



Déformations de systèmes plasmoniques : application aux nanocapteurs de déformations

Najat Ahmidayi

► To cite this version:

Najat Ahmidayi. Déformations de systèmes plasmoniques : application aux nanocapteurs de déformations. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Lille, 2024. Français. NNT : 2024ULILN022 . tel-04834253

HAL Id: tel-04834253

<https://theses.hal.science/tel-04834253v1>

Submitted on 12 Dec 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE LILLE

École doctorale ED ENGSYS-632

Unité de recherche IEMN

Thèse présentée par **Najat AHMIDAYI**

Soutenue le **28 août 2024**

En vue de l'obtention du grade de docteur de l'Université de Lille

Discipline **Physique**

Spécialité **Electronique, Photonique**

**Déformations de systèmes
plasmoniques : application aux
nanocapteurs de déformations**

Thèse dirigée par Gaëtan LÉVÊQUE

Composition du jury

<i>Rapporteurs</i>	Anne-Laure BAUDRION	MCF HDR à l'Université de Technologie de Troyes	
	Eric FINOT	professeur à l'Université de Bourgogne	
<i>Examineurs</i>	Abdelkrim TALBI	professeur à l'Ecole Centrale Lille	président du jury
	Nadia DJAKER	MCF HDR à l'Université Sorbonne de Paris Nord	
<i>Invité</i>	Thomas MAURER	professeur à l'Ecole Centrale Lille	
<i>Directeur de thèse</i>	Gaëtan LÉVÊQUE	professeur à l'Université de Lille	

UNIVERSITÉ DE LILLE

Doctoral School ED ENGSYS-632

University Department IEMN

Thesis defended by **Najat AHMIDAYI**

Defended on **August 28, 2024**

In order to become Doctor from Université de Lille

Academic Field **Physics**

Speciality **Electronic, Photonic**

Deformations of plasmonic systems: application to strain nanosensors

Thesis supervised by Gaëtan LÉVÊQUE

Committee members

<i>Referees</i>	Anne-Laure BAUDRION	HDR Associate Professor at Université de Technologie de Troyes	
	Eric FINOT	Professor at Université de Bourgogne	
<i>Examiners</i>	Abdelkrim TALBI	Professor at Ecole Centrale Lille	Committee President
	Nadia DJAKER	HDR Associate Professor at Université Sorbonne de Paris Nord	
<i>Guest</i>	Thomas MAURER	Professor at Ecole Centrale Lille	
<i>Supervisor</i>	Gaëtan LÉVÊQUE	Professor at Université de Lille	

Cette thèse a été préparée au

IEMN

Avenue Henri Poincaré,
cité scientifique
CS 60069
59652 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX
France

☎ (33)(0)3 20 19 79 79

📠 (33)(0)3 20 19 78 78

Site <https://www.iemn.fr/>



DÉFORMATIONS DE SYSTÈMES PLASMONIQUES : APPLICATION AUX NANOCAPTEURS DE DÉFORMATIONS**Résumé**

Basée sur l'exploitation des propriétés optiques des nanoparticules métalliques en combinaison avec des matériaux flexibles, la plasmomécanique a émergé récemment comme un sous-domaine de la nano-optomécanique. Les systèmes plasmomécaniques permettant de mesurer les contraintes mécaniques appliquées aux substrats flexibles à partir de la réponse plasmonique des nanostructures ont attiré beaucoup d'attention dans le domaine de la recherche scientifique en raison de leurs potentielles applications, notamment dans les détecteurs de contraintes.

La compréhension de la réponse mécanique microscopique à une déformation macroscopique est un fondement de la plasmomécanique, essentiel pour comprendre la réponse optique des nanostructures et son évolution. Le premier objectif de cette thèse est de comprendre, par des outils de simulation numérique, les réponses mécanique et plasmonique, et plus précisément comment les distances interparticules évoluent à l'échelle nanométrique lorsqu'une contrainte mécanique macroscopique est imposée et influencent la réponse plasmonique du système. Cela sera étudié à travers des systèmes plasmomécaniques simples composés de nanodimères d'or déposés sur une membrane de PDMS.

Un autre défi de ce domaine est la conception de systèmes plasmomécaniques ayant une grande sensibilité aux déformations mécaniques. Cela peut être réalisé par des systèmes plasmoniques supportant des modes de résonance avec des pertes minimales (petite largeur à mi-hauteur). Ainsi, le deuxième objectif de cette thèse est de réaliser des systèmes plasmomécaniques supportant des résonances telles que la résonance de Fano dans un système de bâtonnet-disque et la résonance de surface de réseau dans un réseau 2D d'anneaux d'or, deux résonances connues pour leur profil de résonance fin et étroit.

Mots clés : plasmomécanique, résonance de Fano, résonance de réseau de surface, nanocapteurs de déformations

DEFORMATIONS OF PLASMONIC SYSTEMS: APPLICATION TO STRAIN NANOSENSORS**Abstract**

Based on the exploitation of the optical properties of metallic nanoparticles in combination with flexible materials, plasmonomechanics has recently emerged as a subfield of nano-optomechanics. Plasmonomechanical systems, which enable the measurement of mechanical strains applied to flexible substrates through the plasmonic response of nanostructures, have attracted much attention in the scientific research community due to their potential applications, notably in strain detectors.

Understanding the microscopic mechanical response to macroscopic deformation is a foundation of plasmonomechanics, essential for comprehending the optical response of nanostructures and its evolution. The first objective of this thesis is to understand, through numerical simulation tools, the mechanical and plasmonic responses, and more precisely how interparticle distances evolve at the nanometric scale when macroscopic mechanical strain is imposed and influence the plasmonic response of the system. This will be studied through simple plasmonomechanical systems composed of gold nanodimers deposited on a PDMS membrane.

Another challenge in this field is the design of plasmonomechanical systems with high sensitivity to mechanical deformations. This can be achieved through plasmonic systems supporting resonance modes with minimal losses (narrow linewidth). Thus, the second objective of this thesis is to realize plasmonomechanical systems supporting resonances such as the Fano resonance in a rod-disk system and the surface lattice resonance in a 2D array of gold nanorings, both known for their sharp and narrow resonance profiles.

Keywords: plasmomechanics, Fano resonance, surface lattice resonance, strain sensors

Remerciements

Tout d’abord, je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Gaëtan Lévêque. Ce fut un réel plaisir de travailler sous ta direction. Merci pour ta disponibilité constante, pour avoir pris le temps de répondre à mes questions et pour nos nombreuses discussions, toujours empreintes de patience et de bienveillance. Je te suis également reconnaissante pour ton accompagnement lors de la rédaction de ce manuscrit, ainsi que pour tes remarques et corrections constructives.

Je tiens également à remercier chaleureusement Thomas Maurer, qui a suivi ce travail avec attention depuis ses débuts jusqu’à son aboutissement.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers tous les membres du jury pour le temps et l’attention qu’ils ont accordés à cette thèse. Un grand merci à Anne-Laure Baudrion et Eric Finot pour leurs rapports encourageants avant la soutenance, ainsi que pour leurs commentaires et discussions stimulantes lors de cette journée. Je remercie également Nadia Djaker et Abdelkrim Talbi, les examinateurs de cette thèse, pour leur disponibilité et leurs remarques constructives.

Je tiens également à remercier chaleureusement Wei Tao et William d’Orsonnens avec qui j’ai collaboré et travaillé une longue période de thèse pour leurs discussions et le partage des informations et de connaissances.

Cette thèse a été réalisée au sein de l’équipe EPHONI de l’IEMN, et je saisis cette occasion pour remercier tous les membres du personnel pour leur gentillesse et leur bienveillance, qui ont contribué à créer un environnement de travail convivial.

Un remerciement chaleureux à El Houssaine El Boudouti, mon enseignant à l’Université Mohammed Premier, pour avoir assisté à ma soutenance lors de son passage en France. Je tiens également à remercier tous les professeurs qui m’ont encadrée durant mon master (Physique de la Matière et du Rayonnement) à Oujda pour leurs encouragements, même à distance.

Je ne saurais oublier Zoheir, sa femme, et Bahae-Eddine, pour leur aide précieuse et leur soutien lors de la préparation de ma soutenance. Leur présence m’a permis de surmonter les moments les plus difficiles de cette période.

Mes pensées vont également à mes amis en France, Hanane, Safae, Malika, Nouh et Abdelmounaim, dont la présence a été un vrai réconfort loin de ma famille. Je remercie également mes amies au Maroc, Imane, Hajar et Hind, qui, malgré la distance, ont toujours été présentes pour moi.

Enfin, mes remerciements les plus sincères vont à ma famille, qui m'a soutenue sans relâche tout au long de ces années d'études. À ma sœur Fouzia, je te suis infiniment reconnaissante, car sans ton soutien, je ne serais pas aujourd'hui docteur.

À mes parents

Acronymes

D | F | L | O | P | S | T

D

DDA Discrete Dipole Approximation. 18

F

FDTD Finite-Difference Time-Domain. 18

FEM Finite Element Method. 18

FOM Figure of Merit. 25, 26, 29, 32

FR Fano Resonance. 25–29, 75, 76

FWHM Full Width at Half Maximum. 25, 28, 32, 33

L

LSPR Localized Surface Plasmon Resonance. ix, 11, 12, 25, 30, 55–57, 59, 63, 75, 76, 87

O

OSC Organic Solar Cell. 87, 88

P

PML Perfectly Matched Layer. 61

S

SLR Surface Lattice Resonance. 25, 30–32, 59, 63, 67, 68, 70–76

SPP Surface Plasmon Polariton. 9–11

T

TE Transverse Electric. 60, 62, 63, 67–74

TM Transverse Magnetic. 60, 62, 63, 67–74, 89

Table des matières

Résumé	iv
Remerciements	v
Acronymes	vii
Table des matières	viii
Introduction générale	1
1 Début de la plasmomécanique	5
1.1 Propriétés optiques des métaux nobles et modes plasmons de surface .	5
1.1.1 Propagation d'une onde électromagnétique dans un métal	6
1.1.2 Modèle de Drude : fonction diélectrique	7
1.1.3 Plasmons de volume	8
1.1.4 Plasmons de surface	9
1.2 Étude de la résonance plasmon de surface localisé	13
1.2.1 Méthodes analytiques	13
1.2.2 Approches numériques	17
1.3 Couplage plasmonique	18
1.4 Un nouveau domaine plasmonique : la plasmomécanique	22
1.4.1 Application aux nanocapteurs de déformations	22
1.4.2 Performance des capteurs plasmomécaniques	25
1.5 Conclusion	34
2 Étude optomécanique de systèmes plasmomécaniques de nanodimères	35
2.1 Introduction	35
2.2 Structures proposées et simulation	36
2.3 Étude mécanique	37
2.3.1 Choix du PDMS et hyperélasticité	37
2.3.2 Simulation	39
2.3.3 Effets des dimensions de la membrane PDMS sur le gap	39
2.3.4 Effets de la taille et de la forme des nanoparticules sur le gap . .	43
2.4 Étude optomécanique	45
2.4.1 Modélisation	46
2.4.2 Résultats de simulation	47
2.4.3 Performances des systèmes plasmomécaniques	55
2.5 Conclusion	57

3 Etude optique d'un système plasmo-mécanique	59
3.1 Introduction	59
3.2 Modèle et simulation	61
3.3 Réponse optique d'un anneau individuel	62
3.4 Réponse optique d'un réseau d'anneaux de périodes variables	63
3.4.1 Incidence normale	64
3.4.2 Incidence oblique	67
3.5 Conclusion	73
Conclusion générale	75
Bibliographie	78
A Informations supplémentaires	87
A.1 Autre exemple d'application des LSPRs	87
A.2 Configuration longitudinale	89

Introduction générale

Depuis longtemps, les propriétés optiques uniques des nanoparticules métalliques (souvent or ou argent) ont été exploitées pour créer des couleurs éclatantes en les mélangeant au verre, comme sur les vitraux des églises ou la célèbre coupe de Lycurgus [1]. Cependant, ce n'est qu'en 1902 que ces nanostructures métalliques ont commencé à attirer l'attention des scientifiques, suite aux observations de Wood lors de son étude sur un réseau métallique [2]. Lorsqu'une onde électromagnétique est incidente sur une nanoparticule métallique, son champ électrique interagit fortement avec les électrons libres de conduction, résultant en une oscillation collective de ces derniers à cause de la force de rappel créée par les ions positifs. Ces oscillations sont amplifiées lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence naturelle de ces oscillations, ce qui entraîne une forte diffusion et absorption de la lumière. Ce phénomène optique, appelé résonance plasmonique de surface localisée, résulte en un confinement et une exaltation du champ électrique à la surface de la nanostructure métallique. Ces caractéristiques optiques particulières des nanoparticules les ont rendues particulièrement attractives pour de nombreuses applications comme la biodétection [3, 4], le photovoltaïque [5], la spectroscopie Raman [6] et bien d'autres encore [7].

Lorsqu'il s'agit des nanostructures individuelles ou isolées, la fréquence de résonance plasmonique peut être contrôlée par plusieurs paramètres, tels que la taille [8], la forme [9] et la composition des nanostructures, ainsi que l'indice de réfraction du milieu environnant [10]. Cependant, dans des assemblages de nanoparticules (dimère ou chaîne de nanoparticules), chaque particule est influencée non seulement par le champ électrique incident, mais aussi par le champ électrique diffusé par ses voisines. On parle alors de couplage plasmonique, où d'autres phénomènes se produisent, tels que l'hybridation des modes plasmoniques [11, 12] et l'émergence de modes très confinés lorsque les nanoparticules sont extrêmement proches, presque en contact [13].

Dans ce cas, la fréquence de résonance plasmonique devient dépendante d'un paramètre supplémentaire : la distance interparticules [14, 15, 16]. À titre d'exemple, en 2003 Wei et al [17] ont montré que pour un champ électrique polarisé suivant l'axe principal d'un dimère de nanoparticules sphéroïdales, la résonance plasmonique se

décale vers le rouge (grandes longueurs d'onde) de manière exponentielle à mesure que le gap interparticules diminue. Ceci est attribué à la diminution de la force de rappel agissant sur les électrons à la surface de chaque structure, en raison de l'influence du dipôle électrique de la particule adjacente [18]. Quatre ans plus tard, El-sayed et al [19] ont démontré que le décalage de la résonance plasmonique d'un dimère de nanoparticules diminue de manière exponentielle avec la distance interparticules et établit leur fameuse équation appelée "*plasmon ruler equation*" qui permet d'estimer la distance entre les particules à partir de la variation du signal optique mesuré. L'exploitation de cette propriété fascinante en combinant des nanostructures métalliques avec des matériaux flexibles a ouvert la voie vers un nouveau domaine de la nanophotonique appelé *plasmomécanique* [20].

Les systèmes plasmomécaniques se constituent de nanostructures métalliques déposées par, ou incorporées (partiellement ou complètement) dans des membranes flexibles telles que les polymères. Lorsque ces membranes sont soumises à des contraintes mécaniques, les nanoparticules suivent cette déformation en s'éloignant ou en se rapprochant les unes des autres. Ces variations de distance interparticules modifient la réponse plasmonique des nanostructures, ce qui se traduit, par exemple dans le domaine visible, par un changement de couleur détecté par l'œil nu [21, 22, 23]. En d'autres termes, cette caractéristique peut permettre d'évaluer la réponse mécanique des matériaux élastomères à partir de la réponse optique des nanoparticules plasmoniques, offrant ainsi une nouvelle perspective dans le développement des capteurs de contraintes mécaniques.

Dans ce contexte, plusieurs systèmes plasmomécaniques basés sur des arrangements aléatoires [23, 24, 25, 26, 27], périodiques [28, 29, 30] et des dimères isolés [31] de nanostructures métalliques ont été proposés, dont la plupart utilisent le polydiméthylsiloxane (PDMS) comme membrane supportant ces nanoparticules en raison de sa grande flexibilité. Cependant, la réalisation des capteurs de déformations de haute qualité nécessite des systèmes supportant des résonances plasmoniques de grand facteur de qualité telles que la résonance de Fano [32, 33] ou la résonance de surface de réseau [30, 34, 35, 36].

Afin de mieux comprendre la réponse plasmonique des nanostructures, il est nécessaire de savoir comment les distances entre les nanoparticules évoluent lorsqu'une contrainte mécanique macroscopique est appliquée à la membrane flexible, en relation avec les paramètres géométriques de la membrane et des particules, y compris leur forme et leur taille. Dans la littérature, généralement, les gaps interparticules sont supposés subir la même déformation que celle appliquée à l'élastomère à l'échelle

macroscopique [37, 38]. Cependant, cette hypothèse est en contradiction avec certains résultats trouvés dans des travaux expérimentaux précédents [22, 31].

Dans le cadre de ce travail de thèse, notre objectif principal est d'étudier l'évolution des distances entre les nanoparticules à l'échelle nanométrique en réponse aux déformations macroscopiques de la membrane qui les supportent, en utilisant des outils de simulation numérique. Le deuxième objectif est de concevoir des systèmes plasmomécaniques de haute sensibilité aux séparations interparticules qui peuvent servir potentiellement dans des applications de détections de contraintes mécaniques.

Ce manuscrit est organisé en 3 chapitres.

Dans le premier chapitre, nous abordons les différents types de plasmons qui peuvent apparaître lors de l'interaction des métaux nobles avec la lumière. Nous accordons une attention particulière aux plasmons de surface localisés qui constituent l'objet principal de ce travail. Les phénomènes physiques tels que la diffusion, l'absorption et l'extinction associés à ces modes sont discutés, ainsi que les différentes méthodes analytiques et numériques utilisées pour calculer les sections efficaces correspondantes. Nous passons ensuite au concept du couplage plasmonique dans les assemblages de nanoparticules métalliques, en examinant l'influence des distances interparticules sur la résonance plasmonique. Nous explorons également comment cette dépendance aux séparations interparticules peut ouvrir la voie à un nouveau domaine de la plasmonique appelé "plasmomécanique". Enfin, nous terminons ce chapitre par l'état de l'art des nanocapteurs de déformations plasmoniques comme une application de la plasmomécanique et les différentes stratégies possibles pour améliorer leurs performances.

Dans le chapitre suivant, nous présentons une étude optomécanique de plusieurs systèmes plasmomécaniques constitués de deux nanoparticules d'or isolées et déposées sur une membrane en PDMS soumise à des déformations mécaniques. Les calculs sont effectués en utilisant le logiciel *Comsol Multiphysics* basé sur la méthode des éléments finis. Dans la première partie, nous nous concentrons sur une étude purement mécanique des différents systèmes afin d'explorer les effets des différents paramètres géométriques du PDMS et des nanoparticules métalliques, ainsi que la forme de ces dernières, sur l'évolution des séparations interparticules lorsque la membrane les supportant est soumise à une déformation mécanique. Puis, la deuxième partie de ce travail est consacrée à une étude optomécanique afin d'étudier la réponse plasmonique des différents systèmes (bâtonnet-disque, disque-carré, dimère de carrés et dimère de disques) en fonction des variations des distances interparticules en réponse aux contraintes mécaniques. Afin de comparer la performance du système basé sur

la résonance Fano (bâtonnet-disque) et les autres systèmes basés sur les résonances plasmoniques conventionnelles, nous calculons les grandeurs telles que la sensibilité et le facteur de mérite.

Dans le dernier chapitre, nous étudions un système plasmomécanique plus complexe, constitué d'un réseau 2D d'anneaux d'or déposés sur un substrat de PDMS. Ce système a été proposé dans le cadre d'une collaboration avec le Dr Wei Tao, pendant sa thèse en cotutelle entre l'UTT et l'université de Tübingen. Dans cette étude, nous réalisons uniquement la partie optique, en prenant en compte manuellement les effets des contraintes mécaniques dans *Comsol Multiphysics* en supposant que les distances interparticules varient d'un pourcentage égal à celui subi par le substrat de PDMS. Nous analysons la réponse plasmonique du système, en fonction des gaps interparticules, en étudiant les spectres de réflexion dans différentes configurations de polarisation du champ électrique. Nous identifions les différentes résonances plasmoniques obtenues et comparons les différentes configurations en termes de sensibilité et de facteur de mérite, qui sont des paramètres essentiels pour évaluer les performances des détecteurs de contraintes mécaniques.

Début de la plasmomécanique

Très récemment, la plasmomécanique a émergé en tant que sous-domaine de la nano-optomécanique. Ce mariage entre la plasmonique et la mécanique est basé sur l'exploitation des propriétés plasmoniques des assemblages de nanoparticules métalliques. La détection d'un changement de couleur dans les systèmes plasmomécaniques pourra être traduite en des contraintes mécaniques agissant sur les substrats flexibles qui supportent ces nanoobjets, ouvrant ainsi la voie à la réalisation de nanocapteurs de déformations plasmoniques.

Afin de comprendre les principes de base de la plasmonique, nous commencerons par une brève description de la réponse optique des métaux nobles via le modèle de Drude et les conditions de création des plasmons de volume. Ensuite, nous aborderons le principe physique des plasmons de surface localisés dans les nanoparticules métalliques, sujet de ce travail. Nous examinerons ensuite le couplage des modes de résonance plasmonique au sein d'assemblages finis ou infinis (réseaux périodiques) de nanoparticules métalliques, ainsi que les paramètres qui le contrôlent, avant de passer au couplage optomécanique dans les systèmes plasmomécaniques et ses applications.

1.1 Propriétés optiques des métaux nobles et modes plasmons de surface

Lorsque les atomes des métaux nobles se regroupent pour former un métal, leurs électrons de cœur, fortement liés au noyau, forment l'ion métallique, tandis que ceux de valence, faiblement liés, ont la possibilité de se détacher et s'éloigner de leurs atomes d'origine. Ces derniers sont considérés "quasi-libres", car ils sont délocalisés dans le réseau cristallin et ils sont appelés électrons de conduction. La configuration électronique de l'atome de l'or, qui nous intéresse dans cette thèse, se caractérise par une orbitale atomique $5d$ complètement remplie et une orbitale $6s$ contenant un seul électron qui forme l'électron de valence et occupe la bande de conduction à l'état

massif. Cette propriété des métaux joue un rôle important dans la détermination de leur comportement optique. Sous l'effet d'un champ électromagnétique, les électrons de conduction du métal se déplacent de leurs positions d'équilibre laissant derrière les ions considérés immobiles. Les ions positifs exercent une force de rappel sur les électrons libres, les faisant osciller collectivement à une fréquence appelée "fréquence plasma". Cette oscillation de la densité des charges peut être décrite par une quasi-particule appelée "plasmon de volume", d'où dérive le terme *plasmonique*.

1.1.1 Propagation d'une onde électromagnétique dans un métal

Dans le cadre de l'électrodynamique classique, l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière est décrite par les équations macroscopiques de Maxwell :

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{ext} \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.2)$$

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

$$\nabla \wedge \vec{H} = \vec{J}_{ext} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.4)$$

où \vec{D} est le déplacement diélectrique, \vec{E} le champ électrique, \vec{H} le champ magnétique et \vec{B} l'induction magnétique. Les termes ρ_{ext} et \vec{J}_{ext} représentent les densités de charges et de courants externes, respectivement.

En absence de toute source externe, la résolution de ces équations dans un milieu linéaire, homogène, isotrope et non magnétique conduit à l'équation de propagation des ondes dans le domaine de Fourier :

$$\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}) - k^2 \vec{E} = -\varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} \quad (1.5)$$

où $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$ représente la vitesse de la lumière dans le vide, ε_0 et μ_0 représentent respectivement la permittivité et la perméabilité du vide, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ la constante diélectrique du métal, appelée également permittivité relative, \vec{k} le vecteur d'onde et ω la fréquence angulaire.

Selon l'orientation du champ électrique par rapport au vecteur d'onde, on peut identifier deux cas possibles :

Cas d'une onde longitudinale : le champ électrique \vec{E} est colinéaire au vecteur d'onde \vec{k} et l'équation (1.5) devient

$$\varepsilon(\omega) \vec{E} = 0 \quad (1.6)$$

cela implique qu'une onde longitudinale ne peut exister que si $\varepsilon(\omega) = 0$ puisque $\vec{E} \neq 0$.

Cas d'une onde transversale : le champ électrique est perpendiculaire à \vec{k} ce qui signifie que $\vec{k} \cdot \vec{E} = 0$ et l'équation (1.5) donne la relation de dispersion :

$$k^2 = \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \quad (1.7)$$

Dans ce dernier cas, si on suppose que $\text{Im}(\varepsilon(\omega)) = 0$, l'onde ne se propage que si $\text{Re}(\varepsilon(\omega)) > 0$ et devient évanescence si $\text{Re}(\varepsilon(\omega)) < 0$.

1.1.2 Modèle de Drude : fonction diélectrique

La réponse optique d'un milieu soumis à un champ électromagnétique incident est déterminée par sa fonction diélectrique. La théorie de Drude (1900) [39] adopte une approche classique où le métal est considéré comme un réseau d'ions fixes baignant dans un gaz d'électrons libres pour déterminer la fonction diélectrique des métaux nobles. Les interactions électron-électron, électron-ion et électron-phonon sont traitées comme des collisions élastiques. Lorsqu'un champ électromagnétique est appliqué, les électrons libres entrent en oscillation et subissent un amortissement résultant des différentes collisions avec un taux $\gamma = \frac{1}{\tau}$, où τ est le temps de relaxation.

Dans le cadre de ce modèle, l'équation du mouvement d'un électron libre, ayant une masse effective m et une charge $-e$, peut s'exprimer de la manière suivante :

$$m \frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\vec{x}}{dt} = -e\vec{E}(t) \quad (1.8)$$

Si l'on considère un champ électrique monochromatique de pulsation ω , $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, alors la position de l'électron libre par rapport aux ions fixes oscille à la même fréquence ω , et est donnée par $\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{-i\omega t}$. En remplaçant dans l'équation (1.8), cela conduit à :

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t) \quad (1.9)$$

La polarisation macroscopique résultant du déplacement des électrons sur une distance x est donnée par :

$$\vec{P} = -ne\vec{x} \quad (1.10)$$

avec n la densité des électrons libres.

La polarisation est reliée au champ de déplacement \vec{D} par la relation :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E} \quad (1.11)$$

En combinant les équations (1.9), (1.10) et (1.11) on obtient l'expression suivante pour la constante diélectrique :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2\tau^2}{\omega^2\tau^2 + i\omega\tau} \quad (1.12)$$

$\omega_p = \sqrt{ne^2/\varepsilon_0 m}$ étant la pulsation plasma du gaz des électrons libres.

Supposons que l'on travaille dans un régime où $\omega\tau \gg 1$, alors on obtient la fonction diélectrique d'un métal sans pertes :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.13)$$

À très haute fréquence, telle que $\omega \gg \omega_p$, des transitions électroniques des électrons liés de la bande de valence (d) vers la bande de conduction apparaissent. Pour tenir compte de ces transitions, une constante diélectrique ε_∞ [40] est ajoutée et la fonction diélectrique d'un métal réel est donnée par : $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$

1.1.3 Plasmons de volume

En substituant l'équation (1.13) dans l'équation (1.7) nous obtenons la relation de dispersion des ondes électromagnétiques suivante :

$$\omega^2 = \omega_p^2 + k^2 c^2 \quad (1.14)$$

D'après la courbe de dispersion illustrée dans la figure 1.1, nous distinguons deux régimes de fréquences :

- $\omega < \omega_p$: k devient imaginaire, ce qui indique qu'une onde transverse est évanescente et ne peut pas se propager dans le métal. Le métal a un comportement réfléchissant.
- $\omega > \omega_p$: k devient réel, indiquant que les ondes transverses peuvent se propager dans le métal avec une vitesse de groupe $v_g = \frac{d\omega}{dk} < c$. Cela implique que le métal devient transparent aux ondes électromagnétiques, c'est-à-dire qu'il a le comportement d'un matériau diélectrique.

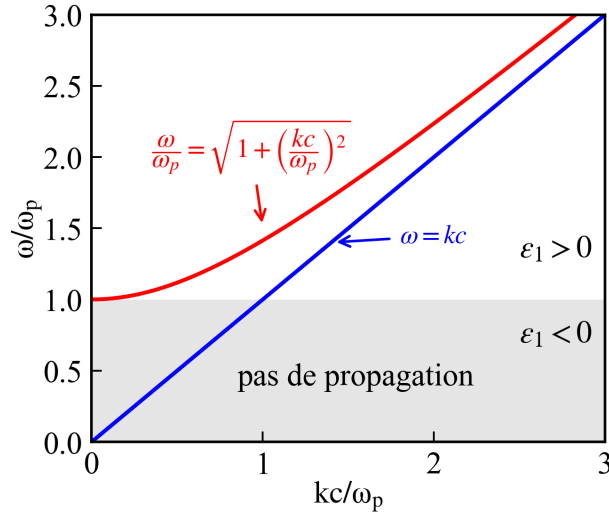


FIGURE 1.1 – Courbe de dispersion plasma.

Examinons maintenant le cas particulier où $\omega = \omega_p$. L'équation (1.13) donne $\varepsilon(\omega_p) = 0$ et l'équation (1.14) conduit à $k=0$. Cela indique l'existence d'une onde longitudinale dans le métal, comme précédemment discuté dans la partie conduisant à 1.6. Ce résultat nous mène à un champ de déplacement nul $\vec{D} = 0 = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ ce qui signifie que le champ électrique est un champ de dépolarisation pur $\vec{E} = -\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0}$. De plus, la relation $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} \neq 0$ indique d'un point de vue physique la présence d'une densité de charge volumique associée à ces ondes longitudinales dans le métal. Cette observation peut être expliquée par l'oscillation collective longitudinale des électrons libres du métal par rapport aux ions fixes, et le quantum de cette oscillation est appelé *plasmon de volume*.

En raison de leur caractère longitudinal, les plasmons de volume ne peuvent pas être excités par une onde électromagnétique de caractère transverse, contrairement aux plasmons de surface que nous allons aborder dans la section suivante.

1.1.4 Plasmons de surface

À l'échelle nanométrique, que ce soit pour les films présentant une dimension nanométrique dans une ou deux de leurs directions spatiales ou pour les nanoparticules métalliques, le comportement optique des métaux nobles devient complètement différent de celui des métaux nobles à l'état massif. Lors de leur interaction avec la lumière, un autre type de plasmon peut être excité, appelé plasmon de surface, dont on peut distinguer deux types : les plasmons de surface localisés et les plasmons de surface délocalisés (SPP).

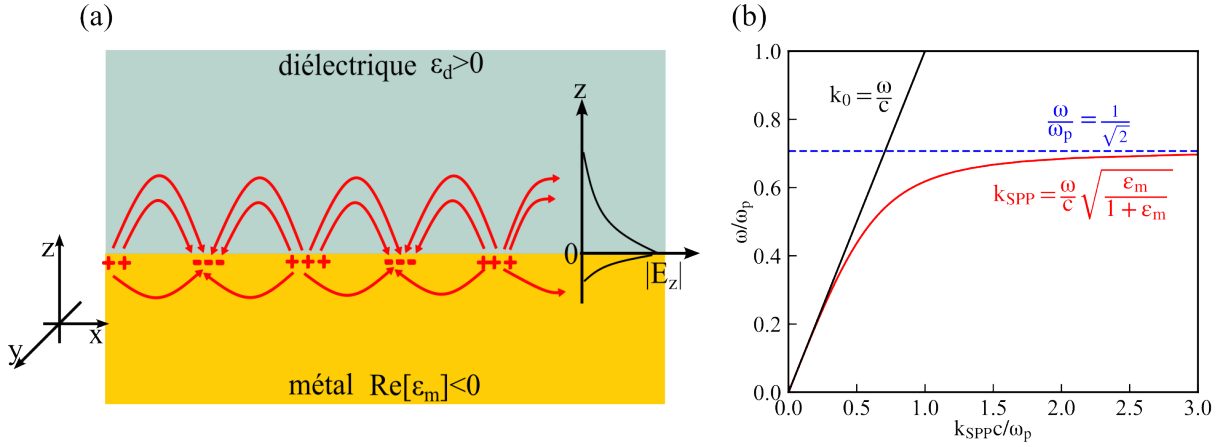


FIGURE 1.2 – (a) Illustration schématique des SPPs; (b) courbe de dispersion des SPPs à l'interface entre un film métallique et l'air. k_0 est le vecteur d'onde dans le vide.

Plasmons de surface délocalisés

Les plasmons de surface propagatifs ou délocalisés, observés pour la première fois par Wood en 1902 [41], sont des oscillations collectives de densité de charges qui se manifestent à l'interface entre un diélectrique ayant une constante diélectrique réelle et positive $\epsilon_d > 0$ et un métal, dont la partie réelle de la constante diélectrique est négative $\text{Re}[\epsilon_m] < 0$. Ces plasmons se propagent parallèlement à la surface, et lorsqu'on s'éloigne de l'interface entre le métal et le diélectrique, ils subissent un amortissement exponentiel de part et d'autre de l'interface, comme schématisé dans la figure 1.2(a).

Ce type de plasmon, caractérisé par un vecteur d'onde déterminé à partir de l'équation de Helmholtz et les conditions de continuité [40], est donné par :

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

Pour un métal sans perte dont la constante diélectrique obéit au modèle de Drude, le vecteur d'onde des SPPs prend la forme suivante :

$$k_{SPP} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d} \sqrt{\frac{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}{1 + \epsilon_d - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}} \quad (1.16)$$

La courbe de dispersion, dans le cas de l'air ($\epsilon_d = 1$), est représentée en figure 1.2(b). On constate clairement que ce vecteur d'onde du mode SPP est toujours supérieur à celui de la lumière dans le diélectrique (air), ce qui signifie qu'il n'est jamais possible d'exciter les plasmons de surface avec une onde provenant du diélectrique. Pour générer les SPPs, des configurations optiques telles que la configuration de Kretschmann[42],

la configuration d'Otto[43] et la méthode de couplage par réseau[44] peuvent être utilisées. Ces SPPs trouvent des applications dans de nombreux domaines tels que la spectroscopie Raman[45], les guides d'onde[46], et les cellules solaires[47].

Dans notre travail, nous nous intéressons aux plasmons de surface localisés, et donc nous ne donnerons pas de détails sur les configurations optiques permettant d'exciter les SPPs.

Plasmons de surface localisés

Les nanoparticules métalliques, de taille comparable à la profondeur de pénétration de la lumière, présentent des propriétés optiques complètement différentes des films métalliques. Lorsqu'une petite nanoparticule métallique est éclairée avec une onde lumineuse, le champ électrique applique une force sur les électrons libres de conduction, les déplaçant vers la surface de la nanoparticule, tandis que les charges positives (ions) sont localisées sur la surface opposée de l'autre côté de la particule. Cette séparation des charges de surface induit une force de rappel résultant de l'interaction coulombienne entre ces charges positives et négatives, provoquant ainsi une oscillation collective des électrons libres de conduction [48]. On parle de plasmon de surface localisé. En outre, lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à celle de la résonance plasmon, cela entraîne une exaltation intense du champ proche près de la surface de la particule : il s'agit de la résonance de *plasmon de surface localisé* (LSPR), qui est exploitée dans diverses applications telles que la biodétection [3, 4], la spectroscopie Raman [6], les capteurs de déformations [20], et d'autres encore [7]. Un autre exemple d'application des LSPRs est leur utilisation dans des cellules solaires organiques pour augmenter leur efficacité de conversion. Dans le cadre de cette thèse, nous avons collaboré avec une équipe de l'université de Shanghai pour intégrer des nanosphères et des nanobipyramides d'or dans une cellule solaire organique, ce qui a permis d'améliorer ses performances (pour plus de détails, voir l'annexe A.2) [5]. Contrairement aux SPPs, les LSPRs se couplent directement à la lumière sans avoir besoin d'un système de couplage.

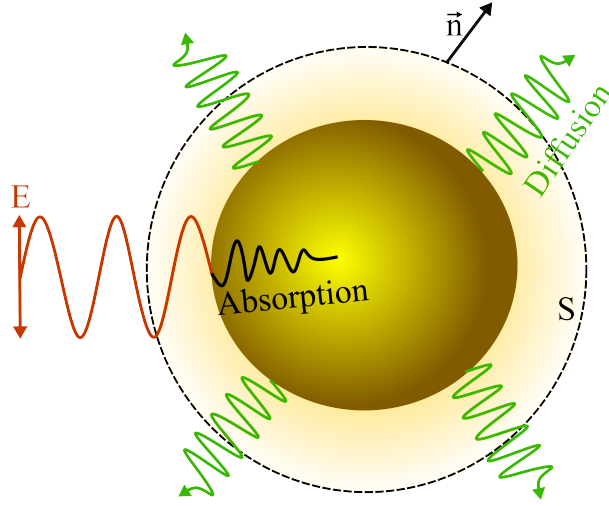


FIGURE 1.3 – Mise en évidence des phénomènes physiques qui se manifestent lors de l'interaction entre la lumière et une nanoparticule métallique.

Au cours de cette interaction entre la lumière et une nanoparticule métallique, deux phénomènes physiques se produisent : les LSPRs absorbent une partie de l'énergie incidente et diffusent le reste dans toutes les directions (figure 1.3). La somme de ces deux processus définit l'extinction, qui correspond à l'atténuation totale de l'énergie incidente. Afin de quantifier ces processus, nous introduirons la notion de section efficace d'absorption et de diffusion. Le champ électromagnétique total autour de la particule peut se décomposer en champ incident et diffusé $\vec{E} = \vec{E}_i + \vec{E}_{diff}$ et $\vec{H} = \vec{H}_i + \vec{H}_{diff}$.

La moyenne temporelle du vecteur total de Poynting est donnée par :

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \frac{1}{2} \Re(\vec{E} \wedge \vec{H}^*) \\ &= \frac{1}{2} \Re(\vec{E}_i \wedge \vec{H}_i^*) + \frac{1}{2} \Re(\vec{E}_i \wedge \vec{H}_{diff}^* + \vec{E}_{diff} \wedge \vec{H}_i^*) + \frac{1}{2} \Re(\vec{E}_{diff} \wedge \vec{H}_{diff}^*) \\ &= \vec{P}_i + \vec{P}_{ext} + \vec{P}_{diff}\end{aligned}\quad (1.17)$$

Considérons une sphère imaginaire de surface S , autour de la nanoparticule. Si le milieu environnant est non absorbant, la puissance absorbée à travers dans le volume intérieur s'écrit :

$$\begin{aligned}W_{abs} &= - \int \vec{P} \cdot \vec{n} dS \\ &= W_{ext} - W_{diff}\end{aligned}\quad (1.18)$$

où $W_{ext} = - \int \vec{P}_{ext} \cdot \vec{n} dS$ est le flux d'énergie dû aux termes d'interférences entre le champ incident et le champ diffusé, et $W_{diff} = \int \vec{P}_{diff} \cdot \vec{n} dS$ est le flux d'énergie sortant à travers la surface S en raison de la diffusion. Le troisième terme $W_i = - \int \vec{P}_i \cdot \vec{n} dS = 0$ puisque le milieu environnant est non absorbant. (voir [49] pour plus de détails)

Cela nous permet de définir :

- la section efficace d'absorption, qui représente la surface effective sur laquelle la nanoparticule absorbe la lumière, comme le rapport de la puissance absorbée sur le flux incident : $C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0}$
- la section efficace de diffusion, qui représente la surface effective sur laquelle la nanoparticule diffuse la lumière, comme le rapport de la puissance diffusée sur le flux incident : $C_{diff} = \frac{W_{diff}}{I_0}$
- la section efficace d'extinction comme la somme de la section efficace de diffusion C_{diff} et la section efficace d'absorption C_{abs} : $C_{ext} = C_{abs} + C_{diff}$
avec le flux incident $I_0 = \frac{1}{2}c\epsilon_0\sqrt{\epsilon_d}E_0^2$.

1.2 Étude de la résonance plasmon de surface localisé

Des grandeurs physiques telles que les sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction sont nécessaires pour décrire l'interaction de la lumière avec les nanoparticules métalliques. Dans cette section, nous discutons les différents outils analytiques et numériques utilisés pour modéliser cette interaction.

1.2.1 Méthodes analytiques

Approximation quasi-statique

Les géométries les plus simples qui supportent des modes de résonance plasmonique sont les nanoparticules de forme sphérique. L'approximation quasi-statique est une méthode simplifiée qui permet de décrire l'interaction de ces nanoparticules avec la lumière. Dans le cadre de cette approximation, le diamètre de la nanoparticule est considérablement inférieur à la longueur d'onde du champ externe ($2R \ll \lambda$). C'est-à-dire que la phase du champ externe est considérée comme constante sur le volume de la particule, ce qui conduit à un problème simplifié d'une sphère soumise à un champ électrostatique uniforme. La nanoparticule sphérique est considérée comme homogène et isotrope, caractérisée par une constante diélectrique ϵ_m et est plongée dans un milieu non absorbant de constante diélectrique positive et réelle ϵ_d .

En présence du champ électrique \vec{E}_0 , une séparation de charges surfaciques positives et négatives se produit (figure 1.4), et la nanoparticule sphérique se comporte comme un dipôle de moment $\vec{p} = \epsilon_0\epsilon_d\alpha(\omega)\vec{E}_0$ où

$$\alpha(\omega) = 3V \frac{\epsilon_m(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon_m(\omega) + 2\epsilon_d} \quad (1.19)$$

est la polarisabilité de la sphère et $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ son volume.

L'expression de la polarisabilité α peut être utilisée pour calculer les différentes sections efficaces comme suit :

— la section efficace d'absorption :

$$C_{abs} = k \text{Im}(\alpha) = 4\pi k R^3 \text{Im} \left[\frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right] \quad (1.20)$$

— la section efficace de diffusion :

$$C_{diff} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 R^6 \left| \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right|^2 \quad (1.21)$$

— la section efficace d'extinction :

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{diff} \quad (1.22)$$

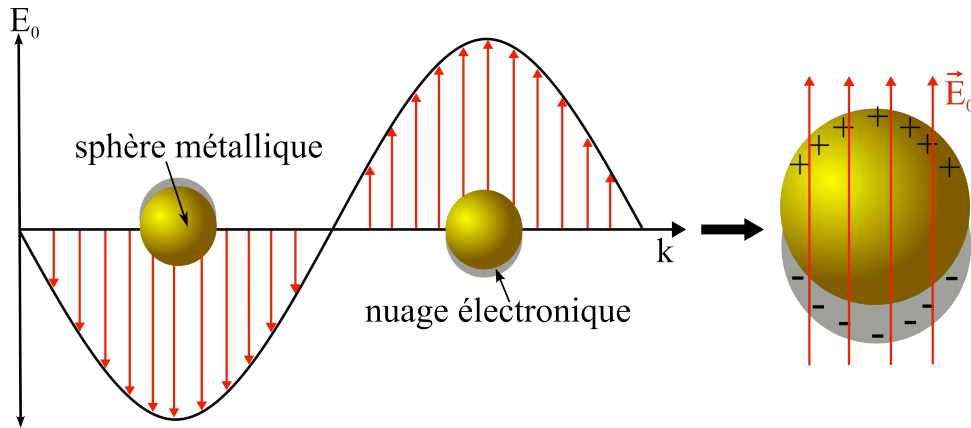


FIGURE 1.4 – Distribution de charges à la surface d'une sphère métallique soumise à un champ électrostatique uniforme dans le cadre de l'approximation quasi-statique.

La polarisabilité présente un maximum quand $|\epsilon_m + 2\epsilon_d|$ tends vers zero. Dans le cas où la partie imaginaire de la constante diélectrique est extrêmement faible, cela donne la condition de résonance de Fröhlich $\Re(\epsilon_m) = -2\epsilon_d$. Pour un métal de Drude décrit par la constante diélectrique donnée par l'équation 1.13, la fréquence de résonance du mode plasmon de surface dipolaire est obtenue en $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_d}}$.

On constate que la fréquence de résonance ne dépend que de la fréquence plasma du métal et de la constante diélectrique du milieu environnant et est indépendante de la taille de la nanoparticule. Toutefois, cette approximation est insuffisante pour des nanoparticules de grande taille, où des effets de retard doivent être pris en compte. Pour cela, d'autres termes doivent être ajoutés à l'expression de la polarisabilité, ce qui

conduit à la polarisabilité corrigée [50, 51] :

$$\alpha' = \frac{1 - \frac{1}{10}(\epsilon_m + \epsilon_d)x^2}{\frac{\epsilon_m + 2\epsilon_d}{3(\epsilon_m - \epsilon_d)} - \frac{1}{30}(\epsilon_m + 10\epsilon_d)x^2 - i\frac{4\pi^2\epsilon_d^{3/2}}{3}\frac{V}{\lambda_0^3}} V \quad (1.23)$$

où $x = \frac{\pi R}{\lambda_0}$ avec λ_0 la longueur d'onde dans le vide. Les deux termes quadratiques dans le numérateur et le dénominateur tiennent compte des effets de retard responsables du décalage de la fréquence de résonance plasmon de la nanoparticule, tandis que le terme imaginaire représente l'amortissement radiatif de la résonance plasmonique. Cette approximation peut également être étendue aux particules sphéroïdales [52], que nous ne détaillons pas dans cette section, mais elle reste valide uniquement pour les nanoparticules dont la taille est beaucoup plus petite que la longueur d'onde incidente. Cependant, à mesure que cette taille augmente, l'interaction optique devient plus complexe, donnant lieu à l'excitation des modes d'ordres supérieurs autres que le mode dipolaire (figure 1.5). Afin d'étudier cette interaction, nous faisons appel à la théorie de Mie.

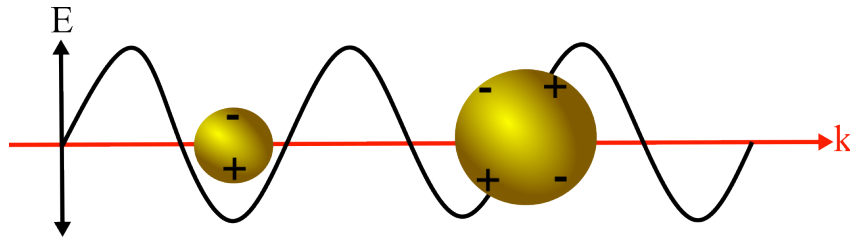


FIGURE 1.5 – Illustration des modes PSLs en fonctions de la taille de nanoparticule.

Théorie de Mie

En 1908 [53], Gustav Mie a développé sa théorie permettant d'expliquer de manière exacte le comportement de la lumière lors de l'interaction avec une nanoparticule sphérique. La théorie de Mie est basée sur la résolution des équations de Maxwell pour une nanoparticule sphérique plongée dans un milieu linéaire, homogène, et isotrope. En exprimant le champ électrique et magnétique comme des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques vectorielles, le formalisme de Mie permet d'exprimer les sections efficaces de diffusion et d'extinction sous la forme :

$$C_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1.24)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad (1.25)$$

La section efficace d'absorption peut être déduite de (1.24) et (1.25) par : $C_{abs} = C_{ext} - C_{diff}$

où a_n et b_n sont les coefficients de diffusion :

$$a_n = \frac{\mu_d m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_m j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu_d m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_m h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'} \quad (1.26)$$

$$b_n = \frac{\mu_m j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_d j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu_m j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_d h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'}$$

j_n et h_n sont les fonctions sphériques de Bessel et de Hankel, respectivement, et μ_m et μ_d sont les perméabilités magnétiques de la particule et du milieu environnant, respectivement. Le paramètre de taille x et l'indice de réfraction relatif m sont donnés par : $x = kR = \frac{2\pi n_d}{\lambda} R$ et $m = \frac{n_m}{n_d}$, avec n_m et n_d les indices de réfraction de la particule et du milieu, k le vecteur d'onde et R le rayon de la sphère. Le calcul est détaillé dans [52].

La figure 1.6(a) représente les sections efficaces d'extinction pour des nanosphères d'or de différentes tailles plongées dans le verre ($\varepsilon_d = 2.25$). Les calculs sont effectués en utilisant la théorie de Mie exacte et l'approximation dipolaire corrigée (équation (1.23)), avec les valeurs de l'indice de réfraction de l'or extraites de la base de données de Johnson et Christy [54]. En comparant ces résultats obtenus par les deux méthodes, on constate que les spectres de la résonance plasmonique sont quasiment confondus pour des particules de diamètre $2R < 30 \text{ nm}$, ce qui signifie que l'approximation dipolaire fonctionne correctement. Cependant, au-delà de cette valeur, l'approximation dipolaire n'est plus valide. Pour des nanoparticules dont le diamètre $2R \leq 60 \text{ nm}$ seul le mode dipolaire est excité, comme le montre la distribution de son champ électrique sur la figure 1.6(b) pour $R = 30 \text{ nm}$. Cependant, pour des nanoparticules de grande taille ($2R = 140 \text{ nm}$), deux modes émergent : le mode dipolaire à une longueur d'onde de 676 nm d'onde et le mode quadrupolaire à une longueur d'onde de 556.2 nm , dont les distributions du champ électrique sont représentées respectivement sur les figures 1.6(c) et (d).

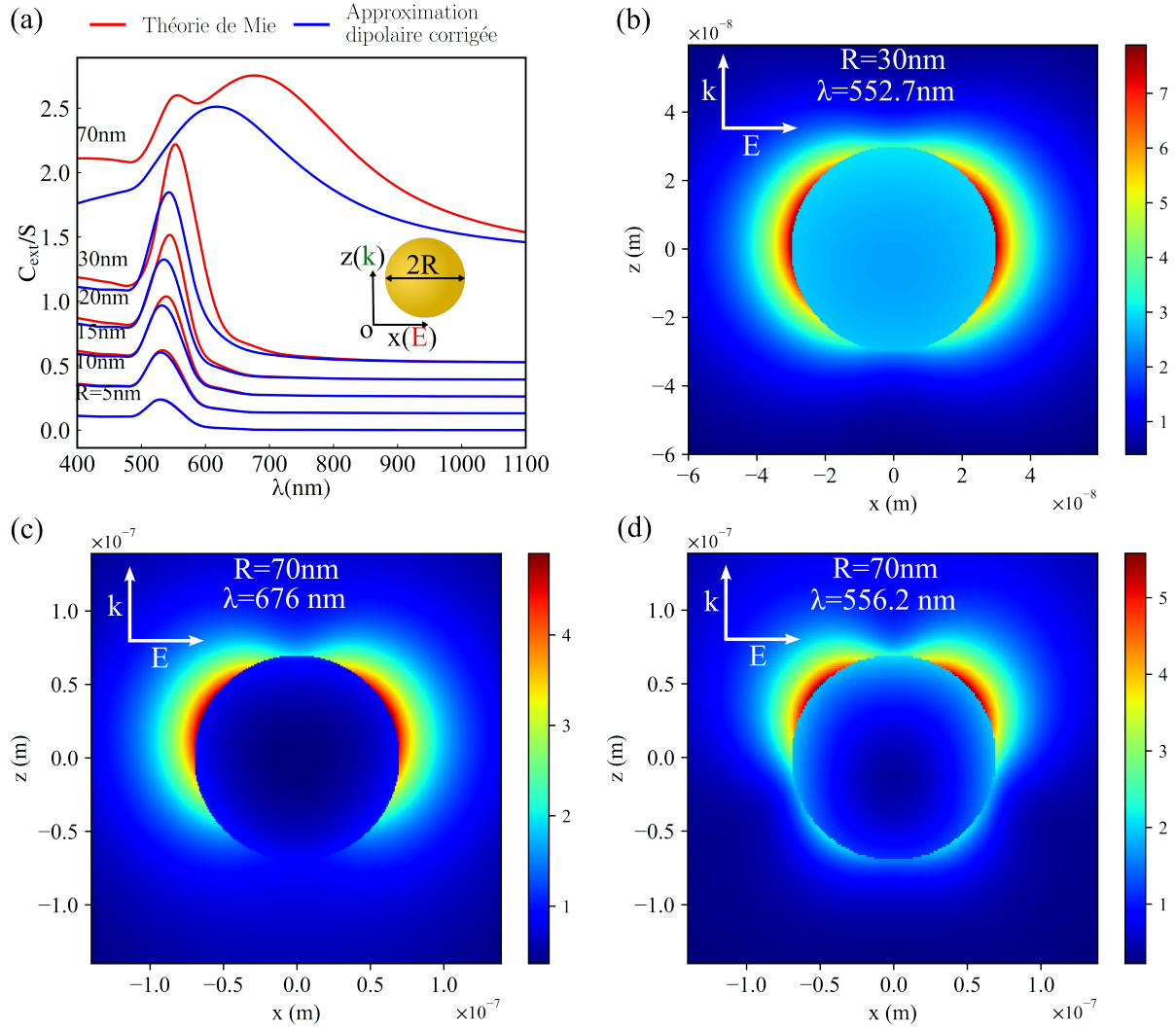


FIGURE 1.6 – Sections efficaces d’extinction normalisées pour des nanoparticules de différentes tailles plongées dans un milieu d’indice de 1.5, calculées en utilisant l’approximation dipolaire et la théorie de Mie (a). Distribution du champ électrique total, calculé par la théorie de Mie, pour le mode dipolaire d’une nanoparticule de rayon 30 nm (b); et pour les modes dipolaire (c) et quadrupolaire (d) d’une nanoparticule de rayon 70 nm.

1.2.2 Approches numériques

La modélisation analytique du comportement optique des nanostructures métalliques en interaction avec la lumière est généralement limitée aux formes géométriques simples, telles que les sphères et les sphéroïdes, comme discuté précédemment dans le cadre de l’approximation quasi-statique et la théorie de Mie pour les particules sphériques. Néanmoins, pour des géométries plus complexes telles que des cubes, des triangles, des croix, etc., la voie analytique atteint ses limites. Dans de tels cas, il est nécessaire de recourir à des méthodes numériques pour obtenir des solutions approchées.

Parmi les méthodes numériques couramment utilisées, on retrouve la méthode des

différences finies dans le domaine temporelle (FDTD) [55], l'approximation dipolaire discrète (DDA) [56], et la méthode des éléments finis (FEM). Dans notre travail, nous utilisons le logiciel commercial *Comsol multiphysics* basé sur la FEM, qui est largement reconnue comme l'un des outils numériques les plus puissants.

La FEM consiste à résoudre numériquement les équations de Maxwell aux dérivées partielles sur un domaine spatial donné. L'idée clé de cette méthode est de transformer ces équations en une forme intégrale, ce qu'on appelle formulation faible, qui va être résolue au lieu de l'équation différentielle elle-même [57, 58].

Le point fort de la FEM est sa capacité à approximer n'importe quelle surface ou contrainte des méthodes de type FDTD contraint à un maillage rectangulaire. De plus, la FEM permet de raffiner le maillage dans n'importe quelle zone du domaine en considération.

1.3 Couplage plasmonique

Dans les assemblages composés d'au moins deux nanoparticules, les modes de plasmons de surface de chaque particule peuvent interagir avec ceux des particules voisines, donnant naissance à d'autres modes plasmoniques couplés plus complexes, dont les fréquences et la nature dépendent de la distance interparticules. Si cette distance est plus grande que la longueur d'onde du champ incident, le couplage se fait via le champ lointain diffusé. En revanche, si la distance est comparable à l'étendue du champ évanescence à la surface des particules, le couplage se produit via le champ proche. Ce dernier couplage, qui fait l'objet de notre travail, est dû aux forces de Coulomb entre les charges sur les surfaces des nanoparticules proches les unes des autres [40, 59].

De manière analogue à l'hybridation des orbitales atomiques dans les systèmes moléculaires, le modèle d'hybridation [11, 12] prédit que les modes plasmoniques des nanostructures peuvent se combiner pour former des modes liants de basse énergie et des modes anti-liants de haute énergie.

L'exemple le plus simple de ce couplage est un dimère de nanoparticules qui peuvent être considérées, dans la limite quasi-statique, comme deux dipôles interagissant l'un avec l'autre. En fonction de l'orientation du champ électrique par rapport à l'axe principal du dimère, deux types de modes peuvent être distingués : les modes longitudinaux, où la polarisation est parallèle à cet axe, et les modes transverses, où la polarisation est perpendiculaire à cet axe comme schématisé sur la figure 1.7.

Lorsque les dipôles des deux nanoparticules sont en phase, le mode hybride résultant, caractérisé par un moment dipolaire net non nul, est dit de "brillant" et peut être facilement excité par une onde plane. En revanche, lorsque les moments dipolaires des deux

nanosstructures sont en opposition de phase, le mode hybride obtenu, présentant un moment dipolaire faible ou nul, est dit "sombre" et il ne peut pas être excité facilement avec une onde plane.

De manière intuitive, pour le mode brillant de la configuration longitudinale (représenté par des flèches noires), un potentiel attractif entre les charges de signes opposés est créé dans la zone interparticules, ce qui diminue la force de rappel agissant sur les électrons de chaque particule. Par conséquent, ce mode apparaît décalé vers le rouge, indiquant ainsi une énergie plus basse (mode liant de basse énergie) par rapport à une particule individuelle. Cependant, pour le mode sombre (représenté par des flèches bleues), un potentiel répulsif entre les charges du même signe dans la zone du gap augmente la force de rappel agissant sur les électrons. Cela entraîne donc un décalage vers le bleu (mode anti-liant de haute énergie).

De façon similaire, pour la configuration transversale, les charges surfaciques des deux particules dans le cas du mode brillant (flèches rouges) agissent de manière à augmenter les forces de rappel, ce qui conduit à un mode de haute énergie. En revanche, dans le cas du mode sombre (flèches vertes), la distribution antisymétrique des charges diminue ces forces, ce qui conduit à une fréquence de résonance plus faible, correspondant à un mode de basse énergie. Pour des géométries plus complexes, l'hybridation des modes plasmoniques peut engendrer d'autres types de résonance plus intéressants [32, 60, 61].

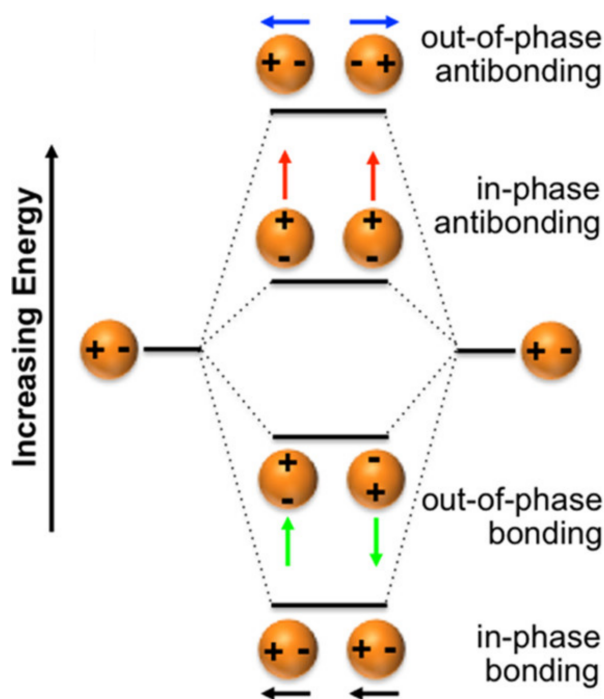


FIGURE 1.7 – Schéma représentant le modèle d'hybridation des modes plasmoniques d'un dimère de nanoparticules, représentant les combinaisons en phase/hors phase liant/anti-liant des moments dipolaires (extrait de [62]).

Influence de la distance interparticule

La sensibilité du couplage électromagnétique à la distance interparticules est une autre propriété fascinante des assemblages de nanostructures plasmoniques. En effet, une modification de cette distance peut se traduire, selon les conditions d'excitation (orientation des nanostructures par rapport à la direction de la polarisation), soit par un décalage de la fréquence de résonance vers les hautes énergies (bleu) soit par un décalage vers les basses énergies (rouge) accompagnée également d'une modification de la distribution et de l'amplitude du champ électrique dans la région du gap.

Afin d'étudier l'effet du gap sur la résonance plasmonique, nous avons étudié un dimère de sphères de 30 nm de rayon. Les deux particules sont plongées dans l'air et illuminées par une onde plane se propageant dans la direction (Oz). Nous considérons deux polarisations : une longitudinale pour laquelle le champ électrique est polarisé selon le grand axe du dimère (axe (Ox)) et une transversale pour laquelle le champ électrique est polarisé suivant l'axe perpendiculaire (Oy)).

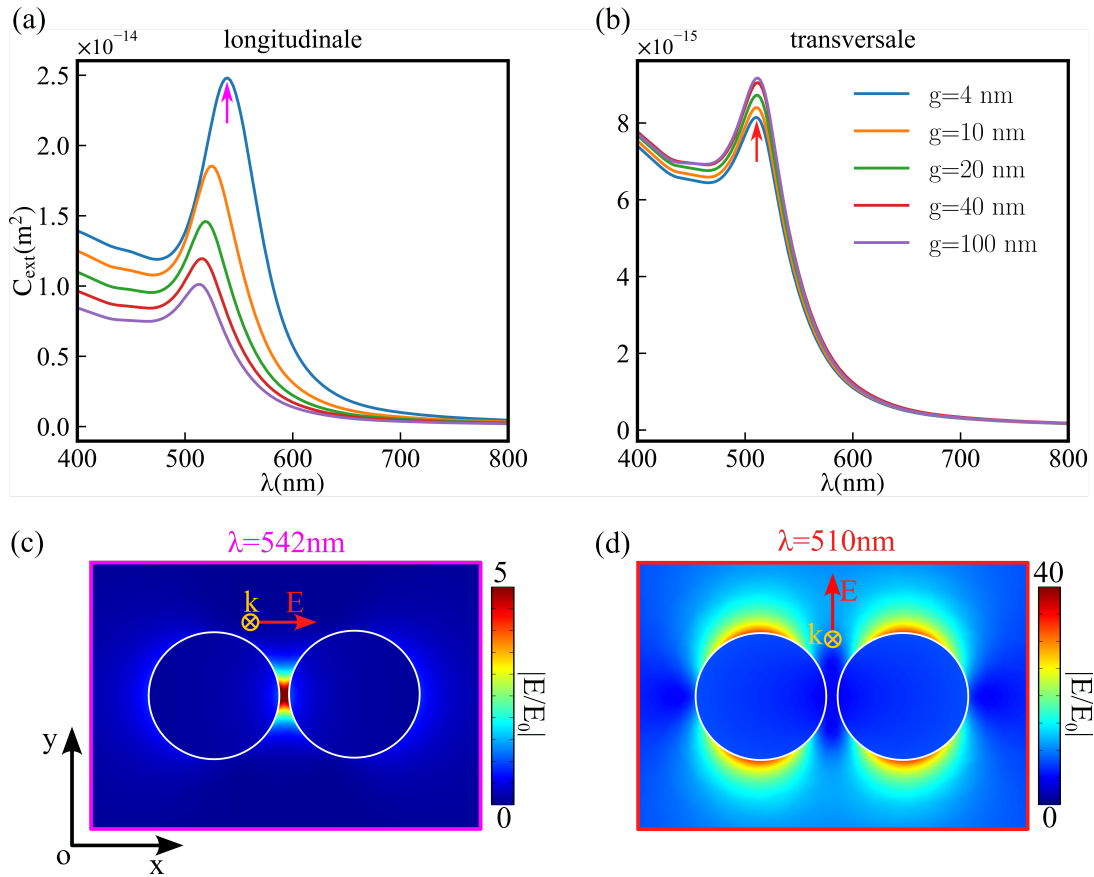


FIGURE 1.8 – Spectres d’extinction d’un dimère de nanoparticules d’or ($R = 30 \text{ nm}$) pour différents gap interparticules : pour une polarisation longitudinale (a) et une polarisation transversale (b); distribution de l’amplitude du champ électrique normalisé à la résonance pour un gap de 4 nm pour la polarisation longitudinale (c) et la polarisation transversale (d).

Les figures 1.8(a) et (b) présentent les spectres de sections efficaces d’extinction obtenus à l’aide du logiciel *Comsol Multiphysics*. Dans le cas de la polarisation longitudinale, quand les deux particules sont très proches l’une de l’autre, un fort couplage dipôle-dipôle se produit. Cela est accompagné d’une exaltation intense de l’amplitude du champ électrique dans la région du gap, comme présenté sur la figure 1.8(c). Puis, lorsque les deux particules s’éloignent, la résonance plasmon dipolaire subit un décalage vers le bleu en raison de la diminution du couplage plasmonique du champ proche entre les deux nanoparticules. En effet, le mode de résonance dipolaire subit un décalage de 27 nm lorsque le gap augmente de 4 nm à 100 nm , ce qui implique l’effet significatif de la séparation interparticule. En revanche, dans le cas de la polarisation transversale, l’impact de la séparation interparticule est presque négligeable sur le mode dipolaire brillant, qui subit seulement un décalage léger vers le rouge d’environ 2 nm quand g augmente. Ceci est dû au fait que le maximum du champ proche n’est pas localisé dans la zone interparticules (voir la figure 1.8(d)), ce qui entraîne un faible couplage entre les modes plasmoniques.

1.4 Un nouveau domaine plasmonique : la plasmomécanique

Comme nous l'avons déjà discuté, dans les assemblages des nanoparticules métalliques, le couplage plasmonique via le champ proche entraîne la formation de modes hybrides, dont la fréquence de résonance dépend de la polarisation du champ électrique incident. Un autre paramètre clé qui contrôle ce couplage est la distance interparticules. En effet, une légère variation de cette distance peut, dans certains cas, provoquer un décalage important de la fréquence de résonance plasmonique de ces modes hybrides. En se basant sur cette propriété, Prashant et al [19] ont démontré que le décalage de la longueur d'onde de la résonance plasmon dipolaire, pour une polarisation le long de l'axe principal d'un dimère de disques, décroît de manière presque exponentielle avec la distance interparticule. Cela leur a permis d'établir une équation, appelée "*plasmon ruler equation*", qui mesure de manière estimée les séparations interparticules dans les systèmes biologiques à partir du décalage de la résonance plasmonique. L'idée de contrôler la réponse plasmonique des nanostructures a émergé de leur combinaison avec des matériaux flexibles tels les polymères. En effet, l'application de contraintes mécaniques macroscopiques sur que ces substrats flexibles peut produire une modification des séparations interparticules à l'échelle nanométrique entraînant des variations des gaps interparticules. Cette intersection entre la mécanique et la plasmonique a ouvert la voie vers un nouveau domaine qui a été appelé *plasmomécanique* [20]. Les systèmes plasmomécaniques peuvent être exploitables dans de nombreuses applications potentielles, notamment en thermoplasmonique [63, 64] et dans la réalisation des nanocapteurs de déformations.

1.4.1 Application aux nanocapteurs de déformations

Dans le domaine visible, le décalage de la résonance plasmon de surface induit par la déformation macroscopique du substrat élastique supportant les nanoparticules métalliques peut se traduire par un changement de couleur détectable à l'oeil nu. En raison de son excellente flexibilité, le polydiméthylsiloxane (PDMS), supportant de larges déformations (jusqu'à 40-50%) [28, 65], est le polymère le plus utilisé dans les systèmes plasmomécaniques. Les nanostructures plasmoniques peuvent être incorporées dans ou déposées sur le polymère. L'idée d'exploiter ces systèmes pour la réalisation de détecteurs de déformations mécaniques a été proposée pour la première fois par Correa-Duarte et al [66], qui ont étudié la réponse optique de plusieurs couches de nanoparticules coeur-coquille Au@SiO_2 ¹ déposées sur une membrane PDMS. Dans

1. Des nanoparticules d'or enrobées d'une couche de silice.

cette approche, la détection était basée sur la variation de l'intensité d'absorption des modes plasmoniques. Lorsque la membrane PDMS est étirée, au lieu d'obtenir une séparation homogène des nanostructures dans la direction de déformation (figure 1.9(a)(I)), des fissures se produisent créant des zones de ces nanoparticules moins denses (figure 1.9(a)(II)). Cela entraîne par conséquent une diminution de l'absorption, proportionnelle à l'amplitude de la déformation (figure 1.9(b)). Depuis ce travail pionnier, la majorité des systèmes plasmomécaniques proposés sont basés sur le décalage de la résonance plasmonique résultant de l'augmentation ou de la diminution homogène des distances interparticules lorsque le substrat flexible est étiré, sans dépasser sa limite élastique [24].

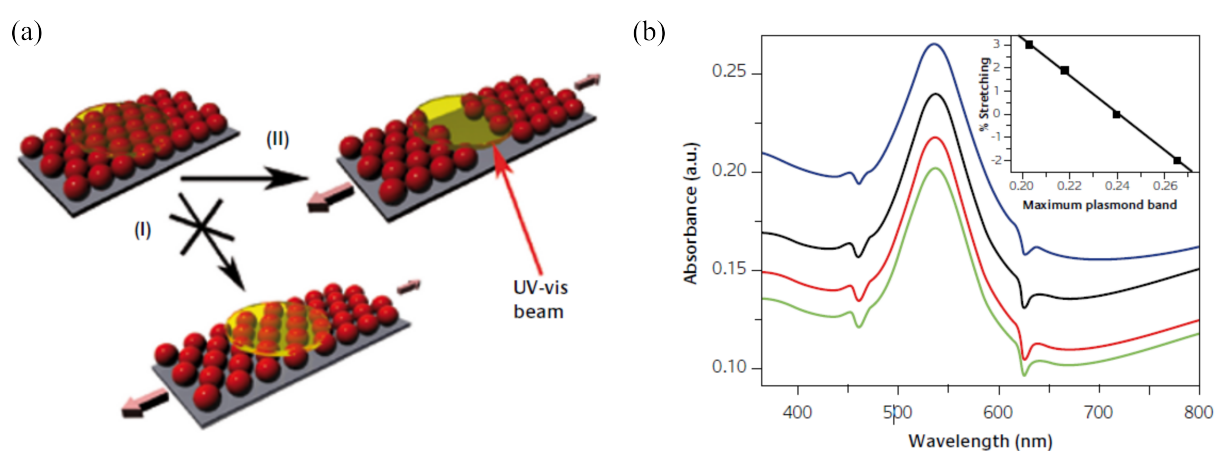


FIGURE 1.9 – (a) Spectres d'absorbance des nanoparticules Au@SiO₂ déposées sur un film PDMS. Spectres correspondant à l'échantillon tel que préparé (courbe noire), après déformation de 2% (courbe rouge) et de 3% (courbe verte); puis après la compression (courbe bleue) (en encart : le comportement linéaire du maximum d'absorbance avec la déformation). (b) Représentation schématique du PDMS déformé supposant la formation des fissures (I) et une séparation homogène des nanoparticules. Figures issues de [66].

L'étirement uniaxial est la méthode la plus utilisée pour appliquer des contraintes mécaniques sur un substrat flexible. Dans ce cas, le substrat se dilate dans une seule direction et se comprime dans les directions transverses. Les nanostructures, quant à elles, suivent la déformation du substrat en s'éloignant dans la direction d'étirement et en s'approchant dans la direction perpendiculaire [21]. Cet effet est accompagné d'un changement de couleur macroscopique dû aux variations des distances interparticules (voir la figure 1.10(a)). Cette réponse plasmonique des nanostructures dépend de la polarisation de la lumière incidente, puisque le gap n'évolue pas de la même manière dans les deux directions. Cependant, dans certains cas, il est plus avantageux d'avoir la même réponse optique, que l'onde incidente soit polarisée ou non polarisée, ce qui peut être réalisé par un étirement biaxial du substrat où les distances interparticules

varient de la même manière, comme schématisé sur la figure 1.10(b) [22].

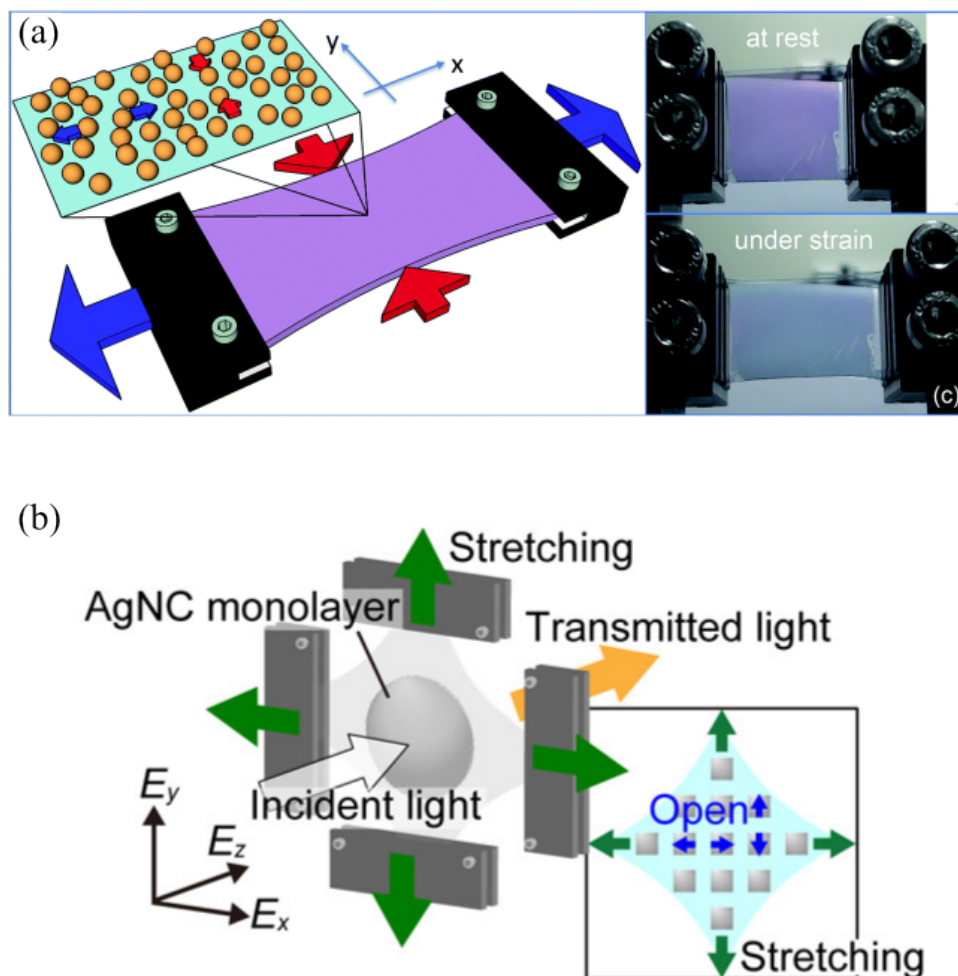


FIGURE 1.10 – (a) Illustration de la configuration expérimentale utilisée pour étirer la membrane PDMS. L'étirement de la membrane est accompagné par un changement de couleur remarquable de violet-rouge lorsque la membrane est au repos et au bleu-violet lorsque la membrane est sous la traction (extrait de [21]); (b) représentation de l'étirement biaxial d'un substrat polymère porteur de nanostructures plasmoniques (reproduit à partir de [22]).

En utilisant des techniques d'auto-assemblage, plusieurs systèmes plasmomécaniques composés de nanoparticules disposées de manière aléatoire ont été proposés et étudiés [23, 24, 25, 26, 27]. Cependant, il est difficile de prédire ou de contrôler la réponse plasmonique de ce type de systèmes. L'utilisation de techniques telles que la lithographie ou l'évaporation par faisceaux d'électrons en combinaison avec des techniques de transfert des nanostructures aux substrats flexibles a permis la conception des réseaux périodiques de nanostructures [28, 29, 30], des dimères [31] ou des réseaux de petits ensembles de nanoparticules [32]. Ces techniques permettent un contrôle accru des distances interparticules et des géométries (nanopyramides, nanotriangles...). Ainsi, les structures périodiques et isolées offrent des avantages significatifs, notamment la

capacité de moduler de manière précise les propriétés plasmoniques du système.

1.4.2 Performance des capteurs plasmomécaniques

La performance d'un capteur plasmonique de déformation peut être évaluée par sa sensibilité aux déformations macroscopiques appliquées. Cette sensibilité est un indicateur de la capacité du capteur à détecter le décalage de la longueur d'onde de résonance lors de déformations et se définit comme le rapport entre la variation de la longueur d'onde de résonance et la variation de déformations appliquées, comme suit :

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta\epsilon} (nm/\%) \quad (1.27)$$

Cependant, la sensibilité reste insuffisante pour évaluer les performances des capteurs, car elle ne fournit pas d'informations sur la capacité d'un capteur de contrainte à détecter et à distinguer les variations de longueurs d'onde pour des faibles déformations. Pour ce faire, une autre grandeur plus adaptée doit être définie : le facteur de mérite (FOM) [67], exprimé sous la forme du rapport entre la sensibilité aux contraintes et la largeur à mi-hauteur (FWHM) des spectres de résonance :

$$FOM = \frac{S}{FWHM} (\%^{-1}) \quad (1.28)$$

Les systèmes plasmoniques basés sur les LSPRs sont affectés par des pertes radiatives (diffusion) et non-radiatives (absorption) qui se traduisent par un pic de résonance plasmonique élargi (grande FWHM), réduisant ainsi le facteur de mérite du capteur. Pourtant, la réalisation de nanocapteurs de déformation de haute qualité nécessite des systèmes plasmomécaniques avec une sensibilité et un FOM élevés, c'est-à-dire avec un minimum de pertes afin de minimiser la FWHM. Pour cela, d'autres types de résonances plasmoniques peuvent être proposées afin d'éviter ou de minimiser les pertes dans ces systèmes, telles que les résonances du réseau de surface (SLR) et les résonances plasmoniques de types Fano (FR). Dans le tableau 1.1, nous comparons les sensibilités et les FOMs, lorsque disponibles, de plusieurs systèmes proposés dans la littérature. Nous constatons généralement que les systèmes basés sur les résonances SLRs ou FRs présentent des sensibilités et des FOMs plus élevées que celles obtenues avec les systèmes basés uniquement sur des LSPRs.

TABLEAU 1.1 – Sensibilités et FOMs de différents systèmes plasmomécaniques proposés dans la littérature.

Système plasmomécanique	Type de résonance	Sensibilité (nm/%)	FOM (% ⁻¹)	Référence
Antenne bow-tie	LSPR	1.9	—	[31]
Résonateur asymétrique en anneau fendu	LSPR	3.2	0.012	[65]
Réseau hexagonal de nano-particules d'or	LSPR	1.15 (uniaxial), 1.8 (biaxial)	—	[68]
réseau carré de nanodisques d'or	LSPR	2.27	—	[28]
réseau carré de nanodisques d'or	SLR	10.33	—	[38]
Réseau carré de nanodisques elliptiques d'or	SLR	6.93	0.34	[34]
Réseau carré de nanoparticules d'or	SLR	2.12	—	[35]
Heptamères de nanodisques d'or	Fano	1.2	—	[32]
Nanofils d'aluminium en U	Fano	8	0.08	[33]

Résonance de Fano (FR)

La FR a été initialement observée dans les spectres d'absorption d'hélium comme des pics pointus et asymétriques inhabituels. En 1961, le physicien italien Ugo Fano a développé sa formulation théorique permettant d'expliquer l'origine de ces pics [69]. La FR est due à l'interférence quantique entre un état discret et un continuum, en termes d'énergie. De manière analogue, la FR a été obtenue dans de nombreux systèmes en photonique et en particulier en plasmonique, notamment dans des nanostructures individuelles présentant une brisure de symétrie[70, 71], des structures de type dolmen (*Dolmen-type slab structures*)[72, 73], des dimères d'anneaux-disques concentriques[74], disque-anneau[75], bâtonnet-disque[14], ainsi que des assemblages composés de trois[76, 77], quatre[78] ou même plus de nanoparticules[79]. L'effet Fano observé dans les structures plasmoniques résulte de l'interaction entre un mode plasmon large superradiant (brillant) qui joue le rôle d'un continuum et un mode plasmon

fin subradiant (sombre).

Dans des nanostructures telles que les bâtonnets ou les anneaux, il est facile d'exciter le mode brillant par une onde en incidence normale. En revanche, pour exciter les modes sombres d'ordre supérieur, il est nécessaire de briser la symétrie par une onde plane en incidence oblique [80].

Une autre méthode pour briser la symétrie et exciter ce type de mode même en incidence normale est d'utiliser une source dipolaire locale comme le mode dipolaire d'une nanoparticule adjacente.

Par exemple, dans le cas d'un anneau-bâtonnet d'or, le mode dipolaire du bâtonnet permet d'exciter le mode quadrupolaire de l'anneau, qui n'est pas accessible avec une incidence normale. Le couplage entre ces deux modes donne lieu à deux modes : un liant à grandes longueurs d'onde et un anti-liant à courtes longueurs d'onde (voir les encarts de la figure 1.11(a)) dont l'interférence donne le profil de Fano asymétrique visible sur le spectre d'extinction représenté par la courbe noire. Le mode liant se caractérise par une forte exaltation du champ électrique dans la région interparticules à cause de la localisation des charges de même signe dans cette zone (voir la figure 1.11(b) pour 897 nm), contrairement au mode anti-liant où des charges de signes opposés se repoussent dans cette même zone (voir la figure 1.11(b) pour 757 nm).

Ce même principe peut être appliqué à un dimère de particules, comme dans le cas d'un dimère de nanobâtonnets, où le mode dipolaire d'un court bâtonnet est utilisé pour exciter le premier mode sombre d'un long bâtonnet. Le couplage entre ces deux modes crée une FR caractérisée par un mode anti-liant et un mode liant, indiqués respectivement par A/C sur la figure 1.11(c) et par la carte du champ en haut/bas sur la figure 1.11(d).

Il est également possible de briser la symétrie en plaçant la nanostructure sur un substrat diélectrique, ce qui permet d'obtenir une FR dans des nanostructures individuelles [70, 81]. Un exemple d'une telle structure est représentée sur la figure 1.11(e) où un nanocube d'argent est déposé sur un substrat en verre. Les oscillations des électrons associées au mode dipolaire du nanocube créent une image des charges surfaciques dans le substrat, ce qui entraîne l'apparition d'un mode quadrupolaire. L'hybridation de ces deux modes quadrupolaire et dipolaire permet l'excitation d'une FR grâce l'interférence des modes liant et anti-liant (voir la figure 1.11(f)) [70].

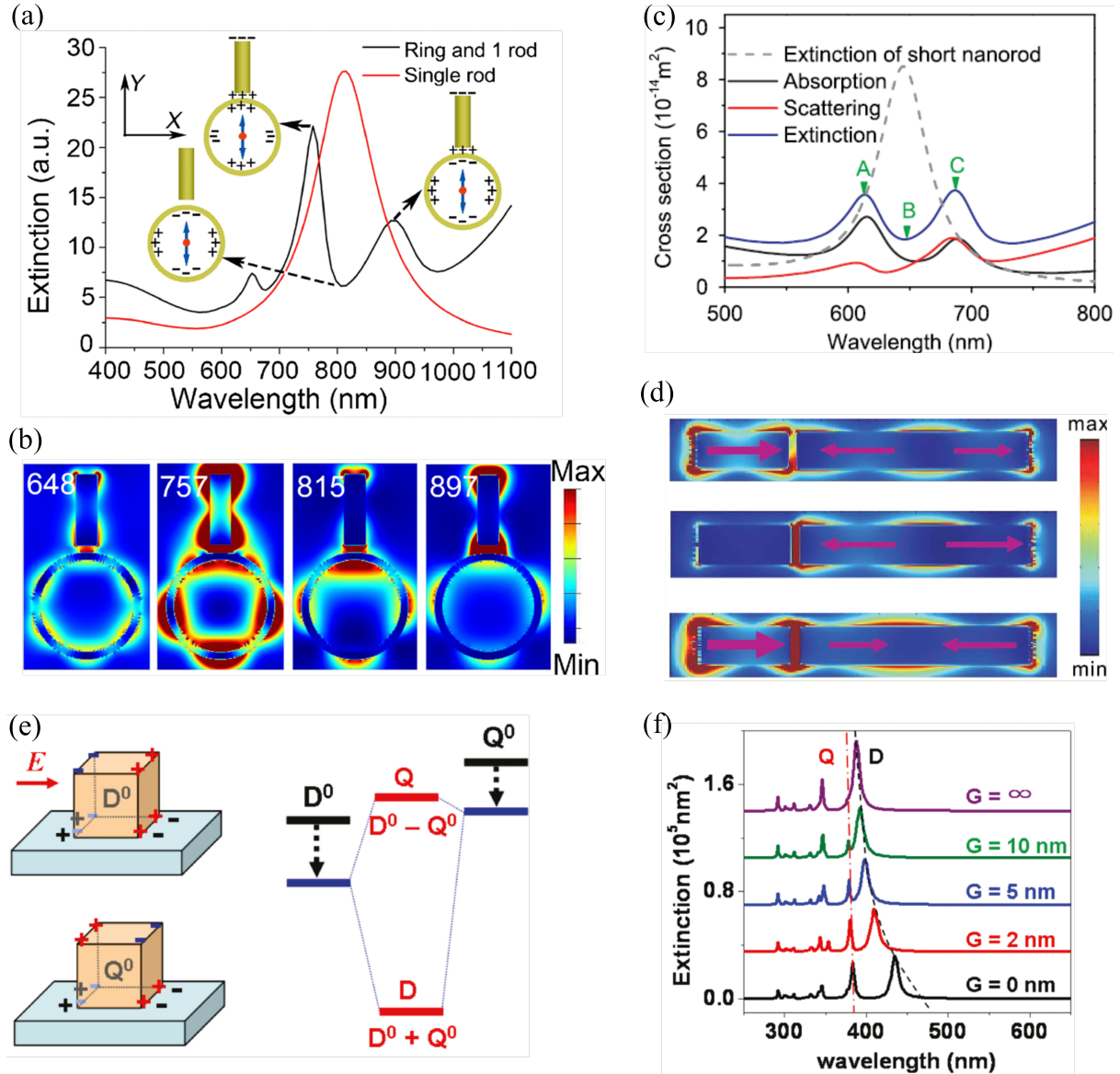


FIGURE 1.11 – Spectres d’extinction du système anneau-bâtonnet (courbe noire) et du bâtonnet individuel (courbe rouge). Les encarts représentent les schémas des distributions des charges surfaciques des différents modes excités du système anneau-bâtonnet (a); distribution du champ électrique du système aux longueurs d’onde 648 nm, 757 nm, 815 nm, et 897 nm (b) (reproduit depuis [82]). Sections efficaces d’extinction, d’absorption et de diffusion du dimère de bâtonnets (spectre continu) et la section efficace d’extinction du nanobâtonnet individuel (spectre pointillé) (c); distribution du champ électrique du dimère de bâtonnets aux longueurs d’onde correspondant aux positions A, B et C, respectivement de haut en bas (d) (reproduit de [83]). Illustration schématique de l’hybridation du mode dipolaire et quadrupolaire d’un nanocube déposé sur un substrat diélectrique (e); spectres d’extinction d’un nanocube individuel déposé sur un substrat en verre pour différentes distances cube-substrat (f) (extrait de [70]).

En raison de sa faible FWHM, la FR est devenue une voie prometteuse pour les applications en détection, notamment dans les capteurs de déformation. Les systèmes plasmomécaniques supportant une FR, étudiés jusqu’à présent, sont composés d’un as-

semblage de plusieurs nanostructures, telles qu'un heptamère de disques d'or déposés sur un substrat en PDMS[32], et un système de nanofils d'aluminium fabriqués sur un substrat en polyurethane [33]. Notons que le système de nanofils d'argent présente la FOM la plus élevée de $0.08 \text{ } \%^{-1}$ (voir le tableau 1.1). Cependant, dans le contexte de notre travail, nous avons proposé un système différent constitué d'un dimère bâtonnet-disque, isolé et déposé sur un substrat soumis à des déformations uniaxiales [84]. Ce système sera examiné en détail dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.

Modèle classique d'oscillateurs harmoniques couplés. Afin de comprendre le mécanisme de la FR, observée dans les nanostructures plasmoniques, le couplage entre le mode brillant et le mode sombre peut être représenté analogiquement par un modèle classique de deux oscillateurs harmoniques couplés [85, 86, 87].

Les deux oscillateurs B (bright) et D (dark), avec des fréquences de résonance respectives ω_b et ω_d , sont liés par un ressort de constante g . L'oscillateur B est excité par une onde plane de réponse harmonique de la forme $E_0 e^{i\omega t}$. Les équations de déplacement du système peuvent être exprimées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \ddot{x}_b + \gamma_b \dot{x}_b + \omega_b^2 x_b + g x_d &= E_0 e^{i\omega t} \\ \ddot{x}_d + \gamma_d \dot{x}_d + \omega_d^2 x_d + g x_b &= 0 \end{aligned} \quad (1.29)$$

où γ_b et γ_d représentent les constantes d'amortissement respectives des oscillateurs B et D. Les déplacements des deux oscillateurs sont supposés harmoniques et s'expriment sous la forme : $x_{b,d} = a_{b,d} e^{i\omega t}$.

Les amplitudes des deux oscillateurs peuvent être exprimées comme suit :

$$\begin{aligned} a_b(\omega) &= \frac{\omega_d^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_d}{(\omega_d^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_d)(\omega_b^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_b) - g^2} E_0 \\ a_d(\omega) &= \frac{-g}{(\omega_d^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_d)(\omega_b^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_b) - g^2} E_0 \end{aligned} \quad (1.30)$$

Les fréquences des modes propres des deux oscillateurs couplés sont les pôles des coefficients $a_b(\omega)$ et $a_d(\omega)$, donnés par l'équation :

$$(-\omega^2 + i\omega\gamma_b + \omega_b^2)(-\omega^2 + i\omega\gamma_d + \omega_d^2) - g^2 = 0 \quad (1.31)$$

Lorsque $\omega_b = \omega_d = \omega_0$ et que $g > g_c = \gamma \left(\sqrt{\omega_0^2 - (\gamma/2)^2} \right)$, appelée également condition du couplage fort, les parties réelle (ω') et (ω'') et imaginaire des fréquences des deux

modes hybridés sont données par :

$$\begin{aligned} \omega'_{\pm} &= \left((\omega_0^2 - \gamma^2/2) \pm \sqrt{g^2 - (\omega_0^2 - (\gamma/2)^2)\gamma^2} \right)^{1/2} \\ \omega'' &= \frac{\gamma_b + \gamma_d}{4}, \quad \gamma = \frac{\gamma_b - \gamma_d}{2} \end{aligned} \quad (1.32)$$

Si $g \leq g_c$, les modes ne sont pas hybridés. La dégénérescence est levée et nous obtenons deux modes de largeurs identiques.

Sur la figure 1.12 nous présentons la réponse de l'oscillateur B excité par une onde plane monochromatique avec les paramètres $\gamma_b = 0.025$, $\gamma_d = 0$ tirés de la référence [87], $E_0 = 1 \text{ V/m}$ et $\omega_0 = 1$.

À partir de cette figure, nous constatons que :

- dans le cas où $g = 0$, les deux oscillateurs ne sont pas couplés : seul le pic de résonance de l'oscillateur B apparaît à $\omega = \omega_0$
- lorsque $g = 0.6g_c$, le système est dans le régime du couplage faible : deux pics de résonance faiblement séparés et proches de la fréquence ω_0 apparaissent.
- Lorsque $g = 10g_c$, le système est dans le régime du couplage fort : les deux modes hybridés sont bien séparés à deux fréquences de résonance $\omega_+ = 1.06$ et $\omega_- = 0.93$, et un creux de Fano correspondant à $|a_b(\omega)| = 0$ apparaît à $\omega = \omega_0$.

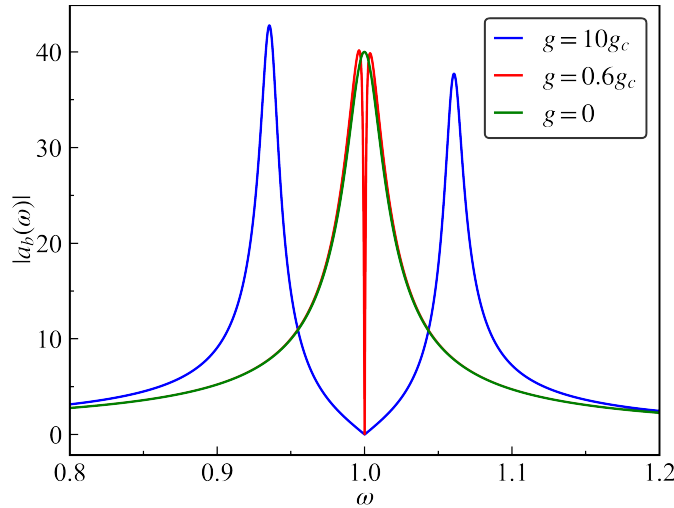


FIGURE 1.12 – Amplitude de l'oscillateur B dans le cas du couplage fort (courbe bleue), couplage faible (courbe rouge), et en absence de couplage (courbe verte).

Résonance de réseau de surface (SLR)

Lorsque les nanostructures plasmoniques sont disposées dans un arrangement périodique avec un pas de réseau comparable à la longueur d'onde incidente, les LSPRs peuvent se coupler, sous certaines conditions, aux anomalies de Rayleigh-Wood,

produisant ainsi une résonance supplémentaire nommée SLR [88].

Les anomalies de Rayleigh-Wood, découvertes pour la première fois par Wood en 1902[41], sont des ondes diffractées qui se propagent parallèlement à la surface du réseau. Prenons l'exemple d'un réseau rectangulaire bidimensionnel de nanoparticules plasmoniques déposées sur un substrat diélectrique, illuminé par une onde plane en incidence oblique comme schématisée sur la figure 1.13. Les périodes du réseau dans les directions (Ox) et (Oy) sont notées P_x et P_y , respectivement. Les longueurs d'onde de ces ondes peuvent être déterminées à partir de la condition de diffraction d'un réseau bidimensionnel :

$$\vec{k}_{d,//} = \vec{k}_{inc,//} + \vec{G} \quad (1.33)$$

avec $\vec{k}_{inc,//}$ représentant la composante du vecteur d'onde parallèle au plan de l'interface, (xy), et $\vec{G} = m \frac{2\pi}{P_x} \vec{e}_x + n \frac{2\pi}{P_y} \vec{e}_y$ le vecteur du réseau réciproque où m et n sont des nombres entiers. Les composantes du vecteur d'onde de l'onde diffractée sont données par les équations suivantes :

$$k_{d//,x} = k_{inc//,x} + m \frac{2\pi}{P_x} = \frac{2\pi}{\lambda_{RA}} n_{inc} \sin \theta_{inc} \cos \varphi_{inc} + m \frac{2\pi}{P_x} \quad (1.34)$$

$$k_{d//,y} = k_{inc//,y} + n \frac{2\pi}{P_y} = \frac{2\pi}{\lambda_{RA}} n_{inc} \sin \theta_{inc} \sin \varphi_{inc} + n \frac{2\pi}{P_y} \quad (1.35)$$

où θ_{inc} et φ_{inc} sont les angles du vecteur d'onde incident en coordonnées sphériques. Les anomalies de Rayleigh-Wood peuvent être rasantes soit dans le milieu d'où l'onde provient d'indice (n_1) soit dans le substrat d'indice (n_2). Puisque la composante de l'onde diffractée suivant l'axe (Oz) est nulle ($k_{i,z} = 0$ avec $i = 1, 2$ désigne le milieu), la longueur d'onde de ces anomalies peut être trouvée à partir de l'équation suivante :

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda_{AR}} n_{i=1,2} \right)^2 - \left(\frac{2\pi}{\lambda_{AR}} n_{inc} \sin \theta_{inc} \cos \varphi_{inc} + m \frac{2\pi}{P_x} \right)^2 - \left(\frac{2\pi}{\lambda_{AR}} n_{inc} \sin \theta_{inc} \sin \varphi_{inc} + n \frac{2\pi}{P_y} \right)^2 = 0 \quad (1.36)$$

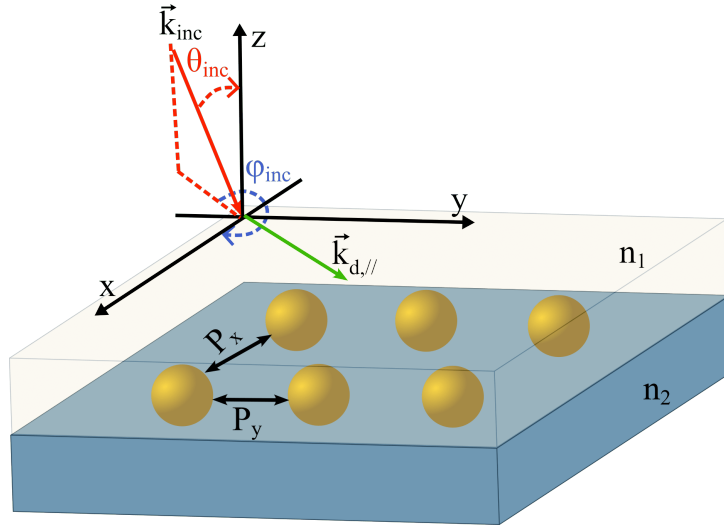


FIGURE 1.13 – Représentation schématique du vecteur d'onde incidente et du vecteur d'onde diffractée associé à l'anomalie de Rayleigh.

La figure 1.14(a) représente la section efficace d'extinction d'un réseau carré bidimensionnel de nanodisques d'or déposés sur un substrat en verre, avec une période de 500 nm [89]. Le pic étroit asymétrique observé à 754.8 nm correspond au SLR associé à l'excitation simultanée des modes dipolaires des nanodisques et de l'anomalie de Rayleigh $(0, \pm 1)$, clairement visible sur la carte du champ électrique comme une onde stationnaire rasante dans la direction y (figure 1.14(b)).

Considérons un réseau carré de nanodisques d'or elliptiques ($a = 60 \text{ nm}$, $b = 70 \text{ nm}$, $c = 30 \text{ nm}$ et $p = 564 \text{ nm}$) et circulaires (avec un rayon de 60 nm et une période $p = 480 \text{ nm}$) déposés sur un substrat en PDMS comme un exemple des systèmes plasmomécaniques supportant des SLRs (figure 1.14(c)). Lorsque le substrat en PDMS subit une déformation uniaxiale de 4% le spectre d'extinction du SLR subit un décalage de 27.3 nm vers le rouge pour les nanodisques elliptiques et de 12 nm pour les nanodisques circulaires (voir la figure 1.14(d)), résultant en des sensibilités de $6.96 \text{ nm}/\%$ et $2.93 \text{ nm}/\%$ respectivement. De plus, la FWHM est beaucoup plus faible dans le cas des disques elliptiques que dans le cas des disques circulaires comme montré sur la figure 1.14(e), ce qui donne un FOM beaucoup plus élevé de $0.34\%^{-1}$ que celui des disques circulaires de $0.06\%^{-1}$.

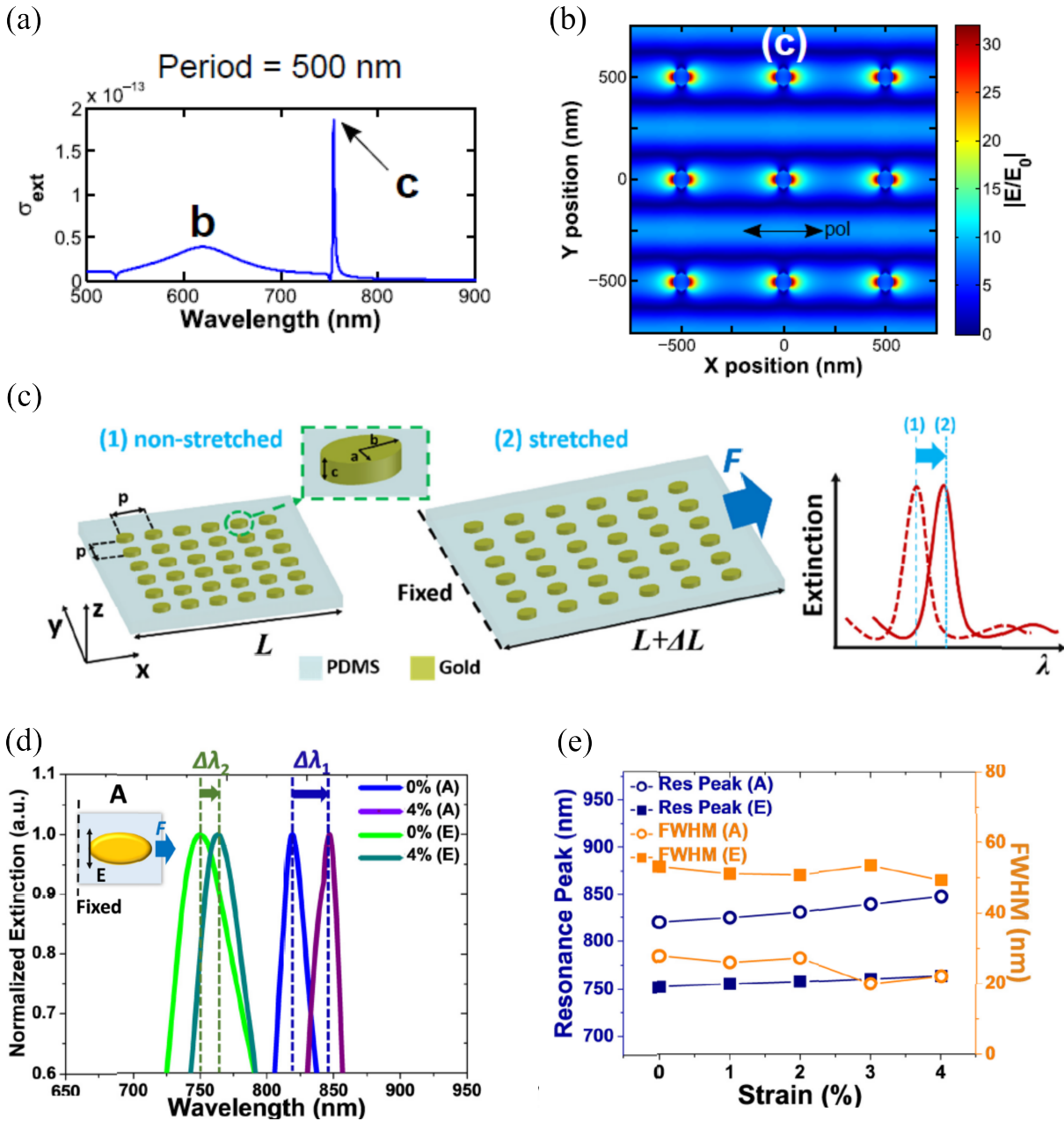


FIGURE 1.14 – Section efficace d’extinction d’un système de nanodisques d’or de période de 500 nm (a), amplitude du champ électrique normalisé dans un plan à mi-hauteur des nanodisques (b) (figures issues de [89]). Représentation schématique de l’effet des contraintes mécaniques appliquées au PDMS sur les distances entre les nanodisques et les spectres d’extinction (c), spectres d’extinction mesurés avant et après la déformation des nanodisques circulaires (courbes vertes) et elliptiques (courbes mauves) avec une polarisation perpendiculaire à la direction de déformation (d), évolution de la longueur d’onde de résonance et de la FWHM des spectres d’extinction en fonction des déformations appliquées (e) (figures issues de [34]).

1.5 Conclusion

En conclusion, l'étude des propriétés optiques des nanoparticules métalliques a été abordée en détail dans ce chapitre. En utilisant le modèle de Drude, nous avons pu décrire la réponse optique de ces nanoparticules, mettant en évidence le concept fondamental de plasmon. Cette exploration a révélé l'existence de deux types de plasmons, à savoir les plasmons de volume et de surface, chacun ayant des implications distinctes.

Nous avons ensuite examiné diverses méthodes permettant d'étudier la résonance plasmon de surface localisée. Une attention particulière a été portée au couplage plasmonique au sein des assemblages de nanoparticules, soulignant la forte influence des distances interparticules sur la résonance plasmonique. Cette compréhension approfondie a ouvert la voie à l'émergence de domaines plasmomécaniques, exploitant cette propriété en combinaison avec des substrats flexibles capables de supporter des contraintes mécaniques.

Par ailleurs, nous avons exploré les mécanismes visant à améliorer les performances des nanocapteurs de déformation, notamment en cherchant à minimiser les pertes et la largeur à mi-hauteur des résonances, en étudiant la formation de résonance de Fano dans des systèmes de particules couplées ou de résonance plasmon de réseau dans des arrangements périodiques des nanoparticules.

Étude optomécanique de systèmes plasmomécaniques de nanodimères

2.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé l'influence de la distance interparticules sur la réponse plasmonique des nanostructures, ainsi que la possibilité de combiner ces systèmes avec des matériaux flexibles tels que des polymères, pour créer des systèmes plasmomécaniques capables de fonctionner comme jauges de contraintes. La littérature comporte plusieurs propositions de systèmes plasmomécaniques composés des arrangements aléatoires/périodiques de nanoparticules ou de dimères de nanoparticules souvent supportées par un substrat en PDMS [90, 91, 92, 93]. Cependant, l'évolution de leur réponse optique dépend initialement de l'évolution ou du comportement du gap interparticules sous l'influence des déformations macroscopiques appliquées au substrat flexible, souvent en PDMS [94], qui supporte ces nanostructures. Ainsi, dans les simulations présentées dans la littérature, une approche simple a été adoptée, où les nanostructures sont supposées subir les mêmes déplacements mécaniques que le substrat flexible à l'échelle macroscopique [37, 38]. Cependant, il a été observé dans certains travaux expérimentaux que les décalages des résonances plasmoniques sont significativement plus importants que ce qui était prévu par la simulation numérique basée sur ce modèle [22, 31]. Par conséquent, une approche combinant l'étude optique et mécanique est nécessaire pour comprendre comment les nanostructures se déplacent lors de la déformation d'un système plasmomécanique et entraînent une modification des propriétés optiques du système. En raison de la complexité des systèmes réseaux, un dimère de nanostructures est le système le plus simple permettant de réaliser cette approche. De plus, les systèmes isolés de nanodimères peuvent également présenter des résonances importantes comme la résonance de Fano. Dans la première partie de ce chapitre, une étude purement mécanique de différents

systèmes, composés de nanodimères supportés par une membrane en PDMS, a été réalisée en utilisant le logiciel *Comsol Multiphysics*. L'objectif de ces calculs est d'étudier l'influence des contraintes mécaniques macroscopiques, appliquées à la membrane, sur l'évolution microscopique de la distance interparticules. Les effets des paramètres géométriques de la membrane PDMS et des nanoparticules ainsi que leur forme seront étudiés. En effet, l'étude de l'évolution du gap en fonction des différents paramètres va servir dans la suite à la compréhension de la réponse plasmonique des nanoparticules métalliques. Dans la deuxième partie, des calculs optomécaniques seront effectués pour l'ensemble des systèmes plasmomécaniques examinés dans la première partie. Nous procéderons également à l'évaluation des sensibilités de la réponse optique à la déformation et des facteurs de mérite associés, afin de comparer les performances des systèmes basés sur les résonances plasmon de surface localisé simples avec ceux basés sur les résonances de type Fano.

2.2 Structures proposées et simulation

Un dimère de nanoparticules métalliques, avec une distance interparticules de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, est la forme la plus simple des assemblages de nanostructures plasmoniques [95]. Cette configuration permet d'avoir des modes de résonance hybrides présentant des propriétés spectrales uniques et une exaltation significative du champ électrique, comme discuté précédemment dans le premier chapitre [96, 97, 98, 99]. La simplicité de ces systèmes, notamment lorsqu'ils sont combinés avec des membranes flexibles, facilite la compréhension et le contrôle simultané de la réponse plasmonique et de la réponse mécanique [20, 90, 100].

Les dimères examinés dans cette partie de notre travail se constituent de nanoparticules de différentes formes déposées sur une membrane PDMS sans être incorporées à l'intérieur (voir figure 2.1(a) et (b)). Nous étudions quatre types de dimères d'or séparés par une distance interparticules initiale g_0 (c'est-à-dire sans déformation) : un dimère de disques (de rayon R , figure 2.1(c)), un dimère de carrés (d'une arête l_s , figure 2.1(d)), un système composé d'un disque et d'un carré (2.1(e)), et un ensemble formé d'un disque couplé à un bâtonnet (de longueur l_r et de largeur w , 2.1(f)). L'épaisseur des différentes nanostructures est fixée à $h = 30 \text{ nm}$, et la membrane PDMS a une longueur L égale à sa largeur et une hauteur H . Afin de manipuler la distance interparticules, les deux surfaces nommées 1 et 2 sur la figure 2.1(a) subissent une élongation uniaxiale dans deux sens opposés suivant l'axe (Ox), de valeurs respectives $\varepsilon L/2$ et $-\varepsilon L/2$, correspondant à une déformation totale ε allant de 0% à 20%, tandis que les surfaces suivant la direction z et y sont laissées libres de se déformer.

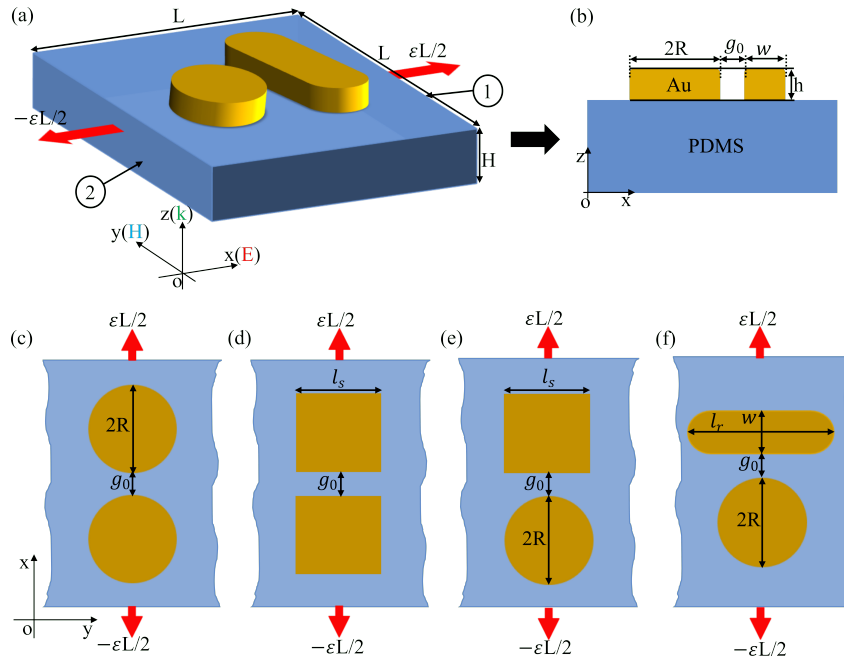


FIGURE 2.1 – (a) Représentation 3D du système disque-bâtonnet; (b) coupe transversale du même système. Vue de dessus du (c) dimère de disques; (d) dimère de carrés; (e) système disque-carré; (f) système disque-bâtonnet.

Pour comprendre la réponse plasmonique des nanostructures lorsque la membrane PDMS se déforme, il est nécessaire de comprendre préalablement l'évolution du gap interparticules à l'échelle microscopique en réponse à cette déformation macroscopique. Pour ce faire, dans la première partie de ce présent travail, nous allons réaliser une étude purement mécanique visant à étudier l'effet des différents paramètres géométriques du PDMS et des nanostructures, y compris leur forme, sur les distances interparticules.

2.3 Etude mécanique

2.3.1 Choix du PDMS et hyperélasticité

Le PDMS est un polymère organique à base de silicium constitué de n unités monomères $[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]$, avec une formule chimique générale $\text{CH}_3[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Son utilisation vaste dans les systèmes plasmomécaniques pour des applications de détection s'explique par plusieurs facteurs. En effet, le PDMS se caractérise par grande flexibilité, lui permettant de subir des déformations significatives en réponse à une contrainte mécanique. Cette propriété se traduit par un module de Young E ¹ relativement bas et un coefficient de poisson² proche de 0.5. De plus, le PDMS est un matériau

1. le module de Young est une grandeur qui mesure la rigidité d'un matériau élastique.

2. Le coefficient de Poisson est défini comme le rapport négatif entre la déformation latérale et la déformation longitudinale d'un matériau, et il représente la capacité d'un matériau à se contracter latéralement lorsqu'il est étiré dans la direction longitudinale.

transparent dans le domaine visible, ce qui constitue un avantage pour les mesures optiques [101].

En raison de sa grande flexibilité, le PDMS fait également partie des matériaux hyperélastiques qui présentent une réponse élastique³ large sous l'effet d'une contrainte mécanique (voir la figure 2.2). Ce type de matériaux possède une réponse élastique non linéaire et ils sont quasi-incompressibles ($\nu \approx 0.5$), signifiant qu'ils conservent leur volume constant lorsqu'ils se déforment. Contrairement aux matériaux élastiques linéaires où la relation contrainte-déformation est donnée par la loi de Hooke via le modèle de Young, pour les matériaux hyperélastiques, cette relation est dérivée de ce qu'on appelle la fonction de densité d'énergie de déformation. Parmi les modèles non-linéaires les plus reconnus pour déterminer cette fonction de densité d'énergie, on trouve le modèle de Neo-Hookean, le modèle de Mooney-Rivlin et le modèle d'Ogden[102, 103].

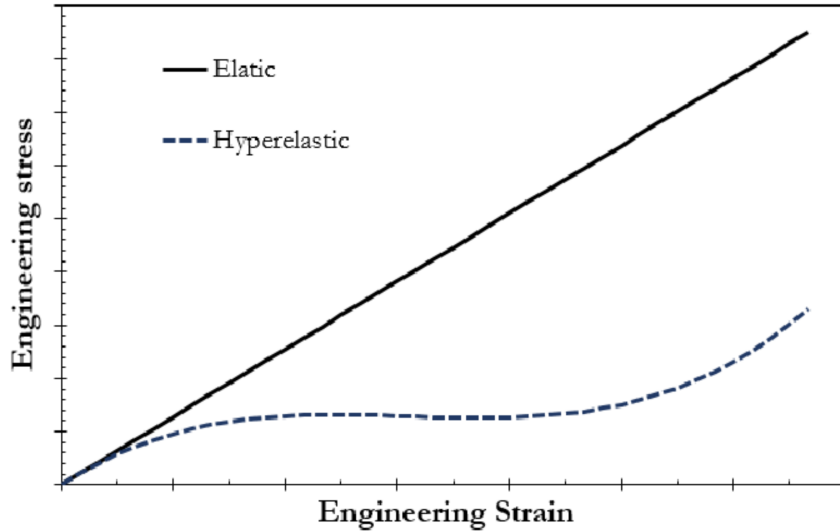


FIGURE 2.2 – Comparaison des spectres de contrainte-déformation d'un matériau élastique et d'un matériau hyperélastique (adapté de [104]).

Pour un matériau presque incompressible, la fonction de densité d'énergie de déformation dans le modèle de Neo-Hookean est donnée par [105, 106] :

$$W = \frac{1}{2}\mu(\bar{I}_1 - 3) + \frac{1}{2}\kappa(J_{el} - 1)^2 \quad (2.1)$$

où J_{el} est le déterminant du gradient de déformation (F) $J_{el} = \det(F)$, \bar{I}_1 est le premier invariant isochorique du tenseur de Green-Cauchy défini comme $\bar{I}_1 = J_{el}^{-\frac{2}{3}} F^T F$, μ le paramètre de Lamé et κ est le module de compressibilité.

Le modèle de Neo-Hookean est le modèle hyperélastique le plus simple. Cependant,

3. L'élasticité d'un matériau est sa capacité à retrouver sa forme d'origine après avoir été déformé sous l'effet d'une contrainte extérieure.

il n'est pas adapté pour prédire le comportement des matériaux soumis à de larges déformations [102, 107].

Finalement, ces propriétés mécaniques et optiques du PDMS en ont fait un choix idéal dans le domaine de la plasmomécanique.

2.3.2 Simulation

Dans cette section, nous étudierons seulement les trois premiers systèmes (figure 2.1(c)-(d)). La simulation numérique repose sur l'utilisation du module *Solid Mechanics* disponible sur *Comsol Multiphysics*. Dans le cadre de cette étude, la membrane PDMS est modélisée comme un matériau hyperélastique presque incompressible en utilisant le modèle de Neo-Hookean, tandis que les nanoparticules d'or sont modélisées en tant que matériaux élastiques. Les déformations sont simulées en appliquant des élongations dans deux directions opposées le long de l'axe (Ox). Les propriétés mécaniques du PDMS et de l'or utilisées dans ce travail sont présentées dans le tableau 2.1 [108, 109].

TABLEAU 2.1 – Les propriétés mécaniques du PDMS et de l'or.

Paramètres	Notation	PDMS	Or
Coefficient de Poisson	ν	0.49	0.44
Paramètre de Lamé (N/m ²)	μ	667×10^3	—
Module de compressibilité (Pa)	κ	3.333×10^7	—
Module de Young (Pa)	E	750×10^3	70×10^9
Densité (kg/m ³)	ρ	971	19300

2.3.3 Effets des dimensions de la membrane PDMS sur le gap

Dans la plupart des travaux de simulations numériques présents dans la littérature, on suppose simplement que les distances interparticules dans les systèmes plasmomécaniques subissent la même déformation que celle appliquée au substrat qui les supporte [37, 64]. Pourtant, certains résultats expérimentaux semblent contredire cette hypothèse. Dans le cas d'un dimère de triangles d'or, l'application de contraintes mécaniques sur le PDMS dans la direction perpendiculaire à l'axe du dimère entraîne une réduction de la distance interparticule de 25%, alors qu'elle devrait se réduire de 12.5% à cause du coefficient de Poisson du PDMS [31] ($\nu \approx 0.5$). Dans un autre système composé d'un arrangement de nanocubes d'argent dispersés, les distances interparticules

ont été augmentées de 5.8 ± 5.4 à 24.8 ± 16.1 lorsque la contrainte appliquée au PDMS est augmentée de 0% à 20% [22].

Dans cette section, nous vérifierons cette hypothèse et examinerons l'influence des paramètres géométriques de la membrane en PDMS sur l'évolution du gap interparticules en nous concentrant sur l'étude du dimère de disques (de rayon $R = 90 \text{ nm}$ et de gap $g_0 = 25 \text{ nm}$).

Effet de l'épaisseur

Dans ce cas, la membrane a une largeur et une longueur L de 2000 nm , tandis que l'épaisseur H varie de 100 à 4000 nm avec un pas de 100 nm .

La figure 2.3(a) représente la variation relative normalisée du gap interparticules (VRNG), définie comme le taux de variation du gap par rapport à la déformation appliquée $\Delta g/g_0 \varepsilon = (g - g_0)/g_0 \varepsilon$, où g désigne le gap mesuré après chaque étirement et ε l'extension appliquée à la membrane. On peut clairement observer que le VRNG augmente rapidement et de manière non linéaire à mesure que l'épaisseur de la membrane varie de 100 à 500 nm , puis s'approche progressivement d'une valeur de saturation, qui serait atteinte pour des épaisseurs au-delà de l'intervalle de valeurs accessibles dans notre simulation. Au-delà de $H = 1000 \text{ nm}$, l'effet de l'épaisseur du PDMS peut être considéré négligeable. Ce comportement non linéaire est observé pour toutes les valeurs de ε . Cependant, les courbes ne se superposent pas, cela peut être attribué au modèle hyperélastique adopté dans cette étude pour modéliser le PDMS, ce qui induit une réponse non linéaire du gap aux déformations ε . Si le PDMS est modélisé comme un matériau élastique, les courbes devraient se superposer, étant donné que la relation entre le gap et ε doit être linéaire ($g \propto \varepsilon$).

Une observation surprenante est que la distance interparticules subit une déformation allant jusqu'à 144%, un pourcentage bien plus élevé que celui subi par la membrane PDMS. Cela signifie qu'un modèle simple où la déformation du gap est égale à la déformation macroscopique de la membrane est irréaliste. Dans la suite, nous expliquerons l'origine de ces comportements.

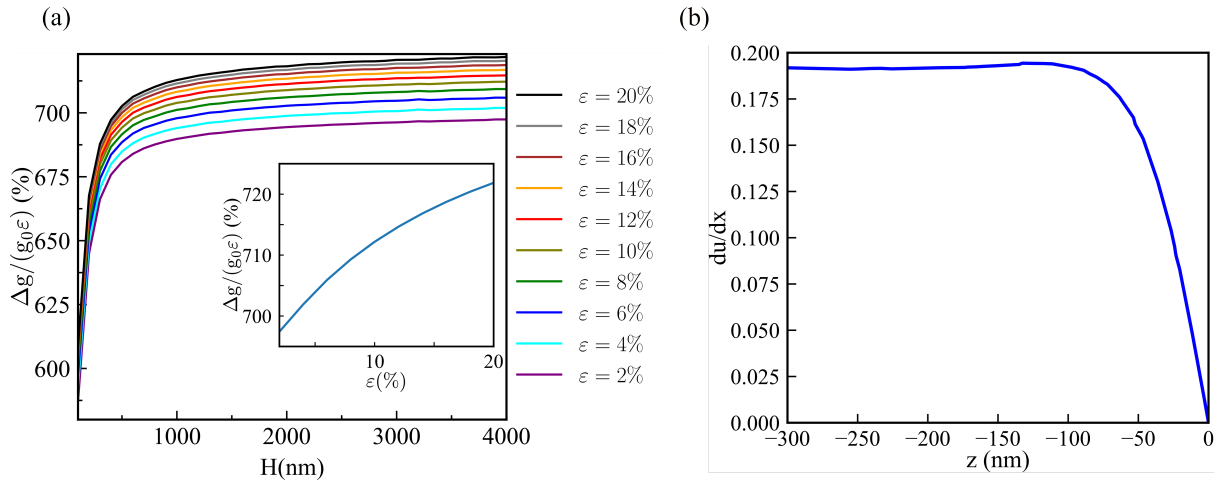


FIGURE 2.3 – (a) La VRNG en fonction de l'épaisseur de la membrane en PDMS. En encart : la VRNG en fonction des elongations appliquées pour $H = 4000$ nm; (b) gradient de la première composante u du champ de déplacement par rapport à x calculé le long d'une ligne passant par le centre du nanodisque dans la direction z (ligne rouge dans figure 2.4(b))

Les figures 2.4(a) et (b) représentent respectivement le gradient de la première composante u suivant la direction x du champ de déplacement ($\vec{u} = (u, v, w)$), pour des épaisseurs $H = 100$ nm et $H = 300$ nm, pour elongation appliquée de 20%.

Dans les deux cas, on constate que la valeur du gradient de déplacement sur les nanostructures d'or est nulle, ce qui signifie qu'elles se déplacent avec la membrane étirée sans subir une modification de leurs formes initiales. Ce résultat peut être attribué à leur module de Young beaucoup plus élevé que celui du PDMS, les rendant ainsi plus résistantes aux déformations appliquées. Ainsi, la présence de ces nanostructures induit une rigidité locale du PDMS dans la région du contact située sous les particules, un effet qui a déjà été expérimentalement observé dans un film PDMS recouvert de nanoparticules de silice [110].

Expliquons maintenant l'effet de cette rigidité locale du PDMS sur l'évolution du gap interparticules. La région rigidifiée est de l'ordre de l'épaisseur de la membrane de PDMS pour de petites valeurs d'épaisseur ($H = 100$ nm), ce qui rend la membrane résistante à la déformation selon l'axe (Ox) dans cette région. Par conséquent, le gap subit moins d'étirement. Pour des valeurs élevées de H ($H = 300$ nm), l'influence des nanoparticules (rigidité) devient négligeable en s'éloignant dans la direction z . Cela permet à la région le long de l'interface inférieure de se déformer librement dans la direction x , entraînant ainsi une compression plus importante dans les directions transversales. Par conséquent, on observe un espace interparticules courbé et amplifié. Le gradient de déplacement calculé le long d'une ligne passant par le centre de la nanoparticule (ligne rouge sur la Figure 2.4(b)) confirme davantage que l'épaisseur caractéristique à laquelle le PDMS est significativement influencé par les nanoparticules

est d'environ 100 nm.

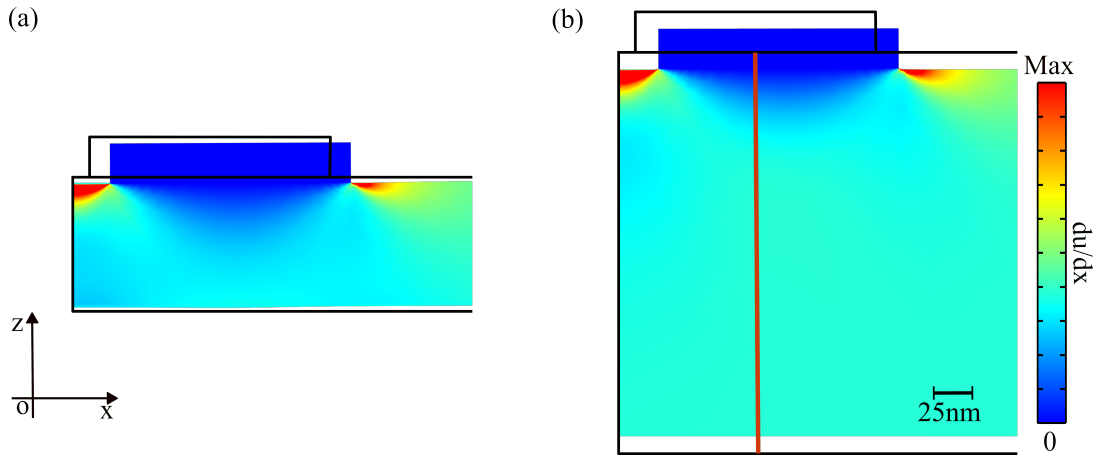


FIGURE 2.4 – (a) Vue x-z des cartes de gradient de la composante u du champ de déplacement suivant la direction x du système, sous une déformation de 20% pour $H = 100 \text{ nm}$; (b) similaire à (a) pour $H = 300 \text{ nm}$. Les lignes noires continues correspondent aux positions initiales "au repos", tandis que le gradient de déplacement est tracé sur la géométrie déformée.

Effet de la longueur

Dans cette section, nous étudions le même système avec une épaisseur constante de $H=300 \text{ nm}$, mais cette fois la longueur du PDMS, égale à sa largeur, varie de 1 à $10 \text{ }\mu\text{m}$ avec un pas de $1 \text{ }\mu\text{m}$. On peut constater sur la Figure 2.5(a) que la variation de la longueur et de la largeur de la membrane n'a pas d'effet remarquable sur la VRNG. Afin de comprendre ce résultat, on peut calculer le gradient de déplacement juste en dessous de la nanoparticule dans la direction x , comme représenté sur la Figure 2.5(b), ce qui montre que la longueur caractéristique pour laquelle la membrane PDMS est influencée (rigidifiée) par la nanoparticule est de l'ordre de 250 nm , équivalent à une longueur totale de 500 nm . Cette valeur est significativement plus petite que les longueurs considérées dans notre simulation.

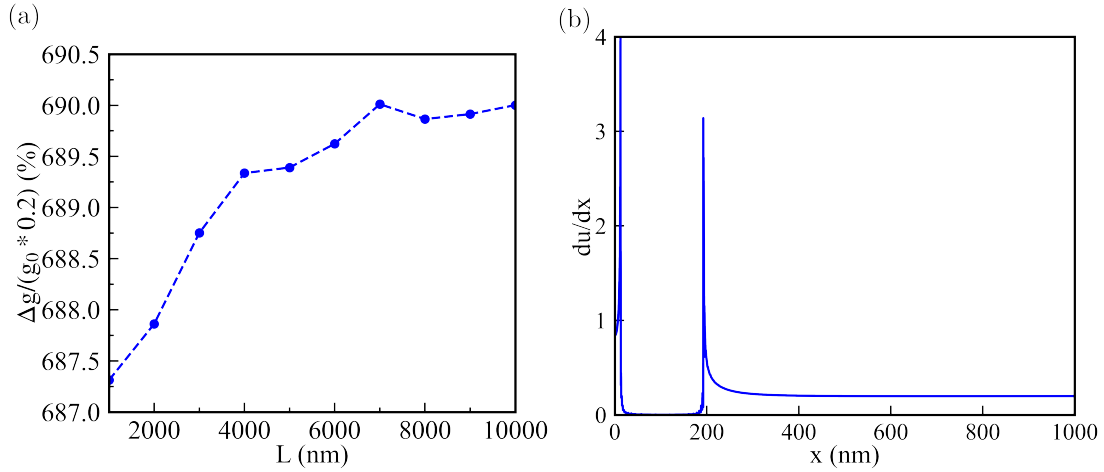


FIGURE 2.5 – (a) La VRNG en fonction de la longueur de la membrane en PDMS; (b) le gradient de la composante u du champ du déplacement, calculé juste en dessous des nanostructures le long de l'axe (Ox).

2.3.4 Effets de la taille et de la forme des nanoparticules sur le gap

Dans la présente section, nous examinons l'effet des dimensions et de la forme des nanostructures d'or sur l'évolution du gap en considérant les trois premiers systèmes (figure 2.1(c-e)). La membrane de PDMS a une épaisseur fixe $H = 300\text{nm}$ et une largeur $L = 1000\text{nm}$. Pour des raisons de comparaison, la longueur de l'arête du carré est déterminée de manière à avoir la même aire que le disque, $l_s = \sqrt{\pi}R$. La valeur de l'élongation suivant x est fixée à 20% et $g_0 = 25\text{ nm}$.

Effet de la taille

La figure 2.6(a) représente la VRNG pour le dimère de disques et le dimère de carrés, en considérant la valeur maximale du déplacement (20%) et avec un rayon R variant de 90 à 150 nm. On peut clairement constater, dans les deux cas, que la VRNG augmente de manière linéaire avec la taille des nanoparticules.

L'effet de la taille des nanostructures sur l'évolution du gap peut être expliqué à l'aide d'un modèle 2D simplifié considérant un dimère de particules de rayon R déposées sur un film extensible, comme illustré sur la figure 2.6(b), en supposant que le déplacement des particules se fait en suivant la valeur macroscopique. Il est important de noter que ce modèle ne tient pas compte de la compression du film dans les directions transversales ni des dimensions et de la forme réelles des nanostructures. Les coordonnées x du centre de la nanoparticule "au repos" (x_0) et après l'étirement uniaxial du film (x_1) sont déterminées comme suit :

$$x_0 = \frac{g_0}{2} + R$$

$$x_1 = \frac{g}{2} + R$$

et elles sont reliées par la relation suivante : $x_1 = x_0(\varepsilon + 1)$. La résolution de ce système d'équations permet d'obtenir la VRNG en fonction du rayon (taille) de la nanoparticule, exprimée comme suit : $\frac{\Delta g}{g_0 \varepsilon} = 1 + \frac{2R}{g_0}$. En utilisant ce modèle basique, illustré par la courbe noire sur la figure 2.6(a), on observe un effet similaire à celui obtenu avec la simulation numérique.

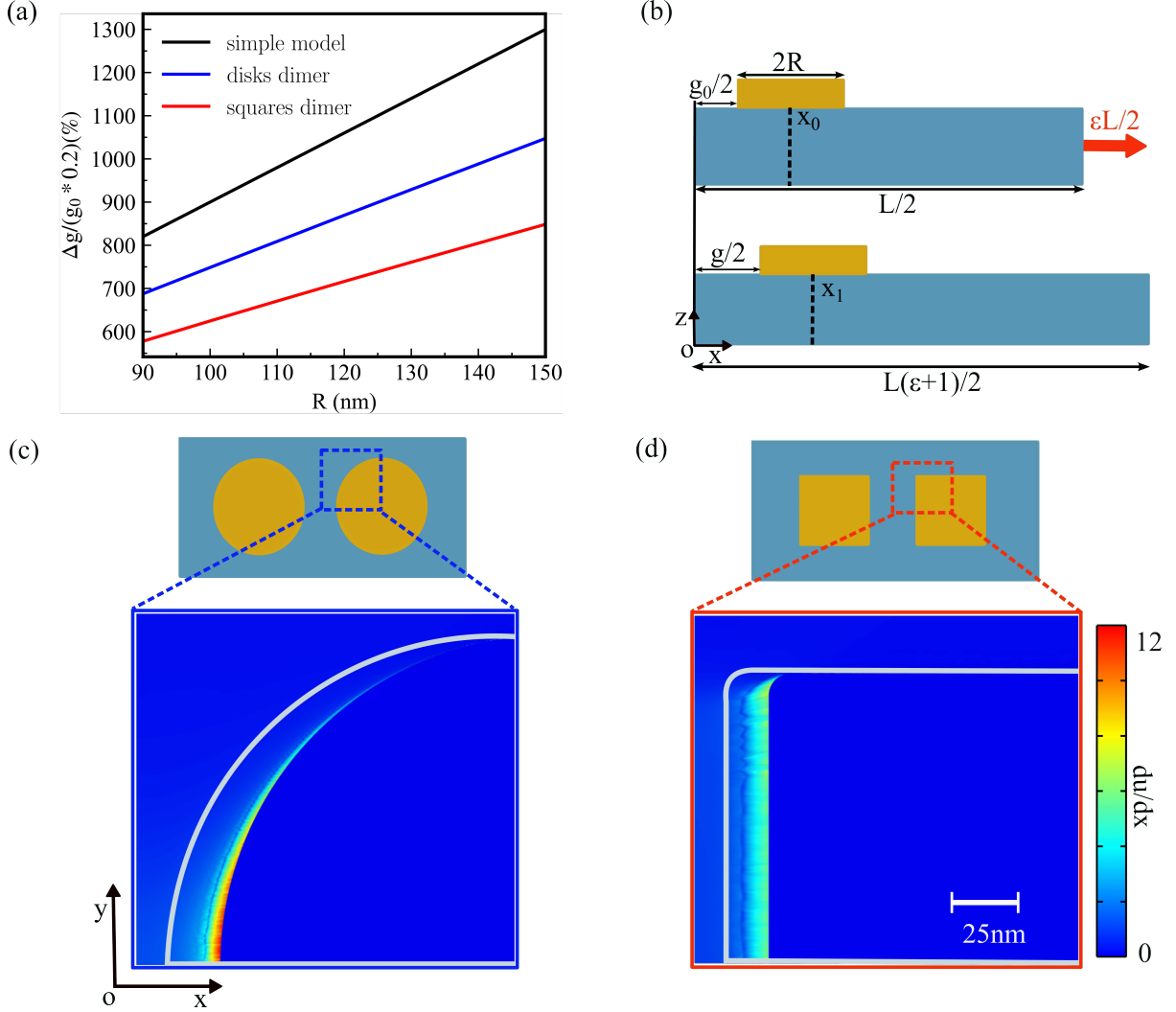


FIGURE 2.6 – (a) La VRNG en fonction de la taille des nanostructures pour le dimère de disques et le dimère de carrés dans le modèle numérique et le modèle simple (courbe noire); (b) Représentation schématique du déplacement des nanostructures avec la déformation macroscopique de la membrane en PDMS pour le modèle simple. (c) Visualisation x-y des cartes de gradient de la composante u du champ de déplacement du système sous 20% de déformation pour le dimère de disques; (d) similaire à (c) pour le dimère de carrés.

Effet de la forme

En ce qui concerne l'influence de la forme, on peut clairement observer que la VRNG est plus importante dans le cas d'un dimère de disques que dans le cas d'un dimère

de carrés. Cette différence peut être comprise en examinant la forme de la surface rigidifiée de contact du PDMS sous les nanostructures. Afin de mettre en évidence cet effet, une carte de gradient de déplacement des deux systèmes dans le plan (xy) est illustré sur la figure 2.6(c),(d). Intuitivement, la surface de cette zone dans la région du gap est plus petite dans le cas du dimère de disques, ce qui permet à la membrane de s'étirer davantage dans la direction x. En conséquence, un gap plus amplifié est observé par rapport au cas du dimère de carrés.

Afin de valider nos hypothèses sur les effets de la taille et de la forme des nanostructures, nous examinons maintenant le cas intermédiaire d'un système de carré-disque (avec $R = 90 \text{ nm}$ et $g_0 = 25 \text{ nm}$). La figure 2.7 illustre la VRNG en fonction du déplacement appliqué à la membrane pour les trois systèmes étudiés dans cette section. Nous pouvons clairement voir que la VRNG dans le cas du système carré-disque est inférieure à celle du dimère de disques et supérieure à celle du dimère de carrés. Cela s'explique par le fait, constaté dans les résultats précédents, que le disque subit un déplacement plus important que le carré en raison de sa forme.

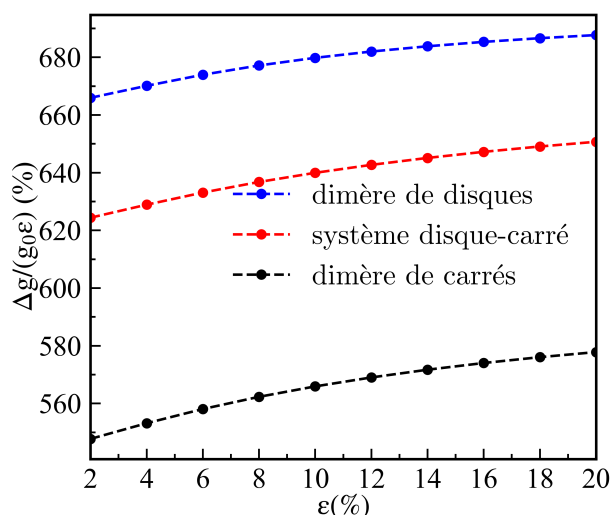


FIGURE 2.7 – VRNG en fonction des élongations appliquées au PDMS pour le dimère de disques (courbe bleue), le dimère de carrés (courbe noire) et le système carré-disque (courbe rouge).

2.4 Étude optomécanique

Dans la section précédente, nous avons montré que le gap interparticules évolue de manière non linéaire par un pourcentage beaucoup plus élevé que celui de la déformation macroscopique appliquée à la membrane PDMS. Cela est principalement dû à la rigidification de la membrane par la présence des nanostructures. Nous avons également étudié l'influence des différents paramètres géométriques de la membrane et

des nanostructures, y compris leur forme, sur le gap interparticules. Dans cette section, nous présentons une étude optomécanique complète afin d'étudier l'influence de cette évolution du gap sur la réponse plasmonique des nanostructures.

2.4.1 Modélisation

Dans cette partie, nous étudierons les quatre systèmes illustrés sur la figure 2.1. Les dimensions de la membrane PDMS sont fixées à $L = 1000 \text{ nm}$ et $H = 300 \text{ nm}$ et le gap initial à $g_0 = 10 \text{ nm}$. Afin de suivre la réponse plasmonique des nanostructures durant la déformation du PDMS, les deux modules *Solid Mechanics* et *Radio Frequency* sont combinés via l'interface *Moving Mesh* de *Comsol*. Les elongations appliquées à la membrane de PDMS sont les mêmes que ceux de la partie mécanique. La structure est illuminée par une onde plane monochromatique, polarisée suivant l'axe (Ox), se propageant en incidence normale depuis la direction (-z). L'indice de réfraction du PDMS est maintenu constant à 1.4 et celui de l'or est extrait de la base de données de Johnson et Christy [54].

- la section efficace d'extinction est calculée en utilisant l'expression dérivée du vecteur de Poynting, donnée par :

$$C_{ext} = \frac{-\omega\epsilon_0}{2} \text{Im} \left(\int_V \vec{E}_i^* \cdot \vec{P} dV \right) / I_0 \quad (2.2)$$

- la section efficace d'absorption peut être obtenue en intégrant directement les pertes Joule sur le volume de la particule :

$$\begin{aligned} C_{abs} &= \int_v Q_p dV / I_0 = \frac{1}{2} \int_V \Re \left[-i\omega \vec{P} \cdot \vec{E}_{tot}^* \right] dV / I_0 \\ &= \frac{-\omega\epsilon_0}{2} \text{Im} \left(\int_V \epsilon(\omega) \left| \vec{E}_{tot}^* \right|^2 dV \right) / I_0 \end{aligned} \quad (2.3)$$

où $\vec{P} = (\epsilon(\omega) - \epsilon_d) \vec{E}_{tot}$, avec $\epsilon(\omega)$ représentant la permittivité relative de l'or, ϵ_d la permittivité relative du milieu environnant, et \vec{E}_{tot} le champ électrique total comprenant le champ incident \vec{E}_i (qui lui-même comprend le champ d'une onde incidente plane, le champ réfléchi par la membrane et le champ transmis) et le champ diffusé par les particules ; $I_0 = \frac{1}{2} |E_0|^2 \sqrt{\epsilon_d} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}$ représente l'irradiance avec E_0 l'amplitude du champ incident, et V est le volume de la nanostructure.

- la section efficace de diffusion est obtenue à partir des sections efficaces d'extinction et de d'absorption, comme suit :

$$C_{diff} = C_{ext} - C_{abs} \quad (2.4)$$

2.4.2 Résultats de simulation

Système de bâtonnet-disque

Les nanostructures de type nanobâtonnet, en raison de leur géométrie, peuvent supporter des modes plasmoniques transverses et longitudinaux, dont l'observation des résonances dans les spectres dépend de la polarisation du champ et de l'angle d'incidence du champ incident [111, 112, 113]. Les modes longitudinaux peuvent se manifester à différents ordres en fonction de la longueur du bâtonnet, pouvant être soit impairs ($l = 1, 3, \dots$), soit pairs ($l = 2, 4, \dots$) en se basant sur la symétrie miroir de la distribution des charges surfaciques (voir la figure 2.8). L'indice du mode de résonance l est le nombre de demi-longueurs d'onde plasmon qui s'ajustent à la cavité du nanobâtonnet à la résonance, et il correspond également au nombre de noeuds dans la distribution de charges surfaciques ($l_r = \frac{l\lambda_p}{2}$) [114]. Les modes anti-symétriques par rapport au plan médian perpendiculaire à l'axe du bâtonnet (pairs) ont la symétrie d'un dipôle et peuvent être facilement excités par une onde plane même en incidence normale, tandis que les modes symétriques (impairs) par rapport au même plan ont une section efficace de diffusion plus faible, et ne peuvent être excités que par une onde plane en incidence oblique, comme discuté précédemment dans le premier chapitre, ou par l'onde évanesciente localisée sur une particule adjacente [14, 115].

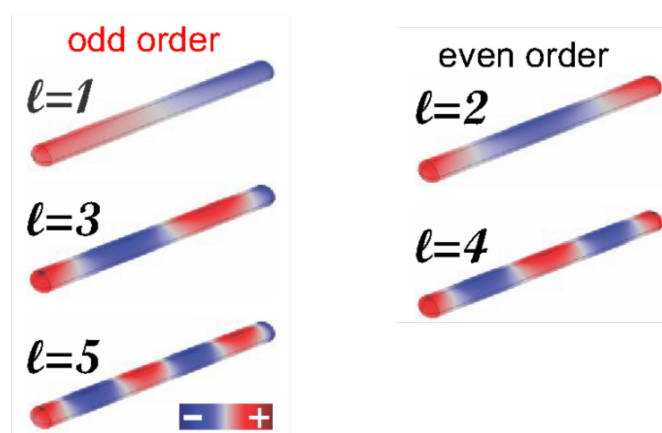


FIGURE 2.8 – Distribution de charges surfaciques pour les cinq premiers modes de résonance l d'un nanobâtonnet (reproduit de [114]).

Dans cette étude, le mode dipolaire d'un disque est utilisé comme une source locale afin d'exciter le premier mode sombre ($l = 2$) de la nanobâtonnet. Pour ce faire, les paramètres géométriques des deux structures (disque et bâtonnet) doivent être optimisés de manière à ce que les fréquences de résonance du mode dipolaire et du mode sombre soient proches ou confondues.

La figure 2.9 illustre les sections efficaces d'extinction du nanodisque isolé de rayon

$R = 90 \text{ nm}$ (courbe rouge) et du nanobâtonnet isolé de longueur $l_r = 320 \text{ nm}$ et de largeur $w = 50 \text{ nm}$ (courbe bleue). On peut clairement observer que les longueurs d'onde de résonance sont suffisamment proches pour qu'il y ait un chevauchement spectral : le mode dipolaire large ($l = 1$) est excité à 766.6 nm , tandis que le mode sombre étroit ($l = 2$) l'est à 804.1 nm .

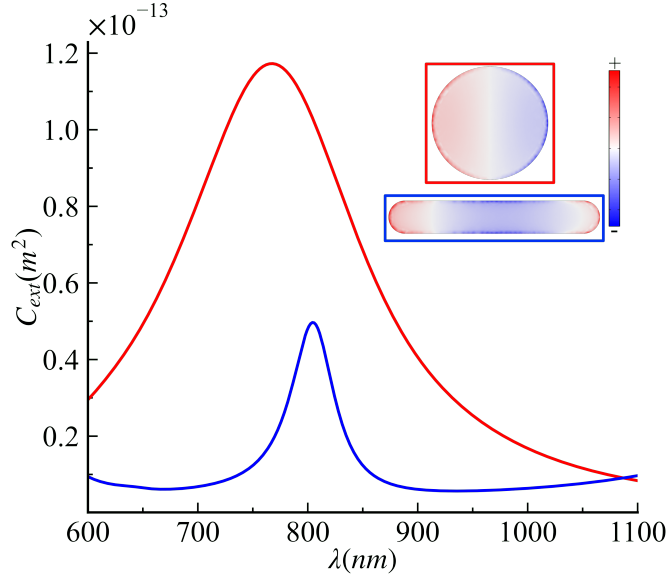


FIGURE 2.9 – Sections efficaces d’extinction du disque isolé (courbe rouge, $R = 90 \text{ nm}$) et du bâtonnet isolé (courbe bleue, $l_r = 320 \text{ nm}$ et $w = 50 \text{ nm}$)

Nous présentons dans la figure 2.10(a) les sections efficaces d’absorption de ce système lorsqu’on étire la membrane de PDMS de 0% à 20%. À partir de cette figure on peut constater que pour des grandes valeurs de déformation (à partir de 10% et une valeur critique du gap de $g_c \approx 18 \text{ nm}$), où les nanostructures sont éloignées l’une de l’autre, les deux pics de résonance apparaissent proche l’un de l’autre et proches de la longueur d’onde de résonance du nanodisque isolé. Dans ce cas, les modes sombre et brillant sont faiblement couplés. En revanche, pour les faibles valeurs de ε lorsque les nanoparticules sont suffisamment proches, on constate que les deux pics de résonance sont clairement séparés et dont l’écart augmente à mesure que ε diminue. Dans ce régime, les deux modes sombre et brillant sont fortement couplés donnant naissance à deux modes hybrides distincts, liant et anti-liant (voir la figure 2.11), dont l’interférence génère le profil asymétrique de Fano [14], clairement visible sur les spectres de diffusion dans la figure 2.10(b).

Le mode liant à grandes longueurs d’onde se caractérise, comme montré sur la figure 2.10(c), par la localisation des charges surfaciques de signes opposés dans la région interparticules, ce qui crée un potentiel attractif et donc un mode de basse énergie. Le mode anti-liant à courtes longueurs d’onde se caractérise par une zone inter-particules où les charges de même signe se repoussent, créant ainsi un potentiel

répulsif et un mode de haute énergie, comme illustré sur la figure 2.10(d).

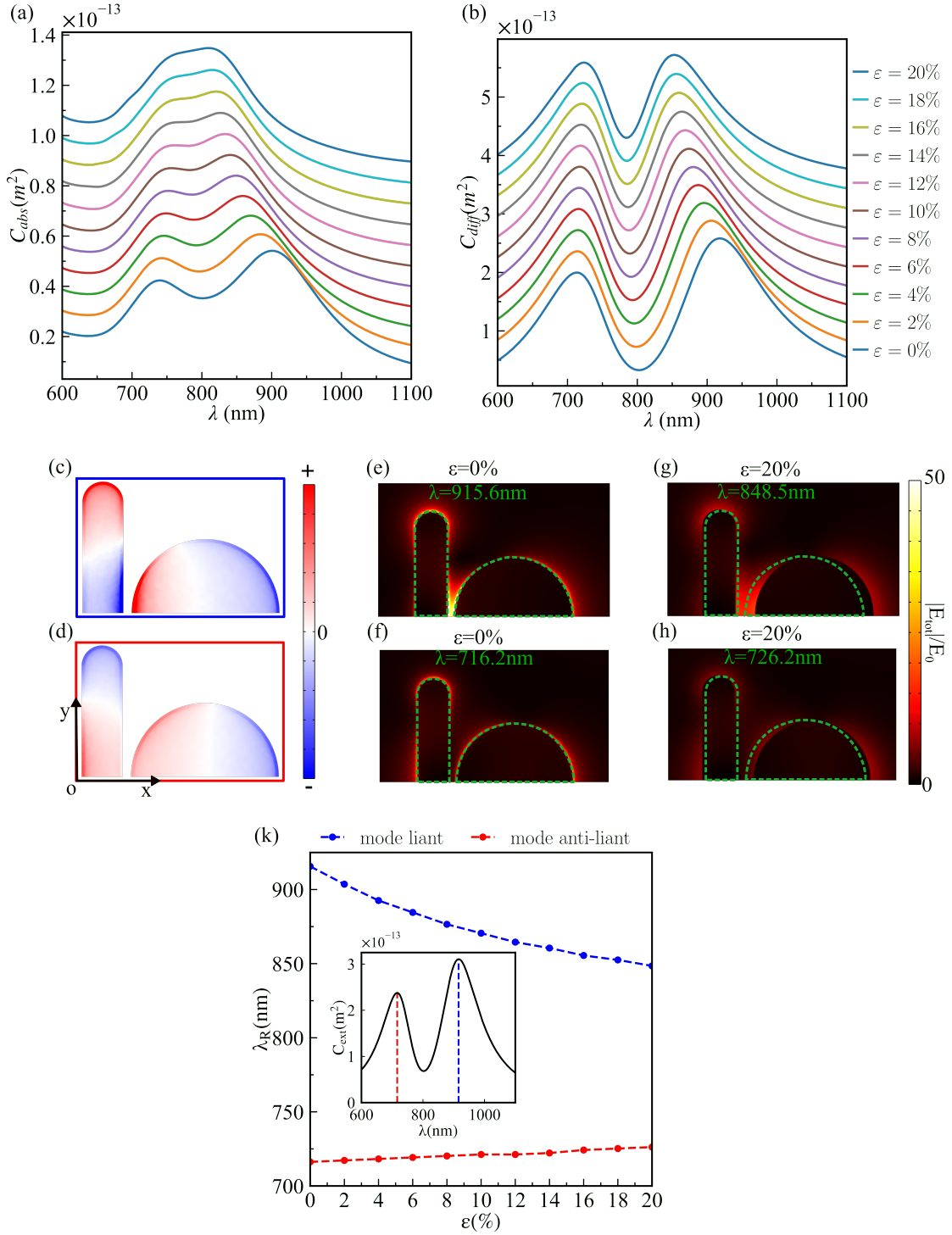


FIGURE 2.10 – Sections efficaces d'absorption (a) et de diffusion (b) pour toutes les valeurs d'élongation appliquée. Distribution de charges surfaciques du système bâtonnet-disque pour le mode liant (c) et pour le mode anti-liant (d). Visualisation x-y des cartes de l'amplitude du champ électrique du système "au repos" et sous 20% de déformation : pour le mode liant (e,g) et pour le mode anti-liant (f,h). Évolution de la longueur d'onde de résonance d'extinction du mode liant et du mode anti-liant en fonction des déplacements appliqués à la membrane en PDMS (k). Encart : spectre de la section efficace d'extinction pour $\varepsilon = 0\%$.

Comparons l'amplitude du champ électrique proche, $|\vec{E}_{tot}|$, dans le cas du couplage fort où le PDMS est "au repos" et le couplage faible où le PDMS est étiré de 20%. Dans le premier cas, le champ électrique est fortement exalté et localisé dans le gap pour le mode liant (figure 2.10(e)), tandis que dans le cas du mode anti-liant, il est presque négligeable dans cette région (figure 2.10(f)). Pour le deuxième cas, lorsque $\varepsilon = 20\%$, le gap interparticules subit une amplification importante d'environ 198% accompagnée d'une diminution significative de l'amplitude du champ électrique, en particulier pour le mode liant en raison du faible couplage entre les modes brillant et sombre (figure 2.10(g)). L'amplitude du champ électrique reste toujours faible dans le cas du mode anti-liant (figure 2.10(h)).

Suivons maintenant l'évolution de la longueur d'onde de résonance, à la fois pour le mode liant et le mode anti-liant, en fonction du déplacement appliqué au PDMS comme représenté sur la figure 2.10(k). À partir de cette figure, on remarque que :

1. le mode liant présente un décalage significatif vers les courtes longueurs d'onde (bleu), de 67.1 nm lorsque la déformation passe de 0% à 20%;
2. le mode anti-liant présente un faible décalage vers les grandes longueurs d'onde (rouge) de 10 nm lorsque la déformation augmente de 0% à 20%.

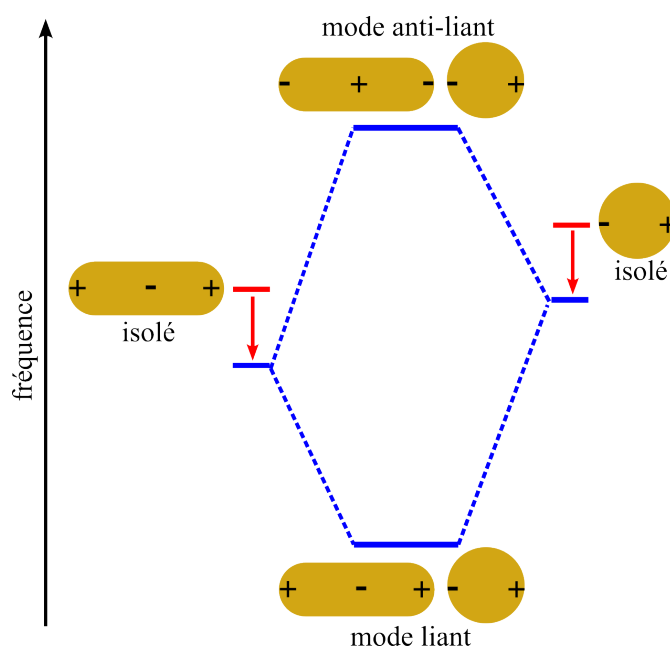


FIGURE 2.11 – Modèle d'hybridation du mode brillant du disque et du mode sombre du bâtonnet [11, 12]. Les flèches rouges indiquent le décalage vers le rouge des modes des nanoparticules isolées lorsqu'elles se rapprochent l'une de l'autre.

Cette différence de décalage s'explique de la manière suivante :

lorsque les nanostructures s'éloignent l'une de l'autre, l'indice de réfraction effectif de leur milieu environnant diminue. Cette modification entraîne un décalage vers le bleu

des deux modes, le mode sombre du bâtonnet et le mode dipolaire du disque, avant de s'hybrider. Par conséquent, le décalage important du mode liant vers le bleu peut s'expliquer par la diminution de l'indice de réfraction effectif et de la diminution du potentiel attractif entre les charges de surface lorsque le gap interparticules augmente entraînant la diminution de la force de rappel. Quant au décalage faible du mode anti-liant, il peut être attribué à la compensation du décalage vers le rouge dû au faible potentiel répulsif par le décalage vers le bleu résultant de la diminution de l'indice de réfraction effectif.

La figure 2.12 présente les sections efficaces d'extinction du système "au repos" ($\varepsilon = 0\%$) et à 20% de déformation. Ce dernier cas compare un modèle simplifié, où les particules ont été séparées du gap g_0 augmenté de 20% (pas de calcul mécanique) et le calcul optomécanique couplé présenté plus haut. On peut constater que le mode liant subit un décalage de 14 nm dans le cas du modèle simplifié, beaucoup moins important que le résultat obtenu avec la simulation optomécanique (67.1 nm) d'un facteur de 4.8. En revanche, le mode anti-liant a subi un décalage négligeable. Ainsi, la simulation optomécanique offre une connaissance précise de l'évolution du gap interparticules, crucial pour la conception de capteurs plasmoniques à déformation.

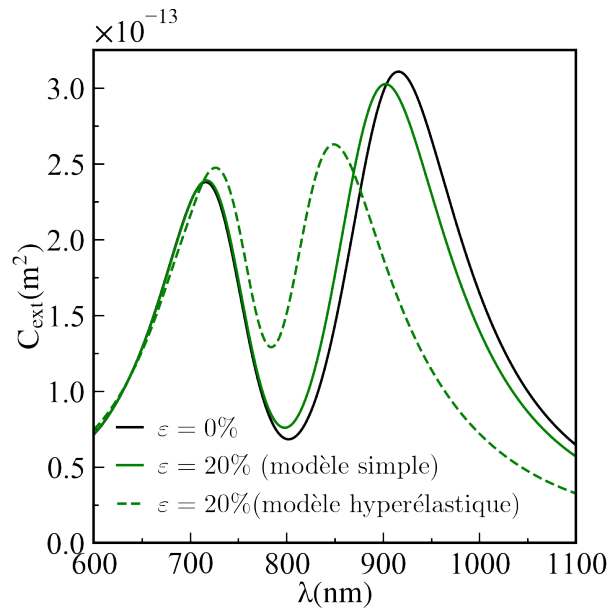


FIGURE 2.12 – Sections efficaces d'extinction obtenues lorsque le système est "au repos" (courbe noire) et lorsqu'il est soumis à une déformation de 20% : la courbe pointillée correspond au cas où le gap est supposé subir 20% de déformation, tandis que la courbe continue représente le cas du modèle hyperélastique.

Dimère de disques

Considérons maintenant le système du dimère de disques (de rayon $R = 90 \text{ nm}$ et de gap initial $g_0 = 10 \text{ nm}$) illustré sur la figure 2.1(c). Les conditions mécaniques

et optiques restent inchangées. Contrairement au système disque-bâtonnet, dans ce cas, seul le mode liant résultant du couplage antisymétrique des modes dipolaires des deux disques peut être excité, alors que le mode symétrique ne peut pas être excité par une onde plane en incidence normale, sa symétrie étant incompatible avec celle de l'illumination.

Examinons maintenant ce qui se passe dans la région du gap. Au repos, les deux modes dipolaires sont fortement couplés et le potentiel attractif entre les charges de signes opposés dans cette région est à l'origine de la diminution de la fréquence de résonance plasmon par rapport à celle des nanostructures isolées. Lorsque la déformation appliquée à la membrane augmente, les deux disques s'éloignent l'un de l'autre, et la distance interparticules subit à nouveau une amplification bien plus importante que celle observée dans le cas du système bâtonnet-disque, de 310% lorsqu'on étire de 0% à 20%. Le potentiel attractif entre les charges du gap décroît, ce qui augmente la fréquence de résonance plasmon [59]. Cela peut être observé sur les cartes de la distribution du champ électrique, où il apparaît clairement que son amplitude diminue significativement dans la région du gap quand ε passe de 0% à 20% (figure 2.13 (a) et (b), respectivement), indiquant que les modes dipolaires des nanostructures sont faiblement couplés.

L'évolution de la longueur d'onde de résonance du mode liant de ce système est donnée dans la figure 2.13(c) en fonction des différentes valeurs d'élongations appliquées. Les résultats montrent que la longueur d'onde de résonance subit un décalage non linéaire vers le bleu de 105.2 nm lorsque l'élongation appliquée augmente de 0% à 20%, plus élevé que celui obtenu dans le cas du bâtonnet-disque.

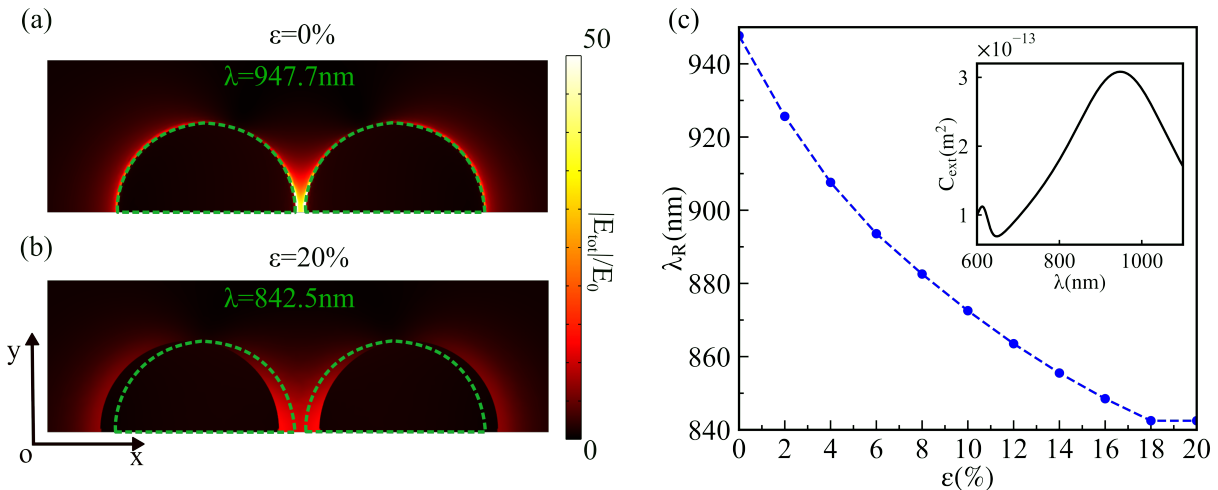


FIGURE 2.13 – Visualisation x-y (à $z = 0$) des cartes de distribution de l'amplitude du champ électrique des nanostructures à la résonance lorsque la membrane PDMS est "au repos" (a) et sous 20% de déformation (b). Évolution de la longueur d'onde de résonance du mode liant du dimère de disques en fonction des déplacements appliqués à la membrane (c). Encart : spectre d'extinction pour $\varepsilon = 0\%$.

Dimère de carrés

Considérons l'autre exemple simple du dimère de carrés (de côté $l_s \approx 159.5 \text{ nm}$ et $g_0 = 10 \text{ nm}$) représenté sur la figure 2.1(d). Dans cette configuration, comme dans le cas du dimère de disques, seul le mode liant peut être excité, résultant de la combinaison antisymétrique des modes dipolaires des deux carrés.

Les résultats de la figure 2.14(a) montrent que la longueur d'onde de résonance de ce mode subit un décalage vers le bleu de 119.2 nm de l'ordre de celui obtenu dans le cas précédent. Ce décalage est attribué, tout comme dans le cas du dimère de disques, à l'affaiblissement du couplage entre les deux modes dipolaires des deux cubes lorsqu'ils s'éloignent. Cela peut être confirmé par l'amplitude du champ électrique, qui diminue significativement dans la zone interparticules lorsque la déformation passe de 0% (figure 2.14(b)) à 20% (figure 2.14(c)).

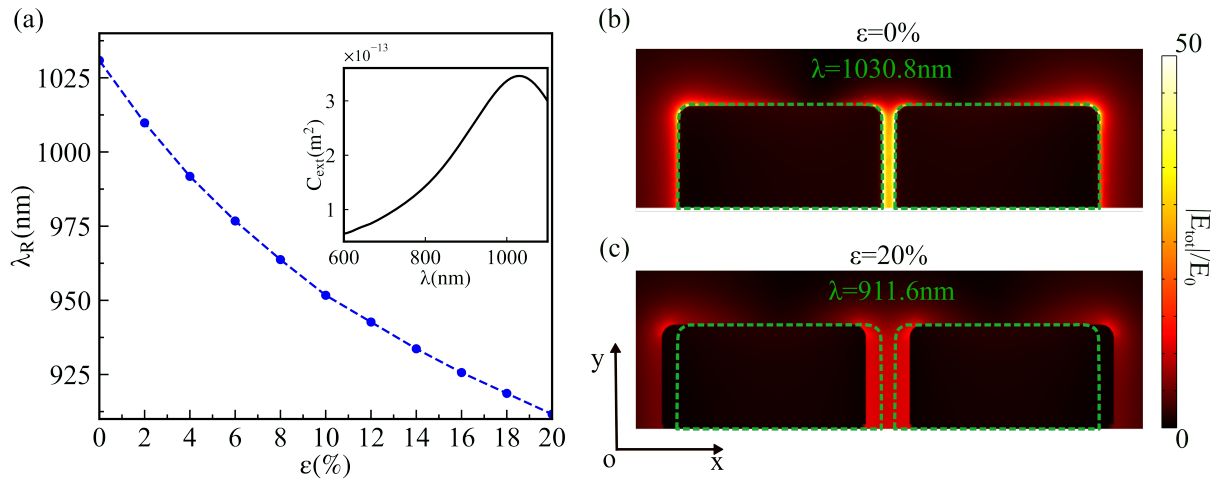


FIGURE 2.14 – Évolution de la longueur d'onde de résonance du mode liant du dimère de carrés en fonction des déplacements appliqués (a). Encart : spectre d'extinction pour $\epsilon = 0\%$; visualisation en vue x-y (à $z = 0$) des cartes de distribution de l'amplitude du champ électrique à la résonance lorsque la membrane en PDMS est "au repos" (b) et sous 20% de déformation (c).

Système disque-carré

Enfin, la figure 2.15 représente l'évolution de la longueur d'onde de résonance en fonction des elongations appliquées, ainsi que l'amplitude du champ électrique proche, pour une déformation variant de 0 à 20%, pour le système carré-disque. Comme dans les cas précédents, le mode antisymétrique du carré-disque subit un décalage significatif de 103.2 nm vers les courtes longueurs d'onde, et l'amplitude du champ électrique dans le gap subit également une forte diminution lorsque ϵ est augmenté de 0 à 20%.

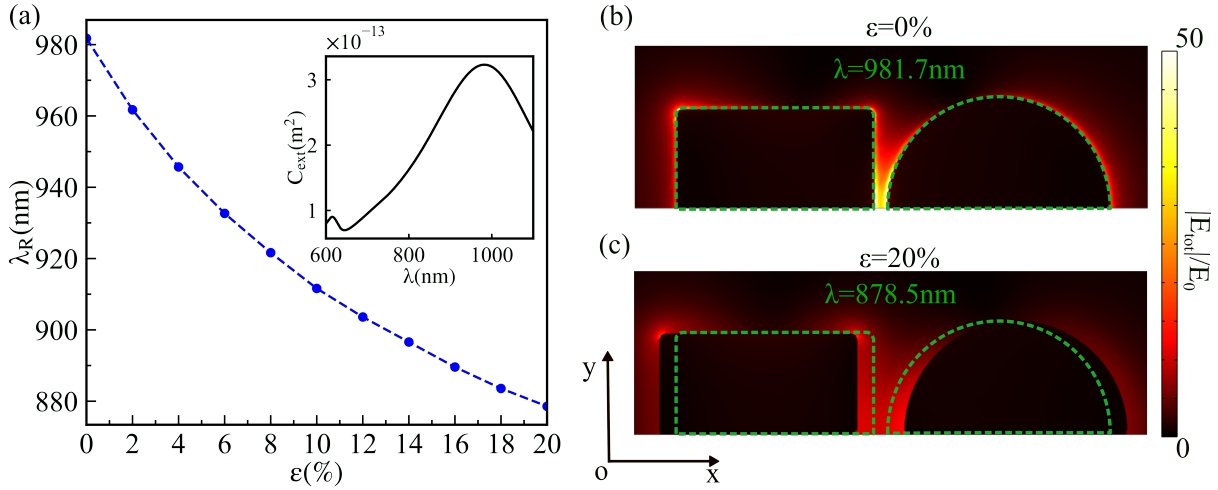


FIGURE 2.15 – Évolution de la longueur d'onde de résonance pour le système de disque-carré en fonction des elongations appliquées (a). Encart : spectre d'extinction pour $\varepsilon = 0\%$; visualisation en x-y (à $z = 0$) des cartes de distribution de l'amplitude du champ électrique à la résonance lorsque la membrane en PDMS est "au repos" (b) et sous 20% de déformation (c).

En résumé, la forte amplification du gap lorsque la membrane de PDMS est étirée induit des décalages importants des modes de résonance des systèmes proposés, que ce soit pour le système bâtonnet-disque avec une résonance de Fano ou pour les trois autres systèmes présentant une résonance plasmon conventionnelle. Dans la suite, nous allons comparer de manière quantitative les performances de ces systèmes plasmomécaniques.

2.4.3 Performances des systèmes plasmomécaniques

Les systèmes plasmoniques basés sur la résonance de Fano utilisés pour des applications de détection peuvent présenter une haute performance en comparant à leurs équivalents basés uniquement sur les LSPRs comme discuté précédemment dans le premier chapitre. Pour évaluer et comparer l'efficacité de nos systèmes plasmomécaniques, nous calculons la sensibilité et le facteur de mérite, définis dans le premier chapitre, afin de mesurer la capacité de notre système à détecter les variations des déformations macroscopiques appliquées à la membrane et à distinguer les changements de longueur d'onde de résonance pour une variation minimale de cette déformation.

Sensibilité

Sur la figure 2.16, nous présentons les sensibilités aux contraintes mécaniques des quatre systèmes que nous avons étudiés dans notre travail, en fonction des elongations appliquées. Selon ces résultats, les deux systèmes de dimères, celui de disques et celui de carrés, se révèlent être les plus sensibles aux contraintes mécaniques. Leur sensibilité décroît de 11 nm/% pour les petites déformations à 5.26 nm/% pour les

larges déformations, et de $10.52 \text{ nm}/\%$ à $5.96 \text{ nm}/\%$, respectivement. En revanche, le dimère bâtonnet-disque présente la plus faible sensibilité, passant de $6 \text{ nm}/\%$ pour les petites déformations à $3.35 \text{ nm}/\%$ pour les larges déplacements. Ce résultat peut être attribué au fait que les trois premiers dimères subissent plus de déplacement que le bâtonnet-disque, comme le montre sur la tableau 2.2 présentant les distances interparticules après 20% de déformation. En conséquence, les longueurs d'onde de résonance de ces dimères subissent un décalage spectral plus important que celle du système bâtonnet-disque résultant en une sensibilité plus élevée.

TABLEAU 2.2 – Valeurs des gaps interparticules des systèmes étudiés après 20% de déformation.

système	dimère de disques	dimère de carrés	disque-carré	disque-bâtonnet
$g(\text{nm})$	40.9	34.6	38.1	29.8

Il est à noter également que les sensibilités obtenues dans notre étude sont beaucoup plus importantes que celles obtenues expérimentalement dans deux systèmes similaires d'une antenne bowtie ($1.9 \text{ nm}/\%$) [31] et d'un résonateur asymétrique en anneau fendu ($3.2 \text{ nm}/\%$) [65].

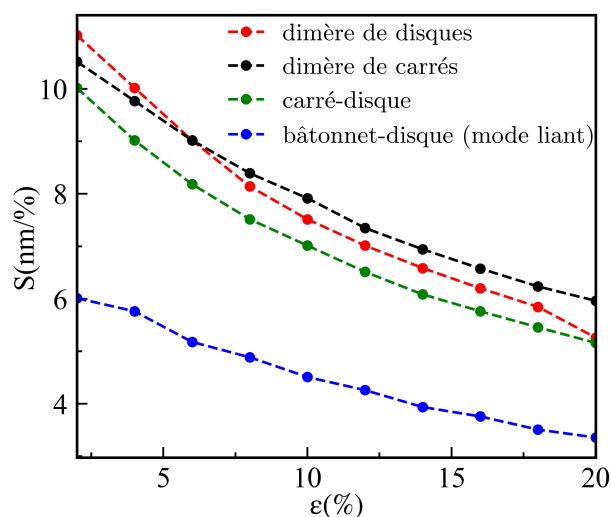


FIGURE 2.16 – Sensibilité aux déformations du dimère de disques (courbe rouge), du dimère de carrés (courbe noire), du système de carré-disque (courbe verte), et du système bâtonnet-disque (courbe bleue).

Facteur de mérite

En se basant sur la sensibilité aux contraintes mécaniques, nous avons trouvé que les systèmes plasmomécaniques basés uniquement sur les LSPRs sont plus efficaces que

celui basé sur la résonance de Fano. Cependant, comme discuté précédemment dans le premier chapitre, l'évaluation de l'efficacité d'un détecteur ne dépend pas seulement de sa sensibilité, mais également de sa capacité à séparer les changements de longueurs d'onde pour des très petites déformations, ce qui peut être quantifié par le facteur de mérite.

Sur la figure 2.17, nous donnons les facteurs de mérite calculés pour l'ensemble des systèmes de notre étude en fonction des déplacements appliqués à la membrane en PDMS. Contrairement à la sensibilité, la valeur la plus élevée du facteur de mérite est obtenue pour le système bâtonnet-disque basé sur le résonance de Fano, passant de $0.039/\%^{-1}$ pour $\varepsilon = 0\%$ à $0.022/\%^{-1}$ pour $\varepsilon = 20\%$. En comparaison, le dimère de disques, par exemple, a un facteur de mérite passant de $0.032/\%^{-1}$ à $0.015/\%^{-1}$ lorsque la valeur de déplacement passe de 0% à 20% . Ce résultat peut être attribué au fait que la résonance de Fano présente une largeur à mi-hauteur moins importante que les LSPRs, qui possèdent un pic de résonance plus large.

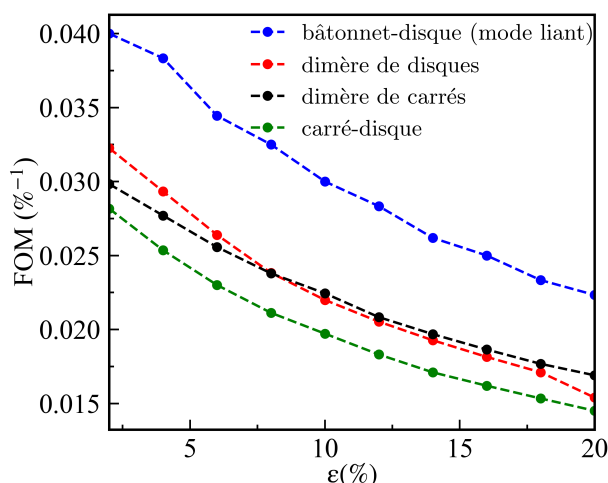


FIGURE 2.17 – Facteur de mérite des systèmes étudiés en fonction des déformations appliquées.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude numérique de plusieurs systèmes plasmomécaniques constitués de dimères de nanoparticules d'or, supportées par une membrane flexible en PDMS. La première partie était entièrement consacrée à une étude mécanique afin d'évaluer l'influence des différents paramètres géométriques du système sur la distance interparticules lors de la déformation de la membrane. Les résultats obtenus ont clairement démontré que le gap interparticules est significativement affecté par la hauteur du PDMS pour des valeurs inférieures à 1000 nm avec une variation rapide de la variation relative normalisée du gap, pouvant atteindre une valeur de 720% , avant de tendre vers une valeur limite. Ceci est attribué à un

nouvel effet introduit dans cette étude : la rigidification locale du PDMS à proximité des nanostructures d'or quasi-indéformables. Par conséquent, la déformation est transférée vers la zone interparticules pour compenser cet effet sous les nanoparticules. D'autre part, il a été démontré que la longueur de la membrane n'a pas d'effet remarquable dans notre cas. Il a également été démontré que la variation relative normalisée du gap subit une augmentation linéaire avec la taille des nanostructures et est affectée par leur géométrie en raison de la forme de la partie rigide du PDMS en contact avec les nanostructures. Le résultat notable de cette étude est que la distance interparticules évolue d'un pourcentage beaucoup plus élevé que celui de la déformation macroscopique appliquée à la membrane, ce qui est en accord avec des travaux expérimentaux dans la littérature.

Nous avons ensuite réalisé une étude optomécanique simulant la réponse optique de nos systèmes plasmomécaniques sous l'effet des déformations mécaniques appliquées. L'amplification importante du gap a conduit à un décalage significatif de la longueur d'onde de résonance des systèmes plasmoniques étudiés par rapport au cas du modèle simplifié, où le gap est supposé évoluer de la même manière que la déformation macroscopique. Nous avons démontré que les meilleures sensibilités sont obtenues pour le dimère de disques et le dimère de carrés, avec respectivement $11.02 \text{ nm}\%^{-1}/5.26 \text{ nm}\%^{-1}$ et $10.52 \text{ nm}\%^{-1}/5.96 \text{ nm}\%^{-1}$, pour les petites/grandes déformations, tandis que la plus faible est obtenue pour le disque-bâtonnet de $6.01 \text{ nm}\%^{-1}/3.35 \text{ nm}\%^{-1}$ pour le mode liant. Les systèmes examinés dans ce chapitre présentent des sensibilités considérables par rapport à un système similaire existant dans la littérature.

Bien que le système de bâtonnet-disque soit moins sensible que les autres systèmes aux déformations, nous avons démontré qu'il possède le meilleur facteur de mérite en raison de son profil de résonance plus étroit par rapport aux autres systèmes. Ceci en fait un candidat idéal pour des applications de détection de déformations mécaniques.

Ainsi, ces résultats offrent une meilleure compréhension de la réponse optique de systèmes plasmomécaniques sous déformations, tout en ouvrant la voie pour la conception de systèmes plasmomécaniques de haute sensibilité par le contrôle des paramètres géométriques des systèmes de nanoparticules couplées.

Etude optique d'un système plasmomécanique : réseau 2D de nanoanneaux d'or.

3.1 Introduction

Les nanoparticules disposées en réseaux périodiques présentent des propriétés optiques particulières par rapport aux particules isolées. En effet, sous certaines conditions, le champ incident peut être diffracté dans le plan du réseau, ce phénomène étant connu sous le nom d'*anomalies de Rayleigh*. L'excitation d'une anomalie de Rayleigh à une fréquence de la résonance LSPR des nanoparticules métalliques donne lieu à des interactions à longue portée entre les nanoparticules à l'origine d'un nouveau type de résonance appelé *résonance de réseau de surface* (SLR), discuté en détail dans le premier chapitre. Ces modes de résonance se caractérisent par une largeur de résonance étroite les rendant extrêmement sensibles aux variations d'indices de l'environnement ou des déformations mécaniques. Par conséquent, ils sont idéaux pour des applications de détection de contraintes mécaniques. Jusqu'à présent, les systèmes plasmomécaniques basés sur ces types de résonance ont utilisé des nanostructures simples telles que des disques ou des sphères. Par exemple, un système plasmomécanique composé d'un réseau 2D de nanosphères d'or déposées sur un substrat en PDMS a démontré une sensibilité maximale de $2.12 \text{ nm}/\%$ [35], inférieure à celle des nanodisques de formes elliptiques qui présentent une sensibilité plus importante, par exemple $6.93 \text{ nm}/\%$ dans le travail de Chang et al [34].

Les nanostructures en forme d'anneaux offrent des propriétés plasmoniques riches, résultant du couplage des plasmons de surface localisés sur les surfaces interne et externe [116, 117]. De plus, leur forme permet un contrôle et une accordabilité de leur

réponse plasmonique sur un large domaine de fréquence, du visible à l'infra-rouge [118, 119, 120]. Par ces caractéristiques, les nanoanneaux sont très étudiés pour diverses applications telles que les guides d'ondes [121], les biocapteurs [122], et les capteurs de contraintes [123].

Dans ce chapitre, nous traiterons un système plasmomécanique proposé dans le cadre d'une collaboration par Dr. Wei Tao de l'université de Tübingen pendant sa thèse, supervisée par Thomas Maurer et Monika Fleisher. Le système est composé d'un réseau 2D de nanoanneaux d'or déposés sur un substrat de PDMS dans l'air. Notons que dans nos simulations, les nanostructures sont illuminées par une onde plane et nous mesurons la réflexion, tandis que dans les expériences de Wei, une excitation en champ sombre a été utilisée et seul le champ diffusé par les anneaux était mesuré [123].

L'application d'élongations uniaxiales dans l'une des directions du PDMS, comme dans le travail expérimental de Wei, entraîne l'éloignement des nanoanneaux dans cette direction et un rapprochement dans la direction transverse en raison du coefficient de Poisson du PDMS proche de 0.5, ce qui conduit à une transformation d'un réseau carré en un réseau rectangulaire. Dans ce cas, les propriétés optiques du système deviennent dépendantes de la direction d'incidence de l'onde plane, en plus de la polarisation du champ électrique. Dans notre travail, pour tenir compte de ces effets mécaniques, nous supposons simplement que les distances interparticules subissent la même déformation que celle macroscopique subie par le substrat en PDMS. Ainsi, ces distances sont calculées et implémentées dans les paramètres géométriques dans *Comsol* sans effectuer de calcul mécanique comme dans le deuxième chapitre.

Dans un premier temps, les modes de résonances plasmoniques d'un anneau isolé seront étudiés et identifiés dans le cas de l'incidence normale et de l'incidence oblique avec ses deux polarisations : la transverse magnétique, où le champ magnétique incident est parallèle à l'interface entre l'air et le PDMS (TM), et la transverse électrique, où le champ électrique incident est parallèle à cette même interface (TE). Ensuite, les effets des déformations appliquées au PDMS, allant de 0% jusqu'à 60%, seront examinés pour le réseau carré d'anneau dans deux configurations : longitudinale, où l'onde est incidente dans le plan parallèle à la déformation, et transversale, où l'onde est incidente dans le plan perpendiculaire à la déformation, tout en considérant les deux polarisations TM et TE. Les modes de réseaux générés seront identifiés et leurs sensibilités instantanées aux contraintes mécaniques ainsi que leurs facteurs de mérite seront calculés et comparés à des systèmes similaires existants dans la littérature.

3.2 Modèle et simulation

La structure considérée dans cette étude (voir la figure 3.1) est constituée d'un réseau 2D d'anneaux d'or déposés dans l'air (d'indice de réfraction $n_1 = 1$) sur un substrat en PDMS (d'indice de réfraction $n_2 = 1.4$), sans être incorporés à l'intérieur. Les paramètres géométriques sont proches de ceux des systèmes étudiés par Wei Tao au cours de sa thèse [123]. Au début, lorsque la structure est "au repos" ($\varepsilon = 0\%$), les périodes selon les axes (Ox) et (Oy) sont considérées égales $P_x = P_y = P_0 = 400 \text{ nm}$. Le diamètre des anneaux (D), leur hauteur (h) et leur largeur (l) sont fixés respectivement à 200 nm , 50 nm et 49 nm .

La structure est modélisée en 3D à l'aide du logiciel *Comsol Multiphysics*, avec des PMLs en haut et en bas de la cellule élémentaire pour absorber les ondes réfléchies et transmises. Des conditions périodiques de *Floquet* sont appliquées aux quatre côtés de la structure afin de simuler sa périodicité dans les deux directions suivant (Ox) et (Oy). Une onde incidente plane, de longueur d'onde allant de 500 à 1600 nm , se propage de haut en bas à partir de l'air (port 1). L'indice de réfraction de l'or est extrait de la base de données de Johnson et Christy.[54]

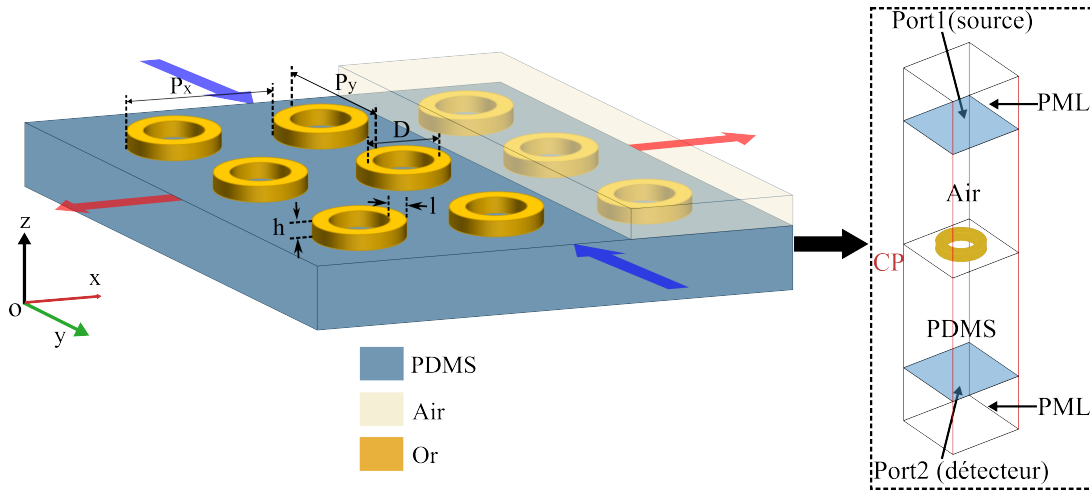


FIGURE 3.1 – Schéma du système étudié : réseau 2D carré ("au repos") d'anneaux d'or déposés dans l'air sur un substrat en PDMS, avec représentation du modèle utilisé dans *Comsol Multiphysics* de la cellule élémentaire à droite. Les flèches rouges et bleues indiquent les sens de variation des distances interparticules.

Comme indiqué plus haut, les déformations mécaniques appliquées au substrat de PDMS dans les deux directions opposées selon l'axe (Ox) sont prises en compte manuellement, sans utiliser le module *Solid Mechanics* dans *Comsol*. En tenant compte du coefficient de poisson du PDMS, $\nu = 0.5$ dans ce cas, les périodes du réseau sont modifiées pour chaque déformation selon les expressions suivantes : $P_x = P_0(1 + \varepsilon)$ et $P_y = P_0(1 - \nu\varepsilon)$, avec la déformation appliquée ε , qui varie de 0% jusqu'à 60% avec

un pas de 10% (voir le tableau 3.1).

TABLEAU 3.1 – Périodes du réseau selon x et y en fonction des valeurs de la déformation.

$\varepsilon(\%)$	0	10	20	30	40	50	60
P_x (nm)	400	440	480	520	560	600	640
P_y (nm)	400	380	360	340	320	300	280

3.3 Réponse optique d'un anneau individuel

Comme déjà mentionné dans le premier chapitre, lorsque les nanostructures plasmoniques sont intégrées dans des réseaux périodiques, les modes plasmoniques générés peuvent différer considérablement de ceux des nanostructures isolées. Ainsi, il est nécessaire de commencer par étudier la réponse optique d'un anneau individuel et d'identifier ses modes de résonance pour ensuite comprendre son comportement lorsqu'il est disposé en réseau.

Dans cette partie, nous commencerons par l'étude d'un anneau individuel dans l'air déposé sur un substrat de PDMS, avec les dimensions géométriques mentionnées dans la section précédente. Une onde plane se propage depuis l'air, et nous examinerons deux situations : une incidence normale et une incidence oblique avec un angle d'incidence $\theta = 57^\circ$. Pour le dernier cas, nous étudierons les polarisations TM et TE.

La figure 3.2(a) présente les sections efficaces d'extinction normalisées de l'anneau dans les cas de l'incidence normale et de l'incidence oblique en polarisation TE et TM. Nous constatons que dans les trois cas, il est possible d'exciter un mode intense et large dans le proche infrarouge, autour de 1088 nm . Ce mode correspond au mode dipolaire symétrique, car il se caractérise par la localisation des charges de même signe sur la surface intérieure et extérieure de chaque côté de l'anneau symétrique par rapport au cercle médian de l'anneau, comme nous le constatons sur la figure 3.2(b) représentant la distribution des charges surfaciques, et sur la figure 3.2(c) représentant la distribution du champ électrique fortement exalté sur les deux surfaces résultant de cette distribution symétrique. Il peut être excité par une onde en incidence normale, car il a la symétrie d'un dipôle. Le deuxième mode à 683 nm , excité qu'en incidence oblique, correspond au mode quadrupolaire symétrique avec une distribution de charges de même signe sur les surfaces intérieures et extérieures de l'anneau (voir figure 3.2(d,e)).

Le mode dipolaire anti-symétrique peut être excité près de la région ultraviolette, cependant, il interagit faiblement avec la lumière à cause de sa faible polarisabilité optique [124], et peut être davantage atténué par les transitions interbandes [116, 125].

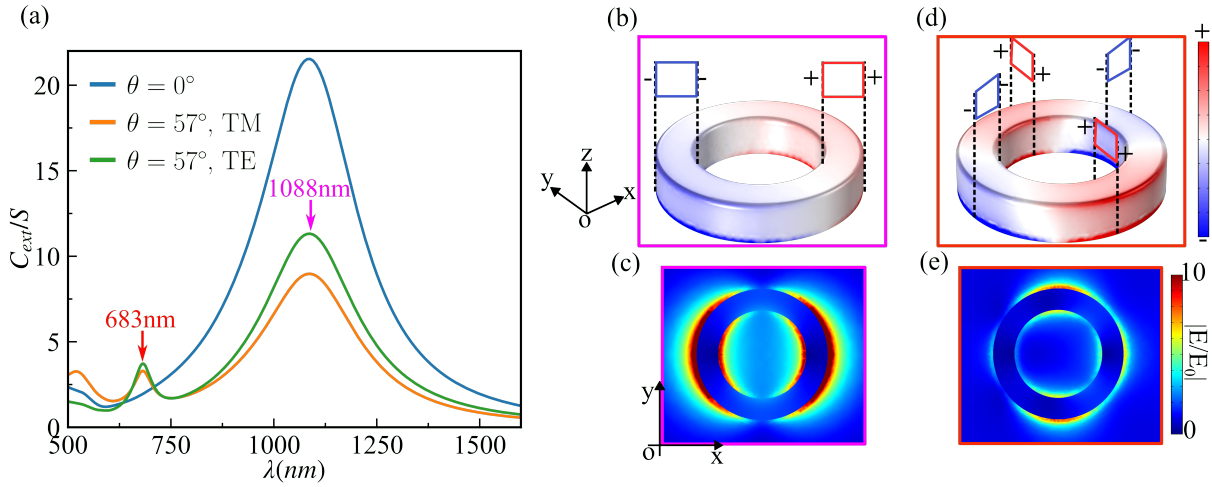


FIGURE 3.2 – (a) Spectres de la section efficace d'extinction normalisée d'un anneau individuel pour l'incidence normale (courbe bleue) et l'incidence oblique à 57° : polarisation TM (courbe orange) et polarisation TE (courbe verte). Distribution des charges surfaciques pour le mode dipolaire (b) et le mode quadrupolaire (d). Vue en x-y à $z = 0$ (à l'interface entre l'air et le PDMS) de la distribution du champ électrique normalisé de l'anneau à la résonance du mode dipolaire (c) et du mode quadrupolaire (e).

3.4 Réponse optique d'un réseau d'anneaux de périodes variables

Nous examinons à présent le réseau 2D périodique des anneaux, où le couplage entre les LSPRs des nanoparticules et les anomalies de Rayleigh est à l'origine des SLRs. Les positions des anomalies de Rayleigh dépendent de l'angle d'incidence et de la polarisation du champ électrique incident, ce qui peut modifier complètement leur couplage avec les modes de résonance plasmonique des nanoparticules du réseau [126, 127]. Nous considérerons ici deux cas : une incidence normale et une incidence oblique de 57° en polarisation TM et TE. Nous procéderons ensuite au calcul de la réflexion du réseau, une grandeur mesurable expérimentalement, pour les différentes valeurs de déformation des périodes.

Pour repérer les longueurs d'onde des différentes anomalies de Rayleigh sur les spectres de réflexion, nous utilisons la formule (1.36) présentée dans le premier chapitre, en associant des symboles dont la forme varie en fonction de l'ordre de diffraction (n) hors du plan d'incidence et la couleur en fonction de l'ordre de diffraction (m) se produisant dans le plan d'incidence, comme illustré dans la figure 3.3. Les anomalies de Rayleigh

rasantes dans l'air sont représentées par des symboles pleins, tandis que celles rasantes dans le PDMS sont représentées par des symboles vides.

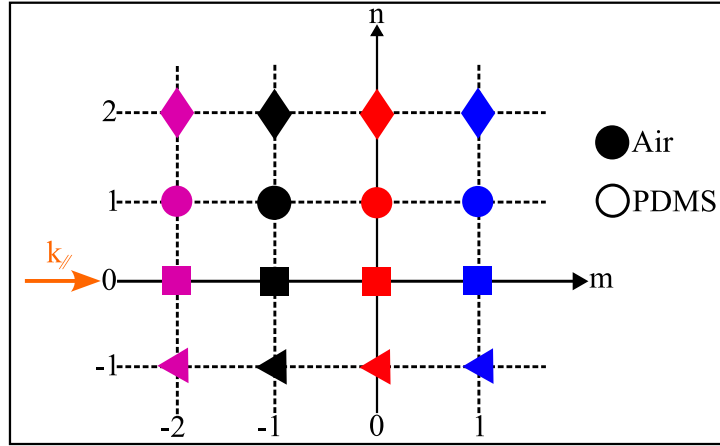


FIGURE 3.3 – Symboles utilisés pour repérer les anomalies de Rayleigh sur les spectres de réflexion, avec les symboles pleins représentant les ordres rasants dans l'air et les symboles vides indiquant les ordres rasants dans le PDMS.

3.4.1 Incidence normale

Dans un premier temps, nous commençons par le cas simple d'une incidence normale, avec deux situations possibles : lorsque le champ électrique est aligné suivant la direction de la déformation (axe (Ox), cas longitudinal), et lorsque le champ électrique est aligné dans la direction perpendiculaire à la déformation (axe (Oy), cas transversal).

La figure 3.4(a) présente les spectres de réflexion spéculaire du réseau dans le cas transversal en fonction des différentes valeurs de la déformation appliquée au PDMS. Lorsque le PDMS est "au repos", le mode de résonance dipolaire est situé à 980 nm , décalé légèrement vers le bleu par rapport au cas d'un anneau isolé, en raison de l'excitation collective des modes de résonance dipolaires des nanostructures du réseau. Dans ce cas, les premières anomalies de Rayleigh $(\pm 1, 0)$ et $(0, \pm 1)$ rasantes dans le PDMS, et dégénérées pour un réseau carré, apparaissent à $\lambda_{RA} = n_2 P_x = 560 \text{ nm}$, bien éloignées du mode de résonance dipolaire. Avec l'augmentation de la déformation appliquée au PDMS, l'anomalie $(\pm 1, 0)$ se décale vers les grandes longueurs d'onde, mais elle reste toujours éloignée du mode dipolaire du réseau. À cette position, les spectres de réflexion présentent un creux faiblement marqué et la carte du champ électrique associée, représentée sur la figure 3.4(b) pour $\varepsilon = 30\%$, montre l'excitation d'une onde stationnaire, signature de l'anomalie de Rayleigh correspondante et une faible localisation du champ électrique autour des anneaux. Il en résulte un couplage faible entre l'anomalie de Rayleigh et le mode dipolaire du réseau, expliquant la largeur importante du pic de résonance, dominé par les réponses des nanostructures. Quant

au décalage important du mode de résonance dipolaire vers le rouge, d'environ de 278.8 nm à $\varepsilon = 60\%$, il peut essentiellement être attribué au rapprochement des nanostructures dans la direction d'orientation du champ électrique (direction y) lorsque la déformation augmente de 0% à 60% . Tout comme dans le cas où le champ électrique est polarisé suivant l'axe principal d'un dimère de nanoparticules, une diminution de la distance interparticules entraîne une augmentation de l'attraction entre charges surfaciques de signes opposés dans la zone du gap. Ceci réduit la force de rappel exercée sur les charges de chaque particule, et entraîne par conséquent une augmentation de la longueur d'onde de résonance [59]. La figure 3.4(c) représentant la norme du champ électrique total du système au pic de résonance, montre que le champ électrique est fortement exalté et localisé autour et dans les régions inter-particules dans la direction y , confirmant ainsi les interprétations précédentes.

D'autre part, dans le cas longitudinal, les spectres de réflexion (figure 3.4(d)) montrent un décalage très faible vers le bleu, expliqué par le fait que les nanostructures s'éloignent dans la direction de polarisation et se rapprochent dans la direction perpendiculaire, augmentant ainsi la force de rappel agissant sur les charges surfaciques (figure 3.4(e)). Dans ce contexte, l'anomalie de Rayleigh $(\pm 1, 0)$ excitée dans le PDMS est faiblement couplée au mode dipolaire du réseau pour $\varepsilon < 40\%$. Cependant, pour les larges déformations, à partir de 40% , on observe un léger décalage vers le rouge du mode dipolaire et son profil devient asymétrique. Ceci s'explique par le rapprochement de l'anomalie de Rayleigh de la résonance des particules, ce qui entraîne un couplage relativement plus important qui s'oppose au décalage vers le bleu. Globalement, le décalage du pic de résonance dans ce cas reste très faible par rapport au cas précédent.

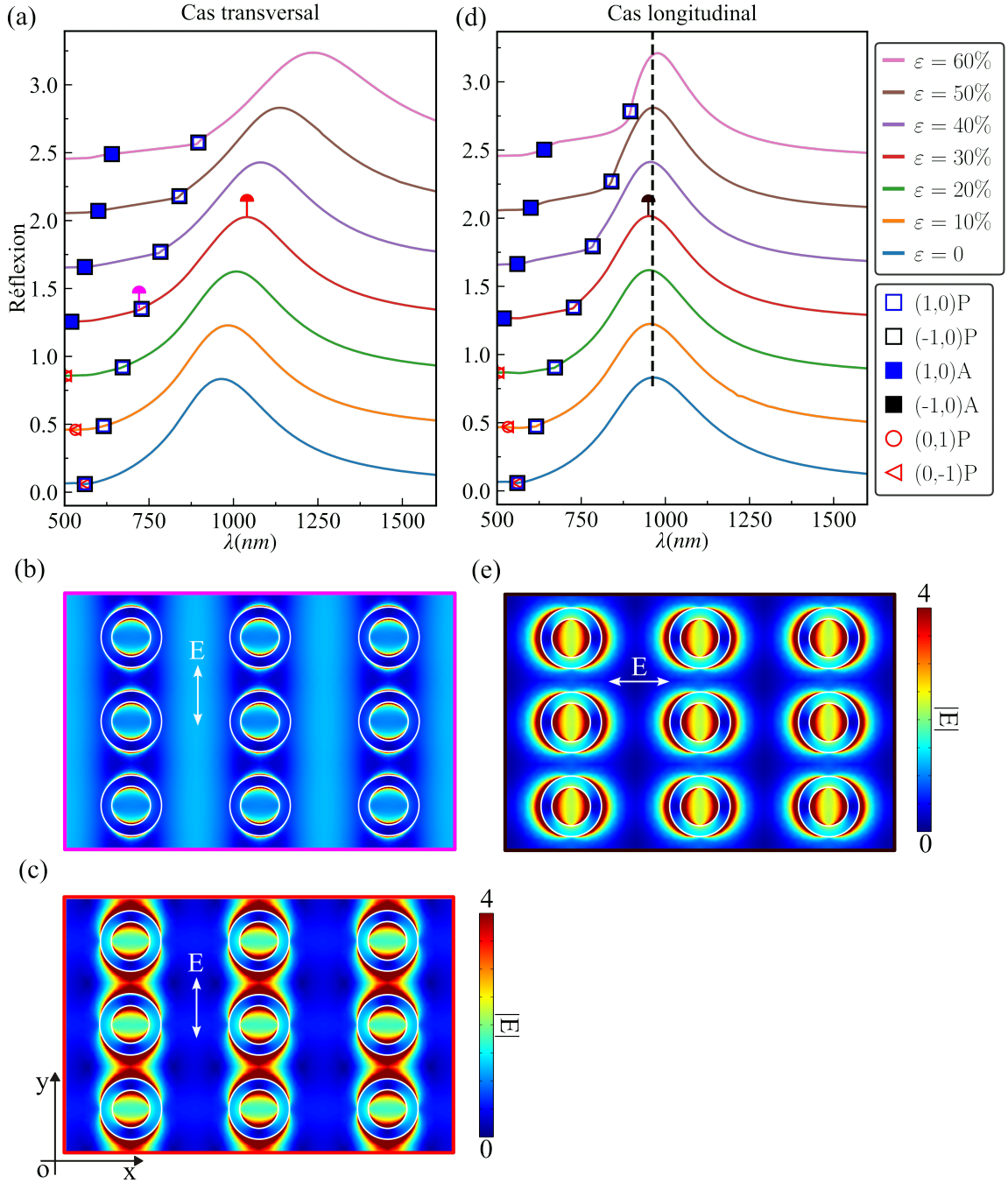


FIGURE 3.4 – Spectres de réflexion, décalés par un facteur de 0.4, pour une incidence normale dans le cas transversal (a) et longitudinal (d); distribution de la norme du champ électrique total, le long de l'interface du substrat en PDMS, à la résonance dipolaire des nanostructures : pour le cas longitudinal (c) et transversal (e); et à la longueur d'onde de l'anomalie de Rayleigh $(\pm 1, 0)$ excitée dans le PDMS dans le cas transversal (b). Toutes les cartes du champ sont tracées pour une déformation de 30%. Les nanoparticules sont délimitées par des lignes blanches. Les lettres P et A dans la légende désignent respectivement le PDMS et l'air.

Afin d'évaluer la performance du système étudié pour la mesure des déformations des distances interparticules, nous avons calculé la sensibilité du mode de résonance

des nanostructures aux déformations considérées en utilisant la formule $S = \frac{d\lambda}{d\varepsilon}$, avec $d\varepsilon = 10\%$, étant donné qu'il y a un pas constant entre chaque déformation appliquée, en nous concentrant uniquement sur le cas transversal présentant un décalage important du mode de résonance. La figure 3.5 illustre la variation de la sensibilité de la résonance dipolaire du réseau en fonction de l'élongation longitudinale appliquée au PDMS. Le système montre une sensibilité relativement faible pour les petites déformations jusqu'à $\varepsilon = 20\%$. Au-delà de cette valeur, la sensibilité de la résonance plasmonique augmente de manière linéaire et significative jusqu'à 50%, pour ensuite augmenter de façon dramatique pour $\varepsilon = 60\%$ atteignant une valeur élevée de $10.6 \text{ nm}/\%$. La sensibilité du cas longitudinal n'est pas concernée, car l'effet de la déformation sur l'évolution du mode de résonance des nanostructures est faible en comparaison.

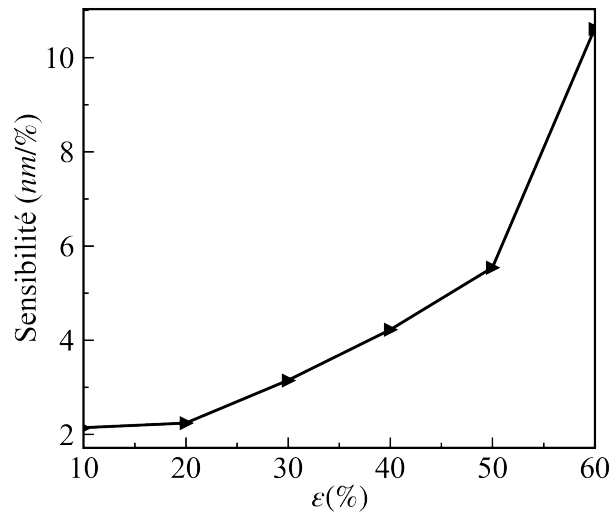


FIGURE 3.5 – Évolution de la sensibilité du mode de résonance dipolaire en fonction des élongations appliquées au PDMS.

3.4.2 Incidence oblique

Afin d'explorer les sensibilités des SLRs qui peuvent se produire dans le cas d'une incidence oblique, nous choisissons maintenant d'illuminer le réseau d'anneaux avec une onde plane d'angle d'incidence $\theta = 57^\circ$. Deux configurations sont envisagées : le cas longitudinal, où le plan xz parallèle à la direction de déformation est le plan d'incidence, et le cas transversal, où le plan yz, perpendiculaire à cette direction, est le plan d'incidence. Dans ces deux cas, les deux polarisations TM et TE seront considérées.

Configuration longitudinale

Dans cette section, nous débutons l'examen de la configuration longitudinale avec les deux cas possibles de polarisation : TM et TE, représentés schématiquement sur la figure 3.6(a). Nous nous intéressons d'abord à la polarisation TM. Les spectres de

réflexion calculés dans ce cas sont présentés sur la figure 3.6(b). Les positions des anomalies de Rayleigh indiquent que lorsque le PDMS est "au repos" l'ordre (-1,0) rasant dans le PDMS est excité à $\lambda = 895.4 \text{ nm}$ à proximité du mode de résonance dipolaire des nanostructures situé à $\lambda = 1013.3 \text{ nm}$, tandis qu'il est légèrement décalé vers le bleu à 735.5 nm lorsqu'il est rasant dans l'air. À ce stade, un couplage faible est observé entre l'anomalie de Rayleigh (-1,0) rasant dans le PDMS et le mode de résonance dipolaire. Lorsque la déformation du PDMS augmente, c'est-à-dire lorsque les distances inter-particules augmentent dans la direction (Ox), les ordres (-1,0) (dans l'air et dans le PDMS) se décalent vers le rouge et se rapprochent puis coïncident avec la résonance dipolaire des anneaux. À partir de 20% de déformation, nous constatons un fort couplage entre ces deux anomalies de Rayleigh, le mode de résonance dipolaire se divisant en deux pics ou SLRs. Le premier SLR à faible longueur d'onde est dû au couplage du mode dipolaire à l'anomalie de Rayleigh (-1,0) rasant dans l'air, clairement visible sur la carte champ sur la figure 3.6(d-1) comme une onde stationnaire dans la direction (Ox). Le deuxième SLR excité à grande longueur d'onde est dû au couplage de ce même mode à l'anomalie de Rayleigh du même ordre, mais rasante cette fois dans le PDMS. Dans ce dernier cas, l'onde stationnaire ne se voit pas clairement sur la carte du champ électrique à cause de la forte exaltation du champ électrique diffusé par les anneaux (figure 3.6(d-2)). Ces deux SLRs se caractérisent par un fort décalage vers le rouge avec la déformation, cependant le SLR associé à l'anomalie de Rayleigh rasant dans le PDMS devient moins intense jusqu'à presque disparaître à de grandes valeurs de déformation en raison de l'éloignement avec la résonance dipolaire de la particule isolée, et donc du faible couplage entre eux. Ces types de SLRs ont déjà été observés et discutés en détail dans un précédent travail de notre équipe portant sur un réseau de nanodisques d'or, étudié dans le cadre de l'approximation dipolaire et de la méthode du tenseur de Green [128].

Le troisième pic, moins marqué, qui apparaît à des courtes longueurs d'ondes est le mode quadrupolaire (figure 3.6(d-3)) et il présente un faible décalage vers le bleu à partir de $\varepsilon = 40\%$. Ce décalage est attribué à la répulsion des charges de surface de même signe dans les régions interparticules dans la direction (Oy), mais son affaiblissement peut être attribué à l'effet de l'anomalie de Rayleigh (-2,0) rasante dans la direction (Ox).

Nous passons ensuite à la polarisation TE dont les spectres de réflexion sont présentés sur la figure 3.6(c). Contrairement au cas précédent, dans ce cas, un seul SLR est observé vers les grandes longueurs d'ondes résultant du couplage entre l'anomalie de Rayleigh (-1,0) rasante dans le PDMS et le mode dipolaire des anneaux (voir la figure 3.6(e-1)). Ce SLR subit également un fort décalage vers le rouge, mais il se caractérise par un pic plus large par rapport aux SLRs obtenus en polarisation TM. Par contre, la deuxième anomalie de Rayleigh rasante dans l'air apparaît maintenant

comme un faible creux dans les spectres de réflexion.

Le mode quadripolaire est plus marqué qu'en polarisation TM et subit par contre un décalage vers le rouge. Cela peut être attribué au fait que les anneaux deviennent plus proches dans la direction de polarisation lorsque la déformation augmente, ce qui affaiblit la force de rappel subie par les charges surfaciques à cause de l'attraction entre les charges de signes opposés dans les régions interparticules. D'autre part, cela peut également être attribué au couplage de ce mode à l'anomalie de Rayleigh $(-2,0)$ rasante dans le PDMS et dans l'air, pour les grandes déformations.

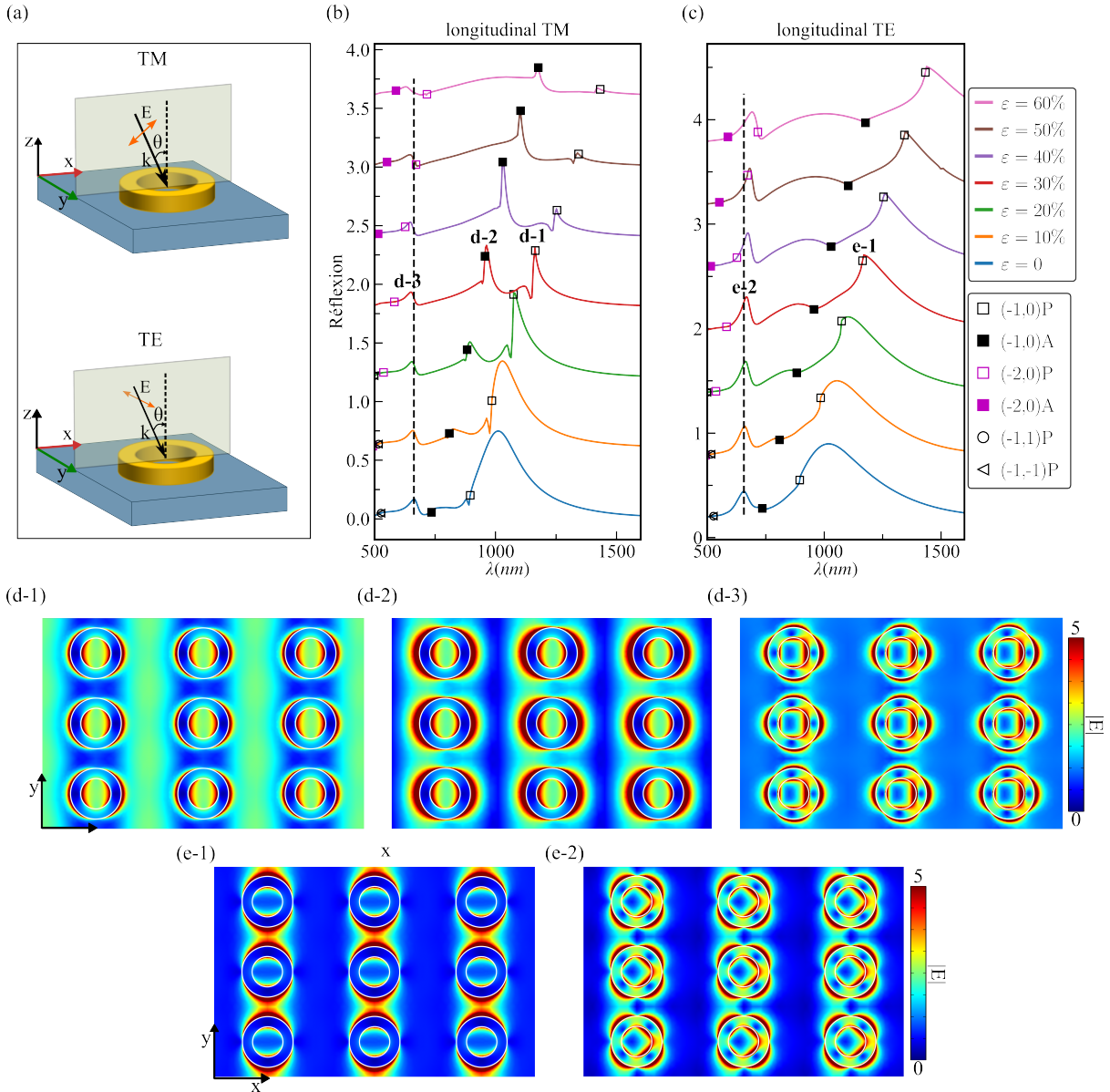


FIGURE 3.6 – Spectres de réflexion calculés dans le cas longitudinal du réseau sous une incidence oblique $\theta = 57^\circ$ pour les polarisations TM (a) et TE (b). Illustration schématique des configurations de polarisation TM (c) et TE (d). Cartes xy de la distribution du champ électrique total à l'interface entre le substrat en PDMS et les anneaux pour les polarisations TM (e-g) et TE (h-k) aux différentes résonances à 30% de déformation. Les spectres de réflexion sont décalés par un facteur de 0.6.

Les figures 3.7(a) et (b) représentent respectivement l'évolution des trois pics de résonance dans le cas de la polarisation TM et leurs sensibilités en fonction de la déformation appliquée au PDMS. Le premier SLR à grande longueur d'onde (courbe bleue) subit un important décalage vers le rouge de $\Delta\lambda(0\% \rightarrow 60\%) = 405.3 \text{ nm}$, qui devient presque linéaire au-delà de 20% de déformation. La sensibilité correspondante augmente de manière significative et abrupte, passant de $1.5 \text{ nm}\%^{-1}$ lorsque la structure est "au repos" à une valeur maximale de $8.9 \text{ nm}\%^{-1}$ à 30% de déformation. Par la suite, cette valeur maximale reste relativement constante. De manière similaire, le deuxième SLR associé à l'anomalie de Rayleigh rasante dans l'air (courbe verte) montre un décalage linéaire vers le rouge de $\Delta\lambda(10\% \rightarrow 60\%) = 350.9 \text{ nm}$ et par conséquent sa sensibilité reste presque constante autour d'une valeur moyenne, inférieure à celle du premier SLR, de $7 \text{ nm}\%^{-1}$. D'autre part, le mode quadrupolaire (courbe rouge) se décale légèrement vers le bleu de $\Delta\lambda(0\% \rightarrow 60\%) = 35.2 \text{ nm}$, montrant ainsi une tendance opposée à celle des deux premiers pics. Sa sensibilité, représentée par la courbe rouge, montre une augmentation significative au-delà de 40% de déformation, atteignant une valeur maximale de $1.8 \text{ nm}\%^{-1}$, en raison du couplage avec l'anomalie de Rayleigh $(-2,0)$ excitée dans le PDMS.

Nous nous tournons maintenant vers l'évolution de la résonance (figure 3.7(c)) des deux pics présents sur les spectres de réflexion, pour le cas de la polarisation TE, ainsi que leurs sensibilités (figure 3.7(d)), en fonction des différentes valeurs de déformation. Le SLR excité dans cette configuration suit une tendance similaire au premier SLR excité avec la polarisation TM. Il subit un décalage beaucoup plus important vers le rouge de $\Delta\lambda(0\% \rightarrow 60\%) = 420 \text{ nm}$, avec une augmentation significative de sa sensibilité jusqu'à une valeur maximale de $9 \text{ nm}\%^{-1}$. Le mode quadrupolaire, présentant un comportement similaire, subit un décalage léger vers le rouge. En outre, sa sensibilité (courbe rouge) montre une augmentation mais qui demeure faible devant celle obtenue pour le mode quadrupolaire dans le cas précédent.

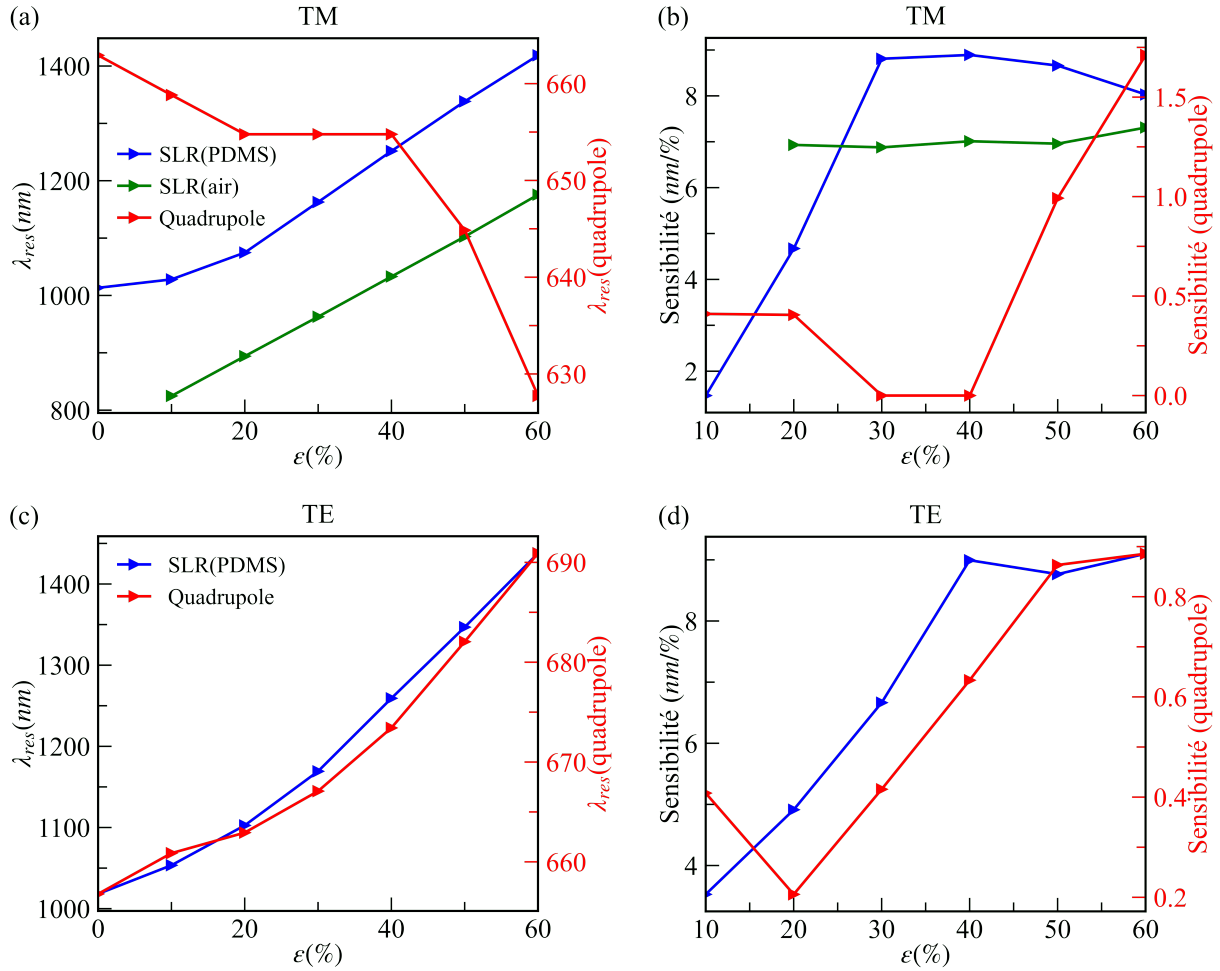


FIGURE 3.7 – Positions des pics de résonance et leurs sensibilités en fonction des différentes valeurs de déformation pour la polarisation TM (a,b) et la polarisation TE (c,d).

En résumé, une comparaison des cas étudiés jusqu'à présent indique que la sensibilité la plus élevée est observée dans le cas transversal avec une incidence normale, par rapport au cas longitudinal avec une incidence oblique, que ce soit en polarisation TM ou TE. Cela signifie que le mode de résonance dipolaire des nanostructures du réseau excité en incidence normale est plus sensible que les SLRs excités en incidence oblique. Cependant, les SLRs sont connus par leur profil spectral étroit les rendant plus avantageux dans les applications de détection de contraintes mécaniques. Par conséquent, la sensibilité seule ne suffit pas à évaluer les systèmes plasmomécaniques étudiés dans ce chapitre. Pour une évaluation plus précise, nous devons nous référer au facteur de mérite (obtenu en divisant la sensibilité par la largeur à mi-hauteur). Pour calculer la largeur à mi-hauteur nous adoptons la méthode utilisée dans la référence [129], dans laquelle elle est établie de la manière suivante : $FWHM = \lambda_2 - \lambda_1$, où λ_1 et λ_2 représentent les longueurs d'onde correspondant aux valeurs où la réflexion est égale $(R_{max} + R_{min})/2$ sur les spectres de réflexion, avec R_{max} et R_{min} correspondant aux valeurs maximale et minimale de réflexion au pic de la résonance et au creux présentés sur ces spectres.

Dans la figure 3.8, nous présentons l'effet de la déformation mécanique sur l'évolution des facteurs de mérite des modes SLRs obtenus en incidence oblique et du mode dipolaire excité en incidence normale. Contrairement à la sensibilité, les SLRs, en raison de leur faible largeur à mi-hauteur, présentent les plus grandes facteurs de mérite dans le cas longitudinal TM par rapport au cas TE et au cas d'incidence normale. En effet, lorsque la déformation augmente de 0% à 60%, le SLR excité dans l'air subit des larges variations de son facteur de mérite, atteignant une valeur maximale de $0.6 \%^{-1}$ à 50% de déformation, tandis que le deuxième SLR rasant dans le PDMS présente des variations moins importantes avec une valeur maximale de $0.3 \%^{-1}$. En revanche, le mode dipolaire en incidence normale présente le plus faible facteur de mérite avec une valeur maximale de $0.03 \%^{-1}$ à 60% de déformation.

Finalement, bien que les modes de résonance dipolaire puissent présenter une sensibilité significative, les SLRs demeurent des choix privilégiés pour les applications de détection des contraintes mécaniques en raison de leurs excellentes figures de mérite, permettant d'assurer une haute précision de la détection.

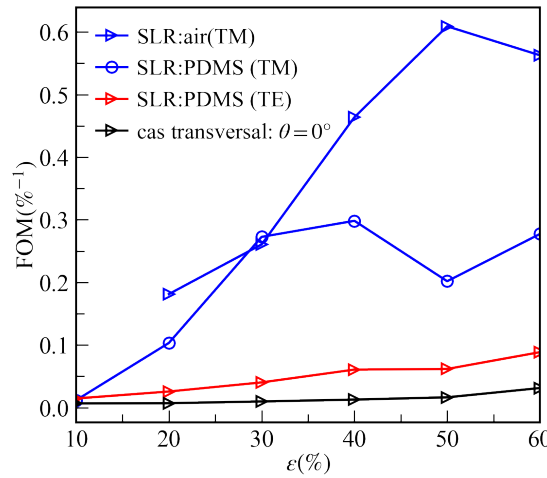


FIGURE 3.8 – Variation de facteur de mérite en fonction des contraintes mécaniques pour les deux modes SLRs excités en configuration longitudinale avec une incidence oblique en TM (courbes bleues) et en TE (courbe rouge), ainsi que pour le mode dipolaire excité en incidence normale dans le cas transversale (courbe noire).

Configuration transversale

Nous terminons ce chapitre en examinant la configuration transversale schématisée dans la figure 3.9(a). La figure 3.9(b) présente les spectres de réflexion calculés pour les différentes valeurs de déformation dans le cas où le champ électrique est parallèle à la direction de déformation (polarisation TE). Nous constatons que lorsqu'on augmente la déformation, c'est-à-dire que les périodes diminuent dans la direction transversale,

les positions de l'anomalie de Rayleigh $(-1,0)$ rasante dans le PDMS et l'air se décalent vers le bleu, s'éloignant ainsi de la résonance dipolaire des anneaux. Dans ce cas, le mode dipolaire des nanostructures n'est plus couplé aux anomalies de Rayleigh et le faible décalage vers le bleu qui est constaté est attribué au couplage entre les modes dipolaires des nanostructures avec leurs voisines comme expliqué plus haut dans le cas de l'incidence normale.

Par ailleurs, le mode quadrupolaire est plus marqué que dans le cas de la polarisation TM (voir la figure A.3 en annexe) et subit initialement un léger décalage vers le rouge jusqu'à $\varepsilon = 50\%$, puis un décalage vers le bleu, un comportement compliqué dû à la coïncidence de plusieurs anomalies de Rayleigh avec la résonance des nanostructures. Finalement, la configuration transversale avec ses deux polarisation TM et TE semble moins intéressante que le cas longitudinal en raison du manque de couplage entre les anomalies de Rayleigh et le mode dipolaire des nanostructures, ainsi que de la faible sensibilité du mode quadrupolaire.

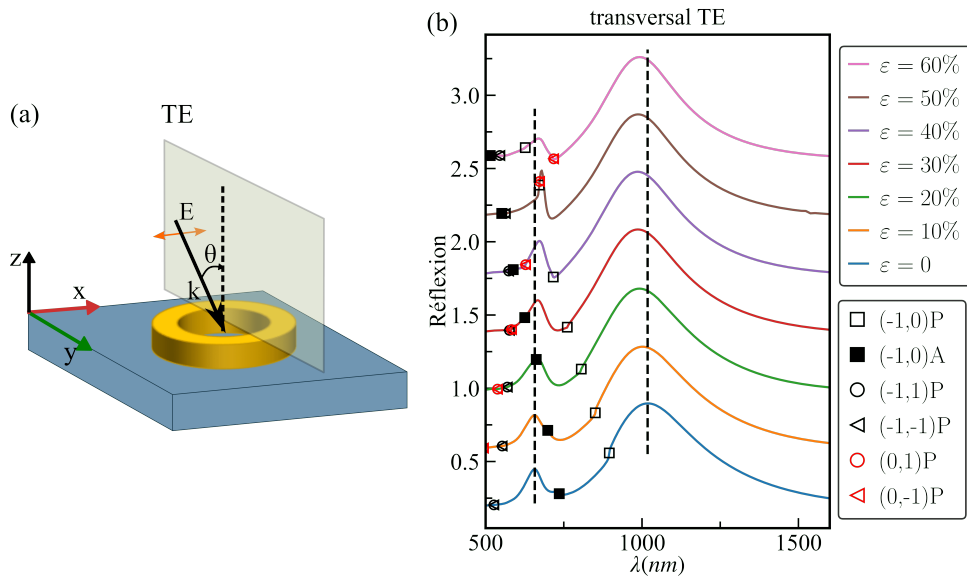


FIGURE 3.9 – Spectres de réflexion calculés pour le cas transversal en polarisation TE (a); représentation schématique de cette configuration de polarisation TE (b). Les spectres de réflexion sont décalés par un facteur de 0.4.

3.5 Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons examiné la réponse optique d'un réseau périodique infini des anneaux d'or avec des périodes variables. Nous avons montré la possibilité d'exciter des modes SLRs résultant du couplage entre les modes de résonance des nanostructures d'or et des anomalies de Rayleigh. Nous avons étudié le cas d'une incidence normale et d'une incidence oblique à 57° , pour les deux polarisations TM et TE. Dans le cas de l'incidence oblique, nous avons accordé une attention plus parti-

culière à la configuration longitudinale dans notre étude en raison du faible couplage entre le mode dipolaire des anneaux et les anomalies de Rayleigh dans la configuration transversale.

Nos résultats ont montré qu'il est possible d'exciter plusieurs modes SLRs résultant du couplage entre les modes dipolaires ou quadrupolaires des nanostructures du réseau et une anomalie de Rayleigh. Ce couplage est plus fort dans la configuration longitudinale en incidence oblique. De plus, nous avons montré que dans ce cas, avec une polarisation TM, deux SLRs intenses résultant du couplage du mode dipolaire et l'anomalie de Rayleigh $(-1,0)$, rasante dans l'air et dans le PDMS, peuvent être excités, contrairement au cas de la polarisation TE où seul le SLR associé à l'anomalie rasante dans le PDMS joue un rôle. La performance de ce système plasmomécanique a été évaluée en termes de sensibilité et facteur de mérite des différents SLRs obtenus.

Les sensibilités obtenues se sont révélées relativement élevées, dépassant $10 \text{ nm}/\%$, par rapport à des systèmes similaires décrits dans la littérature d'un réseau de nanodisques d'or [34] et un réseau de nanosphères d'or [35] avec des sensibilités respectives de $6.93 \text{ nm}/\%$ et $5.6 \text{ nm}/\%$ obtenues par la simulation. Généralement, les sensibilités obtenues dans le cas d'une incidence normale avec un champ électrique perpendiculaire à la direction de déformation des périodes sont plus élevées que celles obtenues dans le cas longitudinal avec une incidence oblique. Cependant, en termes de facteur de mérite, les SLR obtenus dans ce dernier cas ont présenté les meilleures valeurs, atteignant jusqu'à $0.6 \text{ } \%^{-1}$. En conclusion, bien que les modes de résonance obtenus avec une incidence normale soient hautement sensibles, les SLRs obtenus dans le cas longitudinal sont préférables en termes de performances pour les systèmes de détection de contraintes mécaniques en raison de leur largeur beaucoup plus faible que les modes de résonance conventionnels. Ces SLRs ont montré une grande sensibilité aux variations des distances interparticules et un facteur de mérite très important atteignant $0.6\%^{-1}$ par rapport aux autres configurations.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était d'explorer les propriétés optiques et mécaniques des systèmes plasmomécaniques sous l'influence des contraintes mécaniques, dans le but de concevoir des dispositifs capables de fonctionner comme des capteurs de déformations. En utilisant des simulations numériques détaillées, cette thèse s'est efforcée d'étudier le comportement optique et mécanique et de caractériser les performances de ces systèmes plasmomécaniques et leur efficacité en tant que capteurs de déformation.

Dans des assemblages de nanoparticules de métaux nobles tels que l'or, utilisé dans ce travail, les plasmons de surface localisés (LSPR) peuvent interagir l'un avec l'autre, donnant lieu à d'autres types de résonance telles que la résonance de Fano (FR) et la résonance de réseau de surface (SLR). La distance interparticules est le paramètre clé qui régit ce couplage dans les systèmes plasmomécaniques lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques.

Pour comprendre l'influence des contraintes mécaniques macroscopiques appliquées aux substrats flexibles des systèmes plasmomécaniques sur l'évolution des distances interparticules, une étude mécanique approfondie a été réalisée dans *Comsol Multiphysics*. Cette étude a porté sur des systèmes plasmomécaniques simples composés de deux nanoparticules d'or (dimère de disques, dimère de carrés, système de carré-disque et système de bâtonnet-disque) déposées sur un substrat de PDMS. Nous avons également examiné l'effet des différents paramètres géométriques du substrat et des nanoparticules, ainsi que leur forme, sur l'évolution de ces distances. Nos résultats ont démontré que les distances interparticules à l'échelle microscopique ne subissent pas les mêmes déformations macroscopiques subies par le substrat de PDMS. Au contraire, elles s'amplifient d'un pourcentage beaucoup plus élevé que celui de la déformation macroscopique et s'influencent également par la taille et la forme des nanoparticules en raison de la rigidification locale du PDMS en contact avec les nanostructures. Dans la deuxième partie de ce premier volet de travail, une étude optomécanique exhaustive a été menée pour étudier le comportement plasmonique de ces différents systèmes en réponse aux déformations mécaniques appliquées au PDMS et évaluer leurs sensibilités et facteurs de mérite. Les dimères de disques et

de carrés, basés sur des LSPRs, ont montré les meilleures sensibilités aux déformations mécaniques de $11.02\text{nm}\%^{-1}/5.26\text{nm}\%^{-1}$ et $10.52\text{nm}\%^{-1}/5.96\text{nm}\%^{-1}$, pour les petites/grandes déformations, tandis que le système bâtonnet-disque, basé sur la FR, a montré la plus faible sensibilité de $6.01\text{nm}\%^{-1}/3.35\text{nm}\%^{-1}$. Cependant, la FR présente le meilleur facteur de mérite en raison de son profil de résonance étroit, ce qui la rend plus idéale pour les applications de détection de contraintes mécaniques.

À notre connaissance, ce travail était le premier à permettre, grâce à une étude numérique à la fois mécanique et optique, de prédire théoriquement le comportement optique et mécanique des systèmes plasmomécaniques avant de passer à l'étape expérimentale. Ces résultats ont été publiés dans la référence [84].

Pour des systèmes plus complexes, tels que les arrangements périodiques de nanostructures métalliques, des modes de résonance plasmon de profil étroit hautement sensibles aux déformations mécaniques comme les SLRs peuvent émerger. C'est pourquoi la deuxième partie de cette thèse a porté sur l'étude optique d'un réseau 2D infini de nanoanneaux d'or, déposés dans l'air sur un substrat de PDMS. En ce qui concerne la partie mécanique, nous avons supposé que les distances interparticules subissent les mêmes déformations que celles subies par le PDMS. Nous avons étudié deux cas : une incidence normale et une incidence oblique de 57° . Nous avons exploré plusieurs configurations en fonction du plan d'incidence et de la polarisation du champ électrique par rapport à la direction de déformation. Les spectres de réflexion calculés ont mis en évidence l'excitation des modes SLRs résultant du couplage entre les LSPRs des nanoparticules et les anomalies de Rayleigh supportées par le réseau. Ce couplage s'est révélé particulièrement significatif lorsque l'onde est incidente dans le plan parallèle à la direction de déformation (cas longitudinal) avec une polarisation transverse magnétique, conduisant à l'émergence de deux pics SLRs résultant du couplage du mode dipolaire des nanoanneaux et des anomalies de Rayleigh $(-1,0)$ rasant dans l'air et le PDMS. Le facteur de mérite dans ce cas a atteint une valeur maximale de $0.6\ \%^{-1}$ beaucoup plus importante que celle des autres configurations et des systèmes des dimères étudiés dans le premier travail.

Plusieurs perspectives sont envisagées pour le prolongement de ce travail.

Bien que les sensibilités et les facteurs de mérite obtenus dans ce dernier travail soient prometteuses pour la réalisation de nanocapteurs de déformation de haute précision par rapport aux systèmes de dimères isolés, les variations réelles des distances interparticules n'ont pas été prises en compte. Dans ce type de systèmes plasmomécaniques 2D, l'évolution des distances interparticules lors des déformations mécaniques peut différer de celle d'un dimère isolé de particules. Pour cela, l'une des perspectives de ce travail est de réaliser des études de simulation multiphysique, similaires à celle menée

dans le premier travail, permettant de combiner la réponse optique et mécanique simultanément de ce type de systèmes.

Dans les processus de fabrication des nanoparticules sur ou leur transfert à des substrats flexibles, elles peuvent être partiellement enterrées dans ces substrats. Contrairement à notre étude où les nanostructures sont simplement déposées sur le PDMS sans y être incorporées. Cela peut influencer à la fois la réponse optique et les variations des gaps interparticules. Ainsi, une deuxième perspective de ce travail sera d'examiner les cas où les particules sont partiellement ou complètement incorporées dans les substrats flexibles afin de prendre en compte le cas expérimental réel.

Enfin, une dernière perspective réside dans les systèmes plasmothermomécaniques composés de réseaux aléatoires de nanostructures plasmoniques. Ces réseaux de nanoparticules métalliques peuvent absorber la lumière sur une large gamme spectrale et la convertir en chaleur. Ils peuvent donc être utilisés en combinaison avec des membranes flexibles dans des applications de thermoplasmonique, comme les détecteurs thermoplasmonomécaniques, qui exploitent la déformation des membranes due à la chaleur générée. Il serait intéressant d'explorer la physique de ces systèmes en étudiant leur comportement optique et mécanique pour différents ordres de désordre et diverses distributions de tailles de nanoparticules.

Bibliographie

- [1] Ian FREESTONE et al. « The Lycurgus cup—a roman nanotechnology ». In : *Gold bulletin* 40 (2007), p. 270-277.
- [2] Uwe KREIBIG et Michael VOLLMER. *Optical properties of metal clusters*. T. 25. Springer Science & Business Media, 2013.
- [3] Barbora ŠPAČKOVÁ et al. « Optical biosensors based on plasmonic nanostructures : a review ». In : *Proceedings of the IEEE* 104.12 (2016), p. 2380-2408.
- [4] Ophélie SAISON-FRANCIOSO et al. « Dependence between the refractive-index sensitivity of metallic nanoparticles and the spectral position of their localized surface plasmon band : a numerical and analytical study ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 119.51 (2015), p. 28551-28559.
- [5] Yanglin ZHAO et al. « Enhanced near-infrared photoresponse for efficient organic solar cells using hybrid plasmonic nanostructures ». In : *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* 146 (2023), p. 115534.
- [6] Katherine A WILLETS et Richard P VAN DUYN. « Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing ». In : *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58 (2007), p. 267-297.
- [7] Jianxun LIU et al. « Recent advances of plasmonic nanoparticles and their applications ». In : *Materials* 11.10 (2018), p. 1833.
- [8] Carlo BRAVIN et Vincenzo AMENDOLA. « Plasmonic absorption in antigen-induced aggregated gold nanoparticles : toward a figure of merit for optical nanosensors ». In : *ACS Applied Nano Materials* 5.1 (2021), p. 578-586.
- [9] Amane SHIOHARA et al. « Solution processed polydimethylsiloxane/gold nanostar flexible substrates for plasmonic sensing ». In : *Nanoscale* 6.16 (2014), p. 9817-9823.
- [10] Vincenzo AMENDOLA et al. « Surface plasmon resonance in gold nanoparticles : a review ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 29.20 (2017), p. 203002.
- [11] Emil PRODAN et al. « A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures ». In : *science* 302.5644 (2003), p. 419-422.
- [12] Peter NORDLANDER et al. « Plasmon hybridization in nanoparticle dimers ». In : *Nano letters* 4.5 (2004), p. 899-903.
- [13] Isabel ROMERO et al. « Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles : singular response in the limit of touching dimers ». In : *Optics express* 14.21 (2006), p. 9988-9999.

- [14] Damien ESCHIMÈSE et al. « Strong and weak polarization-dependent interactions in connected and disconnected plasmonic nanostructures ». In : *Nanoscale Advances* 4.4 (2022), p. 1173-1181.
- [15] A CHRIST et al. « Near-field-induced tunability of surface plasmon polaritons in composite metallic nanostructures ». In : *Journal of microscopy* 229.2 (2008), p. 344-353.
- [16] Prashant K JAIN et Mostafa A EL-SAYED. « Plasmonic coupling in noble metal nanostructures ». In : *Chemical Physics Letters* 487.4-6 (2010), p. 153-164.
- [17] K-H SU et al. « Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles ». In : *Nano letters* 3.8 (2003), p. 1087-1090.
- [18] Ralf AMELING et Harald GIESSEN. « Microcavity plasmonics : strong coupling of photonic cavities and plasmons ». In : *Laser & photonics reviews* 7.2 (2013), p. 141-169.
- [19] Prashant K JAIN, Wenyu HUANG et Mostafa A EL-SAYED. « On the universal scaling behavior of the distance decay of plasmon coupling in metal nanoparticle pairs : a plasmon ruler equation ». In : *Nano letters* 7.7 (2007), p. 2080-2088.
- [20] Thomas MAURER et al. « The beginnings of plasmomechanics : towards plasmonic strain sensors ». In : *Frontiers of Materials Science* 9 (2015), p. 170-177.
- [21] Ugo CATALDI et al. « Growing gold nanoparticles on a flexible substrate to enable simple mechanical control of their plasmonic coupling ». In : *Journal of Materials Chemistry C* 2.37 (2014), p. 7927-7933.
- [22] Ayana MIZUNO et Atsushi ONO. « Dynamic control of the interparticle distance in a self-assembled Ag nanocube monolayer for plasmonic color modulation ». In : *ACS Applied Nano Materials* 4.9 (2021), p. 9721-9728.
- [23] Roberto CAPUTO et al. « Plasmomechanics : A colour-changing device based on the plasmonic coupling of gold nanoparticles ». In : *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 614.1 (2015), p. 20-29.
- [24] Takumi SANNOMIYA, Christian HAFNER et Janos VÖRÖS. « Strain mapping with optically coupled plasmonic particles embedded in a flexible substrate ». In : *Optics letters* 34.13 (2009).
- [25] Joseph MARAE-DJOUDA et al. « Dense brushes of tilted metallic nanorods grown onto stretchable substrates for optical strain sensing ». In : *ACS Applied Nano Materials* 1.5 (2018), p. 2347-2355.
- [26] Cataldi UGO et Buergi THOMAS. « Plasmonic coupling induced by growing processes of metal nanoparticles in wrinkled structures and driven by mechanical strain applied to a polydimethylsiloxane template ». In : *Photonics Letters of Poland* 9.2 (2017), p. 45-47.
- [27] Mahmoud A MAHMOUD. « Polarized Optomechanical response of silver Nanodisk monolayers on an elastic substrate induced by stretching ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 119.33 (2015), p. 19359-19366.
- [28] Abhijit KAKATI et Soumen DAS. « Chameleon skin inspired Au nanodisk patterned strain responsive PDMS film ». In : *2018 IEEE SENSORS*. IEEE. 2018, p. 1-4.

- [29] Peipei JIA, Depeng KONG et Heike EBENDORFF-HEIDEPRIEM. « Flexible plasmonic tapes with nanohole and nanoparticle arrays for refractometric and strain sensing ». In : *ACS Applied Nano Materials* 3.8 (2020), p. 8242-8246.
- [30] Daehan Yoo et al. « Template-stripped tunable plasmonic devices on stretchable and rollable substrates ». In : *Acs Nano* 9.11 (2015), p. 10647-10654.
- [31] Florian LAIBLE et al. « Continuous reversible tuning of the gap size and plasmonic coupling of bow tie nanoantennas on flexible substrates ». In : *Nanoscale* 10.31 (2018), p. 14915-14922.
- [32] Yonghao CUI et al. « Dynamic tuning and symmetry lowering of Fano resonance in plasmonic nanostructure ». In : *Acs Nano* 6.3 (2012), p. 2385-2393.
- [33] Fabian LÜTOLF, Daniele CASARI et Benjamin GALLINET. « Low-Cost and Large-Area Strain Sensors Based on Plasmonic Fano Resonances ». In : *Advanced Optical Materials* 4.5 (2016), p. 715-721.
- [34] Kai-Hao CHANG et al. « Engineering surface lattice resonance of elliptical gold nanodisk array for enhanced strain sensing ». In : *Optics Express* 26.25 (2018), p. 33215-33225.
- [35] Vaibhav GUPTA et al. « Mechanotunable surface lattice resonances in the visible optical range by soft lithography templates and directed self-assembly ». In : *ACS applied materials & interfaces* 11.31 (2019), p. 28189-28196.
- [36] Rashid G BIKBAEV, Ivan V TIMOFEEV et Vasiliy F SHABANOV. « Strain sensor via wood anomalies in 2d dielectric array ». In : *Nanomaterials* 11.4 (2021), p. 1022.
- [37] Giovanna PALERMO et al. « Flexible thermo-plasmonics : An opto-mechanical control of the heat generated at the nanoscale ». In : *Nanoscale* 10.35 (2018), p. 16556-16561.
- [38] Danqing WANG et al. « Stretchable nanolasing from hybrid quadrupole plasmons ». In : *Nano letters* 18.7 (2018), p. 4549-4555.
- [39] Paul DRUDE. « Zur elektronentheorie der metalle; II. Teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte ». In : *Annalen der physik* 308.11 (1900), p. 369-402.
- [40] Stefan A MAIER et al. *Plasmonics : fundamentals and applications*. T. 1. Springer, 2007.
- [41] Robert Williams WOOD. « XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 4.21 (1902), p. 396-402.
- [42] Erwin KRETSCHMANN et Heinz RAETHER. « Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light ». In : *Zeitschrift für Naturforschung A* 23.12 (1968), p. 2135-2136.
- [43] Andreas OTTO. « Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection ». In : *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* 216.4 (1968), p. 398-410.
- [44] Ye-Yung TENG et Edward A STERN. « Plasma radiation from metal grating surfaces ». In : *Physical Review Letters* 19.9 (1967), p. 511.

- [45] Yevgeniya KALACHYOVA et al. « Surface plasmon polaritons on silver gratings for optimal SERS response ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 119.17 (2015), p. 9506-9512.
- [46] Zhanghua HAN et Sergey I BOZHEVOLNYI. « Radiation guiding with surface plasmon polaritons ». In : *Reports on Progress in Physics* 76.1 (2012), p. 016402.
- [47] Florian HALLERMAN et al. « On the use of localized plasmon polaritons in solar cells ». In : *physica status solidi (a)* 205.12 (2008), p. 2844-2861.
- [48] K Lance KELLY et al. *The optical properties of metal nanoparticles : the influence of size, shape, and dielectric environment*. 2003.
- [49] Matthew PELTON et Garnett W BRYANT. *Introduction to metal-nanoparticle plasmonics*. John Wiley & Sons, 2013.
- [50] Michael MEIER et A WOKAUN. « Enhanced fields on large metal particles : dynamic depolarization ». In : *Optics letters* 8.11 (1983), p. 581-583.
- [51] Hitoshi KUWATA et al. « Resonant light scattering from metal nanoparticles : Practical analysis beyond Rayleigh approximation ». In : *Applied physics letters* 83.22 (2003), p. 4625-4627.
- [52] Craig F BOHREN et Donald R HUFFMAN. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [53] Gustav MIE. « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen ». In : *Annalen der physik* 330.3 (1908), p. 377-445.
- [54] Peter B JOHNSON et R-WJPrB CHRISTY. « Optical constants of the noble metals ». In : *Physical review B* 6.12 (1972), p. 4370.
- [55] Allen TAFLOVE et Morris E BRODWIN. « Numerical solution of steady-state electromagnetic scattering problems using the time-dependent Maxwell's equations ». In : *IEEE transactions on microwave theory and techniques* 23.8 (1975), p. 623-630.
- [56] Bruce T DRAINE et Piotr J FLATAU. « Discrete-dipole approximation for scattering calculations ». In : *Josa a* 11.4 (1994), p. 1491-1499.
- [57] João Pedro A BASTOS et Nelson SADOWSKI. *Electromagnetic modeling by finite element methods*. CRC press, 2003.
- [58] Sven BURGER, Jan POMPLUN et Frank SCHMIDT. « Finite element methods for computational nano-optics ». In : *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer Netherlands, 2012, p. 837-843.
- [59] W RECHBERGER et al. « Optical properties of two interacting gold nanoparticles ». In : *Optics communications* 220.1-3 (2003), p. 137-141.
- [60] Shao-Ding LIU et al. « Excitation of multiple fano resonances in plasmonic clusters with d 2 h point group symmetry ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 117.27 (2013), p. 14218-14228.
- [61] Ziliang YE et al. « Mapping the near-field dynamics in plasmon-induced transparency ». In : *Physical Review B* 86.15 (2012), p. 155148.
- [62] Tian-Song DENG et al. « Dark plasmon modes in symmetric gold nanoparticle dimers illuminated by focused cylindrical vector beams ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 122.48 (2018), p. 27662-27672.

- [63] Giuseppe EMANUELE LIO et al. « Opto-mechanically induced thermoplasmonic response of unclonable flexible tags with hotspot fingerprint ». In : *Journal of Applied Physics* 128.9 (2020).
- [64] Giuseppe Emanuele LIO et al. « Opto-mechanical control of flexible plasmonic materials ». In : *Journal of Applied Physics* 125.8 (2019).
- [65] Imogen M PRYCE et al. « Highly strained compliant optical metamaterials with large frequency tunability ». In : *Nano letters* 10.10 (2010), p. 4222-4227.
- [66] Miguel A CORREA-DUARTE et al. « Optical strain detectors based on gold/elastomer nanoparticulated films ». In : *Gold Bulletin* 40 (2007), p. 6-14.
- [67] Leif J SHERRY et al. « Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes ». In : *Nano letters* 5.10 (2005), p. 2034-2038.
- [68] Matthew G MILLYARD et al. « Stretch-induced plasmonic anisotropy of self-assembled gold nanoparticle mats ». In : *Applied Physics Letters* 100.7 (2012).
- [69] Ugo FANO. « Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts ». In : *Physical review* 124.6 (1961), p. 1866.
- [70] Shunping ZHANG et al. « Substrate-induced Fano resonances of a plasmonic nanocube : a route to increased-sensitivity localized surface plasmon resonance sensors revealed ». In : *Nano letters* 11.4 (2011), p. 1657-1663.
- [71] F LÓPEZ-TEJEIRA et al. « Fano-like interference of plasmon resonances at a single rod-shaped nanoantenna ». In : *New Journal of Physics* 14.2 (2012), p. 023035.
- [72] Benjamin GALLINET et Olivier JF MARTIN. « Relation between near-field and far-field properties of plasmonic Fano resonances ». In : *Optics express* 19.22 (2011), p. 22167-22175.
- [73] Sabrina SIMONCELLI et al. « Imaging plasmon hybridization of Fano resonances via hot-electron-mediated absorption mapping ». In : *Nano Letters* 18.6 (2018), p. 3400-3406.
- [74] Feng HAO et al. « Tunability of subradiant dipolar and Fano-type plasmon resonances in metallic ring/disk cavities : implications for nanoscale optical sensing ». In : *ACS nano* 3.3 (2009), p. 643-652.
- [75] Rong QIU et al. « Tunable multipolar fano resonances and electric field enhancements in au ring-disk plasmonic nanostructures ». In : *Materials* 11.9 (2018), p. 1576.
- [76] Jonathan A FAN et al. « Self-assembled plasmonic nanoparticle clusters ». In : *science* 328.5982 (2010), p. 1135-1138.
- [77] Jinna HE et al. « Near-field engineering of Fano resonances in a plasmonic assembly for maximizing CARS enhancements ». In : *Scientific reports* 6.1 (2016), p. 20777.
- [78] Khai Q LE, Andrea ALU et Jing BAI. « Multiple Fano interferences in a plasmonic metamolecule consisting of asymmetric metallic nanodimers ». In : *Journal of Applied Physics* 117.2 (2015).
- [79] Saïd BAKHTI et al. « Fano-like resonance emerging from magnetic and electric plasmon mode coupling in small arrays of gold particles ». In : *Scientific reports* 6.1 (2016), p. 32061.

- [80] Gerburg SCHIDER et al. « Plasmon dispersion relation of Au and Ag nanowires ». In : *Physical Review B* 68.15 (2003), p. 155427.
- [81] Huanjun CHEN et al. « Observation of the Fano resonance in gold nanorods supported on high-dielectric-constant substrates ». In : *Acs Nano* 5.8 (2011), p. 6754-6763.
- [82] Da-Jie YANG et al. « Tunable Fano resonance in rod-ring plasmonic nanocavities ». In : *Plasmonics* 10 (2015), p. 263-269.
- [83] Zhong-Jian YANG et al. « Fano resonances in dipole-quadrupole plasmon coupling nanorod dimers ». In : *Optics letters* 36.9 (2011), p. 1542-1544.
- [84] Najat AHMIDAYI et al. « Mechanical Enhancement of the Strain-Sensor Response in Dimers of Strongly Coupled Plasmonic Nanoparticles ». In : *Annalen der Physik* 535.11 (2023), p. 2300319.
- [85] Andrea LOVERA et al. « Mechanisms of Fano resonances in coupled plasmonic systems ». In : *ACS nano* 7.5 (2013), p. 4527-4536.
- [86] Benjamin GALLINET et Olivier JF MARTIN. « Ab initio theory of Fano resonances in plasmonic nanostructures and metamaterials ». In : *Physical Review B* 83.23 (2011), p. 235427.
- [87] Yong S JOE, Arkady M SATANIN et Chang Sub KIM. « Classical analogy of Fano resonances ». In : *Physica Scripta* 74.2 (2006), p. 259.
- [88] Baptiste AUGUIÉ et William L BARNES. « Collective resonances in gold nanoparticle arrays ». In : *Physical review letters* 101.14 (2008), p. 143902.
- [89] Dmitry KHLOPIN et al. « Lattice modes and plasmonic linewidth engineering in gold and aluminum nanoparticle arrays ». In : *JOSA B* 34.3 (2017), p. 691-700.
- [90] Ferran PUJOL-VILA et al. « Soft optomechanical systems for sensing, modulation, and Actuation ». In : *Advanced Functional Materials* 33.14 (2023), p. 2213109.
- [91] Runfang FU, Yan LU et Wenlong CHENG. « Soft plasmonics : design, fabrication, characterization, and applications ». In : *Advanced Optical Materials* 10.1 (2022), p. 2101436.
- [92] Meital SEGEV-BAR et Hossam HAICK. « Flexible sensors based on nanoparticles ». In : *ACS nano* 7.10 (2013), p. 8366-8378.
- [93] Florian LAIBLE, Anke HORNEBER et Monika FLEISCHER. « Mechanically tunable nanogap antennas : single-structure effects and multi-structure applications ». In : *Advanced Optical Materials* 9.20 (2021), p. 2100326.
- [94] Jing CHEN et al. « Polydimethylsiloxane (PDMS)-based flexible resistive strain sensors for wearable applications ». In : *Applied Sciences* 8.3 (2018), p. 345.
- [95] Nir ZOHAR, Lev CHUNTONOV et Gilad HARAN. « The simplest plasmonic molecules : Metal nanoparticle dimers and trimers ». In : *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews* 21 (2014), p. 26-39.
- [96] David P FROMM et al. « Gap-dependent optical coupling of single “bowtie” nanoantennas resonant in the visible ». In : *Nano letters* 4.5 (2004), p. 957-961.
- [97] Shu-Chun YANG et al. « Plasmon hybridization in individual gold nanocrystal dimers : direct observation of bright and dark modes ». In : *Nano letters* 10.2 (2010), p. 632-637.

- [98] Encai HAO et George C SCHATZ. « Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers ». In : *The Journal of chemical physics* 120.1 (2004), p. 357-366.
- [99] Jeffrey M McMAHON, Stephen K GRAY et George C SCHATZ. « Fundamental behavior of electric field enhancements in the gaps between closely spaced nanostructures ». In : *Physical Review B* 83.11 (2011), p. 115428.
- [100] Alemayehu Nana KOYA et al. « Plasmomechanical systems : principles and applications ». In : *Advanced Functional Materials* 31.41 (2021), p. 2103706.
- [101] NE STANKOVA et al. « Optical properties of polydimethylsiloxane (PDMS) during nanosecond laser processing ». In : *Applied Surface Science* 374 (2016), p. 96-103.
- [102] Beomkeun KIM et al. « A comparison among Neo-Hookean model, Mooney-Rivlin model, and Ogden model for chloroprene rubber ». In : *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 13 (2012), p. 759-764.
- [103] Jorgen S BERGSTROM. *Mechanics of solid polymers : theory and computational modeling*. William Andrew, 2015.
- [104] Jate PHOTHPHATCHA et Tumrong PUTTAPITUKPORN. « Determination of material parameters of PDMS material models by MATLAB ». In : *Engineering Journal* 25.4 (2021), p. 11-28.
- [105] Mario M ATTARD. « Finite strain—-isotropic hyperelasticity ». In : *International Journal of Solids and Structures* 40.17 (2003), p. 4353-4378.
- [106] Stefan HARTMANN et Patrizio NEFF. « Polyconvexity of generalized polynomial-type hyperelastic strain energy functions for near-incompressibility ». In : *International journal of solids and structures* 40.11 (2003), p. 2767-2791.
- [107] Po-Sen LIN et al. « Comparative Analysis of Various Hyperelastic Models and Element Types for Finite Element Analysis ». In : *Designs* 7.6 (2023), p. 135.
- [108] Jonathan BRIONES et al. « A design and optimization of a high throughput valve based microfluidic device for single cell compartmentalization and analysis ». In : *Scientific reports* 11.1 (2021), p. 12995.
- [109] Heidi PEUSSA et al. « Pneumatic equiaxial compression device for mechanical manipulation of epithelial cell packing and physiology ». In : *Plos one* 17.6 (2022), e0268570.
- [110] Hui HUANG et al. « Local surface mechanical properties of PDMS-silica nanocomposite probed with Intermodulation AFM ». In : *Composites Science and Technology* 150 (2017), p. 111-119.
- [111] Wuyun SHANG et al. « Characterizing localized surface plasmon resonances using focused radially polarized beam ». In : *Applied Optics* 58.21 (2019), p. 5812-5816.
- [112] Huanjun CHEN et al. « Gold nanorods and their plasmonic properties ». In : *Chemical Society Reviews* 42.7 (2013), p. 2679-2724.
- [113] Jiapeng ZHENG et al. « Gold nanorods : the most versatile plasmonic nanoparticles ». In : *Chemical Reviews* 121.21 (2021), p. 13342-13453.
- [114] Niels VERELLEN et al. « Mode parity-controlled Fano-and Lorentz-like line shapes arising in plasmonic nanorods ». In : *Nano letters* 14.5 (2014), p. 2322-2329.

- [115] Bilge Can YILDIZ, Alpan BEK et Mehmet Emre TASGIN. « Plasmon lifetime enhancement in a bright-dark mode coupled system ». In : *Physical Review B* 101.3 (2020), p. 035416.
- [116] Jian YE et al. « Observation of plasmonic dipolar anti-bonding mode in silver nanoring structures ». In : *Nanotechnology* 20.46 (2009), p. 465203.
- [117] Zao Yi et al. « Dipole, quadrupole, and octupole plasmon resonance modes in ag nanoring structure : Local field enhancement in the visible and near infrared regions ». In : *Plasmonics* 11 (2016), p. 37-44.
- [118] Javier AIZPURUA et al. « Optical properties of gold nanorings ». In : *Physical review letters* 90.5 (2003), p. 057401.
- [119] Feng HAO et al. « Shedding light on dark plasmons in gold nanorings ». In : *Chemical Physics Letters* 458.4-6 (2008), p. 262-266.
- [120] Shilin MU et al. « Au nanoring arrays with tunable morphological features and plasmonic resonances ». In : *Nano Research* (2021), p. 1-6.
- [121] Arash AHMADIVAND et Saeed GOLMOHAMMADI. « Electromagnetic plasmon propagation and coupling through gold nanoring heptamers : a route to design optimized telecommunication photonic nanostructures ». In : *Applied Optics* 53.18 (2014), p. 3832-3840.
- [122] Bereket Dalga DANA et al. « Enhanced fano resonance in asymmetric nano dimer for sensing applications ». In : *Physica B : Condensed Matter* 631 (2022), p. 413706.
- [123] Wei TAO et al. « Shape-altering flexible plasmonics of in-situ deformable nanorings ». In : *Nano Convergence* 10.1 (2023), p. 15.
- [124] Emil PRODAN et Peter NORDLANDER. « Electronic structure and polarizability of metallic nanoshells ». In : *Chemical physics letters* 352.3-4 (2002), p. 140-146.
- [125] Hui WANG et al. « Cu nanoshells : effects of interband transitions on the nanoparticle plasmon resonance ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.39 (2005), p. 18218-18222.
- [126] Vaibhav GUPTA et al. « Advanced Colloidal Sensors Enabled by an Out-of-Plane Lattice Resonance ». In : *Advanced Photonics Research* 3.11 (2022), p. 2200152.
- [127] Xiuhua YANG et al. « Exceptionally narrow plasmonic surface lattice resonances in gold nanohemisphere array ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 53.46 (2020), p. 465109.
- [128] Nabil MAHI et al. « In depth investigation of lattice plasmon modes in substrate-supported gratings of metal monomers and dimers ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 121.4 (2017), p. 2388-2401.
- [129] Yue TANG et al. « Refractive index sensor based on Fano resonances in metal-insulator-metal waveguides coupled with resonators ». In : *Sensors* 17.4 (2017), p. 784.
- [130] Kung-Shih CHEN et al. « Semi-transparent polymer solar cells with 6% PCE, 25% average visible transmittance and a color rendering index close to 100 for power generating window applications ». In : *Energy & Environmental Science* 5.11 (2012), p. 9551-9557.

-
- [131] Eun Gyo JEONG et al. « Textile-based washable polymer solar cells for optoelectronic modules : toward self-powered smart clothing ». In : *Energy & Environmental Science* 12.6 (2019), p. 1878-1889.
 - [132] Alex C MAYER et al. « Polymer-based solar cells ». In : *Materials today* 10.11 (2007), p. 28-33.
 - [133] Weixia LAN et al. « Toward improved stability of nonfullerene organic solar cells : Impact of interlayer and built-in potential ». In : *EcoMat* 3.5 (2021), e12134.
 - [134] URL : <https://refractiveindex.info/>.

Informations supplémentaires

A.1 Autre exemple d'application des LSPRs

Les cellules solaires organiques (OSC) offrent des propriétés uniques par rapport aux cellules inorganiques, ce qui les rend parmi les générations des cellules les plus prometteuses dans le domaine de l'énergie solaire. En effet, ces OSC se caractérisent par leur coût de production potentiellement plus bas et la semi-transparence qui les rend adaptées à des applications telles que les fenêtres solaires[130], et la flexibilité, ce qui peut être avantageux dans le domaine du textile, par exemple[131]. Cependant, l'épaisseur de la couche photoactive dans les OSC étant limitée à environ 100 nm en raison de la faible mobilité des porteurs de charges dans la plupart des matériaux semi-conducteurs organiques[132], ainsi elles bénéficient d'une capacité d'absorption des photons incidents plus faible que les cellules basées sur le silicium. Pour cela, il est nécessaire de trouver des solutions pour améliorer la performance de ces cellules sans augmenter l'épaisseur de la couche photoactive.

En raison de leur capacité à fortement exalter et diffuser la lumière à la résonance plasmonique, l'intégration de nanostructures métalliques a été proposée parmi les solutions les plus efficaces pour améliorer l'absorption dans les OSC.

Dans le cadre de notre collaboration avec le docteur Tao Xu de l'université de Shanghai en Chine, nous avons travaillé sur l'introduction d'un mélange de nanoparticules d'or, constitué de nanobipyramides et de nanosphères suffisamment éloignées, dispersées dans la couche anodique d'une cellule solaire[5]. L'architecture de la cellule solaire choisie comprend les couches suivantes : verre/ITO/PEDOT :PSS/PM6 :Y6/BCP/Al, comme représenté dans la figure A.1. L'illumination est réalisée avec une onde plane en incidence normale. Dans nos simulations réalisées par le logiciel *Comsol Multiphysics* l'indice de réfraction du verre est maintenu constant à 1.5, celui de PM6 :Y6 a été extrait de [133], et les indices des autres matériaux ont été extraits de [134]. Les géométries des nanostructures ont été optimisées de manière à ce que leur fréquence de résonance coïncide avec le domaine d'absorption de la couche photoactive. Les nanosphères, ayant un rayon de 20 nm, sont supposées améliorer l'absorption dans le domaine visible, tandis que les nanobipyramides, ayant une longueur de 125 nm et une largeur de 36 nm, contribuent à l'absorption dans le domaine proche infrarouge. La figure A.2 représente la distribution du champ électrique total dans la cellule solaire sans et avec les nanostructures. Ainsi, une partie du champ électrique local, fortement exalté à la surface des nanostructures, pénètre dans la couche photoactive. De plus, la diffusion

en champ lointain vers cette couche peut aussi être un mécanisme pour augmenter la capacité d'absorption de la couche active. En conséquence, l'efficacité de conversion de la OSC a été améliorée de 15.46% à 16.62% grâce à l'intégration des nanostructures plasmoniques.

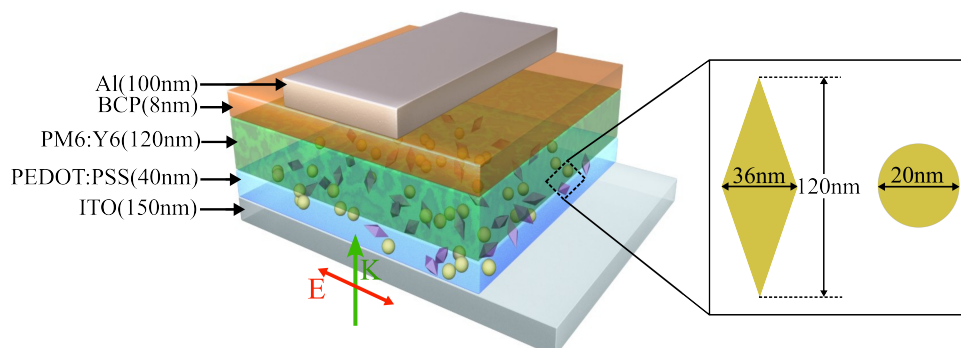


FIGURE A.1 – Représentation schématique de la composition de la cellule solaire étudiée dans ce travail, incluant les dimensions géométriques des différentes couches et des nanostructures plasmoniques (issue de [5]).

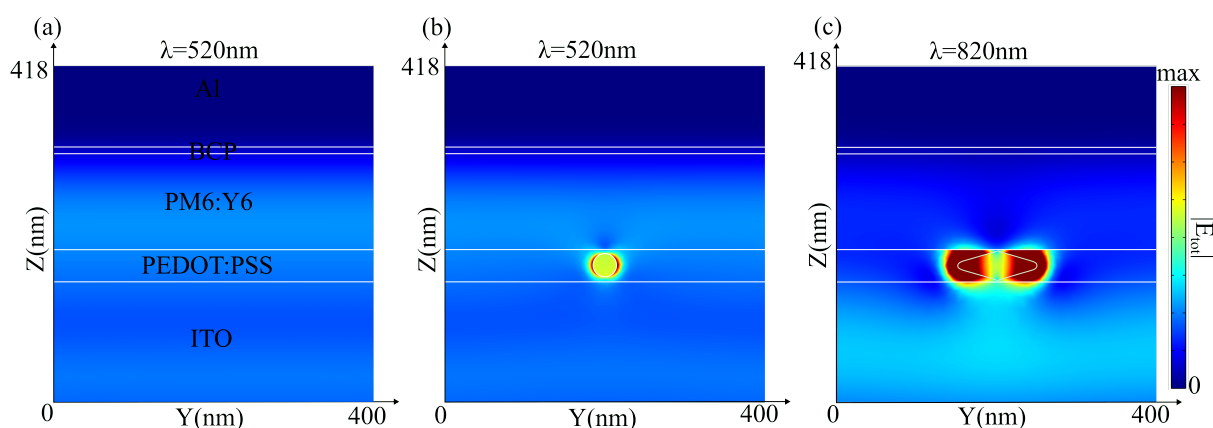


FIGURE A.2 – Distribution de la norme du champ électrique total dans la OSC : sans les nanoparticules (a); avec la nanosphère (b) et avec la nanobipyramide (c) à leurs résonances dipolaires respectives.

A.2 Configuration longitudinale

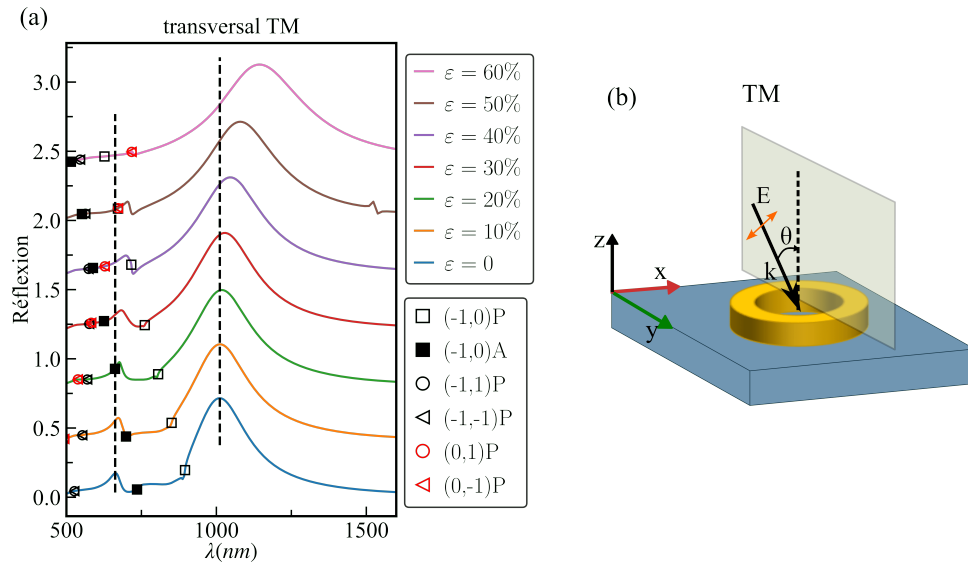


FIGURE A.3 – Spectres de réflexion calculés pour le cas transversal en polarisation TM (a); représentation schématique de cette configuration de polarisation TM (b). Les spectres de réflexion sont décalés par un facteur de 0.4.

