

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons des rappels essentiels concernant les propriétés de propagation des ondes électromagnétiques avec une description des plasmons de surface (PS) et citer en plus des applications récemment développer dans le domaine de la spectroscopie en champ loïn et proche.

2. Propriétés électromagnétiques des milieux

2.1 Modèle de Drude- Lorentz- Sommerfeld

Deux paramètres macroscopiques décrivent complètement l'interaction d'une onde électromagnétique et d'un milieu : la permittivité diélectrique ϵ et la perméabilité magnétique μ . Étant donné qu'une grande majorité des matériaux optiques réagissent très faiblement à un champ magnétique, la perméabilité relative dans notre travail est prise égale à 1. De plus, dans cette partie de l'étude et pour l'ensemble de notre travail, les matériaux optiques sont considérés comme linéaires, homogènes, isotropes, caractérisés par une permittivité diélectrique relative complexe. Enfin, on ne tient pas compte de l'effet d'une variation de permittivité diélectrique des couches minces en fonction de leurs épaisseurs, bien que cette dernière se rapproche au libre parcours moyen des électrons du métal.

Dans un capteur à effet SPR, les SPs se propagent le long d'une surface métallique. Pour cette raison, il est intéressant de mettre au point les facteurs physiques qui influent sur la permittivité diélectrique des métaux.

Dans ce qui suit, on rappelle brièvement le modèle phénoménologique de Drude- Lorentz- Sommerfeld, [5, 10]. Étant le plus simple, ce modèle est, en même temps, adapté au mieux aux conditions de fonctionnement des détecteurs à effet SPR. Rappelons que son objet principal est le comportement de la permittivité diélectrique des métaux en fonction de la température et de la fréquence d'excitation.

Ce paragraphe a pour objet d'en rappeler ses principaux résultats. Alors, afin de ne pas alourdir le texte par l'exposition de déductions peu utiles dans le cadre de notre travail, la plupart de formules sont données sans démonstration.

Chapitre 01 généralité sur les ondes électromagnétique et les plasmons de surface

Les hypothèses de base du modèle sont les suivantes :

1. Les électrons libres d'un métal obéissent soit à la statistique de Boltzmann (utilisée par Drude), soit à celle de Fermi-Dirac (correction quantique de Lorentz- Sommerfeld imposée par le principe d'exclusion de Pauli) ;
2. Les atomes du réseau cristallin, étant très lourds, sont considérés comme immobiles ;
3. Les collisions où des électrons participent sont instantanées ; après collision, la vitesse d'un électron est d'orientation quelconque et reliée à la température locale.

L'approche de Drude- Lorentz- Sommerfeld consiste à modéliser l'interaction entre les électrons et le réseau cristallin du métal par un frottement de type visqueux caractérisé par un temps de relaxation (τ). Le frottement électronique, dont l'origine physique est les collisions des électrons, induit les pertes d'énergie.

Remarque : l'effet de collisions entre les électrons eux-mêmes dans un métal plasmonique est si faible qu'on peut complètement l'ignorer. Ainsi, deux principaux types de collisions sont mis en jeu : « électrons/phonons » et « électrons/impuretés ou défauts du réseau cristallin ». Le rôle des impuretés ne devient prépondérant qu'à basse température, où leur présence limite la conductivité du métal (la loi de Mathiessen). Alors, dans une première approche, pour un capteur qui fonctionne à la température ambiante, cette contribution peut être ignorée. Dans le modèle présenté, on suppose que le frottement électronique est lié uniquement aux collisions « électrons/phonons ».

Par l'équation de mouvement d'un électron de conduction obtenue grâce aux hypothèses de base, on peut exprimer la permittivité diélectrique d'un métal de la manière suivante, [5] :

$$\varepsilon = \varepsilon_{réel} + \varepsilon_{imag} \cdot i = \varepsilon(\infty) + 4\pi\alpha + \frac{4\pi\sigma}{\omega} \cdot i \cong 1 - 4\pi \frac{\sigma}{\omega_c} + \frac{4\pi}{\omega} \cdot \sigma \cdot i \quad (1.1)$$

, soit :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega \cdot (\omega + i \cdot \omega_c)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2} - i \cdot \frac{\omega_p^2 \cdot \omega_c}{(\omega^2 + \omega_c^2)^2 \cdot \omega} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} < 0 \quad (1.2)$$

Où σ et α sont respectivement la conductivité optique et la polarisabilité du métal :

Chapitre 01 généralité sur les ondes électromagnétique et les plasmons de surface

$$\sigma = \frac{n_e \cdot e^2 \cdot \omega_c}{m^* \cdot (\omega^2 + \omega_c^2)} \quad (1.3)$$

$$\alpha = -\frac{n_e \cdot e^2}{m^* \cdot (\omega^2 + \omega_c^2)} = -\frac{\sigma}{\omega_c} \quad (1.4)$$

m^* est la masse effective des électrons dans la bande de conduction :

$$m^* = m \cdot \frac{n_0}{n_e} \quad (1.5)$$

n_e est la concentration des électrons libres ; n_0 est la concentration des électrons dans la bande de valence ; ω , ω_c et ω_p sont la fréquence de l'onde électromagnétique, celle de collisions des électrons ($\omega_c=1/\tau$) et la fréquence de plasma (appelée communément la « fréquence plasmonique » ou la « fréquence de Langmuir ») :

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi \cdot n_e \cdot e^2}{m^*} \quad (1.6)$$

La fréquence de la résonance de plasmon de volume (appelée la fréquence plasmonique) est sensible essentiellement à la nature du métal. Typiquement : $\omega_p \approx 10^{15}$ rad/s (ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda \sim 300$ nm).

La fréquence ω_c , quant à elle, spécifie l'importance du frottement électronique due aux collisions « électrons/phonons » (typiquement, $\omega_c \ll \omega$).

Le Tableau 1 donne, à titre d'exemple, les paramètres du modèle de Drude pour deux métaux plasmoniques les plus utilisés dans les capteurs à effet SPR : l'or et l'argent, [1, 2, 3, 5, 10-11].

Tableau 1 : Paramètres de Drude des métaux nobles.

	Au	Ag
$\hbar\omega_p$; eV	9,1	9,1
$\tau = 1/\omega_c$; fs	29	40
ε	-12.3+1.2i	-18+0.5i

Chapitre 01 généralité sur les ondes électromagnétique et les plasmons de surface

Rappel 1 : la partie imaginaire d'une grandeur complexe macroscopiques quelconque (l'indice, la permittivité diélectrique etc.) caractérise l'importance des pertes de l'énergie incidente dans le milieu par absorption.

Rappel 2 : en absence de collisions, les oscillations des électrons libres seront déphasées par rapport au champ externe à 180°. Cela explique le signe négatif devant la partie réelle de la permittivité diélectrique des métaux ($\epsilon_{reel} < 0$).

2.2 Effet de la température sur la permittivité diélectrique des métaux

La fréquence de plasma ω_p varie en fonction de la température T via les effets volumétriques, [6-7] :

$$\omega_p = \frac{\omega_{p0}}{\sqrt{1 + \alpha \cdot (T - T_0)}} \quad (1.7)$$

où α est le coefficient de la dilatation thermique volumique du métal ; T_0 et ω_p sont respectivement la température et la fréquence du plasma de référence.

Dans un cristal parfait, la fréquence de collision ω_c se décompose en deux parties attribuées à deux types des collisions mentionnées ci-dessus : « phonon/électron » et « électron/électron ». Alors, cette fréquence vaut, [5-9] :

$$\omega_c = \omega_{cPhonons} + \omega_{cElectrons} \approx \omega_{cPhonons} \quad (1.8)$$

Avec :

$$\text{Modèle de Lawrence, [8] : } \omega_{cElectrons}(T) = \frac{\pi^3}{12} \cdot \frac{\Gamma \cdot \Delta}{\hbar \cdot E_F} \cdot \left[(k_B \cdot T)^2 + \left(\frac{\hbar \omega}{2\pi} \right)^2 \right]$$

$$\text{Modèle de Holstein, [9] : } \omega_{cPhonons}(T) = \omega_0 \cdot \left[\frac{2}{5} + 4 \cdot \left[\frac{T}{\theta} \right]^5 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{z^4 dz}{e^z - 1} \right]$$

Où θ est la température de Debye et ω_0 est un coefficient qu'on peut évaluer à partir de la conductivité statique du métal $\sigma(0)$:

$$\omega_{cPhonons}(T, \omega \rightarrow 0) = \frac{\omega_p^2}{4\pi \cdot \sigma(0)} = \omega_0 \cdot \left[4 \left(\frac{T}{\theta} \right)^5 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{z^5 dz}{(e^z - 1) \cdot (1 - e^{-z})} \right] \quad (1.9)$$

Les coefficients Γ et Δ caractérisent la statistique du processus de diffusion « électron/électron », [6-9].

Les expressions données ci-dessus montrent qu'à la température ambiante, la partie imaginaire de la permittivité diélectrique ϵ_{imag} d'un métal est une fonction croissante de la température. Par contre, la valeur absolue de la partie réelle $\epsilon_{\text{réel}}$ diminue avec la température **T**.

Par ailleurs, dans un bolomètre conventionnel, les variations de la température de l'absorbeur sont très faibles (~0.01-0.1K). Par conséquent, on peut supposer que les propriétés optiques des matériaux varient presque linéairement avec la température.

2.3 Validité du modèle de Drude- Lorentz- Sommerfeld

Toutes les difficultés de ce modèle proviennent du fait que ses hypothèses de base décrivent les métaux d'une manière très simpliste. C'est donc pour cette raison que plusieurs données expérimentales ne sont pas en bon accord avec ce modèle, en particulier à très basse température et à courte longueur d'onde optique ($\lambda < 600$ nm, soit $E \approx 1239,8/\lambda$ [nm] $> 2,06$ eV).

Notons, néanmoins que ce modèle convient parfaitement à la gamme de longueurs d'onde $\lambda > 600$ nm (visible et proche infrarouge), où, par chance, l'excitation optique des plasmons de surface est la plus efficace.

Par ailleurs, l'épaisseur optimale d'une couche plasmonique dans un dispositif de Kretschmann-Raether est quasiment identique au libre parcours moyen des électrons de conduction (qui vaut dans les métaux nobles, par exemple $l \approx 40$ nm). Par conséquent, dans ce cas, la permittivité diélectrique du métal plasmonique n'est plus un paramètre tout à fait indépendant de son épaisseur. Ceci est illustré sur la Fig. 1.1. Le modèle Drude- Lorenz- Sommerfeld n'est pas capable d'expliquer cet effet ; l'équation de mouvement de l'électron étant le point de départ de ce modèle, elle ne comporte pas de termes décrivant le mouvement

Chapitre 01 généralité sur les ondes électromagnétique et les plasmons de surface

des électrons au voisinage de l'interface entre les couches minces, d'une part, et les pertes radiatives éventuelles, d'autre part.

Enfin, il faut noter qu'à l'échelle nanométrique, la permittivité diélectrique est une grandeur mathématique plutôt qu'une grandeur physique.

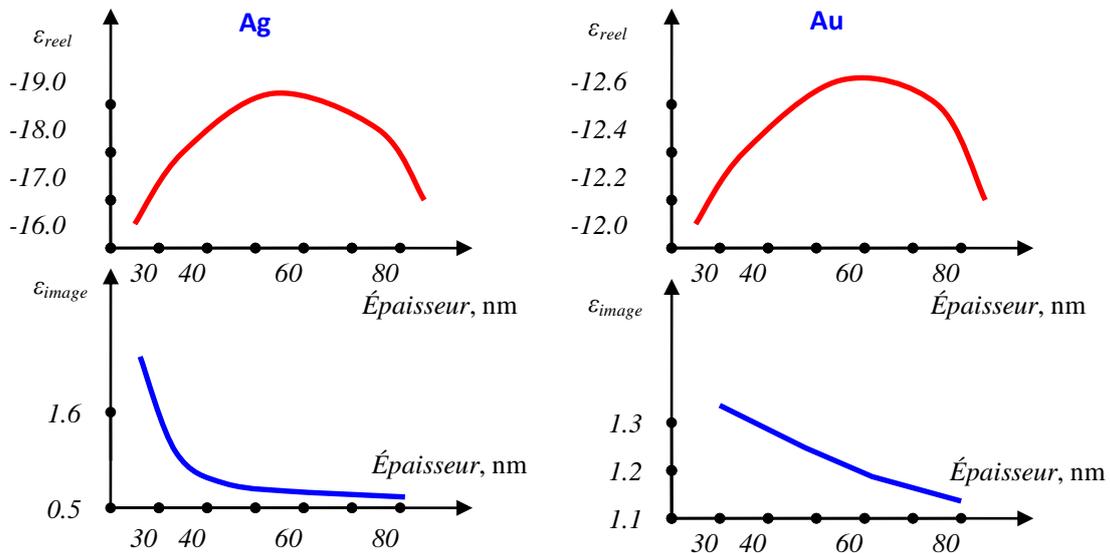


Fig.1.1 : Permittivité diélectrique de couches minces d'argent et d'or en fonction de l'épaisseur, pour $\lambda=632.8\text{nm}$, [4].

Dernière remarque : dans le cas d'une couche mince métallique, en règle générale, la partie imaginaire de la permittivité diélectrique est d'autant plus grande et la valeur absolue de sa partie réelle, quant à elle, est d'autant plus petite que les dimensions des grains cristallins soit petites. A titre d'exemple, la permittivité diélectrique d'une couche d'argent de 50nm d'épaisseur déposée par la pulvérisation ionique est $\epsilon_{\text{sputtering}} = -15.1 + 1.2 i$. Les couches d'argent de mêmes épaisseur et pureté, mais déposée par l'évaporation thermique (les grains cristallins sont typiquement plus gros que dans le cas précédent) montrent une permittivité diélectrique $\epsilon_{\text{sputtering}} = -18.2 + 0.5 i$.

Notons, finalement que c'est la partie imaginaire de la permittivité diélectrique qui montre généralement le plus fort désaccord avec les données expérimentales. Étant donné que c'est elle qui définit la largeur du pic de SPR, le calcul de la sensibilité d'un capteur à SPR par le modèle de Drude n'est pas tout à fait fiable.

3. Les plasmons de surface :

3.1. Définition des plasmons de surface

Les métaux nobles peuvent être décrits assez convenablement par le modèle des électrons libres quant à leur structure électronique. Cette approche consiste à traiter les électrons de valence du métal comme un gaz d'électrons libres, ignorant le réseau métallique en première approximation. Un gaz dense de particules chargées est appelé un plasma et on parle d'un plasma d'électrons libres à l'intérieur d'un métal. Des oscillations de ce plasma peuvent se propager dans le volume du métal.

Le quantum d'excitation de ces oscillations longitudinales de la densité de charge est appelé un plasmon de volume. Il a une énergie $\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{4\pi n e^2 / m_0}$ et m_0 sont respectivement la charge et la masse de l'électron libre, et n est la densité d'électrons qui est une valeur caractéristique du métal. Cette valeur de l'énergie plasmon est donc différente suivant le métal considéré, par exemple, pour l'argent $\hbar\omega_p = 8980$ meV, pour l'or $\hbar\omega_p = 9030$ meV. Ces excitations de volume ne font pas l'objet de la présente étude, nous ne nous attarderons pas plus longtemps sur leur description.

Une extension importante de la physique des plasmons est le concept de plasmon de surface [12]. La théorie de Maxwell montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces ondes sont associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal, on les appelle les plasmons de surface. Ce sont à la fois une excitation collective des électrons et une onde électromagnétique existant à la surface du métal. On parle parfois de polaritons de plasmons de surface pour faire référence à cette nature hybride. Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-diélectrique. Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface, ce qui est une caractéristique des ondes de surface. La figure 1.2 est une représentation schématique des oscillations de charges et présente la dépendance exponentielle du champ électrique associé.

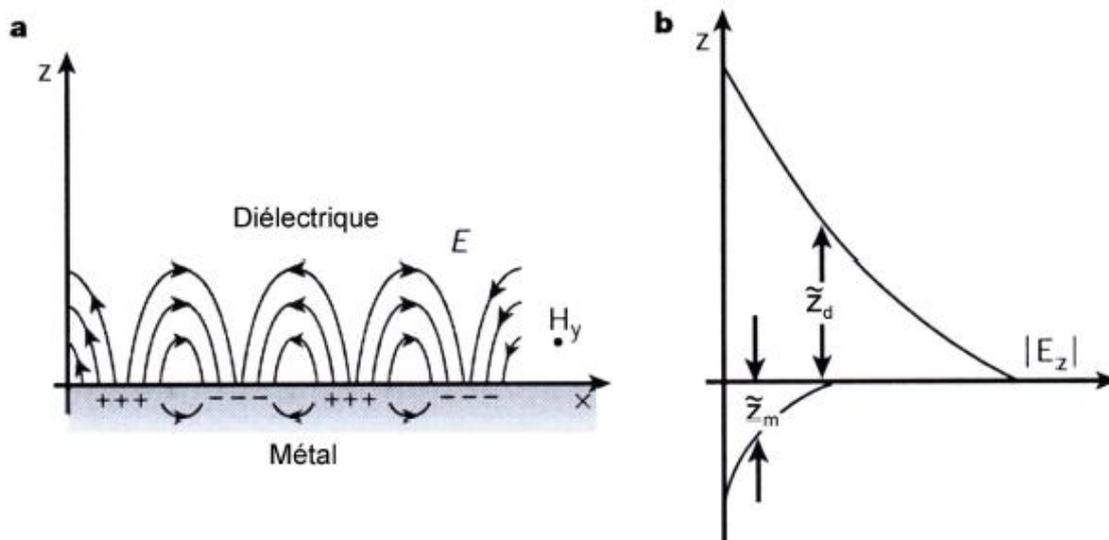


Fig. 1.2: Le caractère hybride du plasmon de surface : La figure (a) représente une vision schématique de la propagation des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal. La figure (b) représente la composante normale du champ électrique du plasmon de surface selon la direction z perpendiculaire à l'interface.

Ces modes de surface ont été étudiés historiquement tout d'abord par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons puis par interaction avec la lumière. Dans ce dernier cas, des géométries particulières sont adaptées pour la mise en évidence de ce phénomène d'interface entre un matériau conducteur et un diélectrique. Les détails nécessaires seront explicités dans la suite de ce paragraphe.

Deux types de plasmons de surface peuvent être distingués :

- . **Les plasmons de surface délocalisés** qui sont des plasmons se propageant sur des surfaces métalliques planes. Ce sont ceux que nous considérerons dans la suite.
- . **Les plasmons de surface localisés** qui correspondent à des excitations localisées du plasma d'électrons à l'intérieur de petites structures métalliques dont la taille est de quelques dizaines de nanomètres. C'est par exemple des nanoparticules ou des rugosités de surface de certaines structures métalliques.

Dans les champs d'investigation de l'optique, l'un des aspects particulièrement attractif des plasmons de surface est la façon dont ils peuvent se concentrer et se guider dans des structures de tailles plus petites que la longueur d'onde. Cela permet d'une part de faire fortement interagir les plasmons de surface avec leur environnement comme dans le cas de matériaux à

l'interface avec le métal. D'autre part, cela rend possible la réalisation de structures guidantes ou de composants complexes sub-longueur d'onde à base de plasmons de surface.

3.2. Applications du principe de détection de la résonance plasmon de surface (SPR)

Les applications fondées sur le principe de résonance de plasmons de surface (SPR) sont nombreuses et fortement intensifiées les dernières années. Elles varient du diagnostic et de la détection des molécules aux études des propriétés de surface des couches minces (ultrafines), de la modification des surfaces et les interactions biomoléculaires aux surfaces. La technique SPR peut être utilisée aussi en mode optique imagé où l'épaisseur et les propriétés diélectriques des couches adsorbées peuvent être résolues dans l'espace; sans oublier les applications de la SPR en photonique.

A citer tous les travaux faits jusqu'à nos jours s'avère une tâche difficile pour le grand nombre d'applications fondamentales et intérêt instrumental. Plusieurs revues de travaux fondamentaux ainsi qu'expérimentaux et les nombreux articles montrent les applications possibles de la SPR. [14-15] Dans ce qui suit, il est présenté une vue d'ensemble non exhaustive des applications majeures et des travaux prometteurs du principe de la SPR, alors que les références citées donnent plus d'informations.

Les applications de la SPR peuvent être classées suivant trois axes de recherche.

3.2.1 SPR pour la microscopie et l'investigation des interfaces et surfaces

Le confinement du champ électromagnétique du PS le long d'une interface est consigné par la forte sensibilité aux conditions paramétriques et géométriques de surfaces qui constituent l'interface. Cette sensibilité est utilisée pour étudier les adsorbants, investiguer la rugosité et les défauts de surface (qualité), étudier le comportement des PS liés et mesurer les propriétés optiques des couches minces.

La microscopie à SPR a été développée pour devenir un instrument d'imagerie des architectures à 2-D de ces couches (e.g. imagerie des cellules). Elle est utilisée pour calculer les distances de contact entre une particule - ou cellule - et le substrat par un système de

Chapitre 01 généralité sur les ondes électromagnétique et les plasmons de surface

balayage angulaire classique. (Car les particules, cellules par exemple, interfèrent avec le champ évanescent des PS). Les images sont construites directement et en temps réel à partir des intensités de la SPR. Par exemple, des imageries ont été faites pour des particules différentes des couches de lipides [16], des films métalliques [17], des cellules vivantes [18] et des sphères de latex [19]. Un point critique pour l'imagerie en microscopie SPR est la limite de résolution; ceci est lié à l'atténuation (ou l'évanescence) du PS. Il faut noter que la longueur de propagation du PS est liée à la largeur à mi-hauteur des courbes de résonance. , cette longueur de propagation est décrite par :

$$L = (2k_{xi})^{-1}. \quad (1.10)$$

Les métaux comme l'argent ont des courbes pointues et pour cette raison, ils ont une grande longueur de propagation, donc inadéquat à la microscopie SPR. En outre, les métaux comme Au et Al ont des larges courbes de résonance, donc de courte longueur de propagation ($\sim 2\mu\text{m}$ pour l'or à 543 nm), et donc convenables pour l'imagerie à grande résolution des particules et des cellules. [17, 20,21]. Comme les PS ont des champs évanescents, ils ne peuvent pas être observés par des microscopes à champ lointain classiques sauf si les PS sont convertis en lumière par l'interaction avec des inhomogénéités de surface par exemple [13]. La structure microscopique des surfaces étant en générale inconnue, le signal optique mesuré par ces techniques de champ lointain est moyenné par rapport à l'ensemble des caractéristiques de la surface causées par des effets de diffraction; et donc il est possible de corrélérer le comportement de la lumière diffractée avec la moyenne de la topographie de surface. C'est justement avec le développement des microscopies à champ proche que l'étude locale des plasmons est devenue possible. En particulier avec le SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy) [22] qui donne la possibilité de sonder le champ des PS directement sur la surface où ils se situent [23-24].

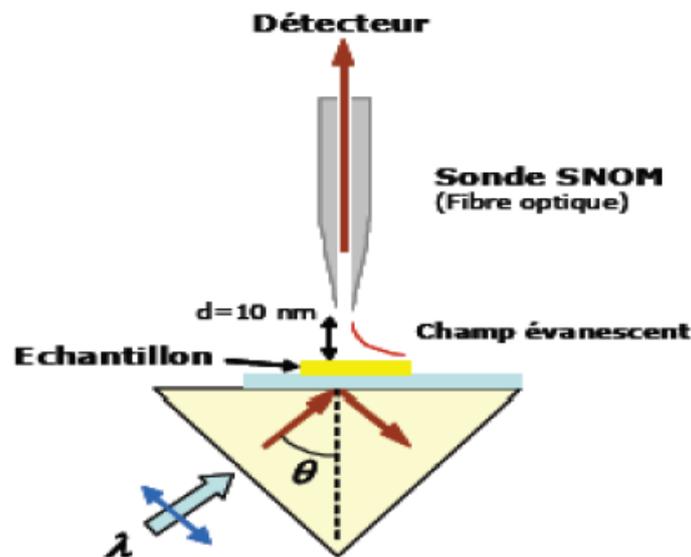


Fig.1.3 .: Principe du microscope à balayage à effet tunnel optique (PSTM). Un champ évanescent est créé par réflexion totale. Une pointe SNOM est approchée à la surface et frustre le champ évanescent afin de le détecter.

Le SNOM (fig. 1.3) a permis la visualisation des phénomènes des PS tels que leur diffraction, les interférences, la rétrodiffusion, et la localisation, en corrélant le comportement des PS avec la structure de la surface.

3.2.2 SPR pour la photonique

La propagation des PS est contrôlée par l'utilisation des ensembles de micro-réseau, de matrice de nanoparticules alignées, des nanoparticules arrangées périodiquement ou des matrices aléatoires. Donc, les propriétés des PS - en particulier leur interaction avec la lumière – peuvent être adaptées, ce qui ouvre la voie à la photonique miniaturisée [25]. La nature deux dimensionnelles des PS confère une flexibilité considérable quant à l'ingénierie des circuits optiques intégrés en photonique et optoélectronique e.g. la communication optique, l'optique sub-longueur d'onde, le stockage des données, génération de lumière avec des dispositifs de dimensions nanométriques [26].

Une tendance prometteuse est de combiner des capteurs à SPR avec des concepts d'optique intégrée. L'idée c'est d'utiliser des modes guidés comme source d'excitation des PS à une interface typique métal/diélectrique [27] (Figure 1.4).

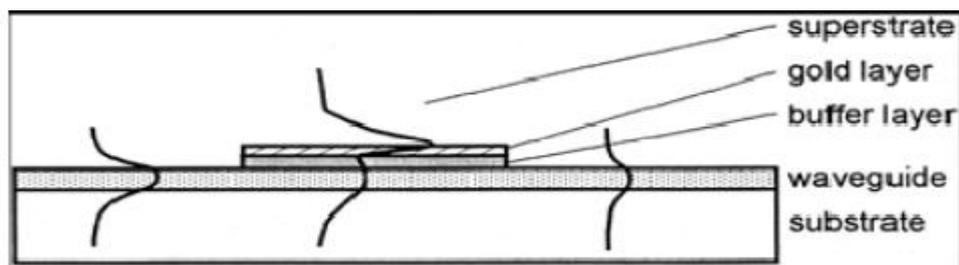


Fig. 1.4: Illustration du changement de la distribution du champ d'un mode guide d'onde simple à un mode guide d'onde associée à un PS [27].

3.2.3. SPR pour la détection et les mesures biochimiques

Le phénomène SPR est utilisé pour la détection et la quantification des molécules d'un côté et les analyses biophysiques des interactions biomoléculaires ; et cela dans des domaines différents tels que le contrôle de l'environnement (détection des polluants chimiques et les contaminants comme les pesticides), la biotechnologie, l'alimentaire (détection des contaminants chimiques - antibiotiques - et des pathogènes alimentaires - bactéries), la sécurité (détection rapide d'émanations biologiques ou chimiques – e.g. toxines, bactéries,...) et la médecine (détection des analytes comme les anticorps et les hormones).

La bio détection en SPR a commencé à être étudiée notamment par Liedberg et al [28]. Actuellement, les biocapteurs commercialisés couvrent une zone limitée du marché du contrôle biochimique. Ainsi, les biocapteurs fondés sur la SPR en particulier peuvent se montrer compétitifs par rapport aux autres techniques. Ils ont nombreux avantages tels que, le faible coût, la facilité d'utilisation, la sensibilité et les mesures en temps réel.