Extraction de la lumière par des nanoparticules métalliques enterrées dans des films minces

Anthony Jouanin

▶ **To cite this version:**

Anthony Jouanin. Extraction de la lumière par des nanoparticules métalliques enterrées dans des films minces. Optique [physics.optics]. Institut d'Optique Graduate School, 2014. Français. NNT : 2014IOTA0004 . pastel-01061272

HAL Id: pastel-01061272
https://pastel.hal.science/pastel-01061272

Submitted on 5 Sep 2014

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.

INSTITUT D'OPTIQUE GRADUATE SCHOOL

ÉCOLE DOCTORALE ONDES ET MATIERE

DISCIPLINE : Physique

THÈSE

pour l'obtention du grade de Docteur en sciences de l'Institut d'Optique Graduate School
préparée au Laboratoire Charles Fabry

soutenue le 24/07/2014

par

Anthony JOUANIN

Extraction de la lumière par des nanoparticules métalliques enterrées dans des films minces

Directeur de thèse :	Philippe LALANNE	LP2N

Composition du jury :

Président:	Riad HAIDAR	ONERA
Rapporteurs :	Yann BOUCHER	ENIB
	Antoine MOREAU	Institut Pascal
Examinateurs :	Thierry TOUPANCE	ISM
	Jean-François GUILLEMOLES	IRDEP
Membre invité :	Guillaume LECAMP	Saint-Gobain Recherche

Le contenu présenté dans cette oeuvre est, sauf mention contraire (reproduction d'articles par exemple), protégé par la licence

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International.
http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/.

Résumé

L'essor des procédés de micro et nano-fabrications rend aujourd'hui possible la synthèse contrôlée de nanoparticules métalliques (typiquement de 3 à 200nm) offrant de larges résonances d'absorption et de diffusion dont les propriétés (fréquence et facteur de qualité notamment) peuvent être contrôlées finement en variant judicieusement géométrie et composition. Dans ce travail de thèse, relevant de l'électrodynamique classique établit par Maxwell, nous étudions numériquement l'intérêt de ces particules pour la problématique du découplage (l'extraction) de la lumière piégée dans un film mince diélectrique ; un système de référence qui permet de rendre compte du phénomène de piégeage par Réflexion Totale Interne qui limite considérablement l'efficacité de dispositifs électroluminescents, et qui pourrait augmenter le rendement des cellules solaires.
Afin d'extraire, nous proposons la conception de nanoparticules qui, une fois enterrées dans le film mince et illuminées par l'émetteur, supportent un moment dipolaire *toujours* parallèle au film - augmentant ainsi significativement la fraction de lumière diffusée hors du guide.

Dans la dernière partie du manuscrit, nous quantifions le bénéfice de l'ajout d'une monocouche composée d'un ensemble de ces nanoparticules aléatoirement positionnées autour de l'émetteur. Les résultats encourageants montrent que la fraction de lumière rayonnée peut atteindre 70% en moyenne statistique sur le désordre. D'intéressants effets de cohérence liés à la nature du désordre sont également mis en évidence.

Abstract

Metallic nanoparticles (MNPs) exhibit strong plasmonic resonances in their absorption and scattering spectra. Todays nano-fabrication techniques allow scientists to control the particle shape; and thus to tune the particle resonances in the visible and near-IR spectrum - opening unprecedented applications ranging from imaging techniques to solar cells. In the present work, we numerically investigate the capacity of MNPs to decouple (i.e. extract) light that is confined in guided modes of dielectric thin films. Furthermore, we propose methods to reduce the light trapping phenomenon which is due to Total Internal Reflection and strongly lowers the efficiency of some electroluminescent devices.

In order to extract efficiently the guided light, we engineer the polarizability of NPs so that the induced dipole moment is preferentially parallel to the interfaces of the film.
Finally, we study the fraction of light radiated in the presence of an ultra-thin layer composed of hundreds of randomly placed nanoparticles and predict a promising 70% extraction efficiency. Interesting coherence effects due to the randomness of the disorder are also evidenced and discussed.

Remerciements

De nombreuses personnes ont contribué à faire de ce doctorat une aventure humaine et scientifique enrichissante. Au travers de ces quelques lignes, je souhaite exprimer, à chacun, toute ma gratitude.

A mon directeur de thèse *Philippe Lalanne,*
Pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ce doctorat, m'avoir encadré et fait bénéficié de ton expérience. Ton pragmatisme a grandement contribué à l'orientation des travaux et à l'obtention de ce manuscrit, je t'en suis extrêmement reconnaissant.

A *Michele Schiavoni*, *Guillaume Lecamp*, *Mathieu Berard, Simon Mazoyer* et *Saint-Gobain Recherche,*
Ce doctorat n'aurait pas été rendu possible sans votre collaboration et le financement de Saint-Gobain Recherche. Je tiens à vous exprimer chaleureusement ma reconnaissance pour les précieux conseils dont vous m'avez fait part au cours de nos nombreuses réunions, pour votre sérieux et votre sympathie.

A *mes rapporteurs de thèse Yann Boucher et Antoine Moreau*,
Je vous remercie pour la façon avec laquelle vous avez jugé mon travail de thèse. Vos rapports respectifs ont souligné de nombreux points forts et faibles et m'ont beaucoup aidé dans la préparation de la soutenance.

Au président du jury *M. Riad Haidar* et aux examinateurs *M. Thierry Toupance* et *M. Jean-Francois Guillemoles,*
Je vous remercie d'avoir accepté de prendre part à ce jury, d'avoir pris le temps en ce 24 juillet de m'écouter, de me questionner et de m'avoir décerné le grade de Docteur.

A *Jean-Paul Hugonin*,
Pour ta disponibilité au quotidien et ton précieux soutien dans l'exercice de cette thèse. Puisses-tu recevoir ici toute ma gratitude et mon admiration pour ta patience, ta gentillesse

et tes nombreuses ”retmarques”.

A *Mondher Besbes*, *Francois Marquier* et *Christophe Sauvan*,
Vous avez toujours été disponibles et accueillants. Vos larges connaissances, votre gentillesse ainsi que votre curiosité ont contribué à faire de l'Institut un lieu d'échanges scientifiques et humains d'excellence.

A *Henri Benisty*,
Pour avoir éveillé ma curiosité scientifique avec une infinie gentillesse. J'espère que nos chemins se croiseront à nouveau.

A mes co-doctorants,
La jeunesse du labo. et l'avenir des sciences, merci pour tous ces moments de partage et bon vent.

A *David Cassagne* et *Didier Felbacq* de l'université Montpellier II,
Pour m'avoir enseigné (une partie de) la Physique et m'avoir soutenu dans ma candidature à ce doctorat. Mes anciens camarades se joignent à moi pour vous remercier de votre implication dans le déroulement du master Physique et Ingénierie qui est une des clés de sa réussite.

A ma famille, et à mes amis,
que je ne vois pas assez souvent ni assez longtemps. Rares sont ceux qui comptent autant que vous à mes yeux. Votre soutien permanent et votre bonne humeur m'ont beaucoup apporté au cours de ces quelques années passées loin de vous tous. Merci à mes parents de m'avoir rapporté les propos d'un certain T. Edison selon lequel *le génie c'est 1% d'inspiration et 99% de transpiration* et de m'avoir ainsi rappelé la nécessité du travail.

A ma chérie, *Aurore*,
Tu m'a accompagné avec amour et bienveillance tout au long de ce doctorat. Grâce à toi j'ai pu écrire un chapitre (cinq en réalité) de ma vie et en être pleinement satisfait. J'espère que nous continuerons à nous découvrir, à nous apprécier et à partager comme nous l'avons fait jusqu'à présent.

Prologue

Partis impliqués

La mission de Saint-Gobain (SG), leader mondial de l'habitat, est de concevoir, produire et distribuer des matériaux de construction en apportant des solutions innovantes face aux défis de la croissance, des économies d'énergie et de la protection de l'environnement. A cette fin, SG bénéficie de multiples structures de recherche, comme Saint-Gobain Recherche (SGR) à Aubervilliers dont l'une des vocations est la recherche exploratoire sur des sujets 'fondamentaux' pouvant présenter un intérêt appliqué pour le groupe. Ces recherches sont généralement menées dans le cadre de collaborations académiques.
Début 2010, le groupe optique de SGR, en collaboration avec le groupe Nanophotonique et Electromagnétisme (NAPHEL) de l'Institut d'Optique ont été l'instigateur de travaux portant sur la possibilité de rendre une nanoparticule résonante à une fréquence et invisible à une autre afin d'exalter un fluorophore en régime linéaire (non-saturé). Le directeur de recherche P. Lalanne m'a ainsi proposé, dans le cadre d'un stage de Master, de mettre à profit la double compétence Physique - Informatique acquise au cours de mon Master professionnel Physique et Ingénierie à l'université de Montpellier II.
Six mois plus tard, les résultats attestent de l'impossibilité de cette piste mais ouvrent de nombreuses perspectives de recherche qui présentent un intérêt académique et industriel. Le stage se poursuit ainsi par une thèse dont le sujet est l'exploration et l'ingénierie de la diffusion de la lumière par des nanoparticules pour certaines applications.

Contexte scientifique

En 1959, conscient ou visionnaire qu'à l'échelle du nanomètre, les propriétés physico-chimiques des objets changent radicalement,[1] le Professeur Feynman a invité la communauté scientifique à s'interroger, à explorer et à manipuler la matière dans l'infiniment petit - ouvrant ainsi la voie aux nanotechnologies. Près d'un demi-siècle plus tard, ces nanotechnologies influencent considérablement la société et son économie puisque selon le portail de l'économie et des finances,[2] *à l'horizon 2015, 15% de l'activité manufacturière mondiale serait concernée par des dispositifs ou des matériaux utilisant des avancées issues des nanotechnologies.*

En optique, la manipulation de la lumière à l'échelle nanométrique laisse augurer de nombreuses découvertes fondamentales et appliquées. A ce titre, l'utilisation de nanoparticules métalliques est une voie prometteuse car les électrons libres les constituant, forment un plasma qui interagit fortement avec les radiations lumineuses. Ces "plasmons" leur confèrent de riches propriétés d'absorption et de diffusion. Certes, l'étude théorique de ces propriétés remonte à près d'un siècle [Mie 08, Bohren 83] et leur observation à plus d'un millénaire [Barber 90]. Toutefois, il aura fallu attendre ces dernières décennies avec l'essor des techniques de nano-fabrication et une meilleure compréhension de ces phénomènes, pour que la plasmonique devienne un champ de recherche fécond. En effet, ces avancées offrent aux scientifiques un contrôle sans précédent sur la synthèse de particules de formes très variées (voir Fig.1-a) et donc sur leur interaction avec les radiations lumineuses. Citons comme exemple l'emblématique nano-coquille[3] dont il a été établi il y a plusieurs décennies que l'épaisseur de la coquille métallique offrait un contrôle fin sur ses fréquences de résonance plasmon [Aden 51]. Il aura fallu attendre 1998 et les travaux de la réf. [Oldenburg 98] pour réussir à synthétiser chimiquement ces composés métallo-diélectriques qui trouvent aujourd'hui un large panel d'applications comme agent de contraste pour l'imagerie [Loo 04], sonde locale pour la détection biologique [Raschke 04] ou encore agent de traitement anti-cancer [Loo 04].

Cette aptitude à manipuler précisément la forme des particules nous amène à nous

1. Par exemple, le carbone qui, sous forme graphite est fragile, devient plus résistant que l'acier lorsqu'il est sous forme de nanotubes. De façon similaire, les nanoparticules d'or de quelques nanomètres sont rouge et se comportent comme un catalyseur alors qu'à notre échelle, l'or est jaune et inerte.
2. http://www.economie.gouv.fr/cedef/dossier-documentaire-nanotechnologies
3. Une nano-coquille (nano-shell en anglais) est une nanobille diélectrique souvent en silice recouverte par une fine couche de métal tel que l'or ou l'argent.

interroger sur la conception de NPs capables de remplir une fonction optique désirée. Un contrôle qui laisse entrevoir de nombreuses applications, en particulier pour la problématique du couplage-découplage de la lumière dans un guide d'onde qui est le sujet que cette thèse se propose d'explorer. Un travail original donc, encore peu documenté dans la littérature, qui représente un problème important pour les applications liées au management des photons dans les guides d'onde ultra-minces tels que le piégeage de la lumière dans les cellules solaires et son extraction dans les dispositifs d'éclairage de type (O)LED, voir Fig. 1-b.

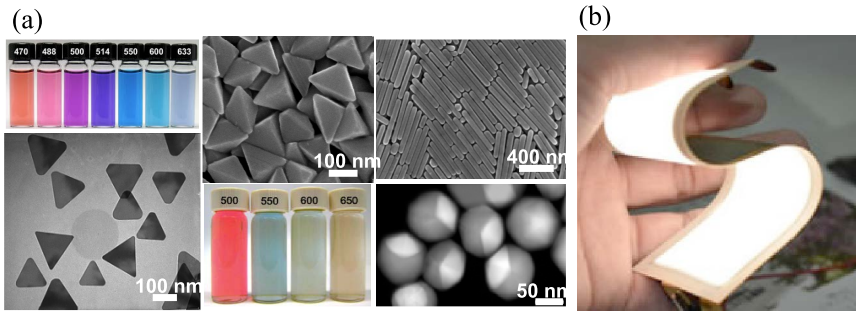


FIGURE 1 – (a) Différentes nanostructures anisotropiques d'argent telles que des nanoprismes triangulaires, nanopyramides, des nanofils ainsi que des nanocoquilles Au@Ag. Reproduit avec permission d'après le site web du groupe de Recherche de Mirkin (Northwestern University). Adapté avec permission d'après [Langille 11, Zhang 11a, Zhang 09, Xue 07], © American Chemical Society and © WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (b) Prototype d'OLED flexible présenté par l'entreprise LG.

Afin de quantifier le bénéfice des NPs métalliques pour la problématique de l'extraction, nous commençons par introduire dans le chapitre I, les concepts électromagnétiques nécessaires à la lecture du manuscrit et, à rappeler les règles de conception de particules résonantes déjà établies. Ces règles, qui permettent de prédire le comportement optique de particules sphériques, sont généralisées à des géométries plus complexes dans le chapitre II. Pour cela, nous développons une formulation semi-analytique basée sur un modèle Fabry-Perot dans lequel les résonances sont interprétées comme des oscillations de plasmons de surface au sein de la cavité formée par la particule.
Après ces premiers chapitres dans lesquels nous mettons en place les outils nécessaires à l'analyse et au dimensionnement de particules métalliques résonantes, nous présentons, dans le chapitre III, une étude dédiée à l'optique dans les OLEDs. Ces dernières souffrent en

effet d'un faible rendement énergétique puisqu'une partie importante de la lumière rayonnée par les émetteurs se retrouve piégée par réflexion totale interne. Nous dresserons alors un panel des solutions actuellement à l'étude pour limiter cet effet, et verrons que manipuler la polarisabilité de particules sub-longueur d'onde est une approche intéressante pour extraire efficacement la lumière.
Une première piste, qui traite de la conception de particules capables de supporter un large moment dipolaire perpendiculaire au champ électrique incident est proposée puis analysée dans le chapitre IV. Dans ce chapitre, à partir de considérations théoriques, nous établissons une géométrie capable d'effectuer cette *conversion de polarisation*. L'influence de cette géométrie sur la diffusion du mode guidé TM_0 d'un film mince est étudiée par la Méthode Modale de Fourier et les résultats, rappelés en Fig.2, dévoilent à l'échelle de la preuve de principe, un intérêt pour le (dé)couplage de la lumière. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication [Jouanin 14] ainsi que d'un brevet.

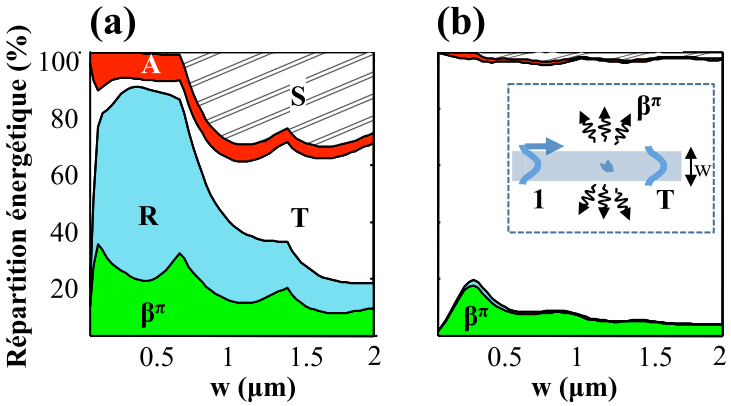


FIGURE 2 – Répartition énergétique de la diffusion du mode guidé TM_0 d'un guide mince diélectrique (d'épaisseur w, d'indice de réfraction $n = 1.5$ entouré d'air) par une particule 2D. La fraction de lumière extraite (β^π), absorbée (A), réfléchie (R) et transmise (T) sont représentées en vert, rouge, bleu et blanc respectivement. Dans le cas d'une particule résonante 2D de type nano-coquille (a), on observe une forte extraction accompagnée d'une large réflexion et d'une absorption significative. En revanche, une particule conçue pour *convertir la polarisation* lui permet d'extraire efficacement la lumière tout en minimisant les autres canaux d'énergie tels que les pertes par effet Joule, la réflexion, *etc.* Résultats reproduits avec permission d'après [Jouanin 14], © 2014 AIP Publishing LLC.

Ces premiers résultats ouvrent la voie vers une analyse plus complexe du comportement optique d'un ensemble de N particules dans le chapitre V. L'étude porte alors sur

l'extraction de la lumière émise par une source ponctuelle en présence d'une collection de particules résonantes aléatoirement dispersées (cf. Fig. 3-a). Nous mettrons en évidence comment le contrôle de la densité de particules, de leur forme, et même du désordre, permettent d'améliorer significativement la fraction de lumière η_{rad} qui est extraite hors du film mince diélectrique (cf. Fig. 3-b). Ces résultats ont mené à une deuxième demande de brevet.

Les chapitres IV et V représentant le coeur de l'apport de ce manuscrit pour la problématique du découplage des radiations électromagnétiques dans un guide ultra-mince et, en accord avec Mr le directeur adjoint de l'école doctorale Ondes et Matière, Eric Charron, ceux-ci sont présentés en langue anglaise.

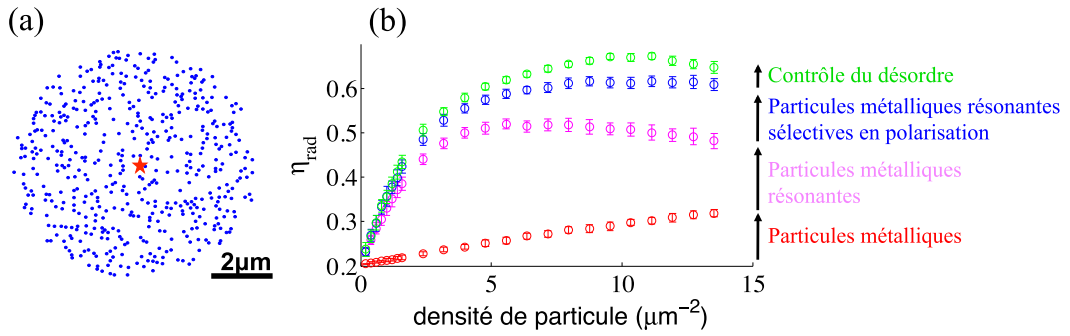


FIGURE 3 – (a) Vue du dessus d'un exemple de 500 particules aléatoirement dispersées dans un disque de rayon $4\mu m$ centré sur un émetteur (étoile rouge) menant à une densité surfacique $\sim 10\mu m^{-2}$. (b) Résultats extraits du chapitre V. Etude numérique et statistique du rayonnement de l'émetteur associé à (a) dans le cas d'un film ultra-mince de verre d'épaisseur $w = 200nm$ entouré d'air. En absence de particule, et en moyenne sur la polarisation de l'émetteur, la fraction de lumière extraite (ou efficacité de rayonnement) vaut $\eta_{rad} \sim 0.2$. L'ajout d'un ensemble de particules, le contrôle de leur forme et même celui du désordre permet d'accroitre significativement cette fraction. Extraction par un ensemble de sphères d'argent de rayon 30nm (rouge), de nanocoquilles Silice-Argent de rayon 30nm (violet), de nanodisques d'argent de rayon 35nm et de hauteur 30nm (bleu), de nanodisques d'argent où le désordre est contrôlé en imposant une distance minimale inter-particules (vert).

Table des matières

1 Diffusion par une nanoparticule métallique **1**

1.1 Introduction 2

1.2 Théorie électromagnétique 2

1.2.1 Formulation en champ diffusé 4

1.2.2 Considérations énergétiques 5

1.2.3 Régimes d'interaction 6

1.3 Approximation dipolaire 8

1.3.1 Considérations énergétiques 8

1.3.2 Etude numérique d'une nanocoquille 2D 9

1.4 Ingénierie spectrale de la réponse 12

1.5 Conclusion 17

2 Ingénierie de résonances par le modèle Fabry-Perot **19**

2.1 Introduction 20

2.2 Modèle Fabry-Perot 21

2.3 Ingénierie de nano-coquilles résonantes 22

2.3.1 Etude des modes fondamentaux 24

2.3.2 Réflectivité modale 26

2.3.3 Résultats et discussions 27

2.4 Analyse du facteur de qualité 29

2.4.1 Un senseur des mécanismes de résonance 31

2.4.2 Le mécanisme de recyclage 33

2.5 Conclusion et perspectives 35

3 La diffusion au sein des OLEDs **37**
3.1 Introduction . . . 38
3.2 Principe et intérêt des OLEDs . . . 38
3.3 Le piégeage optique, un verrou technologique . . . 42
3.4 Etat de l'art des stratégies d'extraction . . . 45
3.4.1 Réalisation de surfaces réfractives . . . 46
3.4.2 Réalisation de surfaces rugueuses . . . 49
3.4.3 Autres approches remarquables . . . 50
3.5 Sur l'apport des nanoparticules métalliques . . . 55
3.5.1 Une approche légitime . . . 55
3.5.2 Ingénierie de polarisabilité . . . 57
3.6 Conclusion et perspectives . . . 60

4 On a new paradigm for light extraction **61**
4.1 On the need of polarization conversion . . . 62
4.2 Theoretical considerations . . . 64
4.3 Proof of concept . . . 66
4.4 Extraction performances in guided optics . . . 69
4.5 Far-field directivity and light trapping capabilities . . . 72
4.6 Impact of the transverse positioning . . . 74
4.7 Conclusion . . . 76

5 Light extraction with polarization selective nanoparticles **77**
5.1 Introduction . . . 78
5.2 Polarization selective nanoparticles . . . 79
5.2.1 General considerations . . . 79
5.2.2 Example of the nanorod . . . 81
5.3 Optical response of an individual particle . . . 83
5.3.1 Geometry dependence . . . 84
5.3.2 Interaction coefficients . . . 85
5.3.3 Transverse positioning influence . . . 88
5.4 Optical response of a disordered ensemble of particles. . . . 89
5.4.1 Simple-diffusion approximation . . . 90
5.4.2 Impact of the NP geometry . . . 91

5.4.3 Sampling method and disorder influence 92
5.4.4 Transverse positioning influence 95
5.5 Conclusion and outlook 96

Conclusion et perspectives des travaux **99**

A Réciprocité de Lorentz **101**

B The multi-sources approximation **105**

Chapitre 1

Diffusion par une nanoparticule métallique

Lorsque les dimensions d'un fragment de métal s'amenuisent jusqu'à devenir sub-microniques, de fascinantes propriétés optiques émergent. Ces "nanoparticules" trouvent une myriade d'applications dans des domaines aussi variés que la médecine et le photovoltaïque. Tâchons de passer en revue ces propriétés et d'en comprendre l'origine.

Sommaire

1.1 Introduction 2

1.2 Théorie électromagnétique 2

1.2.1 Formulation en champ diffusé 4

1.2.2 Considérations énergétiques 5

1.2.3 Régimes d'interaction 6

1.3 Approximation dipolaire 8

1.3.1 Considérations énergétiques 8

1.3.2 Etude numérique d'une nanocoquille 2D 9

1.4 Ingénierie spectrale de la réponse 12

1.5 Conclusion 17

1.1 Introduction

L'utilisation intentionnelle des propriétés des nanoparticules est avérée depuis l'antiquité [1], notamment pour certains verres diatrètes auxquels elles confèrent des couleurs éclatantes. Un des exemples les plus emblématiques est le dichroïsme de la coupe de Lycurgue (cf. Fig. 1.1-a) dont l'origine provient de l'interaction résonante des radiations lumineuses avec des nanocomposés $Ag-Au$ (cf. Fig. 1.1-b). En dépit de cet exemple historique, il faudra attendre le XXème siècle pour les redécouvrir. Impulsé par le discours fondateur du professeur Feynman, des efforts considérables ont été menés pour la fabrication et la manipulation d'objets à une échelle inférieure au micromètre. A cette échelle, de fascinantes propriétés émergent, en optique notamment et, pour les particules métalliques plus spécifiquement.
Alors qu'initialement, les travaux portaient sur l'étude des particules sphériques [Mie 08], les récents progrès des procédés de nanofabrication permettent la synthèse de géométries variées et même de nanocomposites métallo-diélectriques. Cette aptitude à façonner les particules soulève des interrogations sur la relation existante entre leur morphologie (matériaux, formes, *etc*) et leur propriétés optiques, relation que ce chapitre se propose d'étudier. Pour ce faire, nous débutons en analysant la réponse optique de la particule dans le cadre de l'électrodynamique établi par Maxwell. Ce formalisme nous permettra notamment de quantifier son absorption et sa diffusion. Dans la section III, nous traiterons du cas souvent rencontré où la particule est *petite* devant la longueur d'onde. Nous mettrons notamment en évidence les résonances plasmons dont l'origine vient de l'oscillation collective du plasma d'électrons libre dans les métaux. Enfin dans la dernière section nous verrons comment modeler la particule pour ajuster presque à volonté la fréquence de cette résonance, et nous permettre ainsi d'exalter ou au contraire d'inhiber le processus d'absorption et de diffusion.

1.2 Théorie électromagnétique

La diffusion et l'absorption des ondes électromagnétiques (EM) est un phénomène microscopique qui trouve un excellent cadre théorique dans l'électrodynamique établit par Maxwell en 1865.

1. Il est peu probable que les chimistes de l'époque ait eu conscience de manipuler des nanoparticules.

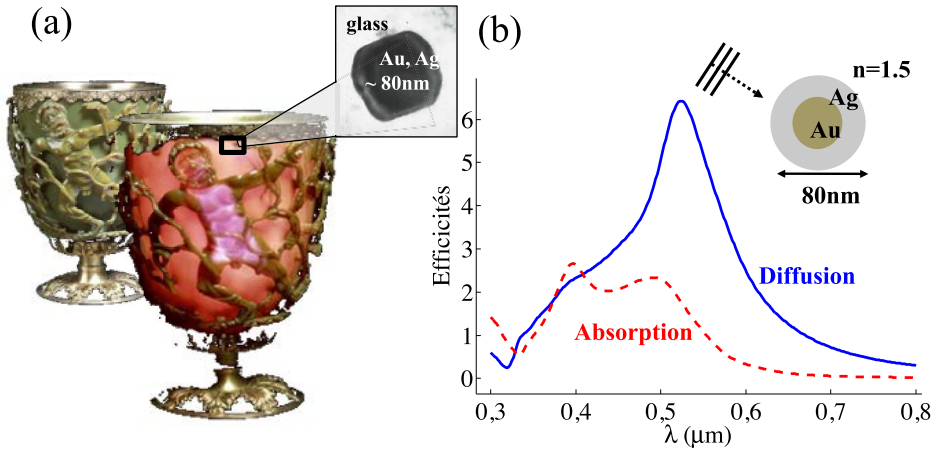


Figure 1.1: Propriétés spectrales de la coupe de Lycurgue datant IV$^{\text{ème}}$ siècle. (a) Photographie de la coupe en lumière réfléchie et en lumière transmise. © Trustees of the British Museum. Encart : vue au microscope à transmission électronique d'un colloïde argent-or présent dans le verre de la coupe. Adapté avec permission d'après la réf. [Barber 90], © 2007 John Wiley and Sons. (b) Réponse optique d'un nano-composé sphérique (sphère d'or de rayon $27nm$ recouverte de $13nm$ d'argent) supposé modéliser les colloïdes argent-or. La résonance de diffusion devrait conférer à ces colloïdes une couleur proche du vert. En revanche en transmission, la lumière serait appauvri en vert et bleu par diffusion et absorption leur conférant alors une couleur rougeâtre.

La matière à l'échelle macroscopique étant constituée de quelques 10^{23} atomes et par conséquent d'autant de charges ponctuelles qui, en présence d'un champ EM, accélèrent et donc re-rayonnent, il est judicieux de considérer des champs macroscopiques, qui prennent en compte la réponse moyenne de la matière. Pour un matériau homogène, isotrope et linéaire, cette réponse s'exprime au travers de la permittivité $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r(\omega)$ et la perméabilité $\mu = \mu_0\mu_r(\omega)$ du milieu qui présente alors un indice optique n définit par $n^2 = \epsilon_r\mu_r$.
En général, les matériaux ne présentent aucun caractère magnétique aux fréquences optiques et nous fixons donc $\mu_r = 1$ dans toute la suite du manuscrit. De même, nous traiterons exclusivement de matière non chargée en moyenne (i.e. $\rho = 0$) et nous nous intéresserons aux champs EM en régime harmonique [2] (i.e dont la dépendance temporelle s'exprime par $\exp -i\omega t$). En notation complexe, les opérateurs de dérivation spatiale et temporelle se simplifient et, l'électrodynamique classique établie par Maxwell s'exprime sous la forme des équations 1.1-1.4, où $\mathbf{j}$ représente la distribution des courants dipolaires, sources du champ **(E**,**H)**.

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \tag{1.1}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H} = 0 \tag{1.2}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu_0\mathbf{H} \tag{1.3}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon_r\epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{j} \tag{1.4}$$

La résolution des équations de Maxwell précédentes amène à la connaissance du champ électromagnétique en tout point de l'espace.

1.2.1 Formulation en champ diffusé

Considérons un système composé d'une particule arbitraire placée dans un environnement diélectrique et illuminée par le champ EM créée par une densité de courant $\mathbf{j}$ quelconque. Sous l'action du champ EM incident, les charges élémentaires de la particule subissent la force de Lorenz $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \otimes \mathbf{B})$. Il en résulte une reconfiguration de la répartition des charges. Chaque élément de matière se comporte alors comme une source

2. Par une transformée de Fourier, la dépendance temporelle peut s'exprimer comme la superposition de régimes stationnaires.

de rayonnement secondaire. La somme cohérente de ces rayonnements secondaires définit le champ diffusé. De façon plus formelle, le milieu de référence (en absence de particule) est caractérisé par $\epsilon_{ref}(\mathbf{r})$ et $(\mathbf{E_{inc}}, \mathbf{H_{inc}})$ le champ électromagnétique rayonné par $\mathbf{j}$, solution de l'Eq. 1.5. [3]
L'ajout d'une particule non chargée induit une variation locale de constante diélectrique qui devient $\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_{ref}(\mathbf{r}) + \Delta\epsilon(\mathbf{r})$ et tel que $\Delta\epsilon = 0$ en dehors de la particule. Soit $(\mathbf{E}, \mathbf{H})$ le champ électromagnétique solution des équations de Maxwell en présence de la particule (cf. Eq. 1.6).

$$\nabla \times \mathbf{H_{inc}} = -i\omega\epsilon_0\epsilon_{ref}(\mathbf{r})\mathbf{E_{inc}} + \mathbf{j} \quad (1.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon_0\epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E} + \mathbf{j} \quad (1.6)$$

Par différence, on fait apparaître le champ diffusé par la particule $(\mathbf{E_s}, \mathbf{H_s})$, et sa source : la distribution $i\omega\epsilon_0\triangle\epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E}$. Ainsi, le problème *complexe* de la diffusion par une particule se ramène à l'étude du rayonnement des courants induits dans la particule.

$$\nabla \times \mathbf{H_s} = -i\omega\epsilon_0\epsilon_{ref}(\mathbf{r})\mathbf{E_s} - i\omega\epsilon_0\triangle\epsilon(\mathbf{r})\mathbf{E} \quad (1.7)$$

1.2.2 Considérations énergétiques

D'après le théorème de Poynting, la puissance diffusée et absorbée par la particule valent respectivement $P_{scatt} = \frac{1}{2}\oint_s Re(\mathbf{E_s} \times \mathbf{H_s})d\mathbf{S}$ et $P_{abs} = -\frac{1}{2}\oint_s Re(\mathbf{E} \times \mathbf{H})d\mathbf{S}$ où les intégrales portent sur une surface arbitraire entourant la particule. En développant le champ total comme la somme du champ incident et d'un champ diffusé, on met en évidence que le processus *local* d'absorption (et de diffusion) revêt un caractère interférentiel en dehors de la particule :

$$\begin{aligned} P_{abs} &= -\frac{1}{2}\oint_s Re\left[(\mathbf{E_{inc}} \times \mathbf{H_{inc}^*}) + (\mathbf{E_s} \times \mathbf{H_s^*}) + (\mathbf{E_{inc}} \times \mathbf{H_s^*}) + (\mathbf{E_s} \times \mathbf{H_{inc}^*})\right] d\mathbf{S}, \\ &= 0 - P_{scatt} + P_{ext}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

3. Afin d'alléger les notations, dans la suite nous présentons uniquement l'équation de Maxwell-Ampère.

Le terme d'interférence $-\frac{1}{2}\oint_s Re(\mathbf{E_{inc}} \times \mathbf{H_s^*})d\mathbf{S} - \frac{1}{2}\oint_s Re(\mathbf{E_s} \times \mathbf{H_{inc}^*})d\mathbf{S}$ traduit mathématiquement le théorème optique qui énonce que l'atténuation (i.e. extinction) du faisceau incident se calcul à partir de la phase du champ diffusé vers l'avant (i.e. dans la direction des photons incidents) .
Dans le cas d'une particule éclairée par une onde plane d'irradiance (puissance par unité de surface) I_0, et par analogie avec la physique des particules, on définit les sections efficaces [4] (cross-sections en anglais) de diffusion σ_{scatt} et d'absorption σ_{abs} de la particule par,

$$\begin{aligned} P_{scatt} &= \sigma_{scatt} I_0, \\ P_{abs} &= \sigma_{abs} I_0. \end{aligned}$$

On définit également l'efficacité de diffusion Q_{scatt} et d'absorption Q_{abs} par,

$$Q_{scatt} = {}^{\sigma_{scatt}}/_{\sigma_{geo}}, \tag{1.9}$$

$$Q_{abs} = {}^{\sigma_{abs}}/_{\sigma_{geo}}, \tag{1.10}$$

où σ_{geo} est la surface géométrique de la particule (projetée dans la direction de l'onde plane incidente).

1.2.3 Régimes d'interaction

La diffusion de la lumière par une particule donne lieu, en fonction des dimensions relatives de la particule par rapport à la longueur d'onde incidente, à 3 régimes d'interaction marqués par des comportements diffusifs (et d'absorption) très différents.

Pour mettre en évidence cet effet, nous traitons de la diffusion d'une onde plane par une sphère de rayon r et varions celui-ci en gardant fixe la longueur d'onde incidente. En fonction du rapport ${}^{r}/_{\lambda}$, les efficacités de diffusion Q_{scatt} d'une sphère diélectrique et d'une sphère métallique sont présentées dans la figure 1.2.
L'observation des courbes met en évidence un premier régime lorsque ${}^{r}/_{\lambda} < 0.1$ pour lequel Q_{scatt} varie linéairement avec r/λ et change significativement avec l'indice de la sphère (la

4. Dans la littérature, ces notions sont définit lorsque la particule est éclairée par une onde plane. Une définition clairement insuffisante puisque ces grandeurs sont intrinsèques aux particules et ne devraient pas dépendre du type d'illuminant.

sphère d'argent diffuse près de 100 fois plus que la sphère diélectrique). Ces caractéristiques sont typiques du régime dipolaire pour lequel la diffusion de la particule est donnée par le rayonnement de son moment dipolaire induit. Nous reviendrons sur cet aspect par la suite. Lorsque les dimensions de la particule sont proches de la longueur d'onde $r/\lambda \in\sim [0.1, 10]$, le caractère ondulatoire de la lumière domine, de nombreuses et rapides fluctuations sont associées à des phénomènes de résonance interférentielle : il s'agit de la diffraction.
A la limite où la sphère est infiniment grande devant la longueur d'onde, $Q_{scatt} \to 2$ presque indépendamment du matériau constituant la particule (cf. l'encadré). Il s'agit d'un résultat connu de l'optique géométrique, où le caractère ondulatoire de la lumière devient négligeable et la diffusion peut s'analyser à partir des lois *classiques* de la réfraction.

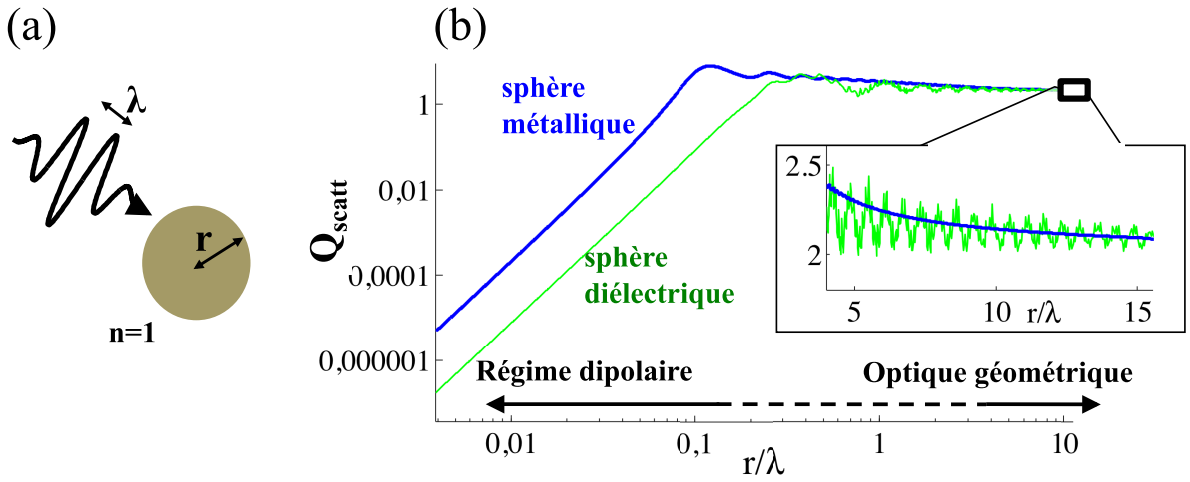


FIGURE 1.2 – Mise en évidence des régimes d'interaction entre une onde électromagnétique plane de longueur d'onde λ et une sphère de rayon r entourée d'air. (a) Schéma du système. (b) Efficacité de diffusion en fonction de r/λ d'une sphère métallique en argent (bleu) et diélectrique d'indice de réfraction $n = 1.8$ (vert). Les calculs sont effectués à la longueur d'onde $\lambda = 400nm$. L'encart présente un zoom en échelle linéaire. La constante diélectrique chromatique de l'argent (-4.4247 + 0.2133i) est extrapolée de la table de la référence [Johnson 72].

1.3 Approximation dipolaire

Lorsque la particule est petite devant la longueur d'onde, disons $r \lesssim \lambda/10$, le régime dipolaire que nous avons précédemment mis en évidence présente l'intérêt de simplifier le problème de la diffusion à celui de l'émission d'un dipôle dont il nous faut déterminer la valeur.
Nous venons de voir que la source du champ diffusé est une distribution de courant induit dans la particule (cf. Eq. 1.7). Le premier moment de cette distribution, qui correspond à un courant dipolaire ponctuel, est donné par l'Eq.1.11 où V_p est le volume de la particule.

$$\mathbf{j} = i\omega\epsilon_0 \langle \Delta\epsilon \mathbf{E_{tot}} \rangle V_p \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r_0}). \tag{1.11}$$

Ainsi, on retrouve le moment dipolaire de la particule $\mathbf{p} = -\epsilon_0 \langle \Delta\epsilon \mathbf{E_{tot}} \rangle V_p$ qui s'exprime en $C.m$.

1.3.1 Considérations énergétiques

Dans l'approximation dipolaire, on admet que le champ rayonné par ce dipôle imite le champ réellement diffusé par la particule. Cette approximation semble d'autant plus réaliste que le volume de la particule V_p est petit. A partir de la relation de Lorentz dont la démonstration est effectuée en annexe A, nous dérivons l'expression analytique de la puissance rayonnée et absorbée par un moment dipolaire $\mathbf{p}$,

$$P_{abs}^{dipole} = -\frac{\omega}{2} Im[\mathbf{p}^* \mathbf{E_{tot}}(\mathbf{r_0})] \tag{1.12}$$

$$P^{dipole} = \frac{\omega}{2} |\mathbf{p}|^2 Im[\mathbf{G}(\mathbf{r_0}, \mathbf{r_0}, \omega)], \tag{1.13}$$

où $\mathbf{G}(\mathbf{r_1}, \mathbf{r_2}, \omega)$ est le tenseur de Green du milieu (qui dans le cas d'un milieu homogène et isotrope est un scalaire) qui renseigne sur le champ induit en $\mathbf{r_2}$ par une source dipolaire monochromatique située en $\mathbf{r_1}$. En développant le champ total $\mathbf{E_{tot}}(\mathbf{r_0}) = \mathbf{E_{inc}}(\mathbf{r_0}) + \mathbf{G}(\mathbf{r_0}, \mathbf{r_0}, \omega)\mathbf{p}$, il apparait que $-\frac{\omega}{2} Im[\mathbf{p}^* \mathbf{E_{inc}}(\mathbf{r_0})]$ traduit la puissance transférée du champ

incident vers le dipôle : l'analogue de l'extinction précédemment introduite.

$$-\frac{\omega}{2} Im[\mathbf{p}^* \mathbf{E_{inc}}(\mathbf{r_0})] = P_{abs}^{dipole} + P^{dipole}. \tag{1.14}$$

1.3.2 Etude numérique d'une nanocoquille 2D

L'objet de cette section est d'étudier numériquement le comportement dipolaire d'une nanocoquille 2D à section rectangulaire et par la même occasion de tester la Méthode Modale de Fourier. Cette dernière, également intitulée méthode RCWA (pour Rigorous Coupled Wave Analysis), est un schéma numérique qui permet d'étudier rapidement la propagation d'ondes EM au travers d'un empilement quelconque de couches périodiques. Son fonctionnement repose sur la résolution d'une équation aux valeurs propres, obtenue en projetant les équations de Maxwell dans la base de Fourier, puis de reconstruire le champ en imposant les conditions de continuité entre chaque couche par le formalisme des matrices S [Moharam 95, Lalanne 00]. Initialement développé pour l'étude rigoureuse de la diffraction par des réseaux (méthode FMM), celle-ci a été étendue par l'incorporation de PML permettant l'étude de systèmes non-périodiques (méthode dite apériodique-FMM)[Silberstein 01, Besbes 07]. La convergence des résultats s'effectue par l'augmentation du nombre de termes de Fourier considérés dans le calcul ainsi que par l'incorporation de changement de coordonnées complexes là où le champ est susceptible de varier rapidement (notamment aux interfaces diélectriques-métaux).
La considération d'un système invariant par translation (2D) réduit considérablement les temps de calcul et nous permet de valider l'algorithme par une étude chromatique dans l'intégralité du spectre visible.

Position du problème

Une nanocoquille est décomposé en un empilement de couches planaires et éclairées par une onde plane polarisée Transverse Magnétique (TM) formant un angle θ avec l'axe z tel que représenté dans la figure 1.3. Cette particule est composée d'un rectangle diélectrique d'indice de réfraction $n = 1.5$, de largeur $t_d = 50nm$ et de hauteur $L = 40nm$. Ce 'rectangle' est recouvert par $t_m = h_m = 10nm$ d'argent dont la constante diélectrique chromatique est extrapolée de la table de la référence [Johnson 72].
Le champ EM est calculé à partir de la Méthode Modale de Fourier apériodique couplée

à des PML pour limiter toute réflexion due à la taille finie de la fenêtre de calcul. Le calcul des puissances absorbée et diffusée par la particule s'effectue, d'après le théorème de Poynting, en évaluant les flux d'énergie sortant d'une 'boite fictive' S entourant la particule. Le système étant 2D (invariant selon y), les intégrales de volume portent sur des surfaces et celles de surfaces sur des contours fermés. De même l'irradiance s'exprime comme une puissance par unité de longueur et par conséquence, les sections efficaces auront la dimension d'une longueur.

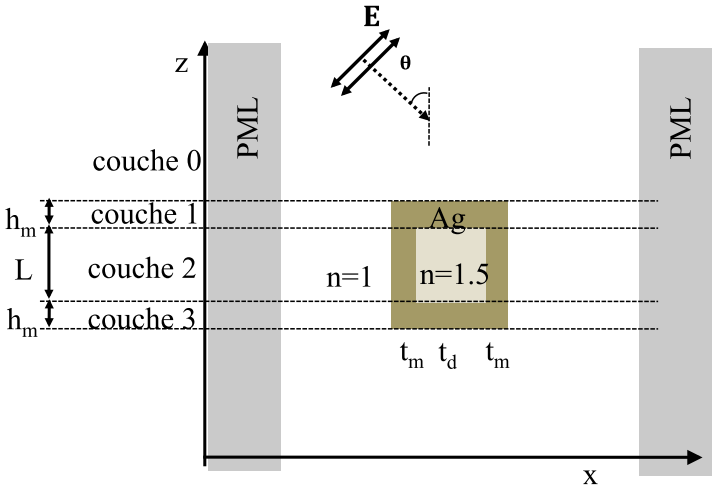


FIGURE 1.3 – Représentation d'une nano-coquille 2D à section rectangulaire modélisée par la méthode modale de Fourier apériodique.

Pour un système invariant selon y, le moment dipolaire est une source linéique constante en y. Le tenseur de Green de cette source dans un milieu homogène et isotrope est un scalaire qui vérifie $Im[\mathbf{G}(\mathbf{r_0}, \mathbf{r_0}, \omega)] = \frac{\omega^2}{8\epsilon_0 c^2}$. A partir du moment dipolaire induit dans la particule $\mathbf{p} = -\epsilon_0 \langle \Delta\epsilon \mathbf{E_{tot}} \rangle V_p$ (évalué à partir d'un calcul rigoureux pour chaque longueur d'onde) et d'après les Eqs.1.9, 1.10 et 1.14, les efficacités de diffusion Q_{scatt}^{dipole} et d'absorption Q_{abs}^{dipole} valent,

$$\begin{aligned} Q_{scatt}^{dipole} &= \frac{\omega^3}{P_0 16\epsilon_0 c^2}|\mathbf{p}|^2, \\ Q_{abs}^{dipole} &= \frac{\omega}{2P_0} Im\left[\mathbf{p}^* \cdot \mathbf{E_{inc}^0}\right]) - Q_{scatt}^{dipole}, \end{aligned} \tag{1.15}$$

respectivement avec $P_0 = I_0 \sigma_{geo}$, la puissance incidente sur la particule.

Résultats et discussion

Les propriétés spectrales de cette nanocoquille éclairée en incidence normale sont présentées dans la figure 1.4. Les efficacités de diffusion (bleu) et d'absorption (rouge) sont évaluées par un calcul rigoureux (traits) et dans l'approximation dipolaire (pointillés). La superposition des courbes met en évidence que le comportement de la particule est en tout point dipolaire ; même au *minimum* de diffusion à la longueur d'onde $\lambda \sim 480nm$ - pour lequel $Q_{scattt} \sim 0.01$ (cf. encart en échelle logarithmique) pour laquelle la particule est virtuellement invisible. Ce phénomène contraste avec la résonance à $\lambda \sim 590nm$ pour laquelle $Q_{scattt} \sim 10$, qui est associée à la réponse collective des électrons libres du métal, responsables de forts courants induits (cf. Fig. 1.4-b).
Cette résonance de plasmon de surface localisé (dite résonance plasmon dans la suite), est une caractéristique commune à l'ensemble des nanoparticules métalliques. Celle-ci leur confère la propriété d'exalter significativement l'absorption et/ou la diffusion des radiations électromagnétiques à des fréquences qui, comme nous allons le voir dans la prochaine section, peuvent être ajustées sur l'ensemble du spectre visible.

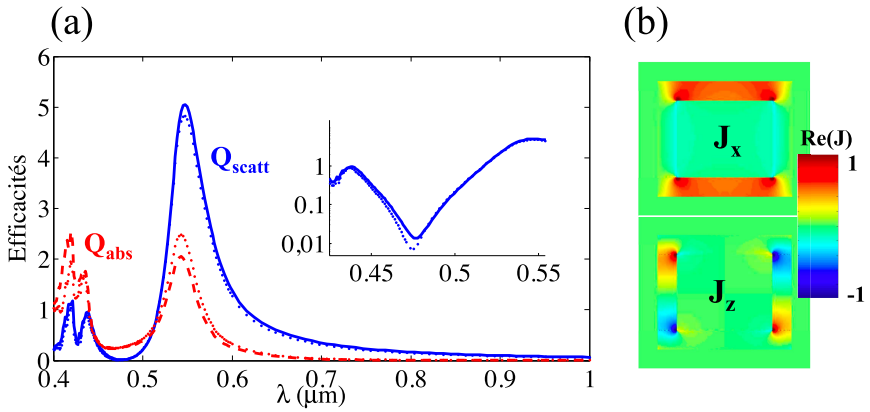


FIGURE 1.4 – Propriétés optiques d'une nano-coquille 2D composée d'un rectangle diélectrique $n = 1.5$, $t_d = 50nm$, $h_d = 40nm$ et recouvert de $h_m = t_m = 10nm$ d'argent [Johnson 72], illuminée pour une onde plane polarisée TM en incidence normale. (a) Efficacités de diffusion (bleu) et d'absorption (rouge) issues de calculs rigoureux (traits), et dans l'approximation dipolaire (pointillés). L'encart présente l'efficacité de diffusion en échelle logarithmique autour du *minimum* de diffusion. (b) Polarisation induite à la résonance d'après l'Eq. 1.11 (u.a.)

Polarisabilité

Par définition, le moment dipolaire $\mathbf{p}$ induit dans une particule est relié au champ incident sur la particule par la polarisabilité chromatique $\alpha(\omega)$ définie par $\mathbf{p} = \epsilon_0 \epsilon_{ref} \alpha(\omega) \mathbf{E_{inc}}(\mathbf{r_0})$ où ϵ_{ref} est la permittivité relative du milieu environnant. Ainsi dans l'approximation dipolaire, les sections efficaces de diffusion et d'absorption d'une particule éclairée par une onde plane de vecteur d'onde $k = k_0\sqrt{\epsilon_{ref}}$ sont liées à la polarisabilité par [Bohren 83],

$$\sigma_{scatt} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \tag{1.16}$$

$$\sigma_{abs} = k \Im m(\alpha). \tag{1.17}$$

On retrouve dans ces expressions, le régime de diffusion de Rayleigh pour lequel, la diffusion d'une particule varie avec λ^{-4}. De même, la section efficace d'absorption varie comme λ^{-1}. Par conséquent l'absorption dominera sur la diffusion aux grandes longueurs d'ondes.

1.4 Ingénierie spectrale de la réponse

Le sujet de cette section est d'analyser quels sont les facteurs influençant la fréquence de résonance plasmon. Pour cela, nous étudions la polarisabilité de quelques particules 3D *classiques* dans la limite quasi-statique où leur expression revêt une forme analytique.

Nano-sphère

La première particule qu'il est naturel d'étudier est la sphère, pour laquelle la théorie de Mie donne une formulation analytique. Sa polarisabilité dans la limite quasi-statique peut s'établir, par exemple, à partir du développement des fonctions de Bessel des harmoniques sphériques (réf. [Bohren 83], page 139). Pour une sphère de constante diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ placée dans un environnement caractérisé par ϵ_{out}, la polarisabilité est donnée par,

$$\alpha(\omega) = 3V \left(\frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_{out}}{\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_{out}} \right). \tag{1.18}$$

Pour $\epsilon_1 \sim -2\epsilon_{out}$, le dénominateur devient nul, et la polarisabilité présente alors une résonance. Physiquement cette résonance s'observe lorsque le champ incident oscille à la

fréquence propre de l'oscillateur formé par le plasma électronique lié aux ions du métal par la force de Coulomb. Il s'agit de la résonance plasmon précédemment introduite. Cette résonance est mise en évidence dans la figure 1.5 qui présente l'efficacité de diffusion d'une nano-sphère de rayon $35nm$ placée dans l'air, éclairée par une onde plane de longueur d'onde $\lambda = 1\mu m$. Naturellement, lorsque $\epsilon_1 = \epsilon_{out}$, la particule est transparente et présente donc un minium de diffusion. L' influence des pertes du matériau sur ces phénomènes est présentée en comparant le cas de pertes nulles $Im(\epsilon_1) = 0$ et de pertes "relativement faibles" $Im(\epsilon_1) = 1$. [5]

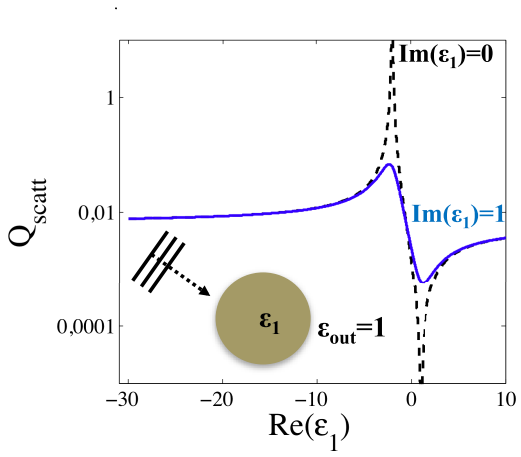


FIGURE 1.5 – Efficacité de diffusion d'une sphère vérifiant $r/\lambda = 0.035$, établie dans la limite quasi-statique à partir de l'équation 1.18.

Considérations matérielles

Ainsi la diffusion par une nanoparticule sphérique est largement gouvernée par les constantes diélectriques de la sphère et du matériau hôte. Dans les métaux, la présence en abondance d'électrons libres leur confère une constante diélectrique très négative et fortement dispersive $\epsilon(\omega) < 0$ dans le visible. Cette propriété se déduit du modèle de Drude qui établit, à partir de la mécanique classique, la réponse d'un gaz d'électron libre à une onde électro-magnétique, cf.figure 1.6-a.
De ce fait, la forte dispersion de l'argent lui permet de couvrir une large gamme de

5. Précisons que l'obtention d'une résonance avec un facteur de qualité infini tel que présenté pour $Im(\epsilon_2) = 0$ est impossible d'après les relations de Kramer Kronig.

constantes diélectriques allant de ~ 0 à -30 en variant la longueur d'onde sur le spectre visible. Il en est de même pour la plupart des métaux comme en témoigne la figure 1.6-b.

Ainsi en fonction du milieu hôte et du matériau choisi, la résonance d'une nanosphère peut être ajustée à diverses longueurs d'onde. Pour une nanosphère dans une matrice vitreuse ($\epsilon_{out} = 2.25$), la résonance se produit lorsque $Real(\epsilon_1) = -4.5$. Cette condition, reproduite en pointillés sur la Fig. 1.6-b, est satisfaite par l'argent à $\lambda \sim 400nm$ et l'or à $\lambda \sim 550nm$ et se retrouve ainsi dans leur spectre d'extinction [6] présentée dans l'encadré.

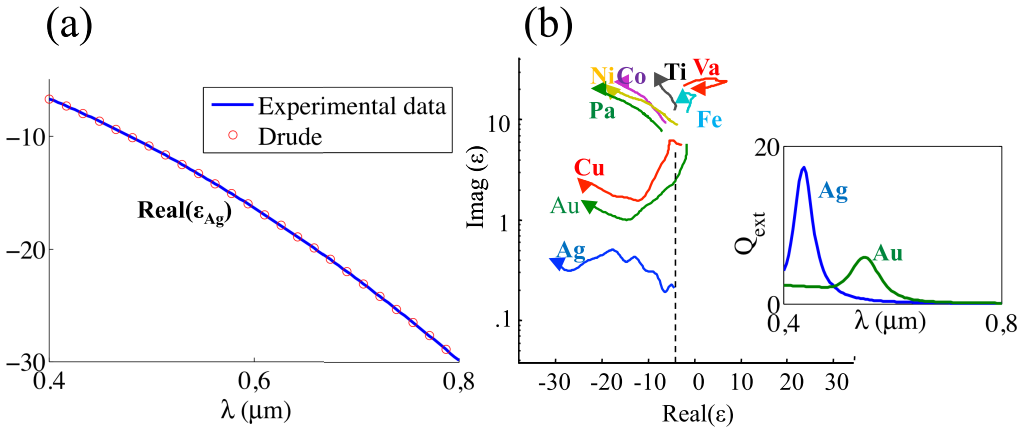


FIGURE 1.6 – (a) Dispersion chromatique de l'argent dans le visible. Données expérimentales d'après [Johnson 72] (trait plein bleu) et prédit par un modèle de Drude de paramètres $\omega_p = 1.3 \cdot 10^{16} s^{-1}$ et $\Gamma = 4 \cdot 10^{13} s^{-1}$ (cercles rouges). (b) Constante diélectrique de plusieurs métaux (Ag, Au, Cu, Ni, Ti, Fe, Va, Co) dans le visible ($\lambda = [400 - 800]nm$, -800nm est en bout de flèche), d'après [Johnson 72]. Le sens de la flèche indique des longueurs d'onde croissantes. La droite verticale en pointillés indique la condition $Re(\epsilon_r) = -4.5$ nécessaire à la résonance plasmonique d'une nanosphère dans une matrice vitreuse ($\epsilon_{out} = 2.25$). Encadré : Spectres d'extinction d'une nano-sphère d'argent (bleu) et d'or (vert) de rayon $r = 25nm$ dans une matrice vitreuse, calculés par la théorie de Mie.

Nano-coquille

Il est possible de gagner un degré de liberté supplémentaire en considérant une nano-coquille : sphère de constante diélectrique ϵ_1 et de rayon r_1 recouverte d'une fine coquille de constante diélectrique ϵ_2 et d'épaisseur $r_2 - r_1$. L'intérêt premier de cette géométrie réside dans la sensibilité de l'accord de résonance avec le facteur $f = \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3$. En effet, en

6. Extinction = Absorption + Diffusion

choisissant ϵ_1 parmi les diélectriques et ϵ_2 parmi les métaux et en faisant varier l'épaisseur de la coquille, on ajuste finement la condition de résonance plasmon. Ces propriétés, que Kerker avait prédit il y a plusieurs décennies [Aden 51, Kerker 75], s'analysent à partir de la polarisabilité de cette nano-coquille qui dans la limite statique vaut,

$$\alpha(\omega) \quad = \quad 3V \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_{out})(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) + f(\epsilon_1 - \epsilon_2)(\epsilon_{out} - 2\epsilon_2)}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_{out})(\epsilon_1 + 2\epsilon_2) + f(2\epsilon_2 - 2\epsilon_{out})(\epsilon_1 - \epsilon_2)}. \tag{1.19}$$

En développant le dénominateur, on obtient une expression quadratique en ϵ_2 dont les racines sont directement observables dans le spectre de diffusion de la nano-coquille, voir Fig. 1.7-a. Plus intriguant encore, lorsque le numérateur présente un minimum, la nano-coquille est rendu *invisible*. La raison de cette chute soudaine de diffusion s'explique par le fait que la polarisation dans la coquille métallique est approximativement l'opposée de celle dans le cœur diélectrique et le moment dipolaire induit est alors nul [Alù 05, Edwards 09]. La Figure 1.7-b met en évidence la sensibilité de l'accord de résonance avec le facteur f, et montre comment la résonance plasmon peut être accordée pour différents ϵ_2 en variant f. Il s'agit d'un résultat particulièrement intéressant pour l'ingénierie spectrale des résonances. En effet, la croissance chimique de nanocoquilles métalliques où f est précisément contrôlé [Oldenburg 98] a mené à de nombreuses applications pour le diagnostic et le traitement médical [Hirsch 06, Loo 04], en analyse moléculaire [Raschke 04], et plus récemment pour les afficheurs transparents [Hsu 14].

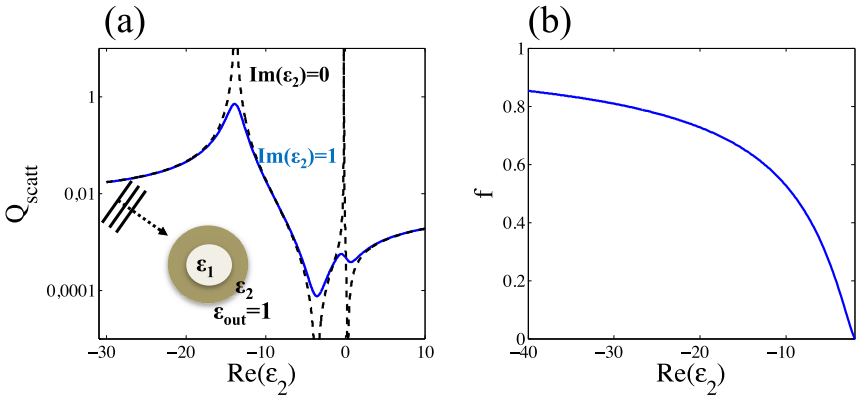


FIGURE 1.7 – Phénomènes de résonance et d'invisibilité. (a) Efficacité de rayonnement d'une nano-coquille $r_1 = 30nm$, $\epsilon_1 = 2.25$, $r_2 = 35nm$, et $\epsilon_{out} = 1$ (b) Condition de résonance plasmon de la nanocoquille précédemment décrite.

Le lecteur est également invité à se référer aux travaux de la référence [Zhang 12], qui a fait une large synthèse sur les résonances des nanoparticules métalliques de formes encore plus exotiques que celles présentées ici.

1.5 Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis d'introduire les bases électromagnétiques nécessaires à la lecture de la suite du manuscrit. Nous avons étudié la diffusion et l'absorption par diverses particules sphériques et mis en évidence l'importance des résonances plasmon. Ces dernières confèrent aux particules métalliques une très forte diffusion et absorption, dont le contrôle spectral mène à de nombreuses applications.

Il est à remarquer que cette richesse de propriétés (résonances et invisibilité notamment) se retrouve également dans le spectre de particules *stratifiées* 2D. Ces particules qui peuvent être rapidement modélisées par la Méthode Modale de Fourier, et fabriquées par des techniques descendantes (telle que la lithographie optique) pourraient trouver de nombreuses applications comme filtres spectraux, absorbeurs sélectifs, *etc.* Cependant, pour ces applications, il semble nécessaire de pouvoir prédire comment la géométrie influence ces résonances. Malheureusement, il n'existe aucune expression analytique de la polarisabilité pour ces objets "stratifiés". Pour pallier ce manque, le prochain chapitre développera une interprétation de ces résonances basée sur l'oscillation des plasmons de surface.

Chapitre 2

Ingénierie de résonances plasmoniques par le modèle Fabry-Perot.

L'universalité de la description proposée par Charles Fabry & Alfred Perot pour la description de leur interféromètre optique est telle que ce formalisme est repris pour la description de tout type de résonance. Dans cette description, la dimension minimale d'une cavité résonante est restreinte à une demi-longueur d'onde, soit plusieurs centaines de nanomètres dans le visible. Nous allons voir qu'en tirant parti du ralentissement de la lumière dans un guide plasmonique, ce modèle peut s'appliquer à l'étude des résonances de particules métalliques dont les dimensions ne sont que de quelques dizaines de nanomètres.

Sommaire

2.1 Introduction 20
2.2 Modèle Fabry-Perot 21
2.3 Ingénierie de nano-coquilles résonantes 22
2.3.1 Etude des modes fondamentaux 24
2.3.2 Réflectivité modale 26
2.3.3 Résultats et discussions 27
2.4 Analyse du facteur de qualité 29
2.4.1 Un senseur des mécanismes de résonance 31
2.4.2 Le mécanisme de recyclage 33
2.5 Conclusion et perspectives 35

2.1 Introduction

Les nanoparticules métalliques présentent de fascinantes propriétés optiques, résultant de l'oscillation des électrons libres du métal. En modelant la forme et les matériaux, nous avons vu que ces résonances pouvaient être accordées à souhait sur l'ensemble du spectre visible. Ce contrôle est capital. Prenons l'exemple de la synthèse de nano-coquilles métallo-diélectriques par Oldenbourg *et al.* [Oldenburg 98]. En contrôlant l'épaisseur relative de la coquille métallique, ces nano-coquilles ont trouvé de nombreuses applications pour le diagnostic et le traitement médical [Hirsch 06, Loo 04], en analyse moléculaire [Raschke 04], et très récemment pour les afficheurs transparents [Hsu 14]. Aujourd'hui, à l'exception des composés sphériques pour lesquels la théorie de Mie [Mie 08] s'applique, ainsi que de certaines géométries simplistes [Bohren 83], un tel contrôle passe nécessairement par une phase de modélisation-optimisation numérique rigoureuse de la particule considérée.
Ainsi le développement de modèles permettant de comprendre quels mécanismes entrent en jeu dans la création de ces résonances semble représenter une étape clé pour leurs contrôles et *a fortiori* pour l'obtention de nouvelles propriétés optiques. Dans cet esprit, Prodan *et al.* [Prodan 04] ont proposé la description des résonances plasmons intervenant dans les nano-coquilles précédemment discutées, comme l'hybridation (i.e. le couplage) des résonances plasmons de chaque *surface* composant la nano-coquille.
A la fin du XIXème siècle, les deux physiciens français Charles Fabry et Alfred Perot ont, dans une série d'articles, décrit un nouvel interféromètre optique. L'universalité de leur description est telle que leur formalisme a été repris pour la description de nombreux phénomènes optiques, acoustiques, *etc.* L'intérêt premier de la description Fabry-Perot (FP) réside dans sa présentation intuitive des résonances d'une cavité comme le fruit d'interférences constructives, et de pouvoir ainsi les caractériser à l'aide d'un formalisme simple.
Le modèle FP a même été utilisé dans la description de nano-cavités de dimensions très inférieures à la longueur d'onde. Par exemple dans le domaines des micro-cavités à cristaux photoniques [Lalanne 08] où ce modèle a mis en évidence qu'il est possible d'augmenter la durée de vie du mode de cavité en ralentissant la lumière qui est piégée entre les deux miroirs diélectriques. Plus récemment, et en parallèle de nos travaux, Hasan *et al.* [Hasan 11]

ont utilisé ce modèle pour décrire la résonance d'un nano-fil métallique, et ont retrouvé à la limite d'une longueur nulle, la résonance d'une nano-sphère métallique. Nous avons approfondi cette description pour l'étude de la résonance fondamentale d'un empilement complexe de type Métal - Diélectrique - Métal (structure dite *MIM*) [Yang 12]. Ce dernier travail a permis d'apporter un éclairage nouveau sur les caractéristiques du mode de résonance en particulier sur les mécanismes physiques qui limitent son facteur de qualité dans la limite de petits volumes. Aussi, il sera naturel de retrouver le même fil conducteur dans ce chapitre qui s'intéresse à l'étude de particules 2D (invariante selon une direction). Ce choix de dimension se justifie par (i) une partie de la suite de notre travail qui sera d'apporter de nouvelles règles de conception de NP pour efficacement coupler et découpler la lumière dans un guide d'onde en 2D, (ii) la forte réduction des temps de calcul et (iii) les similitudes des propriétés de particules 2D avec les particules 3D.

Dans ce chapitre nous développons le formalisme FP pour l'étude des résonances plasmoniques de nanoparticules métalliques. En section 2, les fondements du modèle Fabry-Perot seront présentés. L'étude de ces paramètres et la validation sur la prédiction des résonances de particules de type nano-coquilles sont présentées en section 3. Enfin, la section 4 apportera une compréhension des mécanismes régissant la qualité des résonances par une étude originale du facteur de qualité.

2.2 Modèle Fabry-Perot

Dans le formalisme proposé par Fabry et Perot, les résonances d'une cavité de longueur L sont interprétées comme des ondes stationnaires issues de l'interférence constructive de deux ondes contra-propageantes. Ainsi une cavité est composée par un guide d'onde muni de deux réflecteurs à ses extrémités. Les résonances de cavité sont observées lorsque la phase accumulée par une onde (supportée par le guide), après avoir effectué un aller retour dans la cavité, est un multiple de 2π : c'est la condition d'accord de phase de la résonance. En électromagnétisme, les ondes susceptibles de se propager dans un guide d'onde sont appelées les modes du guide. La propagation du mode dans le guide est décrite par une constante de propagation β et donc un indice effectif définit par $n_{eff} = {}^{\beta}/_{k_0}$. En général les guides sont dispersifs et l'étude de la dispersion $\beta(\omega)$ renseigne à la fois sur l'existence des modes et sur leurs indices effectifs. Il est fréquent de rencontrer des guides à pertes pour lesquels l'indice effectif est un nombre complexe dont la partie imaginaire renseigne sur les

pertes du mode.
Le second paramètre clé du modèle FP est la réflectivité du mode $r = \sqrt{R}\exp(i\phi_r)$ aux extrémités du guide puisque celle-ci induit à la fois un déphasage du mode incident (ϕ_r) et des pertes par radiation ou par absorption qui s'exprime par le nombre réel $\sqrt{R}$.
Dans ces notations, il devient naturel d'exprimer la condition d'accord de phase pour une cavité asymétrique de longueur L par

$$2k_0 Re(n_{eff})L + \phi_{r_1} + \phi_{r_2} = m2\pi \leftrightarrow \exp(i\phi_{cycle}) \sim 1 \tag{2.1}$$

Aux fréquences remplissant cette condition, le champ s'intensifie par interférences constructives dans la cavité, et un phénomène de résonance apparaît. Celle-ci exalte à la fois la diffusion et l'absorption de la lumière par la cavité. Cette description suppose que la résonance se construit à partir de l'oscillation d'un seul mode (décrit par son indice effectif), et néglige donc la contribution des autres modes.

On peut visualiser ce phénomène en traçant le spectre de la fonction f (cf. Eq. 2.2), la quantité fondamentale du résonateur FP, qui se retrouve usuellement dans l'expression du coefficient de transmission des cavités,

$$f = \left| \frac{1}{1 - \exp(i\phi_{cycle})\sqrt{R_1 R_2}\exp\left(-2n''_{eff}L\right)} \right|^2 \tag{2.2}$$

où le coefficient de réflexion $\sqrt{R_1 R_2}$ renseigne sur les pertes de la cavité par "radiation" (et éventuellement l'absorption du miroir) et $\exp\left(-2n''_{eff}L\right)$ représente les pertes par atténuation du mode oscillant dans la cavité.

2.3 Ingénierie de nano-coquilles résonantes

Nous testons le formalisme précédent pour la description des résonances de nano-coquilles telle que celles étudiées dans le précédent chapitre. Puisque les résonances plasmons proviennent de l'oscillation collective et cohérente des électrons, il semble tout indiqué de les étudier en considérant l'oscillation de plasmons de surface. Comme précisé, nous nous limitons à des particules 2D, i.e. infinie selon l'axe y et nous nous intéressons à 2 géométries spécifiques : une nano-coquille complète (Fig. 2.1-a) et partielle (Fig. 2.1-b). Ces dernières sont composées d'un cœur diélectrique ($n = 1.5$) et d'une coquille d'argent dont

la constante diélectrique est prise dans la référence [Johnson 72]. Le milieu environnant est modélisé par une constante diélectrique $n = 1$.

Tous les calculs sont effectués dans le domaine fréquentiel et sont basés sur la Méthode Modale de Fourier Apériodique (a-FMM) [Silberstein 01, Besbes 07]. Cette méthode qui repose sur la résolution d'une équation aux valeurs propres, obtenue en projetant les équations de Maxwell dans la base de Fourier [Lalanne 00] a déjà fait ses preuves dans l'analyse de structures plasmoniques [Lalanne 06]. Comme précisé en introduction, nous considérons des systèmes 2D pour lesquels toutes les propriétés des particules sont invariantes par translation sur y. Afin d'augmenter la précision et la convergence des calculs, l'espace 'physique' selon x est virtuellement étiré aux discontinuités (air-argent, argent-dielectrique, *etc*) par une transformation de coordonnées, voir la référence [Besbes 07] pour plus de détails. La structure étudiée peut alors être vue comme une cavité 2D composée par un empilement lamellaire de couches.

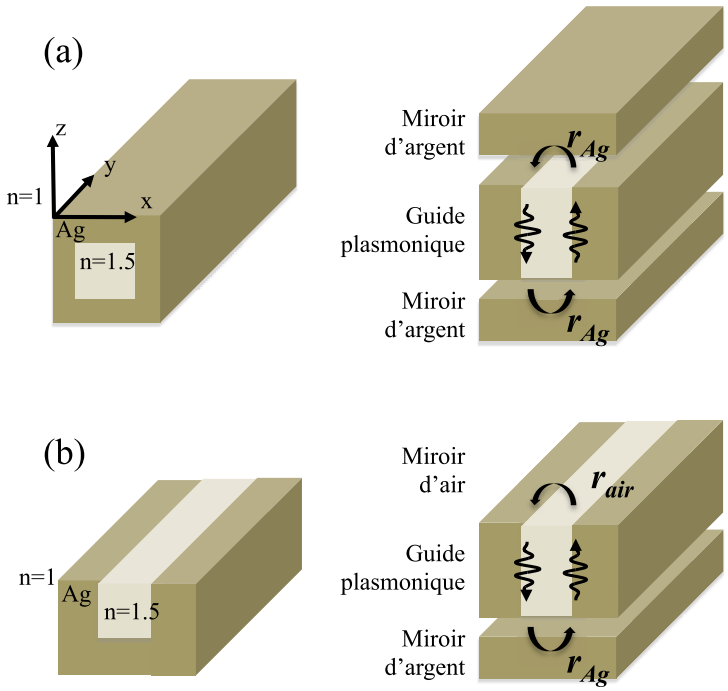


FIGURE 2.1 – Schéma des nano-coquilles 2D et description en couche. (a) Nano-coquille complète (b) Nano-coquille partielle.

2.3.1 Etude des modes fondamentaux

L'étude des modes supportés par le guide d'onde est un point essentiel de l'approche Fabry-Perot et l'une des sorties de l'algorithme a-FMM. Nous cherchons donc à identifier le ou les modes fondamentaux dans la partie guidante formant la particule.

Le guide plasmonique est composé de deux films minces d'argent d'épaisseur t_m séparés par une épaisseur t_d de diélectrique. Il est connu que chaque film mince supporte un mode plasmonique [Bozhevolnyi 07]. Le rapprochement de ces deux films minces, i.e. la diminution de t_d mène au couplage de ces plasmons de surface. Selon la symétrie du plasmon (i.e. que $\mathbf{H_y}$ présente une symétrie paire ou impaire en $x = 0$) on parlera simplement de *plasmon pair* ou de *plasmon impair*. L'étude numérique des modes de la couche guidante fait apparaître ces deux plasmons (cf. Fig. 2.2-a) qui présentent de forts indices effectifs et des pertes relativement basses. Les profils électromagnétiques de ces modes plasmoniques sont rappelés dans la figure 2.2-b et une visualisation de la propagation et de l'atténuation de ces derniers est présentée en Fig.2.2-c,d.

L'indice effectif du mode est un des paramètres importants du modèle Fabry-Perot. Par exemple, il est intimement lié à la taille du nano-résonateur (plus grand est le n_{eff}, plus petite est la cavité résonante).

La figure 2.3 présente une étude de l'indice effectif n_{eff} des plasmons pair (courbe rouge), impair (courbe bleu pointillé) ainsi que du plasmon supporté par un film unique (courbe noir pointillé). Ces résultats issus de l'algorithme a-FMM sont en accord avec les expressions analytiques dérivées dans la réf. [Bozhevolnyi 07] dans le cas où les plasmons ne sont pas couplés ($t_d > 150nm$).
Nous étudions l'indice effectif en fonction de la longueur d'onde λ, de l'épaisseur du gap diélectrique t_d et de l'épaisseur des films d'argent t_m. Nos résultats montrent que l'indice effectif est une quantité extrêmement sensible à ces paramètres et certaines remarques peuvent être formulées : (i) la diminution de la longueur d'onde ainsi que la réduction de l'épaisseur des films métalliques s'accompagnent par une augmentation notable de l'indice effectif. Dans chacune de ces situations, les indices effectifs du plasmon pair, et du plasmon impair convergent vers l'indice effectif du plasmon du film unique, ce qui signifie que l'effet du couplage devient négligeable devant les propriétés du plasmon du film unique. Il est à noter que l'indice effectif du mode pair diverge lorsque $t_d \to 0$, alors que l'indice du mode impair converge vers la valeur de l'indice effectif du mode plasmon supporté par le film

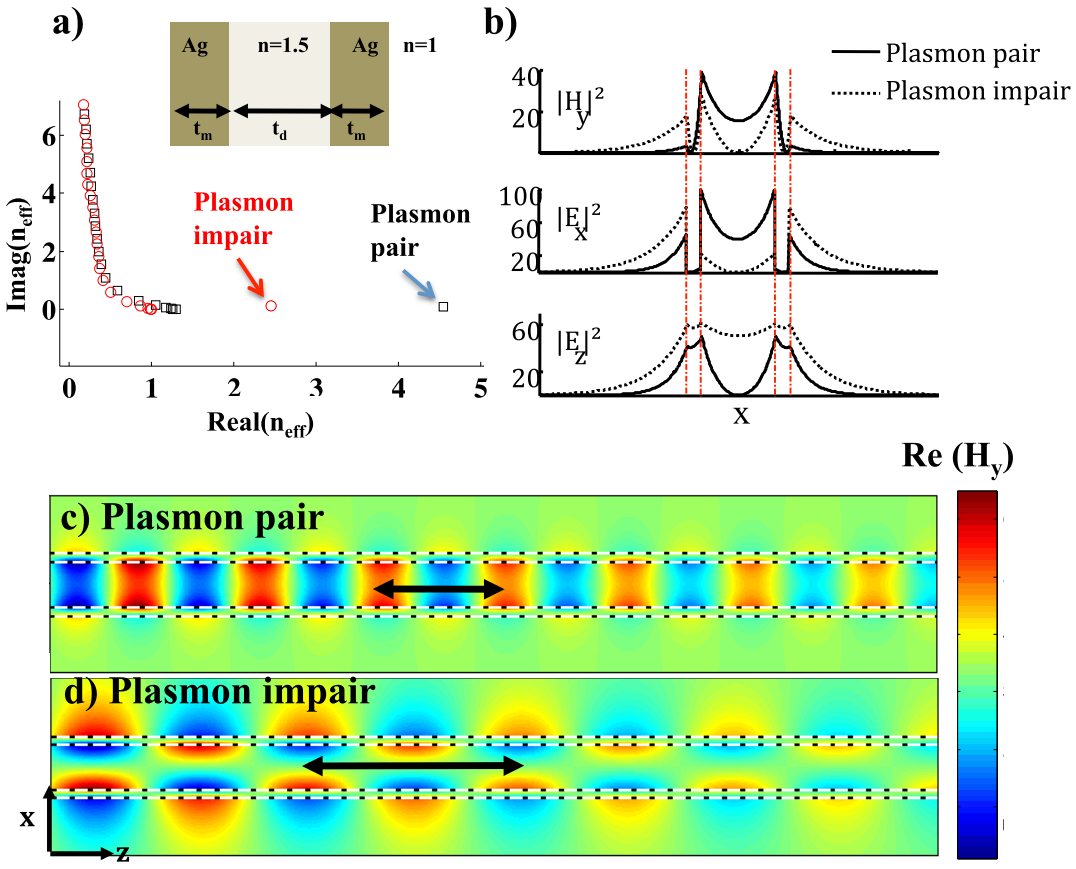


FIGURE 2.2 – Caractéristiques modale d'un guide d'onde plasmonique $t_m = 10nm$, et $t_d = 50nm$, à la longueur d'onde $\lambda = 500nm$. (a) Recherche des modes fondamentaux par une visualisation de leurs indices effectifs. On identifie 2 modes plasmoniques dont les profils électromagnétiques sont présentés en (b). Le plasmon pair présente un champ H_y symétrique en $x = 0$ et le plasmon impair présente un champ H_y à symétrie impaire. (c-d) Visualisation de la propagation et de l'atténuation du plasmon pair (c) et impair (d). Les flèches représentent les longueur d'ondes effectives des modes plasmoniques. La longueur de la partie guidante présentée est de $1\mu m$.

mince d'Argent de 20nm entouré d'air.

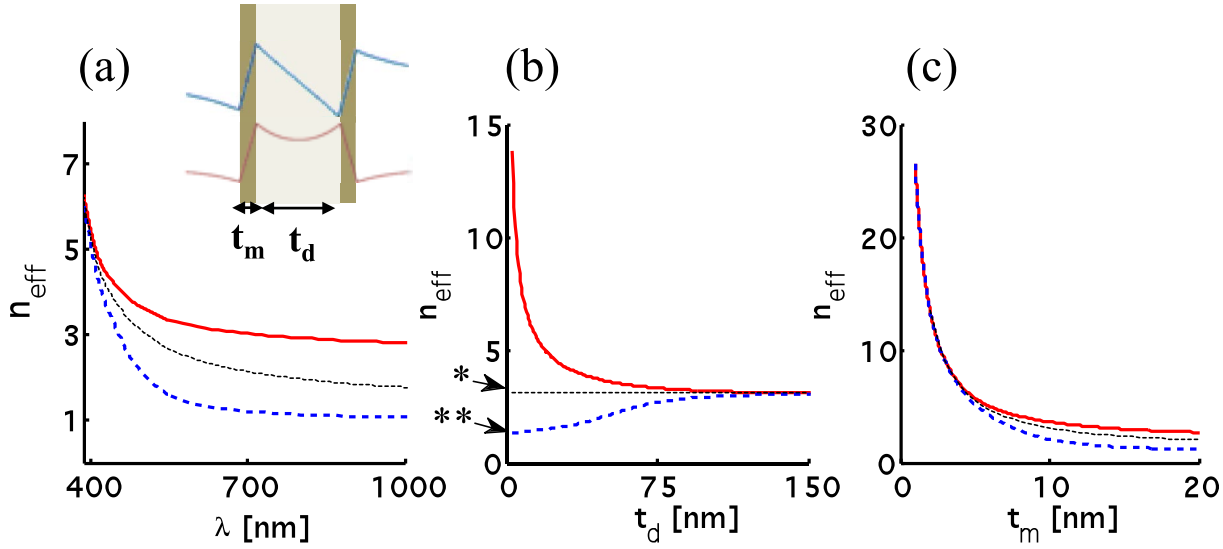


FIGURE 2.3 – Caractéristiques de l'indice effectif du plasmon pair (rouge) et impair (bleu pointillé) et du plasmon du film mince d'argent de 10nm entouré d'air et de verre (noir pointillé). (a) Dispersion de l'indice effectif en fonction de la longueur d'onde pour un système vérifiant : $t_d = 50nm$, et $t_m = 10nm$. (b) Influence de l'épaisseur du diélectrique t_d à la longueur d'onde $\lambda = 500nm$ et $t_m = 10nm$. (c) Influence de l'épaisseur des films métalliques t_m pour $t_d = 50nm$ et $\lambda = 500nm$. L'astérisque simple indique l'indice effectif du plasmon du film unique supporté par l'empilement Air/Argent (10nm)/ Verre et l'astérisque double celui du plasmon supporté par Air/Argent (20nm)/ air.

2.3.2 Réflectivité modale

Le second paramètre qui gouverne le modèle FP est la réflectivité modale r. Il s'agit d'un nombre complexe dont l'argument conditionne la condition d'accord de phase et dont l'amplitude intervient dans l'intensité des résonances. Dans un souci de clarté, nous présentons uniquement les propriétés de la réflexion du plasmon pair sur une couche d'argent (r dans la figure 2.1).

Le calcul de la réflectivité est également basé sur la méthode a-FMM où le mode identifié par son indice effectif est numériquement 'lancé' puis sa réflexion sur la couche d'argent est évaluée (cf. Fig. 2.4.a). Le coefficient de réflexion $|r_{Ag}|^2$ est présenté dans la figure 2.4-b en fonction de λ et de h_m. Il apparaît que le plasmon pair est fortement réfléchi sur l'ensemble

du spectre visible et même pour une épaisseur de miroir aussi fine que $h_m = 10nm$.
La phase de la réflectivité est présentée dans la figure 2.4-c avec une normalisation $2/\pi$. Dans cette normalisation, la résonance fondamentale apparaît lorsque la phase totale vaut '2'. aussi, la lecture du graphique nous renseigne directement sur la contribution des miroirs dans l'obtention de la condition de résonance. Par exemple, dans une cavité standard où la phase à la réflexion vaut π, la taille minimale de cavité nécessaire à l'obtention d'une résonance est de $\lambda/2n_{eff}$. En revanche pour une configuration se situant sur la ligne d'isophase=1, la longueur minimale de cavité devient $\lambda/4n_{eff}$ soit 2 fois plus petite !
On observe une variation rapide de la phase lorsque l'épaisseur du miroir et la longueur d'onde diminuent. Ce dernier point est remarquable au regard de l'idée communément accepté que la réflexion contre une couche induit un déphase de π, et comme nous allons le voir dans la suite, cette variation est une grandeur clé du facteur de qualité de la résonance.

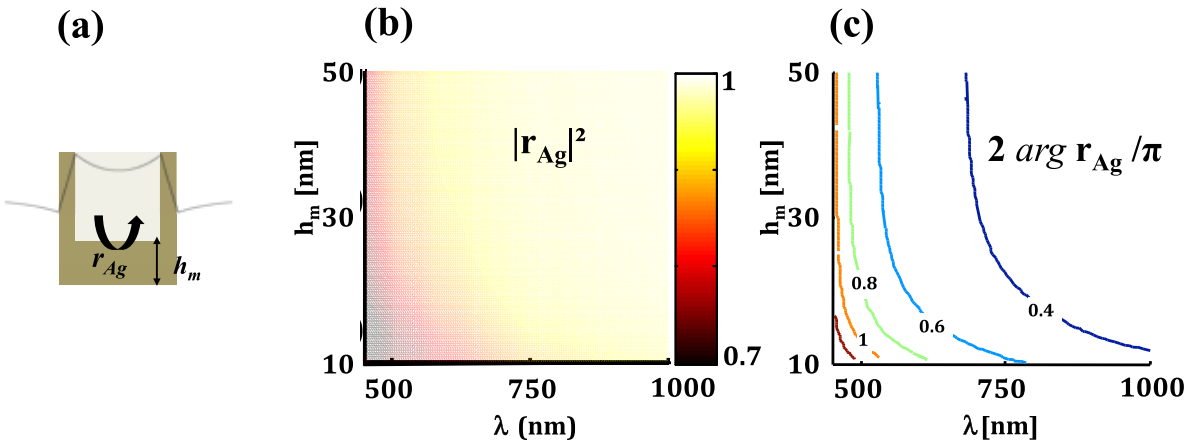


FIGURE 2.4 – Etude de la réflexion du plasmon pair pour un guide avec $t_d = 50nm$, et $t_m = 10nm$. (a) Schéma du principe de la réflexion (b) Coefficient de réflexion $|r_{Ag}|^2$ en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur des miroirs d'argent. (c) Phase à la réflexion. Les lignes représentent des isophases $2\arg(r_{Ag})/\pi$ en fonction de la longueur d'onde et de l 'épaisseur h_m des miroirs d'argent.

2.3.3 Résultats et discussions

Pour les calculs suivants, la particule est éclairée par une onde plane polarisée TM dont l'incidence forme un angle θ avec la normale. Techniquement, avec la méthode FMM, l'onde plane (qui correspond à un des modes de la couche d'air) est identifiée puis numériquement

lancée sur la cavité. Le calcul de la propagation des champs de couche en couche s'obtient par une méthode des matrices de transfert. Enfin, les puissances diffusée et absorbée par la particule sont évaluées en intégrant le flux du vecteur de Poynting à travers une surface fermée (ici, un simple contour) entourant la particule.

Nano-coquille complète ou *nano-shell*

Nous débutons par l'étude de la diffusion d'une onde plane, polarisée TM en incidence normale, par une nano-cavité. Les spectres de diffusion et d'absorption sont calculés pour plusieurs longueurs de cavité L et sont synthétisés dans la figure 2.5-a,-b. Ces derniers font apparaître un ensemble de résonances plasmoniques dont les fréquences s'accordent avec la longueur L.
Le tracé de la fonction du résonateur dans le cas d'une cavité symétrique composée de miroirs d'argent ($R_1 = R_2 = R_{Ag}$) s'écrit $f = \left| \frac{1}{1-e^{i\phi_{cycle}} R_{Ag} e^{-2\alpha L}} \right|^2$ (cf Fig.2.5-c) et permet de décrire au moins qualitativement (si ce n'est quantitativement) les prédictions des figures 2.5.a-b obtenues par un calcul rigoureux. La capacité du modèle à prédire ces résonances a été également testée en variant les autres paramètres de la cavité tels que l'épaisseur des parois métalliques t_m ou l'épaisseur de la couche diélectrique t_d.

Nano-coquille partielle

Nous souhaitons maintenant appliquer ce modèle pour la prédiction des propriétés optiques d'une particule en forme de 'U' . La seule différence avec la cavité précédente est que le miroir supérieur a été supprimé. Afin d'enrichir les spectres de diffusion et d'absorption par des résonances non-symétriques, une onde plane formant un angle de 45° avec la normale illumine la particule 'U' (cf. l'encart Fig. 2.6).
Nous étudions l'impact de la longueur L de la cavité ainsi que l'épaisseur h_m du miroir inférieur sur le spectre de diffusion du 'U'. L'ensemble des résultats est synthétisé dans la figure 2.6. Les efficacités de diffusion issues des calculs rigoureux sont présentées (Fig. 2.6-a, c) et comparées au modèle FP (b, d) qui prend en compte les résonances issues

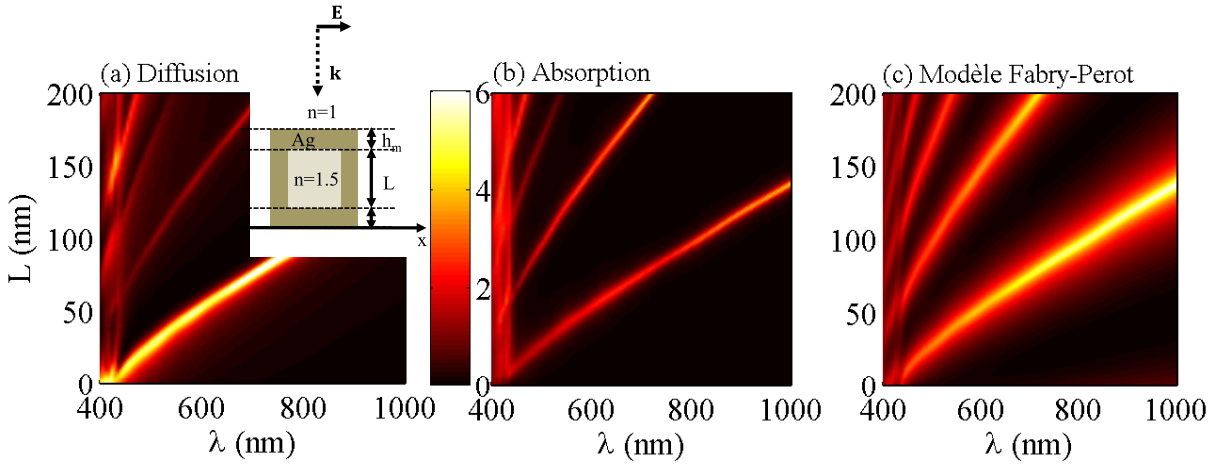


FIGURE 2.5 – Validation qualitative de l'approche Fabry-Perot sur l'exemple d'une nano-coquille 2D définit par $h_m = t_m = 10nm$ et $h_d = 50nm$. Efficacités de diffusion (a) et d'absorption (b) obtenues par un calcul électromagnétique avec la méthode a-FMM. (c) Fonction du résonateur $f = \left|\frac{1}{1-e^{i\phi_{cycle}}R_{Ag}e^{-2\alpha L}}\right|^2$ en unité arbitraire.

de l'oscillation du plasmon pair et impair. Un excellent accord est à nouveau observé, et l'approche FP semble concluante pour la prédiction des résonances de structures même asymétriques et complexes. [1]

De façon intéressante, la suppression d'un des miroirs mène à l'existence d'une résonance dont le profil de champ dans la particule, présenté dans l'encadré, dévoile un fort champ magnétique provenant de la circulation du plasmon pair ($\boldsymbol{H}$ symétrique) le long des deux bras parallèles du U. Ce dernier lui confère alors un caractère magnétique, et ce, aux fréquences optiques. Cette particule en 'U' pourrait donc servir de brique élémentaire pour la construction de métamatériaux magnétiques opérant dans le visible, comme étudié dans la référence [Rockstuhl 06] pour des *split-ring resonators* dans l'infra-rouge.

2.4 Analyse du facteur de qualité

La largeur spectrale $\Delta\lambda$ de la résonance est une figure de mérite importante. Celle-ci s'exprime au travers du facteur de qualité $Q = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$. Un des aspects remarquables est que

1. Le modèle Fabry-Perot prend ici en compte la réflectivité de chaque mode plasmon sur la couche d'air et sur le miroir métallique et est obtenu en sommant les contributions des plasmons de surface pair et impair.

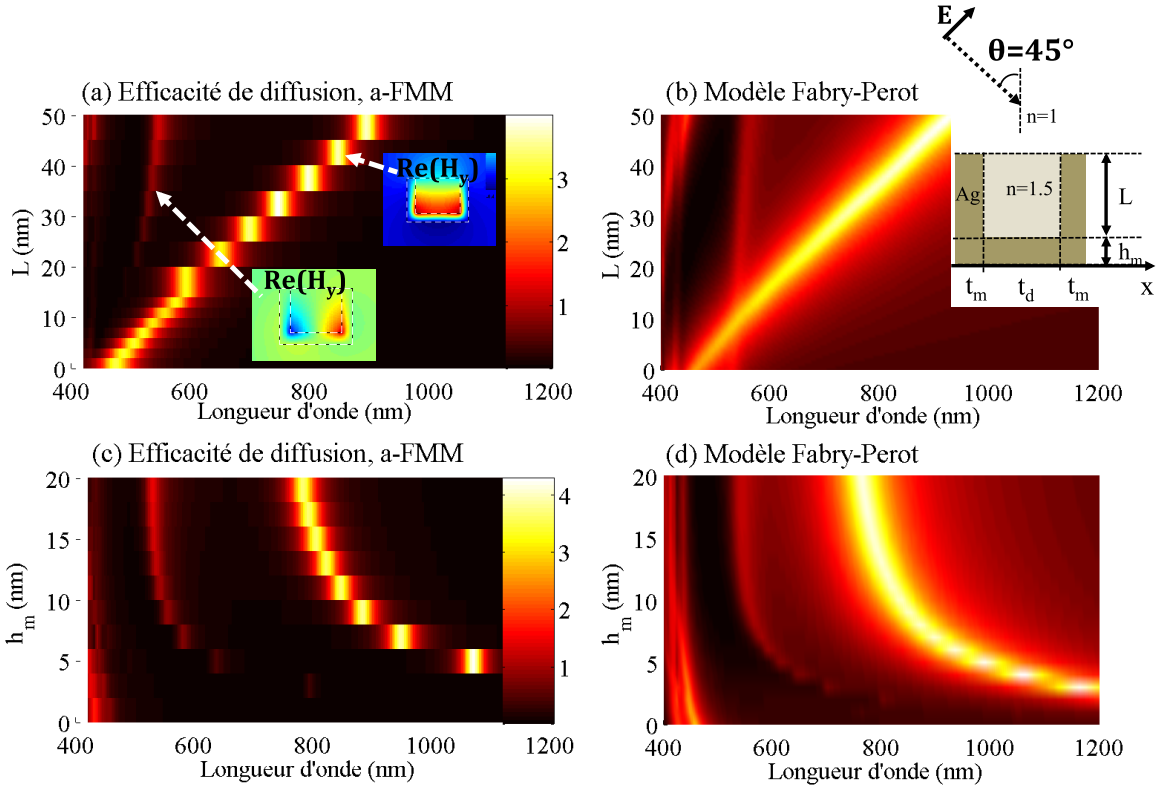


FIGURE 2.6 – Validation de l'approche FP pour un nano-résonateur en forme de 'U' en fonction de L pour $h_m = t_m = 10nm$ (a,b) et en fonction de h_m pour $t_m = 10nm$, $t_d = 50nm$, $L = 40nm$ (c,d). Efficacités de diffusion calculées rigoureusement par la méthode a-FMM (a, c) et fonction du résonateur Fabry-Perot qui prend en compte le plasmon pair et le plasmon impair. Les encarts en (a) représentent une carte du champ magnétique au sein du résonateur aux deux résonances de plus basses énergies.

l'interprétation Fabry-Perot mène, sous certaines conditions, à une expression analytique de Q. En effet, on peut montrer dans le cas d'une cavité pour laquelle la réflectivité modale (en module) ne varie que peu avec la longueur d'onde [Lalanne 08], que l'expression du facteur de qualité s'exprime par,

$$Q = \frac{k_0 n_g L_{eff} \sqrt{R_{eff}}}{1 - R_{eff}}, \tag{2.3}$$

où l'indice de groupe du mode défini par $n_g = Re(n_{eff} - \lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial \lambda})$ exprime le ralentissement du mode plasmonique, la réflectivité effective $R_{eff} = R^2 \exp(-n''_{eff} L)$ traduit l'ensemble des pertes du système (par radiation et par absorption modale) et la longueur effective de la cavité $L_{eff} = L - \frac{\lambda^2}{2\pi n_g} \frac{\partial \phi_r}{\partial \lambda}$ renseigne sur la nature dispersive du miroir.
A partir de la condition d'accord de phase, il est légitime que les dérivées chromatiques de l'indice effectif et de la phase à la réflexion, influencent la largeur spectrale de la résonance. De même, il est intuitif que les divers mécanismes de pertes (exprimés par R_{eff}) contribuent de manière préjudiciable à la manifestation d'une résonance.
En fait, la mesure d'un spectre de résonance d'une particule, dans l'approche FP, renferme de précieuses informations sur les paramètres du mode s'y propageant ainsi que sur la qualité des miroirs. Cette remarque a par ailleurs été utilisée pour discuter l'évolution des facteurs de qualité de cavités à cristaux photoniques [Lalanne 08]. Il est donc opportun d'analyser dans quelles proportions chaque mécanisme influence la qualité de ces résonances.

2.4.1 Un senseur des mécanismes de résonance

Grâce à son expression analytique (Eq. 2.3), la description FP nous permet d'explorer les quantités physiques qui influent sur la qualité des résonances.
Revenons à la nano-coquille précédente (cf. Fig. 2.1-a). Nous souhaitons dans un premier temps étudier le facteur de qualité de la résonance en fonction de l'épaisseur du gap t_d. A ce titre, nous nous affranchissons de la dispersion du matériau en travaillant à longueur d'onde fixe ($\lambda_r = 500nm$) et varions le couple de paramètres (t_d, L). Lorsque t_d augmente, l'indice effectif n_{eff} diminue et la résonance fondamentale ($m = 1$) se décale vers les plus courtes longueurs d'onde. Alors la cavité est progressivement allongée ($L \nearrow$) jusqu'à réaccorder la résonance fondamentale à $\lambda_r = 500nm$. Théoriquement, les longueurs de cavité

vérifient $L(t_d) = \frac{\lambda}{2n_{eff}(t_d)}(m - \frac{\phi_r(t_d)}{\pi})$ avec $m = 1$.
Pour chaque couple (t_d, L), le facteur de qualité Q (évalué par un *fit* des spectres d'absorption et de diffusion) est présenté dans la figure 2.7 par les cercles bleus. La prédiction du modèle FP (i.e. de l'Eq. 2.3) est représentée par la ligne bleue. Le modèle prédit qualitativement l'allure de Q qui diminue significativement quand t_d augmente (de $Q \sim 50$ pour $t_d < 10nm$ à $Q \sim 10$ pour $t_d = 60$). Cette baisse provient de la diminution de l'indice effectif et donc de l'indice de groupe avec l'épaisseur t_d. Des résultats similaires ont été obtenus dans l'étude du résonateur MIM en 3D [Yang 12].
Testons maintenant l'impact de l'indice de groupe n_g, de l'atténuation du mode $n_{eff}^{"}$ et de la réflectivité des miroirs $|r|^2$ sur le facteur de qualité. Pour cela, nous évaluons l'équation 2.3 en fixant respectivement $n_{eff}^{''} = 0$, $n_g = 5$ puis $|r|^2 = 1$.
Nous débutons en supprimant virtuellement l'atténuation modale ($n_{eff}^{"} = 0$). Les résultats (en pointillé rouge dans la Fig. 2.7-b) font apparaître que ces pertes ne jouent qu'un rôle négligeable dans la limite des grand t_d. En revanche, lorsque le *gap* (t_d) se referme l'atténuation est le mécanisme prédominant puisque Q semble même diverger à la limite $t_d \to 0$. Ce comportement est un résultat connu de la limite quasi-statique dans laquelle le phénomène de résonance est uniquement limité par l'absorption de la particule.[2] Qui plus est, dans la réf. [Yang 12], nous avons établit théoriquement ce résultat à partir de la description Fabry-Perot.
En procédant de façon similaire, nous fixons l'indice de groupe $n_g = 5$ et observons (en vert pointillé) que le ralentissement de la lumière influence le facteur de qualité uniquement aux petits t_d. Le ralentissement du mode plasmonique est donc une condition importante pour l'obtention de nano-résonateur.
Afin de quantifier l'impact des pertes radiatives (et dissipatives) du miroir, nous fixons $|r|^2 = 1$ (en réalité, $|r|^2 \sim 0.75$ à $\lambda_r = 500nm$). Les résultats, présentés en pointillés bleu, montrent que la réflectivité des miroirs influence considérablement le facteur de qualité, qui, pour des miroirs "parfait" serait proche de 100. La conception de miroirs hautement réfléchissant et faiblement absorbant apparaît donc comme une étape clé pour l'ingénierie de résonance plasmoniques de forts facteurs de qualité.

2. $Q = \frac{\omega_0 \frac{\partial \epsilon_m^{'}}{\partial \omega}}{2\epsilon_m^{''}}$ d'après la réf. [Wang 06] où $\epsilon_m = \epsilon_m^{'} + i\epsilon_m^{''}$ est la permittivité de la particule.

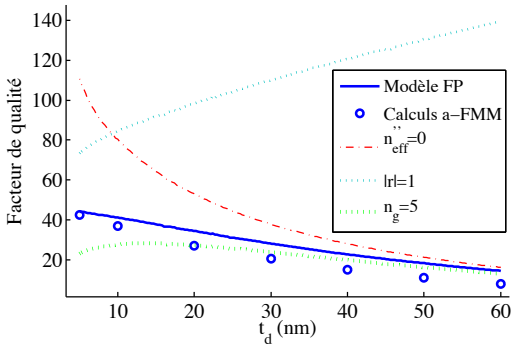


FIGURE 2.7 – Etude du facteur de qualité de la résonance fondamentale de la cavité précédente en fonction de l'épaisseur du gap t_d. La longueur de la cavité est ajustée afin de remplir la condition d'accord de phase du mode fondamental à $\lambda_r = 500nm$. Courbe bleue : prédiction du modèle FP issu de l'Eq.2.3 et comparaison avec le facteur de qualité extrait de calculs rigoureux par la méthode a-FMM (cercles bleus). Rouge : prédiction du modèle lorsque le mode n'est pas atténué ($n''_{eff} = 0$), pointillés verts : prédiction lorsque le ralentissement de la lumière est négligé ($n_g = 5$) et pointillés cyan : facteur de qualité prédit lorsque les miroirs sont sans perte ($|r|^2 = 1$).

2.4.2 Le mécanisme de recyclage

L'analyse précédente du facteur de qualité a mis en évidence un écart entre les prédictions du modèle Fabry-Perot et celles obtenues par les calculs rigoureux. Dans cette partie, nous souhaitons mettre en évidence le mécanisme responsable de cet écart.
L'analyse modale (cf. Fig. 2.2-a) atteste de l'existence de nombreux modes dans le guide. Il a été proposé et démontré dans la référence [Lalanne 04] que la réflexion croisée entre des modes évanescents (présentant des indices effectifs différents) et le mode fondamental peut influencer la construction de la résonance. En effet, si les modes évanescents ne sont pas totalement atténués après avoir traversé la cavité de longueur L, alors ils peuvent se réfléchir dans le mode fondamental. Cet effet de recyclage des modes d'ordres élevés dans le mode fondamental peut, en fonction du type d'interférence, être bénéfique ($Q \nearrow$) ou préjudiciable ($Q \searrow$).
Si cette hypothèse est vraie, l'effet des modes évanescents doit s'estomper lorsque L augmente. Aussi, nous accordons les résonances successives ($m = 1, 2, etc$ de l'Eq. 2.1) de la cavité à la longueur d'onde fixe $\lambda = 500nm$ (on s'affranchit, par la même occasion, de la dispersion chromatique du matériau). Pour cela, la longueur de la cavité est incrémentée

aux valeurs définies par $L = \frac{\lambda}{2n_{eff}}(m - \frac{\phi_r}{\pi})$ avec $m = 1, 2, etc.$
Comme en témoigne la figure 2.8, les valeurs calculées du facteur de qualité (cercles bleus) effectuent une oscillation amortie autour de la valeur prédite par le modèle FP (tirés) et atteste donc de l'influence des modes évanescents. Cet effet a également été observé pour d'autres fréquences de résonances. Remarquons enfin, en accord avec l'Eq. 2.3, que le facteur de qualité augmente avec l'ordre de la résonance (i.e. lorsque la cavité s'allonge) puis, en raison des pertes modales, celui-ci semble converger. Ainsi les résonances d'ordres élevés sont plus sélectives (en fréquence) que la résonance fondamentale.

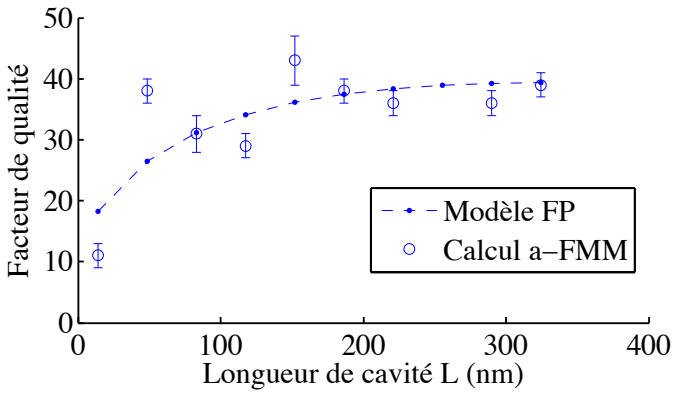


FIGURE 2.8 – Mise en évidence du phénomène de recyclage de mode à $\lambda_r = 500nm$. Prédictions du facteur de qualité par le modèle Fabry-Perot (pointillés) en fonction de l'ordre m de la résonance (i.e. la longueur de la cavité L) et comparaison avec le facteur de qualité extrait d'un calcul rigoureux (cercles bleus). L'incertitude sur la mesure numérique du facteur de qualité est retranscrit dans les barres d'erreurs.

2.5 Conclusion et perspectives

Ce travail a mis en évidence la robustesse de la description Fabry-Perot pour la prédiction des résonances de diverses particules métalliques. En particulier, cette approche s'est révélée particulièrement adaptée pour rendre compte de la richesse du spectre avec les résonances d'ordres plus élevées et même de la résonance fondamentale de la particule en 'U' qui présente un caractère magnétique. D'une part ce modèle reproduit fidèlement les résultats du facteur de qualité dans la limite quasi-statique. D'autre part, il est remarquable qu'il prédise avec exactitude les résonances de 'grosses' particules pour lesquels la limite quasi-statique ne s'applique pas.
Certes, un des reproches qui peut être formulé à l'encontre de cette description est qu'elle est semi-analytique et requiert au préalable une analyse des modes et de leur réflectivité. Toutefois, après cette étape nécessaire, le dimensionnement des particules en vue de leur ingénierie est pratiquement instantané. Enfin, ce modèle apporte une intuition plus prononcée sur les mécanismes conduisant à la résonance et, renferme de précieuses informations sur les facteurs qui limitent sa largeur spectrale. Ce modèle met notamment en évidence (et quantifie) l'influence du ralentissement des modes plasmoniques, de la réflectivité des miroirs et des pertes modales. Nous sommes convaincus que cet aspect apporte un avantage considérable pour décrire et optimiser rapidement les résonances de nanoparticules ou nano-structures plasmoniques. En particulier, nous l'emploierons dans le chapitre IV pour accorder la résonance fondamentale de cette nano-coquille partielle en forme de U.

Chapitre 3

La diffusion au sein des OLEDs

Les diodes électroluminescentes organiques dénommés OLEDs représentent une grande avancée dans le domaine de l'éclairage et des afficheurs. Lorsque vous pensez aux écrans du futur, vous imaginez, sans le savoir, des dispositifs OLEDs. Des écrans qui s'enroulent et tiennent dans une poche ou encore qui s'intègrent à vos fenêtres et pare-brises tout en préservant leurs transparences... Les OLEDs mettent ces innovations à portée de main. Toutefois, avant de pouvoir pleinement bénéficier de cette technologie, il est recherché des solutions optiques capables d'améliorer leurs performances.

Sommaire

3.1 Introduction 38

3.2 Principe et intérêt des OLEDs 38

3.3 Le piégeage optique, un verrou technologique 42

3.4 Etat de l'art des stratégies d'extraction 45

3.4.1 Réalisation de surfaces réfractives 46

3.4.2 Réalisation de surfaces rugueuses 49

3.4.3 Autres approches remarquables 50

3.5 Sur l'apport des nanoparticules métalliques 55

3.5.1 Une approche légitime 55

3.5.2 Ingénierie de polarisabilité 57

3.6 Conclusion et perspectives 60

3.1 Introduction

Dans les technologies d'affichage et d'éclairage, une révolution est en marche avec l'apparition des Diodes Organiques Emettrices de Lumière (OLEDs). L'architecture planaire ainsi que les matériaux utilisés pour la fabrication de ces OLEDs leur confèrent des avantages très intéressants au regard des autres technologies ; renotamment des LEDs. Malheureusement, les OLEDs souffrent en large proportion de pertes optiques provenant du piégeage de la lumière dans les couches hauts indices les composant, limitant alors leurs performances.
En parallèle à cette révolution, nous avons précédemment vu que cette dernière décennie a été le berceau de la prolifération de nanoparticules aussi variées dans leurs compositions que riches en propriétés optiques. L'essor des techniques ascendantes de fabrication telle que la synthèse chimique permet d'abaisser significativement leur coût de production et nous amène à nous interroger sur leur possible intérêt comme extracteur (i.e. découpleur) de cette lumière piégée.

Aussi pour mener à bien cette réflexion, nous débutons dans la section II de ce chapitre, par introduire le principe général du fonctionnement des OLEDs et leurs originalités. Puis nous présenterons le principal mécanisme optique limitant leurs performances en section III et dresserons, dans la section IV, un panel des différentes stratégies adoptées jusqu'à présent pour limiter cet effet préjudiciable. Enfin, l'insuffisance des solutions étudiées nous amènera à conclure, en section V, par une réflexion sur la conception *optimale* de nanoparticules pour le découplage de la lumière piégée dans un guide d'onde mince.

3.2 Principe et intérêt des OLEDs

Une Diode Electroluminescente Organique (ou OLEDs) est un dispositif qui permet de produire de la lumière à partir d'électricité. Une OLED fonctionne sur le même principe que les LEDs à la différence que le matériau électroluminescent est un Semi-Conducteur (SC) organique. Dans sa forme la plus simple, l'OLED est constituée d'une couche semiconductrice organique imbriquée entre 2 électrodes conductrices dont l'une au moins est transparente. Cette architecture peu efficace a évolué vers des multicouches intégrant des couches de transport d'électrons (ETL), barrières aux trous (HBL), *etc*, optimisant à la fois le transport des porteurs de charge et leurs recombinaisons (cf. l'exemple d'OLED

représentée en Fig. 3.1).
L'application d'une tension suffisante permet l'injection d'électrons par la cathode. Les électrons, sous l'action du champ électrique, sont entraînés dans la portion dopée négativement du SC jusqu'à une zone dite active où la recombinaison s'effectue. En parallèle, le défaut d'électron (i.e. le trou) dans la zone dopée positivement est attiré vers la zone active. Dans cette dernière, la désexcitation de l'électron dans un niveau d'énergie plus bas, qui par conséquent remplit le trou précédant, génère un photon. On dit qu'il y a recombinaison radiative des porteurs. L'énergie du photon libéré est proportionnelle à l'énergie de gap des semi-conducteurs. La multiplication de ces derniers permet donc la génération de photons de plusieurs longueurs d'onde et donc la création d'une lumière blanche. Bien que cette description soit sommaire, ce principe s'applique à l'ensemble des dispositifs OLEDs, utilisés à la fois comme source d'éclairage ou comme pixel dans un afficheur.

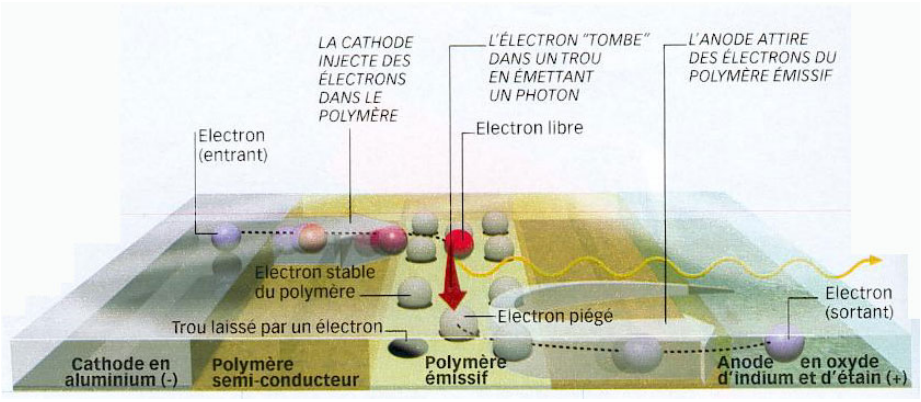


FIGURE 3.1 – Principe de fonctionnement d'une OLED d'après http://philippelopes.free.fr ©CC.

Mais alors quel est l'avantage des OLEDs comparativement aux LED ?
La nature organique des matériaux utilisés permet une architecture (empilement de couches) lamellaire de faible épaisseur ce qui leur confère des propriétés de flexibilité et de transparence inédites (cf. Fig. 3.2). Le second critère sur lequel les OLEDs sont intéressantes est économique. En effet, les matériaux organiques peuvent être déposés à la tournette (spin-coating en anglais), par évaporation, ou même par impression [Kohnen 09]. Ces procédés de fabrication leur offre un énorme potentiel industriel, surtout au regard du coût élevé de la fabrication des LED, inhérent aux procédés d'épitaxies actuellement employés.

Les dispositifs OLEDs ont déjà commencé à pénétrer le marché des afficheurs, avec leur

FIGURE 3.2 – Quelques exemples de dispositifs OLEDs. De gauche à droite respectivement : écran souple présenté par l'industriel LG, écran partiellement transparent, présenté par AUO (Source : oled-info.com) et lampe OLED imaginé par Blackbody.

apparition dans les smartphones et plus récemment dans des téléviseurs haut de gamme, mais sont encore quasi-absents du marché de l'éclairage qui représente pourtant près de 20% des consommations électriques mondiales. Pour ce dernier, les OLEDs semblent offrir une alternative élégante, innovante ainsi que très écologique, mais ne sont pas encore matures (cf. tableau 3.1). Leurs caractéristiques sont insuffisantes : (i) leur luminosité est encore trop faible, (ii) leur efficacité n'est pas suffisante (iii) leur durée de vie doit être allongée et (iv) leurs coûts de fabrication doivent être abaissés. Toutefois, confiantes dans l'amélioration rapide de leurs performances (cf. Fig. 3.3.a) les études de marché (cf Fig. 3.3.b) prédisent une évolution significative, dans la prochaine décennie, de la demande d'OLEDs pour l'éclairage.

Fort de ce marché grandissant et de son expertise pour les matériaux verriers, Saint-Gobain souhaite fabriquer des substrats "hautes performances" pouvant améliorer les efficacités des OLEDs à moindre coût. Comme nous le verrons par la suite, maîtriser l'aspect optique du fonctionnement de l'OLED reste une des étapes clefs dans l'amélioration de ses performances.

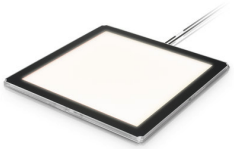
Technologies	Incandescent et halogène	Fluorescente	LED	OLED
Image				
Remarques	Source ponctuelle Lumière chaude	Source diffuse, Lumière froide Temps de chauffe Présence de mercure	Source ponctuelle et intense, lumière chaude recyclable à 98%	Source diffuse et façonnable extrêmement fine, flexible et transparente, lumière chaude aucun métal toxique
Efficacité et durée de vie actuelle	$\sim 15 lm/W$, 1000h	$< 100 lm/W$, 6000-15000h	$> 100 lm/W$, 25000-100000h	$< 60 lm/W$
Exemple	$70W$, $16 lm/W$, 2000h, 1€50 [1]	$23W$, $72 lm/W$, 10000h, 13€ [2]	$7W$, $91 lm/W$, >30000h, 7€50 [3]	$4W$, $25 lm/W$ 15000h, 240€ [4]
Coût effectif de l'éclairage par MégaLumen-heure [5] ($€.Mlm^{-1}.h^{-1}$)	**8,9** €	**2,6** €	**1,7** €	**165** €
Objectifs de performances, d'après [Mertens 12]	X	X	$[150 - 200] lm/W$	$[100 - 150] lm/W$

TABLE 3.1 – Synthèse comparative des différentes technologies en décembre 2013.

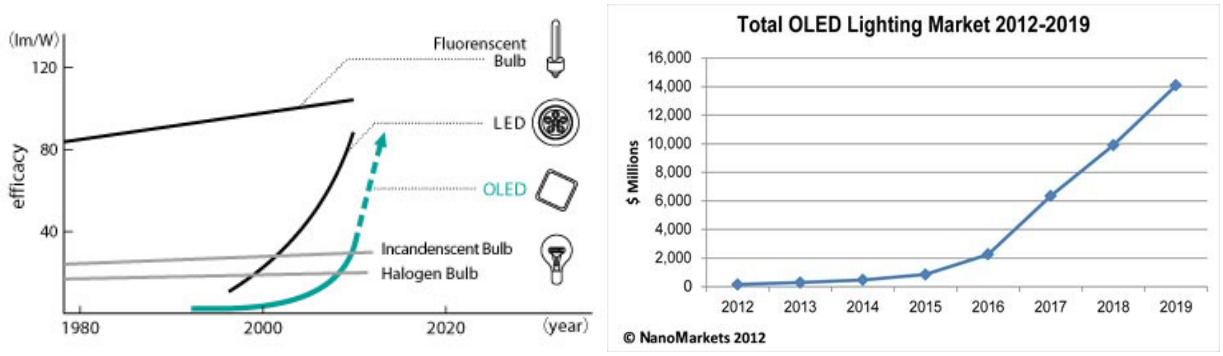


FIGURE 3.3 – Gauche : Evolution de l'efficacité de rayonnement des principales technologies d'éclairage, selon *SEMI Emerging Markets*. Droite : Evolution et prédiction de la demande. Reproduit avec la permission de NanoMarkets.

3.3 Le piégeage optique, un verrou technologique

Puisqu'il s'agit d'une source lumineuse excitée électriquement, son efficacité s'exprime en Lumen rayonnés par Watt d'électricité dissipé. De par sa nature opto-électronique, un certain nombre de critères rentrent dans l'évaluation des performances.

— Une conversion efficace d'énergie électrique en photons. Ce critère est, entre autres, exprimé par le rendement quantique interne qui renseigne sur la probabilité d'émission d'un photon par recombinaison électron-trou.

— Les photons émis dans la zone active doivent servir à l'éclairage/affichage. Pour cela ils doivent traverser et sortir hors de la structure sans être ré-absorbés. Ce second critère s'exprime par l'efficacité de rayonnement.

— Le spectre en fréquence de la lumière émise doit s'accorder avec la sensibilité oculaire des utilisateurs.

Il apparaît évident, derrière ces trois critères, que le fonctionnement et l'optimisation d'une OLED est un exercice pluridisciplinaire, bien au-delà des seules considérations optiques. Depuis la mise en évidence expérimentale par Tang *et al.* [Tang 87] de la première OLED opérant à basse tension en 1987, de nombreux travaux ont amélioré leur rendement quantique de conversion. L'utilisation de molécules phosphorescentes [Baldo 98] plutôt que fluorescentes permet aujourd'hui d'obtenir des OLEDs blanches dont le rendement quantique est proche de l'unité [Sun 06].

Fort des nombreux progrès effectués sur l'aspect électronique de l'émission, un des derniers

verrous qui impacte fortement leurs performances est de nature optique. En effet, seule une faible fraction η_{rad} de la lumière émise est rayonnée hors du dispositif, ce qui abaisse considérablement son efficacité. Par la suite, après avoir identifié l'origine de ce phénomène, nous chercherons à le supprimer. Nos travaux auront donc trait à l'amélioration de l'efficacité de rayonnement notée η_{rad}.

La recombinaison des porteurs de charge dans une OLED est un processus intrinsèquement aléatoire, ainsi l'étude optique d'une OLED se réduit à celle de l'émission de sources incohérentes dans un empilement planaire. Chaque matériau est supposé homogène, linéaire et isotrope et est caractérisé par son indice de réfraction n.[6] La transition électronique radiative (qui génère le photon) est modélisée par une source dipolaire aléatoirement orientée (une distribution de Dirac dans les équations de Maxwell). En raison du contraste optique entre les couches organiques ($n \sim 1.8$), le substrat verrier ($n \sim 1.5$), et l'air ($n \sim 1$), les transmissions aux interfaces *organiques-substrat* et *substrat-air* ne sont pas totales. Au premier ordre, seul les photons dont l'angle d'approche est inférieur à un angle dit critique peuvent s'échapper et rayonner. Les autres photons sont piégés par réflexion totale interne et sont alors perdus par réabsorption. La conséquence est telle que dans un empilement classique d'OLED, tel que représenté schématiquement sur la Figure 3.4, près de 75% des photons émis sont perdus conduisant à une efficacité de rayonnement η_{rad} de 0.25.

Cet effet se quantifie aisément à partir des lois de réfraction de Snell-Descartes. Cependant, une façon élégante et appropriée est de considérer les modes guidés de l'empilement [Yariv 84]. Dans cette approche, l'énergie émise par la source qui n'est pas rayonnée (i.e. piégée) est transférée à ces modes. Naturellement le nombre et la nature des modes varient avec la longueur d'onde et l'empilement considéré. Toutefois, pour une OLED qui opère dans le visible, on peut décomposer ces modes en deux catégories : des modes de substrat et des modes internes.

Puisque le substrat est généralement très épais, typiquement plusieurs centaines de microns, alors il existe de nombreux modes de substrat et l'analyse du transport de la lumière dans ce dernier peut être approché par l'optique géométrique. En revanche, les modes internes représentent les seuls canaux possibles pour le transport de l'énergie au

6. Bien entendu l'indice de réfraction ne représente qu'une première approximation, une réponse 'moyenne' de l'ensemble des charges qui constituent la matière. Cette réponse peut être localement affectée par la cinétique chimique telle que l'oxydation, etc.

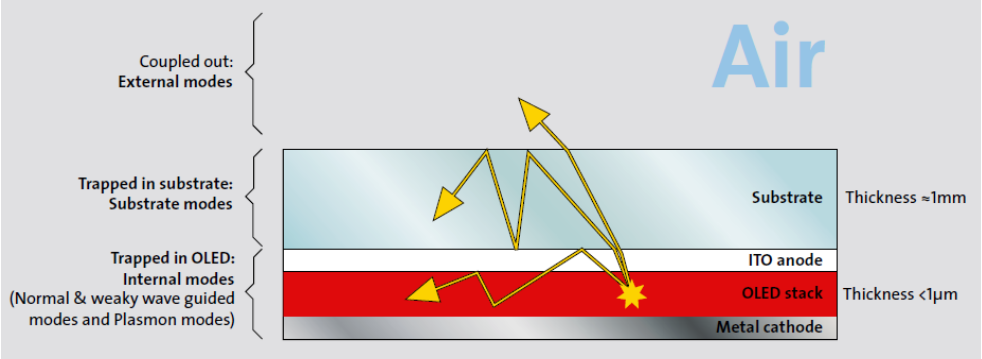


FIGURE 3.4: Vue schématique du problème d'extraction dans une OLED. La lumière émise dans la couche électroluminescente est en partie piégée dans l'empilement par réflexion totale interne. Source : Novaled

sein de l'empilement électrode/organique/électrode. Il en existe deux principaux, de natures radicalement différentes. Un mode Transverse Electrique (TE dont le profil d'intensité est décrit en Fig.3.5.a pour une OLED 'classique') qui est guidée dans l'électrode transparente et dans les couches organiques, mais qui s'étend bien au-delà des dimensions physiques de ces couches et "déborde" dans le substrat. Le second mode présente une polarisation Transverse Magnétique (TM) et est présenté dans la figure 3.5.b. Celui-ci apparaît comme lié à la cathode. Il s'agit d'un mode plasmonique tel que ceux précédemment étudiés - pour lesquels le champ électromagnétique décroît exponentiellement de part et d'autre de l'interface métal-diélectrique.

Pour une fréquence donnée, la propagation de ces modes dans le plan des couches est décrite par une constante de propagation $k_{//}$ qui, en raison des pertes par absorption, est un nombre complexe. On définit alors la longueur d'atténuation par $l_p = Im(k_{//})^{-1}$ qui vaut approximativement $5\mu m$ dans les OLEDs [Chang 13]. Il apparaît donc évident que les stratégies d'extraction de cette lumière piégée doivent être extrêmement efficaces et adaptées à ces mode guidés.

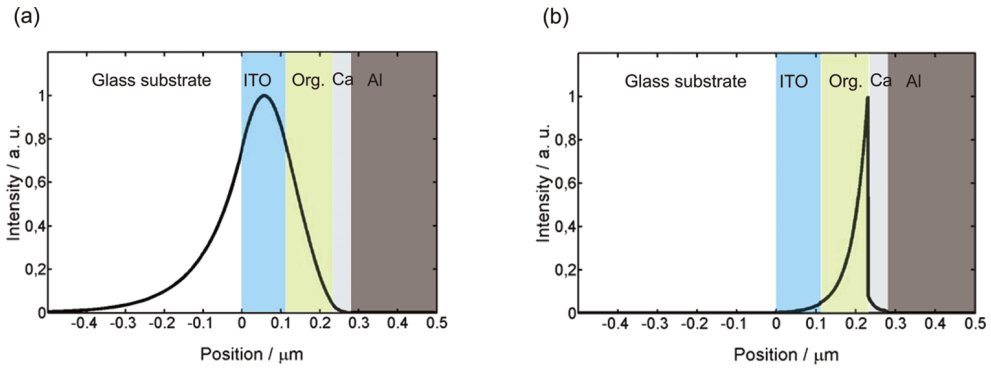


FIGURE 3.5 – Profils d'intensité des modes guidés fondamentaux supportés par une OLED où Org., Ca et Al représente la couche organique, la couche de calcium et une couche d'aluminium, respectivement. (a) Mode transverse électrique TE_0. (b) Mode transverse magnétique TM_0, reproduit avec permission d'après [Julian 11].

3.4 Etat de l'art des stratégies d'extraction

Depuis que le phénomène de piégeage optique a été identifié comme un des verrous technologiques à lever, de nombreux travaux ont été entrepris. L'objectif de cette section est de dresser un panel des différentes stratégies adoptées et de quantifier leurs bénéfices. Cependant cette tâche est loin d'être triviale pour plusieurs raisons. Les différents travaux œuvrant à l'extraction de la lumière dans une OLED considèrent généralement des architectures différentes. Parfois, la cathode est en argent, d'autres fois en aluminium ou encore en alliage, et de même pour chacune des couches la constituant. Ainsi, il est difficile de comparer des résultats s'ils n'ont pas été obtenus dans les mêmes conditions. De plus une attention particulière doit être apportée lors de l'évaluation de chaque solution : le gain d'extraction peut être contrebalancé par l'intervention d'autres effets, comme un plus faible taux de recombinaison ou une diminution du transport électronique. Citons comme exemple la structuration de l'anode par Koh *et al.* [Koh 10] qui, en mesurant une hausse de l'efficacité de rayonnement, ont également reporté une considérable augmentation de la résistivité de l'anode. Meerheim *et al.* ont dans leur travaux [Meerheim 10] proposé une façon pertinente de présenter et de quantifier chacun des mécanismes responsable des pertes d'énergie dans une OLED, voir Fig. 3.6. Il est remarquable que davantage de lumière soit piégée dans les modes guidés TE *Waveguided* et TM *Surface plasmons* (qui s'étendent sur une centaine de nanomètre) que dans le substrat de plusieurs microns voir centaines de microns d'épaisseur.

Aujourd'hui, les techniques proposées peuvent être classées en deux catégories. La première s'intéresse au découplage de l'énergie contenue (i.e. piégée) dans le substrat, et agit directement sur l'extraction de l'interface substrat-air (cf. flèche blanche dans la Figure 3.6). Ces solutions sont qualifiées d'externes par contraste aux approches qui s'attaquent à l'extraction de la lumière piégée 'plus profondément' dans l'OLED, à savoir dans les couches organiques, l'anode et la cathode (représenté par les flèches noir dans la Fig. 3.6). L'extraction de la lumière piégée est nécessairement liée à de la diffusion ; en fonction des mécanismes physique opérant, on identifie principalement 2 approches.

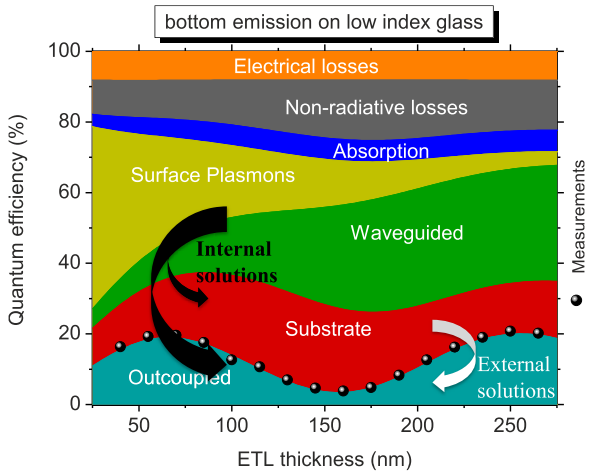


FIGURE 3.6 – Répartition des divers canaux de dissipation de l'énergie dans une OLED 'nue' (i.e. sans solution d'extraction) en fonction de l'épaisseur de la couche de transport électronique (ETL). La dissipation provient de mécanismes électroniques (en orange, gris et bleu) ou optiques (en dorée, vert et rouge). D'un point de vue optique, la lumière émise est soit piégée dans les plasmons de surface (surface dorée), dans le mode guidé TE (vert), dans le substrat (rouge). La fraction qui rayonne en dehors de l'OLED est représentée en bleu clair. Les flèches représentent les différentes stratégies d'extraction adoptées. Solution externe en blanc et interne en noir. Adapté avec permission d'après [Meerheim 10], © 2010 AIP Publishing LLC.

3.4.1 Réalisation de surfaces réfractives

L'idée la plus générale pour améliorer l'extraction de la lumière est de contrôler la réfraction aux interfaces pour limiter le phénomène de Réflexion Totale Interne (RTI). La loi de Snell-Descartes ($n_i sin(\theta_i) = n_t sin(\theta_t)$) nous informe que pour ce faire, il est possible

de réduire l'angle des photons incident (θ_i) ou de contrôler le contraste diélectrique entre les couches ($^{n_i}/_{n_t}$). Pour le contrôle de θ_i il a été proposé de modeler le dioptre substrat-air par l'ajout d'une macro-lentille ou d'un ensemble de micro-lentilles [Madigan 00, Moller 02] (cf. Figure 3.7-gauche). Dans ce cas, les photons piégés dans le substrat viennent frapper la surface avec un angle inférieur à l'angle critique de RTI et peuvent donc s'échapper.

Toutefois, ce procédé agit uniquement sur la partie de lumière piégée dans le substrat et n'agit pas sur la partie significative véhiculée par les modes guidées TE et TM. Pour s'en convaincre, il suffit d'observer le profil des modes internes (cf. figure 3.5) pour lesquels les champ EM au niveau de l'interface air-substrat sont nuls.

Afin d'augmenter la portée de cette technique, il a été proposé par Nakamura *et al.* [Nakamura 05] d'utiliser un substrat haut indice, c'est à dire de même indice de réfraction $n \sim 1.8$ que celui des couches organiques et de l'ITO. Dans ce cas précis, la lumière émise dans l'OLED traverse le dioptre *organique-substrat* sans réflexion/réfraction et se retrouve alors piégée uniquement dans le substrat. D'un point de vue modal, cela se traduit par une reconfiguration des modes avec la disparition du mode TE (en vert dans la Fig. 3.6). En principe, toute l'énergie associée peut atteindre le substrat puis être extraite par le réseau de micro-lentilles. C'est notamment ce qu'ont montré Meerheim *et al.* [Meerheim 10] (cf. Fig.3.8-droite) pour une OLED opérant dans le rouge. Ces derniers ont reporté une efficacité de $104lm/W$ à $483Cd/m^2$. De même Mladenovski *et al.* [Mladenovski 09], ont établi un rendement record de $183lm/W$ pour une OLED opérant dans le vert. Cependant, malgré les efficacités record annoncées, ces approches ne sont pas viables industriellement car l'utilisation de substrats haut indices *inorganiques* est onéreuse et soulève de nombreuses questions liées à leurs impact environnemental (en raison de la présence de plomb). L'attention s'est alors portée vers les matériaux organiques haut indices tels que certains plastiques / polymères. Mais, à l'heure actuelle, ces derniers souffrent d'une mauvaise perméabilité à l'oxygène, qui est une des causes du vieillissement prématuré des OLEDs. C'est pourquoi il a été recherché d'autres solutions, dites *internes* agissant directement sur les mode TE et TM afin de les découpler vers le substrat, ou mieux, directement vers l'air.

Afin de limiter l'émission des sources dans les modes de substrat et *a fortiori* d'augmenter l'efficacité de rayonnement, Tsutsui *et al.* [Tsutsui 01] ont proposé d'intercaler entre le substrat et les couches organiques une couche poreuse très bas indice ($n = 1.03$ - typique d'un aérogel). Cette couche agit comme un écran pour les modes de substrat qui ne sont plus (ou peu) excitable par les émetteurs.

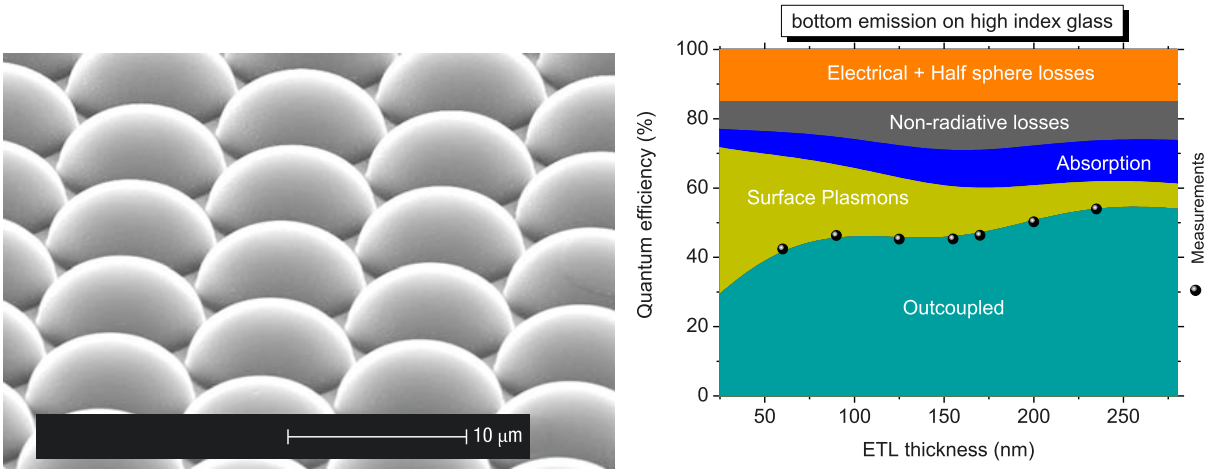


FIGURE 3.7 – Solution d'extraction de type réfractives. Gauche : exemple de réseau de micro-lentille pour lequel les photons incidents ne subissent qu'une faible réflexion et sont donc presque totalement transmis. Reproduit avec permission d'après [Sun 08], © 2008 Macmillan Publishers Ltd : Nature photonics. (b) Répartition de l'énergie obtenue pour une OLED constituée d'un substrat haut d'indice ($n = 1.8$) et d'une lentille hémisphérique, en fonction de l'épaisseur de la couche de transport électronique (ETL). Reproduit avec permission, d'après [Meerheim 10], © 2010 AIP Publishing LLC. La complémentarité de l'utilisation d'un substrat haut indice et de la solution d'extraction 'externes' permet d'extraire la quasi totalité de la lumière piégée dans le mode TE ainsi que dans le substrat.

Toujours en tirant partie de ces matériaux très bas indice, Sun *et al.* [Sun 08] ont exploité une micro-grille pour défléchir les photons piégés dans des directions pouvant s'échapper hors de l'OLED (se reporter aux rayons A et B dans la Figure 3.8.a pour la description du mécanisme). Leurs travaux reportent une efficacité d'extraction de 34% et une efficacité lumineuse de près de $68 lm/W$ en complément de micro-lentilles sur le dioptre air-substrat. Sur le même principe, en 2010 Koh *et al.* [Koh 10] ont exploré la micro-structuration de l'anode en ITO afin d'obtenir des propriétés de réfraction similaires (cf. Figure 3.8.b). Cependant, malgré l'augmentation de l'efficacité de rayonnement, cette approche a dévoilé un impact très négatif sur la résistance carré de l'anode.

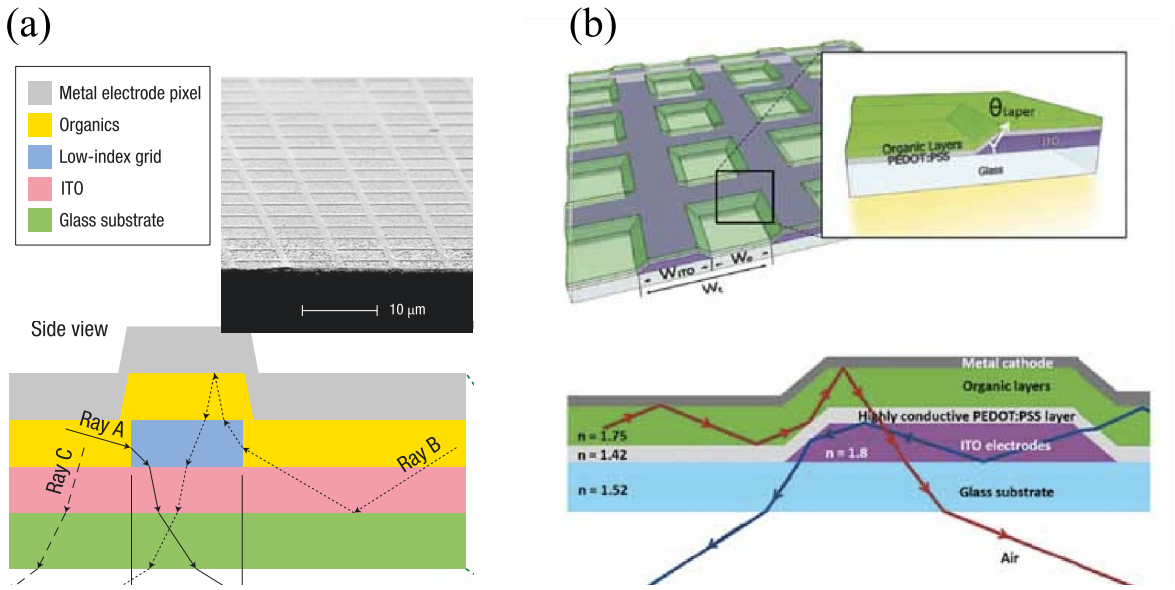


FIGURE 3.8 – Exemples de solutions réfractives. (a) Solution de micro-grille bas indice ($n = 1.03$) interposée entre la couche organique et l'électrode d'ITO. Adapté avec permission d'après [Sun 08], © 2008 Macmillan Publishers Ltd : Nature photonics.
(b) Micro-structuration de l'anode d'ITO. Adapté avec permission d'après [Koh 10], © 2010 John Wiley & Sons. Dans les deux cas, les rayons lumineux après réfractions sont défléchit dans des directions proches de la normale au substrat et peuvent donc s'échapper de l'OLED.

3.4.2 Réalisation de surfaces rugueuses

Les solutions précédentes souffrent en général d'un rendu colorimétrique qui dépend de l'angle d'observation, les rendants incompatibles avec l'éclairage. Cette dispersion an-

gulaire provient de la diffraction de la lumière par l'agencement ordonnée de la matière à l'échelle de quelques longueurs d'ondes. Afin de s'en affranchir, l'obtention de surfaces rugueuses dont le profil est aléatoire semble appropriée. Qui plus est, ces solutions peuvent être mises en œuvre par des procédés potentiellement bas coût (chimie de surface, effets thermiques, *etc*).
Pour l'obtention de rugosité, la planéité des couches doit être rompue. Les exemples de réalisations sont nombreux et sont parfois couplés à d'autres techniques d'extraction. Par exemple, rendre la cathode rugueuse (cf. photographie au microscope à balayage électronique de la figure 3.9.a) permet l'extraction du plasmon de surface. Citons également les travaux de Park *et al.* [Park 11] qui, par un jeu de contraintes thermiques, ont fabriqué une cathode fortement rugueuse (cf. Figure 3.9.b). Leurs travaux sont notamment intéressants car ils explorent des OLEDs flexibles fabriquées sans ITO. Il s'agit d'un avantage certain en raison du coût et de la quantité limitée disponible d'indium. Cependant, dans le cas où l'une des électrodes seulement est non-planaire, des défauts électriques peuvent apparaître et conduire à une forte diminution de la durée de vie du dispositif. Aussi il est préféré de garder constant l'espacement entre les deux électrodes le long de la surface émettrice. Ainsi, dans la référence [Koo 10], Koo *et al.* ont construit par dépôt successif une OLED dont le relief est sinueux et irrégulier (cf.Figure 3.8.c). Certes, les auteurs peuvent revendiquer d'avoir triplé les performances (i.e. l'efficacité de rayonnement) de l'OLED, mais il faut remarquer que l'OLEDs de référence présente une efficacité lumineuse initiale de $1lm/W$ qui a donc été améliorée jusqu'à $3lm/W$.

3.4.3 Autres approches remarquables

Comme il a été précisé, l'optimisation de l'OLED est un processus pluridisciplinaire impliquant de nombreux paramètres et nous ne pouvons prétendre faire une liste exhaustive de tous les travaux ayant oeuvré à leur amélioration. Toutefois il nous semble important de citer certaines contributions.

— L'épaisseur de l'empilement cathode-couches organiques - anode est typiquement de l'ordre de la longueur d'onde. En conséquence de quoi, des effets interférentiels de type cavité Fabry-Perot apparaissent. Ainsi la position exacte du plan source dans l'empilement est un paramètre très sensible comme en témoigne la figure 3.10-a qui

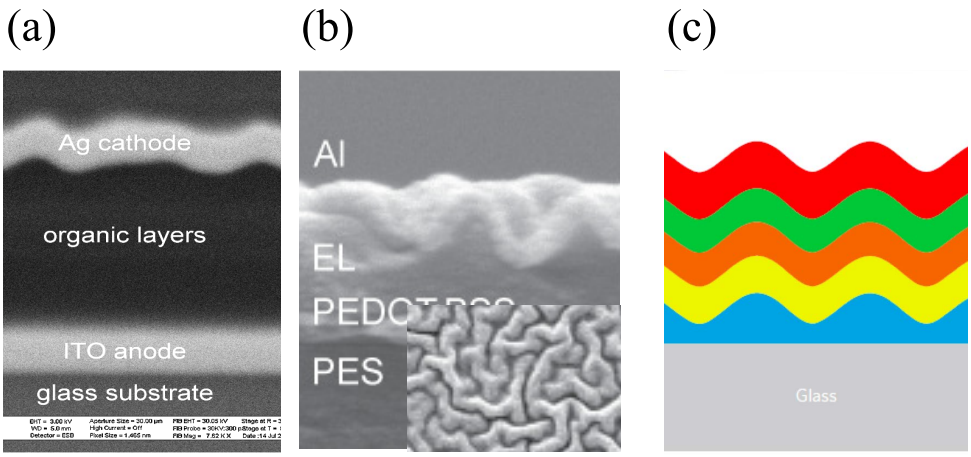


FIGURE 3.9 – Solutions d'extraction par rugosité. (a) Vue en coupe d'une OLED par Microscope Electronique à Balayage. Reproduit avec permission d'après [Löser 12]. L'OLED est constituée d'une cathode en argent faiblement rugueuse, des couches organiques et d'une anode en oxyde d'indium-étain, le tout déposé sur un substrat verrier. (b) Formation d'une cathode rugueuse par contrainte thermique. L'encart présente une vue de dessus de la cathode rugueuse. Adapté avec permission d'après [Park 11]. (c) Dépôt successif et fabrication d'une OLED à architecture non-planaire. Reproduit avec permission d'après [Koo 10], © 2010 Macmillan Publishers Ltd : Nature Photonics, .

présente l'efficacité de rayonnement (en %) des sources en fonction des distances émetteur-cathode d_c et émetteur-anode d_a, d'après [Mladenovski 09]. On observe des franges d'interférences plus marquées en fonction de la distance à la cathode puisque cette dernière agit comme un miroir. Les efficacités de rayonnement associées varient de près d'un ordre de grandeur : de quelques pour-cent au minimum jusque près de 20% au maximum (marqué par une croix). Une synthèse exhaustive de ces effets interférentiels dans le cas des LEDs est proposée dans la référence [Benisty 98].

— L'anode est un élément décisif de l'empilement OLED. Elle est usuellement décrite par deux paramètres, le coefficient de transmission qui quantifie la transparence de la couche et la résistance carré, quantité notoire qui caractérise le transport de charges dans des couches minces uniformes. En raison des contraintes liées à la faible disponibilité d'indium dans le monde, des alternatives à l'ITO sont recherchées. Dans cet esprit, plusieurs travaux ont exploré l'argent comme un candidat potentiel. Van de Groep *et al.* [van de Groep 12] ont étudié une nano-grille en argent (cf. Figure 3.8.b) et en parallèle Liu *et al.* [Liu 11] se sont intéressés à un ensemble de nano-fils d'argent interconnectés (cf. Figure 3.8.c). Ces approches sont d'autant plus intéressantes que la texturation de l'argent induit une forte rugosité capable d'extraire les modes. Encore plus récemment, Han *et al.* [Han 12] ont exploité les propriétés innovantes du graphène comme anode transparente et conductrice. Leur travaux font état d'une OLED dont l'efficacité est de $102 lm/W$.

— Sur une idée qui ne repose plus sur de la diffusion 'élastique', An *et al.* [An 10] proposent l'entremise de luminophores pour capter le champ évanescent des plasmons puis, par fluorescence, rayonner l'énergie en champ lointain.

Finalement, la solution qui, à ce jour, semble la plus prometteuse est l'incorporation d'une couche diffusante contenant des nanoparticules. Nous avons vu dans le chapitre I que la diffusion est proportionnelle au contraste diélectrique ($\Delta\epsilon$) entre le diffuseur et son environnement. On peut donc imaginer placer des billes de silice ($n = 1.5$) dans les couches hauts indices ou inversement de mettre des particules de dioxyde de titane ($n = 2.2$) dans le substrat, à proximité de l'anode. On peut même imaginer placer des bulles d'air ($n = 1$) au sein de l'OLED. Bien que cette approche soit intéressante d'un point de vue optique, il ne faut pas oublier que les autres aspects (électroniques, chimique, *etc*) imposent des contraintes matérielles.

Chang *et al.* [Chang 13] ont incorporé une couche diffusante $n = 1.5$ contenant des nano-

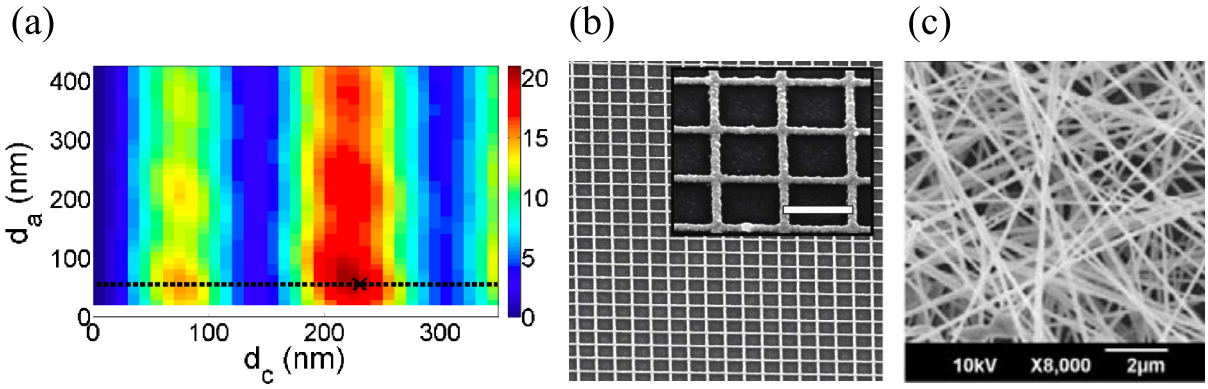


FIGURE 3.10 – Autres solutions d'extraction. (a) Mise en évidence et optimisation d'effets interférentiels au sein de l'empilement de l'OLED. Efficacité de rayonnement (en %) en fonction de la distance émetteur-cathode d_c et distance émetteur-anode d_a. Reproduit avec permission d'après [Mladenovski 09]. (b) Anode formée par une nano-grille d'argent. Reproduit avec permission d'après [van de Groep 12], © 2012 American Chemical Society. (c) Anode formée par un ensemble de nano-fils d'argent à percolation. Reproduit avec permission d'après [Liu 11], © 2011 SpringerOpen.

particules de TiO_2 (cf. Fig. 3.11). Cette approche leur a permis d'atteindre une efficacité proche de $46lm/W$ associée à un rendement quantique externe de 33% pour une OLED blanche. Ces résultats semblent être, en effet, un record d'efficacité. L'addition d'une solution d'extraction externe leur permet d'incrémenter cette efficacité jusque $62lm/W$. L'usage de telles particules diélectriques a par ailleurs fait l'objet d'une demande de brevet en 2009 [Nakamura 09]. Comme le montre la Fig. 3.11, le film diffusant agit à la fois sur le mode TE et sur le mode TM. Qui plus est, la nature aléatoire du positionnement des particules réduit considérablement la dispersion angulaire des photons extraits, et rend cette approche particulièrement adaptée pour l'éclairage.

Afin d'accroître l'impact de cette approche, il a été proposé [Lecamp 13] d'utiliser une couche diffusante composée d'un matériau haut indice ($n = 1.8$) de quelques microns tout au plus entre le substrat et l'anode. Puis de disperser dans cette dernière des diffuseurs diélectriques. Cette adaptation d'indice permet à cette couche d'extraire davantage en délocalisant fortement le mode TE et faiblement le mode TM et mène, toujours selon la même référence, à une efficacité d'extraction doublée tout en préservant la durée de vie de l'OLED.

Comme nous l'avons fait remarquer, les matériaux haut indice sont coûteux et nocif pour

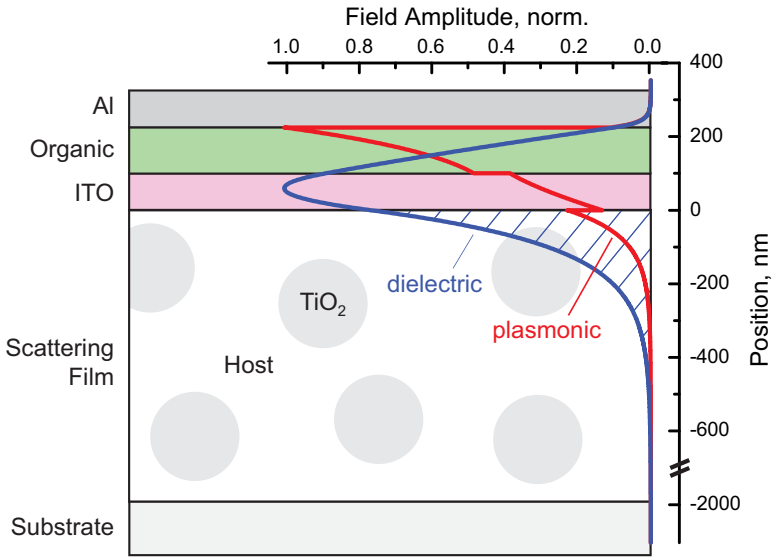


FIGURE 3.11 – Ajout d'une couche diffusante contenant des particules de dioxyde de titane entre l'anode et le substrat. La couche diffusante agit à la fois sur le mode *TE* dont le profil est présenté en bleu et le mode plasmonique *TM* dont le profil est présenté en rouge. Reproduit avec permission d'après [Chang 13], © 2013 AIP Publishing LLC.

l'environnement. Aussi, il est judicieux d'amincir cette couche de diffusion au maximum, mais la taille des diffuseurs (de plusieurs centaines de nanomètres), impose une épaisseur minimale au film, en deçà de laquelle, la rugosité conduit à des problèmes d'adhésion de couches, de diffusion des matériaux, *etc.* Pour ces raisons, la diminution proportionnelle de la taille des particules diffusantes est souhaitée. Toutefois, nous avons vu que la diffusion d'une petite particule diélectrique (sub-longueur d'onde) varie comme le carré de son volume. Sa diffusion devient donc rapidement insignifiante pour des particules de taille inférieure à 100nm. La piste que nous nous proposons d'aborder dans la suite est d'évaluer le bénéfice de l'usage de particules métalliques telles que celles étudiés précédemment. Nous allons explorer quelques règles de design afin d'optimiser leur rayonnement, minimiser leur absorption, *etc.*

3.5 Sur l'apport des nanoparticules métalliques

3.5.1 Une approche légitime

Afin de s'affranchir de la faible diffusion inhérente aux nanoparticules (NPs) diélectriques, les NPs métalliques qui exploitent les effets de résonances électroniques représentent une approche prometteuse. En effet, nous avons mis en évidence dans les chapitres précédents que la section efficace de diffusion de telles particules est extrêmement élevée ; d'autant plus élevée lorsque l'on se place à leurs fréquences de résonance, lesquelles peuvent dans certains cas être accordées à souhait dans tout le spectre visible.
La question de leur intérêt pour des applications en opto-électronique est, qui plus est, largement légitimée par l'essor des techniques ascendantes de fabrication (ou bottom-up) telle que la synthèse chimique qui permettent d'abaisser significativement leurs coûts de production. Bien que l'utilisation de telles particules pour le (dé)couplage de la lumière n'en soit qu'à ses prémices, elle représente une approche originale avec un fort potentiel. Par ailleurs, de telles particules ont déjà été étudiées pour le piégeage de la lumière dans des cellules solaires. Historiquement, Stuart & Hall [Stuart 96] ont été les premiers à mettre en évidence les bénéfices des NPs métalliques dans des structures semi-conductrices. Plus récemment Catchpole *et al.* [Catchpole 08] se sont intéressés au problème, en apparence simple, de l'étude de la diffusion d'une onde plane par une nanoparticule métallique déposée sur un substrat semi-conducteur. [7] Leurs travaux prédisent qu'en variant la géométrie de la particule, la fraction de lumière diffusée dans le substrat varie du simple au double (cf. Fig. 3.12-a) et que l'ajout d'une petite hémisphère exalte la distance du photon dans la couche semi-conductrice d'un facteur 30 (cf. Fig. 3.12-b). Ainsi, à absorption égale (dans la couche semi-conductrice), ces nanoparticules permettent de diminuer l'épaisseur (et donc le coût) de la dite couche d'un facteur *30*. On comprend donc l'intérêt porté à ces travaux. Toutefois, ces exaltations apparaissent comme très dépendantes de la géométrie de la particule, et ne sont pas nécessairement liées à sa taille.
Récemment les travaux sur le sujet ont été mis en perspective dans un article de synthèse [Atwater 10] où les auteurs ont recensé plusieurs mécanismes par lesquels des particules

7. Précisons que l'inclusion de telles particules au sein des couches semi-conductrices soulève de nombreuses questions quant à leur impact sur la diffusion/recombinaison des porteurs. En effet, pour les porteurs, les particules métalliques agissent comme des pièges et augmentent les vitesses de recombinaison. Cet effet néfaste peut être, semble-t-il, évité par une passivation de la surface des particules par des matériaux diélectriques.

plasmoniques peuvent améliorer le rendement des cellules solaires. Bien entendu les architectures (i.e. l'empilement et les matériaux) des cellules solaires et des OLEDs sont radicalement différentes ; toutefois, puisque le problème de couplage et de découplage sont intimement liés par des considérations de réciprocité, alors ces mécanismes peuvent également être bénéfiques dans le découplage de la lumière piégée dans les guides d'ondes. Ainsi, il est possible d'exploiter la forte diffusion des NPs pour découpler la lumière, ou encore, tirer parti de l'exaltation du champ EM dans l'environnement immédiat de la particule pour augmenter l'émission des sources. Dans ce dernier cas, on parlera de nano-antennes [Bharadwaj 09].

Dans la réalité, le découplage de la lumière dans un guide d'onde s'effectue par un ensemble de NPs et représente donc un problème complexe qui implique un nombre extrêmement grand de degrés de liberté sur la forme, la position et le nombre de NPs présentes. Aussi, dans la suite, nous allons nous recentrer sur l'étude, la compréhension et l'amélioration du processus de diffusion à l'échelle d'une nanoparticule individuelle.

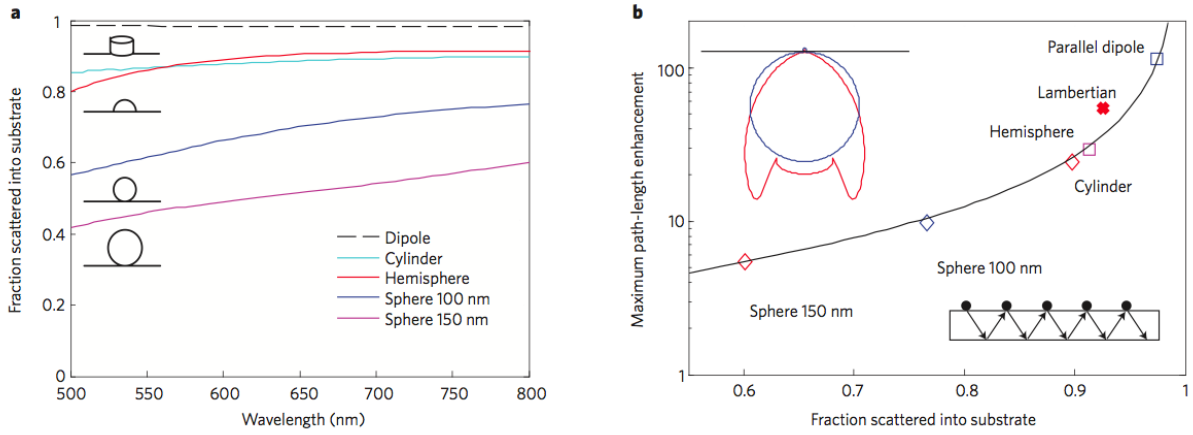


FIGURE 3.12 – Diffusion d'une onde plane en incidence normale venant de l'air par une particule unique posée sur un substrat semi-conducteur. (a) Fraction de la lumière diffusée dans le substrat pour différentes géométries en fonction de la longueur d'onde de l'onde plane incidente. (b) Prédictions de l'exaltation du chemin optique d'un photon diffusé dans une couche semi-conductrice dans un modèle simpliste de diffusion multiple. Reproduit avec permission d'après [Catchpole 08], © 2008 AIP Publishing LLC.

3.5.2 Ingénierie de polarisabilité

Dans cette section, nous souhaitons apporter quelques pistes de réflexion concernant l'ingénierie de nanoparticules pour le (dé)couplage dans des guides d'onde. Nous avons mis en évidence dans le chapitre I que la diffusion de NPs sub-longueur d'onde est décrite par le rayonnement du moment dipolaire induit. De manière naturelle, le premier paramètre accessible est donc le contrôle de l'orientation de ce dipôle dans un guide d'onde. Considérons un film mince de verre ($n = 1.5$) d'épaisseur w, entouré d'air. Cette géométrie est loin de celle de l'empilement d'une OLED, certes, néanmoins elle est suffisante pour décrire le phénomène de piégeage rencontré dans les OLEDs.
Considérons un dipôle au centre du film. Soit P_{ref} la puissance totale émise par le dipôle. Cette puissance se décompose en une partie piégée P_{gui} et une partie rayonnée en champ lointain P_{rad}, celle que nous souhaitons maximiser. On définit alors l'efficacité de rayonnement par $\eta_{rad} = \frac{P_{rad}}{P_{ref}}$.

Aspect numérique Le calcul de $P_{ref} = \frac{\omega}{2} Im\left[\mathbf{E}.\mathbf{p}^*\right]$ avec $\mathbf{p}$ le moment dipolaire de la source requiert une connaissance précise du champ électrique à la position de la source. Ce dernier s'obtient par résolution des équations de Maxwell en effectuant une décomposition [8] en ondes planes dans chaque couche de l'empilement et en imposant les conditions de continuité des champs. De façon quasi-similaire, [9] on remonte à la puissance rayonnée P_{rad} par une seconde décomposition en onde plane.

Discussion L'influence de l'épaisseur du film w sur les efficacités de rayonnement (resp. de piégeage) est présentée dans la figure 3.13 pour les deux états de polarisation possibles de la source. Toutes les quantités sont normalisées par la puissance P_b émise par cette même source dans un milieu homogène d'indice $n = 1.5$. Par définition, P_{ref}/P_b correspond au facteur de Purcell de la source dans le guide. Cette puissance est la somme de (i) la puissance rayonnée P_{rad}/P_b (surface verte) et (ii) la puissance guidée P_{gui}/P_b (surface bleue). Pour les 2 polarisations, P_{ref}/P_b est proche de l'unité et présente des oscillations que nous attribuons à des interférences de cavité. La fraction rayonnée (resp. piégée) fluctue autour de la valeur prédite par les lois de l'optique géométrique.

8. La décomposition porte sur un chemin défini par $k_{//} \subset \mathbb{C}$ pour contourner les singularités dues aux modes guidés du film mince.

9. Ici l'intégrale porte sur un chemin défini par $k_{//} \in [-k_0, k_0] \subset \mathbb{R}$ pour ne considérer que les ondes planes rayonnant dans l'air.

Pour une source polarisée perpendiculairement au film (Fig. 3.13-c), en moyenne, 90% de la lumière émise est piégée, et $\eta_{rad} \sim 0.1$. Le résultat remarquable, et pourtant évident, est que cette efficacité est triplée lorsque l'on considère un dipôle polarisé parallèlement au film (cf. Fig 3.13-b). Bien évidemment, ces valeurs sont fortement influencées par la nature du matériau, par la position transverse de la source, *etc.* Néanmoins, et dans l'approximation où une particule se comporte comme un dipôle, il est primordial que ce dernier soit parallèle au film plutôt que perpendiculaire pour extraire la lumière piégée.
On observe pour le dipôle vertical que l'amincissement du film mène à une baisse drastique de la puissance piégée. Il s'agit du résultat examiné dans la réf. [Tsutsui 01] qui a conclu que l'amincissement extrême des couches émettrices pouvait jouer un rôle significatif pour l'extraction en limitant la puissance piégée.

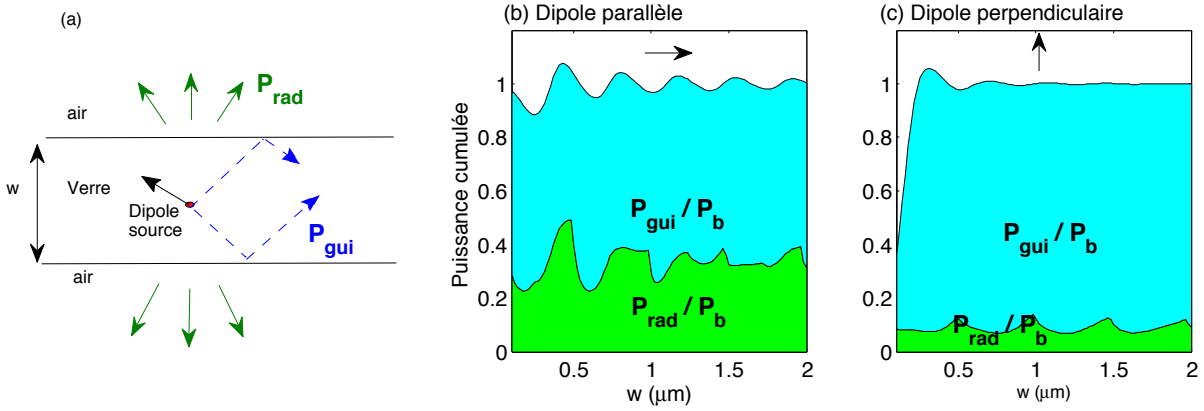


Figure 3.13: Effet de la polarisation sur l'efficacité de rayonnement (en vert) et de piégeage (en bleu). (a) Schéma du système considéré : une source dipolaire centrée dans un film de verre ($n = 1.5$) d'épaisseur w. La longueur d'onde est fixée à $\lambda_0 = 550nm$. Toutes les quantités sont normalisées par la puissance émise par cette même source lorsqu'elle rayonne dans un milieu uniforme infinie d'indice $n = 1.5$. Ainsi la puissance totale rayonnée, dans cette normalisation est égale au facteur de Purcell. (b) Cas d'un dipôle polarisé parallèlement au film. (c) Cas d'un dipôle polarisé perpendiculairement au film.

En notation matricielle, la réponse dipolaire $\mathbf{p}$ d'une particule est liée au champ électrique incident $\mathbf{E_{inc}}$ par un tenseur de polarisabilité chromatique α qui dépend naturellement de l'indice, de la forme et de la taille de la particule.

$$\mathbf{p} = \epsilon_0 \epsilon_{ref} \alpha \mathbf{E_{inc}} \text{ with } \alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{yx} & \alpha_{zx} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{zy} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}.$$

Dans le cas d'une particule isotrope telle qu'une sphère, ce tenseur est un scalaire et le dipôle induit est toujours parallèle au champ incident. Afin d'améliorer l'efficacité rayonnée, il faut que la réponse dipolaire de la particule, à savoir son dipôle induit, soit parallèle au film.
Pour un tel contrôle nous pouvons (i) judicieusement positionner la particule là où le champ incident est parallèle au film ou (ii) contrôler sa polarisabilité. La première approche semble davantage relever de l'optimisation du système que de l'ingénierie de particules diffusantes. Aussi, l'objet de la suite de nos travaux sera de manipuler les coefficients de la polarisabilité afin que ces particules supportent un fort dipôle parallèle au guide (i.e. selon x ou y), et cela, en (presque) toutes circonstances.

3.6 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une application optoélectronique spécifique : les OLEDs. Ces dernières souffrent d'une faible efficacité en raison d'un phénomène de piégeage de la lumière par réflexion totale interne dues aux propriétés optiques des matériaux la constituant. La synthèse des stratégies adoptées jusqu'ici pour limiter cet effet préjudiciable montre que l'extraction des photons autrement piégés passe nécessairement par la maîtrise des phénomènes de diffusion. Malgré l'ensemble des approches adoptées, diffraction par des réseaux, rugosité, texturation, *etc*, il reste encore du chemin à parcourir avant d'atteindre l'objectif des $100 lm/W$ qui rendrait les OLEDs économiquement viables pour l'éclairage. Pour atteindre cette objectif, il semble primordial de pouvoir extraire la lumière sur des distances inférieures à quelques microns (la distance de propagation typique des modes *TE* et *TM* de l'OLED). Or à ce jour, aucune solution n'est capable d'agir significativement sur de telles distances. Cependant aucune des solutions discutées ne s'est intéressée aux propriétés individuelles de diffuseurs sub-longueur d'onde. Pourtant nous avons vu dans les précédents chapitres que les propriétés de ces derniers peuvent être largement contrôlées en employant des composés métalliques ou métallo-diélectriques. Aussi, ce chapitre apporte un questionnement fondamental sur le possible apport des NPs métalliques pour le découplage de la lumière au sein des dispositifs opto-électroniques.

L'utilisation de particules métalliques pour le découplage n'en est assurément qu'à ses prémices puisque nous n'avons fait qu'énoncer des pistes qui restent à explorer. La façon de modeler chaque particule pour manipuler les composantes élémentaires de sa polarisabilité et la vérification de leurs propriétés d'extraction à l'échelle d'une particule et d'un ensemble de particules sont autant de perspectives qui seront explorées dans les prochains chapitres du manuscrit.

Chapter 4

On a new paradigm for light extraction

Controlling the interaction of light with particles at a nano-scale is a challenge for nanophotonics researchers and impact many technologies, such as integrated optical circuits, sensing, lighting and energy management. In this chapter we propose a new approach which uses engineered directive nanoparticles, to efficiently decouple the guided light into free-space radiations. The underlying mechanism takes advantage of a small electric field variation at the nanoparticle scale to induce a "polarization conversion", which renders the nanoparticle induced dipole moment perpendicular to the polarization of the incident light.

Sommaire

4.1 On the need of polarization conversion 62
4.2 Theoretical considerations 64
4.3 Proof of concept 66
4.4 Extraction performances in guided optics 69
4.5 Far-field directivity and light trapping capabilities 72
4.6 Impact of the transverse positioning 74
4.7 Conclusion 76

4.1 On the need of polarization conversion

The realization of devices able to efficiently couple or decouple light from free space to electromagnetic guided modes impacts many technologies, such as integrated optical circuits, sensing, lighting and energy management. For instance, we have seen in chapter III that, for light emitting devices, a significant part of the emitted light remains trapped because of the presence of guided modes and then absorbed if the film flatness is not broken. In thin-film-based solar cells, the reciprocal situation occurs, and coupling of incident photons to guided modes (also called light trapping) increases the absorption efficiency. For films with small thicknesses, classical extraction solutions based on surface patterning or on embedding micron-size inclusions are not suited. Indeed, non-planar surfaces suffer from usual problems associated with material adhesion, thermal mismatch, electrical short-cuts. For that purpose, nano-scatterers with deep sub-wavelength dimensions are preferred, but this approach suffers from a relatively low efficiency since the scattering scales with the square of the scatterer volume. To increase the efficiency, we have seen in chapter I and II that metallic nanoparticles (NPs) that exploit collective electron oscillation resonances are a promising route. They provide large scattering cross-sections, up to 10 times the NP size at their dipolar resonance. The latter that occurs in the visible range for silver particle may be red-shifted by increasing the dielectric constant of the host material (cf. Eq. 1.18). Further tuning up to the near infra-red was shown to be possible with, for instance, metallo-dielectric core-shell compounds.

There are now some experimental evidences that light scattering from metal NP arrays increases the performance of thin-film solar cells [Atwater 10, Ferry 10]. In comparison, the use of individual NPs to improve the extraction efficiency of light emitting devices is much less studied and most of the underlying physical effects remain to be explored for future applications.

To simplify, two effects may be exploited [Gu 11]. If the NP is located in the vicinity of the quantum emitter, near-field coupling may directly impact the emitted light, the NP acts then as an antenna. We do not intend to investigate this mechanism hereafter, but rather we focus our attention on the extraction of light trapped into guided modes. Indeed, if the NP is located far enough, one may consider that part of the emitted photons is first coupled into guided modes, before further interacting with the NP. The interaction may lead to extraction, absorption, reflexion or even conversion into other guided modes.

Through reciprocity argument, we will show that some of our results are also applicable for light trapping.

We have seen in the first chapter that very small NPs usually behave like electric dipoles at visible frequencies, with an induced dipole moment parallel to the incident electric or to one of its component (i.e. the polarizability tensor is diagonal). Embedded into a dielectric slab waveguide and illuminated by a transverse magnetic (TM) guided mode (such as a surface-plasmon mode in the presence of a metallic electrode) the NP acquires a dipole moment dominantly perpendicular to the stack. This is a misfortune for extraction since most of the radiated energy remains trapped by total internal reflection. For best performance, NPs should redirect light by acquiring a dipole moment parallel to the interfaces. Thus a "polarization conversion" between the incident electric field $\mathbf{E_{inc}}$ and the induced dipole moment $\mathbf{p}$ has to be achieved, as depicted in Fig 4.1. This requires to design NPs with mesoscopic dimensions whose optical response is not governed by the diagonal term of its polarizability, so that the classical electric-dipole behavior is overcome. Engineering NP shapes for energy management has recently emerged, but until now most efforts focussed on light trapping in thin semiconducting layers [Ferry 10, Catchpole 08]. With the exception of the works in [Mirin 09, King 11], we are not aware of any NP design capable of scattering light in a direction dependent on the NP orientation. In [King 11], this is achieved with cup-like gold NPs, yet the capability of the cup to redirect light at 90° or to extract a guided mode is not documented. Up to our knowledge, the possibility of achieving directive and efficient light extraction through polarization conversion, as we show hereafter, is a new design recipe not studied in previous works.

As a reference system, we assume that the NP is embedded in a symmetric slab waveguide illuminated by the fundamental TM_0 guided mode. The analysis is performed in two-dimensions - the geometry being invariant along the direction transverse to the plane of Fig.4.1. Note that in 3D, polarization conversion is also required for extracting the light from TM guided modes for which, unlike TE modes, the induced dipole is dominantly perpendicular to the stack. Our goal is not to achieve a quantitative evaluation of 3D real situation (a task that depends on the actual thin film stack and that is much more demanding in terms of computational resources), but rather to derive design guidelines and recipes and to obtain an estimation of the capabilities and performance of the approach. The following numerical results are all obtained with a fully-vectorial frequency-domain aperiodic-Fourier Modal method (a-FMM)[Besbes 07, Silberstein 01] and the chromatic

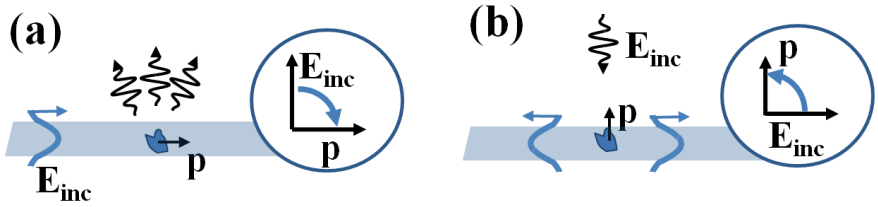


Figure 4.1: Polarization conversion for coupling-decoupling free-pace normally-radiated waves and TM guided modes with a NP. (a) Decoupling: an incident TM guided mode is scattered into free space radiation by a NP. For best performance, the induced dipole should be parallel to the interfaces, i.e. perpendicular to the dominant electrical component of the incident field. (b) Coupling: a normally-incident wave with a polarization parallel to the interface is scattered into a TM guided mode. Again as shown in the inset, the polarization of the induced dipole should be perpendicular to the incident electric field for best performance. Reprinted with permission from [Jouanin 14], © 2014 AIP Publishing LLC.

silver metal permittivity is taken from [Johnson 72].

The chapter is organized as follow. The theoretical background on how to engineer nanoparticle that implement polarization-conversion is provided in the section II. In section III we give a proof of the concept with 2D numerical simulations. As supported by sections IV and V, polarization conversion may open new prospects to couple-decouple light especially in lighting or photovoltaic devices involving sub-wavelength NPs.

4.2 Theoretical considerations

The aim of this section is to design sub-wavelength nanoparticle geometries that can be polarized with a strong dipole moment perpendicular to the incident electric field. To this end, we start with the assumption that plasmonic resonances are characterized by quasi-normal modes $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \tilde{\omega})$, see details in [Bai 13]. The quasi-normal modes are solutions of sourceless Maxwell's equations with complex frequencies whose imaginary part is proportional to the mode lifetime. Then the coupling (or excitation) coefficient of the resonance by an arbitrary incident electric field ($\mathbf{E_{inc}}$) is,

$$C_m = \frac{-\omega\epsilon_0}{(\omega - \tilde{\omega_m})} \int_{\mathbf{V_{NP}}} \Delta\epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E_{inc}}(\mathbf{r}) \cdot \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \tag{4.1}$$

where the integral runs over the particle volume, $\Delta\epsilon(\mathbf{r})$ is the dielectric contrast due to the presence of the particle. The integral is obtained from the general form of Lorentz reciprocity theorem.

Consider Eq. 4.1 in the specific (and much simpler) case of a 2D geometry (invariant along y) illuminated by TM plane-wave $\mathbf{E_z}(x) = E_0\mathbf{u_z}\exp ikx$. For frequency close to the resonant frequency of the particle (i.e. $\omega \sim \tilde{\omega_m}$), the frequency dependance reduces to iQ_m [1], and, by further expanding the incident electric field around the 'center' of the particle, the coupling coefficient reduces to,

$$C_m = iQ_m\epsilon_0 \mathrm{E}_0 \int_{\mathbf{V_{NP}}} \Delta\epsilon(\mathbf{r})\left[(1 + \mathrm{ikx}{+}...)\mathbf{u_z}\right] \cdot \tilde{\mathbf{E}}\,(\mathbf{r})dxdz. \tag{4.2}$$

The equation shows that the coupling coefficient reveals a multipolar expansion. For instance, the first term $\epsilon_0 \mathrm{E}_0 \int_{\mathbf{V_{NP}}} \Delta\epsilon(\mathbf{r})\mathbf{u_z} \cdot \tilde{\mathbf{E}}\,(\mathbf{r})dxdz$ is proportional to the z-component of the particle electric dipole moment (p_z), and so on for higher order terms. Usually, for sub-wavelength NPs, all terms but the first one are omitted because they correspond to perturbative terms. Indeed, for vanishingly small NPs, the incident field does not vary much at the particle scale, and similar assumption is often made for the electric field in small resonant particles.

As a requirement for polarization conversion, we see that the NP vertical dipole moment p_z shall be null. Clearly, we are facing a fundamental issue that can not be solved for vanishingly small particles.

Thus, let us focus on the second term in Eq. 4.2 that is proportional to the local variation of the incident electric field. Is it possible to tailor the particle shape to increase this channel of coupling?

For this term to become prominent, the resonance must support an odd-symmetrical and vertical electric field $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$. In that precise case the particle electric field (at resonance) matches the incident field variation and may be excited.

These features are encountered in the fundamental resonance of U-shape nanoparticles that were investigated in chapter II. Such geometries have received much attention from the metamaterial community [Petschulat 10, Zhou 07] because of their magnetic charac-

1. I am grateful to Dr. Y. Boucher for pointing out this simplification and the fact that controlling the quality of the resonance impact the coupling coefficient.

ter, but never with the perspective of tailoring angular diagram or achieving polarization conversion.

Let us note that several works have proposed to account for this mechanism of excitation by introducing magneto-optical coupling coefficients in the polarizability of the particle [Vehmas 12, de Baas 10]. These approaches are closely related to ours since local variations of $\mathbf{E}$ induces a $\mathbf{H}$ field (through Maxwell-Faraday equation $(\nabla \times \mathbf{E} = -i\omega\mu(r,\omega)\mathbf{H})$). But here we emphasize that all the physics is *electric*, the magnetic character of the incident field does not play any role. Even though the mode supported by a NP may present a magnetic character, this effect is mesoscopic and is understood in the frame of electric circulation of microscopic electric current.

4.3 Proof of concept

For the sake of illustration, we start by the study of an isotropic "O" shape NP in air whose dimensions (see details in the caption of Figure 4.2) are adjusted such that the dipole resonance occurs at near infrared wavelengths. Figure 4.2.a shows the scattering efficiency Q_{scatt} as a function of the wavelength for several incidence angles θ_{inc} of the illuminating plane-wave. The dipole resonance at $\lambda = 785nm$ offers a scattering efficiency Q_{scatt} close to 8, almost independently of the incident beam direction. Although dipolar resonances are of great importance for many applications, the “O”- induced dipole moment rotates with the angle of incidence of the illuminating beam, as evidenced by the radiation diagrams plotted just above the spectra. This behavior is typical of isotropic (or weakly anisotropic) NPs and cannot provide polarization conversion. In contrast, the angular diagram of the "U" (Fig. 4.2b) remains almost unchanged as θ_{inc} varies from 0 to 90°, signature of the horizontally induced dipole moment. Note that the U dimensions (see details in the caption of Fig. 4.2) have been optimized to present a fundamental resonance at frequency close to that of the "O" with the same scattering efficiency for $\theta_{inc} = 0$. As θ_{inc} varies from 0° to 90°, the scattering efficiency lowers from 8 to 1 (note that 1 is a relatively large efficiency compared to the efficiencies of dielectric or silver bulk NP of the same size).

The key ingredient behind the directivity feature lies in the far-field radiation of the two opposites vertical currents which almost [2] cancel due to destructive interferences. Thus, at

2. Indeed, reciprocity argument implies that if a plane wave from θ_{inc} couples to the NP resonance, then at resonance, the NP radiates in the said direction.

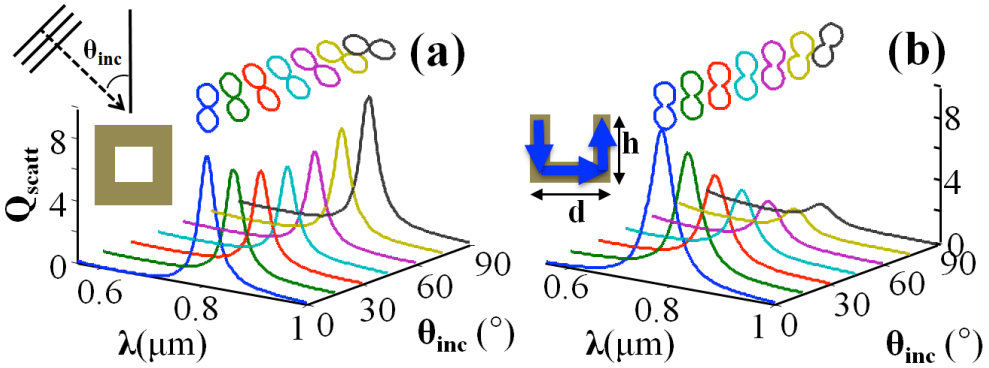


Figure 4.2: Scattering efficiencies and normalized radiation diagrams of "O" and "U" NPs, illuminated by a TM-polarized plane-wave incident from air for various angles of incidence θ_{inc} (see the central inset). The upper insets represent the normalized radiation diagrams at the resonance wavelength. (a) "O" NP composed of a square dielectric (n = 1.5) core covered with a 5-nm-thick silver shell. The core size is 60nm×60 nm. (b) Silver "U"-NP made in air. The blue arrows sketch the microscopic current of the resonance mode. The dimensions are $h = 60nm$, $d = 70nm$ and the wire thickness is 10 nm. Reprinted with permission from [Jouanin 14], © 2014 AIP Publishing LLC.

frequencies close to the resonant frequency, the radiation diagram dominantly results from the horizontal current induced in the horizontal wire of the "U". Actually, one may note a slight tilt in the radiation diagram for $\theta_{inc} = 90°$. The latter originates from a residual contribution of a symmetric resonance near $\lambda = 500nm$.

In agreement with section 4.2, for $\theta_{inc} = 90°$ (and unlike normal incidence) the incident field cannot directly couple to the induced current in the horizontal wire of the "U". Here, the coupling is provided by the vertical arms with the previously described mechanism. Indeed, in spite of the tiny scale of $\sim \lambda/10$ of the NP, the field experienced by the two arms is slightly out of phase. The phase difference $exp(ikd)$ with k being the free-space wave number in the background medium, is sufficient to excite the odd-symmetric resonance of the "U". Actually, from Eq. 4.2, one can show that the excitation efficiency is proportional to $(kdsin(\theta_{inc}))^2$ for small d and thus scales as $(d/\lambda)^2$ for $\theta_{inc} \sim 90°$.

As θ_{inc} increases up to 90°, the scattering efficiency of the resonant "U" drops to 1, but the radiation diagram remains largely unchanged: polarization conversion is achieved. As we shall see now, in guided optics, this perspective may offer new opportunities for coupling-decoupling TM-polarized guided modes to free space radiations, even at the level

of a single NP.

4.4 Extraction performances in guided optics

We now assume that the "U" and the nano-shell "O" NPs are buried in a simple symmetric waveguide, a glass (n = 1.5) slab with a thickness w and with air claddings. First the "U"- and "O"-NP dimensions are adjusted to resonate both at $800nm$-wavelength in the host material with a 1.5 refractive index. The "U" dimensions become $d = 70nm$, $h = 50nm$ for a silver wire thickness of $20nm$. Similarly the square size of the "O" and the shell thickness become $64nm$ and $8nm$, respectively. Then using the a-FMM, we numerically model the scattering of every NP under illumination by the fundamental TM_0 guided-mode of the slab. Four important quantities are calculated: the modal reflectance R and transmittance T into the backward- and forward propagating TM_0 modes, the total scattered efficiency S into all the higher-order guided modes (if any), the NP absorption A and the extraction efficiency β^θ into the claddings within a cone of opening angle θ, β^π denoting the fraction of light extracted in all angular directions (see the inset in Fig. 4.3.b).

Figure 4.3 compares the performance of the "U" and "O" NPs, when the NPs are located right in the centre mirror-symmetry plane of the slab. Because the z-component of the TM_0 electric-field is null in this plane, the NP resonances are excited only by the transverse electric-field component of the incident mode, and the case is particularly suited to test the impact of polarization conversion for extraction. For comparison purposes, we also explore an Ag and a TiO_2 particle with the same size as the nano-shell. As evidenced by Figs. 4.3, the NPs offer radically different scattering behavior: the nano-shell (Fig.4.3-a) presents a strong interaction with a high reflectance (blue area), a large absorption (red area) and with a strong scattering into higher-order guided-modes (black area). In contrast, the 'U' (Fig.4.3-b) weakly excites all these channels and its interaction is almost exclusively dominated by the extraction of the trapped light (green area). The benefit of the 'U' is also remarkable if compared to the Ag particle (Fig.4.3-c) whose weak interaction does not efficiently extract light. The interaction of the dielectric NP (Fig.4.3-d) is not even perceptible at the figure scale. In addition, one may note the periodic (with w) peaks that are attributed to Fabry-Perot interference effects.

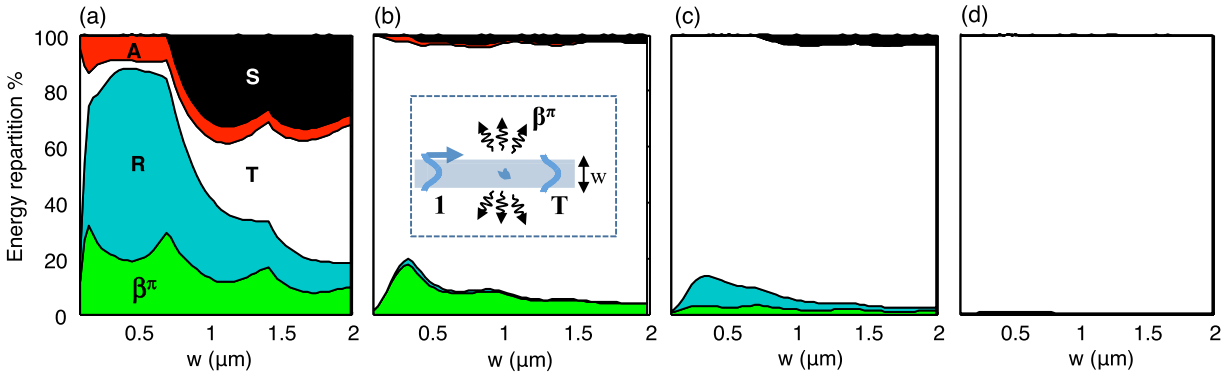


Figure 4.3: Scattering properties of a single NP embedded in the centre symmetry plane of an air-glass-air slab waveguide and illuminated by the fundamental TM_0 mode. The green, blue, white, red and white-hatched areas respectively represent the fraction of the total incident power that is extracted (β^π), back-reflected (R) or transmitted (T) in the TM_0 mode, absorbed (A) by the NP and scattered (S) into higher-order waveguide modes. (a) "O"-NP with a square $64 \times 64nm$ dielectric ($n = 1.5$) core covered by a $8nm$-thick silver shell. (b) "U"-NP with $d = 70nm$, $h = 50nm$ and with $20nm$-thick silver arms. (c) 'O'-NP made of a square ($80 \times 80nm$) piece of silver. (d) Dielectric ($n = 2.3$) 'O' particle with similar dimensions than that of (c). The computational data are collected at the same frequency ($\lambda = 795nm$) for all NPs. Part (a) and (b) are reprinted with permission from [Jouanin 14], © 2014 AIP Publishing LLC.

Because the nano-shell extracts slightly more energy than the "U" NP (approximately 30% more on average on the slab thickness), one may hurriedly conclude that polarization conversion is not the key point for extraction. Actually, this conclusion deserves much more attention. One should consider that the extraction efficiency in Fig.4.3 refers to a single scattering event. Indeed light that is neither extracted nor absorbed remains guided in the slab and can be extracted by a second, third ... scattering event with nearby NPs.

Following this scheme, we propose an approximate multiple scattering model to estimate the extracted power by an ensemble of N randomly deposited particles. The model (schematized in Figure 4.4.a) neglects the interferences, the near-field effects and assume that the light scattered in the waveguide (i.e. reflected 'R' or scattered in higher order modes 'S') is transmitted in the fundamental TM_0 mode. With these assumptions, every scattering event of the multiple scattering process absorbs and extracts the incident energy in fixed proportions, and after a large number of events, the extraction efficiency converges to $\beta/(\beta+A)$ (the upper-script π is omitted for clarity). The previous expression emphasizes that good efficiencies are obtained for small particle absorption. Besides, in realistic de-

vices, due to several loss mechanisms, guided modes are usually damped after a typical distance called propagation length l_p, in OLED for instance, $l_p \sim 5\mu m$. Thus in practice, only a finite number of scattering events will be effective to extract light. With this respect, both the limit $^{\beta}/_{(\beta+A)}$ and the speed of convergence $\propto \beta$ are of prime importance to efficiently extract guided light before it turns into losses.

The extraction by an ensemble of N particles in the previously introduced model is estimated as $\beta(N) = \sum_{n=0}^{N} (R+T)^n \beta$ and is presented in Figure 4.4.b for particles embedded in the center of the previous slab (with thickness $w = 300nm$). Clearly, the bulk TiO_2 and the bulk Ag particles are not suited for extraction since they require a large amount of particles to converge. The core-shell NPs that offer large scattering cross sections are much more relevant than bulk NPs, the total extraction quickly converges since most of extraction occurs within the first 10 particles, but its strong absorption limits the total extraction to about 70%. Thanks to its engineering, the 'U' exhibits best compromise between efficient and fast extraction, and surpass the nano-shell extraction by 18% on average over w's leading to a total extraction of nearly 90% of the incident guided mode.

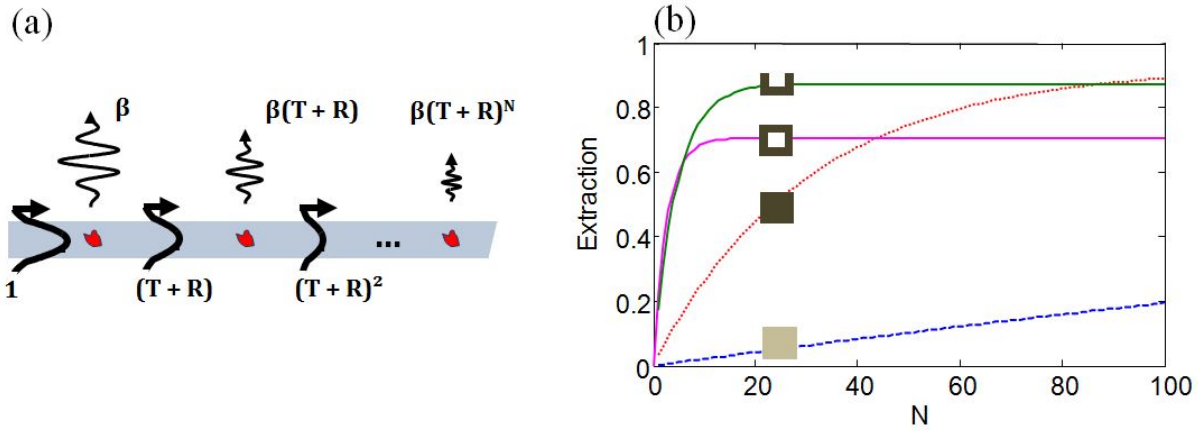


Figure 4.4: Extraction prediction by an ensemble of N particles embedded in the center of a air/glass/air slab with thickness $w = 300nm$. (a) Scheme of the model. (b) Fraction of light extracted as a function of the number of particle N, and for different nanoparticles geometries described in the caption of Fig. 4.3. Calculations are performed at the resonant wavelength $\lambda = 795nm$.

4.5 Far-field directivity and light trapping capabilities

The polarization conversion that has been achieved allows the NPs to radiate most of the scattered light in a direction that is essentially normal to the slab. This trend is important for microscopy, displays or lighting applications, where light is preferentially radiated normally to the sample or device. To highlight the benefit of polarization conversion particles in these domains, we introduce the extraction ratio, defined as $\beta_U^\theta/\beta_O^\theta$. This important figure of merit is presented in Figure 4.5 for several values of the opening angles θ (see Fig. 4.5-a for a definition of θ). The extraction ratio presents a contrasted oscillatory behavior as the slab thickness varies, because of the interference induced by the reflections at the interfaces of the slab. For small opening angles ($\theta = 0°$ to $10°$), the extraction ratio is remarkably large (~ 60), despite the weaker scattering efficiency of the "U"-NP. This implies that most of the power extracted by the "U"-NP is radiated out in a small opening angle normally to the slab. With increasing opening angles, the extraction ratio decreases but remains greater than 1 up to $\theta = 90°$. For $\theta = 180°$, the extraction efficiency of the "O"-NP is slightly greater than that of the "U"-NP, in agreement with the results of Fig. 4.3. The red circles represent the loss ratio A_U/A_O. On average over w, in the extraction process, the "U"-NP absorbs approximately 7-8 times less than the "O"-NP.

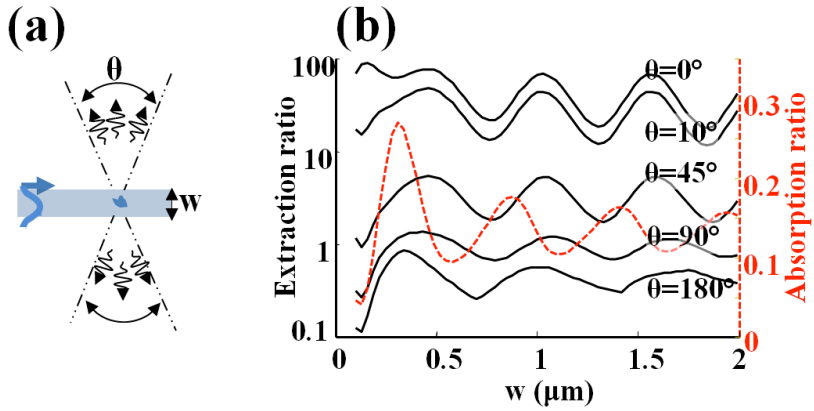


Figure 4.5: (a) Definition of the opening angle ϑ of the radiated light. (b) Extraction ratio $\beta_U^\theta/\beta_O^\theta$ (black solid curves) for several opening angles ϑ as a function of the waveguide thickness. The dash-red line presents the losses ratio defined as A_U/A_O. Calculations are performed at $\lambda = 795$ nm for the NP-geometries described in the caption of Fig.4.3. Reprinted with permission from [Jouanin 14], © 2014 AIP Publishing LLC.

We now study the capabilities of the NPs to scatter a plane-wave incident from free

space into the fundamental guided mode of the slab. For that purpose, we define the trapping cross-section $\sigma_{trap}(\theta_{inc})$ as the ratio between the electromagnetic power scattered into the backward-propagating TM_0 mode and the irradiance of the plane wave that is impinging at an oblique angle θ_{inc} (cf. Fig. 4.6). Note that trapping cross sections have units of lengths in 2D. The numerical method used for the calculation of $\sigma_{trap}(\theta_{inc})$ relies on reciprocity arguments. It is described in [Liu 08], where the capability of isolated NPs to launch surface-plasmon-polaritons on metal surface is studied. Figure 4.6 presents $\sigma_{trap}(\theta_{inc})$ for the "O" and "U"-NPs. In agreement with previous calculations, the "U"-NP offers the unique possibility to efficiently couple normally-incident light. For $\theta_{inc} = 0$, the cross-section is $75nm$, a value slightly larger than the physical cross-section $d = 70nm$. This means that all the light that is directly impinging onto the "U"-NP is converted into the backward-propagating TM_0 mode (as much is converted into the forward mode for symmetry reason). In comparison, the coupling capability of the "O"-NP at normal incidence is almost null. Additionally, we note that the trapping cross-section of the "U"-NP is largely asymmetric, in agreement with the radiation pattern of Fig. 4.2.

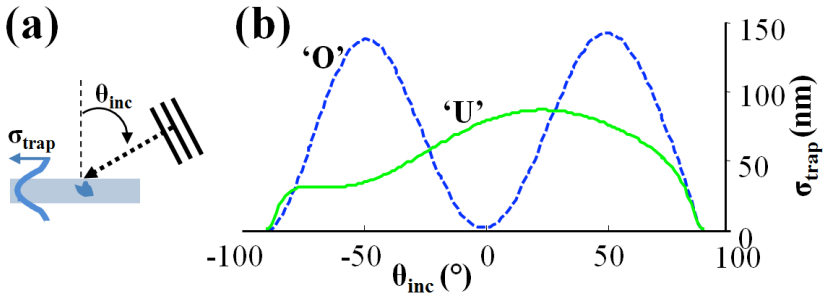


Figure 4.6: (a) Sketch of the trapping of an incident TM-polarized plane-wave into the left-propagating TM0 mode of a glass slab in air. The plane wave impinges on the slab with an angle θ_{inc} and the NP is placed in the middle of the $400nm$-thick slab (b) Trapping cross section $\sigma_{trap}(\theta_{inc})$ of 'U' and 'O'-NPs as a function of θ_{inc}. By the transformation $\theta_{inc} = -\theta_{inc}$, the cross-section into the guided mode propagating into the right direction is obtained. The particle dimensions are given in the caption of Fig. 4.3 and calculations are performed at $\lambda = 795nm$. Reprinted with permission from [Jouanin 14], © 2014 AIP Publishing LLC.

4.6 Impact of the transverse positioning

So far, we explored the extraction capabilities of particles located at the center symmetry plane ($z_0 = 0$) of the glass slab. The question naturally arises about the influence of the transverse positioning of the NPs. To answer that question, we vary the NP transverse position z_0 and calculate the extraction and absorption spectra. We consider only positive values for z_0. In addition to the previous 'O' and 'U' -NPs, we consider a tiny nano-wire parallel to the slab. This simple geometry was not studied before, because for $z_0 = 0$, the fundamental resonance of the wire cannot be excited for symmetry reasons. The nano-wire dimensions are described in the caption and are adjusted (using the a-FMM previously described) to exhibit a dipolar fundamental resonance near $\lambda = 795nm$ when embedded in a glass host medium (n=1.5). Figure 4.7 summarizes the computational results obtained for different z_0 and different wavelengths. Several effects occur, and the most striking one are

— the strong influence of the interface proximity ($z_0 \sim w/2$) on the extraction efficiency. For instance, near the interface , the nano-shell extracts up to 60% of the incoming light in one scattering event. Similarly the 'U'-NP reaches 40% and the nano-ridge about 35%. But as explained before, these quantities need to be compared to their absorption. This influence was observed in [Atwater 10] and may be understood by the guided mode profile that becomes dominantly longitudinal at these locations.

— Near the interface, the nano-ridge resonance is broadband and is associated to very weak dissipative losses. In that case, the extraction/absorption ratio is >10 and is better than those of the 'U' and the 'O' NPs. The nano-ridge represents a simple and interesting geometry for our extraction problem, but its performances are strongly position-dependent, due to its sensitivity to the mode profile.

— the strong blue shift of the resonance when the NP position varies form $z_0 = w/2-\delta$ to $z_0 = w/2+\delta$. The shift is especially pronounced for the 'U'-NP that offers $150nm$-shift. This feature might be of interest for fine plasmonic sensor.

— the extraction process remains relatively efficient even for NPs located away (hundreds of nanometers) from the slab. This is due to the evanescent components of the guided modes that set beyond the slab. For very thin slab, the mode is less confined and this effect is more pronounced.

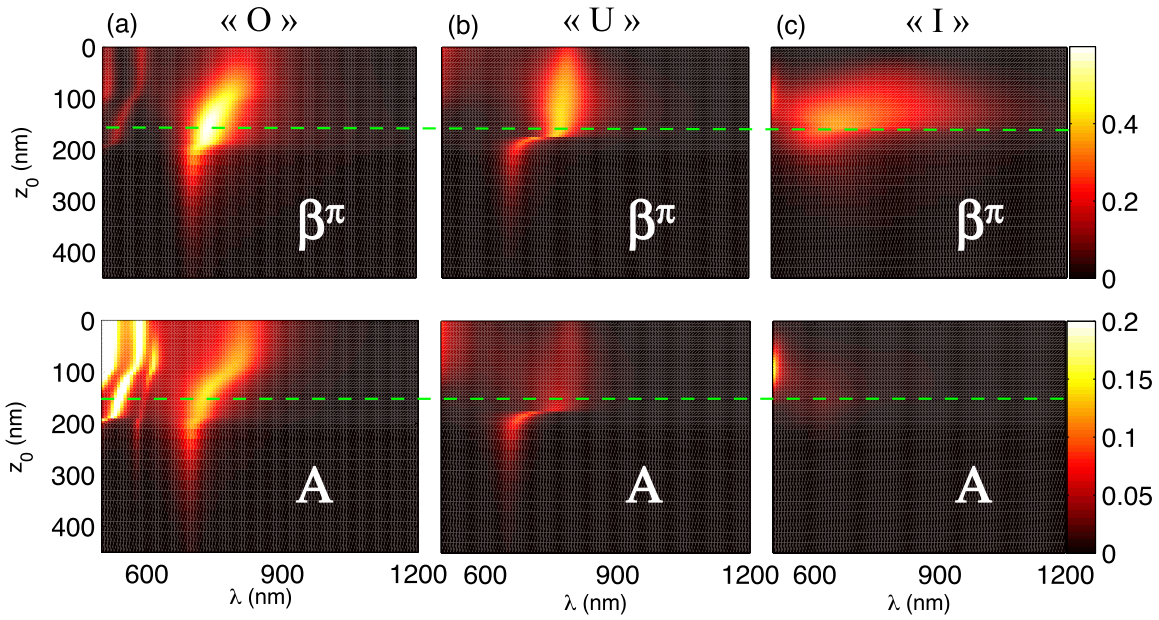


Figure 4.7: Scattering properties of a single NP illuminated by the fundamental TM_0 mode of a $300nm$-thick glass ($n = 1.5$) slab. Extraction (upper) and absorption (lower) as a function of the wavelength and the NP transverse position z_0. Several nanoparticles are considered : a silver nano-shell (a, d), a U-shape NP (b, e) and a nano-ridge (c, f). The nano-shell and the 'U-shape geometries are described in caption of Fig. 4.3, and the inner part of the 'U' is made of glass ($n = 1.5$). The silver nano-ridge is $150nm$-long and $20nm$-thick. The green dashed line represents a guide for the eye where the particle center passes through the slab interface.

4.7 Conclusion

The presented work dealt with the control of scattering by sub-wavelength particles to improve the extraction of guided light. For this purpose, reverse engineering has been performed and, the analysis performed for a plane wave illumination led us to derive design rules for a sub-wavelength particle to support a dipole moment perpendicular to the incident electric field and thus, to achieve polarization conversion. The underlying physics, which relies on a small variation of the incident electric field at the particle scale, offers a scattering efficiency close to 1 and may open interesting perspectives for light management in thin film. We also believe that this approach can be generalized to more complex incident electromagnetic wave (propagating or not) and in 3D.

As supported by 2D fully-vectorial calculations, we reported promising results for the light decoupling or trapping of TM guided modes, even at the level of a single particle. Such features may, in a simple multiple scattering scheme, result in an extraction of almost 90% of the incident guided light after only few tens of scattering events and despite the particle absorption.

The evaluation of performance in more realistic stack remains to be established, and many degrees of freedom that we have not considered in the present work remain to be explored, such as the proximity of a metal interface in the near-field of the NP [Moreau 12] or the electromagnetic interaction between nearby NPs in complex systems composed of disordered NP ensembles [Vynck 12]. These perspectives motivate the work conducted in chapter V that deals with the radiation of dipolar emitters in dielectric slab and the extraction of the associated guided light by a random set of 3D particles.

Chapter 5

Light extraction with polarization selective nanoparticles

Sommaire

5.1 Introduction 78

5.2 Polarization selective nanoparticles 79

5.2.1 General considerations 79

5.2.2 Example of the nanorod 81

5.3 Optical response of an individual particle 83

5.3.1 Geometry dependence 84

5.3.2 Interaction coefficients 85

5.3.3 Transverse positioning influence 88

5.4 Optical response of a disordered ensemble of particles. . . . 89

5.4.1 Simple-diffusion approximation 90

5.4.2 Impact of the NP geometry 91

5.4.3 Sampling method and disorder influence 92

5.4.4 Transverse positioning influence 95

5.5 Conclusion and outlook 96

5.1 Introduction

As was established in chapter III, light trapping by Total Internal Reflection is a mechanism that drastically limits the performance of opto-electronic devices. For instance, this phenomenon is responsible for 80% of energy loss of OLEDs. One of the conclusions of chapter III was that, despite the several attempts made to remove this detrimental effect, the radiation efficiency of OLEDs are still insufficient to be economically viable. As a result, new solutions for the light extraction are needed. Throughout the thesis, we explored the optical properties of plasmonic particles and concluded in chapter III on the open question of theirs use as a new way to decouple light in OLEDs. We proposed to monitor the particle dipolar response to radiate efficiently light out of a waveguides. This perspective has been investigated in chapter IV for the specific case of 2D particles that induce polarization conversion. Despite their good ability to extract the fundamental TM_0 mode of a thin glass slab, this proposal suffers from the drawback that it requires complex top-down fabrication processes.

In an effort to adapt to industrial constraints and to study more realistic 3D systems, we study in this chapter 3D geometries that are easily manufacturable. However, we do not intend to rush towards the full modeling of opto-electronic devices but rather continue to explore textbook systems from which the results can be analyzed and discussed intuitively. Actually, our objectives are threefold: (i) deriving new nanoparticles design rules in 3D, (ii) analyzing their extraction properties and (iii) identifying (if applicable) any leads for further improvements.

For this purpose, the chapter is organized as follow. We begin in Section II with a general discussion on polarization selective nanoparticles that efficiently extract light out of waveguides, and propose two different geometries that are compatible with low cost fabrications processes. Their extraction capabilities are then investigated at the level of a single particle in Section III, and for disordered NPs ensembles in Section IV (see Fig. 5.1) where a particular attention for solutions that extract guided light within very short distances.

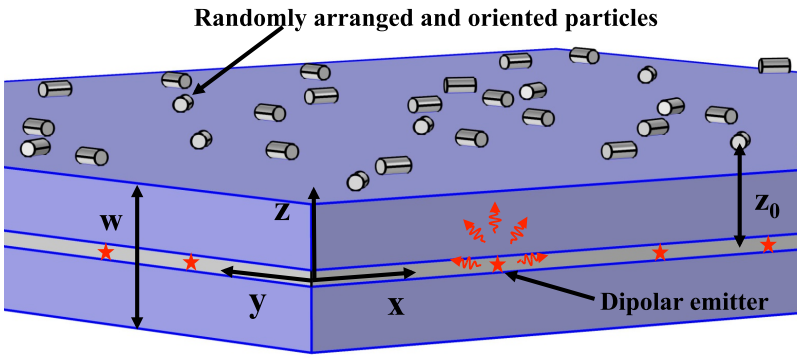


Figure 5.1: (a) Typical geometry example for light-extraction by a disordered ensemble of NPs (horizontal nanorods of radius r in the present drawing). A dielectric slab (refractive index n, thickness w) contains dipolar emitters (red stars) in its active region, and a disordered ensemble of NPs all located in the plane $z = z_0$ (in the figure the particles lay on the slab, i.e. $z_0 = w/2 + r$).

5.2 Polarization selective nanoparticles

5.2.1 General considerations

As shown in chapter III, a dipolar emitter embedded in a slab presents a radiation efficiency η_{rad} much lower than unity. The latter which equals 10% for a vertical dipole in a glass ($n = 1.5$) slab in air, is three-fold larger for an horizontal dipole that is parallel to the slab. Clearly, the inclusion of sub-wavelength NPs (that may behave like electric dipoles) for light extraction requires that their induced dipole moment is horizontal.
The dipole response of a sub-wavelength NP to an incident electric field is given by the frequency dependent polarizability tensor α,

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \epsilon_{ref} \alpha \cdot \mathbf{E_{inc}} \text{ with } \alpha \text{ a 3x3 tensor whose elements are denoted } \alpha_{ii}.$$

The analysis of guided mode profiles supported by planar waveguides teaches us that for most of them, the electric field has always a component parallel to the slab (TE modes and a weak component of TM modes) except for some symmetric cases. As a consequence, the resort to polarization conversion described in chapter IV is advantageous but not mandatory. On the contrary, one can either position the NP in a plane for which $\mathbf{E_{inc}}$ is mainly parallel to the slab or, more wisely, engineer the NP to offer a control of its polarization state to become selective to the polarization. In the polarizability formalism,

the selectivity imposes that $\alpha_{xx} \sim \alpha_{yy} >> \alpha_{zz}$ or eventually (and probably less efficiently) $\alpha_{xx} >> \alpha_{yy} \sim \alpha_{zz}$.

To design such polarizabilies, we propose to take advantage of the plasmonic resonances of anisotropic NPs. Inspired by the publications that report their controlled synthesis, we focus on axis-symmetrical plasmonic particles such as nanodisks or horizontal nanorods (cf. Fig. 5.2). The strong interest for these geometries is that varying their dimensions allows us to fine tune their plasmonic resonances so that their polarizability tensor verifies $\alpha_{xx} \sim \alpha_{yy} >> \alpha_{zz}$ and $\alpha_{xx} >> \alpha_{yy} \sim \alpha_{zz}$ for nanodisks and nanorods, respectively. Let us remark how regularity - even at the sub-wavelength scale of particles- can be achieved in the dispersion of sizes (cf. Fig. 5.2a and b), but also in the inter-particles distances in random samples (not presented here) evidencing their maturity for industrial solution.
The remaining task before analyzing the NP extraction capabilities is to tailor their exact dimensions to tune their resonance at a given wavelength and thus achieve polarization selectivity.

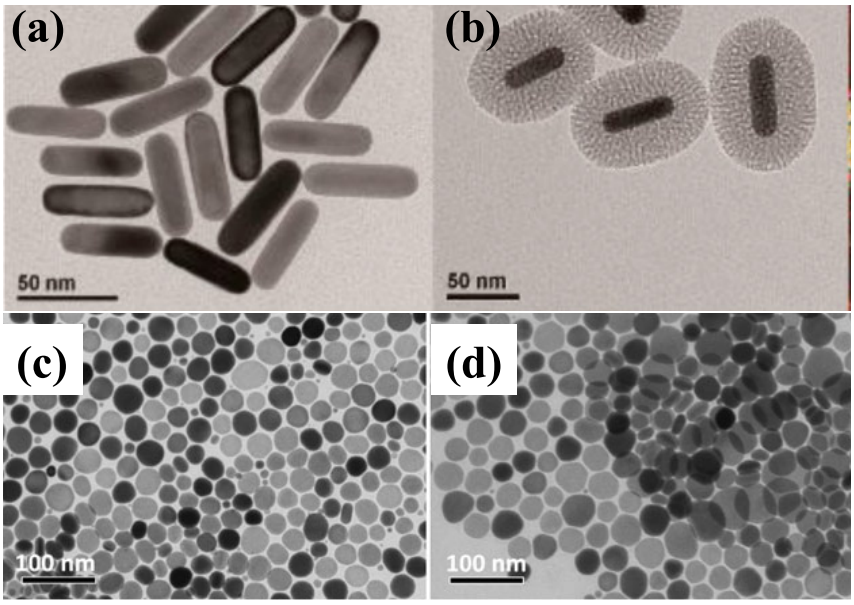


Figure 5.2: Transmission Electron Micrograph of disordered ensemble of metallic NP. (a) and (b) are Gold nanorod ensemble and Mesoporous Silica Coated Gold nanorods respectively. The inset bar represents 50nm. Reproduced with permission from [Zhang 13]. (c) and (d) represent random silver nanodisks ensemble. The inset bar represents 100nm. Reproduced with permission from [Tang 09], © The Royal Society of Chemistry.

5.2.2 Example of the nanorod

In this section we present how to tune the 'longitudinal' dipolar resonance of a silver nanocylinder. For this purpose and by means of finites elements method (COMSOL Multiphysics 4.2a), we investigate the optical response of a single nanocylinder surrounded by a host material with refractive index n.

The fundamental electric dipole resonance is tracked by computing the absorption and scattering spectra under normally incident plane wave illumination. The latter ensures the excitation of the proper dipole resonance. The nanocylinder is modeled in a computational spherical domain surrounded by Perfectly-Matched Layers to suppress spurious reflection due to the finite size of the computational window.

In agreement with [Bohren 83, Hasan 11], the calculations presented Fig. 5.3-a, b unveil a linear dependence of the longitudinal dipolar resonant wavelength λ_{lon} with the aspect ratio L/Φ and with the host refractive index n, with L the rod length and Φ the rod diameter. To obtain a closed form expression, one can fit the results with a function of the form $\lambda_{lon} = a \cdot n + b \cdot \frac{L}{\Phi} + c$ [Link 05]. The retrieved fitted coefficients, $a = 127nm$, $b = 160nm$ and $c = 33nm$ allow us to predict the required aspect ratio leading to the fundamental resonance at the frequency of interest.

For practical applications, the particle needs to address specific tasks, heating or scattering for instance. This can be achieved by controlling the proportion of scattering to absorption. In chapter 1 we showed that, in the quasi-static limit, the ratio Q_{scatt}/Q_{abs} varies linearly with the particle volume, leading to the existence of a critical volume beyond which the scattering dominates over the absorption. For silver, the critical volume corresponds to $15000nm^3$). Figure 5.3.c shows that this value is independent on the nanorod aspect ratio. Consequently, we are free to adopt any large volume, provided that we choose the appropriate aspect ratio to control the resonance wavelength. However let us remember that, we seek small enough particles to maintain the planarity of the film stack as much as possible. From these considerations, we adopt a compromise with a nanocylinder with a volume of $110000nm^3 > 15000nm^3$, length $L = 55nm$, and a diameter $\Phi = 50nm$ [1] which are adjusted to exhibit a longitudinal resonance at the wavelength $\lambda_{lon} \sim 550nm$ when embedded in a glass medium.

A similar study, not presented to avoid needless redundancy, leads us to consider a nan-

1. Remark that for numerical reasons, we consider here a cylinder with abrupt facets

odisk with $35nm$-radius and a $30nm$-height. As explained previously, the disk geometry presents a degenerated resonance at $\lambda = 550nm$ associated to two strong horizontal dipole moments (along the x **and** y-axis) and another resonance near $\lambda = 450nm$ characterized by a vertical dipole moment.

In the next section, we explore the scattering (and extraction) properties of nanorods and nanodisks embedded in a glass slab surrounded by air.

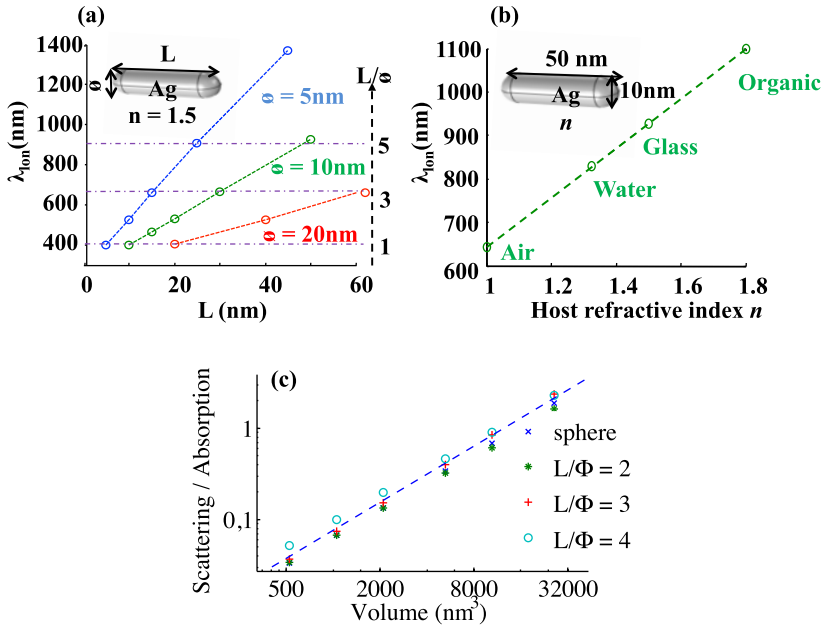


Figure 5.3: Properties of the fundamental longitudinal resonance of silver nanorods. Fundamental resonance wavelength λ_{lon} as a function of (a) the nanorod length for several diameters Φ, and (b) the host refractive index n for a rod with a fixed aspect ratio set to 5 (b). (c) Volume dependence of Q_{scatt}/Q_{abs} for various aspect ratios. The nanorod is embedded in a glass host medium and each value of Q_{scatt}/Q_{abs} is calculated at the fundamental dipole resonance $\lambda_{lon} = 550nm$.

5.3 Optical response of an individual particle

Position of the problem

We start the analysis by considering the light extraction by a single NP embedded in a thin glass ($n = 1.5$) slab with thickness $w = 200nm$ and with air claddings for $z > |w/2|$. A quantum emitter located at $z = 0$ is modeled by a dipolar source, and the NP is located at the transverse position z_0 and at an in-plane distance $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ from the source, as described in the inset of Fig. 5.4-a. Adequately with lighting devices composed of emitters that are incoherent, the following calculations involve a dipole source with three equally likely polarizations, parallel (p_x and p_y) or perpendicular (p_z) to the film.
In absence of NP, the emitted power P_{ref} is the sum of the power P_{rad}^{ref} radiated in air and the power P_{gui}^{ref} coupled into all slab guided modes. The inclusion of a single NP may considerably impact these quantities as well as introduce Ohmic losses, especially if the particle is placed in the near field of the emitter. With obvious notations, we define P_{rad}, P_{gui} and P_{abs} as the power that is radiated, guided or absorbed in the presence of the NP, and we denote by P the total emitted power, $P = P_{rad} + P_{gui} + P_{abs}$. To acknowledge the NP contribution into the radiation, the total radiated power is decomposed as $P_{rad} = P_{rad}^{ref} + \Delta P_{rad}$. Note that ΔP_{rad} might be negative due to interference effects. For the sake of clarity we also introduce P_b as the power radiated by the emitter when standing alone in a glass bulk. P_b will serve as a normalization quantity.

Numerical method

We resort to the Multi-Sources Approximation Algorithm (MSAA [2]) to compute the electromagnetic field, from which the absorption, the radiation and the guided power are derived. The algorithm, presented in appendix B, relies on a multi-source formulation of the particle response including high-order multipoles and accounts for the environment feedbacks. Its benefits compared to other simulations methods rely on its simplicity of use and its fast execution speed.
The particle is described by a generalized polarizability tensor that needs to be calculated for each frequency. Then the complex problem of the scattering by one particle approximately reduces to the much simpler problem of the emission of a set of dipole sources in a

2. The MSA Algorithm was recently developed by Jean-Paul Hugonin at the Laboratoire Charles Fabry

stratified medium, whose resolution is known for years [Sipe 87]. The remaining unknowns that the algorithm solves are the induced dipole sources amplitudes.

5.3.1 Geometry dependence

We first investigate the specific case where the NP is embedded in the slab right below the top slab interface at $z_0 = 60nm$. This choice is rather arbitrary, but is relevant for systems where NPs must be covered for physical or chemical reasons and, is likely to provide a typical response, since it avoids symmetry planes and the proximity of interface. The analysis is performed with nanodisks and nanorods designed to exhibit their resonance at the wavelength of $550nm$ when buried in a glass host medium ; but also for the sake of comparison, we consider a non-resonant 30nm-radius silver sphere and a resonant silver nanoshell whose dimensions are optimized using a Mie code [Jouanin 10]. All NPs have approximately the same volume ; theirs exact dimensions are given in the caption of Fig. 5.4.

Our main result on the extraction capability of single NPs are shown in Fig. 5.4 as a function of the paticle-to-source distance r for different NPs. P_{rad}^{ref}, ΔP_{rad}, P_{gui} and P_{abs} are normalized by P_b. Hence the normalized total power $^P/_{P_b}$ reads as the Purcell factor f_p.

At small distances ($< 100nm$), each NP acts as a nanoantenna and enhance the spontaneous emission rate of the source $^P/_{P_b}$ which is otherwise approximately 0.9 for a randomly-polarized source embedded in the slab at $z = 0$. The antenna effect significantly increases both the guided power (blue area), and the radiated power (green areas). Let us make a short comment concerning this increase. Indeed, the Purcell effect may increase the total emitted power, and thus enhance the luminance (the quantity of light radiated by a given unit surface - Cd/m^2) of the system. However, for electroluminescent sources, this enhancement comes at the price of an increase of the electrical consumptions. Actually for lighting applications, the relevant figure of merit is the radiation efficiency $\eta_{rad} = \frac{P_{rad}}{P}$. The latter is directly impacted by the NP ability to efficiently extract the light ΔP_{rad}, (shown in dark-green) but is balanced by the particle absorption P_{abs} (in red) that should be minimized. Similarly to the multiple scattering process discussed in chapter IV, note that the light that remain guided after a first scattering event may be extracted by a second scattering, *etc*; only the light that is absorbed is completely lost.

For the silver nanosphere (Fig. 5.4.a), the absorption dominates compared to the particle supplementary radiation (ΔP_{rad}) that is even not visible at the figure scale. A similar conclusion holds for the resonant nanoshell (Fig. 5.4.b) for which the absorption remains larger than the extraction. This trend is reversed for the polarization selective NPs of Fig. 5.4.c and d for which $\Delta P_{rad} > P_{abs}$.
This improvement comes at the price of weaker interactions with the incident light since the polarization selective particles do not interact with the incident field as strongly as the nanoshell does ;they are designed such that do not respond to the z-component of the electric field, to avoid inefficient scattering processes.
One may argue that the results are inconclusive since the NP ability to radiate (i.e. extract) light rapidly vanish for distances larger than one hundred nanometer. Actually this observation must be weighted by foreseeing that realistic systems would include many particles, whose particle number increases linearly with r. So the far field behavior may be prominent in a multiple scattering scheme.

5.3.2 Interaction coefficients

In an incoherent (interference-less) picture that also neglects near-field interactions, it is legitimate to consider that the light emitted by the source either directly radiates into free space or excites guided modes, which further interact with the NP. Through basic energetic considerations, the guided power of a lambertian source is expected to decrease as $1/(2\pi r)$ then the power extracted by the particle ΔP_{rad}, the particle losses P_{abs} and the power scattered by the particle into guided modes P_{gui}^{scatt} are expected to vary accordingly to $1/(2\pi r)$. We thus define σ_{abs} , σ_{gui} and σ_{rad} as linear cross sections that quantify the interaction of the incident guided power with the NP.

$$\begin{aligned} P_{abs}(r) &= P_{gui}(2\pi r)^{-1}\sigma_{abs} \\ P_{gui}^{scatt} &= P_{gui}(2\pi r)^{-1}\sigma_{gui} \\ \Delta P_{rad}(r) &= P_{gui}(2\pi r)^{-1}\sigma_{rad} \end{aligned} \tag{5.1}$$

Indeed our hypotheses are not valid when near-field effects take place and are only approximate for large r. However, as demonstrated by Fig. 5.5, the NP optical interaction (plotted with markers) is well described by Eqs.5.1 that are plotted with dashed-lines for

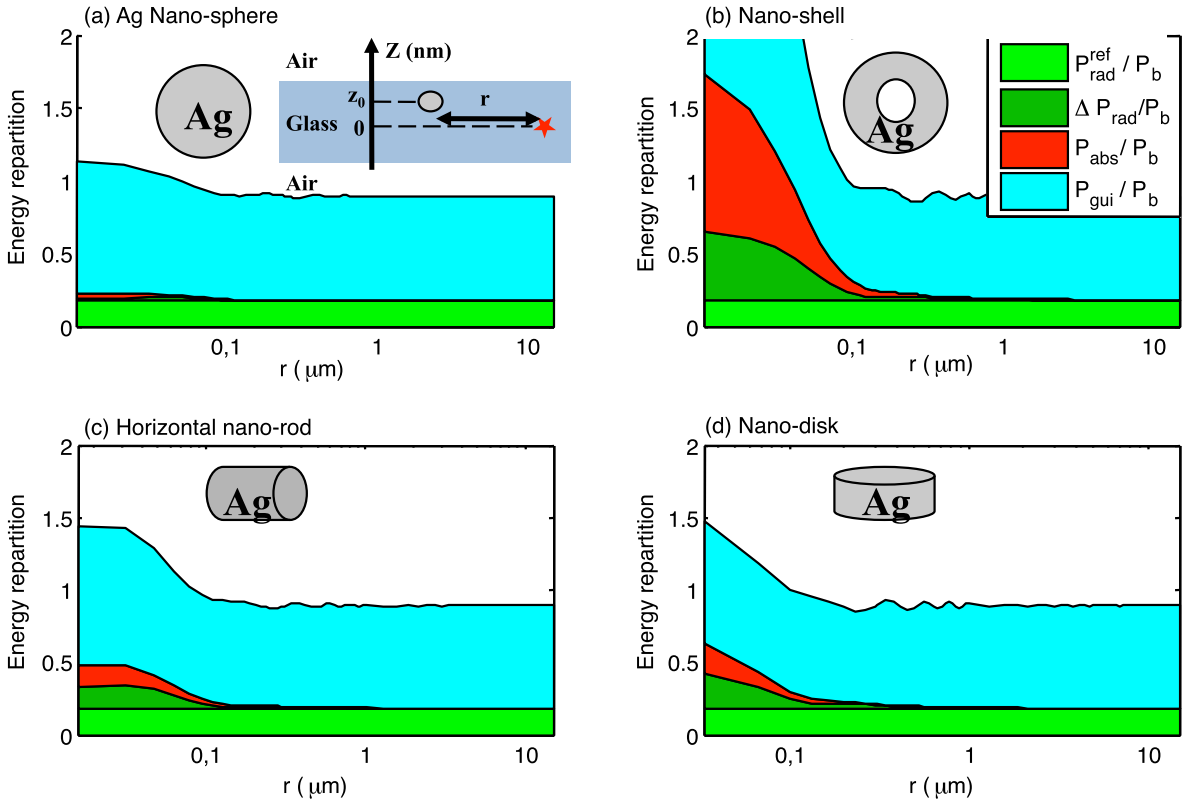


Figure 5.4: Influence of the particle-to-source distance r on the optical properties of the system. Average response over the polarization of the source is considered. The results are obtained for $z_0 = 60nm$, $w = 200nm$ and $\lambda = 550nm$. Four nanoparticles geometries are considered, (a) a silver sphere (radius of $30nm$), (b) a resonant nanoshell (1.5@Ag, $r_1 = 21nm, r_2 = 30nm$), (c) a resonant nanorod (parallel to the slab) with abrupt facets (i.e. horizontal cylinder, $55nm$-long and $25nm$-radius) and, (d) a resonant nanodisk (i.e. vertical cylinder with $30nm$-height and $35nm$-radius). The silver dielectric constant is taken from [Johnson 72] and calculations are performed with the Multi-sources Approximation algorithm described in the appendix.

the fitted parameters, $\sigma_{abs} = 24nm$, $\sigma_{gui} = 80nm$ and $\sigma_{rad} = 57nm$.

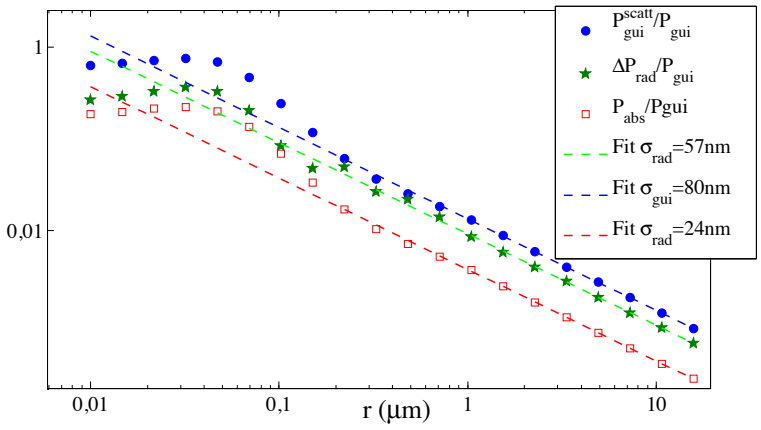


Figure 5.5: Nanodisk scattering properties for a system satisfying $z_0 = 60nm$, $w = 200nm$ and $\lambda = 550nm$. The scattering into guided modes (blue disk), into free space radiation mode (green-filled stars) and the absorption (red void-square) are normalized by the initial guided power P_{gui}. Dashed-lines are fits of Eqs. 5.1 with $\sigma_{rad} = 57nm$, $\sigma_{gui} = 80nm$ and $\sigma_{abs} = 24nm$.

A similar analysis (not presented) allows us to fill Table 5.1 that summarizes the σ's for the four particles considered in Fig. 5.4. As expected, the nanosphere weakly interact with guided light but unlike the results of Fig. 5.4, we find that it radiates about three times more than it absorbs. The resonant nanoshell radiates as much as it absorbs making it irrelevant in a multiple scattering scheme. One may conclude that the nanodisk is optimal with simultaneously the largest σ_{rad} and a high $\frac{\sigma_{rad}}{\sigma_{abs}}$ ratio, but note that the nanorod is also a particle of interest since its shape makes it sensitive to a single light polarization and explains that $\sigma^{disk} \sim 2\sigma^{rod}$.

$\sigma_{rad}(nm)$	$\sigma_{abs}(nm)$	$\sigma_{gui}(nm)$	nanoparticles
~3	1	6	nanosphere
47	43	85	nanoshell
27	13	40	nanorod
57	24	80	nanodisk

Table 5.1: Particle linear cross sections σ for various geometries, derived by fitting the NP optical response with Eqs. 5.1.

5.3.3 Transverse positioning influence

The previous calculations involved particles that were embedded below the top slab interface at $z_0 = 60nm$. Naturally, the linear cross-sections should depend on z_0 since guided modes do. The influence of z_0 is presented in Fig. 5.6-b and c for the nanoshell and the nanodisk [3].

We observe that both particle linear cross-sections are intense when embedded in the slab and vanish outside, alike the guided modes profile. The nanoshell efficiently extracts light ($\sigma_{rad} \sim 40nm$) but its absorption is even larger (σ_{abs} up to $55nm$). In contrast, the nanodisk radiation dominates over its absorption. Indeed its ability to be polarization selective (i.e. to radiate efficiently out of the slab under TM guided mode illumination) allows it to reach a radiation cross section twice larger than the absorption at specific position $z_0 \sim \pm 60nm$. The little dip for $z_0 = 0$ originates from the energy channeled by the TM_0 mode whose longitudinal electric field component is null at the center.

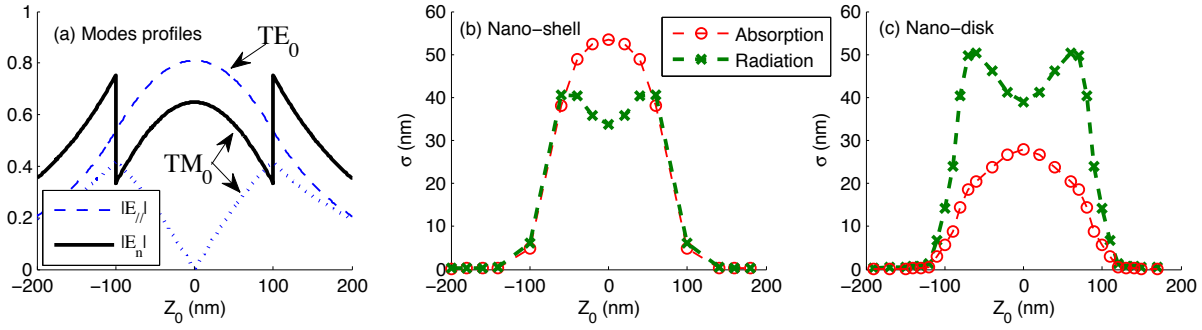


Figure 5.6: Influence of the NP transverse positioning z_0 on the radiation (green cross) and absorption (red circles) linear cross sections. (a) Electromagnetic profile of the TE_0 and TM_0 waveguide modes. Two nanoparticles are considered, the nanoshell (b) and the nanodisk (c). The linear cross sections are derived from fit of Eq. 5.1 where the radiated and absorbed power are calculated using Finite Elements method with $r = 300nm$.

3. The calculations are performed with Comsol Multiphysics 4.2a. We set $r = 300nm$ to avoid near-field effects and calculate the radiated power by using a near-to-far field transformation technique and the absorbed power by integration of the Poynting flux on a closed surface surrounding the particle. Next we retrieve the particle linear cross sections by the fit of results with Eq. 5.1.

5.4 Optical response of a disordered ensemble of particles.

The final step of our study is concerned by the extraction of the light trapped in a thin waveguide by means of a disordered ensemble of identical NPs. To this end, we set a single emitter at the slab center ($x = y = z = 0$) and study the extraction of light by an ensemble of N identical particles positioned in a given horizontal plane (at $z = z_0$) and randomly [4] distributed in a disk of radius $R = 4\mu m \sim 8\lambda$. Our choice of $R = 4\mu m$ is motivated by real lighting applications where the reabsorption of light by the emitter and the electrodes imposes the extraction to occur over short distances, typically $4\mu m$ for OLEDs [Meerheim 10]. One possible realization is presented in Fig. 5.7.

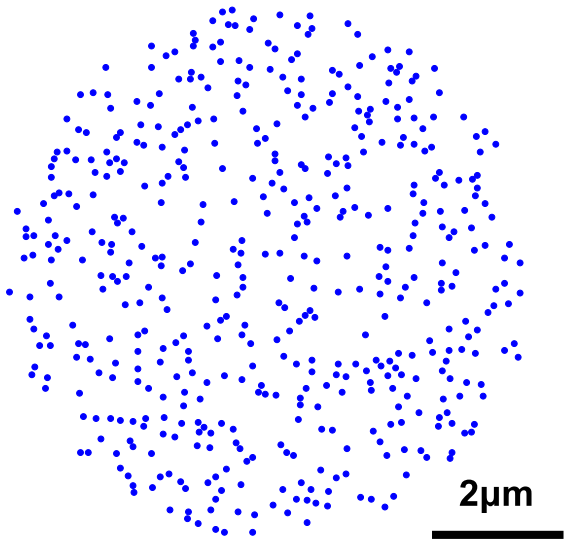


Figure 5.7: Top view of a possible realization of 500 NPs that are randomly dispersed in a disk of radius $R = 4\mu m$ centered at the source position, corresponding to an average density of $\rho = 10\mu m^{-2}$. Note that particles are not on scale

To further reduce the sensitivity of our study to the randomness of the sampling, we

4. To generate a set of N random coordinates (x, y, $z_0 = 60nm$), we resort to the matlab subroutine *rand* with strict conditions, (i) the particles lie within the disk of radius $R = 4\mu m$ centered at the source position, (ii) the minimum inter-particle spacing d_{min} is controlled and set to $d_{min} = 30nm$, and (iii) all particles are located farther than $300nm$ away from the source to avoid any significant Purcell effect, even-though we realized afterwards, that this last condition was meaningless (because only a few particles among many are concerned).

perform statistical average over 40 independent realizations. Since the emitter wavelength matches the dipolar resonance of the particles, the latter are likely to be approximated by their induced dipole moment. Thus, in the MSA Algorithm, each particle is replaced by a single dipole source (with 6 components: 3 electrics and 3 magnetics) which account both for the particle polarization and magnetization.
The study focuses on the fraction of light emitted by the source that effectively radiate out of the slab, the so called radiation efficiency, but also on the absorption and guided efficiencies.

5.4.1 Simple-diffusion approximation

Before resorting to brute-force calculations, we propose a simplified transport model. The model relies on calculations performed for a single NP and on neglecting multiple scattering ("simple diffusion"), near field effects and interferences. In this approximation, one can show [5] that the absorption and radiation efficiencies are given by equations 5.2 where $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{rad}$.

$$\begin{aligned} \eta_{rad}(r) &= \eta_{rad}^{ref} + \eta_{gui}\frac{\sigma_{rad}}{\sigma_{ext}}(1 - exp\,(-\rho\sigma_{ext}R)) \\ \eta_{abs}(r) &= \eta_{gui}\frac{\sigma_{abs}}{\sigma_{ext}}(1 - exp\,(-\rho\sigma_{ext}R) \\ \eta_{gui}(r) &= \eta_{gui}exp\,(-\rho\sigma_{ext}R) \end{aligned} \tag{5.2}$$

5. Simplified transport model that relies on substantial approximations:
   — The interaction of each NP with guided light is described by the cross sections of Eqs. 5.1.
   — Multiple scattering is neglected and, all the energy that is neither absorbed nor extracted remains guided in the incident guided mode(s).

In this description the total radiation from an ensemble of N particles randomly deposited inside the waveguide is estimated as the sum of the source radiation plus the extraction by each NPs $P_{rad} \approx P_{rad}^{ref} + \sum_{i=1}^{N} P_{inc}(r_i)\sigma_{rad}$. But now the incident guided power experienced by a NP located at r_0 is weaker due to the interaction of NPs located at $r < r_0$. From energy conservation, and with the introduction of an averaged NP surface density $\rho = \frac{N}{\pi R^2}$, the guided power obeys the differential equation : $dP_{inc}(r) = -P_{inc}(r)\rho\sigma_{ext}dr$, where $\rho\sigma_{ext}$ express the typical interaction length of the guided mode with the NPs ensemble. The integration of $\frac{dP_{inc}(r)}{P_{inc}(r)}$ leads to $P_{inc}(r) = P_{gui}(2\pi r)^{-1}exp(-\rho\sigma_{ext}r)$. Such relation is analogue to the Beer-Lambert law that predicts the attenuation of a light beam that passes through an absorbing medium. By inserting $P_{inc}(r)$ and by integration, the radiation, the absorption and the remaining guided power in the structure are naturally derived. The associated efficiencies straightforwardly follow from $\eta_{rad} = P_{rad}/P$, $\eta_{abs} = P_{abs}/P$ and $\eta_{gui} = P_{gui}/P$ respectively.

These simple equations do not pretend to provide exact predictions, but they are likely to represent a good compromise between complexity and accuracy. Besides, the equations unveil that the radiation efficiency, in this incoherent picture, is governed by only a few physical parameters, namely the NP absorption and radiation linear cross sections.
In the next section, we compare the predictions of Eq. 5.2 with the computational results obtained with the MSA Algorithm.

5.4.2 Impact of the NP geometry

First, and most importantly, we study, for $z_0 = 60nm$ (an optimum regarding the linear cross sections of Fig. 5.6), the influence of the NP density $\rho = {}^{N}/_{\pi R^2}$ on the efficiencies. The results obtained with the MSA algorithm and those predicted with the simple-diffusion model are presented in Fig. 5.8 for the four NP geometries. As expected, the ensemble of non-resonant silver nanospheres weakly interacts with light since, the radiation efficiency, that is already 21% for $\rho = 0$ hardly reaches 30% for the density of $\sim 14\mu m^{-2}$ ($N = 680$ particles).
With resonant NPs, the radiation efficiency is improved to $\eta_{rad} \sim 0.5$ for the nanoshell ensemble, with equivalent absorption ($\eta_{abs} \sim 0.5$). Even larger radiation efficiencies are achieved with the nanorod ($\eta_{rad} \sim 0.55$) and the nanodisk ensembles ($\eta_{rad} > 0.6$). Furthermore, for these geometries, a significant fraction of the incident light remains available for further scattering with NP placed at larger distance from the source. These results are encouraging, especially regarding the surface filling fraction that is small, below 5%. It is also interesting to remark that the standard deviation obtained by averaging the 40 independent realizations is small and thus, the results are expected to be weakly sensitive to the disorder realization, though we will see that it is not completely true. The simple-diffusion model provides important informations on the optical behavior of the system and predicts which geometry is the most promising.

Despite the appealing results, the electromagnetic calculations unveil several undesired effects. Although, at low densities, the optical properties of the NP ensembles seem to follow the simple-diffusion model, the effect of multiple (and coherent) scattering for large ρ is striking. The first effect is related to a saturation of the extraction efficiency, which is even, for the nanoshell ensemble, followed by a decrease at larger densities. This decreases suggests the existence of a critical value of the density for optimal extraction. The second

effect is related to the absorption efficiency that keeps on increasing linearly, even-tough the radiated efficiencies saturate and the power that remains guided in the slab is very small, like in Fig. 5.8-b. Presumably this dual effect results from a collective coherent behavior that occur at the scale of several neighbor scatterers.

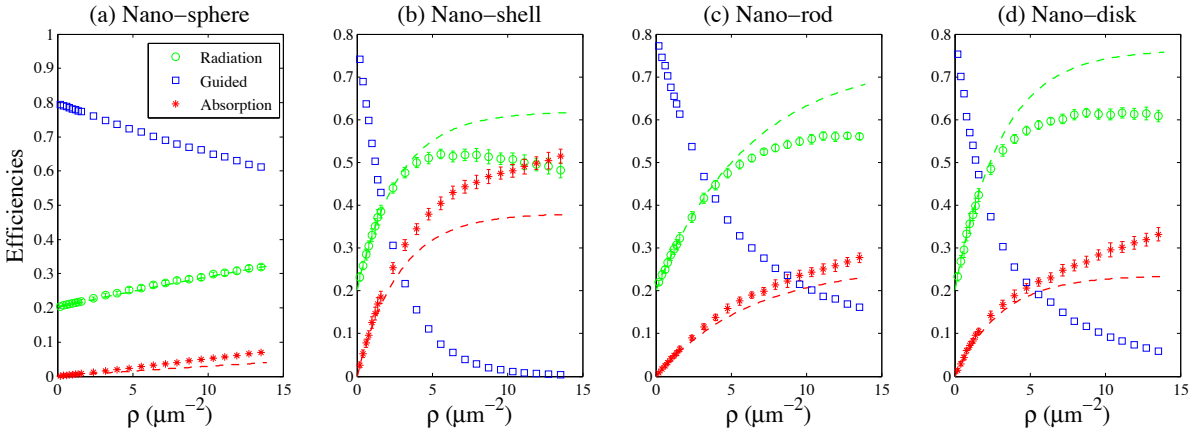


Figure 5.8: Averaged extraction capabilities of NP ensembles as a function of the NP density $\rho = {}^{N}/_{\pi R^2}$. The NPs are located at the transverse position $z_0 = 60nm$. An average response over the source polarization is considered. Radiation (green circle), absorption (red stars) and guided efficiency (blue squares) predicted by the Discrete Multipole algorithm and averaged over 40 realizations. The standard deviation for the radiation and the absorption are plotted as vertical error bars. The simple-diffusion model is presented with dashed-lines. Several geometries are considered : (a) silver nanosphere, (b) silver nanoshell, (c) silver nanorod and (d) silver nanodisk (d). Theirs dimensions are described in the caption of Fig.5.4

5.4.3 Sampling method and disorder influence

A relevant figure of merit to study the coherent effects due to multiple scattering is the extraction to absorption ratio ($\frac{\eta_{rad}-\eta_{rad}^{ref}}{\eta_{abs}}$). Indeed, the simple-diffusion model (Eqs. 5.2) states that every scattering event shall absorb and extract light in fixed proportions, independently of ρ. As evidenced by Fig. 5.9, collective coherent effects occur in all NP ensembles even at small densities. Furthermore, we observe that, for all geometries, $\frac{\eta_{rad}-\eta_{rad}^{ref}}{\eta_{abs}}$ drops almost linearly with the density, even for low densities. Indeed, the slope of the curves provides quantitative information on the strength of the detrimental interference effects, and is thus readily accessible by studying the extraction and absorption properties

of only two, even dilute, densities. The slope weakly depends on the NP geometry and is approximately equals to $-0.050\mu m^2$.

The value at $\rho = 0$ corresponds to the value presented in table 5.1 and we see again the interest of our designs which is simultaneously resonant and present a high extracted/absorbed ratio, almost as high as the non-resonant sphere.

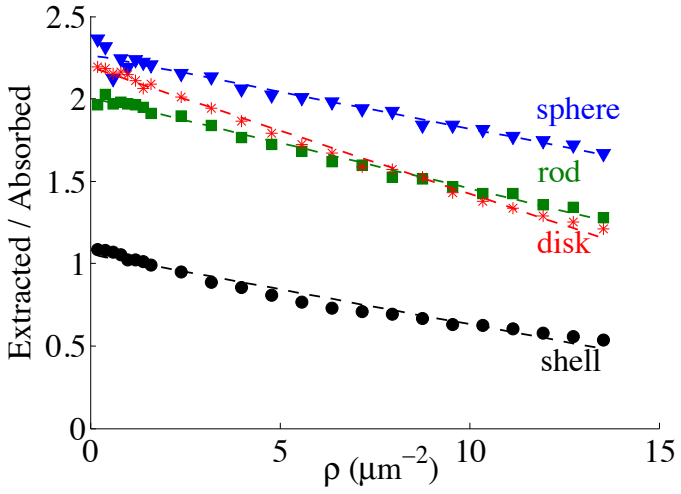


Figure 5.9: Evidence of the multiple-scattering coherent effects. The ratio $\frac{\eta_{rad}-\eta_{rad}^{ref}}{\eta_{abs}}$ which should be constant with ρ in a simple-diffusion picture, varies even for low densities. Dashed lines are linear fits.

Intuitively, it is likely that near-field interactions between nearby particles in the random sample may play an important role in our observations, even if for ρ as large as $14\mu m^{-2}$, the averaged inter-particle separation distance $\rho^{-\frac{1}{2}} \sim 260nm$ remains larger than the typical distance ($\approx 100nm$) for which near-field effects are predicted, see Fig. 5.5. Actually, due to the random sampling method, the inter-particle spacing varies significantly from one particle to another. This variation results in the formation of NPs aggregates with inter-particle separation distances that are significantly smaller than the expectation value, see Fig. 5.7. The aggregate formation strongly modifies the scattering and absorption of NP ensembles. Indeed, as shown by Fig. 5.10, even at the level of two neighboring particles, interference effects strongly weaken the radiation properties of doublet, especially for small inter-particle distances d. For instance, for inter-particles spacing of $\sim 100nm$, interferences cause a reduction of 30% of their radiation while leaving almost unaffected

their absorption.

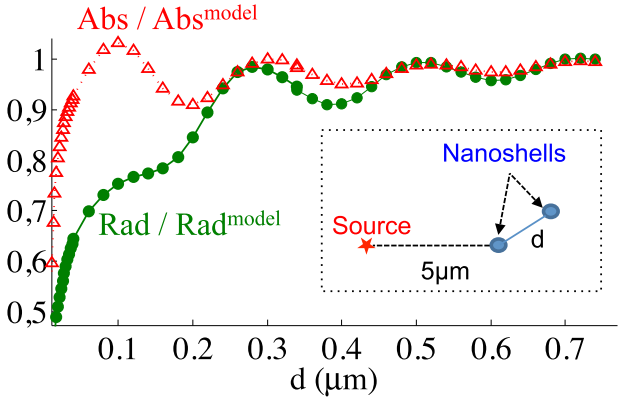


Figure 5.10: Lowering of the radiation efficiency of nanoshell doublets by interference effects for small separation distances d. The calculations are averaged over the source polarization and over the angle formed by the two particles and the source. The efficiencies are normalized by the efficiencies predicted in the simple-diffusion model.

In order to weaken the impact of *randomness*, we consider a correlated disorder, in which the shortest inter-particle distance d_{min} is controlled leading to to the introduction of a amorphous-type short-range order in the randomness. This correlated disorder lowers the dispersion of the inter-particles separation distance (see Fig. 5.11-b) compared to the random disorder (see Fig. 5.11-a) obtained for $d_{min} = 30nm$.

The new constraint considerably impacts the extraction capabilities for all densities and NP geometries. The numerical results are reported in Fig. 5.11.c. The saturation effect of the radiation for the random disorder occurs at larger densities and this results in an increase of the NPs extraction capabilities. The increase is systematically accompanied by a reduction of the absorption (not presented).

These findings have not been reported for the present geometries, though it has already been observed different systems composed of non-resonant particles [Hespel 01]. For lighting applications, one may take advantage of the enhancement to design very efficient thin extracting films since, as shown by Fig.5.11-c, a single monolayer of nanodisks may extract nearly 70% [6] of the light emitted by the source.

The impact of the correlated disorder can be analyzed in the frame of the previously intro-

6. $\sim 20\%$ directly radiated out of the slab, and $\sim 50\%$ that originates from the extraction of the guided light within 4 microns.

duced interference effect. We find that the slope of $\frac{\eta_{rad}-\eta_{rad}^{ref}}{\eta_{abs}}$ is increased, from $-0.077\mu m^2$ to $-0.030\mu m^2$ for the nanodisk ensembles.

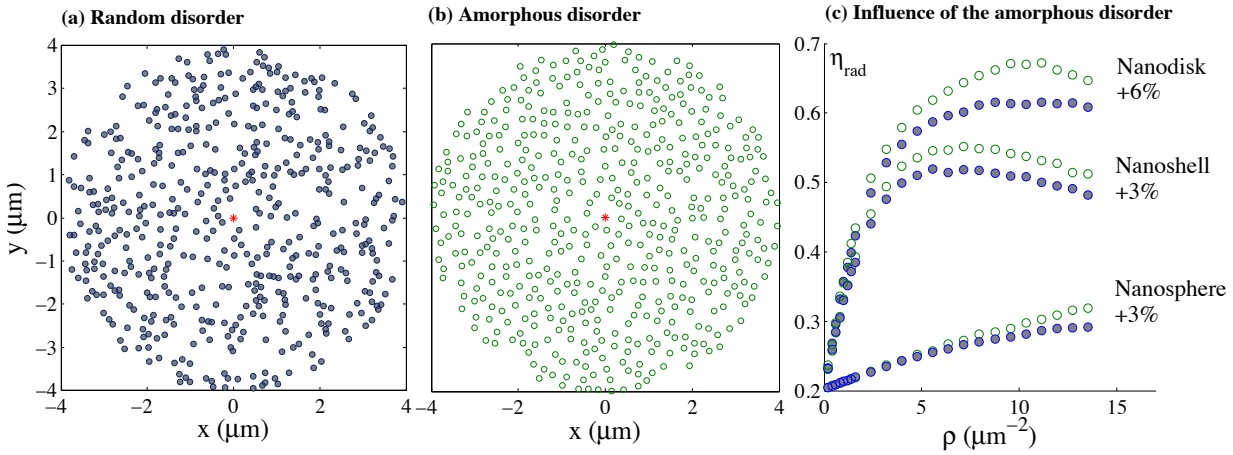


Figure 5.11: Influence of the short-range correlations on the radiation and absorption efficiencies. (a) Random-disorder realization obtained with $d_{min} = 30nm$ and with a density $\rho = 10\mu m^{-2}$. (b) Correlated-disorder realization with the same density but with a amorphous-type short-range order obtained for $d_{min} = 150nm$ (the particles are not on scale). (c) Radiation efficiencies of nanospheres, nanoshells and nanodisks ensembles. Calculations are performed at $\lambda = 550nm$ and averaged over 40 realizations and all particles are located at the transverse position $z_0 = 60nm$. Their dimensions are described in the caption of Fig.5.4.

5.4.4 Transverse positioning influence

In this section, we consider the impact of the transverse position z_0 on the extraction capabilities and for two specific cases, $z_0 = 0$ and $z_0 = 60nm$. The results are displayed in Fig. 5.12 for the nanoshells ensembles and nanodisk ensembles. We find that the extraction capabilities of these anisotropic particles are highly sensitive to the transverse position. This is especially stringent for thin waveguides that support only a few propagating modes. We note thats, for centered ensembles ($z_0 = 0$) of nanodisks, the absorption and radiation efficiencies seem to stabilize to 0.2 and 0.5 respectively, leaving 30% of the emitted light unaffected and free to propagate in the slab. This last fraction is supposed to be channeled by the TM_0 mode, for which, the nanodisks are quasi-transparent at this position contrary to the nanoshells ensembles that rapidly saturate to $\eta_{rad} \sim \eta_{abs} \sim 0.5$.

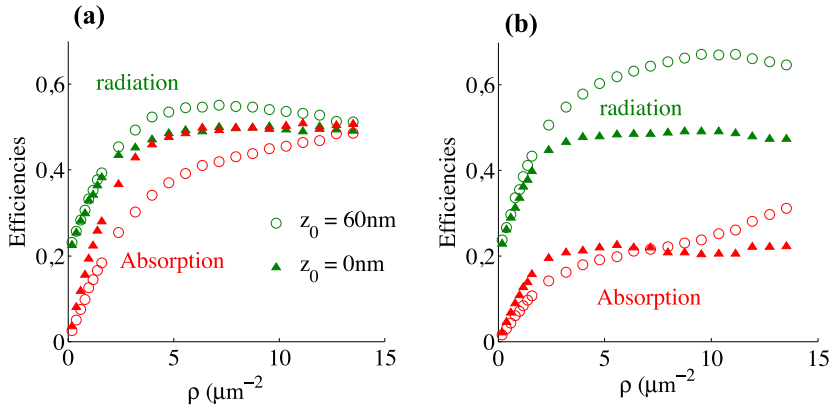


Figure 5.12: Impact of the transverse position z_0 of the NP plane on the absorption and radiation efficiencies. Correlated-disordered ensembles of nanoshells (a) and nanodisks (b) are considered. Two situations are compared : particles located at the transverse position $z_0 = 0nm$ (filled-triangle) and $z_0 = 60nm$ (void-circles). The radiation (in green) and absorption (in red) efficiencies are calculated at $\lambda = 550nm$ and are averaged over 40 realizations.

5.5 Conclusion and outlook

In the present chapter, by studying the use of tiny metallic particles to extract light trapped in guided modes, we have carried out a significant step towards the resolution of a general optical issue in thin films. Statistical computations have predicted extraction efficiencies larger than our expectations proving that plasmonic nanoparticles may be of interest for light management in opto-electronics devices, provided that they are judiciously designed.

Our works only deal with the extraction of light in a thin glass slab in air, however, the reported radiation efficiency (above 0.7) is a very high value regarding both the simplicity of the geometry, the low cover density and the small distances over which extraction occurs. We believe that the performances may be further improved by considering larger particles, since preliminary calculations showed that considering nanodisk with $40nm$-height and $40nm$ -radius brings (in the simple-diffusion model) additional 5% to the radiation efficiency.

The question of the generalization of our results to realistic waveguides is legitimate, and additional works to ascertain the present results in realistic systems are mandatory. Even though the guided mode profiles experienced by NPs may be different, we do not foresee

any conceptual difficulty and are confident that related approach may be worthwhile. Several perspectives are envisioned, such as the validation of the concept on realistic stacks with electrodes and active media and a thorough analysis of the coherence effects that are largely responsible of our inability to reach very high efficiencies, and for which we believe that a volume dispersion of particles may help. Furthermore, in a global scheme that optimizes our solution for lighting devices, a chromatic study would be required.

Conclusion et perspectives des travaux

Les travaux présentés dans ce mémoire explorent l'usage des nanoparticules métalliques pour le découplage de la lumière dans des films minces diélectriques. Ce travail original, encore peu documenté, pourrait trouver un large éventail d'applications comme le piégeage de la lumière dans les cellules solaires et son extraction dans les OLEDs. Pour ce faire, ces travaux s'appuient sur un ensemble d'études traitant de la conception de nanoparticules, de l'analyse de leur réponse optique et de l'investigation de leur propriété d'extraction à l'échelle individuelle et collective. La coexistence dans une même étude de l'ingénierie à l'échelle d'une particule individuelle, couplée à l'analyse globale d'un système réaliste est à notre connaissance, l'un des points fort de ce travail.

A partir de considérations élémentaires sur la polarisabilité d'une particule, nous avons dérivé des règles de conception en 2D et en 3D. Par exemple en 2D, une nanoparticule a été façonnée en vue de convertir la polarisation de la lumière. Cette conception, et l'exploration des propriétés de découplage modal associées, ont donné lieu à un brevet déposé conjointement par le CNRS et Saint-Gobain Glass. Cette particule en forme de 'U' dont l'intérêt pour l'extraction a été établi dans le chapitre IV, est une des briques élémentaires des métamatériaux pour son caractère magnétique et pourrait constituer l'élément de base de nano-structures photoniques plus complexes aux propriétés optiques nouvelles. De même en 3D, le bénéfice d'une collection de nano-disques et de nano-fils monodisperses pour l'extraction a été étudié à l'échelle de plusieurs centaines de particules. Les résultats ont dévoilé que malgré la complexité des systèmes considérés, leurs propriétés optiques et donc leur extraction sont gouvernées, en première approximation, par une simple équation de transfert radiatif. L'implication est forte : le transport d'énergie se réduit à une loi de type Beer-Lambert régie par les sections efficaces de la particule individuelle. Cette

description permet de prédire l'efficacité de rayonnement d'un émetteur en présence d'une collection de nanoparticules à partir de l'étude de la réponse d'une unique particule. Ces travaux, détaillés dans le chapitre V, se sont révélés très intéressants pour le problème de l'extraction dans une couche ultra-mince. Dans les conditions plus strictes d'un système réaliste où la réabsorption impose d'extraire la lumière sur quelques microns, nous avons prédit numériquement des efficacités de rayonnement pouvant atteindre 70% en moyenne statistique sur le désordre. Ces résultats ont donné lieu à un second brevet qui vient d'être déposé.

Les perspectives sont multiples puisque de nombreux travaux restent en suspens. Par exemple, une étude polychromatique, la prise en compte des défauts de fabrication et bien sûr la vérification expérimentale de ces prédictions. Sur ce point, le démouillage thermique, procédé présenté dans la réf. [Wang 11] est une solution intéressante pour la fabrication de nano-domes qui, je le crois, offrent des propriétés similaires aux nano-disques étudiés.
Enfin, la quantification dans le chapitre V, de l'écart entre le modèle radiatif par rapport aux calculs numériques, signature des effets collectifs, amène à s'interroger sur la possibilité de tirer parti de ces effets notamment pour amplifier l'extraction ou la directivité des photons extraits. Toutes ces pistes seront explorées dans l'équipe de Philippe Lalanne à l'Institut d'Optique d'Aquitaine ainsi que dans le cadre d'une collaboration industrielle entre Saint-Gobain Recherche et le Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux. Remarquons enfin que cette méthodologie d'ingénierie inverse où le contrôle de la réponse dipolaire d'une particule permet de remplir une fonction spécifique pourrait trouver de nombreuses autres applications telles que le design de couches absorbantes ultra-fines ou encore de filtres polarisants.

Annexe A

Réciprocité de Lorentz

La relation intégrale de Lorentz permet de dériver un grand nombre des relations de l'electromagnétisme comme par exemple le calcul des pertes d'une particule éclairée, son diagramme de rayonnement en champ lointain. Pour dériver cette relation, considérons deux milieux caractérisés par leur permittivité $\varepsilon_1(\mathbf{r})$, $\varepsilon_2(\mathbf{r})$, ainsi que leur perméabilité $\mu_1(\mathbf{r})$, $\mu_2(\mathbf{r})$. Les champs électromagnétiques générés par des distributions volumiques de sources $\mathbf{j_1}$ (resp. $\mathbf{j_2}$) vérifient les équations de Maxwell,

$$\left(\begin{array}{rcc} \nabla \times \mathbf{H_1}(\mathbf{r}) & = & -i\omega_1\epsilon_1\mathbf{E_1} + \mathbf{j_1} \\ \nabla \times \mathbf{E_1}(\mathbf{r}) & = & i\omega_1\mu_1\mathbf{H_1} \end{array}\right) \quad \left(\begin{array}{rcc} \nabla \times \mathbf{H_2} & = & -i\omega_2\epsilon_2\mathbf{E_2} + \mathbf{j_2} \\ \nabla \times \mathbf{E_2} & = & i\omega_2\mu_2\mathbf{H_2} \end{array}\right).$$

A partir du théorème de Green-Ostrogradski et de quelques propriétés de l'analyse vectorielle, on établit que,

$$\oiint (\mathbf{E_1} \times \mathbf{H_2}) \cdot \mathbf{dS} = i\omega_1 \iiint \mu_1\mathbf{H_2} \cdot \mathbf{H_1} dV + i\omega_2 \iiint \epsilon_2\mathbf{E_2} \cdot \mathbf{E_1} dV - \iiint \mathbf{E_1} \cdot \mathbf{j_2} dV.$$

On peut alors facilement dériver l'égalité de l'équation A.1 qui traduit la relation intégrale de Lorentz.

$$\oiint (\mathbf{E_2} \times \mathbf{H_1} - \mathbf{E_1} \times \mathbf{H_2}) \cdot \mathbf{dS} = \tag{A.1}$$
$$i\omega_2 \iiint \mu_2 \mathbf{H_1} \cdot \mathbf{H_2} dV + i\omega_1 \iiint \epsilon_1 \mathbf{E_1} \cdot \mathbf{E_2} dV - \iiint \mathbf{E_2} \cdot \mathbf{j_1} dV$$
$$- \left(i\omega_1 \iiint \mu_1 \mathbf{H_2} \cdot \mathbf{H_1} dV + i\omega_2 \iiint \epsilon_2 \mathbf{E_2} \cdot \mathbf{E_1} dV - \iiint \mathbf{E_1} \cdot \mathbf{j_2} dV \right)$$

Dans le cas où les deux systèmes sont non-magnétiques $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$ et lorsque $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ alors la relation intégrale de Lorentz devient,

$$\begin{aligned} \oiint (\mathbf{E_2} \times \mathbf{H_1} - \mathbf{E_1} \times \mathbf{H_2}) \cdot \mathbf{dS} &= +i\omega \iiint (\epsilon_1 - \epsilon_2) \mathbf{E_2} \cdot \mathbf{E_1} dV \\ &\quad - \iiint (\mathbf{E_2} \cdot \mathbf{j_1} - \mathbf{E_1} \cdot \mathbf{j_2}) dV. \end{aligned} \tag{A.2}$$

Cette forme est particulièrement utile pour l'étude des pertes dans un système. En effet, en considérant la soustraction ("-") et en choisissant un système 2 qui soit le conjugué du système 1 (i.e. $\epsilon_2 = \epsilon_1^*$, $\mathbf{j_2} = -\mathbf{j_1^*}$, $\mathbf{E_2} = \mathbf{E_1^*}$, $\mathbf{H_2} = -\mathbf{H_1^*}$), alors la relation de Lorentz résultante fait apparaitre la puissance électromagnétique (le flux du vecteur de Poynting) ϕ_π qui traverse une surface fermée orientée vers l'extérieur.

$$\begin{aligned} \oiint_{S_0} (\mathbf{E_1^*} \times \mathbf{H_1} + \mathbf{E_1} \times \mathbf{H_1^*}) \cdot \mathbf{dS} &= 2 \oiint_{S_0} Re\{\mathbf{E_1} \times \mathbf{H_1^*}\} \cdot \mathbf{dS} \\ &= 4\phi_\pi \end{aligned} \tag{A.3}$$

Puissance absorbée

En développant le second membre de l'Eq. A.2, on obtient après quelques étapes de calculs l'Eq.A.4 où le premier terme correspond à l'absorption des matériaux situés dans le volume délimité par S_0 et le second, à l'absorption due au rayonnement d'une densité de polarisation $\mathbf{P_1}$ ($\mathbf{j_1} = -i\omega\mathbf{P_1}$). Dans le cas d'une particule diélectrique, ces deux termes sont nuls.

$$\phi_\pi = -\frac{\omega}{2}\iiint Im(\epsilon)\,|\mathbf{E_1}|^2 dV + \frac{\omega}{2}\iiint Im\left[\mathbf{E_1}\cdot\mathbf{P_1^*}\right] dV \tag{A.4}$$

Pour une source ponctuelle (i.e. d'une distribution de Dirac telle que $\mathbf{P}_1 = \mathbf{p_1}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r_0})$) on peut montrer que l'absorption d'un dipôle éclairé, formule employée dans le chapitre I, est donnée par,

$$\phi_\pi = +\frac{\omega}{2} Im\left[\mathbf{E_1}\cdot\mathbf{p_1^*}\right]. \tag{A.5}$$

Puissance rayonnée

Dans le cas où le système étudié est composé d'un dipôle qui rayonne alors le flux de Poynting de l'Eq. A.3 renseigne sur la puissance rayonnée et le champ $\mathbf{E_1}$ dans la formule A.5 est le champ que le dipôle rayonne sur lui-même soit $\mathbf{G}(\mathbf{r_0},\mathbf{r_0},\omega)\mathbf{p_1}$ avec $\mathbf{G}$ le tenseur de Green (qui se réduit à un scalaire dans le cas d'un environnement homogène et isotrope). On obtient alors que la puissance rayonnée par un dipôle dans un milieu homogène et isotrope est donnée par,

$$\frac{\omega}{2}\,|\mathbf{p_1}|^2\, Im\left[\mathbf{G}(\mathbf{r_0},\mathbf{r_0},\omega)\right]. \tag{A.6}$$

Appendix B

The multi-sources approximation

The subject is not to fully derive the algorithm, a complicated task, but rather to provide the key points of the procedure. The underlying idea is to approximate the scattering of particles by the radiations of few dipolar sources where their complex amplitudes are the unknowns, as shown in Figure B.1. Indeed, the considered scattering problem reduces to the much simpler task of calculating the radiations of several dipolar sources, then the algorithm is well suited to study the scattering by anisotropic particle or even the transport of light in heterogeneous media made of dispersed nanoparticles.
To compute the electromagnetic (EM) field, solution of Maxwell equations, the algorithm follows a 4-steps procedure.

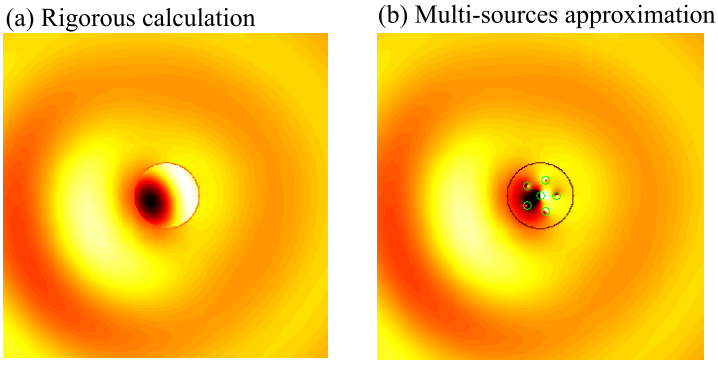


Figure B.1: The MSA algorithm for the prediction of the field scattered by a sphere. (a) Scattered field calculated through rigorous calculations. (b) Field calculated in the multi-sources approximation. 5 sources, shown by the green circles, are sufficient to radiate the scattered field. Remark that the field is only well approximated outside the sphere.

(i) Geometry-independent initialization: Generate multipoles field by sources

Consider an arbitrary particle, we admit that, in its vicinity, a **finite** set of L_{max} multipoles fields [Jackson 99] is sufficient to describe the incident field $\mathbf{\Psi}(\mathbf{r})$ and the scattered field $\mathbf{\Phi}(\mathbf{r})$, (cf. Fig. B.2-a)
Importantly, it has been established [1] that the multipoles fields can be interpreted as the medium response to specific electromagnetic point sources namely the Dirac distribution and its derivatives, that are referred to multipoles.
The key step of the algorithm is to generate the multipoles fields by the solely means of Dirac sources where the derivatives are approximated by two very close Dirac functions with opposites amplitudes, and so on for higher order derivatives. The consequence is fundamental, with a set of N Dirac sources we are able to reproduce the radiation associated to a multipole expansion with up to L_{max} multipoles (cf. Fig. B.2-b). Interestingly, L_{max} is arbitrarily large since it can be increased by increasing the number of sources. At the lowest order there is a single source, then we recover the classical definition of the polarizability : the tensor that relates the incident field to the particle dipole moment. [2]

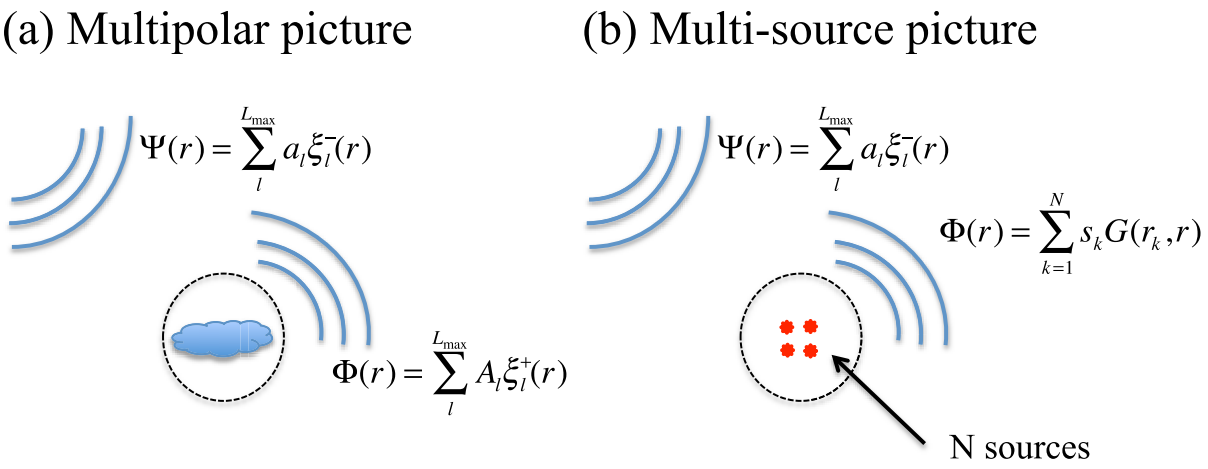


Figure B.2: Multi-sources approximation. Under the assumption that the field scattered by (and incident on) the particle can be expanded on a finite set of multipoles fields, then a finite set of N dipole sources is sufficient to model the particle response.

1. Part of the Jean-Paul Hugonin's work at the Institut d'Optique, cf. ref.[Langlais 14] for more details.
2. In this formalism, the source has 6 complex components to reproduce both the particle polarization and magnetization over the three axis.

(ii) From the multipole polarizability to the multi-source polarizability $\mathcal{M}$

Back to the physical problem (cf. Fig. B.2a). The multipolar polarizability matrix $\mathbf{P_m}$ is the natural operator that relates the expansion coefficients of the incident field **(a)** to the expansion coefficients of the scattered field **(A)**, cf. Eq.B.1. For spherical particles, $\mathbf{P_m}$ is diagonal and the terms are related to the Mie theory coefficients.

$$\mathbf{A} \;=\; \mathbf{P_m} \cdot \mathbf{a} \tag{B.1}$$

With some algebraic consideration (not presented here for the sake of simplicity), we derive the multi-source polarizability matrix $\mathcal{M}$ that define the linear operator between the incident field at the sources positions $\mathbf{\Psi}_{inc}$ and the complex amplitude of the sources $\mathbf{S}$ that radiates a good approximation of the scattered field,

$$\mathbf{S} \;=\; \mathcal{M} \cdot \mathbf{\Psi}_{inc}. \tag{B.2}$$

In practical systems, the particle is a part of an heterogenous environment, near a substrate or embedded in a waveguide for instance. Thus, the sources radiations, through the echo of the environment, add a contribution to the incident field at the sources positions. This contribution obviously vanishes as the system becomes homogeneous (since we consider independent sources). Thus, in heterogenous medium the sources amplitudes must verify Eq. B.3 where the variational Green tensor $\mathbf{\Delta G}$ (with respect to homogeneous medium) is a matrix that accounts for the environment feedback.

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= \mathcal{M} \cdot (\mathbf{\Psi}_{inc} + \mathbf{\Psi}_{feedback}) \\ &= \mathcal{M} \cdot (\mathbf{\Psi}_{inc} + \mathbf{\Delta G S}) \end{aligned} \tag{B.3}$$

For systems involving many interacting particles, the incident field experienced by a given particle must account for the radiations by the sources that compose the others particles. To this end we introduce $\mathbf{Q}$, a Green tensor where some components, corresponding to the sources radiations of a particle on itself, are set to 0. Hence, the sources amplitudes verify Eq.B.4.

$$\mathbf{S} = \mathcal{M} \cdot (\mathbf{\Psi}_{inc} + \mathbf{\Delta G} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{Q} \cdot S) \tag{B.4}$$

(iii) Solving an algebraic problem

Finally, the general problem of the multiple scattering problem in a complex environment reduces to the simpler problem of light emission by dipolar point sources whose amplitudes are straightly obtained by computing Eq. B.5 (which usually requires only matrices inversions).

$$\mathbf{S} \;=\; \left(\mathcal{I} - \mathcal{M}\left(\mathbf{\Delta G} + \mathbf{Q}\right)\right)^{-1} \mathcal{M}\mathbf{\Psi}_{inc} \tag{B.5}$$

(iv) Scattered power and absorption

Once all the sources amplitudes are known, the absorption of each particle can be subtly evaluated, through the Lorentz reciprocity, as the absorption of the N sources that replace the particle, cf. Eq. A.5 [3]. The total scattering can be evaluated by plane wave expansion of all the sources radiations.

Validation with the finite element method

In this section, to ascertain the method for multiple-scattering, we consider a system with two resonant silver nano-cylinders embedded in a slab and illuminated by a dipolar point source (cf. Fig. B.3 and the caption for the exact description of the system). We calculate the losses, the radiated power and its angular distribution and check the results with the finite element software COMSOL Multiphysics. In the MSA algorithm, the particles are replaced by secondary sources, and the total field is the sum of all sources radiations. The radiated power P_{rad} is then calculated by plane wave expansion above and below the slab. Similarly a modal expansion informs on the guided power that leaks in the slab and, by difference with the initial source power, we retrieve the particles total losses P_{abs}.

In parallel the system is meshed in COMSOL with cylindrical PMLs, the frequency-domain resolution returns the electromagnetic field in a computational window which includes a closed surface (cf. dashed box in Fig. B.3) on which the field is finely meshed. The particles absorption P_{abs} is calculated by the Poynting flux that crosses the surface. Through the use

3. An attention should be made since each source is both electric and magnetic, but only the absorption of electric source has been established.

of internal sub-routines, Matlab retrieve the electromagnetic field calculated by COMSOL on the surface and expand it into planes waves above and below the slab. Remark at this stage that this expansion informs on the particles scattered power P_{rad}^{scatt}, so to evaluate the total radiation P_{rad}, one must coherently add the initial dipole source PW expansion. The results are summarized in table B.1 for the three possible source polarization p_x, p_y and p_z and demonstrate an excellent agreement between the two methods. Similarly, the far field radiation pattern obtained from the 2 methods are presented in Fig. B.4 and show a good agreement.

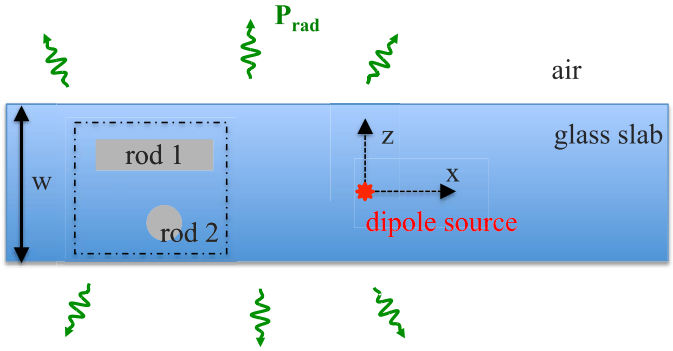


Figure B.3: System under investigation. A dipolar emitter is located at the center ($x = y = z = 0nm$) of a planar glass-slab ($n = 1.5$) with thickness $w = 500nm$. Two perpendicular silver nano-rods (150nm-long and 25nm-radius) are parallel to the slab and embedded at the vertical positions $z = 80nm$ and $z = -120nm$ respectively and at the same in-plane position ($x = -200nm$, $y = 0nm$). The dipole source radiates at the nano-rods fundamental resonance that is, at wavelength $\lambda = 975nm$.

	Source polarization	p_x	p_y	p_z
P_{rad} (a.u.)	**Comsol**	0.40339	0.503911	0.201253
	MSA	0.4055	0.5009	0.2000
P_{abs} (a.u.)	**Comsol**	0.0288156	0.018543	0.011819
	MSA	0.02899	0.018683	0.01186

Table B.1: Validation of the multi-sources algorithm in a multiple scattering problem. Comparison of the power radiated out of the slab P_{rad} and absorbed by the nano-particles for the three possible source polarization. The MSA results are converged via increasing the number of sources.

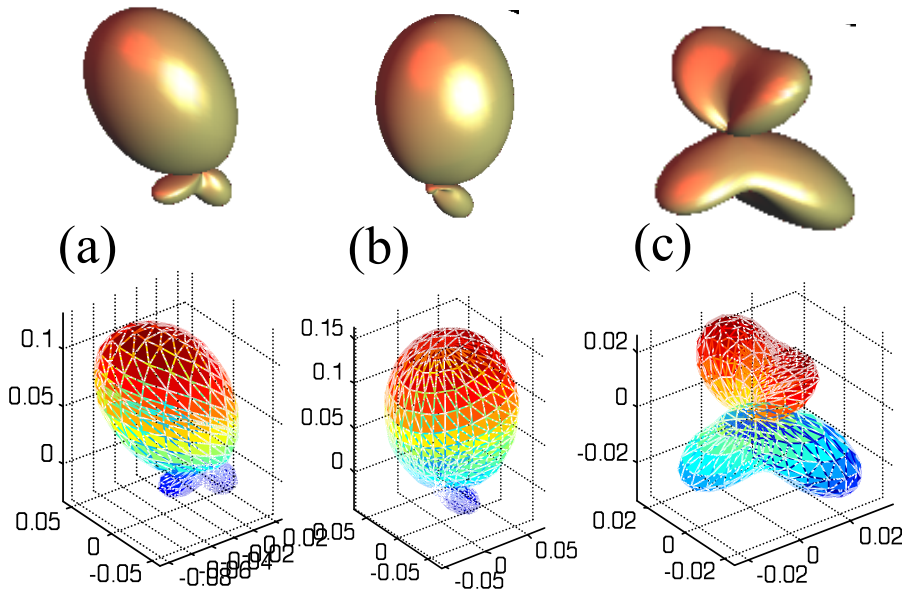


Figure B.4: Far field radiation pattern returned by plane wave expansion of the field calculated by the MSA algorithm (upper-) and by Comsol multiphysics (lower) for the system presented in Fig. B.3.

Bibliographie

[Aden 51] A. Aden & M. Kerker. *Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres.* Journal of Applied Physics, vol. 22, no. 1, pages 1242–46, 1951. Link

[Alù 05] A. Alù & N. Engheta. *Achieving transparency with plasmonic and metamaterial coatings.* Physical Review E, vol. 72, no. 1, page 016623, 2005. Link

[An 10] K. H. An, M. Shtein & K. P. Pipe. *Surface plasmon mediated energy transfer of electrically-pumped excitons.* Optics express, vol. 18, pages 4041–48, 2010. Link

[Atwater 10] H. A. Atwater & A. Polman. *Plasmonics for improved photovoltaic devices.* Nature materials, vol. 9, no. 3, pages 205–213, 2010. Link

[Bai 13] Q. Bai, M. Perrin, C. Sauvan, J.-P. Hugonin & P. Lalanne. *Efficient and intuitive method for the analysis of light scattering by a resonant nanostructure.* Optics express, vol. 21, no. 22, pages 27371–82, 2013. Link

[Baldo 98] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson & S. R. Forrest. *Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices.* Nature, vol. 395, pages 151–154, 1998. Link

[Barber 90] D. J. Barber & I. C. Freestone. *An investigation of the origin of the colour of the Lycurgus cup by analytical transmission electron microscopy.* Archaeometry, vol. 32, no. 1, pages 33–45, 1990. Link

[Benisty 98] H. Benisty, H. De Neve & C. Weisbuch. *Impact of planar microcavity effects on light extraction-Part I : basic concepts and analytical trends.* IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 34, no. 9, pages 1612–31, 1998. Link

[Besbes 07] M. Besbes, J.-P. Hugonin, P. Lalanne, S. van Haver, O. T. A. Janssen, A. M. Nugrowati, M. Xu, S. F. Pereira, H. P. Urbach, A. S. van de Nes, P. Bienstman, G. Granet, A. Moreau, S. Helfert, M. Sukharev, T. Seideman, F. I. Baida, B. Guizal & D. Van Labeke. *Numerical analysis of a slit-groove diffraction problem.* Journal of the European Optical Society : Rapid Publications, vol. 2, page 07022, 2007. Link

[Bharadwaj 09] P. Bharadwaj, B. Deutsch & L. Novotny. *Optical Antennas.* Advances in Optics and Photonics, vol. 1, no. 3, pages 438–83, 2009. Link

[Bohren 83] C. F. Bohren & D. R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. Wiley-VCH, 1983. Link

[Bozhevolnyi 07] S. I. Bozhevolnyi & T. Sø ndergaard. *General properties of slow-plasmon resonant nanostructures : nano-antennas and resonators.* Optics express, vol. 15, no. 17, pages 10869–77, 2007. Link

[Catchpole 08] K. R. Catchpole & A. Polman. *Design principles for particle plasmon enhanced solar cells.* Applied Physics Letters, vol. 93, no. 19, page 191113, 2008. Link

[Chang 13] H.-W. Chang, J. Lee, S. Hofmann, Y. Hyun Kim, L. Muuller-Meskamp, B. Lussem, C.-C. Wu, K. Leo & M. C. Gather. *Nano-particle based scattering layers for optical efficiency enhancement of organic light-emitting diodes and organic solar cells.* Journal of Applied Physics, vol. 113, no. 20, page 204502, 2013. Link

[de Baas 10] de Baas, A. F. and Tretyakov, S. and Barois, P. and Scharf, T. and Kruglyak, V. and Bergmair, I. Nanostructured Metamaterials, Exchange between experts in electromagnetics and material science. BCC Research, 2010. Link

[Edwards 09] B. Edwards, A. Alù, M. Silveirinha & N. Engheta. *Experimental Verification of Plasmonic Cloaking at Microwave Frequencies with Metamaterials.* Physical Review Letters, vol. 103, no. 15, page 153901, 2009. Link

[Ferry 10] V. E. Ferry, J. N. Munday & H. A. Atwater. *Design considerations for plasmonic photovoltaics.* Advanced Materials, vol. 22, no. 43, pages 4794–808, 2010. Link

[Gu 11] X. Gu, T. Qiu, W. Zhang & P. K. Chu. *Light-emitting diodes enhanced by localized surface plasmon resonance.* Nanoscale research letters, vol. 6, no. 1, page 199, 2011. Link

[Han 12] T. H. Han, Y. Lee, M. R. Choi & S. H. Woo. *Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode.* Nature Photonics, vol. 6, pages 105–10, 2012. Link

[Hasan 11] S. Hasan, R. Filter, A. Ahmed, R. Vogelgesang, R. Gordon, C. Rockstuhl & F. Lederer. *Relating localized nanoparticle resonances to an associated antenna problem.* Physical Review B, vol. 84, no. 19, pages 1–5, 2011. Link

[Hespel 01] L. Hespel, S. Mainguy & J.-J. Greffet. *Theoretical and experimental investigation of the extinction in a dense distribution of particles : nonlocal effects.* JOSA A, vol. 18, no. 12, pages 3072–76, 2001. Link

[Hirsch 06] L. R. Hirsch, A. M. Gobin, A. R. Lowery, F. Tam, R. A. Drezek, N. J. Halas & J. L. West. *Metal nanoshells.* Annals of biomedical engineering, vol. 34, no. 1, pages 15–22, 2006. Link

[Hsu 14] C. W. Hsu, B. Zhen, W. Qiu & O. Shapira. *Transparent displays enabled by resonant nanoparticle scattering.* Nature communications, vol. 5, 2014. Link

[Jackson 99] J. D. Jackson. Classical Electrodynamics Third Edition, volume 67. 1999. Link

[Johnson 72] P. B. Johnson & R. W. Christy. *Optical constants of the noble metals.* Physical Review B, vol. 6, no. 12, pages 4370–79, 1972. Link

[Jouanin 10] A. Jouanin. *Code de Mie développé en interne*, 2010.

[Jouanin 14] A. Jouanin, J.-P. Hugonin, M. Besbes & P. Lalanne. *Improved light extraction with nano-particles offering directional radiation diagrams.* Applied Physics Letters, vol. 104, no. 02, page 21119, 2014. Link

[Julian 11] H. Julian, B. Riedel, S. Gleiss, U. Geyer, U. Lemmer & M. Gerken. *Periodic nanostructuring for guided mode extraction in organic light-emitting diodes.* Journal of Photonics for Energy, vol. 1, no. 1, page 011012, 2011. Link

[Kerker 75] M. Kerker. *Invisible bodies.* Journal of the Optical Society of America, vol. 65, no. 4, pages 6–9, 1975. Link

[King 11] N. S. King, Y. Li, C. Ayala-Orozco, T. Brannan, P. Nordlander & N. J. Halas. *Angle- and spectral-dependent light scattering from plasmonic nanocups.* ACS nano, vol. 5, no. 9, pages 7254–62, 2011. Link

[Koh 10] T.-W. Koh, J.-M. Choi, S. Lee & S. Yoo. *Optical outcoupling enhancement in organic light-emitting diodes : highly conductive polymer as a low-index layer on microstructured ITO electrodes.* Advanced materials, vol. 22, no. 16, pages 1849–53, 2010. Link

[Kohnen 09] A. Kohnen, N. Riegel, J. H.-W. M. Kremer, H. Lademann, D. C. Muller & K. Meerholz. *The Simple Way to Solution-Processed Multilayer OLEDs - Layered Block-Copolymer Networks by Living Cationic Polymerization.* Advanced Materials, vol. 21, pages 879–84, 2009. Link

[Koo 10] W. H. Koo, S. M. Jeong, F. Araoka, K. Ishikawa, S. Nishimura, T. Toyooka & H. Takezoe. *Light extraction from organic light-emitting diodes enhanced by spontaneously formed buckles.* Nature Photonics, vol. 4, pages 222–26, 2010. Link

[Lalanne 00] P. Lalanne & E. Silberstein. *Fourier-modal methods applied to waveguide computational problems.* Optics Letters, vol. 25, pages 1092–1094, 2000. Link

[Lalanne 04] P. Lalanne, S. Mias & J.-P. Hugonin. *Two physical mechanisms for boosting the quality factor to cavity volume ratio of photonic crystal microcavities.* Optics Express, vol. 12, no. 3, pages 458–67, 2004. Link

[Lalanne 06] P. Lalanne & J.-P. Hugonin. *Interaction between optical nano-objects at metallo-dielectric interfaces.* Nature Physics, vol. 2, pages 551–56, 2006. Link

[Lalanne 08] P. Lalanne, C. Sauvan & J.-P. Hugonin. *Photon confinement in photonic crystal nanocavities.* Laser & Photonics Review, vol. 2, no. 6, pages 514–526, 2008. Link

[Langille 11] M. R. Langille, J. Zhang & C. a. Mirkin. *Plasmon-Mediated Synthesis of Heterometallic Nanorods and Icosahedra.* Angewandte Chemie, vol. 123, no. 15, pages 3605–3609, April 2011. Link

[Langlais 14] M. Langlais, J.-P. Hugonin, M. Besbes & P. Ben-Abdallah. *Cooperative electromagnetic interactions between nanoparticles for solar energy harvesting.* Optics Express, vol. 22, no. S3, page A577, 2014. Link

[Lecamp 13] G. Lecamp. *Light Outcoupling for OLEDs : Doubling the Efficiency while Keeping the Dark Current Low.* SID Symposium Digest of Technical Papers, vol. 44, no. 1, pages 597–99, 2013. Link

[Link 05] S. Link, M. A. El-Sayed & M. B. Mohamed. *Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant.* J. Phys. Chem. B, vol. 109, pages 10531–32, 2005. Link

[Liu 08] H. Liu, P. Lalanne, X. Yang & J.-P. Hugonin. *Surface Plasmon Generation by Subwavelength.* IEEE journal of Selected topics in Quantum Electronics, vol. 14, no. 6, pages 1522–29, 2008. Link

[Liu 11] C.-H. Liu & X. Yu. *Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film.* Nanoscale research letters, vol. 6, no. 1, page 75, 2011. Link

[Loo 04] C. Loo, A. Lin, L. R. Hirsch, M.-H. Lee, J. Barton, N. J. Halas, J. L. West & R. A. Drezek. *Nanoshell-Enabled Photonics-Based Imaging and Therapy of Cancer.* Technology in cancer research & treatment, vol. 3, no. 1, pages 33–40, 2004. Link

[Löser 12] F. Löser, T. Romainczyk, C. Rothe, D. Pavicic, A. Haldi, M. Hofmann, S. Murano, T. Canzler & J. Birnstock. *Improvement of device efficiency in PIN-OLEDs by controlling the charge carrier balance and intrinsic outcoupling methods.* Journal of Photonics for Energy, vol. 2, no. 1, page 21207, 2012. Link

[Madigan 00] C. F. Madigan, M.-H. Lu & J. C. Sturm. *Improvement of output coupling efficiency of organic light-emitting diodes by backside substrate modification.* Applied Physics Letters, vol. 76, page 1650, 2000. Link

[Meerheim 10] R. Meerheim, M. Furno, S. Hofmann, B. Lussem & K. Leo. *Quantification of energy loss mechanisms in organic light-emitting diodes.* Applied Physics Letters, vol. 97, no. 25, page 253305, 2010. Link

[Mertens 12] R. Mertens. The OLED Handbook : A guide to OLED technology, Industry & Market. 2012. Link

[Mie 08] G. Mie. *Original title : Beitrage zur optik truber medien, speziell kolloidaler metallosungen.* Annalen der physik, vol. 25, no. 3, pages 377–445, 1908.

[Mirin 09] N. A. Mirin & N. J. Halas. *Light-Bending Nanoparticles.* Nano letters, vol. 9, no. 3, pages 1255–59, 2009. Link

[Mladenovski 09] S. Mladenovski, K. Neyts, D. Pavicic, A. Werner & C. Rothe. *Exceptionally efficient organic light emitting devices using high refractive index substrates.* Optics express, vol. 17, no. 9, pages 7562–70, 2009. Link

[Moharam 95] M. G. Moharam, E. B. Grann, D. A. Pommet & T. K. Gaylord. *Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings.* Journal of the Optical Society of America A, vol. 12, page 1068, 1995. Link

[Moller 02] S. Moller & S. R. Forrest. *Improved light out-coupling in organic light emitting diodes employing ordered microlens arrays.* Journal of Applied Physics, vol. 91, page 3324, 2002. Link

[Moreau 12] A. Moreau, C. Ciracì, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, B. J. Wiley, A. Chilkoti & D. R. Smith. *Controlled-reflectance surfaces with film-coupled colloidal nanoantennas.* Nature, vol. 492, pages 86–90, 2012. Link

[Nakamura 05] T. Nakamura, N. Tsutsumi, N. Juni & H. Fujii. *Thin-film waveguiding mode light extraction in organic electroluminescent device using high refractive index substrate.* Journal of Applied Physics, vol. 97, no. 5, pages 54505–06, 2005. Link

[Nakamura 09] N. Nakamura, K. Hayashi, N. Ishibashi & M. Serita. *Substrate for electronic device, layered body for organic led element, method for manufacturing the same, organisc led element, and method for manufacturing the same*, 2009. http://patentscope.wipo.int/search/en/WO2009116531

[Oldenburg 98] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott & N. J. Halas. *Nanoengineering of optical resonances.* Chemical Physics Letters, vol. 288, pages 243–247, 1998. Link

[Park 11] B. Park & H. G. Jeon. *Spontaneous buckling in flexible organic light-emitting devices for enhanced light extraction.* Optics express, vol. 19, no. S5, pages A1117–25, 2011. Link

[Petschulat 10] J. Petschulat, J. Yang, C. Menzel, C. Rockstuhl, A. Chipouline, P. Lalanne, A. Tunnermann, F. Lederer & T. Pertsch. *Understanding the electric and magnetic response of isolated metaatoms by means of a multipolar field decomposition.* Optics express, vol. 18, no. 14, pages 14454–66, 2010. Link

[Prodan 04] E. Prodan & P. Nordlander. *Plasmon hybridization in spherical nanoparticles.* The Journal of chemical physics, vol. 120, no. 11, pages 5444–54, 2004. Link

[Raschke 04] G. Raschke, S. Brogl, A. S. Susha, A. L. Rogach, T. A. Klar, J. Feldmann, B. Fieres, N. Petkov, T. Bein, A. Nichtl & K. Kürzinger. *Gold Nanoshells Improve Single Nanoparticle Molecular Sensors.* Nano Letters, vol. 4, no. 10, pages 1853–57, 2004. Link

[Rockstuhl 06] C. Rockstuhl, T. Zentgraf, H. Guo, N. Liu, C. Etrich, I. Loa, K. Syassen, J. Kuhl, F. Lederer & H. Giessen. *Resonances of split-ring resonator metamaterials in the near infrared.* Applied Physics B : Lasers and Optics, vol. 84, pages 219–27, 2006. Link

[Silberstein 01] E. Silberstein, P. Lalanne, J.-P. Hugonin & Q. Cao. *Use of grating theories in integrated optics.* JOSA A, vol. 18, no. 11, pages 2865–75, 2001. Link

[Sipe 87] J. E. Sipe. *New Green-function formalism for surface optics.* Journal of the Optical Society of America B, vol. 4, page 481, 1987. Link

[Stuart 96] H. R. Stuart & D. G. Hall. *Absorption enhancement in silicon-on-insulator waveguides using metal island films.* Applied Physics Letters, vol. 69, pages 2327–29, 1996. Link

[Sun 06] Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson & S. R. Forrest. *Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices.* Nature, vol. 440, pages 908–12, 2006. Link

[Sun 08] Y. Sun & S. R. Forrest. *Enhanced light out-coupling of organic light-emitting devices using embedded low-index grids.* Nature Photonics, vol. 2, pages 483–487, 2008. Link

[Tang 87] C. W. Tang & S. A. VanSlyke. *Organic electroluminescent diodes.* Applied Physics Letters, vol. 51, pages 913–15, 1987. Link

[Tang 09] B. Tang, S. Xu, J. An, B. Zhao & J. R. Lombardi. *Kinetic effects of halide ions on the morphological evolution of silver nanoplates.* Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 11, pages 10286–10292, 2009. Link

[Tsutsui 01] T. Tsutsui, M. Yahiro, H. Yokogawa, K. Kawano & M. Yokoyama. *Doubling Coupling-Out Efficiency in Organic light-emitting devices using a thin silica aerogel layer.* Advanced Materials, vol. 13, no. 15, pages 1149–52, 2001. Link

[van de Groep 12] J. van de Groep, P. Spinelli & A. Polman. *Transparent conducting silver nanowire networks.* Nano letters, vol. 12, no. 6, pages 3138–44, 2012. Link

[Vehmas 12] J. Vehmas, Y. Ra'di, A. O. Karilainen & S. Tretyakov. *Eliminating electromagnetic scattering from small particles.* arxiv, 2012. Link

[Vynck 12] K. Vynck, M. Burresi, F. Riboli & D. S. Wiersma. *Photon management in two-dimensional disordered media.* Nature materials, vol. 11, no. 12, pages 1017–22, 2012. Link

[Wang 06] F. Wang & Y. Shen. *General Properties of Local Plasmons in Metal Nanostructures.* Physical Review Letters, vol. 97, no. 20, pages 1–4, 2006. Link

[Wang 11] D. Wang & P. Schaaf. *Thermal dewetting of thin Au films deposited onto line-patterned substrates.* Journal of Materials Science, vol. 47, no. 4, pages 1605–08, 2011. Link

[Xue 07] C. Xue & C. A. Mirkin. *pH-Switchable Silver Nanoprism Growth Pathways.* Angewandte Chemie, vol. 119, no. 12, pages 2082–2084, March 2007. Link

[Yang 12] J. Yang, C. Sauvan, A. Jouanin, S. Collin, J.-L. Pelouard & P. Lalanne. *Ultrasmall metal-insulator-metal nanoresonators : impact of slow-wave effects on the quality factor.* Optics express, vol. 4, pages 205–13, 2012. Link

[Yariv 84] A. Yariv & P. Yeh. Optical waves in crystals : propagation and control of laser radiation, volume 12. 1984. Link

[Zhang 09] J. Zhang, S. Li, J. Wu, G. C. Schatz & C. A. Mirkin. *Plasmon-Mediated Synthesis of Silver Triangular Bipyramids.* Angewandte Chemie, vol. 121, no. 42, pages 7927–7931, October 2009. Link

[Zhang 11a] J. Zhang, M. R. Langille & C. A. Mirkin. *Synthesis of silver nanorods by low energy excitation of spherical plasmonic seeds.* Nano letters, vol. 11, no. 6, pages 2495–8, June 2011. Link

[Zhang 12] J. Zhang & L. Zhang. *Nanostructures for surface plasmons.* Advances in Optics and Photonics, vol. 4, pages 157–321, 2012. Link

[Zhang 13] Z. Zhang, J. Wang & C. Chen. *Gold nanorods based platforms for light-mediated theranostics.* Theranostics, vol. 3, no. 3, pages 223–38, January 2013. Link

[Zhou 07] J. Zhou, T. Koschny & C. M. Soukoulis. *Magnetic and electric excitations in split ring resonators.* Optics express, vol. 15, no. 26, pages 17881–90, 2007. Link