1.d)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} \right] \quad (2.1.e)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right] \quad (2.1.f)$$

Les variations spatiales des composantes de \vec{H} régissent les variations temporelles des composantes de \vec{E} et vice versa. La résolution numérique des équations (2.1) est réalisée en adoptant la démarche de Kane Yee que nous exposons dans le paragraphe suivant.

2.2.2 L'algorithme de K. Yee

La résolution du système d'équations (2.1) repose sur une discrétisation spatiale et temporelle aux différences finies. Le volume de calcul, représenté sur la figure 2.1, est un parallélépipède rectangle découpé en $(N_x \times N_y \times N_z)$ cellules élémentaires de volume $(\Delta x \times \Delta y \times \Delta z)$, produit des pas de discrétisation spatiale dans les directions Ox , Oy et Oz respectivement. Ces pas sont souvent choisis égaux ($\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$) dans la majorité des cas.

A chaque nœud du maillage ainsi défini est associé un triplet d'entiers (i, j, k) tel que les coordonnées (x_i, y_j, z_k) du nœud vérifient les relations suivantes :

$$x_i = i \cdot \Delta x$$

$$y_j = j \cdot \Delta y$$

$$z_k = k \cdot \Delta z$$

L'espace des temps est aussi discrétisé avec un pas temporel Δt . A chaque instant de calcul t est associé l'entier n vérifiant la relation :

$$t = n \cdot \Delta t$$

Les dérivées temporelles et spatiales des composantes de champ $(E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z)$ sont approchées à partir de leur développement de Taylor au second ordre. Ainsi, si U représente une de ces composantes, on adoptera par la suite la notation de Yee suivante :

$$U(x_i, y_j, z_k, t) = U_{i,j,k}^n \quad (2.2)$$

La dérivée temporelle de U à l'instant t et au nœud (x_i, y_j, z_k) s'exprime simplement comme :

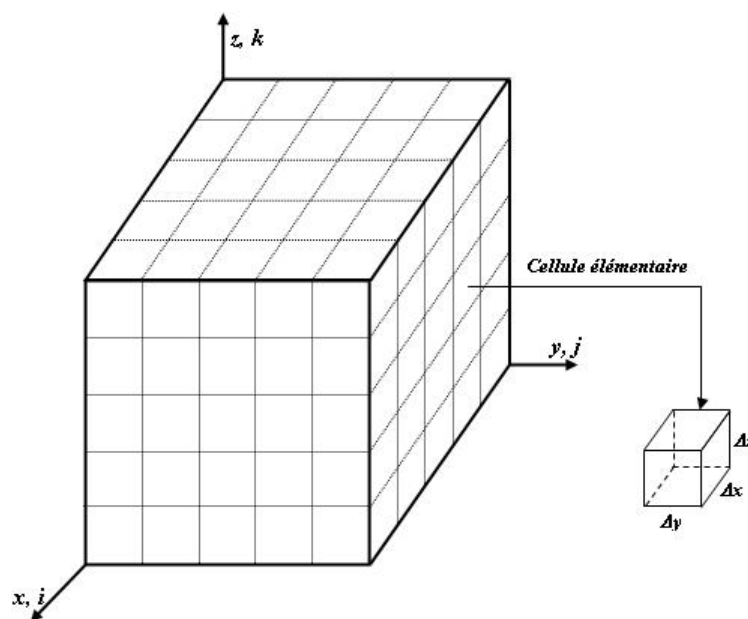


Figure 2.1 – Exemple d'un volume de calcul FDTD.

$$\left[\frac{\partial U}{\partial t} \right]_{i,j,k} = \frac{U_{i,j,k}^{n+\frac{1}{2}} - U_{i,j,k}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} + 0 \left([\Delta t]^2 \right) \quad (2.3)$$

Il en est de même pour les dérivées spatiales de U :

$$\left[\frac{\partial U}{\partial x} \right]_{j,k,n} = \frac{U_{i+\frac{1}{2},j,k}^n - U_{i-\frac{1}{2},j,k}^n}{\Delta x} + 0 \left([\Delta x]^2 \right) \quad (2.4.a)$$

$$\left[\frac{\partial U}{\partial y} \right]_{i,k,n} = \frac{U_{i,j+\frac{1}{2},k}^n - U_{i,j-\frac{1}{2},k}^n}{\Delta y} + 0 \left([\Delta y]^2 \right) \quad (2.4.b)$$

$$\left[\frac{\partial U}{\partial z} \right]_{i,j,n} = \frac{U_{i,j,k+\frac{1}{2}}^n - U_{i,j,k-\frac{1}{2}}^n}{\Delta z} + 0 \left([\Delta z]^2 \right) \quad (2.4.c)$$

Algorithme de Yee

L'algorithme proposé par Kane Yee en 1966 [20] utilise de manière astucieuse cette discrétisation pour la résolution du système d'équations (2.1). Dans le schéma de Yee, les composantes du champ électromagnétique sont situées en des points différents dans une maille élémentaire (figure 2.2). Les composantes du champ électrique \vec{E} sont calculées suivant les arêtes de la maille tandis que les composantes du champ magnétique \vec{H} le sont perpendiculairement aux faces de la maille.

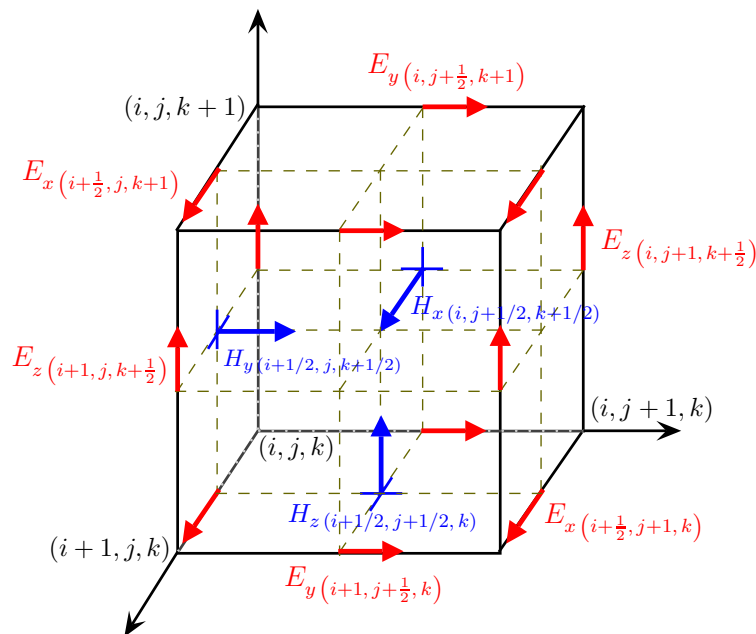


Figure 2.2 – Maille élémentaire de Yee (discrétisation spatiale à 3 dimensions).

Cette localisation des composantes de champ induit des propriétés intrinsèques intéressantes :

- Toutes les dérivées spatiales peuvent naturellement être évaluées par des différences finies centrées. Une discrétisation à l'ordre 2 en espace des équations de Maxwell sous forme différentielle est alors permise.
- Chaque composante du champ électrique se voit entourée par 4 composantes du champ magnétique et vice versa. Le schéma de Yee peut être interprété comme une discrétisation naturelle des équations de Maxwell sous forme intégrale.
- Les propriétés de flux conservatifs des équations de Maxwell sont naturellement vérifiées.

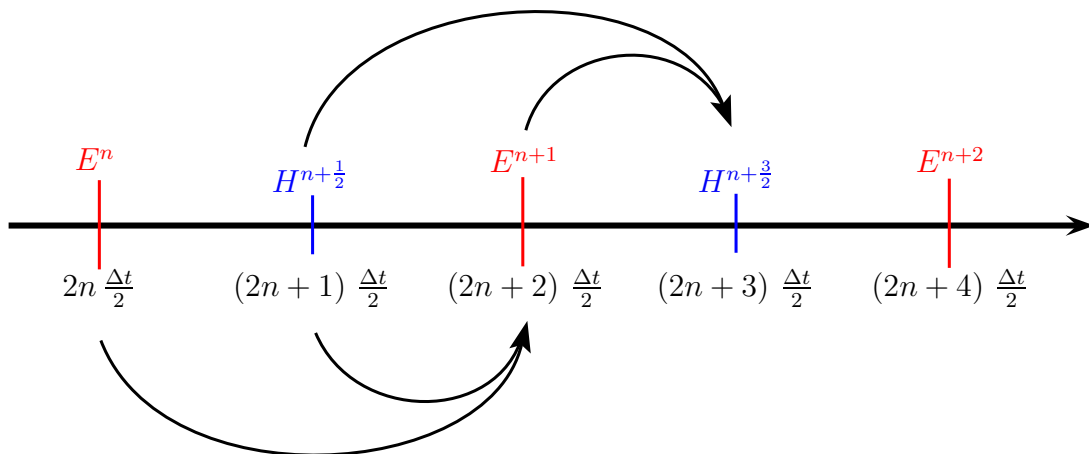


Figure 2.3 – Discrétisation temporelle dans le schéma de Yee.

L'incrémentation temporelle dans le schéma de Yee se fait par une formulation « saute-mouton » (leap-frog) ; les composantes du champ \vec{H} (ou \vec{E}) sont calculées aux instants multiples impairs du demi pas temporel $\frac{\Delta t}{2}$, alors que les composantes du champ \vec{E} (ou \vec{H}) sont mises à jour aux instants multiples pairs comme illustré sur la figure 2.3. Une telle formulation permet d'évaluer les dérivées temporelles de façon centrée et d'obtenir un schéma explicite. En appliquant les formules centrées dans l'espace et dans le temps (équations (2.3) et (2.4)), et pour des pas spatiaux égaux dans les trois directions, l'algorithme de calcul se déroule donc en deux étapes :

- La première étape concerne la mise à jour des composantes de \vec{H} (ou de \vec{E}) au temps $t = \left(n + \frac{1}{2}\right) \Delta t$:

$$H_x^{n+\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) = H_x^{n-\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left\{ \left[E_z^n\left(i, j+1, k+\frac{1}{2}\right) - E_z^n\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right) \right] + \left[E_y^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) - E_y^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k+1\right) \right] \right\} \quad (2.5.a)$$

$$H_y^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) = H_y^{n-\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left\{ \left[E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k+1\right) - E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right) \right] + \left[E_z^n\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right) - E_z^n\left(i+1, j, k+\frac{1}{2}\right) \right] \right\} \quad (2.5.b)$$

$$H_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) = H_z^{n-\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) - \frac{\Delta t}{\mu_0 \Delta} \left\{ \left[E_y^n\left(i+1, j+\frac{1}{2}, k\right) - E_y^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) \right] + \left[E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right) - E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j+1, k\right) \right] \right\} \quad (2.5.c)$$

- La seconde étape concerne la mise à jour des composantes de \vec{E} (ou de \vec{H}) au temps $t = (n+1) \Delta t$:

$$E_x^{n+1}\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right) = E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right) + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} \left\{ \left[H_z^n\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) - H_z^n\left(i+\frac{1}{2}, j-\frac{1}{2}, k\right) \right] + \left[H_y^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k-\frac{1}{2}\right) - H_y^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) \right] \right\} \quad (2.6.a)$$

$$E_y^{n+1}\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) = E_y^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} \left\{ \left[H_x^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) - H_x^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k-\frac{1}{2}\right) \right] + \left[H_z^n\left(i-\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) - H_z^n\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) \right] \right\} \quad (2.6.b)$$

$$E_z^{n+1}\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right) = E_z^n\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right) + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta} \left\{ \left[H_y^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) - H_y^n\left(i-\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) \right] + \left[H_x^n\left(i, j-\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) - H_x^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) \right] \right\} \quad (2.6.c)$$

L'évolution des cartes des champs \vec{E} et \vec{H} dans le temps et l'espace décrit la propagation d'une onde électromagnétique dans le domaine de calcul considéré.

2.3 Contraintes numériques de la FDTD

2.3.1 Stabilité

La stabilité d'un schéma numérique peut se définir de la manière suivante : « *Un schéma numérique est stable si et seulement si à toute condition initiale bornée, la solution calculée par le schéma reste bornée à tout instant. Dans le cas contraire le schéma est dit instable* ». Comme tous les schémas explicites (dont les mises à jour des champs \vec{E} et \vec{H} font intervenir uniquement des valeurs de champs obtenues à des instants antérieurs), le schéma de Yee est soumis à une condition de stabilité [101] fixant le pas temporel à partir de la discrétisation initiale de l'espace de simulation. Les problèmes de stabilité des méthodes numériques explicites ont été analysés en détail par Courant, Friedrich et Levy [104], ainsi que par Von Neumann, à partir d'une approche mathématique rigoureuse. Cette analyse montre que les schémas explicites sont stables sous une condition dite "CFL" (pour Courant, Friedrich et Levy) appliquée à la méthode FDTD dans le cas d'un maillage régulier [101] :

$$\Delta t \leq \left[c \cdot \sqrt{\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} + \frac{1}{\Delta z^2}} \right]^{-1} \quad (2.7)$$

où c désigne la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique dans le vide.

Dans le cas d'un maillage uniforme ($\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$), le critère CFL se réduit à :

$$\Delta t \leq \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta}{\sqrt{3}} \quad \text{à } 3D \quad (2.8)$$

$$\Delta t \leq \frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta}{\sqrt{2}} \quad \text{à } 2D \quad (2.9)$$

Il est cependant possible de s'affranchir des hypothèses restrictives du maillage régulier et de l'homogénéité du milieu qui permettent d'obtenir le résultat précédent avec le critère généralisé suivant :

$$\Delta t \leq \min_m \left[c_m \cdot \sqrt{\frac{1}{\Delta x_m^2} + \frac{1}{\Delta y_m^2} + \frac{1}{\Delta z_m^2}} \right]^{-1} \quad \text{avec} \quad c_m = \sqrt{\frac{1}{\mu_m \cdot \varepsilon_m}} \quad (2.10)$$

La minimisation sur le paramètre m représente une minimisation sur toutes les mailles élémentaires contenues dans le volume de calcul. Le pas temporel est alors imposé par les dimensions de la cellule la plus petite du maillage.

Il apparaît clairement de cette condition de stabilité que le pas temporel doit être suffisant pour permettre de décrire la propagation de l'onde d'un nœud au nœud le plus proche distant d'un pas spatial. Plus la discrétisation spatiale sera fine et plus le nombre d'itérations pour décrire un temps de propagation T sera important.

2.3.2 Dispersion numérique

La discrétisation du domaine de calcul entraîne l'apparition d'une dispersion non physique des signaux se propageant sur la grille de calcul. Ce phénomène numérique est dû au fait que les signaux numériques se propagent au cours du temps, dans le domaine de calcul, avec une vitesse de phase inférieure à la vitesse réelle. Un exemple en est illustré sur la figure 2.4 où l'onde numérique accumule, au bout d'un certain temps de propagation, un retard de phase par rapport à l'onde réelle. Cette dispersion varie avec la fréquence, la direction de propagation sur la grille et la discrétisation spatiale [101]. Les erreurs de dispersion numérique augmentent avec la fréquence des signaux et la taille du domaine de calcul, rendant ainsi les résultats de simulation de moins en moins fiables. Elles peuvent apparaître sous diverses formes : erreur de phase, déformation des signaux, perte en amplitude, élargissement des impulsions,...

La mise en évidence théorique de la dispersion numérique se fait en comparant les équations de dispersion reliant le vecteur d'onde \vec{k} à la pulsation ω dans le domaine continu (analytique) et discret (FDTD). Si l'expression analytique est de la forme :

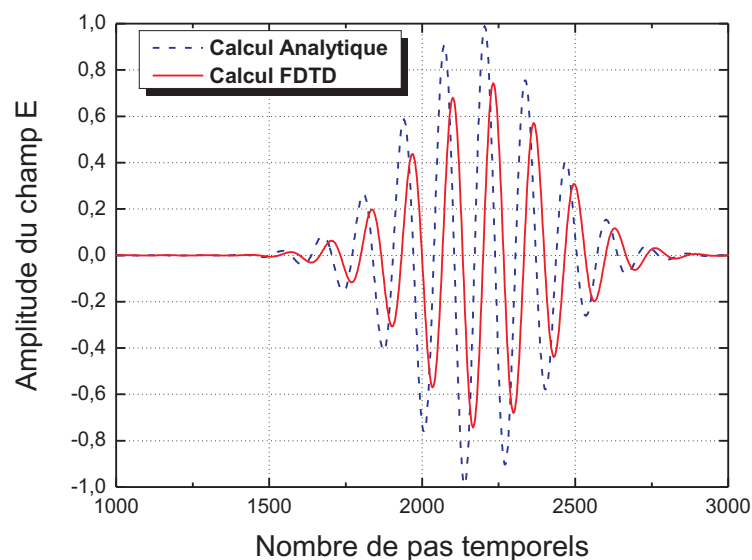


Figure 2.4 – Illustration du phénomène de dispersion numérique dans la propagation d'une onde dans la grille par rapport à sa propagation dans le milieu réel.

$$\|\vec{k}\|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (2.11)$$

la relation de dispersion dans le domaine discret, pour une grille à maillage orthogonal uniforme ($\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$) et dans le cas d'une onde plane incidente (angle polaire θ par rapport à l'axe Oz et angle azimutal φ), a pour expression [101] :

$$\left[\sin\left(\frac{k \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \Delta}{2}\right) \right]^2 + \left[\sin\left(\frac{k \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \Delta}{2}\right) \right]^2 + \left[\sin\left(\frac{k \cdot \cos(\theta) \cdot \Delta}{2}\right) \right]^2 = \left(\frac{\Delta}{c \cdot \Delta t}\right)^2 \cdot \left[\sin\left(\frac{\omega \cdot \Delta t}{2}\right) \right]^2 \quad (2.12)$$

la relation (2.12) met en évidence la dépendance du vecteur d'onde numérique \vec{k} avec les pas de discrétisation spatiale et temporelle. On remarquera que cette égalité est physiquement cohérente puisque'en faisant tendre les pas spatiaux vers zéro on obtient l'équation de dispersion (2.11) dans le cas continu.

La résolution de cette équation (dans laquelle k est l'inconnue) s'effectue de manière itérative par la méthode de Newton :

$$k_{i+1} = k_i \frac{\sin^2(A \cdot k_i) + \sin^2(B \cdot k_i) + \sin^2(C \cdot k_i) - D}{A \cdot \sin(2 \cdot A \cdot k_i) + B \cdot \sin(2 \cdot B \cdot k_i) + C \cdot \sin(2 \cdot C \cdot k_i)} \quad (2.13)$$

avec :

$$A = \frac{\sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \cdot \Delta}{2}$$

$$B = \frac{\sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \cdot \Delta}{2}$$

$$C = \frac{\cos(\theta) \cdot \Delta}{2}$$

$$D = \left(\frac{\Delta}{c \cdot \Delta t}\right)^2 \cdot \left[\sin\left(\frac{\omega \cdot \Delta t}{2}\right) \right]^2$$

La mesure de la dispersion numérique est donnée par le rapport $\frac{v_P}{c} = \frac{\lambda_g}{\lambda_0}$ entre la vitesse de phase (longueur d'onde λ_g) dans le milieu discrétisé et la vitesse réelle (longueur d'onde λ_0) dans le milieu continu. La figure 2.5 illustre la variation de ce rapport en fonction de la direction de propagation (angle θ) et du taux d'échantillonnage spatial $\frac{\lambda}{\Delta}$ dans un espace restreint à deux dimensions avec un pas temporel imposé par le critère de stabilité (2.9). Il en ressort, ainsi, une erreur maximale commise sur la vitesse de phase de moins de 1,3% toutes directions confondues avec une discrétisation spatiale de $\frac{\lambda_0}{10}$. Cette erreur chute à 0,3% lorsque la discrétisation est portée à $\frac{\lambda_0}{20}$.

Plus généralement, pour des pas spatiaux différents dans les trois directions, la dispersion numérique est minimisée en appliquant le critère suivant [101] :

$$\text{Max}(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \leq \frac{\lambda_{min}}{20} \quad (2.14)$$

On précisera enfin qu'il est encore possible de limiter avec plus d'efficacité la dispersion numérique en augmentant l'ordre du schéma de discrétisation FDTD [105]. En effet, des schéma d'ordre 2 en temps et d'ordre 4 en espace [106] ou bien d'ordre 4 en temps et en espace [107] permettent de réduire considérablement les erreurs de dispersion par rapport au schéma de Yee classique, mais avec un cout de calcul non négligeable. En ce qui concerne notre code de calcul, nous nous limiterons au schéma classique de Yee à l'ordre 2 avec les critères de stabilité (2.10) et du minimum de dispersion (2.14).

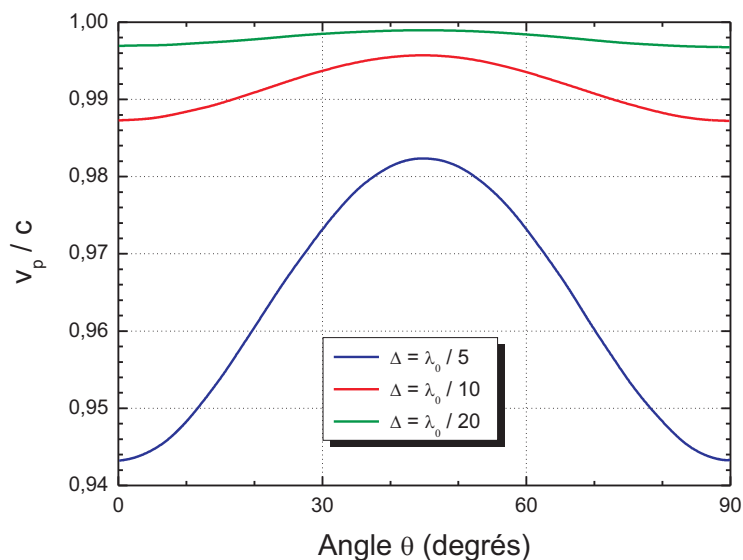


Figure 2.5 – Anisotropie de la dispersion numérique pour une grille 2D.

2.3.3 Conditions aux limites absorbantes

La modélisation de l'espace libre dans l'étude des structures opto-électroniques et la limitation de l'espace mémoire des outils de calcul imposent de restreindre le domaine de calcul. Tous les champs, situés en bord des cellules se situant elles même en bord ou en coin du domaine présenté à la figure 2.1, ne peuvent être calculés avec les équations classiques de la FDTD. Une première solution serait de fixer les composantes de champ à une valeur nulle au bord du domaine et de ne pas appliquer l'algorithme de base. Des réflexions non physiques vont alors apparaître sur ces bords et perturber fortement la modélisation de réponse de l'objet à une excitation donnée. Le but est donc d'utiliser un algorithme spécial pour ces composantes de bord afin de minimiser ces réflexions parasites. On comprendra aisément que l'utilisation de conditions aux limites performantes a été la difficulté majeure dans la mise en œuvre de la technique FDTD. Plusieurs méthodes existent avec des philosophies différentes [101] mais nous ne présenterons succinctement que deux d'entre elles avec leurs avantages et inconvénients.

2.3.3.1 Conditions de Mur

La technique des limites absorbantes de Mur [108] est basée sur la théorie de Engquist et Madjda applicable dans une grille FDTD cartésienne [109]. Celle-ci consiste à appliquer aux champs arrivant aux limites du domaine la solution de l'équation de propagation dans une direction privilégiée. Considérons l'équation de propagation :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = 0 \quad (2.15)$$

où U est la composante scalaire du champ \vec{E} ou \vec{H} . Un opérateur différentiel partiel L est alors introduit tel que :

$$L \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \quad (2.16)$$

L'équation d'onde (2.15) s'écrit alors :

$$LU = 0 \quad (2.17)$$

La factorisation de l'opérateur L permet d'écrire :

$$LU = L^+ L^- U = 0 \quad (2.18)$$

Les deux opérateurs L^+ et L^- sont définis par :

$$L^+ \equiv \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \sqrt{1 - S^2} \quad (2.19)$$

$$L^- \equiv \frac{\partial}{\partial x} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \sqrt{1 - S^2} \quad (2.20)$$

avec :

$$S^2 \equiv \frac{\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}}{\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}} \quad (2.21)$$

On obtient ainsi les deux solutions pour chaque direction correspondant aux deux sens $L^-U = 0$ et $L^+U = 0$. En se plaçant sur les bords $x = 0$ et $x = d$, les solutions *sortante* et *rentrante* respectivement doivent vérifier :

$$L^-U = 0 \quad \text{pour } x = 0 \quad (2.22)$$

$$L^+U = 0 \quad \text{pour } x = d \quad (2.23)$$

Elles reflètent des conditions aux limites absorbantes analytiques pour une onde se propageant à l'intérieur du domaine spatial dans la direction Ox . Une factorisation similaire est évidemment possible en $y = 0$ et $y = d$ et $z = 0$ et $z = d$.

Pour leur implémentation numérique, l'objectif est de linéariser les racines carrés afin de pouvoir appliquer aux opérateurs un schéma aux différences finies. Cette linéarisation peut, sous certaines conditions, être faite par un développement de Taylor au premier ou au second ordre. C'est le cas pour une onde plane autour de l'incidence normale où l'on peut considérer que la dérivée suivant y et z est petite devant la dérivée temporelle. Le terme en racine carrée s'écrit alors :

$$\sqrt{1 - S^2} \approx 1 - \frac{1}{2} S^2 \quad (2.24)$$

Cette approximation au second ordre implique pour les solutions sortante et entrante, appliquées aux composantes tangentielles du champ en $x = 0$ et en $x = d$ respectivement, de s'écrire comme suit :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial t} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0 \quad \text{pour } x = 0 \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial t} + \frac{1}{c} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} - \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} - \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0 \quad \text{pour } x = d \quad (2.26)$$

Par analogie, on obtient les équations différentielles pour les autres limites absorbantes de la grille :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y \partial t} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0 \quad \text{pour } y = 0 \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y \partial t} + \frac{1}{c} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} - \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0 \quad \text{pour } y = d \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z \partial t} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = 0 \quad \text{pour } z = 0 \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z \partial t} + \frac{1}{c} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} - \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - \frac{c}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = 0 \quad \text{pour } z = d \quad (2.30)$$

Ces équations correspondent aux conditions de Mur et sont discrétisées par la méthode des différences finies selon le schéma de Mur. La discrétisation selon le schéma de Mur est détaillée dans [101]. Nous présenterons seulement le résultat de la discrétisation de la condition absorbante à la limite $x = 0$ pour la composante U du champ dans le cas d'une grille à pas spatial constant dans les trois directions ($\Delta x = \Delta y = \Delta z = \Delta$) qui s'écrit comme :

$$U_{0,j,k}^{n+1} = -U_{1,j,k}^{n-1} + \frac{c \cdot \Delta t - \Delta}{c \cdot \Delta t + \Delta} (U_{1,j,k}^{n+1} + U_{0,j,k}^{n-1}) + \frac{2 \cdot \Delta}{c \cdot \Delta t + \Delta} (U_{0,j,k}^n + U_{1,j,k}^n) \\ + \frac{(c \cdot \Delta t)^2}{2 \cdot \Delta (c \cdot \Delta t + \Delta)} \left(\begin{array}{l} U_{0,j+1,k}^n - 4U_{0,j,k}^n + U_{0,j-1,k}^n + \\ U_{1,j+1,k}^n - 4U_{1,j,k}^n + U_{1,j-1,k}^n + \\ U_{0,j,k+1}^n + U_{0,j,k-1}^n + U_{1,j,k+1}^n + U_{1,j,k-1}^n \end{array} \right) \quad (2.31)$$

En conclusion, on pourra dire des conditions de Mur que :

- Elles ne sont rigoureusement valables que pour des ondes arrivant à incidence normale à la limite du domaine. Des réflexions parasites apparaîtront pour des incidences s'en écartant.
- Elles abaissent les réflexions parasites dans l'espace FDTD vers un niveau global, de l'ordre de 1% à 5%, suffisamment faible pour que les simulations n'en soient pas altérées.
- Elles ne sont pratiquement pas applicables aux coins du domaine de calcul sans que le développement de (2.24) ne soit réduit au premier ordre ($\sqrt{1-S^2} \approx 1$). La solution sortante à la limite $x = 0$ s'écrit alors comme suit :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x \partial t} - \frac{1}{c} \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = 0$$

2.3.3.2 Conditions PML

L'application des conditions aux limites absorbantes a connu une évolution fulgurante avec l'avènement des couches absorbantes parfaitement adaptées dites PML (pour Perfectly Matched Layers) développées dans les années 90 par Bérenger (cas 2D [110] et 3D [111]), et qui sont considérées aujourd'hui comme les conditions absorbantes les plus performantes. Leur performances sont en grande partie dues à la variation des propriétés de la couche au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'interface vide/PML. De plus, et contrairement aux conditions de Mur, elles permettent d'atteindre des niveaux d'atténuation de la réflexion de plus en plus élevés en jouant sur leur épaisseur. Enfin, l'implémentation de telles conditions absorbantes s'intègre parfaitement dans un schéma FDTD.

L'utilisation des PML repose sur la condition d'adaptation d'impédance de deux ondes à l'interface entre deux milieux de même indice mais dont l'un est absorbant (de conductivité électrique σ et de conductivité magnétique équivalente σ^* non nulles). Cette condition s'exprime comme :

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma^*}{\mu_0} \quad (2.32)$$

Dans ce cas, l'onde n'est pas réfléchi à l'interface entre les deux milieux et s'atténue dans la partie absorbante. Cette adaptation d'impédance n'est cependant possible qu'à incidence normale car une réflexion à l'interface entre les deux milieux apparaît dès que l'on s'en écarte. Bérenger contourne le problème en décomposant l'onde se propageant dans le milieu PML suivant deux axes principaux. La décomposition sur l'axe normal revient à considérer une onde plane à incidence normale vérifiant la condition (2.32) et qui ne sera donc pas réfléchi à l'interface entre les deux milieux. La décomposition sur l'axe tangentiel décrit une onde

plane à incidence rasante pour laquelle aucune absorption n'apparaît et qui ne subit par conséquent aucune réflexion (figure 2.6).

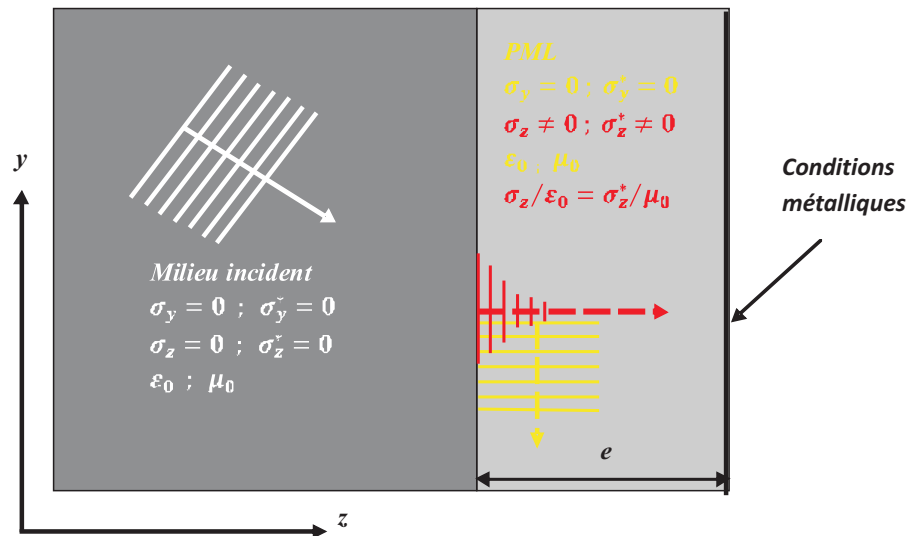


Figure 2.6 – Fonctionnement d'un milieu de type PML.

La décomposition des champs en *sous-composantes* sur les deux axes principaux s'accompagne de la définition de conductivités *virtuelles* ($\sigma_x, \sigma_x^*, \sigma_y, \sigma_y^*, \sigma_z, \sigma_z^*$) pour chaque direction, respectant la condition (2.32) et permettant d'annuler les réflexions sur chaque bord du domaine. L'introduction des conductivités virtuelles et des sous-composantes électromagnétiques dans les équations de Maxwell donne [101] :

$$\mu_0 \frac{\partial H_{xy}}{\partial t} + \sigma_y^* H_{xy} = - \frac{\partial (E_{zx} + E_{zy})}{\partial y} \quad (2.33.a)$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_{xz}}{\partial t} + \sigma_z^* H_{xz} = \frac{\partial (E_{yx} + E_{yz})}{\partial z} \quad (2.33.b)$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_{yz}}{\partial t} + \sigma_z^* H_{yz} = - \frac{\partial (E_{xy} + E_{xz})}{\partial z} \quad (2.33.c)$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_{yx}}{\partial t} + \sigma_x^* H_{yx} = \frac{\partial (E_{zx} + E_{zy})}{\partial x} \quad (2.33.d)$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_{zx}}{\partial t} + \sigma_x^* H_{zx} = - \frac{\partial (E_{yx} + E_{yz})}{\partial x} \quad (2.33.e)$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_{zy}}{\partial t} + \sigma_y^* H_{zy} = \frac{\partial (E_{xy} + E_{xz})}{\partial y} \quad (2.33.f)$$

$$\varepsilon \frac{\partial E_{xy}}{\partial t} + \sigma_y E_{xy} = \frac{\partial (H_{zx} + H_{zy})}{\partial y} \quad (2.33.g)$$

$$\varepsilon \frac{\partial E_{xz}}{\partial t} + \sigma_z E_{xz} = - \frac{\partial (H_{yx} + H_{yz})}{\partial z} \quad (2.33.h)$$

$$\varepsilon \frac{\partial E_{yz}}{\partial t} + \sigma_z E_{yz} = \frac{\partial (H_{xy} + H_{xz})}{\partial z} \quad (2.33.i)$$

$$\varepsilon \frac{\partial E_{yx}}{\partial t} + \sigma_x E_{yx} = - \frac{\partial (H_{zx} + H_{zy})}{\partial x} \quad (2.33.j)$$

$$\varepsilon \frac{\partial E_{zx}}{\partial t} + \sigma_x E_{zx} = \frac{\partial (H_{yx} + H_{yz})}{\partial x} \quad (2.33.k)$$

$$\varepsilon \frac{\partial E_{zy}}{\partial t} + \sigma_y E_{zy} = - \frac{\partial (H_{xy} + H_{xz})}{\partial y} \quad (2.33.l)$$

on notera que si les conductivités virtuelles sont toutes nulles, on retrouverait les équations de propagation dans le vide.

La résolution de ces équations dans le milieu PML se fait par discrétisation spatiale et temporelle aux différences centrées. Prenons pour exemple l'équation (2.33.a) où la mise à jour de la composante H_{xy} à l'instant $t = \left(n + \frac{1}{2}\right) \Delta t$ s'écrit :

$$H_{xy}^{n+\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) = \frac{2\mu_0 - \Delta t \cdot \sigma_y^*}{2\mu_0 + \Delta t \cdot \sigma_y^*} H_{xy}^{n-\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) - \frac{2 \cdot \Delta t}{\Delta y (2\mu_0 + \Delta t \cdot \sigma_y^*)} \left[\left(E_{zx}^n\left(i, j+1, k+\frac{1}{2}\right) - E_{zx}^n\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right) \right) + \left(E_{zy}^n\left(i, j+1, k+\frac{1}{2}\right) - E_{zy}^n\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right) \right) \right] \quad (2.34)$$

Les 11 autres équations se discrétisent de la même manière.

Malgré cette décomposition, une réflexion résiduelle demeure en raison de la discontinuité induite, au niveau de l'interface vide/PML, par la discrétisation spatiale. Elle est encore plus importante lorsque la direction d'incidence de l'onde s'éloigne de la normale. Les variations abruptes des conductivités au niveau de cette interface dégradent les performances d'absorption. Cet effet est cependant réduit en imposant une variation en loi de puissance de l'absorption dans les couches PML [101] :

$$\sigma(\rho) = \sigma_{max} \left(\frac{\rho}{e} \right)^p \quad (2.35)$$

où σ_{max} est la conductivité maximale atteinte lorsque la profondeur ρ à l'intérieur de la PML est égale à la profondeur totale e de cette couche. L'ordre de l'équation de croissance p (appelé aussi ordre de la PML) est, dans la plupart des cas, choisi entre 2 et 5. Une condition de mur métallique est imposée en limite de PML sans réflexions conséquentes d'énergie dans le domaine de calcul.

Les PML de type Bérenger ont une limitation importante qui consiste au fait qu'elles n'absorbent pas les ondes évanescentes. Les couches absorbantes doivent donc être placées à une distance respectable de la structure à étudier (au minimum égale à $\lambda/2$) afin d'éviter les réflexions parasites de ce type d'onde. L'autre difficulté majeure de ce type de conditions absorbantes est son coût en mémoire et en temps de calcul notamment à 3D. En effet, le milieu biaxe entraîne une augmentation du nombre de composantes de champ à stocker et du nombre d'opérations à réaliser à chaque pas temporel. Dans de nombreux cas (structures de taille élevée ou très résonnantes), la réduction de l'espace mémoire et du temps de calcul restent encore prioritaire par rapport à la diminution des réflexions sur les bords du domaine.

2.3.4 Conditions aux limites périodiques

On vient de voir que, lors d'un calcul FDTD, le domaine de calcul est généralement borné par des parois absorbantes pour simuler l'espace infini. Il est aussi possible de modéliser un réseau infini et périodique en implantant sur les bords de la grille de calcul des conditions traduisant cette périodicité et appelées conditions aux limites périodiques (CLP). Ces conditions sont directement issues du théorème de Floquet-Bloch [27]. Appliqué aux composantes du champ U dans une structure de période p_r dans chaque direction de périodicité, ce théorème se traduit par la relation suivante :

$$U(r + p_r, t) = U(r, t) \cdot e^{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.36.a)$$

$$U(r, t) = U(r + p_r, t) \cdot e^{-i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.36.b)$$

Le théorème de Floquet-Bloch, comme on peut le voir, permet de calculer les champs dans un nœud du réseau à partir des champs existant dans une période spatiale plus loin à un déphasage près. La dépendance en fréquence (présence du vecteur \vec{k} dans le terme de déphasage) ne permet pas son implémentation directe dans la FDTD qui est une méthode purement temporelle. Ce déphasage doit donc être transformé en un décalage temporel pour permettre d'implémenter de telles CLP dans un code FDTD. La condition de périodicité (2.36) s'écrira alors comme suit :

$$U(r + p_r, t) = U(r, t - \Delta t) \quad (2.37.a)$$

$$U(r, t) = U(r + p_r, t + \Delta t) \quad (2.37.b)$$

Comme illustré sur la figure 2.7, ces nouvelles CLP feront que les champs calculés pour une période spatiale vont se reproduire à l'identique une période spatiale en avant ou en arrière. Ainsi, lorsqu'on veut calculer les champs situés sur le bord $r + p_r$ du domaine de calcul, on évite de faire intervenir les champs situés à l'extérieur de ce domaine (comme imposé par le schéma de Yee). Ces champs, a priori inconnus, peuvent être atteints en les identifiant aux champs, connus, situés une période spatiale en arrière sur le bord r .

Dans le cas d'une incidence normale, le décalage temporel Δt associé au déphasage s'annule du fait de l'arrivée simultanée des fronts d'onde incidente sur les deux bords du volume de calcul (figure 2.7.a) et l'implémentation des CLP devient très aisée. Celles-ci s'écrivent comme suit :

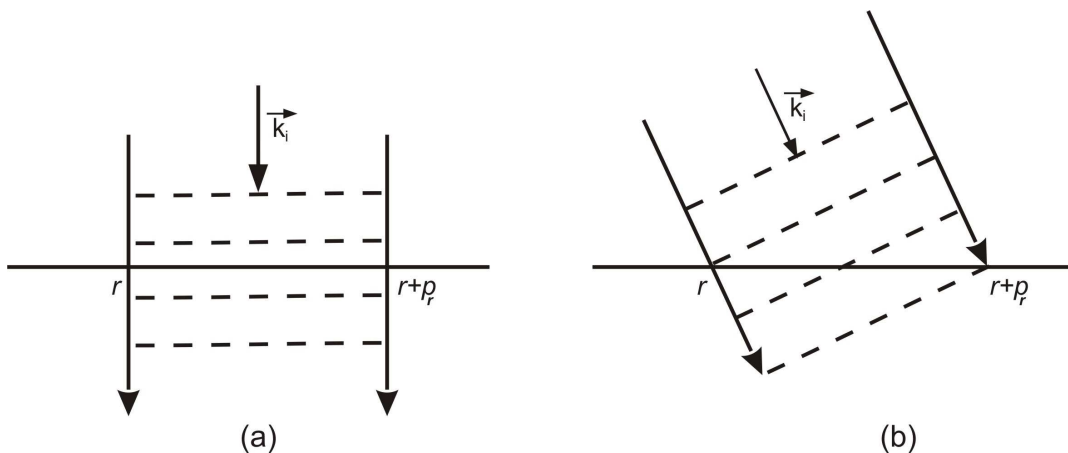


Figure 2.7 – Comparaison des positions relatives des fronts d'onde sur les bords du domaine de calcul de longueur p_r dans le cas (a) d'une incidence normale et (b) d'une incidence oblique.

$$U(r + p_r, t) = U(r, t) \quad (2.38.a)$$

$$U(r, t) = U(r + p_r, t) \quad (2.38.b)$$

Dans le cas d'une incidence oblique, le front d'onde, de par son inclinaison, atteint les deux bords de la grille à des instants différents et le décalage temporel Δt n'est plus nul (figure 2.7.b). Celui-ci ne pose aucun problème lorsqu'il s'agit d'un retard : numériquement, on pourra le prendre en compte en stockant les champs calculés à un instant donné pour pouvoir ensuite les utiliser à un instant postérieur (2.37.a). Il n'en est pas de même lorsqu'il s'agit d'une avance, car on devrait alors connaître à un instant donné les champs qui seront calculés à un instant postérieur (2.37.b). Cette contrainte majeure a fait que l'utilisation de la FDTD est restée très longtemps limitée à une configuration où tous les éléments sont excités en phase (excitation en incidence normale uniquement) jusqu'aux travaux de Veysoglu [112] et Kao [113, 114] à l'origine de la formulation de la FDTD oblique que nous traiterons plus en détail dans le paragraphe suivant.

2.4 FDTD en incidence oblique pour les structures périodiques

La formulation de la méthode FDTD en incidence oblique a été développée pour la première fois par Veysoglu [112]. Kao en dérivait un critère de stabilité adapté à cette nouvelle formulation avant de l'implémenter dans un cas 3D pour des structures périodiques et infinies [113, 114]. La méthode dite de *transformation des champs* est basée sur l'ajout d'un déphasage latéral pour compenser la différence de phase sur toute la surface périodique afin de surmonter la difficulté d'implémentation du décalage temporel (avance et retard) né du déphasage dans les CLP dans le cas de l'incidence oblique. Ce faisant, les équations de Maxwell en fonction des champs \vec{E} et \vec{H} s'écrivent en fonction de nouveaux champs \vec{P} et \vec{Q} .

2.4.1 Équations de propagation dans le système $\vec{P} - \vec{Q}$

Considérons dans ce qui suit une onde plane en incidence oblique avec un angle d'incidence θ par rapport à la direction Oz et un angle azimutal φ . Celle-ci se propage avec un vecteur d'onde $\vec{k} = k_x \cdot \vec{i} + k_y \cdot \vec{j} + k_z \cdot \vec{k}$ où :

$$k_x = \frac{\omega}{v} \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\varphi) \quad (2.39)$$

$$k_y = \frac{\omega}{v} \cdot \sin(\theta) \cdot \sin(\varphi) \quad (2.40)$$

$$k_z = \frac{\omega}{v} \cdot \cos(\theta) \quad (2.41)$$

Les champs électrique et magnétique de l'onde plane s'écrivent :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i[k_x \cdot x + k_y \cdot y + k_z \cdot z - \omega \cdot t]} \quad (2.42.a)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{i[k_x \cdot x + k_y \cdot y + k_z \cdot z - \omega \cdot t]} \quad (2.42.b)$$

Dans le cadre du théorème de Floquet-Bloch , et pour une structure périodique dans les directions Ox (période a) et Oy (période b), les CLP ont pour expression :

$$\vec{H}(x+a, y, z, t) = \vec{H}(x, y, z, t) \cdot e^{ik_x \cdot a} \quad (2.43.a)$$

$$\vec{H}(x, y+b, z, t) = \vec{H}(x, y, z, t) \cdot e^{ik_y \cdot b} \quad (2.43.b)$$

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x+a, y, z, t) \cdot e^{-ik_x \cdot a} \quad (2.43.c)$$

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x, y+b, z, t) \cdot e^{-ik_y \cdot b} \quad (2.43.d)$$

Les nouvelles variables de champs \vec{P} et \vec{Q} sont introduites pour éliminer le déphasage latéral sur la surface périodique apparaissant pour les variables de champ électrique \vec{E} et \vec{H} successivement, et ont pour expression :

$$\vec{P} = \vec{E} \cdot e^{-ik_x x} \cdot e^{-ik_y y} \quad (2.44.a)$$

$$\vec{Q} = \vec{H} \cdot e^{-ik_x x} \cdot e^{-ik_y y} \quad (2.44.b)$$

L'application du théorème de Floquet-Bloch sur ces nouvelles variables de champ aboutit à des CLP applicables comme pour le cas d'une incidence normale (absence de déphasage et donc de décalage temporel) :

$$\vec{P}(x, y, z, t) = \vec{P}(x + a, y, z, t) \quad (2.45.a)$$

$$\vec{Q}(x + a, y, z, t) = \vec{Q}(x, y, z, t) \quad (2.45.b)$$

$$\vec{P}(x, y, z, t) = \vec{P}(x, y + b, z, t) \quad (2.45.c)$$

$$\vec{Q}(x, y + b, z, t) = \vec{Q}(x, y, z, t) \quad (2.45.d)$$

L'entrave dans l'implémentation des CLP est ainsi levée et les équations de Maxwell s'écrivent en fonction de ces nouvelles variables. Le système (2.1) devient :

$$\frac{\partial Q_x}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{\partial P_y}{\partial z} - \frac{\partial P_z}{\partial y} - ik_y P_z \right] \quad (2.46.a)$$

$$\frac{\partial Q_y}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{\partial P_z}{\partial x} + ik_x P_z - \frac{\partial P_x}{\partial z} \right] \quad (2.46.b)$$

$$\frac{\partial Q_z}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{\partial P_x}{\partial y} + ik_y P_x - \frac{\partial P_y}{\partial x} - ik_x P_y \right] \quad (2.46.c)$$

$$\frac{\partial P_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial Q_z}{\partial y} + ik_y Q_z - \frac{\partial Q_y}{\partial z} \right] \quad (2.46.d)$$

$$\frac{\partial P_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial Q_x}{\partial z} - \frac{\partial Q_z}{\partial x} - ik_x Q_z \right] \quad (2.46.e)$$

$$\frac{\partial P_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial Q_y}{\partial x} + ik_x Q_y - \frac{\partial Q_x}{\partial y} - ik_y Q_x \right] \quad (2.46.f)$$

Dans le nouveau système (2.46) ainsi obtenu dans le domaine $\vec{P} - \vec{Q}$, on notera l'apparition de termes supplémentaires dépendant de la fréquence (termes k_y et k_x apparaissant dans les second membres de chaque équation). L'implémentation directe des équations de Maxwell ainsi modifiées dans la méthode FDTD (qui est temporelle) demeure impossible et la nécessité de modifier le schéma de Yee s'impose naturellement. Plusieurs techniques d'implémentation ont été proposées [113–118] pour surmonter ce problème. L'une d'elle est la méthode de décomposition des champs (SFM pour Split Field Method) [116,117] qui sera utilisée dans le cadre de notre travail. Celle-ci est basée sur la décomposition des composantes des champs \vec{P} et \vec{Q} . Pour illustrer la méthode, prenons comme exemple la décomposition de la composante Q_x qui intervient dans l'équation (2.46.a). En ramenant le terme fréquentiel supplémentaire dans le membre de gauche, l'équation (2.46.a) peut alors s'écrire comme :

$$\frac{\partial Q_x}{\partial t} + i\omega \frac{k_y}{\mu\omega} P_z = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{\partial P_y}{\partial z} - \frac{\partial P_z}{\partial y} \right] \quad (2.47)$$

D'après (2.42.a) et (2.44.a), l'équation (2.47) devient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[Q_x + \frac{k_y}{\mu\omega} P_z \right] = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{\partial P_y}{\partial z} - \frac{\partial P_z}{\partial y} \right] \quad (2.48)$$

On aboutit ainsi à une nouvelle composante $Q_{xa} = Q_x + \frac{k_y}{\mu\omega} P_z$ qui vérifie l'équation de Maxwell comme pour une incidence normale. De la même manière, on décompose les autres composantes dans le domaine $\vec{P} - \vec{Q}$ pour obtenir :

$$Q_{xa} = Q_x + \frac{k_y}{\mu_0\omega} P_z \quad (2.49.a)$$

$$Q_{ya} = Q_y - \frac{k_x}{\mu_0\omega} P_z \quad (2.49.b)$$

$$Q_{za} = Q_z - \frac{k_y}{\mu_0\omega} P_x + \frac{k_x}{\mu_0\omega} P_y \quad (2.49.c)$$

$$P_{xa} = P_x - \frac{k_y}{\varepsilon\omega} Q_z \quad (2.49.d)$$

$$P_{ya} = P_y + \frac{k_x}{\varepsilon\omega} Q_z \quad (2.49.e)$$

$$P_{za} = P_z - \frac{k_x}{\varepsilon\omega} Q_y + \frac{k_y}{\varepsilon\omega} Q_x \quad (2.49.f)$$

Les six composantes ainsi obtenues s'implémentent aisément et de la même manière que pour les composantes de champs \vec{E} et \vec{H} dans un code FDTD classique (2.5 et 2.6) :

$$\frac{\partial Q_{xa}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{\partial P_y}{\partial z} - \frac{\partial P_z}{\partial y} \right] \quad (2.50.a)$$

$$\frac{\partial Q_{ya}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{\partial P_z}{\partial x} - \frac{\partial P_x}{\partial z} \right] \quad (2.50.b)$$

$$\frac{\partial Q_{za}}{\partial t} = \frac{1}{\mu_0} \left[\frac{\partial P_x}{\partial y} - \frac{\partial P_y}{\partial x} \right] \quad (2.50.c)$$

$$\frac{\partial P_{xa}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial Q_z}{\partial y} - \frac{\partial Q_y}{\partial z} \right] \quad (2.50.d)$$

$$\frac{\partial P_{ya}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial Q_x}{\partial z} - \frac{\partial Q_z}{\partial x} \right] \quad (2.50.e)$$

$$\frac{\partial P_{za}}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial Q_y}{\partial x} - \frac{\partial Q_x}{\partial y} \right] \quad (2.50.f)$$

Une fois la mise à jour des composantes des vecteurs champs \vec{P}_a et \vec{Q}_a réalisée, la seconde étape de l'algorithme consiste à la détermination des composantes de \vec{P} et \vec{Q} par l'intermédiaire du système d'équations (2.49) qui donne :

$$Q_z = \frac{1}{1 - \frac{k_x^2 + k_y^2}{\varepsilon\mu_0\omega^2}} \left[Q_{za} + \frac{k_y}{\mu\omega} P_{xa} - \frac{k_x}{\mu\omega} P_{ya} \right] \quad (2.51.a)$$

$$P_z = \frac{1}{1 - \frac{k_x^2 + k_y^2}{\varepsilon\mu_0\omega^2}} \left[P_{za} + \frac{k_x}{\varepsilon\omega} Q_{ya} - \frac{k_y}{\varepsilon\omega} Q_{xa} \right] \quad (2.51.b)$$

$$Q_x = Q_{xa} - \frac{k_y}{\mu_0\omega} P_z \quad (2.51.c)$$

$$Q_y = Q_{ya} + \frac{k_x}{\mu_0\omega} P_z \quad (2.51.d)$$

$$P_x = P_{xa} + \frac{k_y}{\varepsilon\omega} Q_z \quad (2.51.e)$$

$$P_y = P_{ya} - \frac{k_x}{\varepsilon\omega} Q_z \quad (2.51.f)$$

Rappelons que dans le cadre du schéma de Yee classique, le calcul des composantes-a se fait aux instants $(n + \frac{1}{2})\Delta t$ et $(n + 1)\Delta t$ successivement pour \vec{Q}_a et \vec{P}_a . Or, le système d'équation (2.51) ci-dessus nécessite le calcul des composantes de \vec{Q} et \vec{P} aux mêmes instants que les composantes \vec{Q}_a et \vec{P}_a sensées être calculées à des instants différents et décalés d'un demi-pas temporel comme le montrent les équations (2.51.a) et (2.51.b). Le schéma classique de Yee ne peut donc être appliqué tel quel pour les composantes-a tout comme il ne peut être appliqué aux composantes de \vec{P} et de \vec{Q} qui doivent elles aussi être déterminées aux mêmes instants comme le montrent les équations (2.51.c) et (2.51.f). Le schéma de Yee est donc modifié de telle sorte à ce que chaque composante des domaines $\vec{P} - \vec{Q}$ et $\vec{P}_a - \vec{Q}_a$ soit calculée deux fois en une itération temporelle (aux instants $(n + \frac{1}{2})\Delta t$ et $(n + 1)\Delta t$).

En conclusion, la technique SFM permet d'adapter le schéma de Yee dans un nouveau domaine de composantes $\vec{P}_a - \vec{Q}_a$ plus facile à implémenter dans le cadre d'un code FDTD classique (comme pour une incidence normale) qui permet de calculer l'évolution dans le temps et dans l'espace des composantes de champ $\vec{E} - \vec{H}$ pour une incidence oblique sur des structures périodiques par l'intermédiaire des vecteurs champs $\vec{P} - \vec{Q}$ qui vérifient les CLP dans ce même code FDTD classique. Cette modification nécessaire du schéma de Yee s'accompagne néanmoins de l'augmentation de l'espace mémoire requis puisqu'on passe de 6 composantes de champ dans la FDTD classique à 24 composantes à déterminer pour chaque itération temporelle dans le seul domaine de calcul. Ce problème s'accroît d'avantage dans un milieu dispersif et dans les couches PML.

2.4.2 Critère de stabilité et conditions aux limites

2.4.2.1 Critère de stabilité

A l'image du passage vers le nouveau domaine $\vec{P} - \vec{Q}$, le critère de stabilité est également modifié. Basé sur le calcul de Kao [113,114], le critère de stabilité s'exprime, pour un maillage uniforme dans les trois directions comme :

$$\frac{\Delta}{\Delta t} \geq \frac{v_i}{v_i^2 \mu \varepsilon - \sin^2(\theta)} \left\{ |\sin(\theta) \cdot \cos(\varphi)| + |\sin(\theta) \cdot \sin(\varphi)| + \sqrt{3v_i^2 \mu \varepsilon - 2 \cdot \sin^2(\theta) (1 - |\sin(\varphi) \cdot \cos(\varphi)|)} \right\} \quad (2.52)$$

où v_i est la vitesse de phase de l'onde incidente et ε et μ sont choisis pour être les caractéristiques des milieux les moins denses dans le domaine de calcul. La figure 2.8 illustre le rapport $\frac{\Delta}{c \cdot \Delta t}$ en fonction des angles d'incidence polaire θ et azimutal φ dans le cas d'une propagation dans le vide ($v_i \equiv c$ et $c^2 \mu_0 \varepsilon_0 = 1$).

On notera que ce rapport varie le long de la direction azimutale entre des minima (lorsque la projection du vecteur \vec{k}_i s'aligne avec l'axe Ox ou Oy) et des maxima (lorsque la projection du vecteur \vec{k}_i fait un angle de $\pm 45^\circ$ avec l'axe Ox ou Oy). Ce même rapport croît de manière

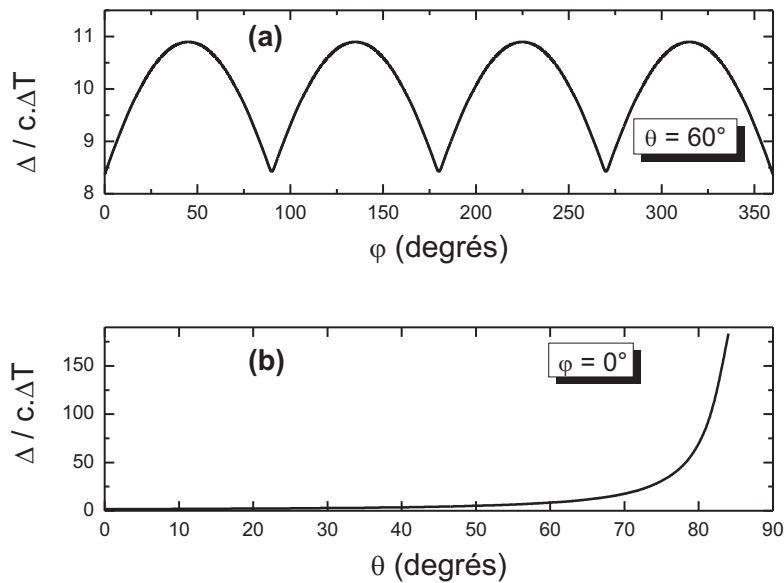


Figure 2.8 – Variation du rapport $\frac{\Delta}{c \cdot \Delta t}$ en fonction de (a) l'angle azimutal φ ($\theta = 60^\circ$) et de (b) l'angle polaire θ ($\varphi = 0^\circ$).

monotone avec l'angle polaire d'incidence jusqu'à tendre vers l'infini lorsque $\theta \rightarrow 90^\circ$. Le pas temporel devient ainsi infiniment petit. D'autre part, comme pour les équations différentielles du domaine $\vec{P}_a - \vec{Q}_a$, le critère de stabilité se réduit au critère de stabilité CFL (2.8) lorsque le vecteur \vec{k}_i de l'onde incidente devient normal ($\theta = 0^\circ$).

2.4.2.2 Conditions aux limites

Nous avons vu que les conditions aux limites périodiques dans le nouveau domaine $\vec{P} - \vec{Q}$ sont les mêmes que pour le cas d'une incidence normale. La seule différence réside dans le nombre de composantes de champ à mettre à jour au cours de chaque itération.

Concernant les conditions aux limites absorbantes, leur adaptation au cas oblique impose d'effectuer un changement de variables sur les composantes des champs dans les couches PML de manière analogue au changement effectué dans la grille principale de calcul. Dans le domaine $\vec{P} - \vec{Q}$, les nouvelles composantes de champs dans ces couches PML s'écrivent :

$$P_{xl} = E_{xl} \cdot e^{-ik_x x} \cdot e^{-ik_y y} \quad l \equiv y, z \quad (2.53.a)$$

$$P_{ym} = E_{ym} \cdot e^{-ik_x x} \cdot e^{-ik_y y} \quad m \equiv x, z \quad (2.53.b)$$

$$P_{zk} = E_{yn} \cdot e^{-ik_x x} \cdot e^{-ik_y y} \quad n \equiv x, y \quad (2.53.c)$$

$$Q_{xl} = H_{xl} \cdot e^{-ik_x x} \cdot e^{-ik_y y} \quad l \equiv y, z \quad (2.53.d)$$

$$Q_{ym} = H_{ym} \cdot e^{-ik_x x} \cdot e^{-ik_y y} \quad m \equiv x, z \quad (2.53.e)$$

$$Q_{zk} = H_{yn} \cdot e^{-ik_x x} \cdot e^{-ik_y y} \quad n \equiv x, y \quad (2.53.f)$$

Dans le cas d'une structure périodique dans les directions Ox et Oy , les couches PML ne seront implémentées que dans la direction Oz ($\sigma_x = \sigma_x^* = \sigma_y = \sigma_y^* = 0$ et $\frac{\sigma_z}{\varepsilon} = \frac{\sigma_z^*}{\mu} \neq 0$), le système d'équation (2.33) écrit dans le domaine $\vec{E} - \vec{H}$ s'écrira dans le nouveau domaine $\vec{P} - \vec{Q}$ comme :

$$\mu \frac{\partial Q_{xy}}{\partial t} = -\frac{\partial P_z}{\partial y} - ik_y P_z \quad (2.54.a)$$

$$\mu \frac{\partial Q_{xz}}{\partial t} + \sigma_z^* Q_{xz} = \frac{\partial (P_{yx} + P_{yz})}{\partial z} \quad (2.54.b)$$

$$\mu \frac{\partial Q_{yz}}{\partial t} + \sigma_z^* Q_{yz} = -\frac{\partial (P_{xy} + P_{xz})}{\partial z} \quad (2.54.c)$$

$$\mu \frac{\partial Q_{yx}}{\partial t} = \frac{\partial P_z}{\partial x} + ik_x P_z \quad (2.54.d)$$

$$\begin{aligned} \mu \frac{\partial Q_z}{\partial t} &= \frac{\partial (P_{xy} + P_{xz})}{\partial y} - \frac{\partial (P_{yx} + P_{yz})}{\partial x} \\ &\quad + ik_y (P_{xy} + P_{xz}) - ik_x (P_{yx} + P_{yz}) \end{aligned} \quad (2.54.e)$$

$$\varepsilon \frac{\partial P_{xy}}{\partial t} = \frac{\partial Q_z}{\partial y} + ik_y Q_z \quad (2.54.f)$$

$$\varepsilon \frac{\partial P_{xz}}{\partial t} + \sigma_z P_{xz} = -\frac{\partial (Q_{yx} + Q_{yz})}{\partial z} \quad (2.54.g)$$

$$\varepsilon \frac{\partial P_{yz}}{\partial t} + \sigma_z P_{yz} = \frac{\partial (Q_{xy} + Q_{xz})}{\partial z} \quad (2.54.h)$$

$$\varepsilon \frac{\partial P_{yx}}{\partial t} = -\frac{\partial Q_z}{\partial x} - ik_x Q_z \quad (2.54.i)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{\partial P_z}{\partial t} &= \frac{\partial (Q_{yx} + Q_{yz})}{\partial x} - \frac{\partial (Q_{xy} + Q_{xz})}{\partial y} \\ &\quad + ik_x (Q_{yx} + Q_{yz}) - ik_y (Q_{xy} + Q_{xz}) \end{aligned} \quad (2.54.j)$$

Comme dans le cas de la grille principale de calcul, des termes fréquentiels apparaissent dans les membres de gauches de certaines de ces équations, rendant leur implémentation directe dans le code FDTD impossible. On a alors recours au même procédé de décomposition des nouvelles composantes de champs pour travailler dans le domaine $\vec{P}_a - \vec{Q}_a$:

$$Q_{xya} = Q_{xy} + \frac{k_y}{\mu\omega} P_z \quad (2.55.a)$$

$$Q_{xza} = Q_{xz} \quad (2.55.b)$$

$$Q_{yza} = Q_{yz} \quad (2.55.c)$$

$$Q_{yxa} = Q_{yx} - \frac{k_x}{\mu\omega} P_z \quad (2.55.d)$$

$$Q_{za} = Q_z + \frac{k_x}{\mu\omega} (P_{yx} + P_{yz}) - \frac{k_y}{\mu\omega} (P_{xy} + P_{xz}) \quad (2.55.e)$$

$$P_{xya} = P_{xy} - \frac{k_y}{\varepsilon\omega} Q_z \quad (2.55.f)$$

$$P_{xza} = P_{xz} \quad (2.55.g)$$

$$P_{yza} = P_{yz} \quad (2.55.h)$$

$$P_{yxa} = P_{yx} + \frac{k_x}{\varepsilon\omega} Q_z \quad (2.55.i)$$

$$P_{za} = P_z - \frac{k_x}{\varepsilon\omega} (Q_{yx} + Q_{yz}) + \frac{k_y}{\varepsilon\omega} (Q_{xy} + Q_{xz}) \quad (2.55.j)$$

Le système d'équations (2.54) devient alors :

$$\mu \frac{\partial Q_{xya}}{\partial t} = -\frac{\partial P_z}{\partial y} \quad (2.56.a)$$

$$\mu \frac{\partial Q_{xza}}{\partial t} + \sigma_z^* Q_{xza} = \frac{\partial (P_{yx} + P_{yz})}{\partial z} \quad (2.56.b)$$

$$\mu \frac{\partial Q_{yza}}{\partial t} + \sigma_z^* Q_{yza} = -\frac{\partial (P_{xy} + P_{xz})}{\partial z} \quad (2.56.c)$$

$$\mu \frac{\partial Q_{yxa}}{\partial t} = \frac{\partial P_z}{\partial x} \quad (2.56.d)$$

$$\mu \frac{\partial Q_{za}}{\partial t} = \frac{\partial (P_{xy} + P_{xz})}{\partial y} - \frac{\partial (P_{yx} + P_{yz})}{\partial x} \quad (2.56.e)$$

$$\varepsilon \frac{\partial P_{xya}}{\partial t} = \frac{\partial Q_z}{\partial y} \quad (2.56.f)$$

$$\varepsilon \frac{\partial P_{xza}}{\partial t} + \sigma_z P_{xza} = -\frac{\partial (Q_{yx} + Q_{yz})}{\partial z} \quad (2.56.g)$$

$$\varepsilon \frac{\partial P_{yza}}{\partial t} + \sigma_z P_{yza} = \frac{\partial (Q_{xy} + Q_{xz})}{\partial z} \quad (2.56.h)$$

$$\varepsilon \frac{\partial P_{yxa}}{\partial t} = -\frac{\partial Q_z}{\partial x} \quad (2.56.i)$$

$$\varepsilon \frac{\partial P_{za}}{\partial t} = \frac{\partial (Q_{yx} + Q_{yz})}{\partial x} - \frac{\partial (Q_{xy} + Q_{xz})}{\partial y} \quad (2.56.j)$$

A l'exception des équations (2.56.b), (2.56.c), (2.56.g) et (2.56.h), les autres équations du système (2.56) sont directement discrétisées aux différences centrées pour calculer les composantes Q_{xya} , Q_{yxa} , Q_{za} , P_{xya} , P_{yxa} et P_{za} . Le reste des composantes nécessitent un traitement spécial que nous illustrerons sur le cas de la composante Q_{xza} .

L'équation (2.56.b) est une équation différentielle du premier ordre avec second membre dont la solution mathématique générale est donnée par la somme de la solution sans second membre et de la solution particulière avec second membre :

$$Q_{xza} = C \exp\left(-\frac{\sigma_z^*}{\mu} t\right) - \frac{1}{\sigma_z^*} \frac{\partial(P_{yx} + P_{yz})}{\partial z} \quad (2.57)$$

La constante C est déterminée par la condition initiale $Q_{xza}(t=0) = 0$, et l'expression (2.57) devient :

$$Q_{xza} = \frac{1}{\sigma_z^*} \frac{\partial(P_{yx} + P_{yz})}{\partial z} \left[\exp\left(-\frac{\sigma_z^*}{\mu} t\right) - 1 \right] \quad (2.58)$$

Cette solution est valable à chaque pas temporel :

$$Q_{xza}(t + \Delta t) = \frac{1}{\sigma_z^*} \frac{\partial(P_{yx} + P_{yz})}{\partial z} \left[\exp\left(-\frac{\sigma_z^*}{\mu} t\right) \exp\left(-\frac{\sigma_z^*}{\mu} \Delta t\right) - 1 \right] \quad (2.59)$$

Le terme exponentiel en fonction de t est déduit de l'expression (2.58) puis réinjecté dans l'expression (2.59) qui devient :

$$Q_{xza}(t + \Delta t) = \exp\left(-\frac{\sigma_z^*}{\mu} \Delta t\right) Q_{xza}(t) + \frac{1}{\sigma_z^*} \left[\exp\left(-\frac{\sigma_z^*}{\mu} t\right) - 1 \right] \frac{\partial(P_{yx} + P_{yz})}{\partial z} \quad (2.60)$$

L'équation de mise à jour de la composante Q_{xza} est alors obtenue par discrétisation aux différences centrées sur chaque nœud du maillage et à chaque instant $t = \left(n + \frac{1}{2}\right) \Delta t$:

$$Q_{xza}^{n+\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) = \exp\left(-\frac{\sigma_z^*}{\mu} \Delta t\right) Q_{xza}^{n-\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{\sigma_z^* \Delta z} \left[\exp\left(-\frac{\sigma_z^*}{\mu} t\right) - 1 \right] \times \left\{ \left[P_{yx}^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k+1\right) - P_{yx}^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) \right] + \left[P_{yz}^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k+1\right) - P_{yz}^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) \right] \right\} \quad (2.61)$$

Le calcul et la mise à jour des trois autres composantes Q_{yza} , P_{xza} et P_{yza} se fait de manière similaire.

Comme pour la grille principale, la mise à jour des composantes du domaine $\vec{P}_a - \vec{Q}_a$ dans le milieu PML est suivie par la mise à jour des composantes du domaine $\vec{P} - \vec{Q}$ comme suit :

$$Q_z = \frac{1}{1 - \frac{k_x^2 + k_y^2}{\varepsilon\mu_0\omega^2}} \left[Q_{za} + \frac{k_y}{\mu\omega} (P_{xya} + P_{xza}) - \frac{k_x}{\mu\omega} (P_{yxa} + P_{yza}) \right] \quad (2.62.a)$$

$$P_z = \frac{1}{1 - \frac{k_x^2 + k_y^2}{\varepsilon\mu_0\omega^2}} \left[P_{za} + \frac{k_x}{\varepsilon\omega} (Q_{yza} + Q_{yxa}) - \frac{k_y}{\varepsilon\omega} (Q_{xya} + Q_{xza}) \right] \quad (2.62.b)$$

$$Q_{xy} = Q_{xya} - \frac{k_y}{\mu_0\omega} P_z \quad (2.62.c)$$

$$Q_{xz} = Q_{xza} \quad (2.62.d)$$

$$Q_{yz} = Q_{yza} \quad (2.62.e)$$

$$Q_{yx} = Q_{yxa} + \frac{k_x}{\mu_0\omega} P_z \quad (2.62.f)$$

$$P_{xy} = P_{xya} + \frac{k_y}{\varepsilon\omega} Q_z \quad (2.62.g)$$

$$P_{xz} = P_{xza} \quad (2.62.h)$$

$$P_{yz} = P_{yza} \quad (2.62.i)$$

$$P_{yx} = P_{yxa} - \frac{k_x}{\varepsilon\omega} Q_z \quad (2.62.j)$$

Pour simplifier l'implémentation de la méthode FDTD intégrant des couches PML, une grande majorité des codes FDTD sont réalisés en considérant le milieu FDTD totalement comme un milieu PML, mais avec des conductivités nulles dans la grille principale. Cependant, cette technique implique un nombre très important de composantes électromagnétiques dans toute la fenêtre de calcul et nuit fortement à la souplesse de la méthode. Dans notre travail, pour gagner en espace mémoire et en temps de calcul, la grille principale et les couches PML sont implémentés séparément en introduisant des traitements particuliers aux interfaces grille principale - PML. Notons enfin que dans le milieu PML 40 composantes électromagnétiques sont nécessaires au lieu des 24 requises pour un milieu non dispersif dans la grille principale.

2.5 Conclusion

La modélisation numérique par la méthode FDTD consiste en la résolution, par différences finies centrées dans le temps et dans l'espace, des équations différentielles de Maxwell. Dans ce chapitre, nous avons détaillé les principes de base de cette méthode qui repose principalement sur le schéma classique de Yee proposé pour la première fois en 1966. Depuis cette date, l'utilisation de la méthode FDTD, dans la modélisation de la propagation du champ électromagnétique à travers différents milieux, n'a cessé de croître. En parallèle avec l'évolution technologique des moyens de calcul, différentes techniques ont été introduites pour minimiser les nombreuses contraintes numériques de cette méthode en rapport avec les structures étudiées. Nous avons présenté les deux principales techniques d'implémentation des conditions aux limites absorbantes en insistant sur les PML de Bérenger que nous utilisons dans le cadre de ce travail. Pour des structures périodiques, les conditions aux limites périodiques de Floquet-Bloch sont imposées. Dans le cas d'une incidence oblique, le déphasage temporel entre les limites de la grille de calcul nécessite l'introduction de composantes intermédiaires. Le caractère purement temporel de la méthode est préservé grâce au passage vers le nouveau domaine $\vec{P} - \vec{Q}$ et à la technique de décomposition des champs (SFM) qui permettent d'éliminer les termes fréquentiels dans les équations de Maxwell et d'implémenter les nouvelles composantes intermédiaires de manière analogue au cas de l'incidence normale.

IMPLÉMENTATION DU MODÈLE DE DRUDE A DEUX POINTS CRITIQUES

3.1 Introduction

La première partie de notre travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux de modélisation FDTD entrepris pour les matériaux diélectriques [119] et dispersifs en tenant compte des modèles de Drude et Drude Lorentz [120–122]. Elle porte sur l'implémentation du modèle de Drude à 2 points critiques pour la modélisation de la dispersion des métaux nobles dans la gamme optique. Comme démontré dans le premier chapitre, le choix de ce modèle est motivé par l'avantage qu'il présente pour une meilleure description de la fonction diélectrique des métaux nobles, et plus particulièrement pour l'Or, sur une plus large gamme spectrale s'étendant sur tout le domaine proche IR à proche UV [39,123]. De plus, et comparé aux modèles de Drude et Drude-Lorentz, son implémentation nécessite moins de termes et de paramètres à optimiser.

En premier lieu, on détaillera l'implémentation de ce modèle dans un code FDTD fonctionnant en incidence normale. L'implémentation du modèle se fera ensuite dans le cas plus général d'une incidence oblique avec tous ce qui en découle comme changement, notamment dans les conditions aux limites en introduisant la technique SFM détaillée dans le chapitre 2. Les deux codes ainsi obtenus seront validés par des tests et des comparaisons avec la théorie et l'expérience pour des structures non diffractantes (0D périodiques) puis sur des réseaux périodiques 2D (finis selon la troisième direction).

3.2 Implémentation dans le cas d'une incidence normale

3.2.1 Formalisme théorique

Rappelons, pour commencer, l'expression du modèle de Drude à 2 points critiques (D2CP) qui décrit assez bien les propriétés optiques des métaux nobles. Dans le cadre de ce modèle, la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ s'écrit :

$$\varepsilon_{D2CP} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \sum_{p=1}^{p=2} G_p(\omega) \quad (3.1)$$

où :

$$G_p(\omega) = A_p \Omega_p \left(\frac{e^{i\phi_p}}{\Omega_p - \omega - i\Gamma_p} + \frac{e^{-i\phi_p}}{\Omega_p + \omega + i\Gamma_p} \right) \quad (3.2)$$

Les deux premiers termes de l'équation (3.1) constituent la contribution standard du modèle de Drude classique (ε_∞ est la constante diélectrique limite à hautes fréquences, ω_p et γ caractérisent la fréquence plasma et le coefficient d'amortissement respectivement). La somme apparaissant dans l'équation (3.1) représente quant à elle la contribution des transitions inter bandes décrites par les termes A_p , Ω_p , ϕ_p et Γ_p correspondant à l'amplitude, l'énergie du gap, la phase et l'élargissement dans cet ordre [32, 35, 36].

La mise à jour des composantes de champ électrique (2.6) dans les milieux dispersifs ne peut se faire dans le cadre de la modélisation FDTD classique en raison de l'apparition du terme fréquentiel à travers la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Cette dépendance fréquentielle est incompatible avec le caractère purement temporel de la méthode FDTD. Par conséquent, on introduit le vecteur déplacement électrique qui s'écrira comme suit :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{D2CP} \cdot \vec{E} \quad (3.3)$$

Dans le cas du modèle D2CP, \vec{D} peut s'écrire comme la somme de trois vecteurs déplacements électriques correspondant aux différentes contributions dans l'expression de la fonction diélectrique :

$$\vec{D} = \vec{D}_D + \sum_{p=1}^2 \vec{D}_{Cp} \quad (3.4)$$

avec :

$$\vec{D}_D = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right] \vec{E} \quad (3.5.a)$$

$$\vec{D}_{Cp} = \varepsilon_0 \left[A_p \Omega_p \left(\frac{e^{i\phi_p}}{\Omega_p - \omega - i\Gamma_p} + \frac{e^{-i\phi_p}}{\Omega_p + \omega + i\Gamma_p} \right) \right] \vec{E} \quad (3.5.b)$$

Les composantes du vecteur déplacement électrique se calculent aisément dans le cadre du schéma de Yee à travers les équations de Maxwell. Prenons comme exemple la composante D_x qui vérifie l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial D_x}{\partial t} = \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial Q_y}{\partial z} \quad (3.6)$$

Le calcul de la composante D_x se fait par discrétisation aux différences centrées de cette dernière équation, soit :

$$D_x^{n+1}(i+\frac{1}{2}, j, k) = D_x^n(i+\frac{1}{2}, j, k) + \frac{\Delta t}{\Delta y} \left[H_z^n(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k) - H_z^n(i+\frac{1}{2}, j-\frac{1}{2}, k) \right] + \frac{\Delta t}{\Delta z} \left[H_y^n(i+\frac{1}{2}, j, k-\frac{1}{2}) - H_y^n(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}) \right] \quad (3.7)$$

Une fois la composante D_x calculée, la détermination de la composante de champ E_x se fera à partir de la relation (3.3) sur laquelle on effectuera une transformée de Fourier inverse pour aboutir aux deux expressions appariées suivantes :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial}{\partial t} \right) \overrightarrow{D}_D = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\omega_p^2}{\varepsilon_\infty} \right) \overrightarrow{E} \quad (3.8.a)$$

$$\begin{aligned} (\Omega_p^2 + \Gamma_p^2 + \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 2\Gamma_p \frac{\partial}{\partial t}) \overrightarrow{D}_{Cp} &= 2\varepsilon_0 A_p \Omega_p (\sqrt{\Gamma_p^2 + \Omega_p^2} \sin(\theta_p - \phi_p) \\ &\quad - \sin \phi_p \frac{\partial}{\partial t}) \overrightarrow{E} \end{aligned} \quad (3.8.b)$$

avec : $\theta_p = \arctan(\frac{\Omega_p}{\Gamma_p})$

La discrétisation aux différences centrées du système d'équations (3.8) permet d'écrire en chaque point $(\vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ de la grille de calcul la composante du champ électrique :

$$\begin{aligned} E_x^{n+1} &= \frac{1}{\frac{\chi_D}{\alpha_D} + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\chi_p}{\alpha_p} \right)} \left[D_x^{n+1} + \frac{\beta_D}{\alpha_D} D_{D_x}^{n-1} + \frac{4}{\alpha_D} D_{D_x}^n - \frac{\delta_D}{\alpha_D} E_x^{n-1} - \frac{4\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}{\alpha_D} E_x^n \right. \\ &\quad \left. + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\beta_p}{\alpha_p} D_{Cp_x}^{n-1} - \frac{4}{\alpha_p} D_{Cp_x}^n \right) + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\delta_p}{\alpha_p} E_x^{n-1} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

avec :

$$\begin{aligned}
\alpha_D &= -2 - \gamma\Delta t \\
\beta_D &= -2 + \gamma\Delta t \\
\chi_D &= \varepsilon_0 \varepsilon_\infty [-2 - \gamma\Delta t - (\omega_p\Delta t)^2/\varepsilon_\infty] \\
\delta_D &= \varepsilon_0 \varepsilon_\infty [-2 + \gamma\Delta t - (\omega_p\Delta t)^2/\varepsilon_\infty] \\
\alpha_p &= [\Omega_p^2 + \Gamma_p^2]\Delta t^2 + 2\Gamma_p\Delta t + 2 \\
\beta_p &= [\Omega_p^2 + \Gamma_p^2]\Delta t^2 - 2\Gamma_p\Delta t + 2 \\
\chi_p &= 2A_p\Omega_p\varepsilon_0[\Delta t^2\sqrt{\Omega_p^2 + \Gamma_p^2}\sin(\theta_p - \phi_p) - \Delta t\sin\phi_p] \\
\delta_p &= 2A_p\Omega_p\varepsilon_0[\Delta t^2\sqrt{\Omega_p^2 + \Gamma_p^2}\sin(\theta_p - \phi_p) + \Delta t\sin\phi_p]
\end{aligned}$$

Comme on peut le noter, la mise à jour de la composante du champ électrique s'effectue en fonction des composantes des deux vecteurs déplacements électriques correspondant aux deux contributions et vérifiant la relation suivante :

$$D_x = D_{D_x} + \sum_{p=1}^{p=2} D_{C_{p_x}} \quad (3.10)$$

Les équations de leur mise à jour dans le temps et pour chaque point de la grille de calcul sont obtenues à partir des équations (3.8) :

$$D_{D_x}^{n+1} = \frac{1}{\alpha_D} [-\beta_D D_{D_x}^{n-1} - 4D_{D_x}^n + \chi_D E_x^{n+1} + \delta_D E_x^{n-1} + 4\varepsilon_0\varepsilon_\infty E_x^n] \quad (3.11.a)$$

$$D_{C_{p_x}}^{n+1} = \frac{1}{\alpha_p} [-\beta_p D_{C_{p_x}}^{n-1} + 4D_{C_{p_x}}^n + \chi_p E_x^{n+1} + \delta_p E_x^{n-1}] \quad (3.11.b)$$

Les deux autres composantes des vecteurs champ électrique et déplacement électrique se calculent évidemment de la même manière.

Notons que le fait de décomposer le vecteur déplacement électrique en trois contributions nous permet d'éviter de faire apparaître des dérivées d'ordre supérieur à 2 dans le système d'équations (3.8). Comme on le voit sur les équations (3.9) et (3.11), la prise en considération des deux pôles critiques dans la FDTD n'a pas nécessité de stocker les composantes des champs \vec{E} et \vec{D} sur plus de deux pas temporels.

L'implémentation du modèle dispersif D2CP est réalisée avec les paramètres optimisés dans la gamme optique 400 – 1000 nm, issus de [123] et présentant un bon accord avec les données expérimentales de Johnson et Christy [29] pour l'Or et de Palik [21] pour l'argent. Cette optimisation se fait par la minimisation de la fonction d'ajustement Φ [30] définie par :

$$\Phi = \sum_{\omega} \{ \text{Re} [\varepsilon_{exp}(\omega) - \varepsilon_{D2CP}(\omega)] \}^2 + \{ \text{Im} [\varepsilon_{exp}(\omega) - \varepsilon_{D2CP}(\omega)] \}^2 \quad (3.12)$$

Où ω représente les valeurs discrètes de la fréquence pour lesquelles ont été calculées expérimentalement les permittivités de l'Or et de l'argent ε_{exp} .

Ces paramètres, que nous utiliserons dans la suite de notre travail de thèse, sont présentés dans le tableau 3.1.

	Or	Argent
ε_{∞}	1.0300	1.4447
$\omega_p(\text{rad.s}^{-1})$	1.3064×10^{16}	1.3280×10^{16}
$\gamma(\text{rad.s}^{-1})$	1.1274×10^{14}	9.1269×10^{13}
A_1	0.86822	-1.5951
$\Omega_1(\text{rad.s}^{-1})$	4.0812×10^{15}	8.2749×10^{15}
$\phi_1(\text{rad})$	-0.60756	3.1288
$\Gamma_1(\text{rad.s}^{-1})$	7.3277×10^{14}	5.1770×10^{15}
A_2	1.3700	0.25261
$\Omega_2(\text{rad.s}^{-1})$	6.4269×10^{15}	6.1998×10^{15}
$\phi_2(\text{rad})$	-0.087341	-1.5066
$\Gamma_2(\text{rad.s}^{-1})$	6.7371×10^{14}	5.4126×10^{14}
Φ	0.45427	0.23877

Tableau 3.1 – Paramètres optimisés du modèle D2CP pour l'Or et l'Argent obtenus dans la gamme optique 400 – 1000 nm [123].

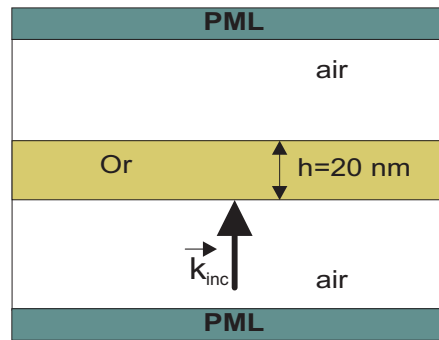


Figure 3.1 – Couche d'or d'épaisseur $h = 20$ nm, éclairée par une onde plane en incidence normale. L'air constitue les milieux incident et transmis ($\varepsilon = 1$).

3.2.2 Tests de validation

3.2.2.1 Test 0D

La validation du code FDTD ainsi obtenu est réalisée sur une structure 0D périodique (infinie dans le plan Oxy) et finie dans la direction z où les conditions aux limites sont décrites par les PML de Bérenger [110, 111]. La figure 3.1 illustre la géométrie de la structure considérée et constituée d'une couche d'Or de 20 nm d'épaisseur et entourée d'air. Un calcul de transmission est effectué sur l'intervalle de longueurs d'onde 400 – 1000 nm couvrant le domaine du visible (proche UV à proche IR) et pour une polarisation transverse électrique TE (champ électrique parallèle à Oy). Nos résultats FDTD sont alors comparés aux résultats théoriques (spectre de transmission analytique) comme le montre la figure 3.2. On notera le très bon accord entre notre calcul FDTD et la théorie. L'erreur relative calculée selon la relation $(|T_{FDTD} - T_{analytique}|) / T_{analytique}$ est inférieure à 0.8% dans le domaine visible/proche UV et autour de 1.2% dans le domaine visible/proche IR. De cette comparaison, on pourra conclure positivement quant à la validité de notre code FDTD.

3.2.2.2 Test 2D

Dans cette partie, nous présentons les résultats du test de validation de notre code FDTD sur des structures réelles préalablement étudiées expérimentalement. Nous nous intéresserons pour cela à la structure étudiée par Félidj *et al.* [124] qui consiste en un réseau carré bipériodique (de même période $\Lambda = 300$ nm dans les directions Ox et Oy) de nanoparticules d'or disposées sur une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO pour Indium Tin Oxyde¹) surplombant un substrat en verre. L'ensemble de la structure est entouré d'air. Les nanoparticules sont de forme oblate telles que le petit axe soit perpendiculaire à la couche d'ITO.

1. L'ITO, comme les autres oxydes métalliques SnO_2 , ZnO , ..., est un matériau transparent conducteur employé comme substrat dans de nombreuses applications : cellules solaires en couches minces, organiques ou inorganiques, LCD, ... Le plus souvent déposé sur verre, il est également disponible sur plastique pour des composants spécifiques : afficheurs, verres ophtalmiques, ...

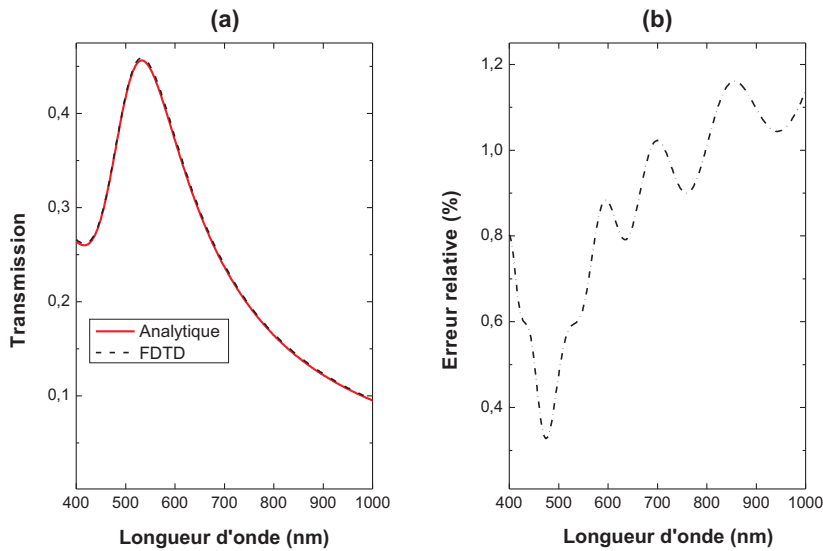


Figure 3.2 – Variation du coefficient de transmission en fonction de la longueur d'onde pour une couche d'or 0D périodique entourée d'air éclairée en incidence normale par une onde plane polarisée TE . (a) Comparaison entre les résultats analytiques et les calculs FDTD. (b) Évolution de l'erreur relative entre les deux calculs.

Dans le but de montrer l'effet de la forme de la particule sur la longueur d'onde de résonance plasmon de surface λ_{SP} , deux échantillons avec un rapport d'aspect r différent ont été élaborés ($r = \frac{d}{h}$ est défini comme le rapport du diamètre d de la section circulaire de la nanoparticule, qui a pour valeurs 110 et 154 nm, et de sa hauteur h , qui a pour valeurs 60 et 30 nm respectivement). Des spectres d'extinction optique ont été expérimentalement obtenus pour les deux échantillons (spectres C et D de la figure 2 de [124]). Dans le but de comparer nos résultats de simulation avec ces résultats expérimentaux, nous avons défini une structure FDTD de nanoparticules d'or de forme cylindrique (de hauteur h et de base circulaire, parallèle à la couche d'ITO, de diamètre d) déposées sur une couche d'ITO au dessus d'un substrat de verre (voir figure 3.3). Le milieu incident est l'air ($n_1 = 1$) et la lumière transmise (diffraction d'ordre zéro) est mesurée dans le substrat en verre ($n_2 = 1.5$). L'indice de réfraction de l'ITO est fixé à $n = 2$.

Sous incidence normale avec une polarisation parallèle à Ox (idem si elle avait été parallèle à Oy en raison de la symétrie circulaire de ces particules), la transmission T est calculée pour 4 rapports d'aspect différents : $r = 1.8$ ($d = 110$ nm, $h = 60$ nm), $r = 3.1$ ($d = 130$ nm, $h = 42$ nm), $r = 5.1$ ($d = 154$ nm, $h = 30$ nm) et $r = 6.8$ ($d = 170$ nm, $h = 25$ nm). Les spectres d'extinction optique (déterminée par le coefficient $Q = \log\left(\frac{1}{T}\right)$) sont alors tracés en fonction de la longueur d'onde comme le montre la figure 3.4.a. La figure 3.4.b illustre l'évolution des résonances plasmon de surface pour chaque rapport d'aspect r . Nos résultats FDTD sont comparés aux résultats expérimentaux de Félidj *et al* (figure 2 de [124]). Il en ressort un bon accord entre nos calculs FDTD et ceux expérimentalement illustrés dans [124]. Pour $r = 1.8$, une résonance plasmon est détectée à 632 nm, soit une erreur

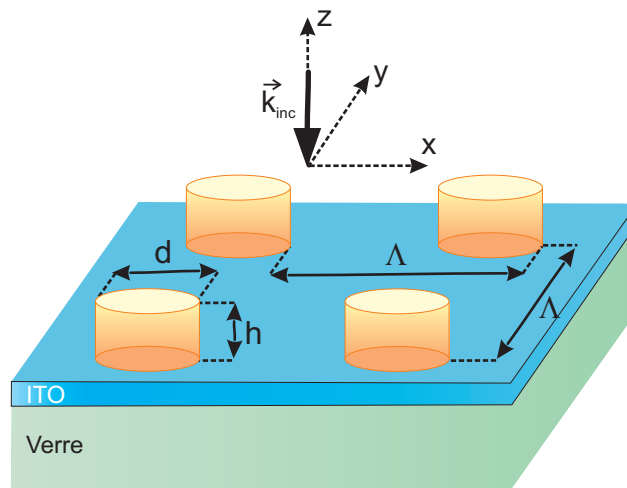


Figure 3.3 – Géométrie de la structure 2D périodique utilisée dans nos calculs FDTD en incidence normale : $\Lambda = 300$ nm , $d = 110, 130, 154$ et 170 nm pour $h = 60, 42, 30$ et 25 nm respectivement.

relative par rapport à la résonance expérimentale ($\lambda_{SP} = 648$ nm) aux alentours de 2%. Pour $r = 5.1$, la résonance plasmon est à 782 nm, soit 1.6% inférieure à la valeur expérimentale ($\lambda_{SP} = 795$ nm). En considérant la difficulté d'approcher les conditions expérimentales, la confrontation de nos résultats FDTD à ceux de la littérature valide notre code dans le cas de structures métalliques bipériodiques.

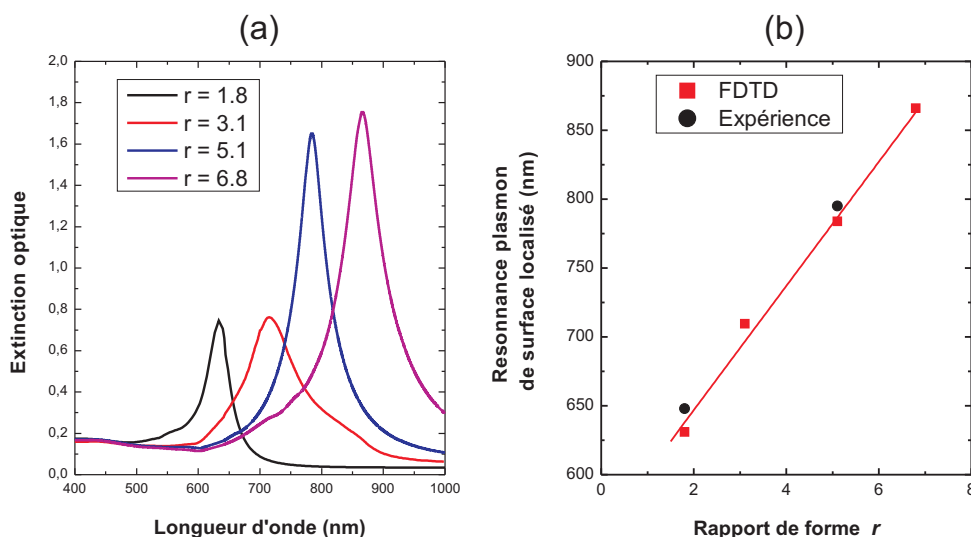


Figure 3.4 – (a) Spectres d'extinction des nanoparticules d'or cylindriques disposées en réseau carré ($\Lambda = 300$ nm) avec différents rapports de forme r . Les spectres sont obtenus pour une incidence normale dans l'air avec une polarisation parallèle à Oy . (b) Résonances plasmons de surface correspondant à chaque rapport de forme des nanoparticules comparées aux valeurs expérimentales de [124].

Au delà de cette validation, on notera un déplacement de la résonance plasmon de surface vers le rouge (grandes longueurs d'ondes) lorsque le rapport d'aspect de la nanoparticule augmente. Ceci est en accord parfait avec des résultats expérimentaux antérieurs [125]. De plus, malgré le fait que le rayon effectif ($a_{eff} = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}$ où V le volume réel de la nanoparticule) est pratiquement le même pour les quatre échantillons étudiés ($a_{eff} = 51.44, 51.06, 51.10$ et 51.36 nm respectivement), une croissance de l'intensité de la résonance plasmon de surface est observée en fonction du rapport d'aspect; ceci résulte exclusivement de l'augmentation de la section efficace d'extinction avec le rapport d'aspect r [3, 26].

3.3 Implémentation dans le cas d'une incidence oblique

3.3.1 Formalisme théorique

Comme énoncé au chapitre 2, la prise en considération de structures périodiques infinies éclairées sous incidence oblique nécessite le recours à un changement de variables pour les composantes électromagnétiques dans le but de surmonter l'inconvénient de la dépendance en fréquence des conditions aux limites périodiques (équations 2.43). Les nouvelles variables du domaine $\vec{P} - \vec{Q}$ vérifient les conditions de périodicité de manière similaire à une incidence normale (équations (2.45)) et s'implémentent dans la grille principale en fonctions des variables intermédiaires $\vec{P}_a - \vec{Q}_a$ (équations (2.50) et (2.51)). Dans le cadre de l'implémentation du modèle D2CP pour des milieux dispersifs, les composantes $P_{xa}, P_{ya}, P_{za}, Q_z, P_z, P_x$ et P_y , et apparaissant dans les équations (2.50.d-2.50.f), (2.51.a-2.51.b) et (2.51.e-2.51.f) respectivement, nécessitent un traitement spécial dans la mesure où elles ne peuvent être calculées telles quelles dans l'algorithme FDTD en raison de la relation de dispersion $\varepsilon(\omega)$. Par conséquent, on considèrera un nouvel ensemble de variables qui s'exprimeront de la même manière que l'équation (3.3).

Implémentation des composantes P_{xa}, P_{ya} et P_{za}

Le calcul de ces trois composantes intermédiaires dans un milieu dispersif se fait exactement de la même manière. Nous ne détaillerons donc le formalisme théorique que pour une seule d'entre elles, la composante P_{xa} par exemple.

Par analogie avec le cas de l'incidence normale (3.3), on introduit une nouvelle composante L_{xa} définie par :

$$L_{xa} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{DCP} \cdot P_{xa} \quad (3.13)$$

L'équation (2.50.d) s'écrira alors comme :

$$\frac{\partial L_{xa}}{\partial t} = \left[\frac{\partial Q_z}{\partial y} - \frac{\partial Q_y}{\partial z} \right] \quad (3.14)$$

Par discrétisation aux différences centrées de cette dernière équation aux dérivées partielles, la mise à jour de cette nouvelle variable s'exprimera comme suit :

$$L_{xa}^{n+1} \left(i+\frac{1}{2}, j, k \right) = L_{xa}^n \left(i+\frac{1}{2}, j, k \right) + \frac{\Delta t}{\Delta y} \left[Q_z^n \left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k \right) - Q_z^n \left(i+\frac{1}{2}, j-\frac{1}{2}, k \right) \right] + \frac{\Delta t}{\Delta z} \left[Q_y^n \left(i+\frac{1}{2}, j, k-\frac{1}{2} \right) - Q_y^n \left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2} \right) \right] \quad (3.15)$$

Par analogie aux équations (3.4), (3.5.a) et (3.5.b), la composante L_{xa} s'exprimera comme :

$$L_{xa} = L_{xaD} + \sum_{p=1}^{p=2} L_{xaCp} \quad (3.16)$$

avec :

$$L_{xaD} = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right] P_{xa} \quad (3.17.a)$$

$$L_{xaCp} = \varepsilon_0 \left[A_p \Omega_p \left(\frac{e^{i\phi_p}}{\Omega_p - \omega - i\Gamma_p} + \frac{e^{-i\phi_p}}{\Omega_p + \omega + i\Gamma_p} \right) \right] P_{xa} \quad (3.17.b)$$

En appliquant les équations (3.8.a) et (3.8.b) sur la composante L_{xa} , le calcul de la composante P_{xa} se fait par l'implémentation des trois équations suivantes :

$$P_{xa}^{n+1} = \frac{1}{\frac{\chi_D}{\alpha_D} + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\chi_p}{\alpha_p} \right)} \left[L_{xa}^{n+1} + \frac{\beta_D}{\alpha_D} L_{xaD}^{n-1} + \frac{4}{\alpha_D} L_{xaD}^n - \frac{\delta_D}{\alpha_D} P_{xa}^{n-1} - \frac{4\varepsilon_0\varepsilon_\infty}{\alpha_D} P_{xa}^n + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\beta_p}{\alpha_p} L_{xaCp}^{n-1} - \frac{4}{\alpha_p} L_{xaCp}^n \right) + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\delta_p}{\alpha_p} \right) P_{xa}^{n-1} \right] \quad (3.18.a)$$

$$L_{xaD}^{n+1} = \frac{1}{\alpha_D} \left[-\beta_D L_{xaD}^{n-1} - 4L_{xaD}^n + \chi_D P_{xa}^{n+1} + \delta_D P_{xa}^{n-1} + 4\varepsilon_0\varepsilon_\infty P_{xa}^n \right] \quad (3.18.b)$$

$$L_{xaCp}^{n+1} = \frac{1}{\alpha_p} \left[-\beta_p L_{xaCp}^{n-1} + 4L_{xaCp}^n + \chi_p P_{xa}^{n+1} + \delta_p P_{xa}^{n-1} \right] \quad (3.18.c)$$

Implémentation des composantes Q_z , P_z , P_x et P_y

Contrairement aux composantes intermédiaires du vecteur \vec{P}_a qui s'implémentent par l'intermédiaire des équations de Maxwell (équations (2.50)), les composantes globales du domaine $\vec{P} - \vec{Q}$ se calculent grâce aux équations (2.51). Dans le milieu dispersif, le calcul de ces composantes nécessite l'introduction d'autres variables et, donc, d'autres équations à l'image de l'exemple que l'on présentera ci-dessous pour le cas de la composante P_z .

L'équation (2.51.b) s'écrira comme suit :

$$\varepsilon \cdot M_z = \frac{k_x}{\omega} Q_{ya} - \frac{k_y}{\omega} Q_{xa} + \frac{k_x^2 + k_y^2}{\mu_0 \omega^2} P_z \quad (3.19)$$

avec :

$$M_z = P_z - P_{za} \quad (3.20)$$

En posant :

$$T_z = \frac{k_x}{\omega} Q_{ya} - \frac{k_y}{\omega} Q_{xa} + \frac{k_x^2 + k_y^2}{\mu_0 \omega^2} P_z \quad (3.21)$$

L'équation (3.19) devient :

$$T_z = \varepsilon \cdot M_z \quad (3.22)$$

Par analogie avec les autres composantes, la discrétisation aux différences centrées en appliquant la transformée de Fourier inverse (équations (3.8)) permet de calculer, à tout instant et en chaque point de la grille, la composante P_z via la nouvelle composante M_z à partir des équations suivantes :

$$M_z^{n+1} = \frac{1}{\frac{\chi_D}{\alpha_D} + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\chi_p}{\alpha_p} \right) - \frac{k_x^2 + k_y^2}{\mu_0 \omega^2}} \left[\frac{k_x^2 + k_y^2}{\mu_0 \omega^2} P_z^{n+1} + \frac{k_x}{\omega} Q_{ya}^{n+1} - \frac{k_y}{\omega} Q_{xa}^{n+1} + \frac{\beta_D}{\alpha_D} T_{zD}^{n-1} + \frac{4}{\alpha_D} T_{zD}^n \right. \\ \left. - \frac{\delta_D}{\alpha_D} M_z^{n-1} - \frac{4\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}{\alpha_D} M_z^n + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\beta_p}{\alpha_p} T_{zCp}^{n-1} - \frac{4}{\alpha_p} T_{zCp}^n \right) + \sum_{p=1}^{p=2} \left(\frac{\delta_p}{\alpha_p} \right) M_z^{n-1} \right] \quad (3.23.a)$$

$$T_{zD}^{n+1} = \frac{1}{\alpha_D} \left[-\beta_D T_{zD}^{n-1} - 4T_{zD}^n + \chi_D M_z^{n+1} + \delta_D M_z^{n-1} + 4\varepsilon_0 \varepsilon_\infty M_z^n \right] \quad (3.23.b)$$

$$L_{x_a C_p}^{n+1} = \frac{1}{\alpha_p} \left[-\beta_p T_{zCp}^{n-1} + 4T_{zCp}^n + \chi_p M_z^{n+1} + \delta_p M_z^{n-1} \right] \quad (3.23.c)$$

$$P_z^{n+1} = M_z^{n+1} + P_{za}^{n+1} \quad (3.23.d)$$

Les équations de mises à jour des composantes Q_z , P_x et P_y dans le milieu dispersif s'obtiennent avec le même raisonnement à la seule différence que pour Q_z (tout comme pour P_z) quatre équations sont nécessaires pour sa mise à jour, alors que seules trois équations (comme pour les composantes P_{xa} , P_{ya} et P_{za}) le sont pour la mise à jour des composantes P_x et P_y .

3.3.2 Test de validation

Tout comme pour le code en incidence normale, notre code FDTD en incidence oblique est validé par des tests effectués sur des structures métalliques (en or) 0D et 2D périodiques. Nos simulations sont comparées aux résultats théoriques et expérimentaux. Les paramètres du modèle D2CP implémenté dans notre code sont les mêmes que ceux utilisés dans le cas de l'incidence normale (tableau 3.1) et l'espace libre dans la troisième direction est modélisé par les PML de Bérenger.

3.3.2.1 Test 0D

La structure de validation est illustrée sur La figure 3.5.a, identique à celle du cas en incidence normale, avec une couche d'or de hauteur $h = 30$ nm illuminée sous un angle d'incidence de 40° . Les spectres de transmission, dans la gamme optique 400 – 1000 nm, pour les deux polarisations TE et TM sont représentés sur les figures 3.5.b et 3.5.c respectivement, et dans lesquelles nos calculs FDTD sont comparés aux calculs analytiques. Il en ressort un très bon accord entre les deux calculs. Pour les deux polarisations, l'erreur relative maximale n'excède pas 0.12% (figures 3.5.d et 3.5.e).

Pour appuyer encore plus la validité de notre code, des calculs de transmission sur la même structure ont été menés pour différents angles d'incidence, à une longueur d'onde fixe $\lambda = 600$ nm et pour les deux polarisations TE et TM respectivement (figure 3.6). Les spectres de transmission ont été obtenus dans le domaine $0 \leq \theta \leq 70^\circ$ en accord avec le critère de stabilité (2.52). Notons, dans ce cas que, lorsque $\theta > 70^\circ$, le pas temporel décroît tellement que le temps de calcul devient immense. De plus, comme la majorité des travaux expérimentaux sont fréquemment menés pour des angles d'incidence $\theta < 60^\circ$, l'intervalle considéré dans nos calculs FDTD est suffisant pour vérifier et valider la précision de notre code. La figure 3.6 illustre bien l'accord entre nos calculs FDTD et les calculs théoriques pour les deux polarisations TE et TM . L'erreur relative entre les deux calculs ne dépasse pas 0.25% et 1.5% pour les polarisations TM et TE respectivement. Au dessous de 60° , on observe une décroissance de l'erreur relative au dessous de 0.1% pour les deux polarisations.

Globalement, et sachant que ces erreurs peuvent encore être minimisés en diminuant les pas de discrétisation spatiaux et en augmentant l'épaisseur des couches PML, la validité et la précision de notre code FDTD dans la description de structures dispersives 0D périodiques ont été démontrées.

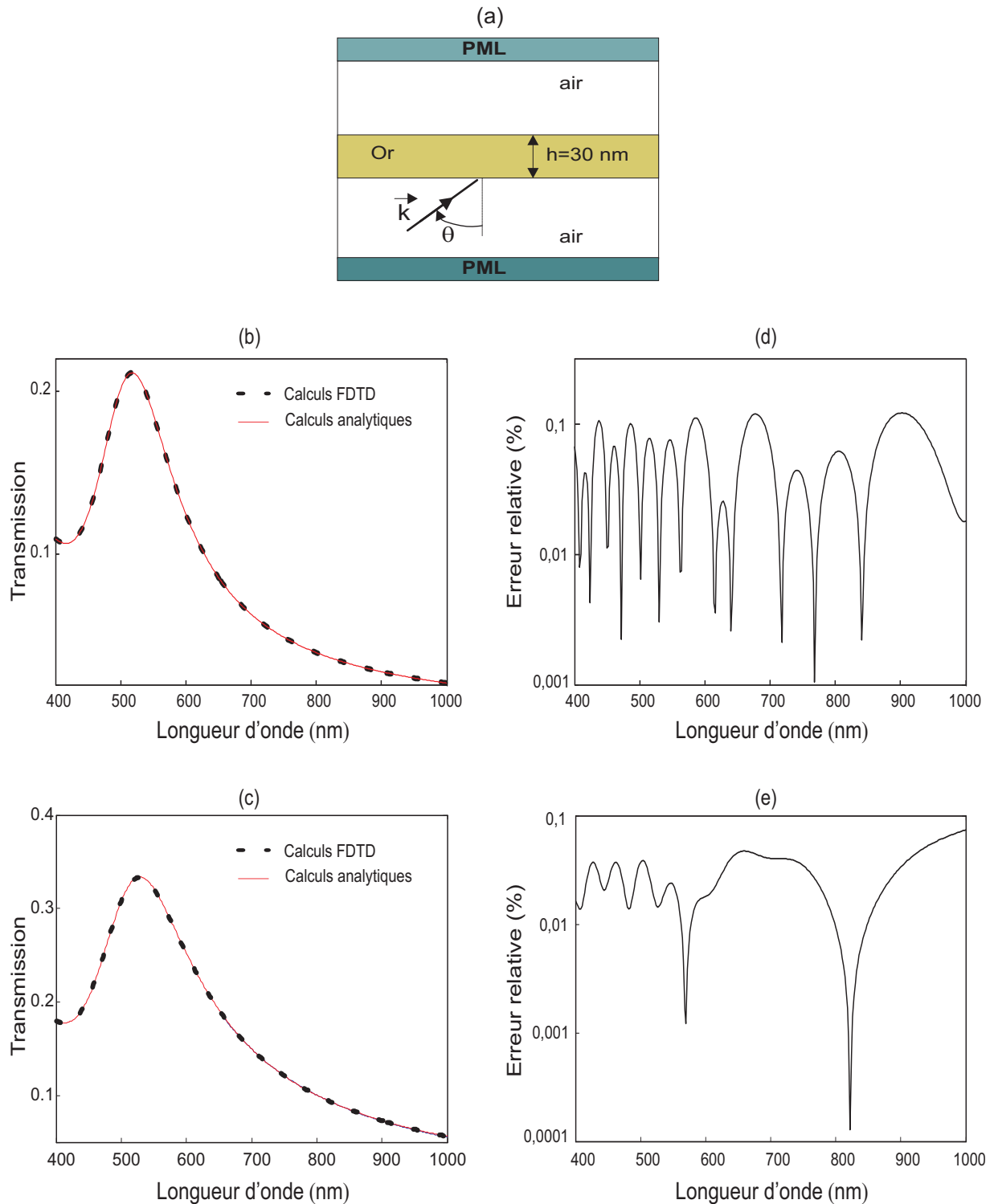


Figure 3.5 – Variation du coefficient de transmission en fonction de la longueur d'onde pour une couche d'or 0D périodique d'épaisseur $h = 30 \text{ nm}$, entourée d'air (a) et illuminée en incidence oblique (angle d'incidence fixe $\theta = 40^\circ$) par une onde plane polarisée *TE* ((b), (d)) et *TM* ((c), (e)). Une comparaison entre Les résultats analytiques et les calculs FDTD est présentée pour chaque polarisation en (b) et (c). Les erreurs relatives entre les deux calculs sont présentées en (d) et (e).

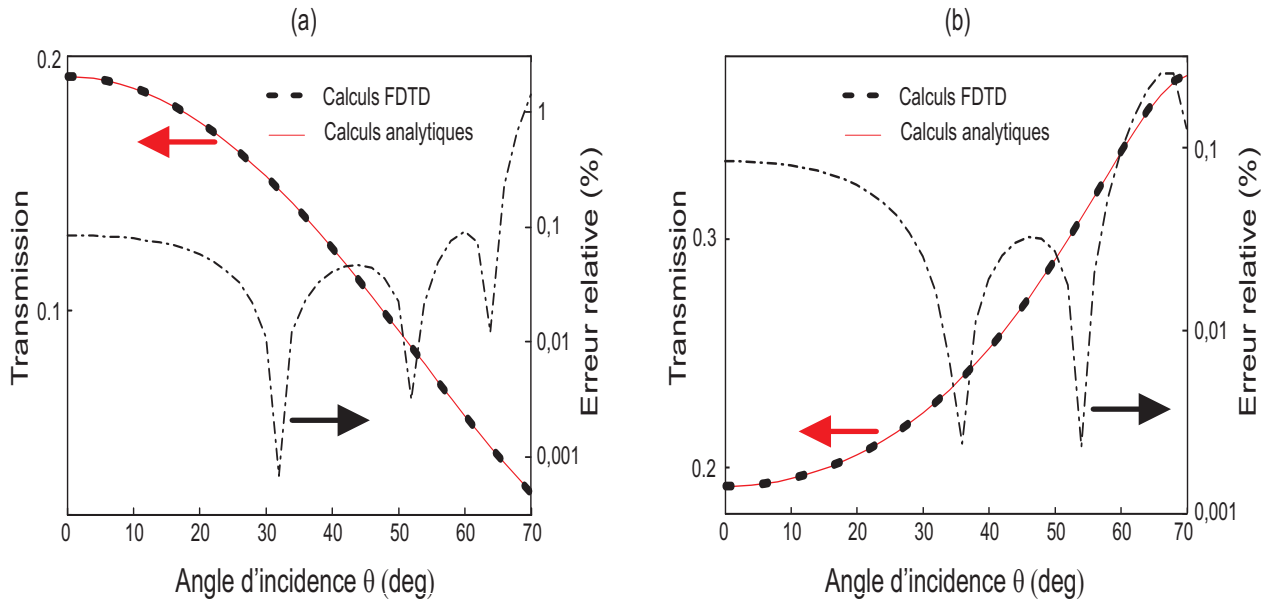


Figure 3.6 – Variation du coefficient de transmission en fonction de l'angle d'incidence pour une couche d'or 0D périodique d'épaisseur $h = 30$ nm, entourée d'air dans le cas d'une polarisation TE (a) et TM (b). Une comparaison entre Les résultats analytiques et FDTD est présentée pour chaque polarisation en même temps que les erreurs relatives. La longueur d'onde de l'onde incidente est fixée à $\lambda = 600$ nm.

3.3.2.2 Test 2D

Le test de validation 2D est effectué dans le cadre des travaux expérimentaux sur la diffusion Raman exaltée en surface à travers un réseau métallique. La structure bipériodique considérée est celle étudiée par Félidj *et al* [126]. Elle consiste en un réseau de nanoparticules d'or au dessus d'une couche d'ITO (30 nm d'épaisseur) déposée sur un substrat en verre (échantillon B de la référence [126]). Ces nanoparticules ont une forme prolate (section parallèle au plan d'ITO de diamètres $d_x = 210$ nm, $d_y = 110$ nm et de hauteur $h = 45$ nm) et sont disposées dans un réseau rectangulaire (de périodes $\Lambda_x = 325$ nm parallèle à Ox et $\Lambda_y = 310$ nm parallèle à Oy). Des spectres d'extinction optique ont été obtenus expérimentalement pour différents angles d'incidence avec des ondes planes linéairement polarisée TE (parallèlement à la direction Oy) (figure 3.8.a).

Dans le but de valider notre code avec ces résultats expérimentaux, une structure FDTD similaire a été définie (figure 3.7). Des nanoparticules cylindriques couchées (avec les mêmes dimensions) ont été déposées sur une couche d'ITO de même épaisseur au dessus d'un substrat en verre. Le milieu incident est l'air ($n_1 = 1$) et la transmission de la lumière est mesurée dans le verre ($n_2 = 1.53$). L'indice de réfraction de l'ITO est fixé à $n = 2$.

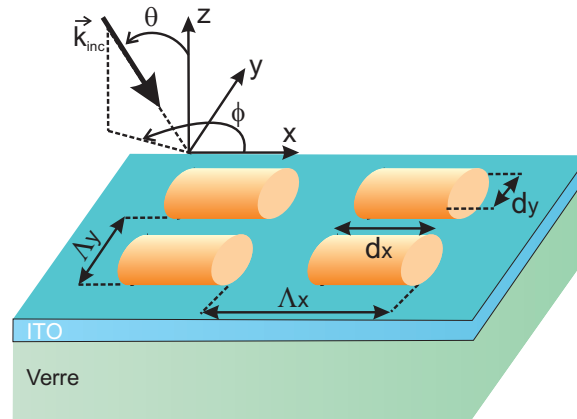


Figure 3.7 – Géométrie de la structure modélisée dans nos calculs FDTD : $d_x = 210$ nm, $d_y = 110$ nm, $\Lambda_x = 325$ nm et $\Lambda_y = 310$ nm. Les nanoparticules d'Or ont une hauteur $h = 45$ nm.

Les calculs de transmission pour différents angles d'incidence, allant de 0° à 70° avec un pas de 5° , ont permis de tracer les spectres d'extinction dans la gamme optique (figure 3.8.b). La comparaison des deux spectres fait ressortir un assez bon accord dans le comportement et dans les valeurs des longueurs d'ondes de résonance. Dans nos calculs, une résonance plasmon est détectée à 605 nm soit, au vu des résultats expérimentaux ($\lambda_{SP} = 620$ nm), une erreur relative assez faible (autour de 2%) qui permet de valider notre code dans le cas de structures métalliques à 3 dimensions (bipériodiques et finies dans la troisième direction).

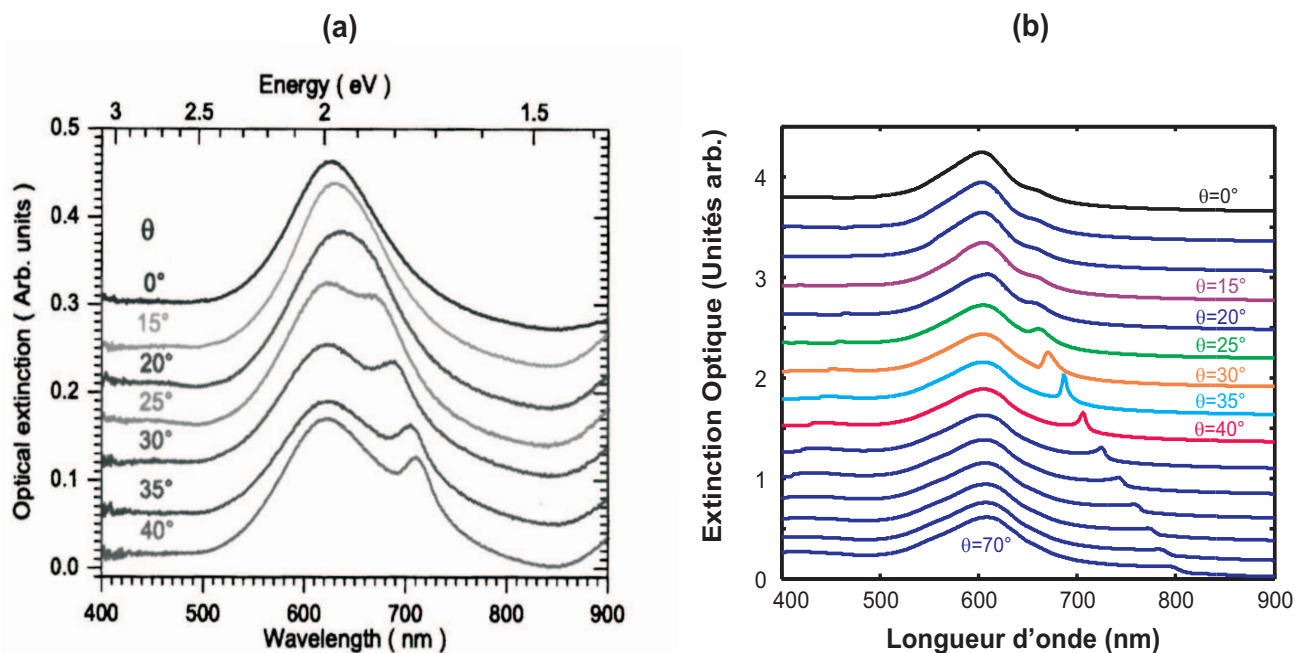


Figure 3.8 – Spectres d'extinction pour différents angles d'incidence avec une polarisation TE (parallèle à Oy) : (a) Résultats expérimentaux de l'échantillon B [126] et (b) nos résultats FDTD. Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure visibilité .

Les figures 3.8.a et 3.8.b font aussi ressortir un léger déplacement de la résonance plasmon vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à l'apparition d'un second pic caractéristique du premier ordre de diffraction du réseau tel que prédit par la théorie [127,128]. Cette résonance supplémentaire due au réseau sera étudiée plus en détail dans le chapitre 4. Dans nos calculs FDTD ($\lambda_{SP} = 605$ nm), elle apparait pour un angle d'incidence critique ($\theta_C \approx 20^\circ$) dont la valeur est légèrement différente de la celle obtenue expérimentale ($\theta_C \approx 22^\circ$) en raison de l'écart entre les deux longueurs d'onde de résonance, celui-ci pouvant être attribué aussi bien aux erreurs de caractérisation expérimentale qu'au pas de discrétisation de la grille FDTD.

Pour mettre en évidence qualitativement les résonance plasmons ainsi que le mode de diffraction dû au réseau, notre code FDTD offre la possibilité d'établir des cartes d'intensité en champ électrique dans les différents plans médians XZ , YZ de la structure et plus particulièrement en champ proche dans le plan XY (ici dans l'ITO à 10 nm au dessous des nanoparticules d'or). Un exemple de ces cartes d'intensité dans le cas de l'incidence oblique avec un angle $\theta = 40^\circ$, à la longueur d'onde de résonance ($\lambda = 605$ nm), est illustré dans la figure 3.9. On notera en premier lieu la forte absorption de l'intensité du champ dans la structure à travers les coupes XZ et YZ (figures 3.9.c et 3.9.d respectivement). celle-ci se matérialise par une forte concentration et exaltation du champ électrique tout autour des surfaces des nanoparticules d'or (figure 3.9.b). Comme attendu, ce comportement est caractéristique des plasmons de surfaces localisés conséquence des oscillations collectives des électrons autour de chaque particule individuelle dans le réseau.

3.4 Conclusion

Dans cette section, l'interaction de la lumière en incidence normale et oblique avec des nanostructures métalliques périodiques est modélisée via deux codes FDTD intégrant le nouveau modèle D2CP pour tenir compte de la dispersion des métaux nobles. Le formalisme théorique de l'implémentation de ce modèle est détaillé pour les deux cas. Un algorithme SFM-FDTD est implémenté pour résoudre le problème des conditions aux limites périodiques apparaissant dans le cas de l'incidence oblique. Des tests de validation sont présentés. La concordance de nos calculs FDTD avec des résultats théoriques et expérimentaux permettent de valider nos codes. Nous avons pu ainsi démontrer la capacité de nos codes FDTD à bien décrire les propriétés optiques des structures métalliques ainsi que la cartographie du champ électrique au voisinage de celles-ci. C'est donc tout naturellement qu'ils seront exploités dans l'étude paramétrique des spectres d'extinction de structures métalliques périodiques à base de nanoparticules d'or et d'argent. Ceci constituera l'objet du chapitre suivant.

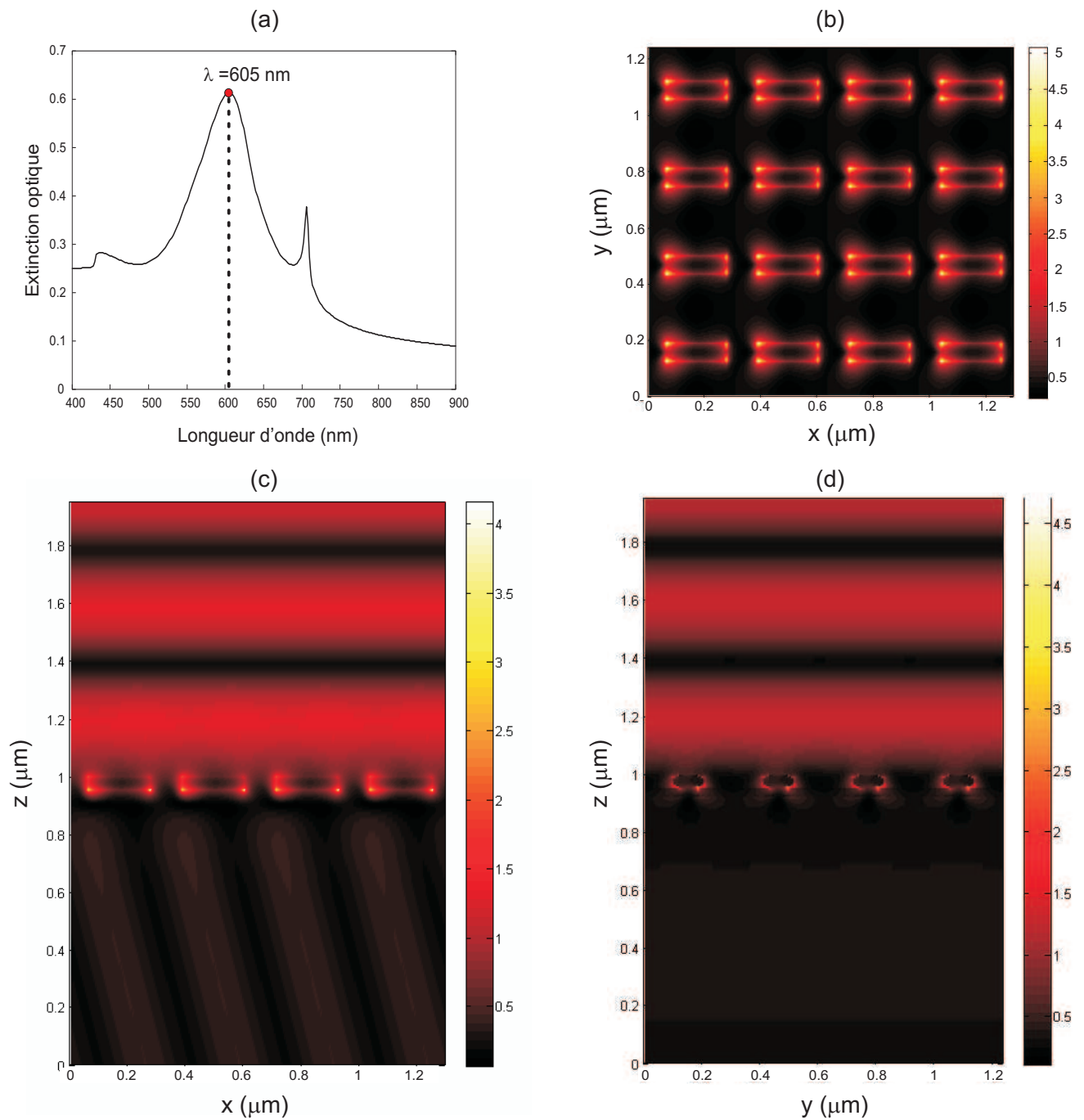


Figure 3.9 – Cartes d'intensité du champ électrique, pour un angle d'incidence $\theta = 40^\circ$ à la résonance plasmon $\lambda = 605$ nm. (b) Coupe XY à l'intérieur de la couche ITO (10 nm au dessous de la nanostructure d'or). (c) Coupe dans le plan médian XZ. (d) Coupe dans le plan médian YZ.

MODÉLISATION DES PLASMONS DE SURFACE LOCALISES

4.1 Introduction

Dans la deuxième partie de notre travail, nous nous intéresserons à la modélisation par la méthode FDTD des propriétés optiques de nanoparticules métalliques (or et/ou argent) disposées périodiquement sur un substrat éclairé en incidence normale ou oblique avec une polarisation linéaire. Nos deux codes sont exploités pour le calcul des spectres d'extinction de ces nanostructures dans le but de contrôler l'effet de différents paramètres géométriques sur la position et la largeur des bandes d'extinction. Cette étude peut s'avérer utile en vue des diverses applications d'exaltation de surface résultant de l'excitation des plasmons de surfaces localisés dont la résonance est très sensible à tout changement des propriétés physicochimiques des nanoparticules (nature, forme, taille,...) et du milieu environnant.

De plus en plus d'études expérimentales portent sur la réponse optique linéaire d'assemblées de nanoparticules (de formes et de tailles diverses) avec une répartition spatiale ordonnée à deux dimensions [129, 130]. L'arrangement périodique de ces nanoparticules, contrairement à une répartition aléatoire, peut donner lieu à des effets inhérents au contrôle de la phase du champ électrique local. De plus, le contrôle de l'organisation spatiale (nature du réseau et période), de la forme et de la taille permet d'entrevoir des matériaux avec une réponse optique « sur mesure ». Dans cette section, nous présentons les résultats de nos simulations sur des réseaux 2D périodiques (périodiques suivant deux directions et finis suivant la troisième) déposés sur un substrat (verre et verre/ITO). Comme application, une structure périodique

à base de nanoparticules d'or et d'argent est proposée comme substrat pour l'exaltation en surface de la diffusion Raman.

4.2 Étude paramétrique sur des réseaux 2D périodiques

Dans cette étude, les effets de la forme, taille et nature des nanoparticules sont étudiés dans un premier temps pour différentes polarisations afin d'essayer de mettre en évidence la prépondérance des uns et des autres dans le contrôle de la résonance plasmon. On démontrera ensuite l'effet de la périodicité et de l'angle d'incidence qui jouent également un rôle important dans la position et la largeur des bandes d'extinction en plus de l'apparition de bandes d'extinction supplémentaires caractéristiques du premier ordre de diffraction dans le plan du réseau.

Précisons dans ce qui suit que nos résultats FDTD, notamment les valeurs des longueurs d'ondes LSPR, seront affectés d'une erreur absolue égale au pas de discrétisation utilisé dans nos codes de calcul (inférieur ou égal à 5 nm selon la taille de la nanoparticule à l'intérieur de la grille de calcul et le nombre de points nécessaires pour bien la décrire). Ce choix est dicté par l'effet non négligeable joué par le pas de discrétisation dans la précision des calculs FDTD.

4.2.1 Effet de la forme, de la taille et de la composition des nanoparticules

L'effet de la composition et de la forme des nanoparticules est étudié en choisissant les deux métaux nobles : or et argent avec deux géométries différentes en tenant compte des deux polarisations linéaires dans le plan du réseau. Ces nanoparticules sont arrangées suivant un réseau bipériodique carré et déposées sur un substrat en verre ($n = 1.53$). Les géométries considérées sont celles de l'ellipsoïde et du plot cylindrique avec une hauteur fixe ($h = 50$ nm) et une distance inter particules (de bord à bord) fixe suivant les deux directions du plan du réseau (200 nm). Le grand axe de l'ellipsoïde et de la base du cylindre sont fixés à 160 nm et leurs petits axes à 100 nm. Les spectres d'extinction obtenus en incidence normale avec les deux polarisations linéaires possibles sont illustrés sur la figure 4.1.

En observant ces spectres d'extinction, nous remarquons que, pour une géométrie donnée, la LSPR des nanoparticules d'or est décalée vers les grandes longueurs d'onde en comparaison avec celle de l'argent pour les deux polarisations étudiées. Ce décalage peut s'expliquer par les propriétés optiques différentes des deux métaux via la fonction diélectrique de l'argent qui possède une partie imaginaire plus faible que celle de l'or dans le domaine du visible.

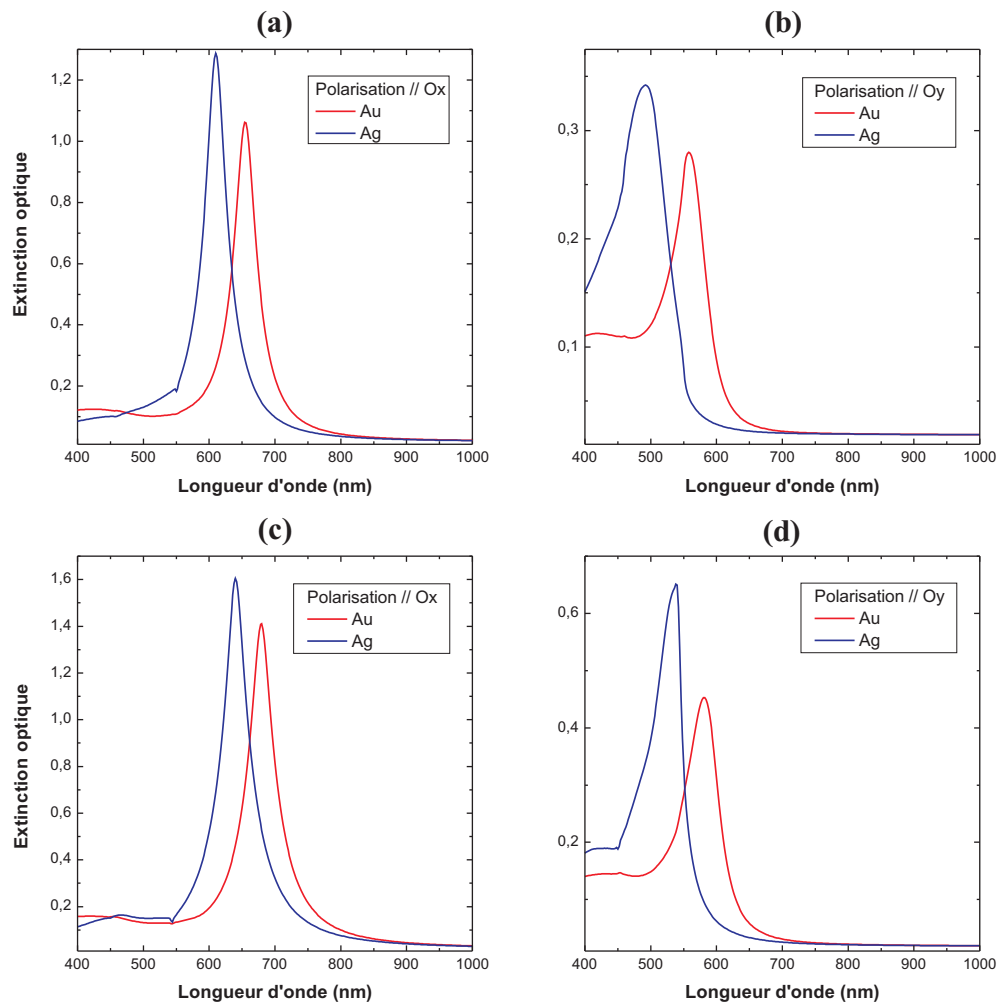


Figure 4.1 – Spectres d’extinction pour l’or et l’argent. Ellipsoïdes dans le cas d’une polarisation suivant le grand axe parallèle à Ox (a) et d’une polarisation suivant le petit axe parallèle à Oy (b). Plots cylindriques à base elliptique dans le cas d’une polarisation suivant le grand axe de la base parallèle à Ox (c) et d’une polarisation suivant le petit axe de la base parallèle à Oy (d).

Pour une même composition, et selon la forme des nanoparticules, nous notons aussi un décalage vers les grandes longueurs d’onde lorsqu’on passe d’une forme ellipsoïdale vers une forme cylindrique pour les deux polarisations. Cette différence est logiquement attribuée à l’effet de la géométrie dans laquelle le volume et la surface peuvent jouer un rôle plus ou moins important qu’il est difficile d’identifier. En effet, en comparant ces deux paramètres, on s’aperçoit que le volume de l’ellipsoïde (donc sa polarisabilité) est supérieur à celui du cylindre tandis que la surface du cylindre (où les électrons de conduction oscillants sont susceptibles de s’accumuler) est supérieure à celle de l’ellipsoïde. On peut aussi associer ce décalage vers le rouge de la LSPR à l’asymétrie des nanoparticules qui est moins importante dans le cas du cylindre par rapport à l’ellipsoïde.

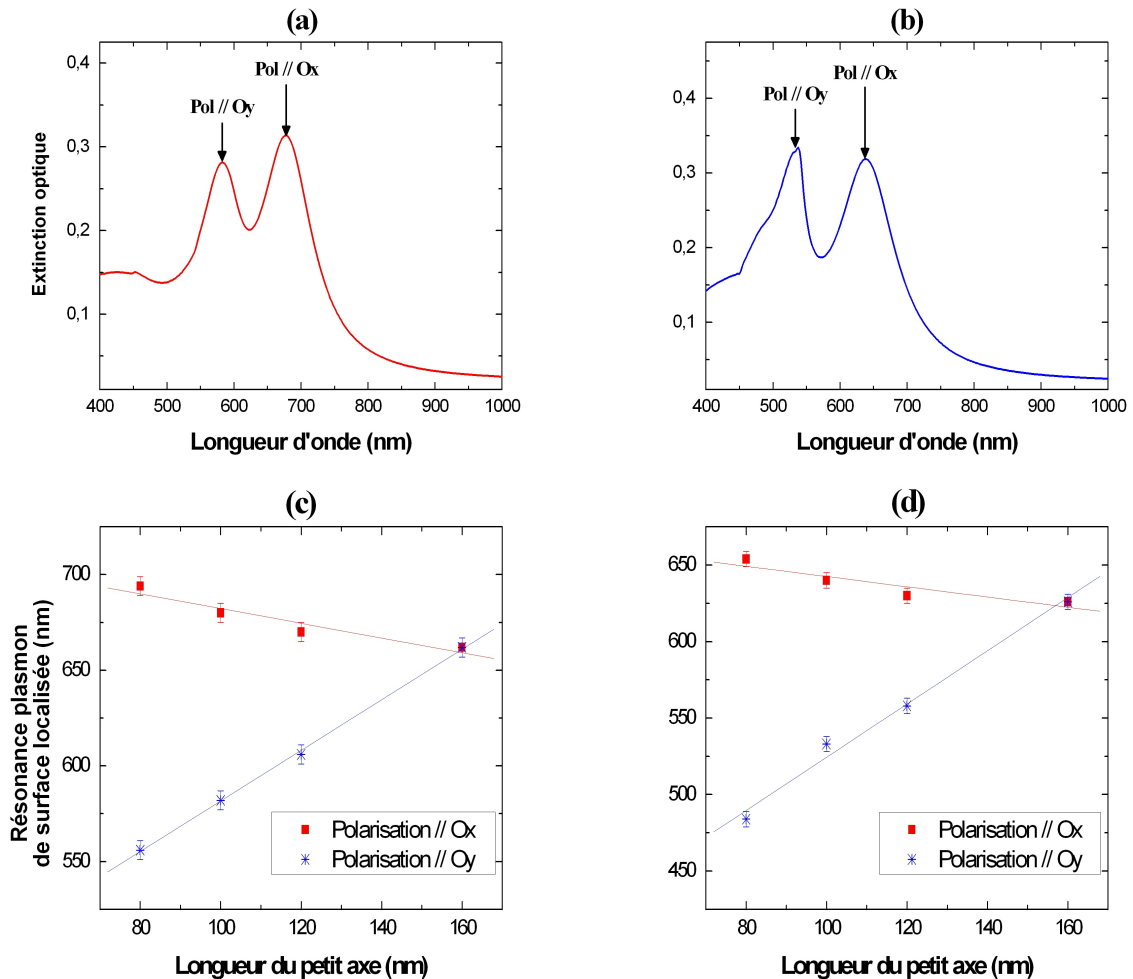


Figure 4.2 – Spectre d’extinction pour une nanostructure périodique (distance inter particules fixe à 200 nm) constituée de plots cylindriques à base elliptique ($d_x = 160$ nm, $d_y = 100$ nm et $h = 50$ nm) pour une polarisation dans le plan du réseau (faisant un angle de 45° avec les axes Ox et Oy) dans le cas de (a) l’or et de (b) l’argent. Évolution de la position de la longueur d’onde LSPR associée aux deux polarisations en fonction du petit axe des plots dans le cas de (c) l’or et de (d) l’argent.

On notera aussi l’effet de la polarisation sur la position de la LSPR. Quelque soit la nature du métal, et pour les deux formes étudiées, lorsque la polarisation de la lumière incidente est parallèle au grand axe de la particule (suivant l’axe Ox dans notre cas), la LSPR est décalée vers les grandes longueurs d’ondes par rapport au cas où la polarisation est parallèle au petit axe (l’axe Oy dans notre cas). Un exemple de spectre d’extinction, pour une polarisation dans le plan du réseau périodique, sur la forme cylindrique (en or et en argent) est illustré sur les figures 4.2.a et 4.2.b respectivement. Les deux résonances associées aux deux polarisations précédentes (parallèle au petit et au grand axe) apparaissent simultanément sur le même spectre, aux mêmes positions mais avec des intensités plus faibles que pour le cas des deux spectres distincts pour les deux polarisations indépendantes. En effet, selon que la polarisation linéaire s’approche ou s’éloigne de l’un des deux axes, l’intensité des deux résonances

augmente ou diminue de plus en plus pour ne laisser place qu'à un seul pic. Ce phénomène essentiellement lié à l'asymétrie des particules dans les deux directions disparaît progressivement avec l'augmentation de la longueur du petit axe. Les figures 4.2.c et 4.2.d montrent l'évolution des deux pics associés aux deux polarisations et met en évidence la diminution de la LSPR pour la polarisation parallèle au grand axe en même temps que l'augmentation (beaucoup plus rapide) de la LSPR associée à la polarisation parallèle au petit axe. Les deux LSPR se confondent, comme attendu, lorsque la forme de la base devient circulaire ($d_x = d_y$).

Dans la suite de ce paragraphe, l'effet de la taille des nanoparticules, qui peut être également considéré comme un effet de forme, est étudié pour un réseau de plots cylindriques à base circulaire afin de s'affranchir de l'effet de la polarisation de la lumière incidente. Pour une même distance entre particules (200 nm dans les deux directions), nous avons représenté la longueur d'onde de la LSPR en fonction du diamètre des plots pour différentes hauteurs h (figures 4.3.a et 4.3.b). Nous constatons un déplacement quasi-linéaire de la position de la LSPR vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'on augmente le diamètre des plots. L'existence de légères différences entre les pentes en fonction de la hauteur peut s'expliquer par un confinement plus ou moins important des plasmons de surface dans la particule. D'après la théorie de Mie, ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde serait dû à l'accroissement du volume du fait de l'augmentation du diamètre des plots. Cette augmentation du volume des nanoparticules entraîne un accroissement de leur polarisabilité, élevant ainsi l'intensité de leur extinction optique comme le montre les figures 4.3.c et 4.3.d. Toutefois, ces mesures ne permettent pas de mettre en évidence la prédominance de l'effet de forme ou du volume sur la résonance plasmon. En effet, d'après les figures 4.3.a et 4.3.b, lorsqu'on augmente la hauteur des nanoparticules (donc leur volume) en gardant constant le diamètre des plots et la distance entre particules, la longueur d'onde LSPR se décale vers les petites longueurs d'onde contrairement à ce qui est prédit par la théorie. Ce résultat permet de conclure quant à la prédominance de l'effet de forme sur le contrôle de la résonance plasmon. Cet effet peut être caractérisé par le « rapport de forme » donné par le rapport $\frac{d}{h}$ dont l'accroissement entraîne un décalage de la LSPR vers les grandes longueurs d'onde.

4.2.2 Effet du substrat

Jusque là, nous avons réalisé nos simulations sur des nanoparticules de tailles et de formes différentes déposées sur un substrat en verre. Les applications fondamentales et technologiques exploitant la plasmonique dans l'exaltation du champ électrique et l'extinction optique font usage de différents types de matériaux intermédiaires déposés en couches minces sur le substrat comme l'indium pour ses propriétés d'adhérence sur le verre. Dopé à l'étain (pour donner l'ITO), il représente le matériau idéal pour réaliser des électrodes transparentes dans les cellules photovoltaïques organiques multicouches [131], des plateformes de bio-capteurs électrochimiques [132, 133] ou dans l'élaboration de substrats pour la diffusion Raman exaltée en surface (voir tests de validation 2D) [124, 134]. Cette propriété de transparence est

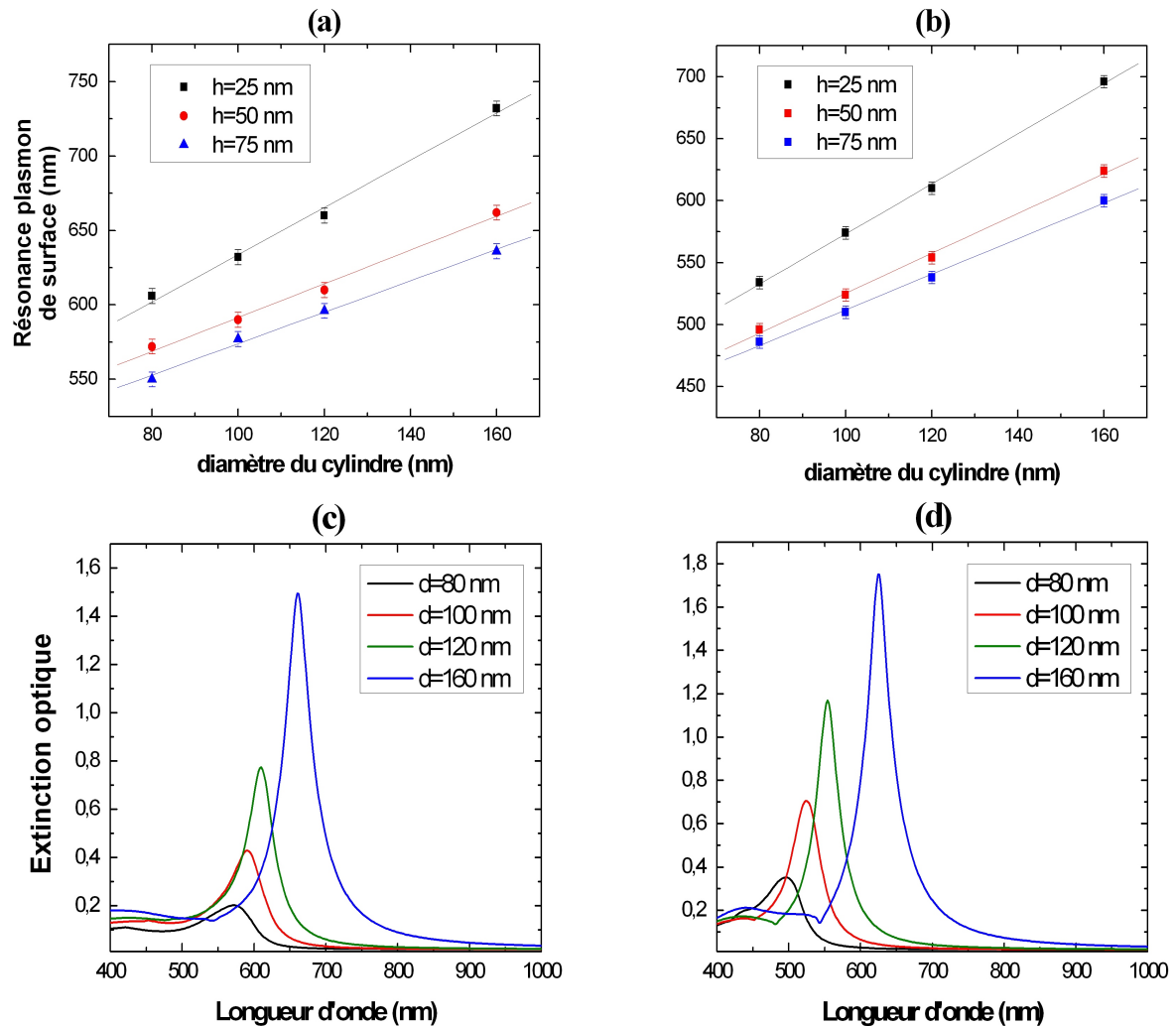


Figure 4.3 – Évolution de la position de la longueur d’onde LSPR en fonction du diamètre des plots cylindriques (distance bord à bord de 200 nm) en or (a) et en argent (b) pour différentes hauteurs. Un exemple des spectres d’extinction de ces plots cylindriques est donné pour une hauteur fixe $h = 50$ nm et pour différentes valeurs du diamètre des plots dans le cas de l’or (c) et de l’argent (d).

confirmée par les spectres d’extinction optique obtenus pour des couches d’ITO de différentes épaisseurs déposées sur un substrat en verre (figure 4.4). Pour une épaisseur inférieure à 40 nm, l’extinction est négligeable sur tout la gamme du visible. Cette dernière augmente avec l’épaisseur et son maximum d’intensité se décale vers les grandes longueurs d’onde sans toutefois dépasser une valeur limite qui reste assez faible.

Si pour certains, la présence de la couche d’ITO complique l’analyse et rend la physique sous-jacente plus difficile à percer ou à démêler [135], pour d’autres, de tels systèmes peuvent conduire à une physique riche lorsque la couche d’ITO est assez épaisse pour supporter des modes guidés d’ondes (plasmons de surface délocalisés) pouvant interagir avec la LSPR [136].

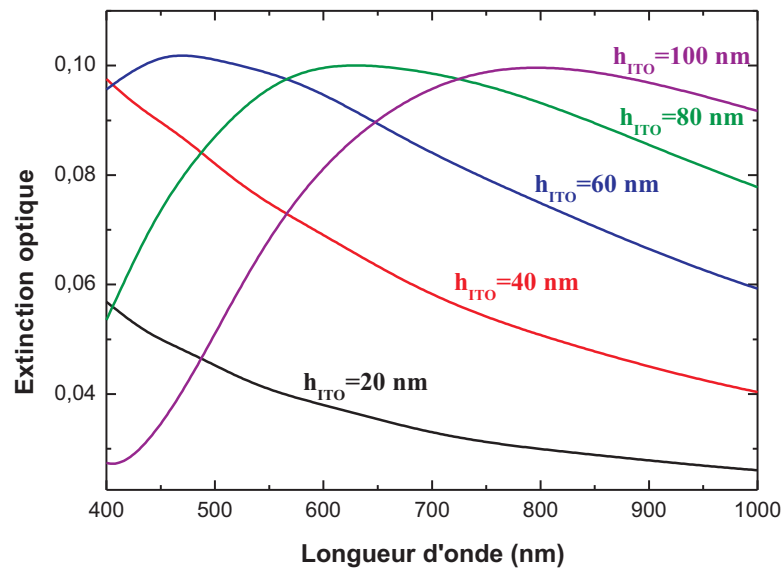


Figure 4.4 – Spectres d’extinction optique en incidence normale pour une couche mince d’oxyde d’étain indium, de différentes épaisseurs, déposée sur un substrat en verre.

L’effet de cette couche intermédiaire est étudié en reprenant la structure périodique ($\Lambda = 300\text{ nm}$) de plots cylindriques à base circulaire ($d = 100\text{ nm}$, $h = 50\text{ nm}$) arrangés au dessus d’une couche d’ITO, de différentes épaisseurs, et déposée sur un substrat en verre. La figure 4.5.a montre l’évolution des bandes d’extinction associées à la résonance plasmon en fonction de l’épaisseur de la couche d’ITO. On notera le déplacement vers le rouge de la résonance plasmon associé à une augmentation de l’intensité d’extinction lorsque l’épaisseur d’ITO augmente. Cependant, on remarquera une stagnation de la valeur de la LSPR au delà d’une certaine épaisseur de la couche d’ITO (autour de 40 nm dans notre cas) comme le montre la figure 4.5.b.

Lorsque les nanoparticules d’or sont directement déposées sur le substrat en verre en étant encastrées (en totalité ou en partie) dans la couche d’ITO surplombant ce même substrat, les spectres d’extinction font apparaître une bande d’extinction supplémentaire qui vient s’ajouter à la résonance plasmon des particules d’or individuelles et qu’on pourrait attribuer à l’interaction entre les particules d’or et la couche d’ITO sur laquelle pourrait se créer des plasmons-polaritons de surface se propageant le long de l’interface air-ITO (voir figure 4.6). Tout comme pour la résonance plasmon des particules d’or, le maximum de cette bande supplémentaire subit aussi un déplacement vers les grandes longueurs d’ondes au fur et à mesure que l’épaisseur de l’ITO augmente et que l’incrustation des particules d’or devient totale. Dans cette dernière configuration, le spectre d’extinction fait ressortir une bande unique plus large et plus amortie en raison de la possible extension spectrale des deux

phénomènes liés aux particules individuelles et à l'interaction particules-réseau à l'intérieur de l'ITO.

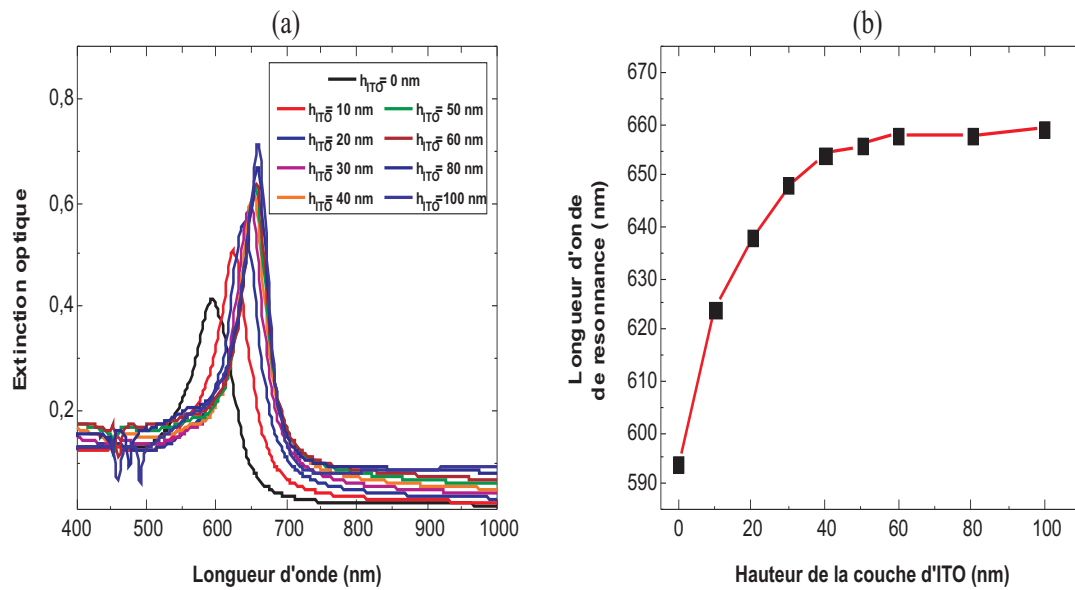


Figure 4.5 – (a) Spectres d'extinction d'un réseau périodique de plots cylindriques ($d = 100$ nm, $h = 50$ nm et $\Lambda = 300$ nm) déposés sur une couche d'ITO de différentes épaisseurs au dessus d'un substrat en verre. (b) Évolution de la longueur d'onde de la LSPR en fonction de l'épaisseur des couches d'ITO.

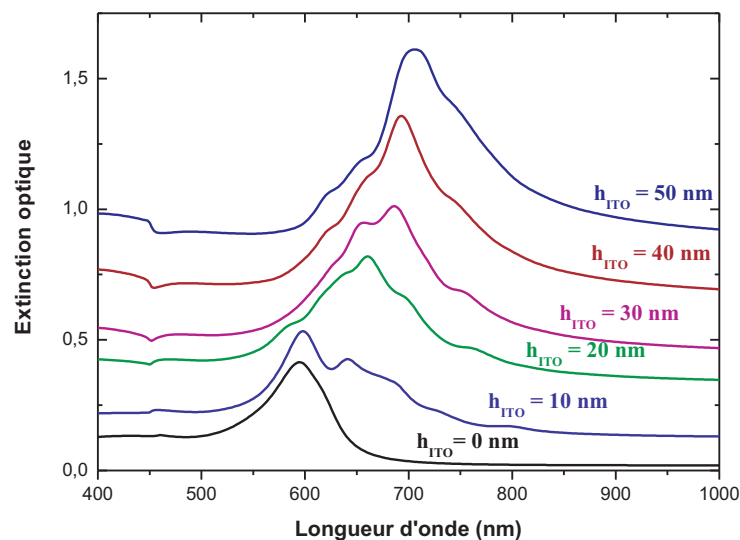


Figure 4.6 – Spectres d'extinction optique en incidence normale de nanoparticules d'or, de forme cylindrique à base circulaire ($d = 100$ nm et $h = 50$ nm et $\Lambda = 300$ nm), incorporées dans une couche d'ITO de différentes épaisseurs sur un substrat en verre. Les différents spectres sont décalés verticalement vers le haut pour une meilleure visibilité.

4.2.3 Effet de la période. Premier ordre diffracté

En essayant de s'approchant des conditions expérimentales, l'effet de la période (ou constante du réseau) sur l'évolution de la LSPR est étudié sur une structure infinie bipériodique de plots cylindriques déposés sur une couche d'ITO d'épaisseur 30 nm au dessus d'un substrat en verre (d'indice de réfraction $n = 1.53$) (voir figure 3.3). Les plots cylindriques ont une base circulaire de diamètre $d = 100$ nm, une hauteur $h = 40$ nm et sont disposés périodiquement sur un réseau carré avec une période Λ variant de 200 nm à 750 nm. La structure est éclairée en incidence normale dans le verre avec une polarisation parallèle à l'axe Ox (le comportement sera identique pour une polarisation parallèle à l'axe Oy en raison de la symétrie dans le plan Oxy) et la transmission est mesurée dans l'air. Les spectres d'extinction pour différentes constantes du réseau sont illustrés dans la figure 4.7 et mettent en évidence la bande d'extinction plasmon dont la longueur d'onde de résonance subit un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes. De plus, on observe une modification significative de la largeur et de la forme de la bande d'extinction, caractéristique de la variation de la durée de vie des plasmons de surface associés. Pour Lamprecht *et al.*, ce déplacement vers le rouge, associé à la modification de la durée de vie des plasmons de surface, apparaît lorsque la constante du réseau s'approche de la longueur d'onde de la LSPR [45]. D'après la théorie de Meier *et al.*, ce déplacement vers le rouge s'explique par le couplage dipolaire et une interférence constructive entre le champ incident et les champs radiatifs au niveau des nanoparticules à chaque fois que des ordres radiatifs rasants (i.e. dans le plan du réseau) sont générés par l'ensemble de ces nanoparticules [127]. La génération de ces ordres radiatifs est régie par la formule des réseaux en transmission :

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2 + m \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \quad (4.1)$$

où n_1 et n_2 sont respectivement les indices du milieu de propagation de l'onde incidente (de longueur d'onde λ) et du milieu de réfraction (substrat ou superstrat). θ_1 et θ_2 représentent dans cet ordre les angles d'incidence et de transmission et m un nombre entier représentant le « mode » ou « ordre de diffraction » dont les valeurs sont associées aux différentes directions de diffraction.

De cette formule, on déduit que les ordres de diffraction commencent à devenir radiatifs pour une constante de réseau critique :

$$\Lambda_C = \frac{m \cdot \lambda}{(n_1 \cdot \sin \theta_1 + n_2)} \quad (4.2)$$

Si on se limite au premier ordre de diffraction ($m = 1$), celui-ci reste évanescents lorsque $\Lambda < \Lambda_C$ (cas $\Lambda = 200$ nm dans la figure 4.7) tel que la seule réponse optique du réseau consiste en une LSPR de l'ensemble des particules isolées du réseau mais avec un élargissement de bande (durée de vie des plasmons plus courte) en comparaison avec une particule isolée. Lorsque le pas du réseau s'approche de cette valeur critique, le premier ordre de diffraction

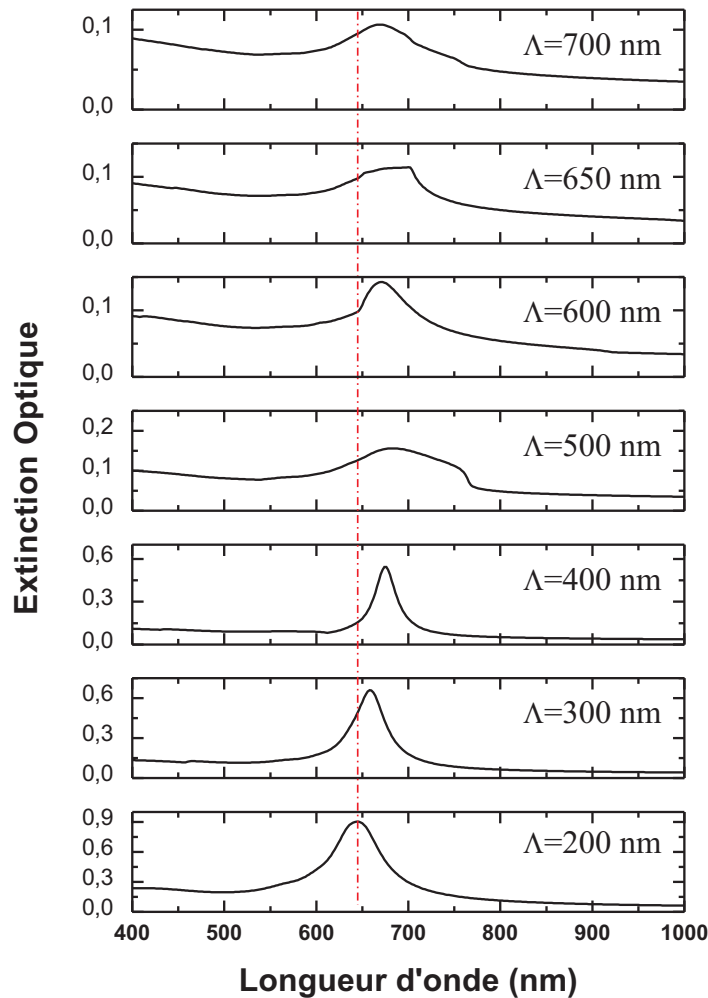


Figure 4.7 – Spectres d’extinction pour un réseau bipériodique de plots cylindriques (diamètre $d = 100$ nm et hauteur $h = 40$ nm) déposés sur un substrat verre/ITO pour différentes valeurs de la constante du réseau.

commence à devenir radiatif dans le plan du réseau. Il en résulte un fort couplage entre les nanoparticules caractérisé par le déplacement vers le rouge observé entre $\Lambda = 200$ nm et $\Lambda = 400$ nm dans la figure 4.7. Pour $\Lambda > \Lambda_C$, le premier ordre diffracté est totalement radiatif sur toute la largeur de la bande plasmon. Il en résulte alors un fort élargissement de bande en parallèle avec un léger décalage de la LSPR vers le bleu ($\Lambda > 400$ nm dans la figure 4.7).

Les positions spectrales des maximum d’extinction ainsi que la durée de vie associée déduite de la largeur de bande des courbes d’extinction (à partir de la relation $\Delta\omega \cdot \tau = 1$) sont représentées en fonction de la constante du réseau dans la figure 4.8. Les deux conditions d’émergence du premier ordre de diffraction : radiation dans le substrat en verre et radiation dans l’air sont représentées par les deux droites $\Lambda_{C,sub} = \frac{\lambda}{1.53}$ et $\Lambda_{C,air} = \lambda$. L’intersection de ces droites avec la courbe d’évolution de la LSPR permet de déterminer

la valeur critique des constantes de réseau à la résonance plasmon $\Lambda_{C,rés,sub}$ et $\Lambda_{C,rés,air}$. Ces deux valeurs ($\Lambda_{C,rés,sub} = 480 \text{ nm}$ $\Lambda_{C,rés,air} = 680 \text{ nm}$) correspondent à un maximum de décalage vers les grandes longueurs d'ondes. Concernant la durée de vie, une première valeur maximale est mesurée pour $\Lambda = 450 \text{ nm} < \Lambda_{C,rés,sub}$ lorsque le premier ordre de diffraction est encore évanescent. Cette valeur correspond à un minimum d'amortissement des oscillations plasmon. Pour $\Lambda = 500 \text{ nm} > \Lambda_{C,rés,sub}$, le premier ordre de diffraction est radiatif dans le substrat et donne lieu à une durée de vie minimale correspondant à un amortissement maximal des oscillations plasmon. La forme asymétrique de la bande d'extinction obtenue pour cette constante de réseau (figure 4.7) peut s'expliquer par son extension sur deux régimes spectraux, l'un non amorti (non radiatif) et un autre fortement amorti. Qualitativement, la même dépendance de la durée de vie en fonction de Λ est observée avant et après $\Lambda_{C,rés,air}$ à cause de l'apparition du premier ordre de diffraction dans l'air. L'évolution est cependant moins importante et moins prononcée en raison du fort amortissement découlant de la présence de champs radiatifs intenses dans le substrat.

Des résultats théoriques récents [129, 130] ont associé l'intensité et la largeur des bandes d'extinction, en plus des interactions inter particules, à la polarisabilité des particules individuelles à la résonance. Ceci implique qu'une amélioration de la signature spectrale du pic de résonance plasmon (séparation entre les deux régimes radiatif et non radiatif) pourrait être obtenue en augmentant la polarisabilité des particules dans le réseau. Nous avons, donc entrepris des calculs de simulation sur le même réseau de plots cylindriques en augmentant

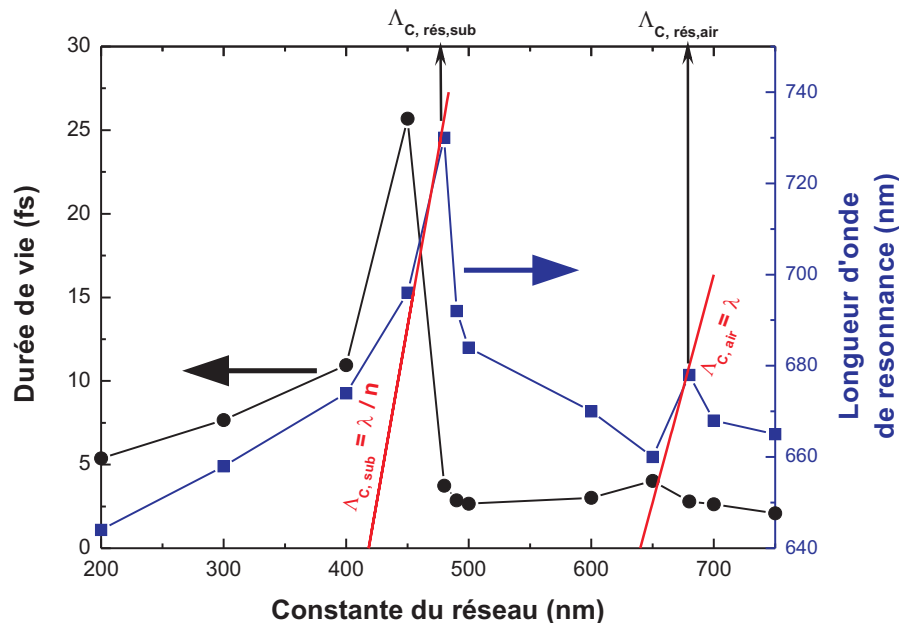


Figure 4.8 – Évolution de la durée de vie (largeurs des bandes d'extinction) et de la LSPR (maxima des bandes d'extinction) en fonction de la constante du réseau. En rouge les droites $\Lambda_{C,sub} = \frac{\lambda}{1.53}$ et $\Lambda_{C,air} = \lambda$.

le volume des particule dans le but d'augmenter leur polarisabilité [3]. Les plots à base circulaire sont remplacés par des plots à base elliptique (petit axe $d_x = 100$ nm, grand axe $d_y = 300$ nm et la hauteur restant invariante) et éclairés sous incidence normale par une lumière polarisée le long du petit axe des nanoparticules (dans la direction Ox) pour ne pas trop modifier la position spectrale de la résonance plasmon par rapport à la précédente configuration. La constante du réseau est fixe dans cette direction ($\Lambda_x = 300$ nm).

Sur la figure 4.9, sont représentés les spectres d'extinctions calculés pour différentes valeurs de la constante du réseau le long de la direction Oy ($350 \text{ nm} < \Lambda_y < 600 \text{ nm}$). Comme prévu, une résonance plasmon des particules individuelles est observée jusqu'à une certaine valeur critique Λ_C de la constante de réseau où une bande d'extinction supplémentaire, due à l'émergence du premier ordre de diffraction, vient s'ajouter avec une signature et une sépa-

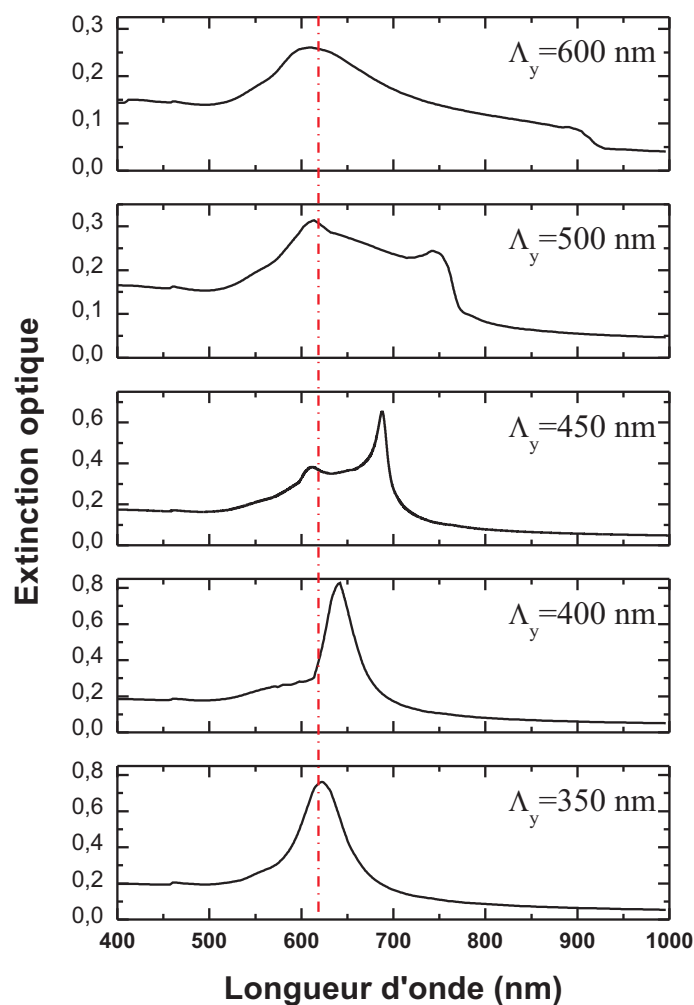


Figure 4.9 – Spectres d'extinction pour un réseau bipériodique de plots cylindriques à base elliptique ($d_x = 100$ nm, $d_y = 300$ nm et $h = 40$ nm) déposés sur un substrat verre/ITO pour différentes valeurs de la constante du réseau. Le champ électrique incident est parallèle à Ox .

ration d'extension spectrale beaucoup plus marquée que pour la configuration précédente. De plus, le premier ordre diffracté devenant de plus en plus radiatif dans le réseau, l'amortissement des plasmons de surface au niveau des particules est de plus en plus important. La figure 4.10 résume l'influence de la constante du réseau Λ_y sur l'évolution des deux pics de résonances : La résonance plasmon au niveau de l'ensemble des particules d'or est déplacée vers le rouge avant de subir un déplacement vers le bleu, ce déplacement coïncidant avec l'apparition du premier ordre diffracté. La longueur d'onde de ce dernier, en accord avec la théorie, subit aussi un déplacement vers le rouge. L'évolution de ce mode satisfait, comme prévu, à la droite de lumière $\Lambda_y = \lambda/1.53$ [45].

Des cartes d'intensité en champ proche (5 nm au dessous et au dessus des nanoparticules d'or) et dans le plan du réseau sont illustrées sur la figure 4.11. Pour la période $\Lambda_y = 350$ nm, à la longueur d'onde de résonance on note le confinement du champ électrique à la surface de chaque nanoparticule avec une intensité maximale plus au moins égale coté incident (dans l'ITO) et transmis (dans l'air) (figure 4.11.a). Ce comportement est caractéristique des plasmons de surfaces localisés résultat des oscillations collectives des électrons à la surface de chaque nanoparticule individuelle. Au delà de la période critique (pour la période $\Lambda_y = 450$ nm par exemple), les deux pics de résonance correspondent à deux comportements différents. Pour la première résonance, la répartition du champ est toujours localisée à la surface de chaque nanoparticule avec une intensité plus faible en raison de l'effet du réseau, même faible, sur l'amortissement des plasmons de surface (figure 4.11.b). Pour la deuxième résonance, la répartition du champ électrique n'est plus localisée mais s'étend sur tout le

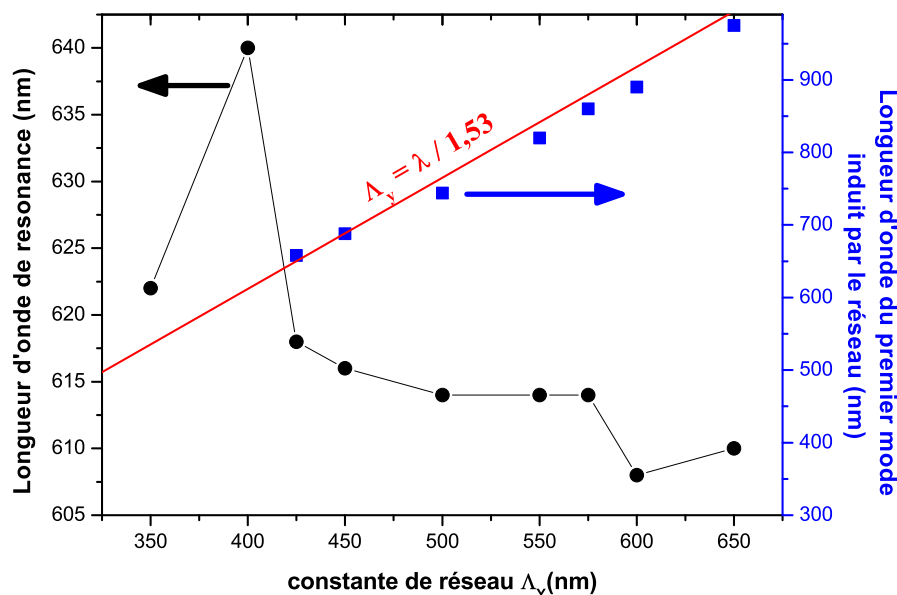


Figure 4.10 – Évolution de la longueur d'onde LSPR et de la longueur d'onde du premier ordre diffracté en fonction de la constante du réseau. En rouge la droite $\Lambda_y = \lambda/1.53$.

réseau le long de l'axe de polarisation Ox (figure 4.11-c). Ce comportement, plus visible en réduisant le contraste, est caractéristique de l'apparition du premier mode de diffraction résultant de l'interaction des plasmons de surfaces entre les particules voisines sur tout le réseau (figure 4.11.d).

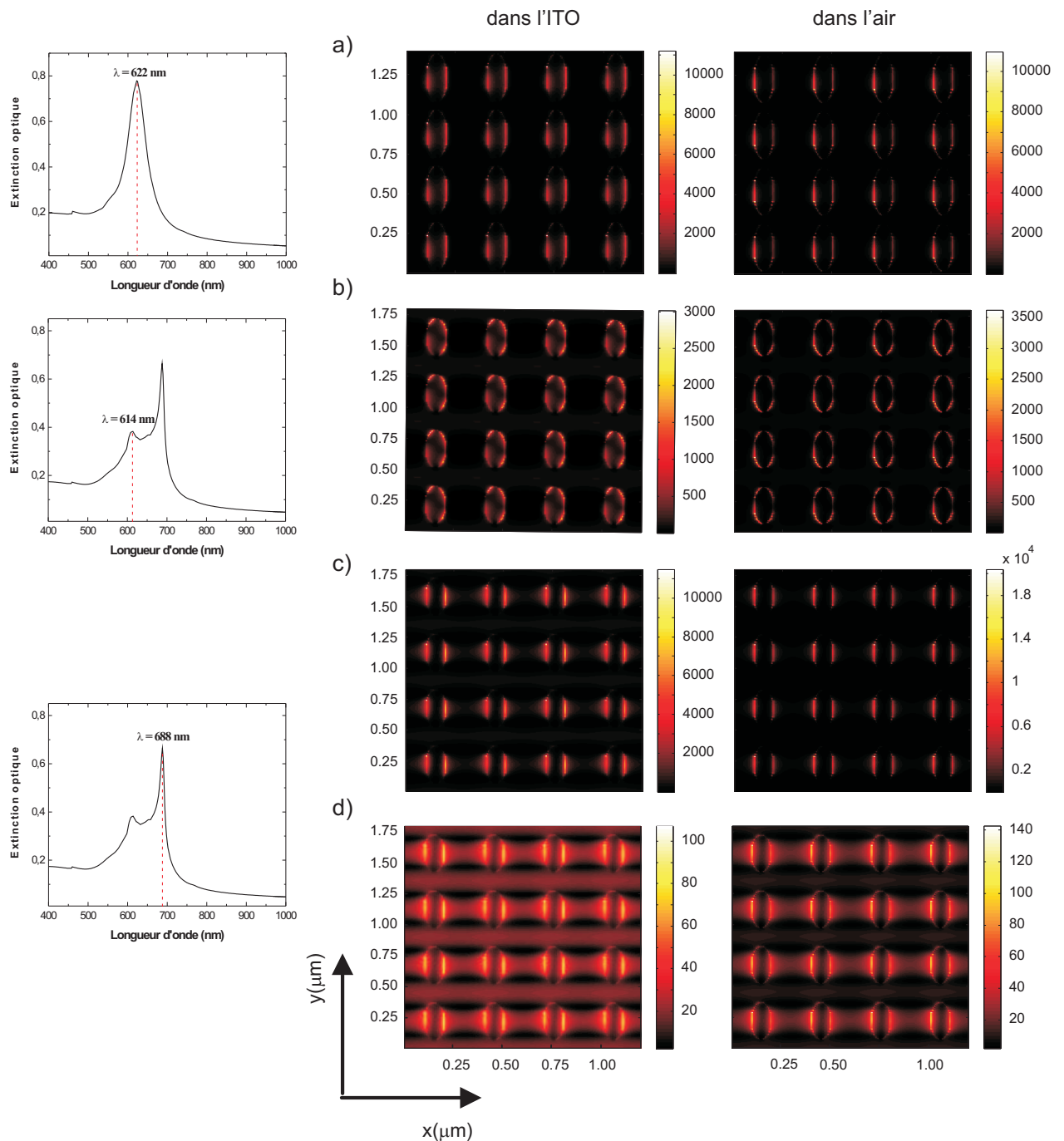


Figure 4.11 – Cartes de champ électrique en intensité dans le plan XY , à l'intérieur de la couche ITO (5 nm au dessous de la nanostructure d'Or) et dans l'air (5 nm au dessus de la nanostructure d'Or). (a) Période $\Lambda_y = 350$ nm à la longueur d'onde résonante $\lambda = 622$ nm. (b) Période $\Lambda_y = 450$ nm à la longueur d'onde résonante $\lambda = 614$ nm. (c), (d) Période $\Lambda_y = 450$ nm à la longueur d'onde résonante $\lambda = 688$ nm avec réduction du contraste dans le cas (d).

4.2.4 Effet de l'angle d'incidence. Premier ordre diffracté

Très peu de résultats expérimentaux et de simulations FDTD avec une incidence oblique sont recensés dans la littérature. Les travaux de Félidj *et al* sur des nanostructures périodiques d'or ont mis en évidence l'apparition d'une bande d'extinction supplémentaire à celle associée à la LSPR des nanoparticules individuelles lorsque l'incidence s'écartait de la normale (voir section 3.3.2.2) [126]. Cette bande d'extinction supplémentaire, fonction des paramètres géométriques de la structure et de la périodicité du réseau, apparaît à partir d'une valeur critique θ_C de l'angle d'incidence. Son expression théorique est déduite de la formule des réseaux en transmission 4.1 :

$$\theta_C = \arcsin \left[\frac{1}{n_1} \left(m \frac{\lambda}{\Lambda} - n_2 \right) \right] \quad (4.3)$$

Notre code FDTD en incidence oblique, permettant de prendre en considération l'effet de l'angle d'incidence, est exploité dans le cas de plots cylindriques d'or disposés périodiquement sur une couche d'ITO (d'épaisseur 30 nm) avec les paramètres géométriques suivants : $d_x = 300$ nm, $d_y = 100$ nm, $h = 40$ nm, $\Lambda_x = 350$ nm et $\Lambda_y = 300$ nm. La structure périodique est éclairée dans l'air ($n_1 = 1$) avec une polarisation linéaire parallèle à Oy et la transmission est calculée dans le verre ($n_2 = 1.53$). Les spectres d'extinction obtenus pour différents angles d'incidence sont illustrés sur la figure 4.12 et sont caractérisés par l'apparition d'une résonance supplémentaire à partir d'un angle d'incidence critique conformément aux résultats expérimentaux.

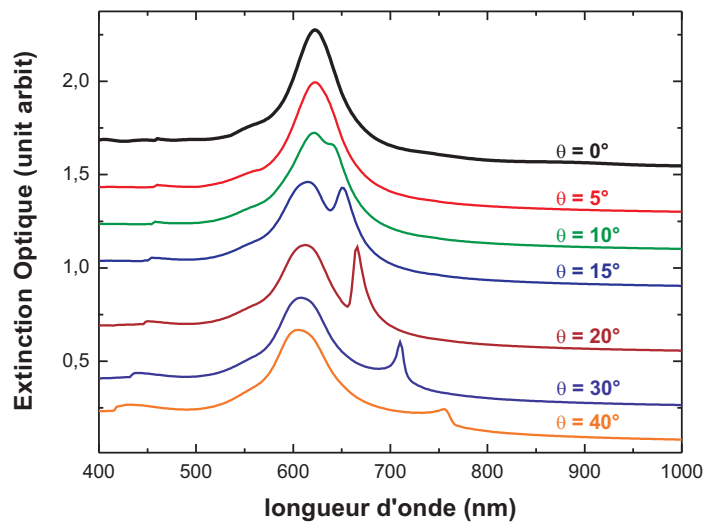


Figure 4.12 – Spectres d'extinction à différents angles d'incidence pour un réseau bipériodique de plots cylindriques à base elliptique ($d_x = 300$ nm, $d_y = 100$ nm, $h = 40$ nm, $\Lambda_x = 350$ nm et $\Lambda_y = 300$ nm) déposés sur un substrat verre/ITO. Le champ électrique incident est parallèle à Oy .

Pour nos calculs FDTD ($\lambda_{LSP} = 620 \text{ nm}$), ce pic apparaît à $\theta_C \approx 10^\circ$, une valeur très proche de la valeur théorique ($\theta_C \approx 13^\circ$) donnée par l'équation 4.3 si l'on prend en compte les erreurs dues au pas de discrétisation. Pour un angle d'incidence $\theta < \theta_C$, les spectres d'extinction présentent une seule résonance caractéristique des plasmons de surface localisés autour des particules individuelles dans le réseau. La longueur d'onde associée subit un léger décalage vers les grandes longueurs d'ondes avec l'augmentation de l'angle d'incidence. Pour $\theta \geq \theta_C$, la longueur d'onde LSPR est décalée vers les courtes longueurs d'onde en même temps que l'apparition d'une seconde bande d'extinction. Un exemple de distribution du champ électrique proche dans le plan XY du réseau est représenté pour $\theta = 20^\circ > \theta_C$ sur la figure 4.13. Pour cet angle d'incidence, les deux résonances ont lieu à $\lambda = 612 \text{ nm}$ et $\lambda = 666 \text{ nm}$ (voir figure 4.12). Les cartes d'intensité du champ électrique obtenues à ces deux longueurs d'onde montrent une différence significative dans la répartition du champ électrique. Pour $\lambda = 612 \text{ nm}$, la figure 4.13.a illustre la localisation du champ électrique autour de chaque particule d'or. Ce mode correspond à la LSPR d'un ensemble de particules isolées. D'autre part, pour $\lambda = 666 \text{ nm}$, une modification de la répartition du champ électrique autour de chaque nanoparticule (dans la direction de la polarisation) est observée (figure 4.13.b). Cette résonance peut donc être attribuée au premier ordre diffracté dans le réseau ($m = 1$ dans la relation 4.1) issu du fort couplage entre le champ électrique diffusé et le champ électrique localisé autour des particules individuelles voisines.

4.3 Application : Substrat SERS à base de nanoparticules d'or et d'argent

L'effet SERS, évoqué précédemment, fut observé par la première fois en 1974 par Fleischman *et al.* [137] en constatant une augmentation considérable de l'intensité des pics du spectre Raman de la pyridine adsorbée à la surface d'une électrode d'argent. Cette observation fut ensuite confirmée quelques années plus tard en 1977 par Albrecht et Creighton [138]. Depuis, il est actuellement établi que l'effet SERS, est à l'origine de l'amplification de l'effet Raman conventionnel et provient essentiellement de l'exaltation du champ électromagnétique local au voisinage de la surface des nanoparticules d'or ou d'argent conséquence de l'excitation des plasmons de surface localisés [97, 139]. Les différents modèles électromagnétiques développés pour tenir compte de cet effet définissent le gain qui lui est associé comme proportionnel au carré des gain en intensité des champs électriques aux deux longueurs d'ondes de l'onde laser λ_{exc} et de l'onde Raman diffusée λ_R [140, 141] :

$$G \propto \left| \frac{\vec{E}_{loc}(\lambda_{exc})}{\vec{E}_{inc}(\lambda_{exc})} \right|^2 \left| \frac{\vec{E}_{loc}(\lambda_R)}{\vec{E}_{inc}(\lambda_R)} \right|^2 \quad (4.4)$$

\vec{E}_{loc} et \vec{E}_{inc} représentent successivement le champ électrique local et incident aux longueurs d'ondes excitatrice λ_{exc} et de diffusion Raman λ_R .

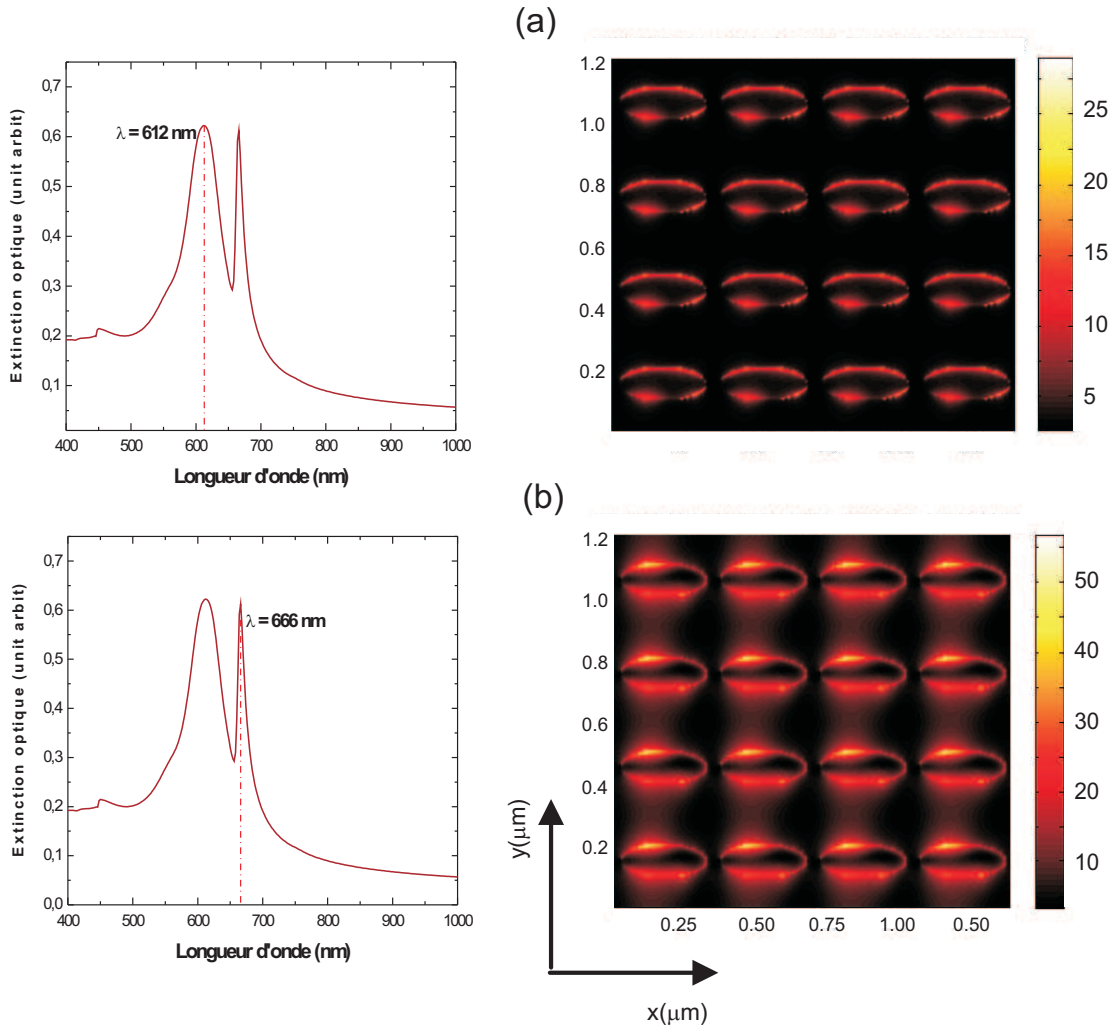


Figure 4.13 – Cartes d'intensité du champ électrique dans le plan XY à l'intérieur de la couche ITO (5 nm au dessous de la nanostructure d'or), pour un angle d'incidence $\theta = 20^\circ$ aux deux longueurs d'ondes de résonance (a) $\lambda = 612$ nm et (b) $\lambda = 666$ nm.

Pour pouvoir comparer les valeurs théoriques calculées et expérimentales du gain, l'équation 4.4 est souvent simplifiée [142] :

$$G \propto \left| \frac{\vec{E}_{loc}(\lambda_{exc})}{\vec{E}_{inc}(\lambda_{exc})} \right|^4 \quad (4.5)$$

L'étude paramétrique réalisée dans la section précédente dans le cas de nanoparticules d'or et d'argent a montré la possibilité de pouvoir commander la longueur d'onde LSP en fonction des différents paramètres géométriques. Cette propriété peut donc être exploitée dans l'élaboration de substrat SERS afin d'amplifier au maximum le signal Raman. Le choix de cette valeur est déterminé par une relation phénoménologique donnée par Weitz *et al* [140] :

$$\lambda_{LSP} = \frac{\lambda_{exc} + \lambda_R}{2} \quad (4.6)$$

Les travaux expérimentaux de Félidj *et al*, réalisés sur des substrats à base de nanoparticules d'or arrangées périodiquement, ont confirmé le fait qu'une résonance plasmon au voisinage des deux longueurs d'onde λ_{exc} et λ_R est à l'origine d'un effet SERS caractérisé par un gain par molécule de l'ordre de 10^5 [124].

Notre application dans le cadre de ce travail consiste à proposer un substrat SERS présentant plusieurs résonances plasmons sur le plus large domaine fréquentiel possible (le visible par exemple) en se fixant une fenêtre d'une centaine de nanomètres entre les bandes d'extinction associées qui correspondrait à l'écart moyen entre λ_{exc} et λ_R . Ce substrat pourrait être exploité dans des caractérisations Raman pour différents types de molécules et à différentes longueurs d'onde incidentes.

Les positions décalées des pics de résonances de l'or et de l'argent observées dans la précédente section nous poussent naturellement à imaginer des nanostructures où des nanoparticules d'or et d'argent seront arrangées périodiquement selon différentes configurations et avec différents paramètres géométriques dans le but d'avoir des spectres d'extinction à plusieurs résonances. Nous présentons dans ce qui suit une configuration avec des plots cylindriques d'or et d'argent disposés sur un réseau périodique triangulaire. Les paramètres géométriques choisis sont identiques à ceux de la section 3.3.1.1 (voir figure 4.14). La distance (bord à bord) inter particules de même nature est aussi conservée dans le but de comparer l'évolution des positions spectrales des résonances LSP.

Sous incidence normale dans le verre et pour une polarisation linéaire suivant les deux axes du réseau, les spectres d'extinction obtenus sont représentés sur la figure 4.15. On note, comme attendu, l'apparition de deux bandes d'extinction résultant probablement de l'excitation plasmonique de surface à des longueurs d'onde différentes en rapport avec la nature différente des nanoparticules constituant le réseau.

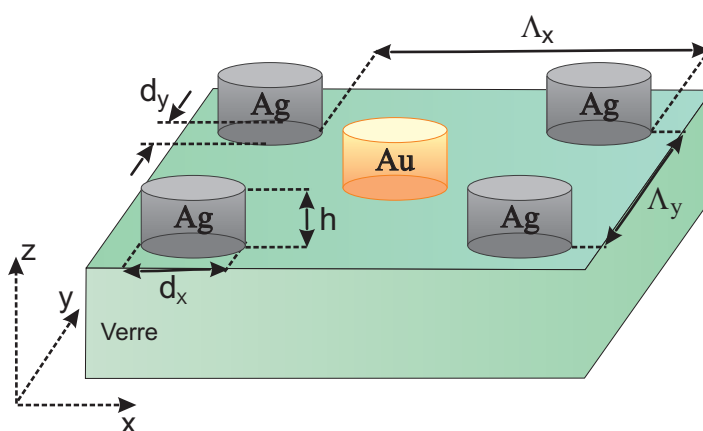


Figure 4.14 – Géométrie de la structure périodique triangulaire avec les mêmes paramètres géométriques pour les deux types de métaux : $\Lambda_x = 360$ nm, $\Lambda_y = 300$ nm, $d_x = 160$ nm, $d_y = 100$ nm et $h = 50$ nm.

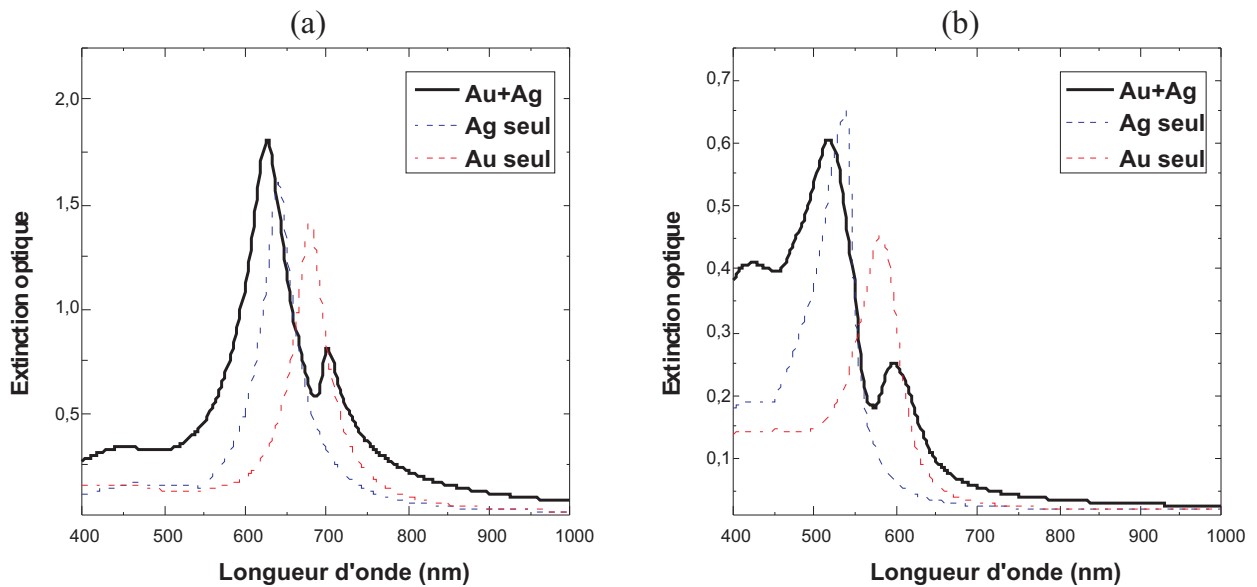


Figure 4.15 – Spectres d’extinction de la structure triangulaire (a) en polarisation parallèle au grand axe et (b) en polarisation parallèle au petit axe. Pour chaque polarisation sont représentés en pointillés bleus (rouges) les spectres d’extinction des nanoparticules d’argent (or) dans le même réseau sans la présence de l’or (argent).

La figure 4.16 illustre les cartes d’intensité du champ électrique (normalisée par rapport à l’intensité incidente) dans le plan XY du réseau au voisinage des plots métalliques à l’intérieur du verre (5 nm au dessous de la structure périodique). Les cartes d’intensité sont obtenues pour la polarisation parallèle à l’axe Ox et pour les deux longueurs d’ondes LSPR. Une exaltation du champ électrique autour des nanoparticules individuelles est observée avec une plus grande intensité autour des nanoparticules d’argent pour $\lambda = 626$ nm et autour des nanoparticules d’or pour $\lambda = 702$ nm. Le gain associé à cette exaltation est de l’ordre de 10^5 conformément aux observations expérimentales. En comparant les nouvelles positions des LSPR avec celles obtenues dans le cas du réseau carré de ces mêmes plots cylindriques pour chaque type de métal (seul sans la présence de l’autre), on relèvera l’effet de la présence des nanoparticules d’or dans le décalage vers les courtes longueurs d’onde concernant la résonance associée aux plots d’argent tandis que celle associée aux plots d’or subissait plutôt un décalage vers les grandes longueurs d’onde sous l’effet de la présence des nanoparticules d’argent (voir figure 4.15). L’écart entre les positions des deux LSPR est ainsi augmenté jusqu’à 80 nm (pour les deux polarisations) pour s’approcher de la largeur de la fenêtre désirée pour une application SERS.

Dans ce qui suit, nous nous focaliserons sur la polarisation suivant le grand axe (parallèle à Ox) et nous modifierons différents paramètres géométriques de la structure afin d’exploiter leurs effets, déjà étudiés sur les particules de nature identique, sur l’élargissement de la fenêtre souhaitée entre les deux bandes d’extinction de notre substrat. Le tableau 4.1 résume les quatre configurations prévues dans nos calculs où les constantes de réseau ainsi que

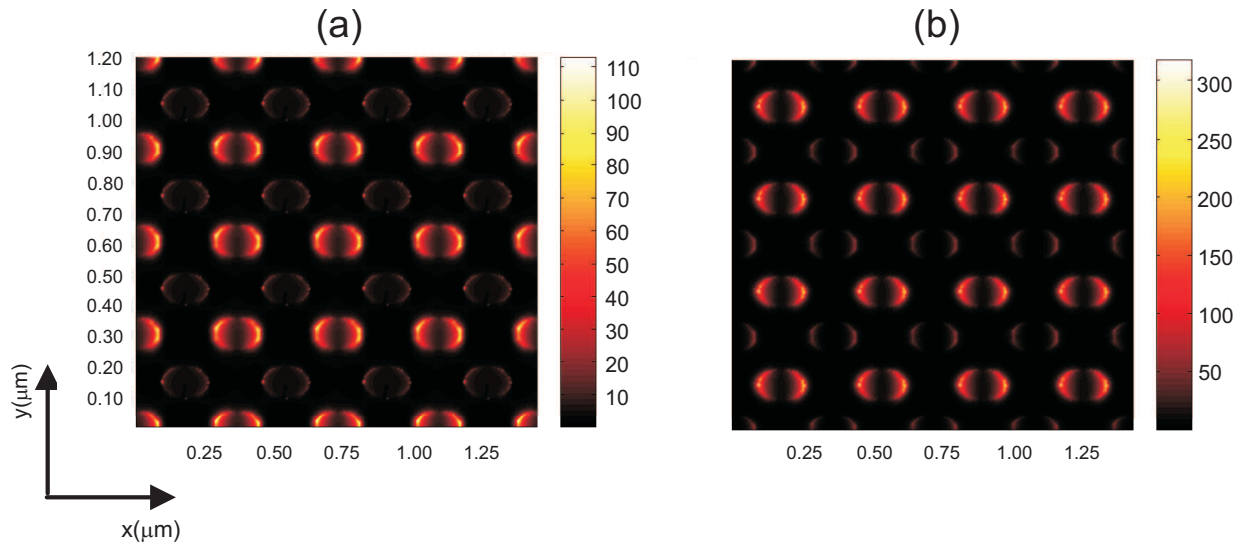


Figure 4.16 – Cartes de champ électrique en intensité dans le plan XY , à l'intérieur du substrat en verre (5 nm au dessous de la nanostructure Au/Ag) aux deux longueurs d'onde résonantes (a) $\lambda = 626$ nm et (b) $\lambda = 702$ nm.

la hauteur des plots sont, dans un premier temps, maintenues constantes ($\Lambda_x = 360$ nm, $\Lambda_y = 300$ nm et $h = 50$ nm). Dans ces configurations, l'effet de la diminution (l'augmentation) de d_y sur l'augmentation (la diminution) de la longueur d'onde LSPR de l'or (l'argent) (voir paragraphe 3.3.1.1, figure 4.2) est exploité pour éloigner encore plus les deux bandes d'extinction pour essayer de couvrir tout le spectre visible. Les spectres d'extinction associés aux quatre configurations et représentés sur la figure 4.17 confirment bien nos attentes et permettent d'avoir une évolution des bandes d'extinction qui s'éloignent de plus en plus (on passe d'un écart de 80 nm dans la configuration initiale à un écart de 222 nm dans la configuration 4) pour couvrir tout le spectre du visible.

	Au	Ag
Configuration 0	$d_x = 160$ nm $d_y = 100$ nm	$d_x = 160$ nm $d_y = 100$ nm
Configuration 1	$d_x = 160$ nm $d_y = 80$ nm	$d_x = 160$ nm $d_y = 100$ nm
Configuration 2	$d_x = 160$ nm $d_y = 60$ nm	$d_x = 160$ nm $d_y = 160$ nm
Configuration 3	$d_x = 160$ nm $d_y = 60$ nm	$d_x = 120$ nm $d_y = 160$ nm
Configuration 4	$d_x = 160$ nm $d_y = 60$ nm	$d_x = 100$ nm $d_y = 160$ nm

Tableau 4.1 – Tableau récapitulatif des différentes configurations de calcul avec la structure triangulaire de la figure 4.14. Les autres paramètres géométriques sont maintenus constants.

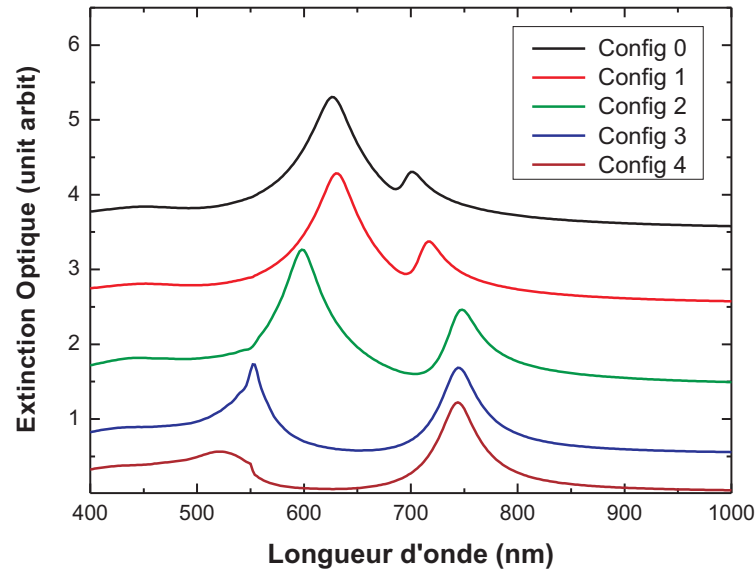


Figure 4.17 – Spectres d’extinction obtenus pour une incidence normale (polarisation suivant Ox) sur la structure triangulaire de la figure 4.14 pour les différentes configurations du tableau 4.1 ($\Lambda_x = 360$ nm, $\Lambda_y = 300$ nm et $h = 50$ nm). Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure visibilité.

Dans la dernière configuration, l’effet de la période Λ_y est exploité dans le but de faire apparaître une bande d’extinction supplémentaire due à l’excitation du premier ordre diffracté dans le réseau. Les spectres d’extinction de différentes périodes sont représentés sur la figure 4.18. A partir d’une certaine période critique (ici à $\Lambda_y = 600$ nm), on voit effectivement apparaître une troisième résonance et un élargissement des bandes d’extinction tout deux caractéristiques de la diffraction du champ électrique exalté sur la surface du réseau comme le confirment les cartes d’intensité du champ électrique (voir figure 4.19). A la longueur d’onde $\lambda = 610$ nm, il se produit une excitation collective des électrons dans les particules individuelles d’argent associée à une concentration du champ électrique entre les particules d’or dans le réseau et dans la direction de la polarisation (figure 4.19.a). A la longueur d’onde $\lambda = 800$ nm, les plasmons de surface sont localisés autour des particules individuelles d’or alors que la diffraction du champ électrique apparaît dans le réseau entre les particules d’argent (figure 4.19.b). On arrive ainsi à obtenir un substrat SERS à base de nanoparticules d’or et d’argent disposées en réseau triangulaire et présentant un spectre d’extinction qui s’étend sur tout le visible avec de larges bandes d’extinction autour des longueurs d’ondes $\lambda = 530$ nm, $\lambda = 610$ nm et $\lambda = 800$ nm.

D’autres substrats SERS équivalents peuvent être imaginés en associant les nanoparticules d’or et d’argent selon des arrangements particuliers comme des réseaux à motifs de nanobilles d’or et d’argent collées ou des coquilles d’or entourant un cœur en argent ... Les différents

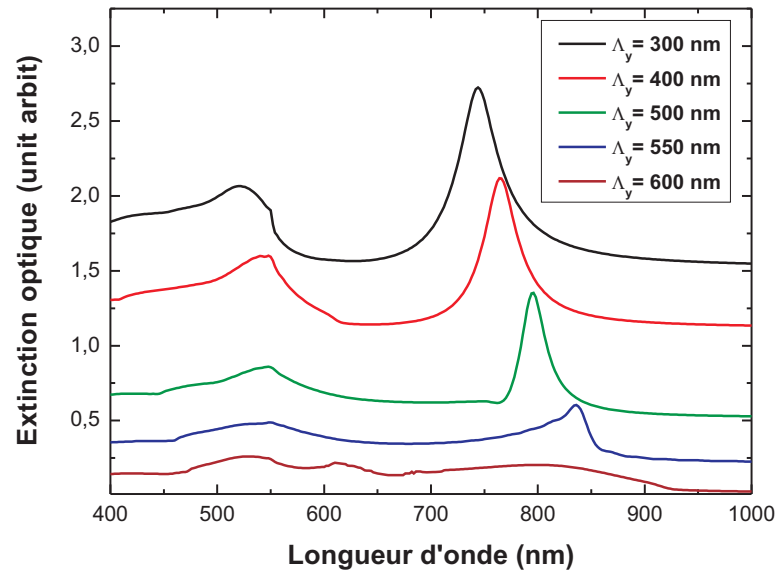


Figure 4.18 – Spectres d'extinction obtenus pour une incidence normale (polarisation suivant Ox) sur la structure triangulaire de la figure 4.14 avec les paramètres de la configuration 4 du tableau 4.1 ($\Lambda_x = 360$ nm, $h = 50$ nm et Λ_y variable). Les spectres sont décalés verticalement pour une meilleure visibilité.

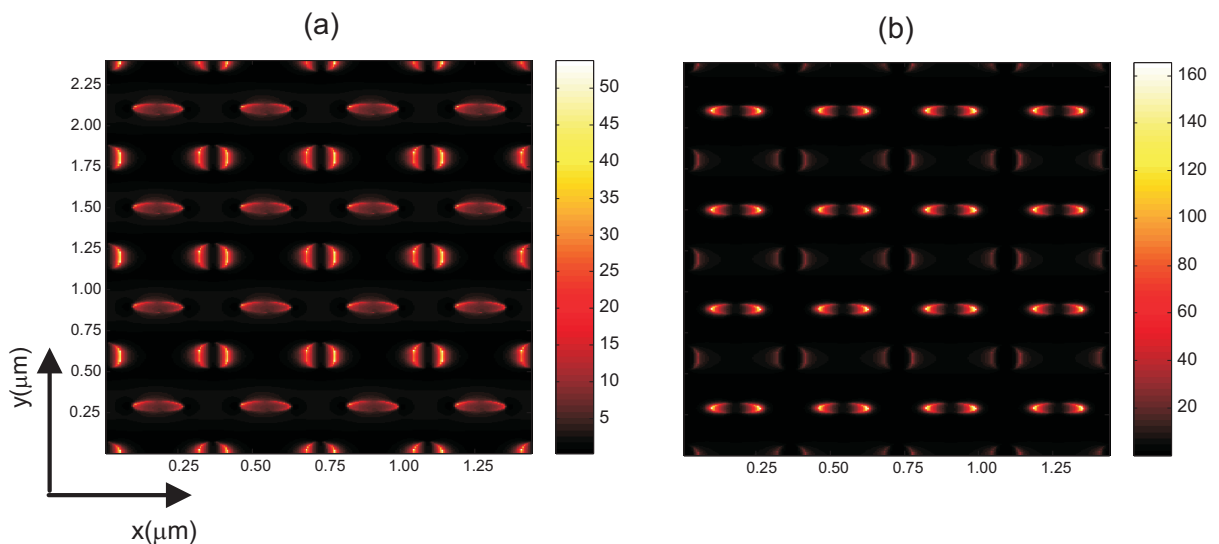


Figure 4.19 – Cartes de champ électrique en intensité dans le plan XY , à l'intérieur du substrat en verre (5 nm au dessous de la nanostructure Au/Ag) dans la configuration 4 pour $\Lambda_y = 600$ nm aux deux longueurs d'onde résonantes (a) $\lambda = 610$ nm et (b) $\lambda = 802$ nm.

paramètres géométriques des particules et du réseau pourront être exploités pour optimiser ce type de structures à des fins d'exaltation en surface de la diffusion Raman.

4.4 Conclusion

Dans cette dernière section, nos codes FDTD en incidence normale et oblique sont utilisés pour modéliser la réponse optique des nanostructures périodiques à base de métaux nobles. Cette réponse se singularise par une bande d'extinction caractéristique des plasmons de surface localisés dont la position et la largeur (durée de vie) sont étudiées pour les deux types de métaux (or et argent) en fonction des différents paramètres géométriques de la structure mais aussi en fonction de la périodicité du réseau et de l'angle d'incidence lorsque celle-ci s'écarte de la normale. L'effet de ces deux derniers paramètres met en évidence l'existence conditionnée d'une bande d'extinction supplémentaire caractéristique du premier ordre de diffraction dans le réseau périodique de la nanostructure. Cette étude paramétrique pourrait servir de support pour l'élaboration de nanostructures périodiques en vue d'une exploitation dans les spectroscopies Raman par exaltation de surface (SERS). C'est dans cette optique que nous avons proposé et réalisé des simulations sur une structure combinant les deux métaux nobles (or et argent) disposés sur un réseau triangulaire en vue d'une optimisation paramétrique d'un substrat SERS sur le plus large spectre possible du visible.

Conclusion générale

A l'heure de l'engouement scientifique croissant pour la nanotechnologie, les résonances plasmons de surface des nanoparticules de métaux nobles constituent un des enjeux majeurs de ces dernières décennies en raison de leurs propriétés et applications dans des domaines assez variés. De nombreuses techniques ont été développées afin d'observer et de comprendre leur comportement selon un arrangement bien déterminé et en fonction des différents paramètres de géométrie, de forme, de taille et d'environnement. En parallèle avec les nombreux travaux expérimentaux en rapport avec leur conception et caractérisation, la modélisation numérique de ces nanostructures devient primordiale pour optimiser, aussi bien en temps qu'en coût, leur fabrication et leur domaine d'application selon la demande. Notre équipe de recherche, au Laboratoire de Physique et Chimie Quantique de Tizi-Ouzou, en collaboration avec le laboratoire FEMTO-ST de l'Université de Franche-Comté, s'intéresse depuis quelques années à la conception de codes numériques basés sur la méthode FDTD. Ces codes ont pour objectif de modéliser un large spectre de nanomatériaux de différentes natures et géométries et dans différents environnements afin de décrire et de comprendre leurs réponses optiques.

Ma contribution, dans le cadre de cette thèse, s'inscrit dans cette démarche. Elle est consacrée à l'implémentation d'un modèle analytique récemment proposé pour décrire la dispersion des métaux nobles. Comparé aux modèles analytiques précédemment utilisés, il a été démontré que ce nouveau modèle dit de « Drude à 2 points critiques » décrivait ces matériaux dispersifs avec plus de précision et sur un plus large spectre s'étendant sur tout le domaine proche IR/visible/proche UV. Nos travaux de simulation sont orientés vers la modélisation des plasmons de surface localisés autour de nanoparticules en or et/ou argent disposées sur un réseau périodique afin de « commander » et d'« accorder » les caractéristiques de l'extinction associée à la résonance plasmon en jouant sur différents paramètres.

Dans un premier temps, les propriétés optiques des métaux nobles dans leur état massif sont brièvement présentées. La fonction diélectrique caractéristique de leur réponse optique est décrite à travers différents modèles théoriques prenant en compte, ou pas, les contributions des transitions intra et interbandes dans l'absorption de la lumière. Le modèle, plus général,

de Drude à 2 points critiques est alors introduit et comparé aux modèles classiques tels le modèle de Drude (qui ne prend en considération que les transitions intrabande) et le modèle de Drude-Lorentz (qui introduit la notion d'oscillateur de Lorentz pour décrire le mouvement des électrons participant à la transition interbandes). Le confinement à l'échelle nanométrique a pour conséquence de modifier les propriétés optiques des métaux nobles, notamment l'extinction (absorption et diffusion) dont la largeur de bande et la position sont étroitement liées à la nature du métal, sa taille et son environnement diélectrique.

La première partie de notre travail est consacrée à l'élaboration de codes de calcul basés sur la méthode FDTD dont les principes de base et les différentes techniques d'implémentation sont brièvement rappelés. Un premier code de calcul utilise la méthode FDTD dans sa formulation classique pour décrire la propagation de la lumière en incidence normale sur des structures 2D périodiques (finies dans la troisième direction). Des conditions aux limites absorbantes (PML de Bérenger) sont introduites pour décrire l'espace fini dans la troisième direction. La périodicité de ces structures est décrite par les conditions de Floquet-Bloch. Un deuxième code plus général, et plus original, a été élaboré dans le but de prendre en compte le cas d'une incidence oblique qui a pour conséquence directe la modification de la méthode FDTD dans sa version classique. La technique de décomposition du champ (SFM) est utilisée dans toute la grille FDTD (y compris dans l'espace PML) afin de surmonter la difficulté d'implémentation du décalage temporel apparaissant dans les conditions de périodicité. Le modèle de Drude à deux points critiques est aussi intégré à l'algorithme FDTD dans le cas de l'incidence normale et à l'algorithme SFM-FDTD dans le cas d'une incidence oblique.

Nous avons effectué plusieurs tests de validation en confrontant nos calculs FDTD avec des calculs analytiques dans le cas de structures 0D périodiques, et des résultats expérimentaux dans le cas de structures 2D périodiques. Des simulations sont ensuite réalisées, dans un premier temps, dans le cadre d'une étude paramétrique de structures à base de nanoparticules d'or et d'argent arrangées sur un réseau périodique et déposées sur un substrat (en verre ou en verre/ITO). Les effets de la taille, de la forme, du substrat, de la période du réseau et de l'angle d'incidence sont explorés dans le but de suivre l'évolution de la longueur d'onde de la LSPR et de la largeur de la bande d'extinction, caractéristique de la durée de vie des plasmons de surface. Cette étude paramétrique est le prélude à la conception de nanostructures périodiques à des fins d'exaltation en surface du champ électrique pour des applications diverses. La spectroscopie Raman conventionnelle, dont le rendu en intensité est très faible, en est le parfait exemple. Une structure à base de nanoparticules d'or et d'argent arrangées périodiquement sur un réseau triangulaire est proposée dans le but de servir de substrat d'exaltation en surface de la spectroscopie Raman sur tout le spectre du visible.

L'intérêt de tout travail de modélisation est de servir de support à l'analyse des résultats expérimentaux et également à la préparation de nouvelles expériences. Dans le domaine de la plasmonique, et au vu du grand nombre de paramètres qui entrent en jeu, il est important de maintenir un outil de modélisation souple d'emploi et rapide d'exécution. C'est le cas des codes que nous avons élaborés dans le cadre de ce travail de thèse. Les premiers résultats des simulations menées avec nos codes ouvrent des perspectives dans la modélisation et l'optimisation de nouvelles structures comme les substrats SERS en jouant sur l'arrangement, la disposition des nanoparticules ainsi que leurs paramètres géométriques. Ces codes pourront aussi être adaptés à la simulation de nouvelles structures comme les cellules solaires organiques qui exploitent l'inclusion de nanoparticules de métaux nobles afin d'améliorer leur rendement. Ceci nécessitera d'adapter plusieurs modèles de dispersion, en plus des métaux nobles, selon les milieux organiques composant ces nanostructures. Une autre perspective consiste à optimiser nos codes FDTD en prenant en considération les propriétés non linéaires des milieux irradiés afin de s'approcher un peu plus des résultats expérimentaux.

Bibliographie

- [1] J. C. Maxwell Garnett, “*Colours in metal glasses and in metallic films*”, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 203, no. 359-371, pp. 385–420, 1904.
- [2] G. Mie, “*Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen*”, *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [3] U. Kreibig and M. Volner, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [4] J. R. Krenn, A. Dereux, J. C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J. P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and C. Girard, “*Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles*”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 2590–2593, 1999.
- [5] H. Ditlbacher, J. R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, “*Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons*”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 10, pp. 1762–1764, 2002.
- [6] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, “*Surface plasmon subwavelength optics*”, *Nature*, vol. 424, pp. 824–830, 2003.
- [7] K. Li, M. I. Stockman, and D. J. Bergman, “*Self-similar chain of metal nanospheres as an efficient nanolens*”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, p. 227402, 2003.
- [8] S. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet, and T. W. Ebbesen, “*Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators*”, *Nature*, vol. 440, pp. 508–511, 2006.
- [9] N. Engheta, A. Salandrino, and A. Alù, “*Circuit elements at optical frequencies : Nanoinductors, nanocapacitors, and nanoresistors*”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 095504, 2005.
- [10] N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejada, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok, and H. Brune, “*Uniform magnetic properties for an ultrahigh-density lattice of noninteracting co nanostructures*”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 157204, 2005.

- [11] A. T. Bell, “*The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis*”, *Science*, vol. 299, no. 5613, pp. 1688–1691, 2003.
- [12] W. Fritzsche and T. A. Taton, “*Metal nanoparticles as labels for heterogeneous, chip-based dna detection*”, *Nanotechnology*, vol. 14, no. 12, p. R63, 2003.
- [13] M. Hu, J. Chen, Z.-Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez, and Y. Xia, “*Gold nanostructures : engineering their plasmonic properties for biomedical applications*”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, pp. 1084–1094, 2006.
- [14] E. Tiwari, *Recent Developments in Bio-Nanocomposites for Biomedical Applications*, Novascience Publishers, New York, 2010.
- [15] B. Munk, *Frequency Selective Surfaces : Theory and Design*, Wiley-Interscience, Wiley, New York, 2000.
- [16] E. Yablonovitch, “*Photonic band-gap structures*”, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 10, no. 2, pp. 283–295, 1993.
- [17] M. Moskovits, “*Surface-enhanced spectroscopy*”, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 57, pp. 783–826, 1985.
- [18] F. J. Garcia-Vidal and J. B. Pendry, “*Collective Theory for Surface Enhanced Raman Scattering*”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 1163–1166, 1996.
- [19] A. Campion and P. Kambhampati, “*Surface-enhanced Raman scattering*”, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 27, pp. 241–250, 1998.
- [20] K. S. Yee, “*Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media*”, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, vol. 14, pp. 302–307, 1966.
- [21] E. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, San Diego, 1985.
- [22] D. Bohm and D. Pines, “*A collective description of electron interactions. I. magnetic interactions*”, *Phys. Rev.*, vol. 82, pp. 625–634, 1951.
- [23] D. Pines and D. Bohm, “*A collective description of electron interactions : II. collective vs individual particle aspects of the interactions*”, *Phys. Rev.*, vol. 85, pp. 338–353, 1952.
- [24] D. Bohm and D. Pines, “*A collective description of electron interactions : III. coulomb interactions in a degenerate electron gas*”, *Phys. Rev.*, vol. 92, pp. 609–625, 1953.
- [25] D. Pines, “*A collective description of electron interactions : IV. electron interaction in metals*”, *Phys. Rev.*, vol. 92, pp. 626–636, 1953.
- [26] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-Interscience, New York, 1983.
- [27] N. Ashcroft and N. D. Mermin, *Physique des Solides*, EDP Sciences, Les Ulis, 2002.

- [28] A. D. Rakic, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski, “*Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices*”, *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 22, pp. 5271–5283, 1998.
- [29] P. B. Johnson and R. W. Christy, “*Optical constants of the noble metals*”, *Phys. Rev. B*, vol. 6, pp. 4370–79, 1972.
- [30] A. Vial, A. S. Grimault, D. Macias, D. Barchiesi, and M. L. de la Chapelle, “*Improved analytical fit of gold dispersion : Application to the modeling of extinction spectra with a finite-difference time-domain method*”, *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 085416, 2005.
- [31] R. Rojas and F. Claro, “*Theory of surface enhanced Raman scattering in colloids*”, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 2, pp. 998–1006, 1993.
- [32] P. G. Etchegoin and E. C. L. Ru, “*Multipolar emission in the vicinity of metallic nanostructures*”, *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 18, no. 4, p. 1175, 2006.
- [33] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties*, Springer, Berlin, 2004.
- [34] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-optic*, Cambridge University Press, 2006.
- [35] P. G. Etchegoin, E. C. L. Ru, and M. Meyer, “*An analytic model for the optical properties of gold*”, *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 16, p. 164705, 2006.
- [36] P. G. Etchegoin, E. C. L. Ru, and M. Meyer, “*Erratum : An analytic model for the optical properties of gold*”, *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 18, p. 189901, 2007.
- [37] P. Etchegoin, J. Kircher, and M. Cardona, “*Elasto-optical constants of Si*”, *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 10292–10303, 1993.
- [38] F. Hao and P. Nordlander, “*Efficient dielectric function for FDTD simulation of the optical properties of silver and gold nanoparticles*”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 446, no. 1-3, pp. 115 – 118, 2007.
- [39] A. Vial and T. Laroche, “*Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations*”, *Appl. Phys. B : Lasers Opt.*, vol. 93, pp. 139–143, 2008.
- [40] J. A. Dionne, L. A. Sweatlock, H. A. Atwater, and A. Polman, “*Planar metal plasmon waveguides : frequency-dependent dispersion, propagation, localization, and loss beyond the free electron model*”, *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 075405, 2005.
- [41] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer, Berlin, 1986.
- [42] Y.-Y. Teng and E. A. Stern, “*Plasma radiation from metal grating surfaces*”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 19, pp. 511–514, 1967.
- [43] W. L. Barnes, T. W. Preist, S. C. Kitson, and J. R. Sambles, “*Physical origin of photonic energy gaps in the propagation of surface plasmons on gratings*”, *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 6227–6244, 1996.

- [44] L. Billot, *Etude de nanoparticules métalliques par diffusion Raman exaltée de surface et champ proche optique*, thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes, 2005.
- [45] 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, no. 20, pp. 4721–4724, 2000.
- [46] N. Del Fatti, O. Muskens, F. Vallée, J.R. Huntzinger, P. Billaud, and M. Broyer, “*Détection et caractérisation optiques d’une nanoparticule métallique isolée*”, *J. Phys. IV*, France, vol. 135, pp. 43–50, 2006.
- [47] P. Billaud, *Propriétés optiques de nanoparticules uniques de métaux nobles*, thèse de doctorat, Université Lyon 1, 2006.
- [48] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “*The optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape, and dielectric environment*”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003.
- [49] C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, and J. Feldmann, “*Plasmon resonances in large noble-metal clusters*”, *New J. Phys.*, vol. 4, no. 1, p. 93, 2002.
- [50] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. Seventh Edition*, Cambridge University Press, 1999.
- [51] K. Lichtenecker, “*Die dielektrizitätskonstante natürlicher und künstlicher misch- ksrper*”, *Physik Z*, vol. 27, pp. 115–158, 1926.
- [52] L. Landau and E. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik VIII : Elektrodynamik der Kontinua*, Akademie-Verlag, Berlin, 1974.
- [53] J. C. Maxwell Garnett, “*Colours in metal glasses, in metallic films, and in metallic solutions. ii*”, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 205, no. 387-401, pp. 237–288, 1906.
- [54] G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, and O. Hunderi, “*Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials*”, *Appl. Opt.*, vol. 20, no. 1, pp. 26–30, 1981.
- [55] A. Liebsch and B. N. J. Persson, “*Optical properties of small metallic particles in a continuous dielectric medium*”, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, vol. 16, no. 27, p. 5375, 1983.
- [56] D. J. Bergman, “*The dielectric constant of a composite material : a problem in classical physics*”, *Phys. Reports*, vol. 43, no. 9, pp. 377 – 407, 1978.
- [57] M. Garcia, J. Llopis, and S. Paje, “*A simple model for evaluating the optical absorption spectrum from small Au-colloids in sol-gel films*”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 315, no. 5-6, pp. 313 – 320, 1999.

- [58] U. Kreibig, B. Schmitz, and H. D. Breuer, “*Separation of plasmon-polariton modes of small metal particles*”, Phys. Rev. B, vol. 36, pp. 5027–5030, 1987.
- [59] F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis, “*Optical nonlinearities of small metal particles : surface-mediated resonance and quantum size effects*”, J. Opt. Soc. Am. B, vol. 3, no. 12, pp. 1647–1655, 1986.
- [60] P. Apell and D. R. Penn, “*Optical properties of small metal spheres : Surface effects*”, Phys. Rev. Lett., vol. 50, pp. 1316–1319, 1983.
- [61] B. Palpant, *Effets de taille dans la réponse optique d’agrégats de métaux nobles en matrice : étude expérimentale et interprétation théorique*, thèse de doctorat, Université Claude Bernard- Lyon I, 1998.
- [62] H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, and M. Vollmer, “*Width of cluster plasmon resonances : Bulk dielectric functions and chemical interface damping*”, Phys. Rev. B, vol. 48, pp. 18178–18188, 1993.
- [63] E. Anno, “*d-band broadening of noble-metal particles*”, Surf. Sci., vol. 260, pp. 245 – 249, 1992.
- [64] M. A. Garcia, “*Surface plasmons in metallic nanoparticles : fundamentals and applications*”, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 44, no. 28, p. 283001, 2011.
- [65] H. Liao, C. L. Nehl, and J. H. Hafner, “*Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell’s equations in isotropic media*”, Nanomedicine, vol. 1, pp. 201–208, 2006.
- [66] M. Hu, J. Chen, Z.-Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez, and Y. Xia, “*Gold nanostructures : engineering their plasmonic properties for biomedical applications*”, Chem. Soc. Rev., vol. 35, pp. 1084–1094, 2006.
- [67] J. F. Hainfeld and R. D. Powell, “*New frontiers in gold labeling*”, J. Histochem. Cytochem., vol. 48, no. 4, pp. 471–480, 2000.
- [68] I. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed, “*Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics : Applications in oral cancer*”, Nano Lett., vol. 5, no. 5, pp. 829–834, 2005.
- [69] M. V. Yezhlyev, X. Gao, Y. Xing, A. Al-Hajj, S. Nie, and R. M. O’Regan, “*Emerging use of nanoparticles in diagnosis and treatment of breast cancer*”, The Lancet Oncology, vol. 7, no. 8, pp. 657 – 667, 2006.
- [70] J.-L. Li, L. Wang, X.-Y. Liu, Z.-P. Zhang, H.-C. Guo, W.-M. Liu, and S.-H. Tang, “*In vitro cancer cell imaging and therapy using transferrin-conjugated gold nanoparticles*”, Cancer Lett., vol. 274, pp. 319–326, 2009.
- [71] W. Cai, T. Gao, and H. H. J. Sun, “*Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology*”, Nanotechnology, Science and Applications, vol. 1, pp. 17–32, 2008.

- [72] C. M. Pitsillides, E. K. Joe, X. Wei, R. R. Anderson, and C. P. Lin, “*Selective cell targeting with light-absorbing microparticles and nanoparticles*”, *Biophys. J.*, vol. 84, pp. 4023–4032, 2003.
- [73] D. O’Neal, L. R. Hirsch, N. J. Halas, J. Payne, and J. L. West, “*Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles*”, *Cancer Lett.*, vol. 209, pp. 171–176, 2004.
- [74] M. A. Green, “*Prospects for photovoltaic efficiency enhancement using low-dimensional structures*”, *Nanotechnology*, vol. 11, no. 4, p. 401, 2000.
- [75] M. A. Green and S. Pillai, “*Harnessing plasmonics for solar cells*”, *Nature Photonics*, vol. 6, pp. 130–132, 2012.
- [76] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, “*Plasmonics for extreme light concentration and manipulation*”, *Nature Materials*, vol. 9, pp. 193–204, 2010.
- [77] S. Pillai and M. Green, “*Plasmonics for photovoltaic applications*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 9, pp. 1481 – 1486, 2010.
- [78] D. M. Schaadt, B. Feng, and E. T. Yu, “*Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles*”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 6, p. 063106, 2005.
- [79] S. Pillai, K. R. Catchpole, T. Trupke, and M. A. Green, “*Surface plasmon enhanced silicon solar cells*”, *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 9, p. 093105, 2007.
- [80] F. J. Beck, A. Polman, and K. R. Catchpole, “*Tunable light trapping for solar cells using localized surface plasmons*”, *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 11, p. 114310, 2009.
- [81] S. Pillai, F. J. Beck, K. R. Catchpole, Z. Ouyang, and M. A. Green, “*The effect of dielectric spacer thickness on surface plasmon enhanced solar cells for front and rear side depositions*”, *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 073105, 2011.
- [82] A. J. Morfa, K. L. Rowlen, T. H. Reilly, III, M. J. Romero, and J. van de Lagemaat, “*Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics*”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 1, p. 013504, 2008.
- [83] S.-S. Kim, S.-I. Na, J. Jo, D.-Y. Kim, and Y.-C. Nah, “*Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited ag nanoparticles*”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 7, p. 073307, 2008.
- [84] T. Z. Oo, N. Mathews, G. Xing, B. Wu, B. Xing, L. H. Wong, T. C. Sum, and S. G. Mhaisalkar, “*Ultrafine gold nanowire networks as plasmonic antennae in organic photovoltaics*”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 10, pp. 6453–6458, 2012.
- [85] S. Shahin, P. Gangopadhyay, and R. A. Norwood, “*Ultrathin organic bulk heterojunction solar cells : Plasmon enhanced performance using Au nanoparticles*”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 5, p. 053109, 2012.

- [86] N. Serpone and E. Pelizzetti, *Photocatalysis : fundamentals and applications*, Wiley, New York 1989.
- [87] A. Z. Moshfegh, “*Nanoparticle catalysts*”, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, vol. 42, no. 23, p. 233001, 2009.
- [88] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and T. Watanabe, “*A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide*”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 5, pp. 1676–1680, 2008.
- [89] W. Hou, W. H. Hung, P. Pavaskar, A. Goepfert, M. Aykol, and S. B. Cronin, “*Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuels via plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions*”, *ACS Catalysis*, vol. 1, no. 8, pp. 929–936, 2011.
- [90] W. Xie, Y. Li, W. Sun, J. Huang, H. Xie, and X. Zhao, “*Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability*”, *J. Photochem. Photobio. A : Chemistry*, vol. 216, no. 2-3, pp. 149 – 155, 2010. (3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, SP-3, April, 2010, Glasgow UK).
- [91] A. Iwase, H. Kato, and A. Kudo, “*Nanosized Au particles as an efficient cocatalyst for photocatalytic overall water splitting*”, *Catal. Lett.*, vol. 108, pp. 7–10, 2006.
- [92] Z. Liu, W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol, and S. B. Cronin, “*Plasmon resonant enhancement of photocatalytic water splitting under visible illumination*”, *Nano Lett.*, vol. 11, no. 3, pp. 1111–1116, 2011.
- [93] M. Ni, M. K. Leung, D. Y. Leung, and K. Sumathy, “*A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production*”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, no. 3, pp. 401 – 425, 2007.
- [94] M. L. Brongersma and P. G. Kik, *Surface Plasmon Nanophotonics*, Springer, Berlin, 2007.
- [95] T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, T. A. Klar, and J. Feldmann, “*Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles*”, *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 16, pp. 1805–1825, 2010.
- [96] S. Bozhevolnyi and F. Garcia-Vidal, “*Focus on plasmonics*”, *New J. Phys.*, vol. 10, no. 10, p. 105001, 2008.
- [97] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, “*Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy*”, *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 10, pp. 2957–2976, 1999.
- [98] Z.-Q. Tian, B. Ren, and D.-Y. Wu, “*Surface-Enhanced Raman Scattering :From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures*”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 37, pp. 9463–9483, 2002.

- [99] P. J. Vikesland and K. R. Wigginton, “*Nanomaterial enabled biosensors for pathogen monitoring - A review*”, *Environmental Science & Technology*, vol. 44, no. 10, pp. 3656–3669, 2010.
- [100] R. Harrington, “*Origin and development of the method of moments for field computation*”, *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, vol. 32, pp. 31–35, 1990.
- [101] A. Taflove and S. C. Hagness, *Computational Electrodynamics. The Finite-Difference Time-Domain Method, 2nd ed.*, Artech House, Norwood, MA, 2005.
- [102] C. Ang, Z. Yu, R. Guo, and A. S. Bhalla, “*Calculation of dielectric constant and loss of two-phase composites*”, *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 6, pp. 3475–3480, 2003.
- [103] X. Zhao, Y. Wu, Z. Fan, and F. Li, “*Three-dimensional simulations of the complex dielectric properties of random composites by finite element method*”, *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 12, pp. 8110–8117, 2004.
- [104] R. Courant, K. O. Friedrich, and H. Lewy, “*On the partial difference equations of mathematical physics*”, *IBM Journal of Research and Development*, vol. 11, pp. 215–234, 1967.
- [105] B. Beillard, *Définition d’outils électromagnétiques transitoires adaptés à la détermination de la surface équivalente radar*, thèse de doctorat, Université de Limoges, 1996.
- [106] R. M. Alford, K. R. Kelly, and D. M. Boore, “*Accuracy of Finite-Difference modeling of the acoustic wave equation*”, *Geophysics*, vol. 39, no. 6, pp. 834–842, 1974.
- [107] M. A. Dablain, “*The application of high-order differencing to the scalar wave equation*”, *Geophysics*, vol. 51, no. 1, pp. 54–66, 1986.
- [108] G. Mur, “*Absorbing boundary conditions for the Finite-Difference approximation of the Time-Domain electromagnetic-field equations*”, *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, vol. 23, pp. 377–382, 1981.
- [109] B. Engquist and A. Majda, “*Absorbing boundary conditions for numerical simulation of waves*”, *Proceedings of the National Academy of Sciences, Applied Mathematical Sciences*, vol. 74, no. 5, pp. 1765–1766, 1977.
- [110] J.-P. Berenger, “*A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic-waves*”, *J. Comput. Phys.*, vol. 114, no. 2, pp. 185–200, 1994.
- [111] J. Berenger, “*Three-dimensional perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves*”, *J. Comput. Phys.*, vol. 127, no. 2, pp. 363–379, 1996.
- [112] M. E. Veysoglu, R. T. Shin, and J. A. Kong, “*A Finite-Difference Time-Domain analysis of wave scattering from periodic surfaces : Oblique-incidence case*”, *J. Elect. Waves Appl.*, vol. 7, pp. 1595–607, 1993.

- [113] Y.-C. A. Kao and R. G. Atkins, “A Finite Difference-Time Domain approach for frequency selective surfaces at oblique incidence”, IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium, vol. 2, pp. 1432–1435, 1996.
- [114] Y.-C. A. Kao, *Finite-Difference Time Domain modeling of oblique incidence scattering from periodic surfaces*, master’s thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1997.
- [115] J. A. Roden, *Electromagnetic analysis of complex structures using the FDTD technique in general curvilinear coordinates*, ph.d. thesis, University of Kentucky, Lexington, KY, 1997.
- [116] J. Roden, S. Gedney, M. Kesler, J. Maloney, and P. Harms, “Time-domain analysis of periodic structures at oblique incidence : orthogonal and nonorthogonal FDTD implementations”, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, vol. 46, pp. 420–427, 1998.
- [117] P. H. Harms, J. A. Roden, J. G. Maloney, and M. P. Kesler, “Numerical analysis of periodic structures using the split-field algorithm”, in *13th Annual Review of Progress in Applied Computational Electromagnetics*, pp. 104–111, 1997.
- [118] A. Aminian and Y. Rahmat-Samii, “Spectral FDTD : a novel technique for the analysis of oblique incident plane wave on periodic structures”, IEEE Transactions on Antennas and Propagation, vol. 54, pp. 1818–1825, 2006.
- [119] A. Belkhir and F. I. Baida, “Three-dimensional finite-difference time-domain algorithm for oblique incidence with adaptation of perfectly matched layers and nonuniform meshing : Application to the study of a radar dome”, Phys. Rev. E, vol. 77, no. 5, p. 056701, 2008.
- [120] A. Belkhir, *Extension de la modélisation par FDTD en nano-optique*, thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, Besançon, 2008.
- [121] F. I. Baida and A. Belkhir, “Split-field FDTD method for oblique incidence study of periodic dispersive metallic structures”, Opt. Lett., vol. 34, no. 16, pp. 2453–2455, 2009.
- [122] A. Belkhir, O. Arar, S. S. Benabbes, O. Lamrous, and F. I. Baida, “Implementation of dispersion models in the split-field-finite-difference-time-domain algorithm for the study of metallic periodic structures at oblique incidence”, Phys. Rev. E, vol. 81, no. 4, p. 046705, 2010.
- [123] A. Vial and T. Laroche, “Description of dispersion properties of metals by means of the critical points model and application to the study of resonant structures using the FDTD method”, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 40, no. 22, p. 7152, 2007.
- [124] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, M. Salerno, G. Schider, B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, “Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering”, Phys. Rev. B, vol. 65, p. 075419, 2002.

- [125] W. Gotschy, K. Vonmetz, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, “*Optical dichroism of lithographically designed silver nanoparticle films*”, *Opt. Lett.*, vol. 21, no. 15, pp. 1099–1101, 1996.
- [126] N. Felidj, G. Laurent, J. Aubard, G. Levi, A. Hohenau, J. R. Krenn, and F. R. Aussenegg, “*Grating-induced plasmon mode in gold nanoparticle arrays*”, *J. Chem. Phys.*, vol. 123, no. 22, p. 221103, 2005.
- [127] M. Meier, A. Wokaun, and P. F. Liao, “*Enhanced fields on rough surfaces : dipolar interactions among particles of sizes exceeding the Rayleigh limit*”, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 2, no. 6, pp. 931–949, 1985.
- [128] K. T. Carron, W. Fluhr, M. Meier, A. Wokaun, and H. W. Lehmann, “*Resonances of two-dimensional particle gratings in surface-enhanced Raman scattering*”, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 3, no. 3, pp. 430–440, 1986.
- [129] S. Zou, N. Janel, and G. C. Schatz, “*Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes*”, *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 23, pp. 10871–10875, 2004.
- [130] E. M. Hicks, S. Zou, G. C. Schatz, K. G. Spears, R. P. Van Duyne, L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, B. Kasemo, and M. Käll, “*Controlling plasmon line shapes through diffractive coupling in linear arrays of cylindrical nanoparticles fabricated by electron beam lithography*”, *Nano Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1065–1070, 2005.
- [131] N. R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, and S. Yoo, “*Interface modification of ITO thin films : organic photovoltaic cells*”, *Thin Solid Films*, vol. 445, no. 2, pp. 342–352, 2003.
- [132] P. M. Armistead and H. H. Thorp, “*Modification of indium tin oxide electrodes with nucleic acids : Detection of attomole quantities of immobilized dna by electrocatalysis*”, *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 16, pp. 3764–3770, 2000.
- [133] J. T. Bradshaw, S. B. Mendes, N. R. Armstrong, and S. S. Saavedra, “*Broadband coupling into a single-mode, electroactive integrated optical waveguide for spectroelectrochemical analysis of surface-confined redox couples*”, *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 5, pp. 1080–1088, 2003.
- [134] G. Sandmann, H. Dietz, and W. Plieth, “*Preparation of silver nanoparticles on ITO surfaces by a double-pulse method*”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 491, pp. 78 – 86, 2000.
- [135] B. Augu   and W. L. Barnes, “*Collective resonances in gold nanoparticle arrays*”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 143902, 2008.
- [136] S. Linden, J. Kuhl, and H. Giessen, “*Controlling the interaction between light and gold nanoparticles : Selective suppression of extinction*”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 4688–4691, 2001.

- [137] M. Fleischmann, P. Hendra, and A. McQuillan, “*Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*”, Chem. Phys. Lett., vol. 26, no. 2, pp. 163 – 166, 1974.
- [138] M. G. Albrecht and J. A. Creighton, “*Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode*”, J. Am. Chem. Soc., vol. 99, no. 15, pp. 5215–5217, 1977.
- [139] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, “*Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*”, Phys. Rev. Lett., vol. 78, pp. 1667–1670, 1997.
- [140] D. A. Weitz, S. Garoff, J. I. Gersten, and A. Nitzan, “*The enhancement of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on a rough silver surface*”, J. Chem. Phys., vol. 78, no. 9, pp. 5324–5338, 1983.
- [141] H.-G. Bingler, H. Brunner, A. Leitner, F. Aussenegg, and A. Wokaun, “*Interference enhanced surface Raman scattering of adsorbates on a silver-spacer-islands multilayer system*”, Mol. Phys., vol. 85, no. 3, pp. 587–606, 1995.
- [142] S. J. Oldenburg, S. L. Westcott, R. D. Averitt, and N. J. Halas, “*Surface enhanced Raman scattering in the near infrared using metal nanoshell substrates*”, J. Chem. Phys., vol. 111, no. 10, pp. 4729–4735, 1999.