

# CHAPITRE I

## *Généralités sur l'excitation des ondes résonnantes de surface*

### Tables des matières

1. Les ondes polaritons .....	6
2. Plasmons de surface.....	7
3. Résonance plasmon de surface.....	8
4. Plasmons polaritons .....	10
5. Caractéristiques spectroscopiques de la matière .....	12
• Description spectroscopique du matériau sur la fonction diélectrique (modèle de Drude) .....	12

## 1. Les ondes polaritons

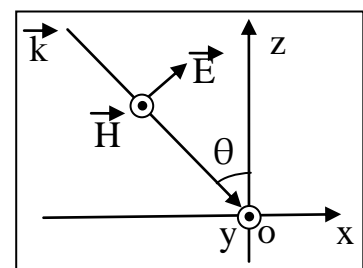
La polarisation est une propriété des ondes vectorielles telle que la lumière. La réflexion de la lumière sur certains matériaux transforme la polarisation. Un exemple important est celui de la réflexion vitreuse qui fait qu'on voit des reflets sur les fenêtres. Cette réflexion n'est pas identique selon la polarisation de la lumière incidente sur le verre. Pour la comprendre, on décompose la polarisation de la lumière en deux polarisations rectilignes orthogonales entre elles, notées **S** et **P**. La polarisation **S** est perpendiculaire au plan d'incidence, et la polarisation **P** est contenue dans ce plan. La lumière est plus ou moins réfléchiée selon qu'elle est polarisée **S** ou **P**, et selon l'angle d'incidence. Cela permet, par exemple, au photographe, d'éliminer une grande partie des reflets sur une vitrine lorsqu'il veut photographier ce qu'il y a derrière. Pour cela, il suffit de placer un polariseur devant l'appareil photo, et de se placer au bon angle de vue, appelé angle de Brewster.

La réflexion sur les métaux a également un effet sur la polarisation. [Wikipédia]

**Polarisation parallèle** : le champ électrique  $\vec{E}$  est parallèle au plan d'incidence en polarisation **TM** (transverse magnétique), il est dans le plan (xoz). Donc le champ magnétique est perpendiculaire au plan d'incidence par conséquent il est parallèle à l'axe (oy).

$$\vec{E}_{\parallel} = E_x \vec{i} + E_z \vec{k} \quad ; \quad \vec{H}_{\parallel} = H_y \vec{j}$$

**P- lumière polarisé** (polarisation est parallèle au plan de l'incidence) ce qui est possible de parvenir à la résonance a une longueur d'onde et angle données.

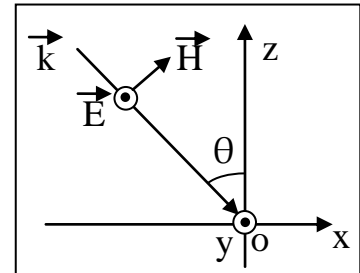


( Fig.I.1a)

**Polarisation perpendiculaire :** le champ électrique  $\vec{E}$  est perpendiculaire au plan d'incidence en polarisation TE (transverse électrique), il est parallèle à l'axe (oy). Donc le champ magnétique est parallèle au plan d'incidence par conséquent il est dans le plan (xoz) .

$$\vec{E}_{\perp} = E_y \vec{j} \quad ; \quad \vec{H}_{\perp} = H_x \vec{i} + H_z \vec{k}$$

**S- lumière polarisé** (polarisation est perpendiculaire au plan de l'incidence) la lumière **ne peut pas exciter** le surface plasmon électronique. [Aust 1994]



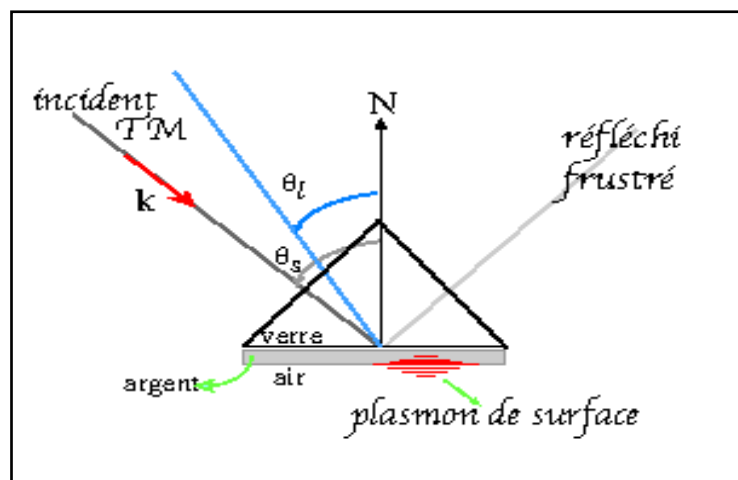
(Fig.I.1b)

## 2. Plasmons de surface

Les plasmon Surface (SP), sont des ondes transverses magnétiques (TM), et électromagnétiques qui se propagent le long de l'interface d'un métal (or, argent...) et un diélectrique. Les ondes SP se propagent parallèlement à l'interface de manière exponentielle et sont atténuées dans la direction normale à la fois dans le métal et dans le diélectrique. L'excitation optique des ondes SP a été démontrée par Otto [Otto 1968] à l'aide d'une réflexion totale frustrée. Kretschmann [Kretschmann 1971] a montré que l'onde SP pourrait être excités dans un film métallique mince évaporé sur une base d'un cylindre totalement réfléchissant moitié de quartz. Depuis, la réflexion interne totale atténuée (ATR) a été largement utilisée pour étudier les ondes non rayonnantes SP sur surfaces métalliques. L'ondes SP peut être décrite comme une oscillation collective de la densité d'électrons à l'interface de métal et de diélectrique [Raether 1980].

Généralement, l'onde incidente, polarisée TM, traverse d'abord un prisme de verre d'indice de réfraction élevé (mais on pourrait aussi utiliser un réseau de diffraction) et se réfléchit sur l'interface recouverte de métal sous un angle d'incidence supérieur à l'angle critique défini par rapport au milieu biologique. Ce prisme constitue le dispositif de couplage de l'onde incidente avec l'onde de surface (plasmon de surface) [Wikipédia].

Les plasmons de surface font partie des solutions des équations de propagation des ondes électromagnétiques ou équations de Maxwell, ce sont des solutions particulières à l'interface entre certains milieux. En particulier, une interface entre un métal, tel que l'argent, et le vide ou l'air, révèle assez facilement l'apparition des plasmons. Le vecteur d'onde  $\vec{k}$  a alors deux composantes réelles, correspondant à la propagation du plasmon le long de l'interface, et une composante imaginaire, caractérisant la décroissance de l'onde des deux côtés de l'interface [Wikipédia].



(Fig.I.2)

### 3. Résonance plasmon de surface

La résonance des plasmons de surface (ou surface plasmon resonance en anglais) est un phénomène physique connu comme une méthode de spectroscopie générale, basée sur l'excitation optique des modes de surface plasmons dans un métal qui possède des électrons libres (Au, Ag...), qui permet de mesurer des changements de l'indice de réfraction à la surface des films métalliques. Ceci est utilisé pour caractériser des surfaces des métaux [Harald 1999]. Ce phénomène se produit lorsque un faisceau de lumière incident de p-polarisé d'une longueur d'onde donnée frappe la surface à un angle donné par un prisme [Frutos 1998]. La résonance de plasmons de surface résulte de l'excitation, par une onde évanescente, d'un mode d'oscillation collective

d'électrons libres à la surface d'une couche mince métallique. La structure la plus simple permettant l'excitation des plasmons de surface par une onde lumineuse est le dispositif ATR (Attenuated Total Reflection) [Raether 1988]. La condition de résonance dépend de l'angle d'incidence, longueur d'onde du faisceau lumineux, et les fonctions diélectriques à la fois du métal ainsi que la diélectrique. Si la longueur d'onde est maintenue constante et l'angle d'incidence est varié, alors la forte baisse apparaît sous un angle particulier, et la méthode est appelée interrogatoire angulaire. Dans une autre méthode, appelée longueur d'onde spectrale ou interrogatoire, l'angle du faisceau incident est maintenue constante et la longueur d'onde est varié. Dans cette méthode, la résonance se produit à une longueur d'onde particulière. Le paramètre de résonance (angle ou la longueur d'onde) dépend de l'indice de réfraction du milieu diélectrique. Changement de variations de l'indice de réfraction change la valeur du paramètre de résonance. Pour exciter des plasmons de surface, généralement, un prisme est utilisé [Gupta 1988]. Les films de métal utilisés dans les SPR tombe sous la désignation chimique des métaux nobles. Selon cette définition, tous les métaux nobles peut être utilisé pour propager les PS. Une définition physique des métaux nobles, indique que le métal doit avoir un d-sous-couches qui est complètement plein. Cette explication serait de limiter les métaux nobles à l'argent, l'or et le cuivre. Par conséquent, les métaux les plus couramment utilisés sont l'or et l'argent (parfois le cuivre). Les films argentiques produisent les pics les plus fortes dans les spectres SPR lorsqu'ils sont utilisés comme métal interface [Homola 1999], mais sa réactivité a limité son utilisation [Homola 2006]. L'or est le plus stable des deux et présente un pic raisonnablement forte SPR. La chimie de surface de l'or est également tout à fait souhaitable, permettant une saisie facile des molécules dans les capteurs systems [Odom 2008], il est très peu réactif et très facile à structurer en couche mince et utiliser dans 99% des cas [Homola 2006].

#### 4. Plasmons polaritons

Les polaritons de surface sont des ondes de surface qui existent à l'interface entre un métal ou un cristal polaire et un diélectrique. Le polariton résulte d'un couplage entre une onde électromagnétique et un plasmon (dans le cas d'un métal) ou un phonon optique (dans le cas d'un cristal polaire). Ce sont des modes propres du système caractérisés par un champ électromagnétique maximum à la surface, évanescents selon l'axe perpendiculaire à l'interface et se propageant le long de l'interface.

Le mode SPP est une onde électromagnétique couplée avec les oscillations de densité d'électron de surface. Le champ magnétique du mode est parallèle à la surface du métal et perpendiculaire à la direction de propagation (mode TM). Au lieu de cela, le champ électrique a, à la fois des composantes normale ( $E_{\perp}$ ) et tangente ( $E_{\parallel}$ ). Du côté des diélectriques,  $E_{\perp} / E_{\parallel} = \sqrt{\epsilon_m / \epsilon_d}$  ; sur le côté métal,  $E_{\perp} / E_{\parallel} = -\sqrt{\epsilon_d / \epsilon_m}$ . Ainsi, lorsque la fréquence est bien inférieure à la fréquence de plasma, le champ électrique à l'intérieur du métal est principalement tangente et les électrons se déplacent d'avant en arrière dans la direction de propagation, en formant une onde longitudinale de densité électronique.

Le mode SPP peut se propager le long de la surface du métal avec une constante de propagation plus large ( $k_{spp} > k_0 \sqrt{\epsilon_d}$ ). Cela signifie une réduction de longueur d'onde ainsi qu'une propagation plus petite vitesse de l'onde électromagnétique. Compte tenu de l'absorption du métal, cependant, la longueur de propagation du mode de SPP est finie. Un calcul détaillé montre que la longueur de propagation de l'énergie peut être exprimée comme  $L_{spp} \approx \epsilon_m'^2 / k_0 \epsilon_m'' \epsilon_d^{3/2}$ , où  $\epsilon'_m$  et  $\epsilon''_m$  sont, respectivement, la partie réelle et imaginaire de la permittivité du métal. Dans le visible et le proche infrarouge,  $L_{spp}$  est de plusieurs centaines de micromètres [Cheng-Ping 2007].

Le mode SPP est évanescence des deux côtés de l'interface en raison de la plus importante constante de propagation, le mode SPP ne peut pas être excité directement par la lumière incidente. Du côté de diélectrique, la longueur en décomposition du champ est  $\delta_d \approx \sqrt{|\epsilon_m'|} / k_0 \epsilon_d$  ; de l'autre côté, la longueur en décomposition est  $\delta_m \approx 1 / k_0 \sqrt{|\epsilon_m'|}$ . Pour l'interface composée par l'argent et le verre et l'espace libre de longueur d'onde de 800 nm, par exemple, la longueur obtenue en décomposition sont environ 300nm et 25 nm, respectivement. Cela donne à penser que la vague est fortement limitée à la surface du métal, qui est juste désiré dans la pratique. A noter qu'une forte amélioration des champs près de la surface peut également être obtenue [Cheng-Ping 2007].

En raison de la constante de propagation plus large, le mode SPP ne peut être excité directement par la lumière incidente. Pour compenser le vecteur d'onde ou l'asymétrie de phase entre le mode SPP et la lumière incidente, certaines techniques spéciales ont été mises à jour [Zayats 2005], tels que des couplages à prisme ou la réflexion totale atténuée, le couplage de guide d'ondes en utilisant un fibre optique, le réseau de couplage utilisant la diffraction de la lumière, et l'excitation de champ proche avec la microscopie du champ proche optique [Yin 2004], [Lalanne 2005]. D'autre part, une observation directe du mode SPP est relativement difficile en raison de son caractéristique localisée. Cela peut se faire avec l'utilisation de la microscopie optique en champ proche [Hecht 1996]. Il est digne de remarquer que, par la structuration de la surface du métal avec des ondulations échelle nanométrique, le mode SPP seront dispersés et certains photons peuvent s'échapper de la surface.

Le mode SPP peuvent être cartographiées par l'enregistrement de la lumière diffusée [Bouhelier 2001]. Récemment, une méthode appelée imagerie par fluorescence a été proposé d'observer le mode SPP [Ditlbacher

2002], où la surface métallique est recouverte de la fluorescence des molécules qui émettent des rayonnements à l'intensité proportionnelle à la surface du champ électrique. Avec cette méthode, la réflexion, le fractionnement du faisceau, et les interférences du mode SPP ont été observés avec succès [Krenn 2002].

Il est mentionné que, outre l'appartenance de l'interface métal/diélectrique, le mode SPP peut exister également dans d'autres configurations avec quelques caractéristiques parallèles. A titre d'exemple, dans un film mince de métal avec l'épaisseur typiquement de l'épaisseur de peau, les modes SPP sur les deux parties en couple forment les uns aux autres, donnant lieu à un mode SPP à longue portée [Sarid 1981]. En outre, l'intérêt de la recherche actuelle dans des plasmons polaritons a été étendu du SPP à plasmons polaritons de particules, dont les dimensions des particules métalliques sont beaucoup plus petites que les électromagnétiques longueur d'onde [Hutter 2004].

## **5. Caractéristiques spectroscopiques de la matière**

Il convient de souligner ici que c'est le métal plutôt que le diélectrique qui joue un rôle plus important dans la plasmonique. La différence de métal de diélectrique n'est pas seulement électrique mais aussi des propriétés optiques. Dans le métal, la présence d'énormes libre électrons donne lieu à une réponse unique diélectrique décrit par le modèle de Drude [Cheng-Ping 2007].

- **Description spectroscopique du matériau sur la fonction diélectrique (modèle de Drude)**

Le modèle de Drude de la conduction électrique a été proposé en 1900 par Paul Drude pour expliquer les propriétés de transport des électrons dans les matériaux (surtout les métaux). Le modèle, qui est une application de la théorie cinétique [Krauss].



$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(i/\tau + \omega)} \quad (\text{Voir Annexe III})$$

On met :  $1/\tau = \gamma = \Gamma$

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon_m^r + i\varepsilon_m^i \\ \text{avec } \omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0} \end{array} \right. \quad (\text{I.1})$$

où  $\omega_p$  est la pulsation plasma.

$\tau$  le temps moyen entre deux collisions (d'ordre de  $10^{-14}$  s).

$e=q$  la charge de l'électron,  $m$  la masse de l'électron.

$n$  est la densité électronique ( Nombres des électrons / $m^3$  ) ou la concentration)

$\Gamma$  est une constante d'amortissement (le terme de perte).

$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m est une permittivité du vide.

A partir de équation ( I.1) on obtient la partie réel et la partie imaginaire

$$\varepsilon^r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (\text{I.2a})$$

$$\varepsilon^i = \frac{\Gamma}{\omega} \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (\text{I.2b})$$

[Johnson 1972]

**Cas spéciale :**

$$\text{si } \gamma = 0 \quad \varepsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (\text{I.3})$$

La condition de résonance de l'onde de surface  $\text{Re}(\varepsilon_m(\omega)) = -1$  équivaut alors à  $(\omega = \omega_p / \sqrt{2})$ .

où l'indice de réfraction est relié aux valeurs **relatives** :  $n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$

Pour un milieu **isotrope** non magnétique ( $\mu_r = 1$ ):  $n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (\text{II.4})$

La grandeur  $\varepsilon_r(\omega)$  représente la permittivité de métal  $\varepsilon_m(\omega)$ .

On définit l'indice complexe d'un milieu,  $\underline{n}$ , tel que  $\underline{n}^2 = \underline{\varepsilon}_r$ .

$$\underline{n} = n_r + i n_i \quad (\text{temporelle } e^{-i\omega t}).$$

$$\text{avec } \begin{cases} n_r : \text{indice de réfraction} \\ n_i : \text{indice d'absorption} \end{cases}$$

On peut ensuite calculer **la transmission** d'une couche mince métallique d'épaisseur  $d$  en utilisant les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\varepsilon}_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = \varepsilon^r + i\varepsilon^i = \underline{n}^2 \\ \varepsilon^r = n_r^2 - n_i^2 \\ \varepsilon^i = 2n_r n_i \\ \omega = 2\pi c / \lambda \end{array} \right. \quad (\text{I.5})$$

Dans le modèle de Drude précédent (limite des grandes longueurs d'onde), Il est clair que lorsque :

$(\omega > \omega_p)$ ,  $n_i$  est alors nul, la permittivité  $\varepsilon_m$  est **positif** et la lumière peut se propager à travers le métal (avec une relation de dispersion  $\omega^2 = \omega_p^2 + C^2 k^2$ ). Ce mode de propagation, qui, en substance, implique le couplage entre la lumière et la masse des électrons libres, peut être qualifié de la plus grande plasmon polariton (**BPP**).

$(\omega < \omega_p)$ ,  $n_r$  est nul et  $n_i$  devient important. qui est généralement satisfait de la fréquence considérée gamme, la permittivité  $\varepsilon_m$  est **négative** et la lumière propagation dans le métal est interdit. [*Cheng-Ping Huang* ]

L'**absorption** dans le matériau est décrite par un **coefficient d'absorption**  $\alpha$  tel que :

$$\alpha = 4\pi n_i / \lambda \quad (\text{I.6})$$

où  $n_i$  est le coefficient d'extinction.

Le **coefficient de transmission** de la couche est alors :  $T = e^{-\alpha d}$  (I.7)

(si on néglige la réflexion de Fresnel aux interfaces).