



**HAL**  
open science

# Capteur à fibre optique à gradient d'indice inversé basé sur la résonance plasmon de surface : applications à la détection d'espèces chimiques

Fabrice Bardin

## ► To cite this version:

Fabrice Bardin. Capteur à fibre optique à gradient d'indice inversé basé sur la résonance plasmon de surface : applications à la détection d'espèces chimiques. Biophysique [physics.bio-ph]. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2001. Français. NNT : 2001STET4011 . tel-00001575

**HAL Id: tel-00001575**

**<https://theses.hal.science/tel-00001575v1>**

Submitted on 20 Aug 2002

**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.

Année 2001

## **THESE**

Présentée devant

**L'UNIVERSITE JEAN MONNET DE SAINT-ETIENNE**

Pour obtenir

### **LE GRADE DE DOCTEUR**

**SPECIALITE : OPTIQUE, OPTO-ELECTRONIQUE ET MICRO-ONDES**

(Arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Par Fabrice Bardin

---

**CAPTEUR A FIBRE OPTIQUE A GRADIENT D'INDICE INVERSE  
BASE SUR LA RESONANCE PLASMON DE SURFACE :  
APPLICATIONS A LA DETECTION D'ESPECES CHIMIQUES**

---

Soutenue le 10 Décembre 2001 devant la commission d'examen :

M. P. Meyrueis	Rapporteur
M. P. Lecoy	Rapporteur
M. H. Gagnaire	Président
M. F. Meriaudeau	Examineur
M. V. Matejec	Examineur
M. A. Trouillet	Examineur

# REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation (Unité Mixte et de Recherche 5516 du C.N.R.S.) de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne et le laboratoire Fibre Optique de l'Institut de Radiotechnique et d'Electronique (IRE) de l'Académie des Sciences de la République Tchèque de Prague.

Je remercie vivement Henri Gagnaire, directeur de cette thèse et Professeur à l'Université de Saint-Etienne, ainsi qu'Alain Trouillet, co-directeur et Maître de Conférence, de m'avoir accueilli au sein de leur équipe de recherche. Je tiens à les remercier très sincèrement pour leur aide constante durant ces trois années de travail.

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs P. Meyrueis et P. Lecoy, respectivement Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Strasbourg et Professeur à l'Ecole Centrale de Paris pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse.

Je remercie également F. Meriaudeau, Maître de Conférence à l'IUT du Creusot, et Vlastimil Matejec, chercheur à l'Académie des Sciences de la République Tchèque d'avoir participé à ce jury.

Je tiens également à remercier Colette Veillas pour son aide pendant ces trois années.

Je présente mes remerciements les plus sincères à l'équipe Fibre Optique de l'Institut de Radiotechnique et d'Electronique (IRE) de l'Académie des Sciences de la République Tchèque à Prague pour leur accueil durant mon séjour de deux mois en septembre 2001 et plus particulièrement Mirek, Vlastimil (l'intrépide), Ivan (le bavard), Daniela, et les deux Jana. Leurs conseils, leurs discussions, leurs fibres et aussi les chaleureux moments passés avec eux auront permis une ouverture d'esprit et une amélioration certaine de la qualité de mon travail.

Puisqu'il est d'usage de faire des remerciements aux personnes appréciées et côtoyées durant ces trois années, je m'y prête évidemment volontiers. Tout d'abord les éléments les plus perturbateurs et qui m'ont le plus empêché de travailler (après 18h): Valérie (harcèlement),

Boney M (Velay libre et religieuse), Tétrinet (Napster). Puis les autres qui de façon plus éphémère mais néanmoins bien réelle m'ont accompagné, François, Christine, Manu, Florence, Ronan, Yann, René, Heru, Hischam, Stéphane, Karim, Luc, Aline, Jeannine, Marie FBM, Gérald, Bernard. Et aussi des plus ou moins connus, David, Fred, Vincent, Laurent, Alexandra, Lauren, Stéphane.

Enfin, Sarah et le roi Tubby.

**Une pierre contre une montagne**

**(anonyme)**

**Je n'ai pas été tous les jours très sage**

**(T. Rossi)**

# SOMMAIRE

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
--------------------------	----------

## **Chapitre I : Etat de l'art des capteurs biochimiques à fibres optiques et à plasmon de surface**

I.1. Intérêt actuel de la résonance à plasmon de surface.....	4
I.2. Principe général de la résonance plasmon et de ses caractéristiques principales en configuration capteur.....	4
I.3. Fibres optiques et plasmon de surface.....	7
I.3.1. Plasmon de surface dans une fibre multimodale standard .....	8
• Analyse spectrale de la résonance plasmon dans une fibre standard à saut d'indice .....	8
• Capteur à modulation d'intensité dans une fibre standard à saut d'indice .....	12
I.3.2. Plasmon de surface dans une fibre unimodale .....	14
• Fibre unimodale effilée .....	14
• Fibre unimodale polie.....	16
I.4. Conclusion.....	17
I.5. Bibliographie.....	19

## **Chapitre II : Fibre optique à gradient d'indice inversé**

II.1. Caractéristiques d'une fibre optique IGI et intérêts pour un capteur à plasmon de surface.....	24
II.1.1. Structure d'une fibre optique .....	24
II.1.2. Fibre optique à gradient d'indice inverse.....	25
• Profil idéal .....	25
• Fibre réelle.....	29
II.1.3. Fabrication de fibres .....	31
• Principe de la méthode MCVD .....	31
• Rôles des dopants .....	34
• Défauts générés par le procédé MCVD.....	34
II.1.4. Description de la fibre IGI réelle.....	35
• Défauts du diamètre.....	36

• Pic central .....	38
II.2. Etude de la propagation.....	39
II.2.1. Approche électromagnétique.....	39
II.2.2. Approche géométrique .....	40
II.2.2.1. Trajectoires des rayons dans un milieu à gradient d'indice.....	40
• Trajectoire des rayons d'un profil parabolique et idéal .....	41
• Trajectoire des rayons dans une fibre IGI réelle .....	43
II.2.2.2. Calcul de l'angle $\Psi$ .....	49
• Profil idéal .....	49
• Profil réel.....	50
II.2.2.3. Calcul de la période $p$ des rayons.....	54
• Profil idéal .....	54
• Profil réel.....	55
II.3. Conclusion.....	58
II.4. Bibliographie.....	60

### **Chapitre III : Capteur à ondes évanescentes**

III.1. Principe du capteur.....	62
III.1.1. Description du capteur réalisé .....	64
III.1.2. Préparation de la fibre .....	66
III.2. Modélisation du capteur .....	66
III.2.1. Calcul des coefficients de réflexion .....	66
III.2.2. Calcul de la puissance lumineuse transmise par la fibre .....	67
III.2.3. Caractéristiques de la source réelle .....	69
• Objectif.....	69
• Fibre optique.....	70
III.3. Capteur à ondes évanescentes en immersion .....	73
III.3.1. Réponse du capteur pour une fibre IGI .....	74
III.3.2. Réponse du capteur pour une fibre PCS.....	76
• Performances obtenues avec une fibre PCS non commerciale .....	78
III.4. Conclusion.....	79
III.5. Bibliographie.....	81

## Chapitre IV : Capteur à plasmon de surface

IV.1. Plasmons de surface : généralités .....	85
• Couplage par prisme.....	87
• Couplage par réseau de diffraction.....	91
• Couplage par ondes optiques guidées .....	91
IV.2. Plasmon de surface dans une fibre IGI.....	92
IV.2.1. Conditions d'excitation d'un plasmon de surface dans une fibre.....	92
• Intérêts de la fibre IGI pour les plasmons de surface .....	93
IV.2.2. Fabrication du capteur .....	96
IV.2.3. Résultats expérimentaux .....	97
IV.3.2.1. Dispositif expérimental .....	97
IV.3.2.2. Etudes expérimentales des principaux paramètres.....	97
• Nature du métal .....	98
• Epaisseur du métal.....	101
• Distance H entre la source et la face d'entrée de la fibre.....	101
• Décalage axial de la source .....	104
• Longueur de la zone métallisée .....	106
IV.2.4. Interprétation de la valeur minimale de P .....	109
• Simulations.....	110
• Comparaison calculs-expériences .....	112
• Coefficient de conversion TE-TM pour une fibre PCS.....	114
IV.2.5. Comparaison des performances entre une fibre PCS et IGI.....	115
IV.2.6. Etude de la réponse spectrale du capteur.....	117
IV.6.2.1. Dispositif expérimental .....	119
IV.6.2.2. Résultats et analyses.....	119
IV.3. Conclusion.....	121
IV.4. Bibliographie .....	123

## Chapitre V : Applications : détections d'espèces chimiques et caractérisation in-situ de la croissance d'une monocouche auto-assemblée

V.1. Détection de toluène en milieu aqueux .....	125
V.1.1. Revue bibliographique .....	125
V.1.2. Principe du capteur.....	128



• Polysiloxane .....	128
V.1.3. Fabrication du capteur .....	130
• Préparation des fibres sensibles.....	130
• Caractérisation du dépôt de polysiloxane.....	131
V.1.4. Expériences .....	133
V.1.4.1. Réponse du capteur à une variation d'indice (glycérol) .....	134
V.1.4.2. Réponse du capteur à des traces de toluène .....	136
V.1.5. Conclusion.....	138
V.2. Caractérisation in-situ de la croissance d'une monocouche auto-assemblée.....	140
V.2.1. Revue bibliographique .....	140
V.2.1.1. Techniques d'études des monocouches auto-assemblées .....	141
V.2.1.2. Caractéristiques générales des monocouches auto-assemblées.....	142
V.2.2. Observation in-situ de la croissance de monocouches auto-assemblées en solution par résonance plasmon .....	145
V.2.2.1. Etude théorique du dépôt d'une monocouche d'acide 16-mercaptohexadecanoic sur une fibre IGI recouverte d'une couche d'or .....	146
V.2.2.2. Expériences .....	149
• Préparation de la fibre et de la solution de thiol.....	149
• Expériences, résultats et commentaires.....	149
• Discussions et conclusions .....	151
V.3. Conclusion.....	153
V.4. Bibliographie .....	154
<b>Conclusion.....</b>	<b>159</b>
<b>Annexe A .....</b>	<b>162</b>
<b>Annexe B.....</b>	<b>175</b>

# INTRODUCTION

Les capteurs de molécules sont devenus aujourd'hui primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très divers allant de la recherche scientifique (fondamentale et appliquée) à l'observation des processus de production. Des besoins très importants sont apparus récemment dans l'ensemble des sciences de la vie (biologie, biochimie, médecine, agro-alimentaire) et de l'environnement (pollution).

De nombreux dispositifs existent, notamment les capteurs optiques. Ces derniers ont bénéficié indirectement des progrès réalisés dans le domaine des télécommunications. Les fibres optiques ont aussi prouvé leur capacité de mesure de nombreux paramètres dans des environnements très variés (milieux hostiles, explosifs, difficiles d'accès). Toutefois, malgré leurs nombreux avantages (coût réduit, faible taille, tenue en température...) il n'existe pas actuellement de dispositifs à fibre optique fiable et bon marché pouvant concurrencer sérieusement les dispositifs classiques.

La technologie basée sur l'excitation de plasmons de surface a fait ses preuves et est commercialisée. Les dispositifs actuellement commercialisés sont volumineux et coûteux car ils sont basés sur l'utilisation d'un prisme massif. Des recherches ont été menées sur l'emploi de fibres optiques unimodales, effilées ou polies, et surtout de fibres multimodales à saut d'indice pour la détection d'espèces chimiques ou biologiques.

Pour améliorer la sensibilité de ce type de capteur, l'attention s'est portée sur l'utilisation d'une fibre optique à profil d'indice original. En effet, avec une fibre multimodale à saut d'indice employée actuellement dans toutes les réalisations, tous les rayons lumineux qui se propagent ont des incidences différentes sur la périphérie du cœur et ainsi ne sont pas également efficaces pour générer un plasmon de surface.

Une collaboration dans le cadre d'une action intégrée BARRANDE du Ministère des Affaires Etrangères, avec l'Institut de Radiotechnique et d'Electronique (IRE) de l'Académie des Sciences de la République Tchèque à Prague a ainsi permis de concrétiser ce travail de recherche. Nous avons en effet pu obtenir des fibres optiques d'un type nouveau, dites à "gradient d'indice inversé" (Inverted Graded Index - IGI). Cette collaboration s'est matérialisée par de nombreux travaux communs dont un séjour de deux mois au sein de leur institut.

Ce mémoire s'organise en cinq chapitres.

Le premier chapitre fait un état des lieux des capteurs à plasmons de surface. Les structures basées sur une fibre optique (unimodale, multimodale, polie, à saut d'indice ....) font l'objet d'une présentation détaillée mettant en évidence les caractéristiques des montages employés ainsi que leurs performances respectives.

Le deuxième chapitre introduit la fibre optique IGI comme outil prometteur pour un capteur à plasmon de surface. Une description des caractéristiques de cette fibre comprenant l'étude de la propagation des rayons est réalisée.

La détermination des trajectoires des rayons (angle à l'interface cœur-gaine, période) permet la modélisation complète du capteur à modulation d'intensité quel que soit le profil d'indice de la fibre optique multimodale employée. Le troisième chapitre présente le calcul de la puissance lumineuse transmise par la fibre optique, calcul effectué à partir des coefficients de réflexion en approximation planaire. L'étude d'un capteur à ondes évanescentes en immersion dans un liquide d'indice de réfraction variable est ensuite menée. Il est ainsi mise en évidence aussi bien expérimentalement que théoriquement la propriété essentielle de la fibre IGI : l'égalité des angles des rayons à l'interface cœur-gaine grâce à une source lumineuse ponctuelle monochromatique placée dans l'axe à une distance définie de l'entrée de la fibre.

La partie réellement novatrice de ce travail fait l'objet du quatrième chapitre dans lequel l'utilisation de la fibre IGI dans un capteur à plasmon de surface est abordée. Le phénomène de plasmon de surface est tout d'abord décrit de manière générale puis ses conditions d'excitation dans une fibre IGI sont étudiées. Une étude expérimentale systématique a été menée sur les paramètres les plus influents du dispositif : la nature et l'épaisseur du métal, la distance entre la source et la face d'entrée de la fibre, l'effet d'un décalage axial de la source et enfin la longueur de la zone métallisée.

Le dernier chapitre termine ce mémoire par la présentation de deux applications pratiques : la détection de traces de toluène dans un milieu aqueux et l'étude en temps réel du mécanisme de formation d'une monocouche auto-assemblée.

# Chapitre I

Etat de l'art des capteurs biochimiques à  
fibre optique et à plasmon de surface

## **I.1. Intérêt actuel de la résonance à plasmon de surface**

*Depuis la découverte par Kretschmann et Otto en 1968 du phénomène physique d'excitation optique de plasmon de surface [1], [2], cette technologie a connu un développement grandissant dès lors que son utilisation pour la détection de gaz et de composants biochimiques s'est révélée pertinente [3].*

*L'introduction récente d'appareils commerciaux utilisant cette technique dans les laboratoires de recherche biologique, chimique et médicale a ainsi révolutionné l'étude des interactions moléculaires. Elle permet en effet de mesurer l'indice de réfraction d'un liquide, d'un solide ou d'un gaz avec une résolution de  $10^{-7}$  unité d'indice de réfraction. Il est aussi possible d'analyser en temps réel et sans marquage (radioactif ou fluorescent) les caractéristiques d'interactions de deux molécules ou plus (protéines, séquences ADN ...), de déterminer les constantes cinétiques d'association et de dissociation des interactions. Cette technologie est ainsi devenue l'instrument privilégié pour la mesure en temps réel de toutes les interactions biologiques. Plusieurs sociétés dont la pionnière et la plus développée Biacore AB (Suède) ont acquis un savoir faire et une maîtrise du procédé qui place la spectroscopie à plasmon de surface au même rang que les spectroscopies plus classiques telles que les spectroscopies RMN, de masse, R-X ou fluorescente. Avec l'avènement de véritables bibliothèques de molécules, la sélection des substances actives pour les industries pharmaceutiques et agrochimiques nécessite des systèmes robotisés de criblage à haut rendement (High Throughput Screening) faisant défaut à l'heure actuelle. La spectrométrie à plasmon de surface apparaît comme un outil prometteur dans ce domaine [4], [5].*

*L'Annexe A présente les caractéristiques de base d'un appareil Biacore et d'autres structures basées sur la même technologie [6]. D'autres sociétés comme Texas Instrument ont développé à leur tour des appareils concurrents innovateurs [7], [8].*

## **I.2. Principe général de la résonance plasmon et de ses caractéristiques principales en configuration capteur**

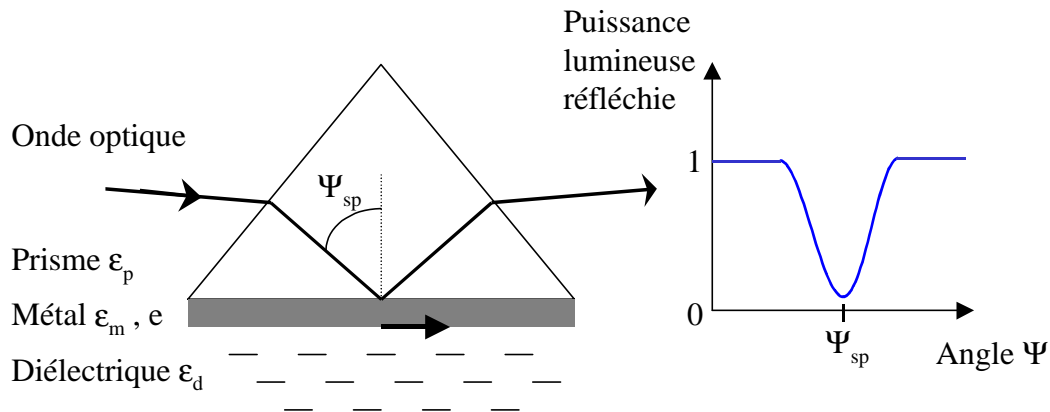
Le principe détaillé de la résonance d'un plasmon de surface est exposé dans le Chapitre IV. Ce phénomène a fait l'objet de multiples publications traitant aussi bien ses méthodes

d'excitation, ses caractéristiques propres et ses applications. Plusieurs comptes rendus très complets ont été publiés récemment tels le numéro spécial de la revue *Sensors And Actuators* datant de 1999 [9] ou encore l'article de Liedberg récapitulant l'historique du développement de cette technologie [10].

Le phénomène de plasmon de surface consiste en l'oscillation d'électrons libres à l'interface d'un métal et d'un diélectrique qui peut être entraînée par réflexion totale d'une onde optique injectée sur l'interface opposée. L'onde évanescente peut en effet exciter un mode plasmon sous certaines conditions (angle, longueur d'onde, polarisation du faisceau optique incident, permittivité diélectrique des différents matériaux mis en jeu), correspondant à une perte d'énergie dans le faisceau réfléchi.

Les plasmons de surface sont des ondes de surface dont les caractéristiques sont sensibles aux variations des paramètres optiques des milieux diélectriques en contact avec la surface métallique. Le capteur physique devient un "bio-capteur" par immobilisation d'un composant actif (chimique ou biologique) à sa surface. Les changements de masse induits par l'association ou la dissociation des complexes modifient la réfringence du milieu et influent en proportion sur la résonance plasmon. Le phénomène de résonance plasmon est complètement non spécifique et ne distingue aucunement les réactions chimiques en tant que telles. Ce qui peut apparaître comme une limitation est en réalité un avantage très intéressant. La spécificité d'analyse réside dans la sélection de paires de molécules réagissant exclusivement ou non entre elles (l'une étant greffée à la surface du métal). Chaque paire de substances qui présente des interactions spécifiques peut être analysée par cette méthode (anticorps-antigène, ligand-récepteur, ADN-protéine, enzymes ...), rapidement et sans traitement préalable des échantillons.

Plusieurs configurations existent pour exciter un plasmon de surface. Des réseaux de diffraction ou des guides optiques sont utilisés mais c'est le couplage par prisme connu sous le nom de configuration de Kretschmann qui est la structure la plus employée (Figure I.1).



**Figure I.1.** Couplage par prisme d'une onde optique avec un plasmon de surface. Une onde optique est réfléchie à l'interface d'un prisme de permittivité diélectrique  $\epsilon_p$  et d'une couche métallique d'épaisseur  $e$  et de constante diélectrique  $\epsilon_m$ . Une onde plasmon peut être excitée à la surface du métal en contact avec le milieu extérieur de permittivité  $\epsilon_d$ .

Les principales méthodes de détection consistent :

- à mesurer l'intensité de l'onde optique (réfléchiée ou transmise) aux alentours de la résonance,
- à mesurer les variations du minimum de la résonance en interrogation angulaire
- à mesurer les variations du minimum de la résonance en fonction de la longueur d'onde

D'autres méthodes portant sur la variation de polarisation [11] ou de phase [9], [12], [13], [14], [15] ont aussi été explorées. La configuration la plus employée actuellement est la mesure de la variation du minimum de résonance (en longueur d'onde et en interrogation angulaire) car elle offre un meilleur rapport signal/bruit comparée à la mesure de l'intensité lumineuse.

Les définitions des principales caractéristiques (sensibilité, résolution, gamme de fonctionnement) d'un capteur en général et d'un capteur à plasmon de surface en particulier sont présentées dans le paragraphe suivant.

La sensibilité du capteur à plasmon de surface est définie comme étant le quotient entre la variation du paramètre de la résonance plasmon prise en compte (angle ou longueur d'onde de

la résonance) et la variation correspondante de la grandeur à mesurer (indice de réfraction, épaisseur d'une couche fine, concentration de composées chimiques ou biologiques ...).

La limite de résolution (ou de détection) du capteur correspond à la variation minimale du paramètre pertinent de la mesure. Elle dépend évidemment de la précision de mesure de ce paramètre. Les données de la littérature présentent les limites de résolution en divisant la précision propre à chaque méthode et appareillage employés par la sensibilité du capteur. Des limites de détection de l'ordre de  $10^{-6}$  sont obtenues par une étude angulaire, de  $10^{-5}$  pour une interrogation spectrale ainsi que pour la mesure de l'intensité lumineuse.

Enfin un dernier paramètre important est la gamme de fonctionnement du capteur (gamme d'indice où le capteur est opérationnel ...).

La résolution de ce type de capteur est fortement dépendante des performances du détecteur (bruit, conversion du signal analogique-numérique) et des méthodes d'analyses employées (choix des algorithmes traitant les variations du pic de résonance par exemple) [16], [17], [18]. Des études montrant l'influence de la température ont aussi été présentées [19], [20].

### **I.3. Fibres optiques et plasmon de surface**

L'étude complète de chaque dispositif n'est pas abordée puisqu'elle a été abondamment présentée dans la littérature [9] (voir aussi Annexe A). On va toutefois s'étendre sur la résonance d'un plasmon de surface utilisant l'optique guidée et tout particulièrement l'utilisation d'une fibre optique. Le principe du couplage reste identique au couplage par prisme : le cœur de la fibre fait office de prisme et le métal est déposé soit à la surface du cœur, soit à quelques nanomètres du cœur. Nous nous intéresserons exclusivement aux capteurs à fibres optiques intrinsèques, c'est à dire ceux où la zone sensible est directement intégrée à la fibre optique.

L'utilisation d'une fibre optique présente de nombreux avantages:

- elle présente le plus haut degré de miniaturisation d'un composant à plasmon de surface,
- elle s'affranchit des problèmes liés à des déplacements mécaniques des appareillages traditionnels à prisme ou à réseau de diffraction,



- elle permet enfin d'obtenir des mesures dans des endroits peu accessibles ou dangereux (explosifs) et est capable de transmettre l'information sur une longue distance.

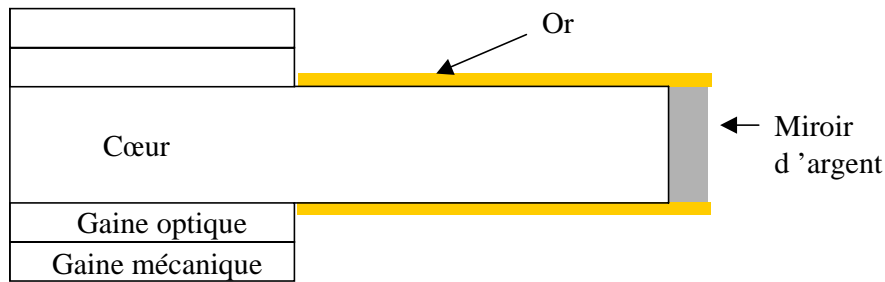
Divers montages sont présentés par la suite. Ils sont tous basés sur l'excitation d'un plasmon de surface à partir d'une onde optique guidée dans une fibre à cœur homogène. Dans ces conditions, le décalage de la résonance ne peut pas être suivi par une interrogation angulaire. En revanche, quels que soient le type de fibre et la géométrie utilisés (multimodale, unimodale polie ou effilée), une étude de la modulation d'intensité ou de la longueur d'onde de résonance peut être menée. De plus, on peut noter l'existence de deux types de montages suivant que l'analyse porte sur la lumière transmise ou réfléchie par la fibre (micromiroir et/ou zone active en bout de fibre).

Enfin, dans de nombreuses publications, les auteurs se sont attachés à mettre en application leur dispositif. Le recensement des diverses utilisations des différents dispositifs n'a pas été fait dans les paragraphes suivants. Nous nous sommes uniquement intéressés à décrire les performances et différentes caractéristiques physiques des capteurs (chacune des applications pouvant en fait être très bien menée sur n'importe lesquels de ces dispositifs).

### **I.3.1. Plasmon de surface dans une fibre multimodale standard**

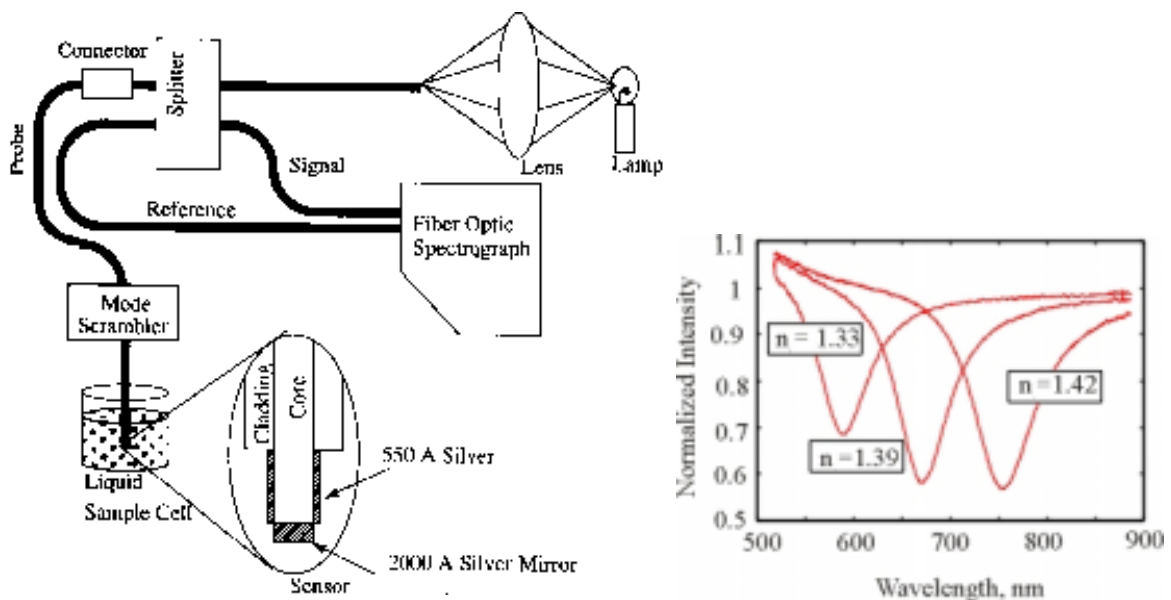
- **Analyse spectrale de la résonance plasmon dans une fibre standard à saut d'indice**

L'utilisation d'une fibre optique comme capteur à plasmon de surface a été proposée en premier par Jorgenson et Yee [21]. Ces derniers ont étudié en parallèle une structure basée sur le prisme de Kretschmann et sur une fibre optique multimodale [22]. La sonde à fibre à plasmon de surface est constituée d'une zone sensible à l'extrémité d'une fibre optique multimodale à saut d'indice standard (PCS, Plastic Cladding Silica). Celle-ci a été dénudée puis métallisée symétriquement avec une cinquantaine de nanomètres d'argent ou d'or (Figure I.2).



**Figure I.2.** Schéma du capteur à fibre optique à plasmon de surface à configuration "optrode" (D'après Jorgenson [22])

De la lumière d'une source blanche est injectée dans la fibre et subit de multiples réflexions sur la zone active où certaines longueurs d'onde sont absorbées par les ondes de plasmon de surface (Figure I.3). Un miroir disposé sur la face de sortie de la fibre réfléchit la lumière qui est ensuite traitée par un spectromètre. L'analyse spectrale permet de déterminer l'indice de réfraction proche de la surface active de la fibre. Quand l'indice augmente, le minimum de résonance est décalé vers les hautes longueurs d'onde (Figure I.3). On peut noter que ce montage est utilisé à l'inverse du montage classique à prisme où la longueur d'onde est fixée et où est menée une interrogation angulaire.



**Figure I.3.** Illustration du capteur complet à fibre optique multimodale (D'après Jorgenson [22])

Ce type d'analyse (source blanche et analyse spectrale) permet de pallier divers inconvénients dus aux caractéristiques propres d'une fibre optique comme le contrôle difficile de la

polarisation et l'analyse angulaire caduque : dans une fibre multimodale les rayons susceptibles de se propager se trouvent en effet dans une plage angulaire définie par les conditions de réflexion totale à l'interface cœur-gaine.

Une miniaturisation optimale de la sonde est obtenue puisque la partie sensible est réduite à une longueur de 10 mm du fait du double passage de la lumière sur la zone sensible. Une résolution maximale a été mesurée entre  $4,5 \cdot 10^{-5}$  et  $7,5 \cdot 10^{-5}$  dans une gamme d'indice comprise entre 1,2 et 1,4.

A partir de ce montage de base, diverses études ont porté sur l'optimisation de la gamme de fonctionnement du capteur ainsi que sur sa sensibilité. L'ajout d'une couche supplémentaire à haut indice (oxyde de zirconium d'indice 2,0) a décalé la gamme d'indice entre 1 et 1,34, en vue d'applications pour la détection de gaz et de milieux aqueux [23]. D'autre part, une autre approche a été menée pour augmenter la limite supérieure d'indice en employant une fibre avec un indice de cœur différent. Des divers types de fibres commerciales (PMMA, plastique, dopée), le choix s'est porté sur une fibre à cœur de saphir (d'indice 1,77) [23], permettant une détection comprise entre 1 et 1,7.

Ce type de montage a récemment été repris et commercialisé par Biacore AB (voir Annexe A) et a par exemple servi à caractériser un dépôt de film de bleu de Prusse (Prussian Blue) [24].

Un système constitué de 94 sondes a été développé pour des applications de criblage à haut débit (HTS) de molécules pharmaceutiques [25]. Une lumière blanche est injectée dans une centaine de fibres et la distribution spectrale de chaque sonde est détectée simultanément en utilisant un spectrographe pour la séparation des signaux des différentes fibres et une camera CCD.

Toutefois le principal frein à une commercialisation d'une telle technique pour la multi-analyse est inhérent aux défauts propres d'une fibre optique [26].

Le capteur nécessite

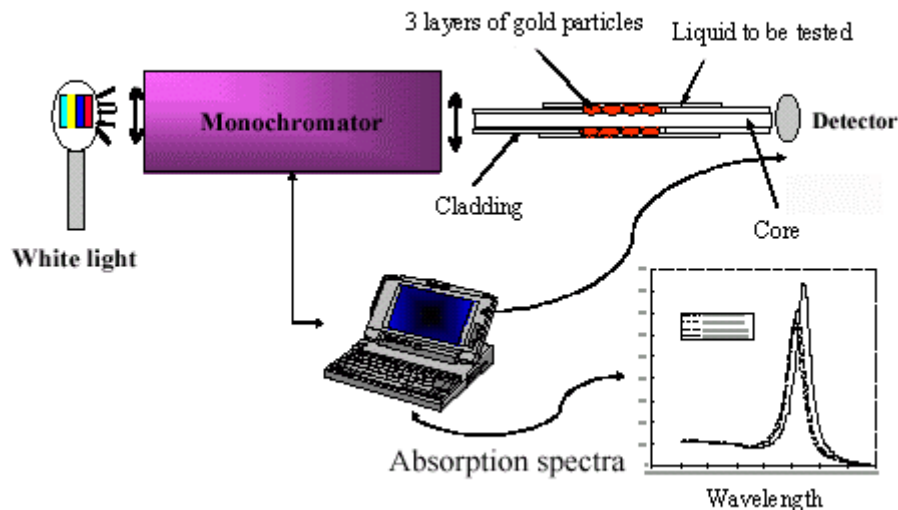
- la fabrication à haut coût d'une centaine de sondes (incluant le clivage, le polissage, le traitement métallique...)
- un important volume d'échantillon
- un alignement précis requis pour un couplage fibre à fibre.

De nombreux auteurs s'orientent plutôt vers l'utilisation d'un tube massif de lumière (cylindrique ou rectangulaire), poli (obliquement) à son extrémité de façon à permettre la réflexion de la lumière incidente après son contact sur la zone active [26], [27], [28].

Un capteur à fibre optique réunissant des caractéristiques très voisines de celles décrites précédemment a été également présenté [29]. La zone sensible est constituée de l'extrémité d'une fibre multimodale à saut d'indice de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre dont la géométrie a été modifiée pour former une pointe (ou un cône). Malgré les pertes accrues dues à sa géométrie effilée, une résolution de  $2 \cdot 10^{-4}$  a été démontrée.

Une configuration basée sur l'excitation d'un plasmon de surface à partir non plus d'un film métallique mais de billes d'or (gold islands) a été présentée par Mériaudeau [30]. Une fibre optique multimodale à saut d'indice de grand diamètre (1000  $\mu\text{m}$ ) est dénudée sur 1,2 cm en milieu de fibre. Un film d'or de 4 nm est tout d'abord évaporé sur la zone dénudée de la fibre en rotation. Un échauffement du film à quelques centaines de degrés regroupe les molécules d'or en sphéroïde plus ou moins sphériques suivant la température et détermine la gamme de longueur d'onde à laquelle aura lieu la résonance plasmon.

De la lumière blanche couplée à un monochromateur est injectée dans la fibre et l'intensité lumineuse transmise est recueillie par un photodétecteur. Un décalage du pic d'absorption en longueur d'onde de la lumière transmise est observé lors d'une variation d'indice du milieu en contact avec la zone sensible (Figure I.4).



**Figure I.4.** Montage expérimental de l'étude spectrale de la réponse d'un capteur à fibre optique recouverte d'îlots d'or (D'après Meriaudeau [32])

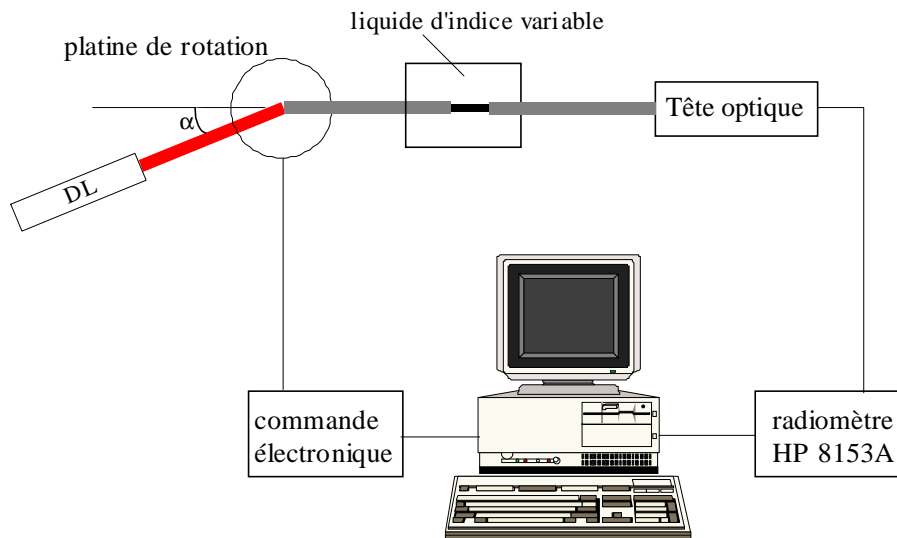
La gamme de fonctionnement est comprise entre 1 et 1,7. Le dépôt d'une couche de  $MgF_2$  d'indice voisin à celui de la gaine sur les îlots d'or empêche la réfraction de la lumière à des indices extérieurs supérieurs à celui du cœur (d'indice 1,46). Si la gamme d'indice est très importante, la limite de détection du capteur est très faible. Le déplacement de la zone sensible à l'extrémité de la fibre sur sa face de sortie (faisant office de miroir) n'augmente pas la sensibilité : le pic d'absorption est alors décalé de 535 à 575 nm pour une variation d'indice de 1 à 1,7 [31].

Une méthode permettant d'éviter le dépôt d'un diélectrique supplémentaire a été développée [32]. Le dépôt suivi du chauffage de trois couches successives d'or de 4 nm d'épaisseur permet de recouvrir de manière suffisamment homogène et dense la surface dénudée de la fibre. La sensibilité obtenue via ce nouveau procédé a été multipliée par deux tout en conservant sa large gamme d'indice: le pic d'absorption centré dans l'air à 585 nm est déplacé à 690 nm en présence d'un liquide d'indice 1,644. Une amélioration substantielle de la sensibilité est attendue en optimisant la forme et la densité des particules de métal à la surface de la fibre.

- **Capteur à modulation d'intensité dans une fibre standard à saut d'indice**

Dans les capteurs présentés précédemment, de la lumière blanche est focalisée sur la face d'entrée de la fibre et une analyse spectrale de l'intensité lumineuse transmise ou réfléchie dans la fibre donne les informations sur l'indice de réfraction du milieu extérieur. Ce type de capteur donne de bons résultats mais nécessite un appareillage cher et encombrant : spectromètre ou monochromateur.

Une alternative utilisant la variation de la puissance lumineuse a été proposée par Trouillet [33], [34]. Une fibre PCS de 400  $\mu m$  de diamètre de cœur est dénudée sur quelques centimètres puis recouverte de 50 nm d'or ou d'argent. Le faisceau collimaté d'une source monochromatique (670 nm) est injecté dans la fibre avec différentes inclinaisons par rapport à l'axe de celle-ci.



**Figure I.5.** Schéma du dispositif expérimental d'une fibre PCS excitée par un faisceau collimaté en incidence oblique provenant d'une diode laser émettant à 670 nm (D'après Veillas [35])

Des rayons non méridiens se propagent dans la fibre. Cela a pour effet pour certaines inclinaisons du faisceau lumineux incident d'augmenter l'efficacité du couplage à un plasmon de surface pour un indice donné du milieu extérieur. L'excitation de rayons non méridiens multiplie en effet par deux le nombre de réflexions sur la zone sensible.

La mesure de la modulation d'intensité transmise par la fibre a montré une limite de détection de  $8 \cdot 10^{-5}$  pour un capteur recouvert d'or et de  $5 \cdot 10^{-5}$  pour un capteur recouvert d'argent dans une gamme d'indice comprise entre 1,33 et 1,40 [34], [35].

Les variations de position de la source par rapport à l'axe de la fibre nécessitent l'utilisation d'un montage motorisé (Figure I.5). Un moyen simple de s'affranchir de ce problème est de cliver en biseau une des extrémités de la fibre [36]. Cela restreint la zone d'indice correspondant à l'angle du biseau mais la fibre est éclairée en incidence normale.

Un dispositif comprenant un micromiroir a aussi été développé en intégrant le polissage oblique de la fibre à l'une de ses extrémités. Toutefois la réflexion sur le miroir crée de la diffusion (et décale légèrement l'angle des faisceaux) et le biseau augmente la réflexion sur la face d'entrée de la fibre. Cela entraîne une forte diminution du phénomène de résonance plasmon (d'un facteur 10) [36]. Une diode laser de plus forte puissance peut être utilisée.

De plus, la dégradation très rapide de la qualité du dépôt d'argent rend le capteur très rapidement totalement inutilisable. Une solution consiste à protéger la couche du milieu

environnant par le dépôt d'une couche de matériau dont l'épaisseur est suffisamment fine pour minimiser les perturbations optiques. Une monocouche auto-assemblée (SAM) de thiol longue chaîne de 2 nm d'épaisseur et d'indice 1,46 déposée par simple adsorption permet de protéger efficacement la couche d'argent pendant trois mois [37].

Ce capteur à argent produit des résonances plus aiguës que celui fabriqué avec de l'or mais il ne permet de mesurer que des indices dans la gamme 1,35-1,40. Cette gamme peut être abaissée vers 1,33-1,36 en recouvrant la couche de thiol soit par une couche d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) d'une dizaine de nanomètres déposée par la technique sol-gel [38], [39], soit par un polymère présentant une quasi-transparence à la longueur d'onde de travail et de bonne homogénéité pour minimiser la diffusion de la lumière (fluoroalkylsiloxane) [40].

D'autre part, les influences de la polarisation de la lumière incidente sur la réponse du capteur ont été étudiées [39]. La polarisation de la lumière incidente a ainsi d'autant plus d'effet que la partie sensible est proche de la face d'entrée de la fibre. Le phénomène de mélange de modes lors de la propagation des rayons le long d'une fibre multimodale induit qu'au-delà de 1,6 cm, son influence devient négligeable.

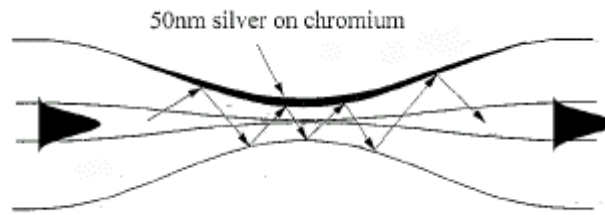
De nombreuses applications telles que la détection de gaz ou de vapeurs [35], [40], le suivi in-situ de la formation de monocouche auto-assemblées ainsi que le développement d'une immunosonde ont été présentées [39].

### **I.3.2. Plasmon de surface dans une fibre unimodale**

Deux sortes de composants utilisant une fibre unimodale de quelques microns d'épaisseur ont été développées. Le principe est de donner accès au champ évanescent au milieu extérieur recouvert d'un film métallique étant ainsi susceptible d'exciter une onde plasmon à sa surface. L'épaisseur de la gaine doit donc être diminuée. Cela peut se faire d'une part en réduisant le diamètre total de la fibre (fibre effilée ou amincie) et d'autre part par un polissage latéral d'une partie de la gaine.

- **Fibre unimodale effilée**

Un capteur présentant une fibre effilée recouverte d'une couche métallique a été étudié en premier par Tubb [41]. La fibre est effilée de 125  $\mu\text{m}$  à 6  $\mu\text{m}$  par chauffage. Une fine couche d'argent (ou d'or) est ensuite déposée.



**Figure I.6.** Présentation de l'effet d'un amincissement sur la propagation (D'après Tubb [41])

Deux phénomènes sont alors à prendre en compte. L'indice effectif de l'onde optique se propageant subit une variation lors du franchissement de la zone amincie et l'indice effectif de l'onde plasmon est dépendant de l'épaisseur du métal qui n'est pas homogène le long de la zone active. La lumière issue d'une lampe halogène traitée par un monochromateur est injectée dans la fibre. La limite de détection atteint  $5 \cdot 10^{-4}$  à 740 nm. Cette valeur est relativement faible comparée aux systèmes décrits précédemment mais celui-là a l'avantage de sa simplicité. Le décalage du pic de résonance est de 530 à 650 nm pour un changement d'indice de 1,326 à 1,375.

Un montage similaire a démontré une limite de résolution dix fois supérieure [42]. La fibre employée a un cœur rétréci de 30  $\mu\text{m}$  sur 4 mm mais reste unimodale puisque la gamme de longueur d'onde a été augmentée en conséquence (900-1600 nm). L'influence de l'homogénéité du dépôt d'or est étudiée puisque deux types de capteurs ont été fabriqués. Le premier, d'allure symétrique a subi un dépôt de métal tout autour de sa partie effilée. Le second, d'allure asymétrique n'a été recouvert de métal que sur une partie. Cette différence se traduit essentiellement par l'influence capitale de la polarisation sur la réponse spectrale et sur l'intensité transmise dans le cas d'un composant asymétrique. A l'inverse, le composant symétrique se révèle totalement indépendant vis à vis de ce paramètre.

L'étude de la réponse spectrale de cette configuration a montré l'existence d'un seul pic correspondant au couplage plasmon classique dont une variation en longueur d'onde de 900 à 1545 nm correspondait à un changement d'indice de 1,425 à 1,438. Cette plage d'indice peut être modulée par le choix de l'épaisseur du métal.

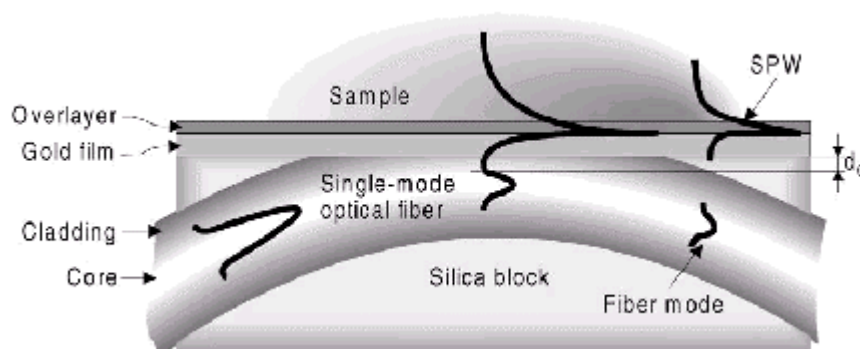


La mesure de l'intensité lumineuse transmise en fonction de l'indice du milieu extérieur à une longueur d'onde de  $1,3 \mu\text{m}$  a démontré une résolution de ce composant de  $1.10^{-5}$  dans une gamme d'indice comprise entre 1,434 et 1,438. Un ajustement de la plage d'indice de l'ordre de  $\pm 1.10^{-2}$  peut être obtenu en changeant la longueur d'onde de travail. On observe toutefois une dégradation de l'amplitude du pic pour les plus faibles longueurs d'onde.

L'analyse dans un composant asymétrique de la réponse spectrale ainsi que de la modulation d'intensité pour une variation de l'indice extérieur a été menée et se révèle beaucoup plus complexe. Le caractère asymétrique du dispositif entraîne d'une part la perte de la dégénération en polarisation de l'onde plasmon et nécessite ainsi le contrôle de la polarisation de l'onde optique incidente. D'autre part, des modes hybrides du plasmon sont excités. Cela se traduit par l'apparition de plusieurs pics et de la très forte dépendance en polarisation dans le spectre transmis. L'observation de ce dernier pour une polarisation parallèle à l'interface métallisée (appelée TE) et pour une polarisation perpendiculaire (appelée TM) montre l'existence de deux séries différentes de spectre comprenant différents pics dont les allures sont dépendantes de l'indice du milieu extérieur. La prise en compte de ces nouvelles caractéristiques peut permettre d'augmenter la précision de la mesure.

- **Fibre unimodale polie**

Un capteur constitué d'une fibre standard unimodale à  $825 \mu\text{m}$  dont une partie de la gaine a été enlevée sur un côté de la fibre par polissage a été développé par Slavik [43]. La zone plane polie est recouverte d'une fine couche d'or qui est susceptible de propager une onde plasmon (Figure I.7). Une configuration avec un micromiroir en aluminium à l'extrémité de la fibre autorise une mesure de la lumière réfléchie à l'aide d'un coupleur à fibre 2x2.



**Figure I.7.** Structure du capteur à fibre unimodale polie (D'après Slavik [45])

En modulation d'intensité, une résolution maximale de  $2.10^{-5}$  dans une gamme d'indice comprise entre 1,3302 et 1,3422 a été obtenue. L'ajout d'une couche diélectrique de haut indice de  $Ta_2O_5$  (d'indice voisin de 1,878 dans le visible) change la gamme d'indice de fonctionnement du système. La résonance centrée au départ vers 1,41 est ainsi ajustée autour de 1,33. La lumière d'une diode laser émettant à 825 nm est utilisée comme source. Un contrôle de la polarisation de la lumière avant son injection dans la fibre est toutefois indispensable du fait du caractère asymétrique du capteur.

En interrogation spectrale de la lumière transmise, ce système a été capable de mesurer des variations minimales d'indice de réfraction de  $5.10^{-7}$ . La lumière d'une source complètement dépolarisée (par un dépolariseur Lyot) est injectée dans la fibre puis recueillie dans un mélangeur de polarisation et enfin dans un spectromètre. L'effet de la polarisation est crucial puisque le capteur en mode statique (c'est à dire sans mouvement des fibres donc sans suppression complète d'une polarisation résiduelle) n'a qu'une résolution de  $3.10^{-5}$ . En mode dynamique (mouvement des fibres permettant d'obtenir la dépolarisation la plus achevée), un facteur 100 peut être gagné. Ce montage permet par conséquent d'atteindre des performances identiques à celles enregistrées par un système traditionnel à prisme. Un tel dispositif est cependant très dépendant des fluctuations de polarisation.

## **I.4. Conclusion**

*La connaissance des mécanismes d'interactions entre molécules est devenue déterminante dans de nombreux domaines scientifiques comme la recherche biologique, médicale ou pharmaceutique. La réalisation et la commercialisation d'appareils de mesures de ces mécanismes basés sur le phénomène de résonance à plasmon de surface a maintenant une dizaine d'années. Cette technologie est aujourd'hui la plus performante par son automatisation et son intégration complète d'interfaces biologiques diverses pour toutes études d'interactions moléculaires. Des recherches sont menées en parallèles sur d'une part l'amélioration des surfaces réactives (phénomènes chimiques ou biologiques) et d'autre part sur le perfectionnement du capteur physique sous-jacent. Ce dernier est constitué le plus souvent d'un prisme, ce qui entraîne la réalisation d'appareillages volumineux et onéreux. L'abaissement des coûts de tels appareils passe principalement par l'intégration de nouveaux composants comme les réseaux de diffraction ou les fibres optiques.*

*Les bio-capteurs à fibre optique n'ont pas été l'objet du même engouement que celui suscité par les applications en télécommunications. Ils obtiennent pourtant des performances identiques à celles mesurées avec une optique massive, de l'ordre de  $10^{-6}$  unité d'indice de réfraction dans une gamme d'indice de 1 à 1,5, pour un degré de miniaturisation et de flexibilité inégalée. Ces résultats sont obtenus à partir de dispositifs constitués d'une fibre optique multimodale standard ou d'une fibre unimodale standard couplée à un spectromètre, appareil toutefois coûteux et volumineux. Un capteur à fibre optique multimodale standard éclairée par le faisceau d'une diode laser en incidence oblique donne de légèrement moins bons résultats mais reste relativement simple à mettre en œuvre. Dans cet état d'esprit, aucune étude n'avait porté auparavant sur l'amélioration des performances d'un bio-capteur à fibre optique en modifiant les caractéristiques intrinsèques de la fibre comme son profil d'indice (ce qui est proposé dans ce travail de thèse).*

*Le seul dispositif commercial actuel (et de plus très récent) est basé sur une fibre multimodale et une détection spectrale classique. Son extrême miniaturisation a pour certaines applications des désavantages certains (alignement critique, pertes) mais au regard de l'essor que connaît cette technologie, l'emploi d'un tel composant paraît très prometteur.*

## **I.5. Bibliographie**

- [1] E. Kretschmann, H. Raether, Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light, *Z. Naturforsch.*, 23A, 2135–2136, (1968)
- [2] A. Otto, Excitation of surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection, *Z. Physik*, 216, 398–410, (1968)
- [3] B. Liedberg, C. Nylander, I. Lundstrom, Surface plasmons resonance for gas detection and biosensing, *Sensors and Actuators*, 4, 299–304, (1983)
- [4] R. L. Rich and D. G. Myszka, Advances in surface plasmon resonance biosensor analysis, *Current Opinion in Biotechnology*, 11, 54-61, (2000)
- [5] R.E. Jenkins, S.R. Pennington, Arrays for protein expression profiling : towards a viable alternative to two-dimensional gel electrophoresis ?, *Proteomics*, 1, 13-29, (2001)
- [6] <http://www.biacore.com> (Se trouve référencées plus de 1300 publications sur l'utilisation de plasmons de surface pour l'étude d'interactions biomoléculaires)
- [7] J. Melendez, R. Carr, D. Bartholomew, H. Taneja, S. Yee, C. Jung, C. Furlong, Development of a surface plasmon resonance sensor for commercial applications, *Sensors and Actuators*, B 38-39, 375-379, (1997)
- [8] [http://www.airproducts.com/surface\\_plasmon\\_resonance](http://www.airproducts.com/surface_plasmon_resonance) (On retrouve 400 références de publications sur l'utilisation de plasmons de surface pour l'étude d'interactions moléculaires ainsi que la présentation et la commercialisation du bio-capteur de Texas Instrument)
- [9] Surface plasmon resonance (SPR) optical sensors, current technology and applications, *Sensors and Actuators*, B 54, Special Issue (1999)
- [10] B. Liedberg, C. Nylander, I. Lundstrom, Biosensing with surface plasmon resonance - how it all started, *Biosensors & Bioelectronics*, 10, i-ix, (1995)
- [11] A.A. Kruchinin, Y.G. Vlasov, Surface plasmon resonance monitoring by means of polarization state measurement in reflected light as the basis of a DNA probe biosensor, *Sensors and Actuators*, B 30, 77–80, (1996)
- [12] S.G. Nelson, K.S. Johnston, S.S. Yee, High sensitivity surface plasmon resonance sensor based on phase detection, *Sensors and Actuators*, B 35–36, 187–191, (1996)
- [13] P.I. Nikitin, A.A. Beloglazov, V.E. Kochergin, M.V. Valeiko, T.I. Ksenevich, Surface plasmon resonance interferometry for biological and chemical sensing, *Sensors and Actuators*, B 54, Special Issue, 43-50, (1999).

- [14] A. G. Notcovich, V. Zhuk, S.G. Lipson, Surface plasmon resonance phase imaging, *Applied Physics Letters*, Vol 76, Number 13, 1665-1667, (2000)
- [15] A.N. Grigorenko, A.A. Beloglazov, P.I. Nikitin, C. Kuhne, G. Steiner, R. Salzer, Dark-field surface plasmon resonance microscopy, *Optics Communications*, 174, 151-155, (2000)
- [16] K. Johansen, R. Stalberg, I. Lundstrom, B. Liedberg, Surface plasmon resonance : instrumental resolution using photo diode arrays, *Measurement Science Technology*, 11, 1630-1638, (2000)
- [17] A.A. Kolomenskii, P.D. Gershon, H.A. Schluessler, Sensitivity and detection limit of concentration and adsorption measurements by laser-induced surface-plasmon resonance, *Applied Optics*, 36, 6539–6547, (1997)
- [18] T.M. Chinowsky, L.S. Jung, S.S. Yee, Optimal linear data analysis for surface plasmon resonance biosensors, *Sensors and Actuators*, B 54, Special Issue, 89-97, (1999)
- [19] J.H. Grassi and R.M. Georgiadis, Temperature-dependent refractive index determination from critical angle measurements : implications for quantitative SPR sensing, *Analytical Chemistry*, 71, 4392-4396, (1999)
- [20] H.P. Chiang, Y.C. Wang, P.T. Leung, W.S. Tse, A theoretical model for the temperature-dependent sensitivity of the optical sensor based on surface plasmon resonance, *Optics Communications*, 188, 283-289, (2001)
- [21] R.C. Jorgenson and S.S. Yee, A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators*, B 12, 213–220, (1993)
- [22] R.C. Jorgenson, Surface plasmon resonance based bulk optic and fiber optic sensors, Ph.D. Dissertation, University of Washington, Seattle, WA, USA, (1993)
- [23] R.C. Jorgenson and S.S. Yee, Control of the dynamic range and sensitivity of a surface plasmon resonance based fiber optic sensor, *Sensors and Actuators*, A 43, 44–48, (1994)
- [24] C.B. Brennan, L. Sun, S.G. Weber, Investigations of prussian blue films using surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators*, B 72, 1-10, (2001)
- [25] R.C. Jorgenson and M.C. Siegfried, Ninety-six channel microplate surface plasmon resonance fiber optic sensor system, *Proc. of SPIE on Advanced Assay Technologies for Drug Discovery*, San Jose, California, Vol 3603, 313-322, (1999)
- [26] R.C. Jorgenson, A surface plasmon resonance side active retro-reflecting sensor, *Sensors and Actuators*, B 73, 236-248, (2001)
- [27] C.P. Cahill, K.S. Johnston, S.S. Yee, A surface plasmon resonance sensor probe based on retro-reflection, *Sensors and Actuators*, B 45, 161-166, (1997)

- [28] T. Boehme and M. Lau, Fiberoptical sensor for chemical, biochemical and gas sensing based on surface plasmon resonance, Proc. of SPIE on Fiber Optic Sensor Technology and Applications, Boston, 3860, 201-206, (1999)
- [29] B. Grunwald and G. Holst, Fibre optic microsensors for refractive index and salinity based on SPR, Proc. of SPIE on Fiber Optic Sensor Technology and Applications, Boston, 3860, 472-479, (1999)
- [30] F. Meriaudeau, T. Downey, A. Wig, A. Passian, M. Buncick, T.L. Ferrell, Fiber optic sensor based on gold island plasmon resonance, Sensors and Actuators, B 54, 106-117, (1999)
- [31] F. Meriaudeau, A. Wig, A. Passian, T. Downey, M. Buncick, T.L. Ferrell, Gold island fiber optic sensor for refractive index sensing, Sensors and Actuators, B 69, 51-57, (2000)
- [32] F. Meriaudeau, A. Wig, A. Passian, J.P. Lauret, T.L. Ferrell, Multiple gold island layers on a fiber core: a promising sensing device, Optical Engineering, 40, 658-660 (2001)
- [33] A. Trouillet, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire, Chemical sensing by surface plasmon resonance in a multimode optical fibre, Pure Applied Optics, 5, 227-237, (1996)
- [34] C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, Monochromatic excitation of surface plasmon resonance in an optical-fibre refractive-index sensor, Sensors and Actuators, A 54, 589-593, (1996)
- [35] C. Veillas, Etude d'un capteur à fibre optique métallisé pour la détection d'espèces chimiques, Diplôme d'Université de Recherche, Université Saint-Etienne, (1997)
- [36] E. Bonnet, Capteurs chimiques à fibre optique en configuration optrode, Diplôme d'Etude Approfondie, Université Saint-Etienne, (1998)
- [37] A. Abdelghani, J.M. Chovelon, J.M. Krafft, N. Jaffrezic-Renault, A. Trouillet, C. Veillas, C. Ronot-Trioli, H. Gagnaire, Study of self-assembled monolayers of n-alkanethiol on a surface plasmon resonance fibre optic sensor, Thin Solid Films, 284/285, 157-161, (1996)
- [38] W.B. Lin, M. Lacroix, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire, Development of a fiber-optic sensor based on surface plasmon resonance on silver film for monitoring aqueous media, Sensors and Actuators, B 75, 203-209, (2001)
- [39] W. Lin, Développement de capteurs à fibre optique basés sur la résonance de plasmon de surface pour la détection physique, chimique et biologique, Thèse, Ecole Centrale de Lyon, (2000)

- [40] A. Abdelghani, N. Jaffrezic-Renault, SPR fibre sensor sensitised by fluorosiloxane polymers, *Sensors and Actuators, B* 74, 117-123, (2001)
- [41] A.J.C. Tubb, F.P. Payne, R.B. Millington, C.R. Lowe, Single-mode optical fibre surface plasma wave chemical sensor, *Sensors and Actuators, B* 41, 71-79, (1997)
- [42] A. Diez, M.V. Andrés, J.L. Cruz, In-line fiber-optic sensors based on the excitation of surface plasma modes in metal-coated tapered fibers, *Sensors and Actuators, B* 73, 95-99, (2001)
- [43] R. Slavik, J. Homola, J. Ctyroky, Miniaturization of fiber optic surface plasmon resonance sensor, *Sensors and Actuators, B* 51, 311-315, (1998)
- [44] R. Slavik, J. Homola, J. Ctyroky, Single-mode optical fiber surface plasmon resonance sensor, *Sensors and Actuators, B* 54, 74-79, (1999)
- [45] R. Slavik, J. Homola, J. Ctyroky, E. Brynda, Novel spectral fiber optic sensor based on surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators, B* 74, 106-111, (2001)

# Chapitre II

## Fibre optique à gradient d'indice inversé



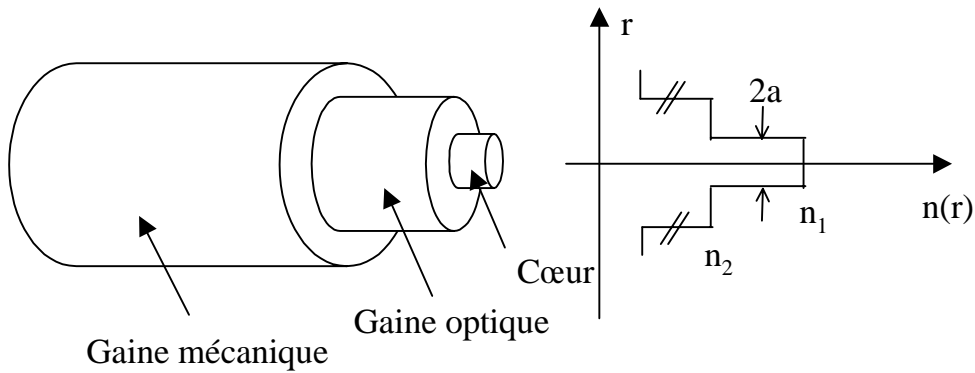
*Le capteur optique étudié dans ce travail est constitué d'une fibre optique avec un profil original à gradient d'indice inversé. Dans une première partie, les caractéristiques d'une telle fibre optique ainsi que son intérêt pour la réalisation d'un capteur à plasmon de surface sont présentés. L'étude de la propagation des rayons est ensuite développée à l'aide d'un calcul basé sur l'optique géométrique à partir du profil réel de la fibre. Le calcul des trajectoires exactes des rayons permet enfin d'en déduire la variation de la valeur des angles incidents à l'interface cœur/gaine et la période des rayons. A partir de simulations et de mesures expérimentales effectuées sur la fibre, la propriété principale et inédite de la fibre est ainsi démontrée: les angles à l'interface cœur/gaine de tous les rayons excités par une source lumineuse ponctuelle judicieusement positionnée sur l'axe de la fibre sont quasiment égaux.*

## **II.1. Caractéristiques d'une fibre optique IGI et intérêts pour un capteur à plasmon de surface**

### **II.1.1. Structure d'une fibre optique**

La structure guidante d'une fibre optique est constituée d'un matériau diélectrique d'indice  $n_1$  appelé cœur de la fibre, entouré d'une gaine diélectrique d'indice  $n_2$  tel que  $n_1 > n_2$ . Un revêtement supplémentaire en polymère assure une protection à la fois mécanique et chimique à cette structure.

Les fibres optiques sont classifiées en fonction du profil d'indice des différentes couches diélectriques ainsi que de leur dimension. Les deux principales catégories sont les fibres à cœur d'indice uniforme (fibre à saut d'indice) (Figure II.1) et les fibres à gradient d'indice. Suivant les applications envisagées, la taille du cœur va déterminer le comportement unimodal ou multimodal de la fibre. Pour un grand diamètre de cœur (de quelques dizaines de microns à 600  $\mu\text{m}$ ), la fibre est multimodale, ce qui a l'avantage de faciliter le couplage de la lumière dans le guide. Des fibres de petit diamètre de cœur (de 3 à 10  $\mu\text{m}$  environ) ne laissant propager qu'un seul mode ont été réalisées pour des applications aux télécommunications du fait de leur large bande passante.



**Figure II.1.** Structure d'une fibre optique

### II.1.2. Fibre optique à gradient d'indice inverse

Avec les fibres multimodales à saut d'indice employées actuellement dans toutes les réalisations, tous les rayons lumineux qui se propagent ont des angles d'incidences différents sur la périphérie du cœur et ne sont donc pas également efficaces pour générer un plasmon de surface. Il est possible en modifiant le profil d'indice du cœur de la fibre de rendre l'angle d'incidence des rayons à l'interface cœur-gaine indépendant de leur angle d'incidence sur la face d'entrée de la fibre.

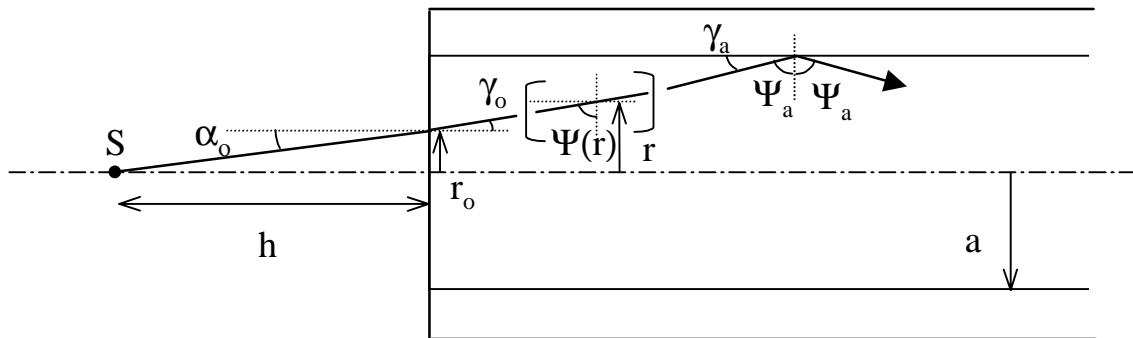
- **Profil idéal**

Si l'on fait l'hypothèse d'une fibre optique de diamètre  $2a$ , grand devant la longueur d'onde de la lumière injectée, et dont le profil est décrit par une fonction  $n(r)$  qui varie entre les valeurs  $n_o$  sur l'axe de la fibre et  $n_a$  à la périphérie du cœur, recouverte d'une gaine d'indice  $n_g$  inférieur à  $n_a$ , la fonction  $n(r)$  s'écrit :

$$(II-1) \quad n(r) = \begin{cases} n_o & r = 0 \\ n(r) & 0 \leq r \leq a \\ n_a & r = a \\ n_g & r > a \end{cases}$$

Cette fibre est éclairée par une source ponctuelle située sur l'axe de la fibre à une distance  $h$  de la face d'entrée. Dans une telle configuration, tous les rayons se propageant dans la fibre sont méridiens et la trajectoire d'un rayon lumineux entrant à la distance  $r_o$  de l'axe en faisant

un angle d'incidence  $\alpha_o$  avec la face d'entrée de la fibre est schématisée sur la Figure II.2. La propagation ne s'effectue pas évidemment en ligne droite dans les parties d'indice variable.



**Figure II.2.** Propagation d'un rayon méridien dans une fibre à gradient d'indice

Les différents paramètres angulaires sont reliés au profil d'indice par trois relations principales :

- réfraction sur la face d'entrée :

$$(II-2) \quad \sin \alpha_o = \frac{r_o}{\sqrt{r_o^2 + h^2}} = n(r_o) \cdot \sin \gamma_o$$

- propagation à l'intérieur du cœur

$$(II-3) \quad n(r) \cdot \sin \Psi(r) = c^{te} \Rightarrow n(r) \cdot \cos \gamma(r) = c^{te}$$

- réflexion totale à l'interface cœur/gaine :

$$(II-4) \quad n_a \cdot \sin \Psi_a \geq n_g$$

La relation (II-3) donne l'indice effectif de l'onde se propageant dans le cœur de la fibre. A partir de cette relation, on peut exprimer directement l'angle à l'interface cœur/gaine  $\gamma_a$  en fonction de l'angle « d'entrée »  $\gamma_o$  et du rayon d'entrée  $r_o$ , soit :

$$(II-5) \quad n_a \cdot \cos \gamma_a = n(r_o) \cdot \cos \gamma_o$$

A l'aide de (II-2) on obtient ainsi une relation liant le profil d'indice à l'angle  $\gamma_a$  :

$$(II-6) \quad n^2(r_o) = n_a^2 \cdot \cos^2 \gamma_a + \frac{r_o^2}{r_o^2 + h^2}$$

On voit dans cette expression que pour un rayon entrant dans la fibre à une distance  $r_o$  de l'axe, l'angle à l'interface cœur/gaine est uniquement déterminé par la position de la source. En conséquence, pour une position donnée de la source, l'indice effectif  $n_a \cdot \cos(\gamma_a)$  ne peut être indépendant de l'angle d'incidence  $\alpha_o$  que si le profil d'indice est décrit par la relation (II-6) dans laquelle la quantité  $n_a \cdot \cos(\gamma_a)$  doit être égale à  $n_o$ .

Il existe donc bien un profil idéal décrit par la relation :

$$(II-7) \quad n^2(r) = n_o^2 + \frac{r^2}{r^2 + h^2}$$

pour lequel tous les rayons ont un angle d'incidence  $\gamma_a$  tel que  $n_a \cdot \cos \gamma_a = n_o$ , à l'interface cœur-gaine.

La position correspondante de la source est alors donnée par la relation (II-7) dans laquelle on fixe  $r = a$ , soit :

$$(II-8) \quad \frac{h^2}{a^2} = \frac{1}{n_a^2 - n_o^2} - 1$$

Or cette relation n'est valable que si  $n_a^2 - 1 \leq n_o^2 \leq n_a^2$  ce qui conduit à devoir réaliser un gradient d'indice inhabituel pour lequel l'indice au cœur de la fibre diminue par rapport à sa valeur à la périphérie. Par comparaison aux fibres à gradient d'indice bien connues pour lesquelles l'indice est maximal au centre, on parle de gradient d'indice inversé et on désigne ces fibres sous le nom de fibres IGI pour « Inverted Graded Index ». Cette courbure inversée peut sembler paradoxale mais le guidage des modes y est tout à fait possible par l'utilisation d'une gaine optique de faible indice.

Lorsque l'on envisage une application pour un capteur à plasmon de surface, le mode se propageant dans le cœur doit satisfaire une condition d'accord de phase avec le mode plasmon d'indice effectif  $n_p$  afin que le couplage soit possible, c'est à dire  $n_a \cdot \cos \gamma_a = n_o = n_p$  fixé. En conséquence, pour un profil donné par la relation (II-7) c'est la valeur de l'indice au centre de la fibre qui fixe l'indice effectif du plasmon avec lequel le couplage sera optimal.

Si on prend le cas d'une couche d'argent de 50 nm d'épaisseur, on excite, avec la meilleure efficacité (résonance la plus aiguë), un plasmon de surface lorsque l'indice du milieu extérieur est voisin de 1,38. L'indice effectif  $n_p$  de ce plasmon de surface est alors proche de 1,450. Un couplage optimal entre l'onde se propageant dans le cœur de la fibre optique précédente et ce plasmon pourra donc être obtenu si  $n_o = 1,450$  et, d'après la relation (II-8), pour une position précise de la source telle que :

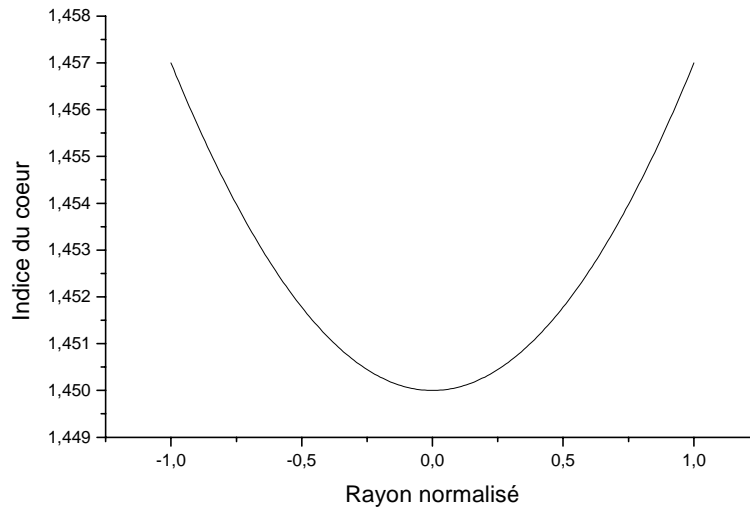
$$H = \frac{h}{a} = 6,94$$

Si on fait l'hypothèse d'une fibre optique dont le gradient d'indice est obtenu par dopage de la silice pure,  $n_a = 1,457$ , un abaissement maximal de l'indice au centre de l'ordre de 0,007 est tout à fait réalisable techniquement.

Le profil idéal normalisé par rapport au rayon a d'équation

$$(II-9) \quad n^2(R) = n_o^2 + \frac{R^2}{R^2 + H^2}$$

est représenté sur la figure suivante ( $R = \frac{r}{a}$ ):



**Figure II.3. Profil idéal de la fibre IGI ( H=6.94)**

On constate que son allure est très voisine d'une forme parabolique d'équation :

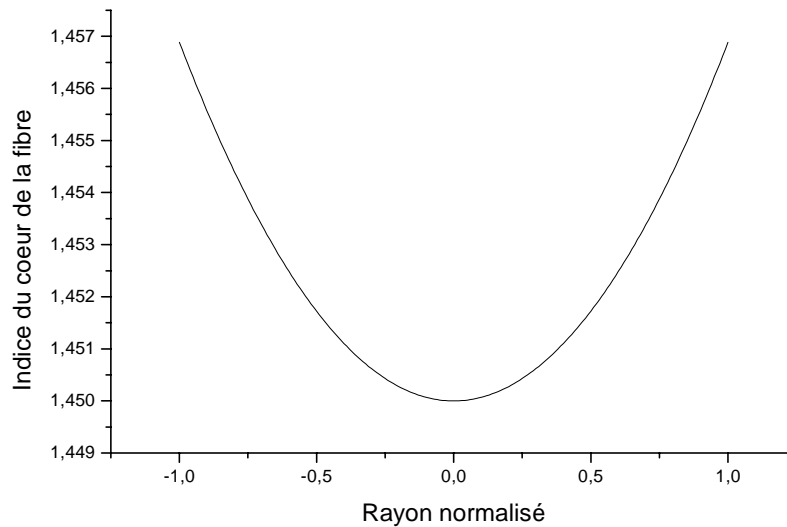
$$(II-10) \quad n^2(R) = n_o^2(1 - 2.N.\Delta.R^2)$$

où N correspond au paramètre de courbure généralisée [5]:

$$(II-11) \quad N = \frac{n_o - n_a}{n_o - n_g} < 0$$

et où la différence relative d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine est définie par :

$$(II-12) \quad \Delta = \frac{n_o^2 - n_g^2}{2n_o^2}$$



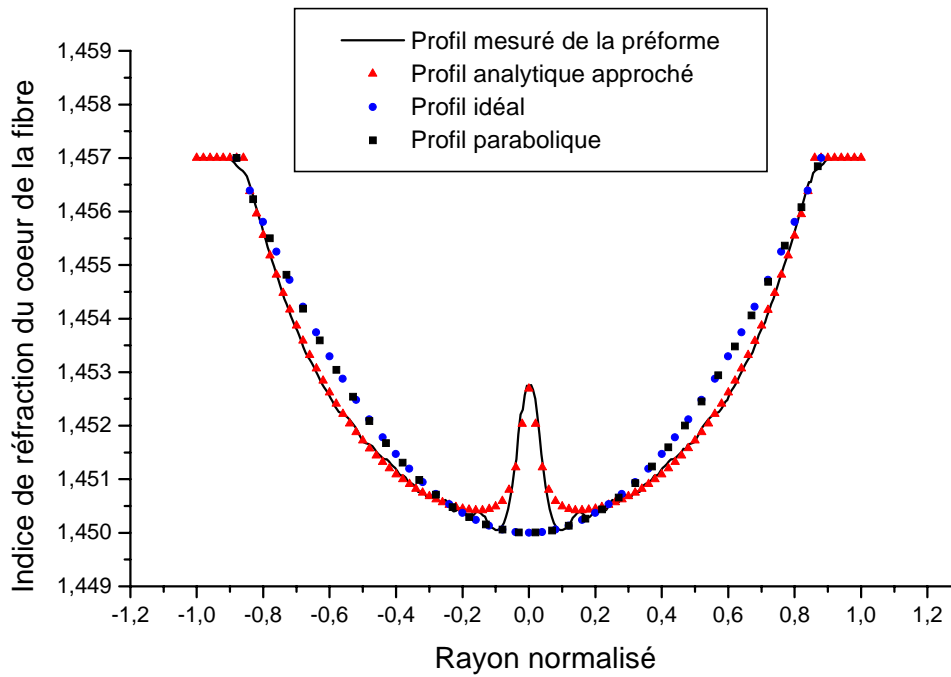
**Figure II.4. Profil parabolique inverse**

Les fibres à profil ayant une courbure  $N$  positive ont été abondamment étudiées. Elles permettent d'égaliser la vitesse des modes et favorisent l'efficacité de couplage ainsi qu'un confinement optimal de la puissance. En revanche le profil développé dans ce travail correspond à un profil ayant une courbure  $N$  négative. Quel que soit le signe de la courbure, il est possible de réaliser de tels profils par le très classique procédé MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) qui sera développé dans le paragraphe suivant.

- **Fibre réelle**

C'est donc par le procédé MCVD que les chercheurs de l'Institut de Radiotechnique et d'Electronique (IRE) de l'Académie des Sciences de la République Tchèque à Prague ont synthétisé un profil se rapprochant au maximum du profil idéal décrit précédemment.

Le profil d'indice mesuré sur la préforme est représenté sur la figure suivante :



**Figure II.5.** Profil d'indice de la préforme. Comparaison avec le profil d'indice idéal demandé, le profil parabolique s'y rapprochant et le profil analytique calculé

On constate que les profils idéal et parabolique sont quasi identiques en choisissant les valeurs des paramètres  $N$  et  $\Delta$  ad hoc. Dans ce cas,  $N$  et  $\Delta$  valent respectivement  $-1.175$  et  $0.036$  qui sont des valeurs facilement réalisables en pratique par la méthode MCVD en dopant la fibre par de l'oxyde de bore.

La modélisation des différentes propriétés optiques de la fibre qui fait l'objet du paragraphe 2 a été menée à partir d'un profil analytique, approximation du profil réel de la préforme, et dont l'équation est :

$$(II-13)$$

$$n(R) = \begin{cases} m_1 + m_2 \cdot R + m_3 \cdot R^2 + m_4 \cdot R^3 + m_5 \cdot R^4 + \frac{m_6}{1 + m_7 \cdot R^2} & 0 \leq R \leq 0.86 \\ n_a & 0.86 \leq R \leq 1 \\ n_g & R > 1 \end{cases}$$

avec les coefficients  $m_1 = 1.45$ ,  $m_2 = -5 \times 10^{-6}$ ,  $m_3 = 0.004$ ,  $m_5 = 0.006$ ,  $m_6 = 0.0025$  et  $m_7 = 669$  qui ont été déterminés par régression. L'indice de réfraction  $n_g$  correspond à l'indice de la

silice pure 1.457. La fraction dans l'équation précédente prend en compte la présence d'un pic au centre du cœur de la fibre, phénomène inhérent au procédé de fabrication des préformes.

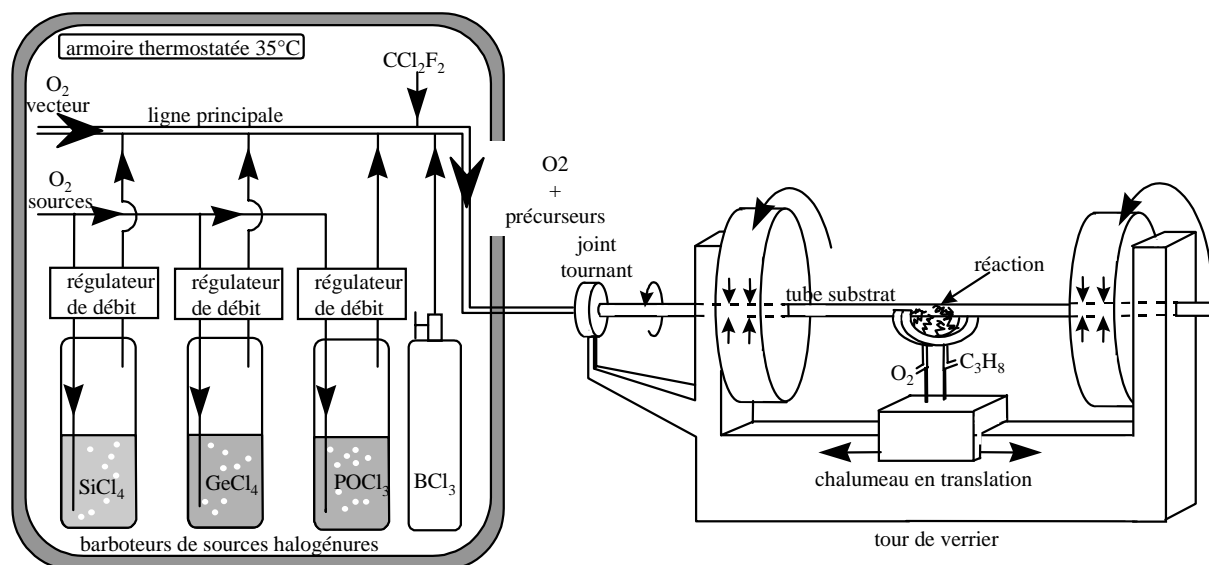
### II.1.3. Fabrication de fibres

Les fibres qui ont été employées durant cette thèse ont été synthétisées par la méthode standard MCVD. C'est pourquoi seule cette technique de fabrication sera présentée en détail. La fabrication d'une fibre se fait ainsi en trois étapes : dépôt, rétreint sur tour de verrier puis étirage sur tour de fibrage.

- Principe de la méthode MCVD

La méthode MCVD, développée en 1974 au sein des laboratoires AT&Bell provient de l'adaptation à la fabrication de fibres optiques de la méthode CVD initialement employée dans l'industrie des semi-conducteurs II.4. Ce procédé est basé sur l'oxydation à très haute température (autour de 1600°C) des différents constituants de la fibre (Si, Ge, P, B....) à l'intérieur d'un tube de silice en rotation chauffé par un chalumeau en translation le long de l'axe du tube.

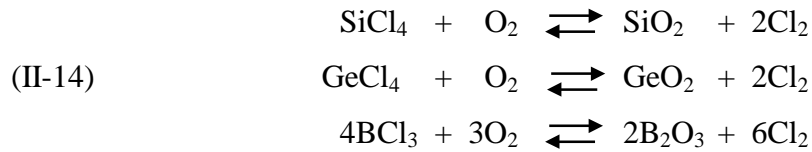
Une vue schématique d'un bâti MCVD est présentée sur la Figure II.6:



**Figure II.6.** Schéma de principe d'un bâti M.C.V.D.



Les réactifs, sous forme de vapeurs d'halogénures, sont entraînés dans un flux d'oxygène dans le tube en rotation et sont oxydés à haute température selon les réactions suivantes :

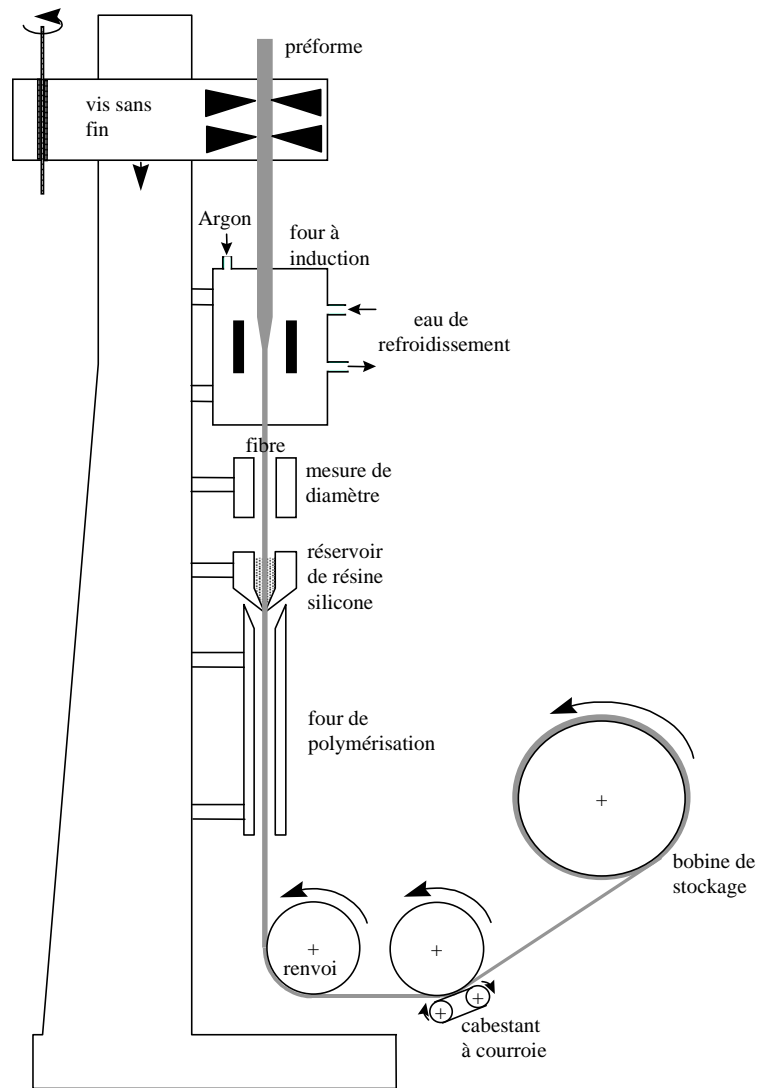


La zone dans laquelle s'effectuent ces oxydations se situe en amont du chalumeau, la distance entre les deux étant déterminée par le débit d'O<sub>2</sub> (qui doit néanmoins rester laminaire afin que la vitesse des gaz sur les parois du tube soit nulle). Les molécules synthétisées lors de ces réactions forment sous l'effet de la coagulation brownienne des particules dont la taille peut croître jusqu'à 0,2 μm (là encore, la taille finale dépend des conditions de température et de débit des gaz). Ces particules sont soumises simultanément à la poussée axiale du flux gazeux et à la force de thermophorèse s'exerçant selon le gradient de température entre la zone de réaction et les parois du tube, plus froides. Elles se déposent alors sur les parois internes du tube où la vitesse d'écoulement des gaz est nulle et peuvent être dopées de manière variable selon le profil d'indice de réfraction désiré.

En poursuivant sa translation, ce dépôt subit une élévation de température qui diminue sa viscosité. Il s'ensuit un écoulement visqueux qui tend à réduire le volume des pores et à densifier le matériau. L'ensemble du dispositif permet ainsi de réaliser une couche d'épaisseur régulière sur toute la longueur du tube. Une fois le dépôt de cette couche terminé, le chalumeau revient rapidement à l'extrémité avant du tube et une nouvelle couche, de composition différente, peut à nouveau être déposée.

Quand le dépôt des couches successives nécessaires est achevé, typiquement entre 30 et 100, intervient le phénomène de rétreint [2]. Cette opération consiste à chauffer la surface du tube, par sections longitudinales jusqu'à 2000°C ce qui permet, sous l'action des tensions superficielles, de réduire son diamètre jusqu'à se refermer complètement pour ne former qu'une tige, appelée préforme. Aucun autre facteur environnant n'a d'influence sur le déroulement du processus du fait de l'isolement des gaz à l'intérieur du tube.

On obtient ainsi un barreau parfaitement transparent ayant une structure géométrique semblable à un facteur homothétique près, à celle de la fibre optique désirée. Il reste alors après sa caractérisation, à effiler cette préforme au moyen d'une tour de fibrage :



**Figure II.7.** Schéma d'une tour de fibrage

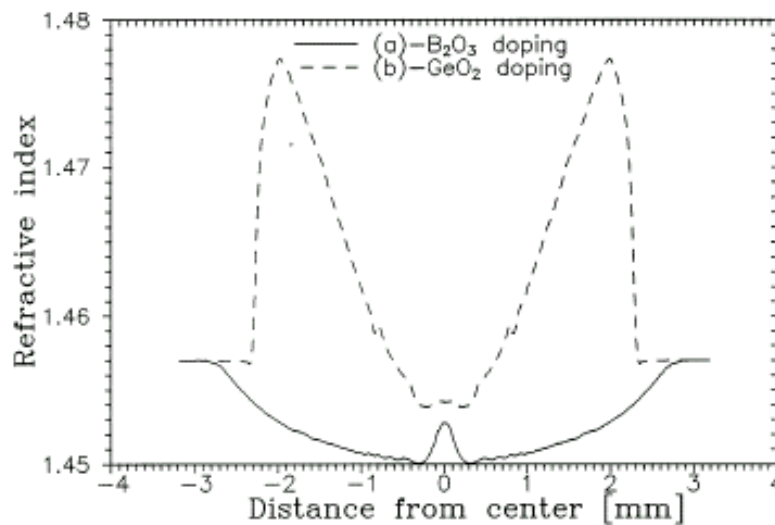
Sous l'effet de la chaleur et de la pesanteur, la préforme se ramollit et forme une goutte qui progresse vers le bas de la tour et qui permet d'amorcer le fibrage. La fibre est immédiatement gainée, c'est à dire enduite d'une résine polymère. Le diamètre de la fibre peut être continûment ajusté, à partir de la vitesse des tambours, ce qui permet d'obtenir des fibres dont les caractéristiques géométriques sont différentes à partir d'une même préforme.

Cette étape détermine l'uniformité du diamètre extérieur de la fibre ainsi que sa résistance mécanique.

- **Rôles des dopants**

Les couches déposées lors de l'élaboration de la préforme sont constituées majoritairement de silice. Le profil à gradient d'indice inversé est obtenu en diminuant progressivement la concentration de dopants tels que le  $\text{BCl}_3$ , le  $\text{GeO}_2$ , le  $\text{P}_2\text{O}_5$ ....

Des profils d'indice typiques de préformes dopées avec de l'oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  ou de l'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  élaborés au laboratoire Fibre Optique de l'IRE de Prague sont présentés sur la Figure II.8:



**Figure II.8.** Profils d'indice typiques de préformes de fibres IGI dopées au  $\text{B}_2\text{O}_3$  (courbe (a)) et au  $\text{GeO}_2$  (courbe (b)) (D'après Matejec [3])

La fibre IGI qui a été utilisée pour cette thèse a été dopée avec de l'oxyde de bore pour en abaisser l'indice.

- **Défauts générés par le procédé MCVD**

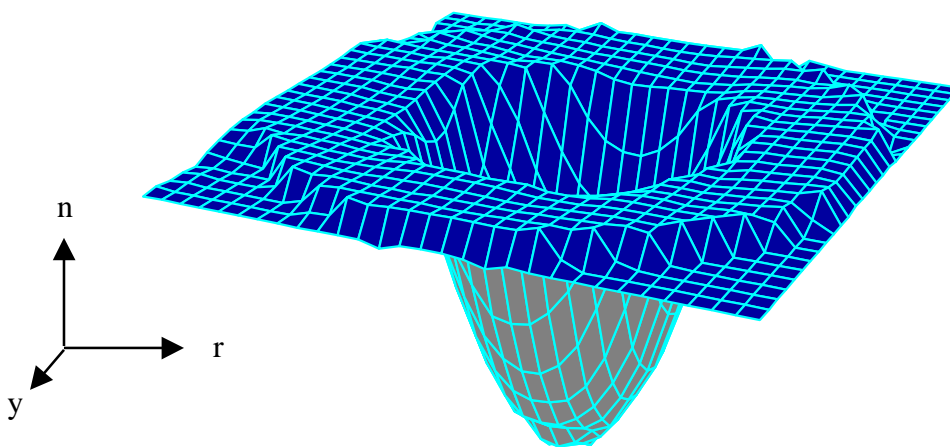
On constate la présence d'un pic central dû à une évaporation des dopants lors du rétreint de la préforme sous l'action du chauffage (Figure II.8 et Figure II.5). Ce phénomène bien connu, inhérent au procédé MCVD est analogue au creux central observé avec les fibres à gradient d'indice classique. Toutefois, certains procédés permettent d'y remédier. Aucune irrégularité du profil d'indice au centre d'une préforme préparée par dopage avec de la fluorine n'a été observée [3].

En revanche, dans ce cas, l'amplitude du gradient d'indice est diminuée de moitié (de l'ordre de 0.004).

Après rétreint, la partie externe de la préforme constituée de silice pure (le tube de départ) est attaquée par une solution d'acide fluorhydrique. On ne conserve ainsi que la partie constituée du gradient d'indice. La préforme dont le profil est présentée sur la Figure II.5 n'a pas subi une attaque complète. Quelques micromètres de silice pure subsistent entre la gaine optique et le cœur de la fibre.

#### **II.1.4. Description de la fibre IGI réelle**

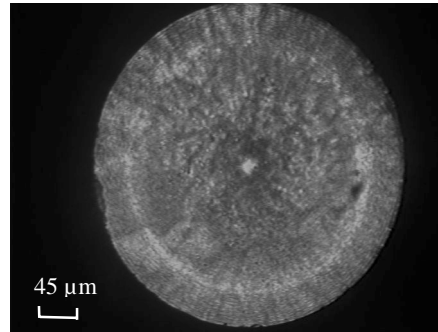
Les fibres IGI utilisées pour toutes les expérimentations proviennent toutes de la même préforme dont le profil est décrit sur la Figure II.5 et représenté en trois dimensions sur la Figure II.9.



**Figure II.9.** Représentation 3D d'un profil IGI réel

Deux séries d'étirage de cette préforme ont donné des fibres de deux diamètres différents : 400 et 320  $\mu\text{m}$ . La gaine optique en polymère (Sylgard 184,USA) a un indice de 1.41 avec une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$ .

Des clichés en champ proche de la face de sortie de la fibre éclairée et d'une mire de graduation connue confirment ces dimensions à 5 % près.



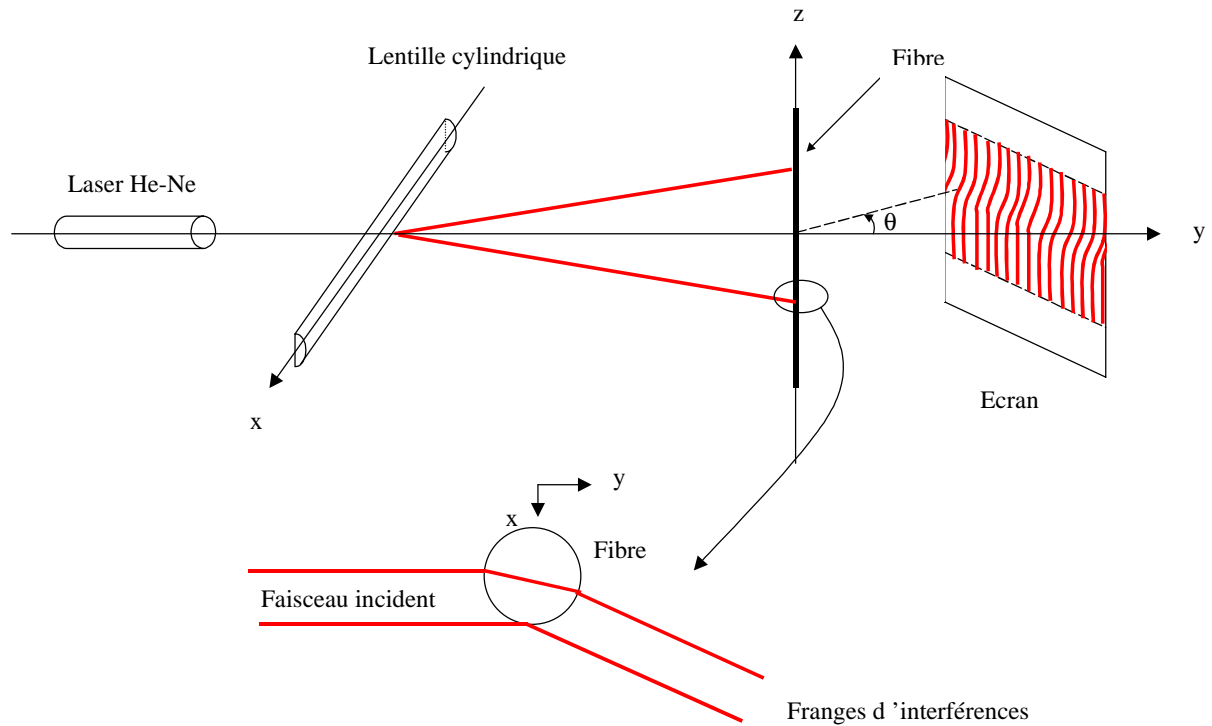
**Figure II.10.** Photographie de la face de sortie de la fibre IGI éclairée par un laser HeNe

Toutes les fibres employées dans les expériences ont une longueur d'environ 20 cm. Leurs extrémités ont été clivées à l'aide d'un diamant puis polies avec des papiers abrasifs aux grains de plus en plus fins (de 12  $\mu\text{m}$  à 0,3  $\mu\text{m}$ ) pour minimiser au maximum les phénomènes de diffusion de lumière. La perpendicularité avec l'axe de la fibre des faces d'entrée et de sortie fait l'objet d'une attention toute particulière.

- **Défauts du diamètre**

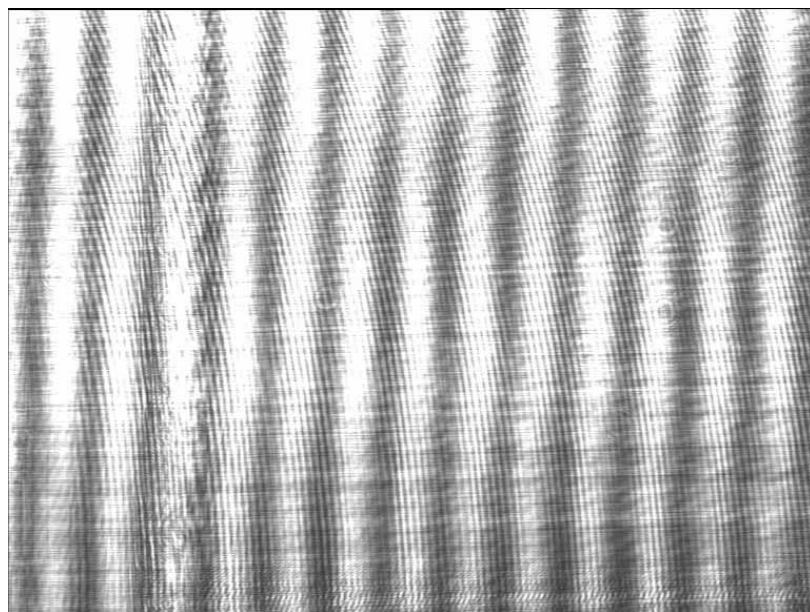
Nous avons étudié les fluctuations de diamètre de très courte période de la fibre à partir du dispositif expérimental de la Figure II.11 [4].

La lentille cylindrique transforme le faisceau laser incident en un faisceau légèrement divergent qui frappe la fibre sur une longueur d'environ 2 cm. Pour chaque section illuminée de la fibre, il y a interférence entre le rayon réfracté par la fibre et le rayon réfléchi à sa surface. Si la section de la fibre est supposée parfaitement circulaire, la différence de marche entre deux rayons est une fonction du diamètre et de l'angle de diffusion  $\theta$ . Pour un diamètre invariant le long de l'axe  $z$ , l'angle de diffusion correspondant à une frange donnée ne dépend pas de  $z$ . Les franges d'interférences sont alors parallèles à l'axe de la fibre.



**Figure II.11.** Dispositif expérimental permettant de visualiser les fluctuations de diamètre d'une fibre optique (D'après Gagnaire [4])

La Figure II.12 montre les franges d'interférences obtenues pour une fibre IGI de longueur 15 cm complètement dénudée.



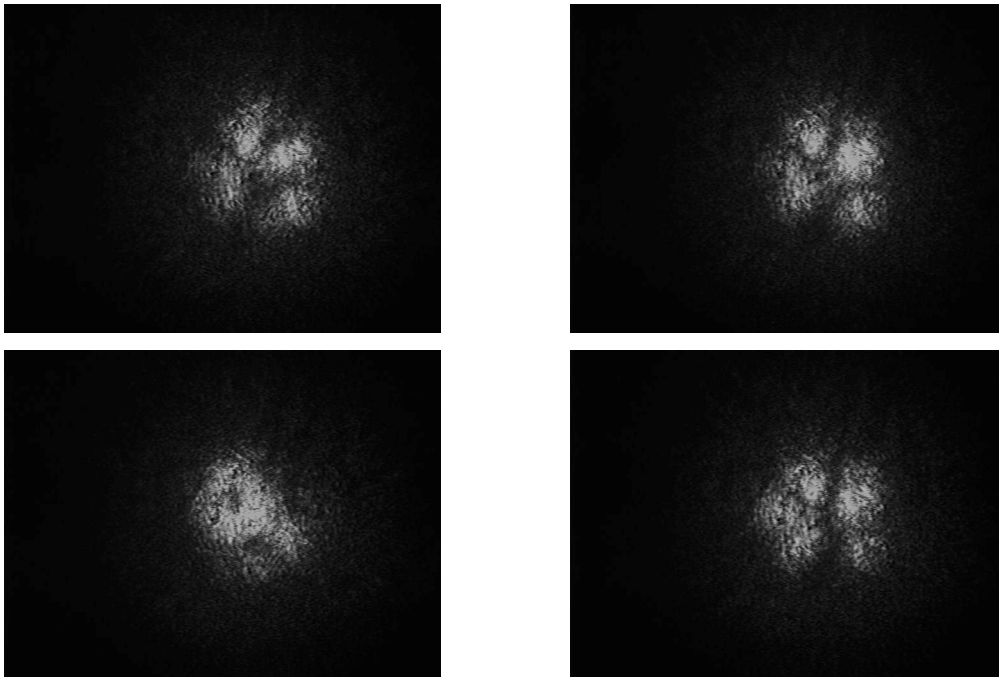
**Figure II.12.** Franges d'interférences obtenues à partir d'un échantillon de fibre IGI dénudée

Nous pouvons constater que les franges d'interférences ne présentent pas d'irrégularités majeures et sont par conséquent parallèles. Ce résultat a été obtenu sur plusieurs échantillons de fibres.

Nous avons ainsi pu contrôler que les fibres optiques IGI utilisées ne présentent pas de fluctuations significatives de leur diamètre. Cette méthode permet en effet de mettre en évidence une variation de diamètre de  $0,3 \mu\text{m}$  [4].

- **Pic central**

La zone du pic central a tendance à se comporter comme un guide secondaire d'une trentaine de  $\mu\text{m}$  de diamètre comme on peut le mesurer sur le profil de la préforme. Il a été en effet possible d'observer des modes provenant de la région du pic central en champ lointain éclairé par un laser HeNe (Figure II.13). Ce principal défaut peut apparaître comme très contraignant, voire rédhibitoire, mais comme il sera expliqué plus en détail par la suite, ses effets restent négligeables sur le comportement du capteur développé.



**Figure II.13.** Modes propagés dans la zone du pic central d'une fibre de 40 cm de longueur excités par un laser HeNe et photographiés en champ lointain

## **II.2. Etude de la propagation**

L'étude de la propagation des rayons dans une fibre optique peut être menée par deux approches théoriques, l'une utilisant les lois de l'optique géométrique (théorie des rayons) et l'autre, l'électromagnétisme (équations de Maxwell). La première approche la propagation des rayons en terme de réflexions et réfractions et a été retenue pour cette étude. Elle est suffisante pour décrire les caractéristiques et le fonctionnement du capteur réalisé. La seconde approche n'est abordée dans le paragraphe suivant que brièvement puisqu'elle n'a pas été utilisée par la suite. Celle-ci est bien entendu plus rigoureuse mais le nombre de paramètres non maîtrisés est tel que les résultats sont difficilement interprétables.

### **II.2.1. Approche électromagnétique**

La modélisation de la propagation dans une fibre optique à gradient d'indice parabolique inversé a déjà été proposée dès 1991. Des chercheurs canadiens de l'Université Laval, R.L. Lachance et P.A. Bélanger se sont intéressés principalement au cas d'une fibre unimodale pour les applications en télécommunications [5],[6].

Leurs recherches ont porté sur l'étude théorique de fibres au profil parabolique généralisé (en détaillant le cas du profil inversé) d'une part déduite des trajets des rayons lumineux par l'approche géométrique et d'autre part faisant appel à la théorie électromagnétique des modes LP justifiée par l'approximation de faible guidage. Les différents modes et fréquences de coupures ont été ainsi calculés par cette méthode dans une telle structure.

Leur étude a montré que ce type de fibre possède un comportement intermédiaire entre la fibre à cœur homogène et la fibre à cœur parabolique classique (non inversé ou convergent). La dispersion des vitesses a montré qu'une utilisation en régime multimodal était impossible pour un système à haut débit d'information. Leur analyse a donc porté autour du mode fondamental en régime unimodal. Le mode principal s'est avéré être plus large que celui des fibres connues, remplissant mieux le cœur de la fibre et ce de façon plus uniforme. Deux applications ont été soulignées. L'une serait dans le domaine des fibres lasers. En effet, les fibres amplificatrices dopées à l'erbium pourraient prendre avantage du large mode qui permet théoriquement une meilleure extraction d'énergie du milieu de gain dans le cœur du guide d'ondes. L'autre application envisagée est en relation directe avec le sujet traité ici. Le fait



d'avoir un mode mieux réparti dans le cœur entraîne une présence plus importante d'énergie dans la gaine de la fibre. Ce comportement engendre une plus grande sensibilité aux perturbations proches de la surface de la fibre ce qui peut être mis à profit dans des applications capteurs.

## **II.2.2. Approche géométrique**

L'optique des rayons ne peut être appliquée que si les dimensions de la fibre sont grandes devant la longueur d'onde de l'onde guidée, ce qui est bien le cas puisque toutes les fibres utilisées dans ce travail ont un grand diamètre de cœur (>300  $\mu\text{m}$ ). Ce paragraphe décrit le calcul des trajectoires des rayons méridiens, de l'angle d'incidence  $\Psi$  des rayons à l'interface cœur-gaine ainsi que la période  $p$ , distance entre deux réflexions successives sur les parois de la fibre. Certains phénomènes n'ont pas été pris en compte dans les calculs tels que les sauts de phase Goos-Haenschen, le couplage des ondes propagées dans le pic central et dans le cœur de la fibre...

### **II.2.2.1. Trajectoires des rayons dans un milieu à gradient d'indice**

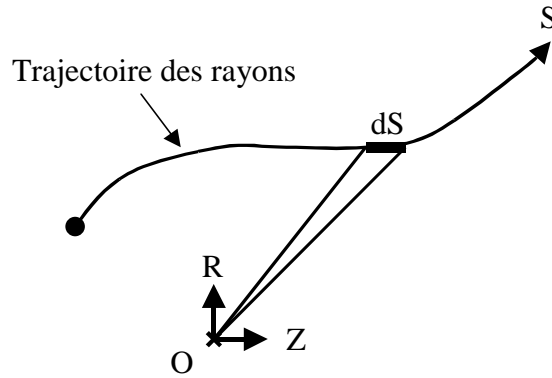
L'étude détaillée des trajets d'un rayon dans un milieu à gradient d'indice arbitraire est développée dans de nombreux ouvrages [7].

Si l'on se replace dans la même configuration que celle décrite sur la Figure II.2., ne sont susceptibles de se propager que les rayons méridiens.

A partir de l'équation iconale déduite des équations de Maxwell, on peut écrire l'équation de la trajectoire de rayons lumineux décrit par l'invariant :

$$(II-15) \quad n(R) \frac{dZ}{dS} = \text{cste} = n_a \cdot \sin\Psi$$

où  $dZ$  et  $dS$  représentent respectivement l'accroissement de la coordonnée relative dans l'axe de la fibre ( $Z = z/a$ ) et l'accroissement d'abscisse curviligne relative sur le rayon lumineux (Figure II.14).



**Figure II.14.** Schéma explicatif des notations utilisées

On en déduit l'équation différentielle d'un rayon lumineux :

$$(II-16) \quad \frac{dR}{dZ} = \frac{\left(n^2(R) - n_a^2 \cdot \sin^2 \Psi\right)^{1/2}}{n_a \cdot \sin \Psi}$$

Il suffit à ce stade de résoudre cette équation à partir du profil d'indice  $n(R)$  choisi. La résolution à partir du profil parabolique ainsi que dans certaines configurations du profil idéal, peut se faire de manière analytique. En revanche en ce qui concerne le profil réel exprimé par la fonction (II-13), une résolution numérique est nécessaire. L'étude des trajectoires de rayons se propageant dans une fibre au profil parabolique a bien entendu déjà été réalisée [3],[6].

- **Trajectoire des rayons d'un profil parabolique et idéal**

L'équation à résoudre pour un profil parabolique est la suivante :

$$(II-17) \quad \frac{dR}{dZ} = \frac{\left(n_0^2 \cdot (1 - 2 \cdot N \cdot \Delta \cdot R^2) - n_a^2 \cdot \sin^2 \Psi\right)^{1/2}}{n_a \cdot \sin^2 \Psi}$$

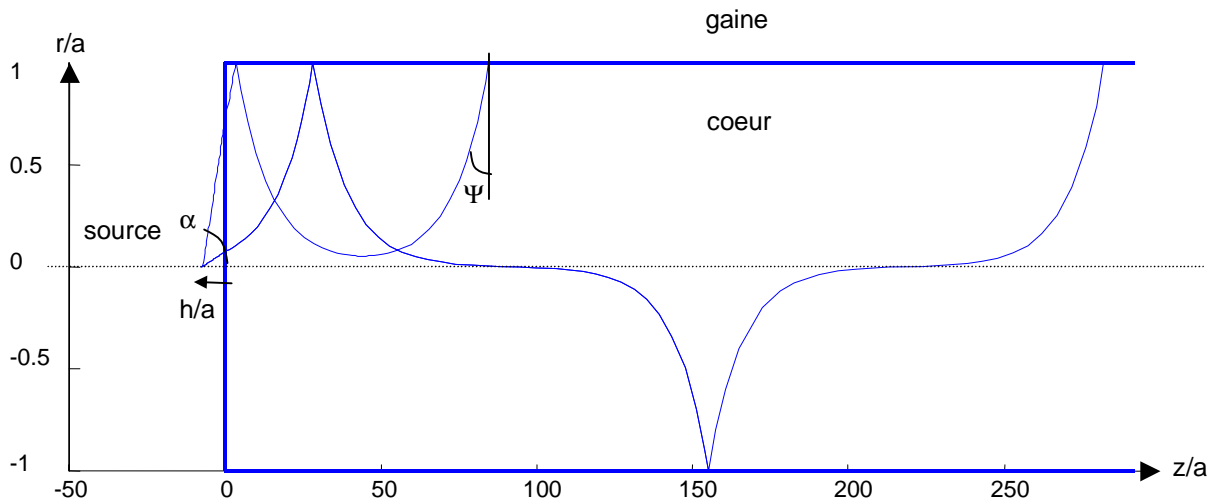
que l'on peut simplifier :

$$(II-18) \quad \frac{dR}{dZ} = \frac{\left(n_0^2 - n_{\text{eff}}^2 + g^2 \cdot R^2\right)^{1/2}}{n_{\text{eff}}}$$

avec  $n_{\text{eff}} = n_a \cdot \sin \Psi$  et  $g^2 = -2 \cdot N \cdot \Delta \cdot n_0^2$  qui sont des constantes pour une trajectoire donnée.

On en déduit qu'il existe deux types prépondérants de trajectoires susceptibles d'exister dans une telle structure suivant le signe de l'expression

$$(II-19) \quad n_0^2 - n_{\text{eff}}^2$$



**Figure II.15.** Allure des rayons propagés dans une fibre à profil parabolique

Les rayons sont constamment repoussés hors de l'axe vers la gaine suivant des trajectoires de type hyperboliques et périodiques.

- Cas où  $n_0^2 - n_{\text{eff}}^2 > 0$

En résolvant l'équation différentielle (II-18) pour  $n_0^2 - n_{\text{eff}}^2 > 0$ , les solutions sont de la forme :

$$(II-20) \quad R(Z) = \frac{a}{g} \sqrt{n_0^2 - n_{\text{eff}}^2} \cdot \text{sh} \left( \frac{g}{n_{\text{eff}}} Z + K_1 \right)$$

où  $K_1$  est une constante.

Les rayons dans ce cas croisent l'axe de la fibre suivant une trajectoire décrite par un sinus hyperbolique. Ce type de trajectoires sera appelé par la suite Type Sinus Hyperbolique : TSH.

- Cas où  $n_0^2 - n_{\text{eff}}^2 < 0$

Le deuxième type de trajectoire est décrit pour  $n_0^2 - n_{\text{eff}}^2 < 0$  par des solutions de la forme :

$$(II-21) \quad R(Z) = \frac{a}{g} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_0^2} \cdot \text{ch} \left( \frac{g}{n_{\text{eff}}} Z + K_2 \right)$$

où  $K_2$  est une constante.

Une telle expression décrit des trajectoires formées d'arches qui ne croisent jamais l'axe de la fibre s'apparentant à une fonction de Type Cosinus Hyperbolique (TCH).

- Cas où  $n_0^2 - n_{\text{eff}}^2 = 0$

On peut mentionner l'existence d'un troisième type de trajectoire pour  $n_0^2 - n_{\text{eff}}^2 = 0$ .

L'équation donnant les trajectoires dans ces conditions est de la forme :

$$(II-22) \quad R(Z) = R_0 \cdot \exp\left(\frac{g}{n_{\text{eff}}} Z\right)$$

Il n'y a alors qu'une unique réflexion puisque ces rayons particuliers subissent une inflexion de telle sorte qu'ils se propagent exactement sur l'axe de la fibre. De tels rayons sont évidemment très improbables étant données les diverses imperfections d'une fibre réelle et ne seront pas pris en compte par la suite.

Considérons maintenant le cas du profil idéal. L'équation différentielle caractéristique devient:

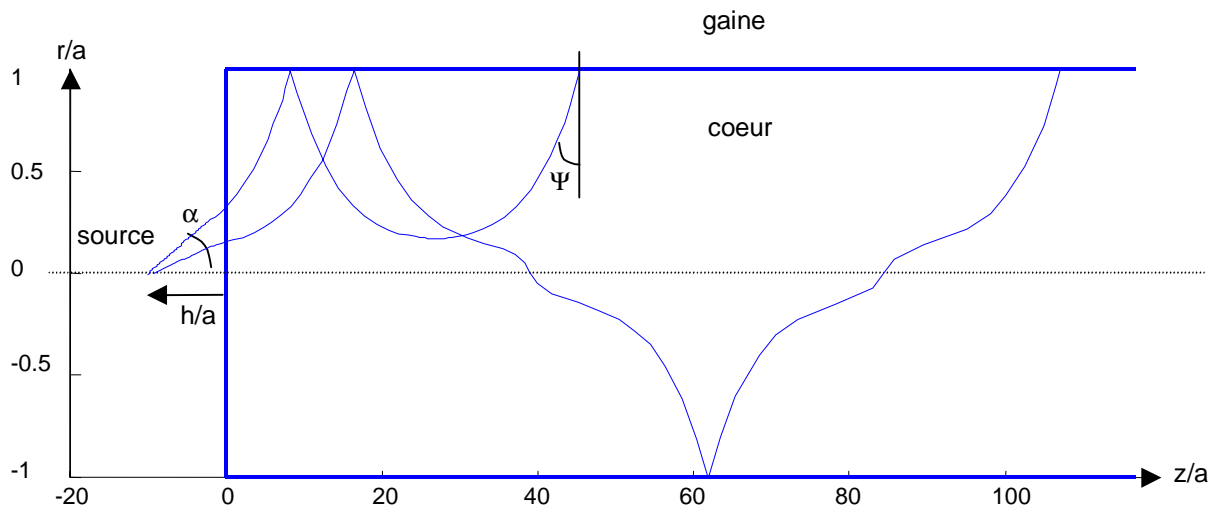
$$(II-23) \quad \frac{dR}{dZ} = \frac{1}{n_0} \frac{R}{\sqrt{R^2 + H^2}}$$

L'intérêt d'un tel profil n'existe que pour une position de la source H bien définie pour un profil donné. De plus, si  $R \ll H$ , c'est à dire si  $h \gg r$  qui correspond à une position de la source située à une très grande distance de la face d'entrée de la fibre comparée à son rayon a, on retombe sur le cas particulier des trajectoires à une seule réflexion du profil parabolique précédemment étudiées. Dans un cas plus général, la détermination des trajectoires nécessite une résolution numérique.

- **Trajectoire des rayons dans une fibre IGI réelle**

La résolution numérique de l'équation différentielle du premier ordre  $\frac{dR}{dZ} = f(R, n(R))$  du profil réel réalisé a été entreprise en utilisant un algorithme de Runge Kutta d'ordre 4 à l'aide du logiciel Matlab.

La Figure II.16 montre que malgré la présence du pic central et de la zone périphérique du cœur en silice pure, on retrouve les deux types de trajectoires.



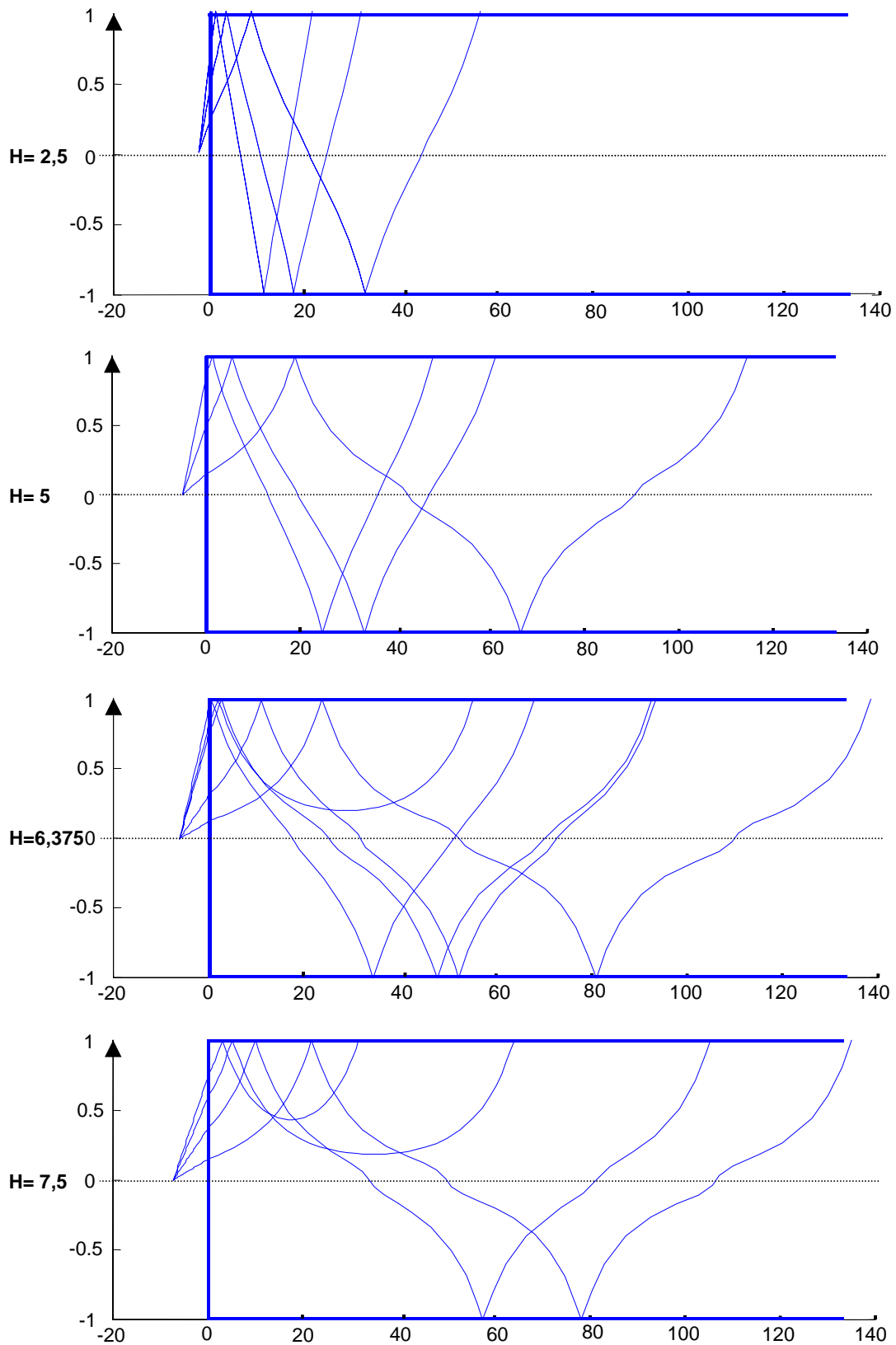
**Figure II.16.** Trajectoires simulées des rayons propagés dans la fibre fabriquée

La condition déterminant le signe de l'expression  $n_0^2 - n_{\text{eff}}^2$ , et par conséquent l'allure des trajets des rayons est liée à la valeur de l'angle  $\Psi$ . En effet pour des indices  $n_0 = 1.450$  et  $n_a = 1.457$ , l'angle limite  $\Psi_1$  est égal à  $84.381^\circ$ .

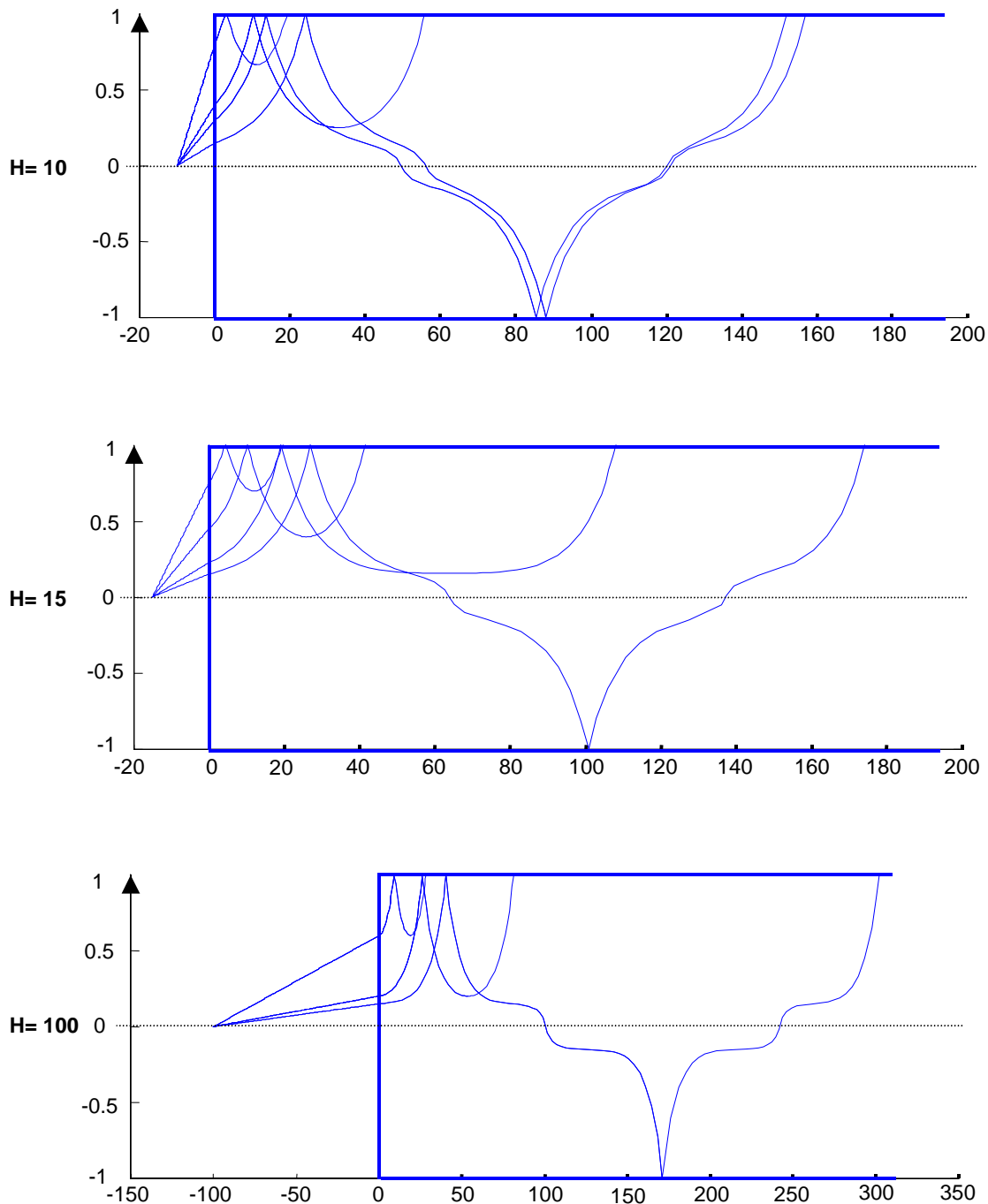
$$n_0 > n_a \cdot \sin \Psi \quad \Leftrightarrow \quad \Psi < 84.381^\circ \quad \text{trajectoire TSH}$$

$$n_0 < n_a \cdot \sin \Psi \quad \Leftrightarrow \quad \Psi > 84.381^\circ \quad \text{trajectoire TCH}$$

L'angle  $\Psi$  est obtenu par la nature du profil et l'angle d'incidence  $\alpha$  pour une distance  $H$  donnée. On en déduit que la position de la source fixe l'allure des trajectoires. La simulation montre que, pour tous les  $H > 6,37$ , on retrouve les deux trajectoires suivant la valeur de l'angle  $\alpha$  du rayon incident (0).



**Figure II.17.** Allure des rayons dans la fibre suivant la distance  $H$  (source ponctuelle-face d'entrée de la fibre IGI). Les échelles verticale et horizontale sont différentes.



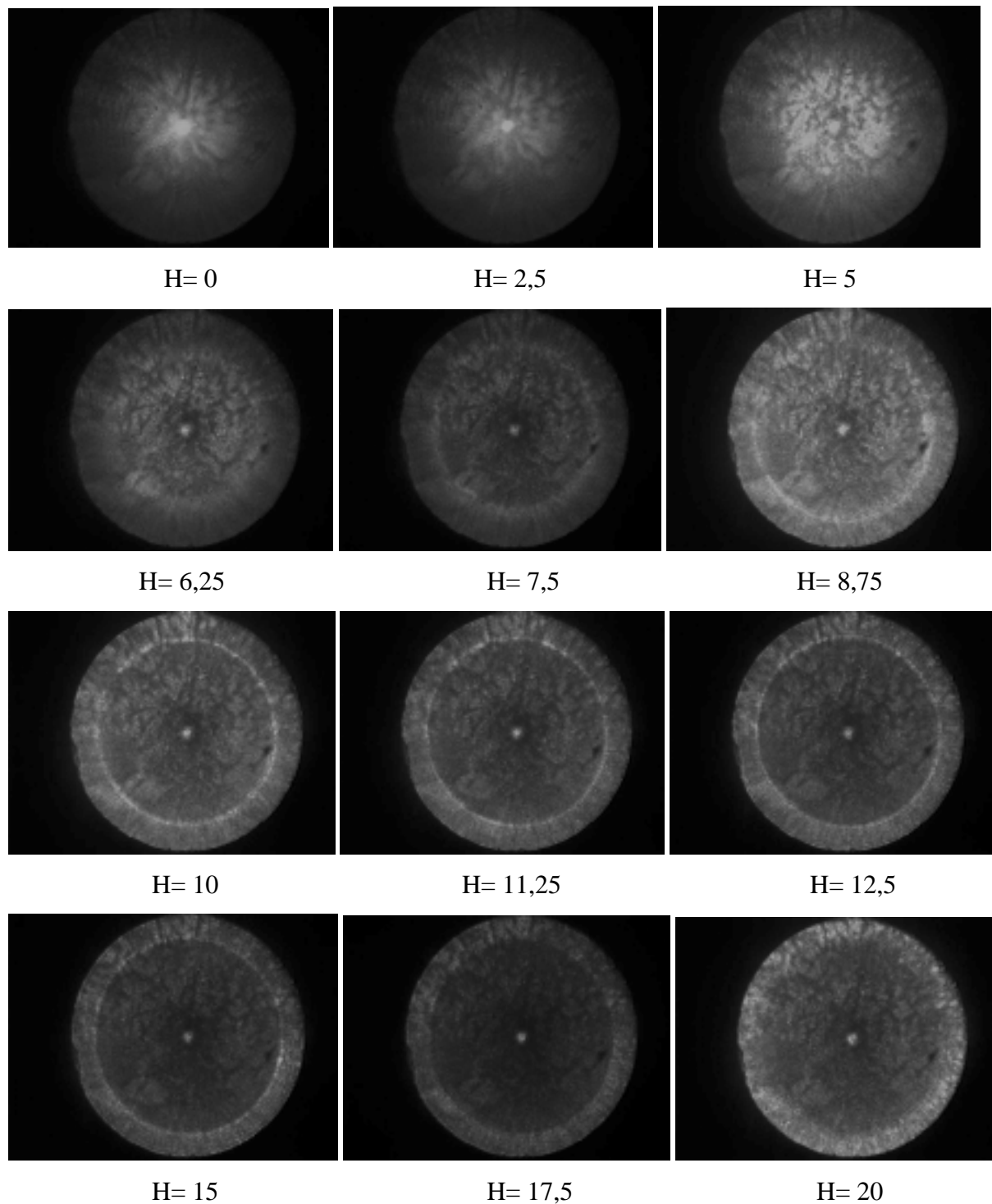
**Figure II.17** Allure des rayons dans la fibre suivant la distance  $H$  (source ponctuelle - face d'entrée de la fibre IGI). Les échelles verticale et horizontale sont différentes.

Pour  $H < 6,375$ , il n'existe que des trajectoires s'apparentant à des TSH. On devrait s'attendre à ce que pour  $H > 6,375$  seules des trajectoires se rapprochant de TCH puissent exister. C'est ce qu'on obtiendrait avec un profil idéal. Or la simulation montre que même pour une distance  $H$  de 100 (c'est à dire 2 cm), il existe les deux types de trajectoires. Cela est dû à la présence

du pic central qui pour certains rayons perturbe les trajectoires. Mais comme on le constate, la très grande majorité des trajectoires pour  $H > 6.37$  est de TCH.

La Figure II.18 présente différents clichés en champ proche de la face de sortie de la fibre éclairée par une source ponctuelle positionnée à différentes distances H.





**Figure II.18.** Clichés de la face de sortie de la fibre IGI éclairée par une source ponctuelle éloignée progressivement. Une augmentation de la sensibilité de la caméra CCD explique l'augmentation de luminosité obtenue entre les photos où  $H= 7,5$  et  $H= 8,75$  ainsi qu'entre  $H= 17,5$  et  $H= 20$ .

Pour une distance  $H$  inférieure à 6,57, seul le centre de la fibre est éclairée. Cela peut s'expliquer d'une part par l'ouverture numérique de la source qui est limitée et n'éclaire ainsi

pas toute la face d'entrée de la fibre ; d'autre part, intervient l'effet du pic central comme guide secondaire, qui sature le détecteur et "cache" les trajectoires en sinus hyperbolique devant éclairer toute la face de sortie de la fibre.

En augmentant la distance, c'est la partie médiane du cœur de la fibre qui est la plus lumineuse ce qui correspond aux trajectoires pouvant exister dans ces conditions d'excitation. Les deux types de trajectoires sont ainsi présents.

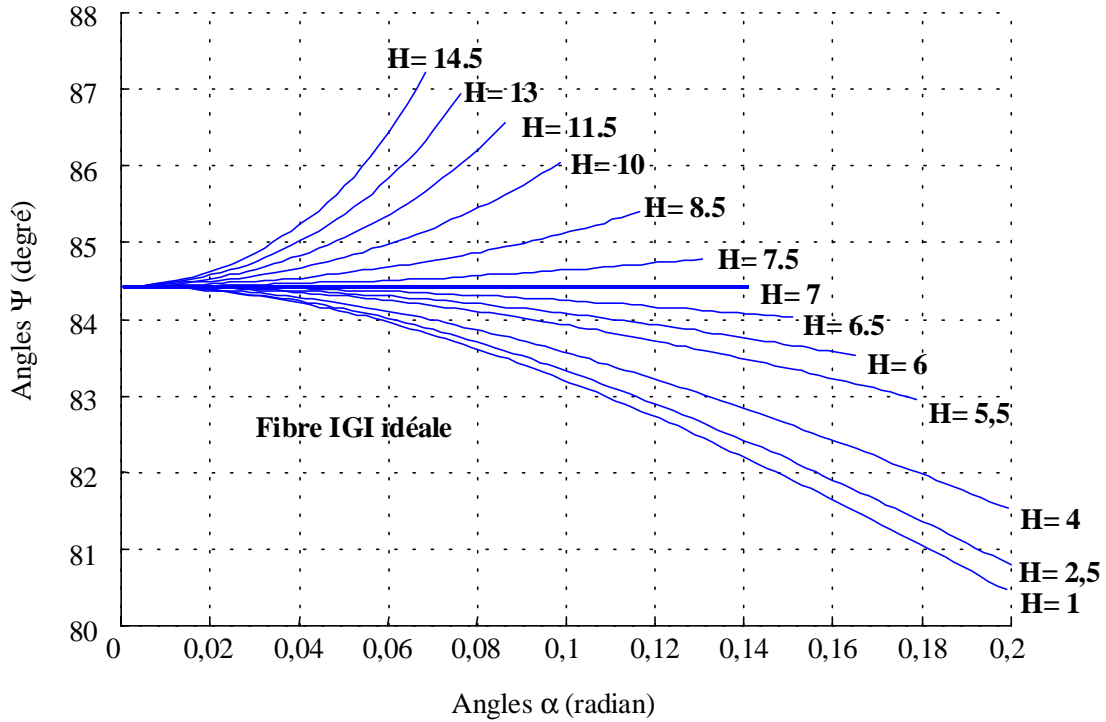
Pour un H grand, l'excitation lumineuse sur la face de sortie est prépondérante en périphérie du cœur. Pour cette distance de la source, seules les trajectoires en arches se propageant près de la gaine peuvent exister.

Le calcul des trajectoires permet de déterminer l'angle à l'interface cœur-gaine ainsi que la période entre deux réflexions. L'étude de ces deux paramètres est menée dans les deux paragraphes suivants. Elle est en effet indispensable pour une bonne compréhension des caractéristiques du capteur.

#### **II.2.2.2. Calcul de l'angle $\Psi$**

- **Profil idéal**

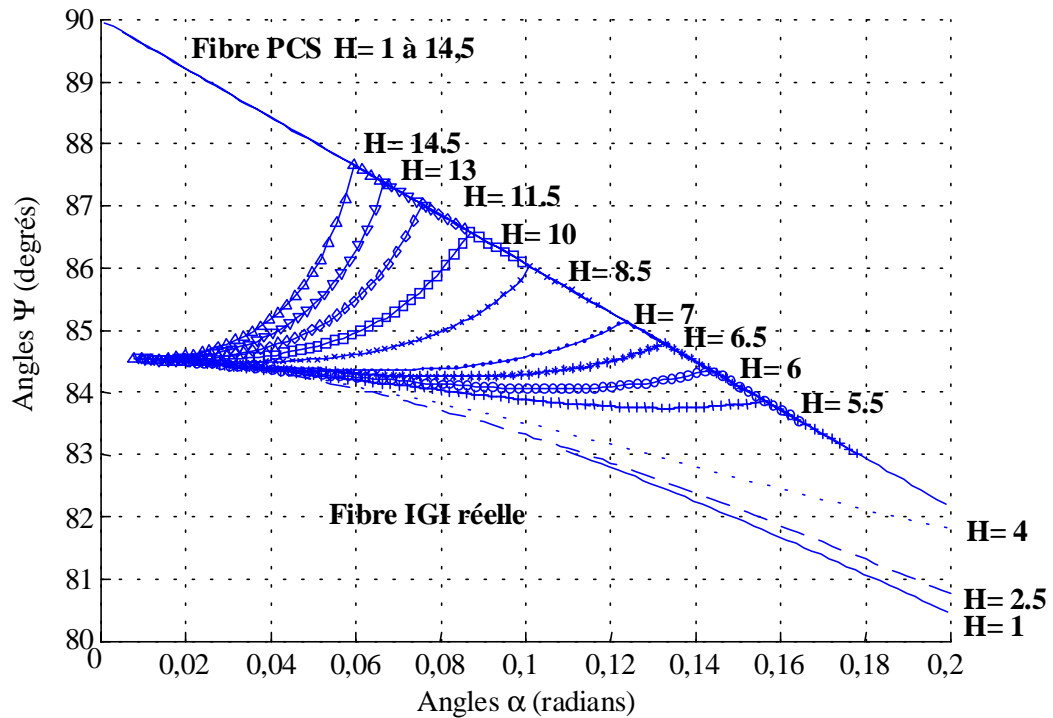
Dans le cas du profil idéal, on a montré qu'il existe une distance H où tous les angles  $\Psi$  sur l'interface cœur-gaine ont la même valeur quel que soit l'angle du rayon incident dans la fibre. La Figure II.19 montre que lorsque H est égal à 7, l'angle  $\Psi$  est indépendant de l'incidence sur la face d'entrée. De plus, on observe qu'en augmentant la distance du point source, cela réduit en conséquence le domaine d'angle  $\alpha$  qui frappe la face d'entrée de la fibre. Pour H = 14,5, l'angle  $\alpha$  maximum vaut ainsi 0,06 radian alors que pour H = 7, cet angle est de 0,14 radian.



**Figure II.19.** Variations de la valeur des angles  $\Psi$  en fonction de l'angle  $\alpha$  des rayons incidents pour différentes distances  $H$  (profil idéal).

- **Profil réel**

La Figure II.20 présente les variations de l'angle  $\Psi$  en fonction de l'angle  $\alpha$  des rayons incidents pour différentes distances du point source  $H$  pour un profil IGI réel et un profil à saut d'indice (fibre PCS).

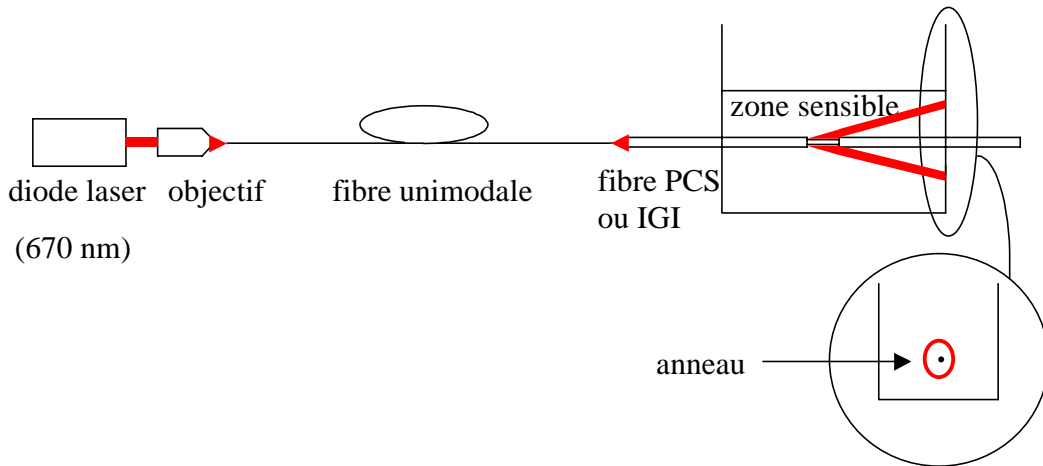


**Figure II.20.** Variation de la valeur des angles  $\Psi$  fonction de l'angle  $\alpha$  des rayons incidents pour différentes distances H (profil réel) .

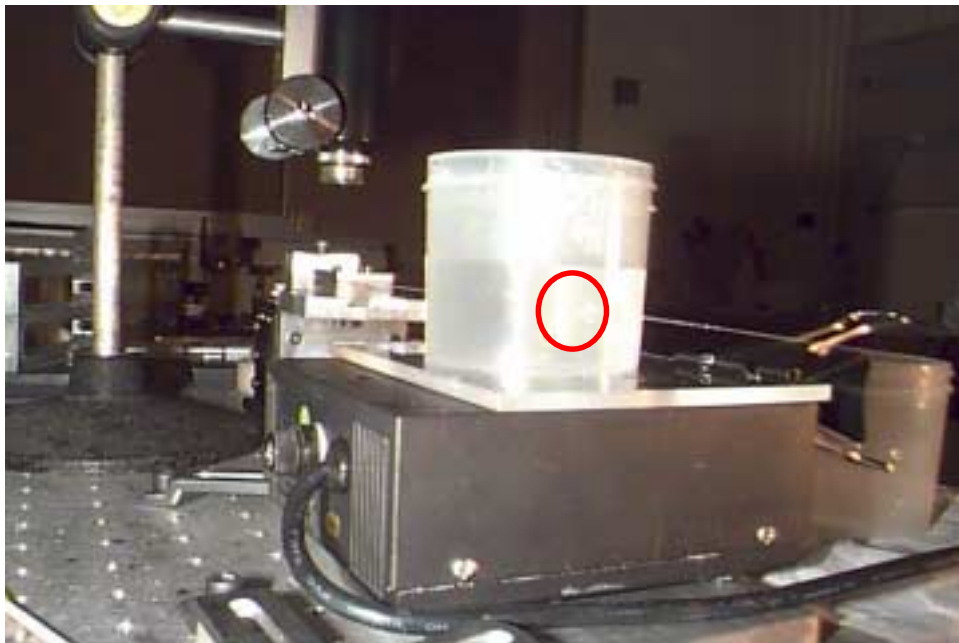
On constate qu'il existe bien une distance optimale H où le domaine des angles  $\Psi$  est le plus étroit. L'angle  $\Psi$  varie entre  $84,2^\circ$  et  $84,8^\circ$  pour  $H = 6,5$ , ce qui correspond à une différence de  $0,6^\circ$ . Les rayons incidents (de faibles valeurs) injectés dans le pic central sont exclus du calcul puisqu'ils se propagent dans ce guide secondaire sans aucune réflexion sur l'interface cœur-gaine. Dans le cas du profil à saut d'indice, les angles  $\Psi$  varient entre  $84^\circ$  et  $90^\circ$  soit une différence de  $6^\circ$  pour  $H = 6,5$ .

Pour conclure, on observe une dégradation par rapport au cas idéal mais on reste loin de la gamme angulaire balayée dans une fibre PCS. La constante de propagation de l'onde évanescente à l'interface cœur-gaine pour la fibre IGI reste donc quasi constante quelle que soit la valeur de l'angle d'incidence.

Une étude expérimentale comparative de l'angle  $\Psi$  entre ces deux types de fibres confirme ces résultats. Le montage est décrit sur la Figure II.21 et photographié sur la Figure II.22.



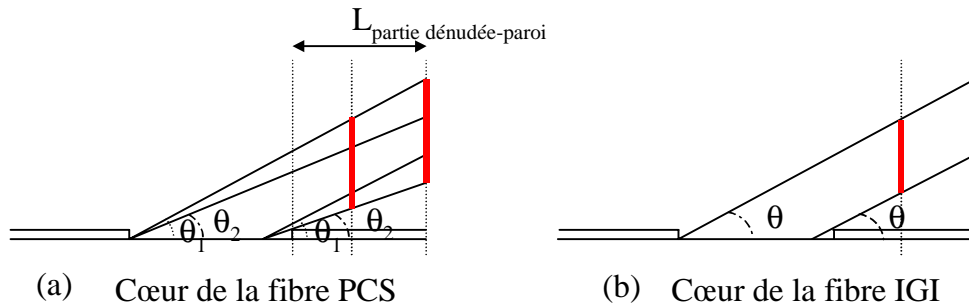
**Figure II.21.** Dispositif de caractérisation



**Figure II.22.** Photographie de la cellule de mesure du montage de la Figure II.21 prise du côté de la sortie de la fibre (la luminosité de l'anneau a été renforcée)

L'extrémité d'une fibre unimodale à la longueur d'onde de 670 nm (diamètre de 4  $\mu\text{m}$ ) permet de réaliser la source ponctuelle. Elle est positionnée dans l'axe de la fibre multimodale à une distance de 1,5 mm ( $H= 7,5$ ), ce qui permet compte tenu de son ouverture numérique de 0,12 d'éclairer toute la face d'entrée. Une partie de la fibre IGI, dénudée sur 1,5 cm est plongée dans une solution de glycérol d'indice 1,471. La lumière n'est par conséquent plus guidée dans cette partie où l'indice de la gaine est plus élevé que celui du cœur (1,457). Il se forme un

anneau sur la paroi du flacon dans lequel est immergée la fibre. La mesure de "l'épaisseur"  $E$  de l'anneau pour les deux types de fibres (PCS et IGI) montre une augmentation dans le cas de la fibre PCS lorsqu'on éloigne la zone dénudée de la paroi du flacon (Figure II.23-a), qui traduit des rayons divergents. Inversement, cette épaisseur reste constante dans le cas de la fibre IGI (Figure II.23-b), ce qui traduit des rayons parallèles.



**Figure II.23.** (a) **Fibre PCS.** Les rayons qui se propagent à l'intérieur de la fibre PCS ont un angle d'incidence sur l'interface cœur-gaine compris entre deux angles extrêmes  $\theta_1 = 7,91^\circ$  et  $\theta_2 = 8,83^\circ$  compte tenu de l'ouverture numérique de la source de 0,12. La lumière fuyant par la zone dénudée forme un cône divergent.

(b) **Fibre IGI.** Les rayons arrivant à l'interface cœur-zone dénudée ont tous à peu près le même angle  $\theta$  d'incidence (différence  $< 1^\circ$ ). Les rayons transmis sont parallèles. En éloignant ou rapprochant l'écran, la zone éclairée reste la même.

Le tableau représenté sur la Figure II.24 montre qu'expérimentalement la différence d'épaisseur de l'anneau en éloignant la partie dénudée de la paroi de mesure reste relativement constante dans le cas de la fibre IGI (l'épaisseur varie de 0,20 à 0,22 cm) alors qu'elle augmente sensiblement dans le cas de la fibre PCS (de 0,25 à 0,32 cm). Les écarts constatés entre les résultats des calculs théoriques menés à partir des valeurs des angles obtenus des courbes précédentes pour une ouverture numérique de la source de 0,12 et les mesures expérimentales sont principalement dus à un mauvais alignement de la source (faussant ainsi la trajectoire et par conséquent les angles des rayons excités dans la fibre) et aux défauts de la fibre non pris en compte par le profil approché. On remarque toutefois que la différence des épaisseurs due à l'éloignement est la même en théorie et expérimentalement (0,02 cm pour la fibre IGI).

	Fibre IGI (E en cm)		Fibre PCS (E en cm)	
$L_{\text{partie dénudée-paroi}} = 2,5 \text{ cm}$	Calculs théoriques	0,28	Calculs théoriques	0,30
	Mesures expérimentales	0,20	Mesures expérimentales	0,25
$L_{\text{partie dénudée-paroi}} = 4,5 \text{ cm}$	Calculs théoriques	0,30	Calculs théoriques	0,35
	Mesures expérimentales	0,22	Mesures expérimentales	0,32

**Figure II.24.** Epaisseurs E de l'anneau calculée et mesurée pour une fibre IGI et PCS en éloignant la zone dénudée de la paroi du flacon de 2,5 à 4,5 cm.

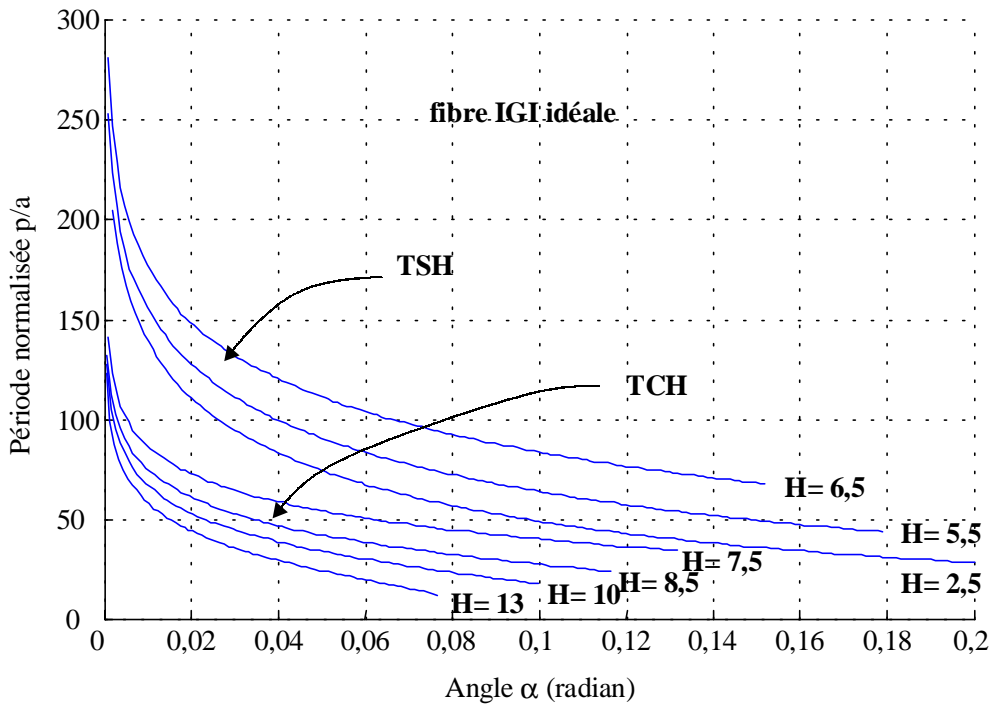
Cette expérience simple confirme bien, que dans le cas de la fibre IGI fabriquée, tous les rayons arrivent à l'interface cœur-gaine sous quasiment la même incidence.

### II.2.2.3. Calcul de la période p des rayons

La distance séparant deux réflexions sera appelé "abusivement" période p des rayons. En effet, dans le cas de trajectoires à l'allure de SH, cette distance correspond en réalité à la moitié de la période des rayons proprement dite Figure II.16.

- **Profil idéal**

Le profil idéal étudié est le même que dans les paragraphes précédents. Lorsque la source est positionnée à une distance  $H = 7$ , tous les angles  $\Psi$  font exactement  $84,38^\circ$ . Or dans ce cas, il n'existe qu'une seule réflexion. Tout calcul de période est donc caduque. En traçant la période normalisée  $p/a$  fonction de l'angle  $\alpha$  pour différentes distances H, on observe une discontinuité dans le comportement des courbes de part et d'autres de la valeur particulière de  $H = 7$ . Pour des distances de la source inférieures à 7, les trajectoires sont formées exclusivement de TSH qui traversent l'axe de la fibre de périodes  $p/a$  variant de 40 à 280 (Figure II.25). Pour des distances H supérieures à 7, les trajectoires sont formées exclusivement dans ce cas de TCH de périodes plus faibles : de 10 à 150. On constate effectivement que quel que soit l'angle  $\alpha$ , les périodes sont toujours plus importantes pour des trajectoires traversant l'axe de la fibre.



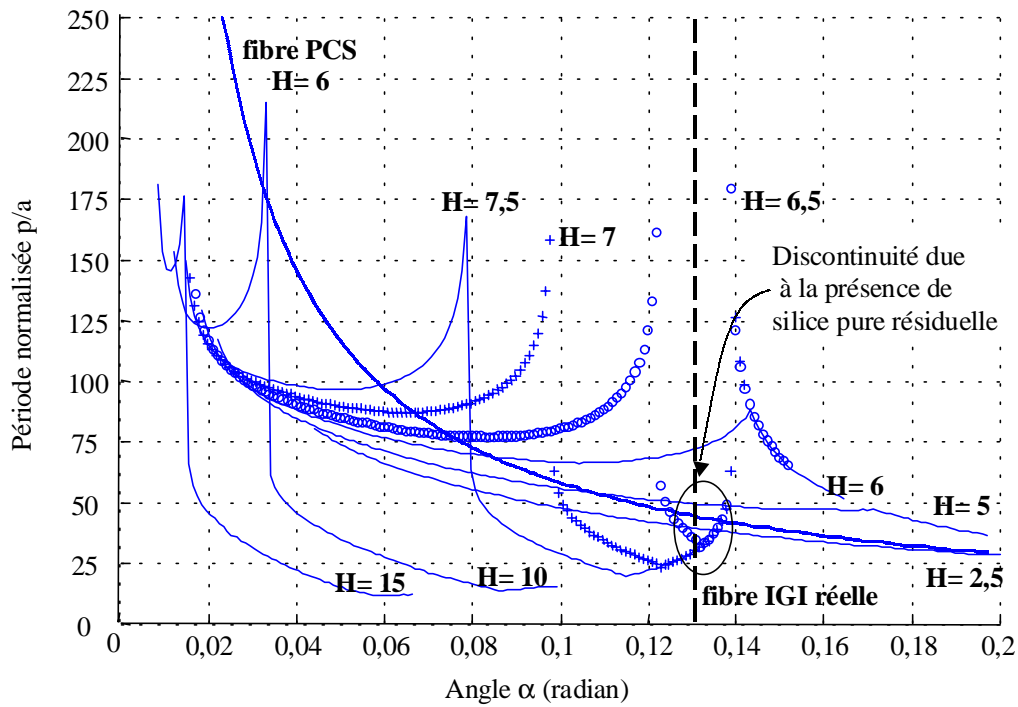
**Figure II.25.** Variation de la période normalisée des rayons en fonction des angles  $\alpha$  incidents pour différentes distances  $H$  de la source pour une fibre IGI idéale

- **Profil réel**

L'étude de la période des rayons à partir du profil réel est plus compliquée, du fait de perturbations sur certaines trajectoires dues à la présence d'une discontinuité d'indice à la périphérie du cœur (zone d'indice homogène constituée de silice pure à 1,457) et du pic central.

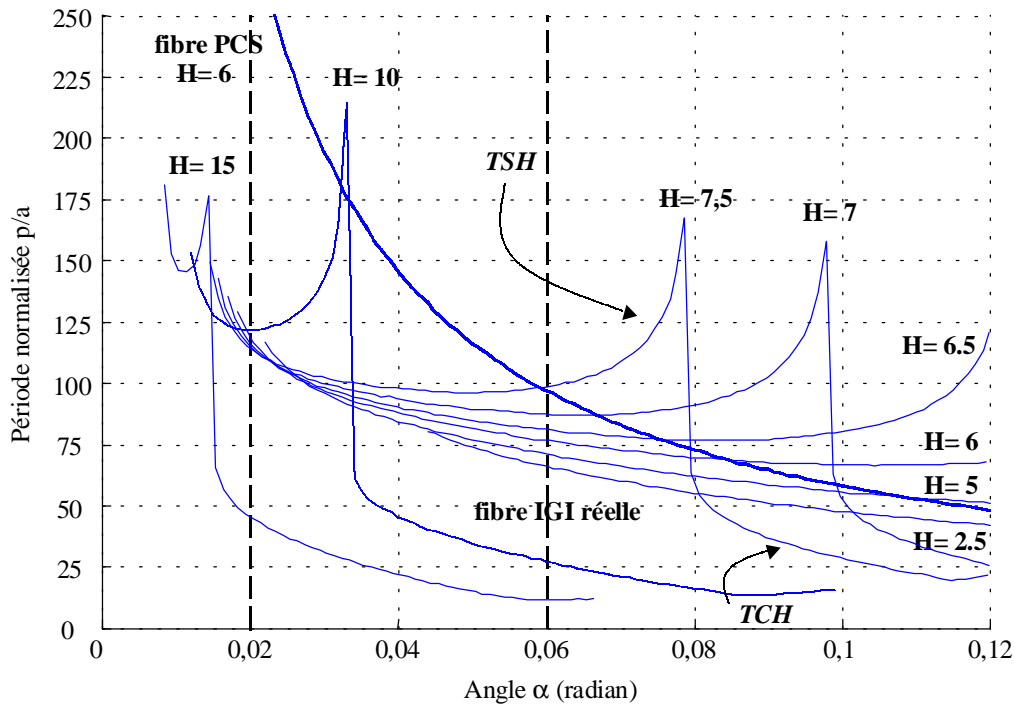
Certains rayons pénètrent dans la zone en périphérie du cœur d'indice 1,457 ( $\alpha$  grands) avec une inclinaison telle que certaines trajectoires ont des formes en arches de périodes faibles (TCH). Avec une inclinaison légèrement différente, la trajectoire de ces rayons est TSH. Ces phénomènes sont illustrés sur la Figure II.26 pour des distances  $H$  de 6,5 (cercle) et 7 (croix). Si l'on prend l'exemple de la source positionnée à 6,5 (cercle), la discontinuité observée pour des angles  $\alpha$  supérieurs à 0,13 radian est expliquée par la présence de la couche de silice pure résiduelle autour du cœur (voir Figure II.5). En effet, des simulations où cette couche n'est pas prise en compte montrent que cette discontinuité n'existe pas.





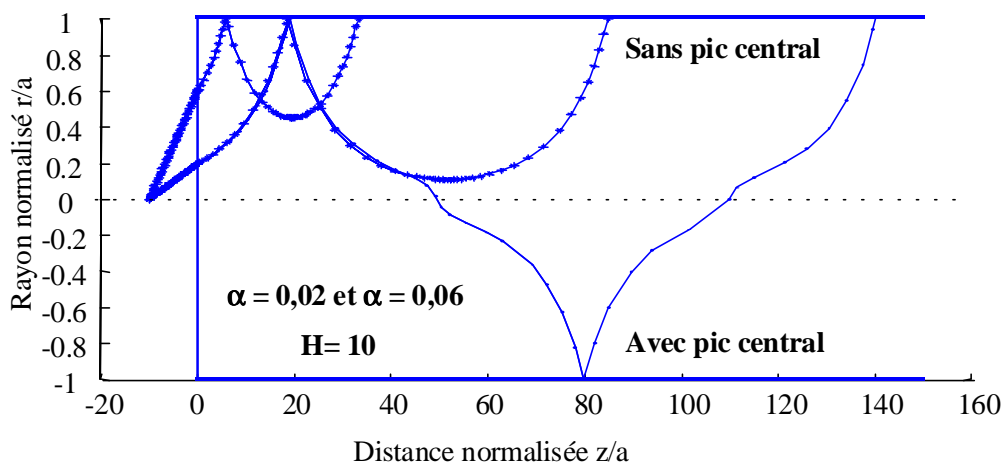
**Figure II.26.** Variation de la période normalisée des rayons en fonction des angles  $\alpha$  incidents pour différentes distances  $H$  de la source pour une fibre IGI réelle et PCS

Une seconde discontinuité est observable. Elle a pour origine l'existence du pic central et a lieu pour des angles de rayons incidents d'angles  $\alpha$  faibles. La Figure II.27 représente un agrandissement de la Figure II.26 où sont exclus les angles incidents  $\alpha$  de grandes amplitudes. La discontinuité décrite précédemment n'apparaît par conséquent plus. On constate que pour  $H < 6,5$ , la période normalisée des rayons varie de 40 à 130. Les trajectoires sont de TSH et la période reste du même ordre de grandeur que celle calculée dans le cas du profil idéal. Pour des distances  $H > 6,5$ , on observe une discontinuité qui montre que certains rayons abordent la région du centre du cœur après la première réflexion avec une inclinaison telle qu'ils sont rejetés vers la périphérie du cœur de la fibre et ont des trajectoires de TCH.



**Figure II.27.** Variation de la période normalisée des rayons en fonction des angles  $\alpha$  incidents pour différentes distances  $H$  d'une source d'ouverture numérique 0,12 pour une fibre IGI réelle et PCS

Avec le pic central, ces rayons traversent l'axe en trajectoires de TSH, alors qu'on observe une divergence de ces rayons pour un profil sans pic central (tracé des trajectoires avec croix) comme on peut le voir sur la Figure II.28 où est représenté le cas où  $H = 10$  et  $\alpha = 0,06$ .



**Figure II.28.** Trajectoires dans une fibre IGI réelle avec et sans pic central pour une source situé à  $H = 10$  et deux angles incidents 0,02 et 0,06 radians

La période pour de grands angles varie de 10 à 50 alors qu'elle varie de 80 à 200 de l'autre côté de la discontinuité.

Les mêmes calculs ont été réalisés dans le cas d'une fibre PCS et sont représentés sur la Figure II.27 (caractères gras). Pour de grands angles incidents, les périodes sont du même ordre de grandeur que pour la fibre IGI. Par contre, pour des angles de très faibles incidences, la période augmente au delà de 3000.

Si l'on prend l'exemple d'une fibre IGI de 200  $\mu\text{m}$  de rayon de cœur, les ordres de grandeurs des périodes sont : de 0,2 à 4 cm.

Une étude similaire a déjà été menée par nos collègues tchèques sur une fibre IGI [3]. Ils ont ainsi montré l'existence des trois types de trajectoires possibles. Ils ont également mis en évidence l'influence du profil d'indice et de la distance de la source sur la variation de l'angle  $\Psi$ . En revanche tous leurs calculs théoriques ont été menés à partir d'un profil d'indice parabolique classique d'équation (II-10) dont ils ont fait varier le paramètre  $\Delta$ . L'influence des différents défauts d'un profil réel n'a donc pas été étudiée.

Nos résultats concordent toutefois avec la détermination de la distance optimale théorique, puisque suivant la valeur de  $\Delta$  choisie (de 0,005 à 0,1), la distance optimale pour établir l'égalité des angles varie entre une distance H de 5 à 7.

### **II.3. Conclusion**

*Nous avons présenté les principales caractéristiques optiques d'une fibre optique avec un profil à gradient d'indice inversé. Malgré les défauts occasionnés par différentes malformations physiques de la fibre réelle que nous avons pu mettre en évidence, la fibre a les propriétés angulaires inédites attendues. Les différentes mesures expérimentales effectuées montrent que ce profil permet de rendre l'angle d'incidence des rayons à l'interface cœur-gaine indépendant de leur angle d'incidence sur la face d'entrée de la fibre pour une source ponctuelle positionnée à quelques millimètres. Les simulations des trajectoires réalisées à partir du profil réel de la fibre sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux et confirment que l'étude des propriétés optiques de la fibre comme la*

*puissance lumineuse propagée peut être envisagée à partir de considérations simples basées sur l'optique géométrique.*

## **II.4. Bibliographie**

- [1] J.B. MacChesney, P.B. O'Connor, F.V. Di Marcello, J.R. Simpson, D.D. Lazay, Preparational low loss optical fibers using simultaneous vapor phase and fusion, Proc. Int. Conf. Glass, 10<sup>th</sup>, Kyoto, 6-40, (1974)
- [2] S.R. Nagel, J.B. MacChesney, K.L. Walker, An overview of the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) process and performance, IEEE Journal of Quantum Electronics, QE-18, 459, (1982)
- [3] V. Matejec, M. Chomat, I. Kasik, J. Ctyroky, D. Berkova, M. Hayer, Inverted-graded index fiber structures for evanescent-wave chemical sensing, Sensors and Actuators, B 51, 340-347, (1998)
- [4] H. Gagnaire and J. Danière, Variation in the diameter of an optical fibre : a simple experiment, Optical and Quantum Electronics, 14, 89-91, (1982)
- [5] R.L. Lachance and P.A. Bélanger, Modes in divergent parabolic graded index optical fibers, Journal of Lightwave Technology, Vol. 9., NO 11, 1425-1430, (1991)
- [6] R.L. Lachance, Etude d'une fibre optique à profil d'indice parabolique divergent, Thèse, Université Laval, (1990)
- [7] E. W. Marchand, Gradient index optics, Academic Press, NY, (1978)

# Chapitre III

## Capteur à ondes évanescentes

*Ce chapitre est consacré à la présentation d'un capteur chimique à fibre optique IGI à modulation d'intensité. Les principes d'un réfractomètre à fibre optique et d'un capteur à ondes évanescentes sont tout d'abord abordés. Le dispositif expérimental mis en œuvre est ensuite décrit. L'analyse théorique complète de la détermination de la puissance lumineuse transmise par la fibre dans le cadre d'un tel dispositif est illustrée. Celle-ci est basée sur le calcul des coefficients de réflexions aux diverses interfaces et nécessite la connaissance de l'angle  $\Psi$  ainsi que de la période des trajectoires, paramètres étudiés dans le chapitre précédent.*

*Les résultats expérimentaux sont enfin présentés et sont comparés aux résultats théoriques.*

### **III.1.Principe du capteur**

L'architecture d'un capteur à fibre optique comporte les éléments suivants : un émetteur de lumière, un guide d'ondes sensible à la mesure (la fibre optique), un récepteur et un appareillage de traitement des données [1]. Suivant la grandeur physique à mesurer, il existe différents phénomènes optiques de modulation. Celui qui est développé dans ce travail est la modulation d'intensité du signal lumineux. On peut préciser d'autre part l'existence de capteurs à modulation de phase (utilisation d'un montage interférométrique) [2], à modulation de polarisation (utilisation de la biréfringence induite dans la fibre) , à modulation de longueur d'onde (utilisation de réseau de Bragg) [3], à modulation de temps (lumière pulsée).

Dans le cas des capteurs à fibres à modulation d'intensité, la grandeur à mesurer module directement l'intensité de la lumière traversant la fibre optique. Cette modulation est la plus simple à réaliser, et est souvent réservée aux mesures "tout ou rien".

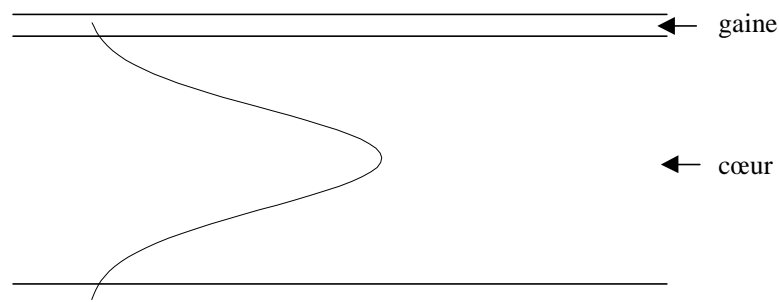
Le principe général d'un réfractomètre à fibre optique à modulation d'intensité est de dénuder partiellement ou totalement la gaine optique de la fibre et de la mettre en contact avec le milieu dont on désire connaître l'indice. Une perturbation au niveau de la surface du cœur correspondant à un changement d'indice du milieu directement en contact avec le cœur, peut entraîner une perte d'énergie (anneau lumineux visible dans le cas de l'expérience décrite dans le Chapitre II). On peut ainsi mesurer une variation d'indice, et aussi déterminer les paramètres physiques ou chimiques l'affectant en mesurant les variations de la puissance lumineuse transmise [4], [5].

Diverses structures à fibres ont été étudiées pour réaliser ce type de détection : des fibres à capillaires, des fibres effilées ou polies latéralement [6], [7]. Le dispositif le plus utilisé reste

néanmoins la fibre PCS en raison de ses avantages pratiques. Pour en augmenter sa sensibilité (relativement faible), des profils effilés, des variations de la géométrie de la zone sensible ou des montages avec une injection du faisceau lumineux inclinée ont été testés [8]. Des améliorations ont pu être apportées mais chaque méthode présente des inconvénients propres. Le principal obstacle pour un tel dispositif est la gamme de fonctionnement du capteur fixée par les valeurs d'indice de la gaine et surtout du cœur de la fibre. Cela nécessite dans de nombreux cas l'utilisation de fibre à cœur à haut indice. Toutefois les capteurs à fibre optique offrent de nombreux avantages par rapport aux capteurs conventionnels, comme l'immunité aux interférences électromagnétiques ou la possibilité de mener des mesures dans des milieux difficiles d'accès et/ou dangereux (explosifs). Leur simplicité permet d'envisager leur utilisation comme par exemple pour déterminer l'adultération du pétrole et du diesel par le kérosène [9] ou le suivi des caractéristiques de chauffage d'une résine époxy [10], [11].

Une catégorie de capteur basée sur l'absorption du champ évanescent, est devenue l'un des dispositifs les plus importants dans les capteurs à fibre optique. Le principe de fonctionnement est très proche du réfractomètre à fibre optique décrit précédemment.

Une partie de l'énergie des ondes lumineuses se propageant par réflexion totale à l'interface cœur-gaine de la fibre pénètre sur une très courte distance dans la gaine sous la forme d'ondes évanescentes.



**Figure III.1. Distribution d'énergie propagée par un guide d'onde**

C'est pourquoi une attention particulière doit être portée à la qualité optique de la gaine dans le cas classique d'une fibre optique utilisée comme guide d'onde pour minimiser les pertes par absorption. En revanche, on perçoit tout à fait l'avantage de ce défaut majeur des fibres optiques dans le cas d'un capteur. Il suffit ainsi de mettre en contact avec la partie évanescente de l'onde guidée un élément absorbant (ou fluorescent) pour suivre la concentration de cet élément en suivant les variations d'énergie pour des longueurs d'ondes spécifiques [12],[13].



L'analyse spectrale peut être menée dans le visible, l'infrarouge ou dans l'UV avec un appareillage conventionnel comme un spectromètre. La gamme spectrale sera choisie en fonction du spectre d'absorption de l'élément à mesurer.

Pour accéder au champ évanescent, une partie de la gaine doit être éliminée par polissage ou par attaque chimique. Un film réactif (polymère le plus souvent) contenant un marqueur spécifique est ensuite déposé sur la partie dénudée par trempage (dip-coating), par dépôt de film Langmuir-Blodgett (LB) ou par dépôt sol-gel. De la même façon que pour un réfractomètre à fibre optique, l'emploi de fibres effilées, de fibres en D ou de fibres au cœur à haut indice (dopées aux halogénures métalliques - argent, tellurium, ou aux calcogénures) [14], de géométrie spécifique en U par exemple (la partie sensible de la fibre est courbée de façon à former un U), permettent d'augmenter la sensibilité de détection des capteurs. De nombreux domaines d'applications peuvent être référencés dans la littérature. Nous pouvons citer pour les travaux les plus récents les capteurs de pH [15], de bactéries [16], d'anticorps, d'hydrocarbures aromatiques [17], de protéines [18], d'immunocapteur [19], de gaz.

Nous n'avons pas développé de capteurs basés sur l'absorption à ondes évanescentes proprement dite. L'excitation de plasmon de surface qui fait l'objet du chapitre suivant peut toutefois être considérée comme une extension de ce principe.

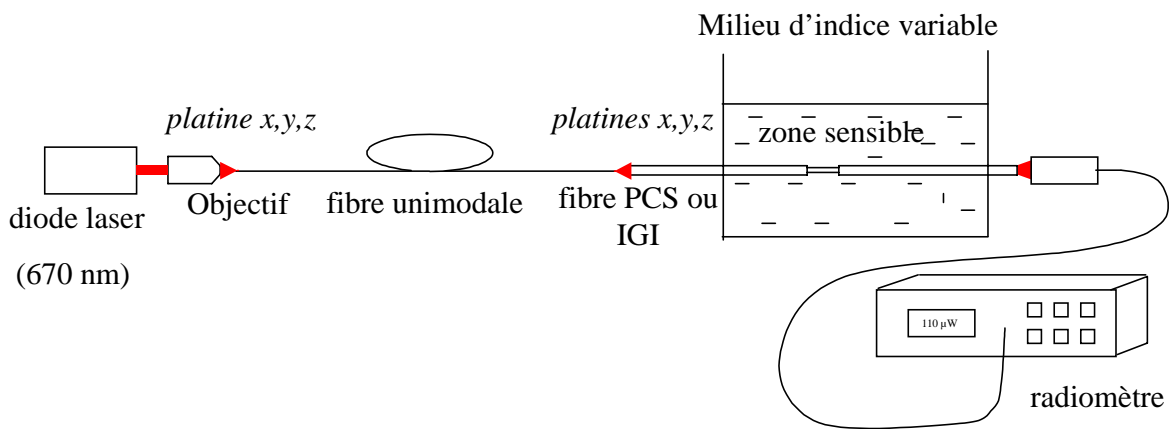
Nous nous sommes intéressés à l'étude des caractéristiques d'un réfractomètre à fibre optique présentant un profil d'indice nouveau décrit dans le chapitre précédent. Nos collègues tchèques Matejec et Chomat de l'IRE qui nous ont fourni la fibre IGI et avec qui nous avons collaboré en permanence pendant ces trois ans (différents séjours dont un de deux mois au sein de leur laboratoire dans le cadre d'une action intégrée Barrande) ont déjà étudié les caractéristiques d'un tel dispositif [20]. Leur étude a porté aussi bien sur l'analyse théorique du capteur que sur des applications expérimentales. Nous avons mené des recherches présentées dans ce chapitre s'en inspirant mais l'étude théorique décrite dans le paragraphe deux a été réalisée de manière totalement indépendante. Nous avons pu ainsi comparer nos résultats respectifs, aussi bien théoriques qu'expérimentaux.

#### **III.1.1. Description du capteur réalisé**

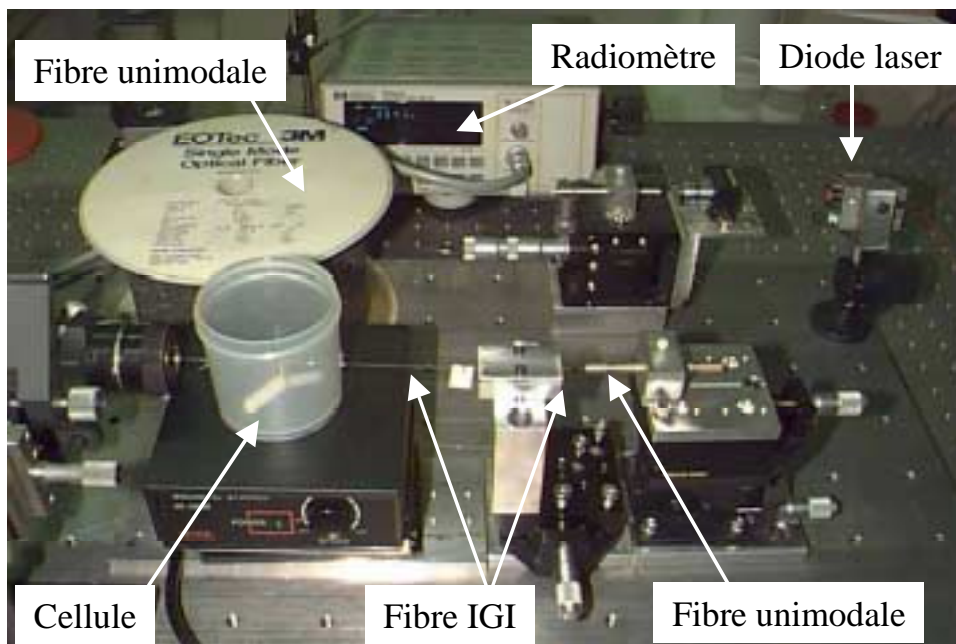
Le capteur réalisé est constitué d'une fibre de 20 cm dénudée sur quelques centimètres. La gamme de fonctionnement est déterminée par la valeur d'indice du cœur de la fibre (1,450 à

1,457) et de la gaine (1,41). Un milieu d'indice compris entre ces deux limites modifie en effet l'ouverture numérique de la fibre et certains rayons peuvent être réfractés altérant ainsi l'intensité lumineuse en sortie.

Le dispositif expérimental est le même que celui déjà explicité pour l'étude de l'anneau lumineux (voir Figure II.21). L'émetteur de lumière est une diode laser de 1 mW émettant à 670 nm couplée à une fibre unimodale de 4  $\mu\text{m}$  de diamètre dont l'extrémité considérée comme point source peut être positionnée avec facilité devant la fibre sensible. Un radiomètre (Hewlett Packard Lighthwave multimeter 8153A) mesure la puissance lumineuse en sortie de la fibre.



**Figure III.2.** Banc de caractérisation



**Figure III.3.** Photographie du banc de caractérisation

### **III.1.2. Préparation de la fibre**

La zone sensible est obtenue en dénudant la fibre sur quelques centimètres. Dans un premier temps, les gaines optique et mécanique (la fibre IGI n'a pas de gaine mécanique) sont enlevées mécaniquement avec un cutter. Il subsiste cependant des morceaux de gaines résiduelles qui sont éliminés chimiquement par trempage de quelques minutes dans une solution d'acide sulfochromique [21]. Celle-ci est constituée d'un mélange de bichromate de potassium dissous jusqu'à saturation dans 10 cc d'eau ultra pure. Puis 1 cc de cette solution aqueuse est progressivement ajoutée à 10 cc d'acide sulfurique pur.

La zone sensible est finalement rincée à l'acétone, éthanol et eau désionisée. Les faces d'entrée et de sortie de la fibre sont polies perpendiculairement à l'axe de la fibre pour minimiser les réflexions parasites en entrée et sortie.

## **III.2. Modélisation du capteur**

Nous avons mené dans le prolongement de l'étude théorique du Chapitre II une modélisation complète du capteur, c'est à dire le calcul de la puissance lumineuse transmise par la fibre, à partir du profil réel de la fibre. Nous avons pris en compte aussi le caractère non uniforme du rayonnement du point source, son ouverture numérique et l'emplacement de la zone sensible sur la fibre IGI.

### **III.2.1. Calcul des coefficients de réflexion**

Le principe du calcul de la puissance lumineuse transmise est basé sur le calcul des coefficients de réflexions dans une structure multicouche [22].

Nous avons considéré l'interface cœur-gaine de la fibre comme une structure plane du fait du grand diamètre de la fibre devant la longueur d'onde de la lumière.

Les équations de Maxwell permettent de calculer les coefficients de réflexions d'une onde plane à l'interface entre deux diélectriques parfaits ou non (coefficients de Fresnel), caractérisés par leur permittivité réelle ou complexe.

Quelle que soit la polarisation de l'onde plane incidente, on est amené à étudier deux cas particuliers correspondants à deux polarisations linéaires. La polarisation TE est telle que le vecteur champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence. Pour la polarisation TM, le champ électrique appartient au plan d'incidence. Du fait du caractère complexe de la permittivité des diélectriques réels d'une fibre optique, les formules de Fresnel s'écrivent alors avec des valeurs complexes [23]. Les coefficients de réflexions ont été calculés en utilisant la méthode matricielle classique dans le cas d'une structure multicouche plane.

Ils dépendent de l'épaisseur et de la permittivité de chaque couche, de la polarisation et de la longueur d'onde de lumière ainsi que de l'angle  $\Psi$ . Cet angle a été déterminé précédemment lors de l'étude des trajectoires.

### **III.2.2. Calcul de la puissance lumineuse transmise par la fibre**

La puissance lumineuse transmise  $P$  a été écrite sous la forme d'une intégrale sur la section  $S$  de la face d'entrée de la fibre:

$$(III-1) \quad P \approx \frac{1}{S} \int_S P_{inc} \cdot R_g^{N_g1+N_g2} \cdot R_{ext}^{N_{ext}} \cdot dS$$

- Les coefficients  $R_g$  et  $R_{ext}$  sont respectivement les coefficients de réflexion à l'interface cœur-gaine et à l'interface cœur-milieu extérieur. Chaque onde associée à un rayon est décomposée suivant deux polarisations, une polarisation TE et une polarisation TM. Cela se traduit par le calcul de quatre coefficients :  $R_{gTE}$ ,  $R_{gTM}$  et  $R_{extTE}$ ,  $R_{extTM}$ .

- Le nombre de réflexions  $N$  que subit chaque rayon a été calculé très précisément.  $N_{g1}$  et  $N_{g2}$  correspondent aux nombres de réflexions sur la première et dernière partie de la fibre, constituée du cœur et de la gaine optique originelle.  $N_{ext}$  est le nombre de réflexions sur la partie sensible de la fibre. Ils sont déterminés par la période  $p$  et la longueur de chaque partie. Dans le Paragraphe 2.2.3 du Chapitre II, nous avons montré que l'ordre de grandeur de la distance  $p$  entre deux réflexions successives est de quelques centimètres. Or la partie sensible a aussi une longueur voisine de quelques centimètres. Connaître le nombre exact de réflexions sur cette partie, i.e. prendre en compte la position de celle-ci sur la fibre, est nécessaire, puisque pour bon nombre de rayons, il y a une ou plusieurs réflexions suivant la position de la zone sensible.

- La puissance lumineuse incidente  $P_{inc}$  injectée dans la fibre n'est pas homogène pour chaque rayon. La source expérimentale est le faisceau lumineux en sortie d'une fibre

unimodale. Elle a par conséquent une distribution quasi gaussienne. Le caractère gaussien du rayonnement du point source mis en évidence à partir de mesures expérimentales a été pris en compte dans la simulation. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

- La section S est la surface illuminée de la face d'entrée de la fibre IGI. Les rayons de faibles angles d'incidences  $\alpha$  pénètrent dans la zone du pic central qui peut être considérée comme un guide secondaire dans lequel la lumière reste confinée. Ces rayons ne subissent aucune réflexion à l'interface cœur-gaine. La quantité de lumière transmise par le guide central n'est pas affectée par le milieu extérieur. Elle ne peut pas être calculée avec l'optique géométrique. Cette zone n'est donc pas incluse dans la section S.

L'intégrale (III-1) peut s'écrire sous la forme suivante si on y injecte les variables  $\alpha$  et  $r$  :

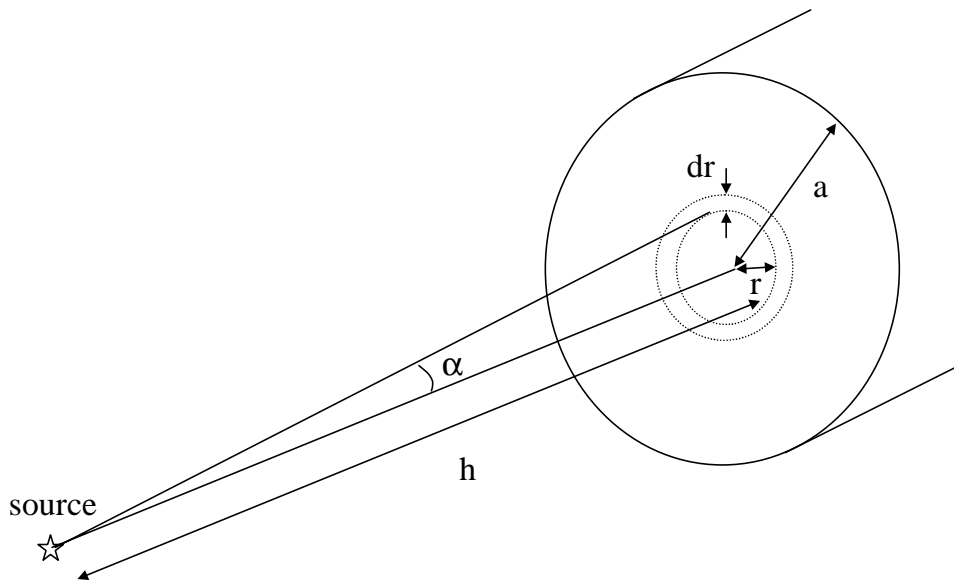
$$(III-2) \quad P \approx \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} P_{inc} \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{\pi \cdot (r_{\max} - r_{\min})^2} \cdot P(\alpha) \cdot dr$$

où

$$(III-3) \quad P(\alpha) = R_g^{Ng1+Ng2} \cdot R_{ext}^{Next}$$

Pour obtenir une expression de la puissance P fonction uniquement de  $\alpha$ , on doit remplacer  $r$  et  $dr$  par :

$$tg(\alpha) = \frac{r}{h} \quad \text{et} \quad dr = h \cdot d\alpha \cdot \left( 1 + \frac{r^2}{h^2} \right).$$



**Figure III.4.** Section de la face d'entrée de la fibre. Passage des coordonnées entre  $r$  et  $\alpha$

L'expression finale de P est :

$$(III-4) \quad P \approx \int_{\alpha_{\min}}^{\alpha_{\max}} \frac{2 \cdot h^2 \cdot \text{tg}(\alpha)}{(r_{\max} - r_{\min})^2} \cdot (1 + \text{tg}^2(\alpha)) \cdot P(\alpha) \cdot P_{\text{inc}} \cdot d\alpha$$

Les contributions pour chaque  $\alpha$  sont enfin ajoutées. Si l'on choisit un  $\Delta\alpha$  suffisamment petit, la puissance P vaut :

$$(III-5) \quad P \approx \sum_{\alpha_{\min}}^{\alpha_{\max}} \frac{2 \cdot h^2 \cdot \text{tg}(\alpha)}{(r_{\max} - r_{\min})^2} \cdot (1 + \text{tg}^2(\alpha)) \cdot P(\alpha) \cdot P_{\text{inc}}(\alpha) \cdot \Delta\alpha$$

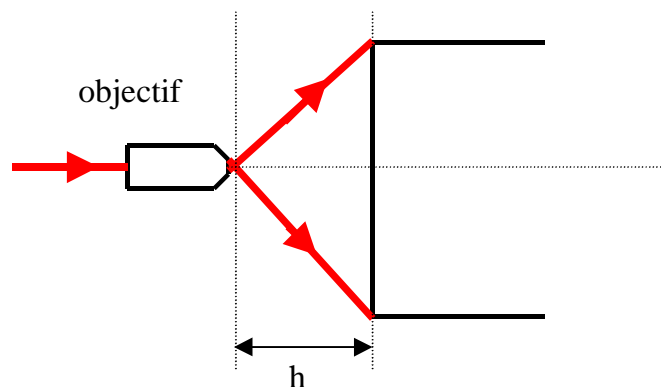
Pour obtenir la puissance transmise totale relative, les valeurs de P(n) (puissance transmise totale calculée à partir de l'équation précédente pour un indice externe n) ont été divisées par P(1), puissance transmise totale avec un milieu externe constitué d'air.

Un programme écrit sous Matlab permet de calculer numériquement la puissance totale transmise P quelles que soient les caractéristiques de la fibre (profil, géométrie...), et la distance de la source.

### III.2.3. Caractéristiques de la source réelle

Plusieurs types de source réelle peuvent être envisagés comme source ponctuelle divergente monochromatique:

- Objectif

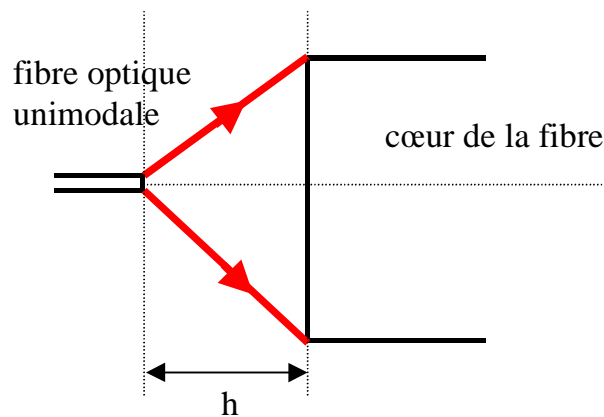


**Figure III.5.** Schéma d'injection dans la fibre à l'aide d'un objectif

Outre la difficulté d'appréciation de la distance  $h$  et du positionnement dans l'axe de la fibre du point de focalisation, ce dispositif présente l'inconvénient majeur de la présence de la source lumineuse près de la zone de mesure.

- **Fibre optique**

Pour obtenir une indépendance totale de la source primaire (diode laser) du point source proprement dit, l'extrémité d'une fibre optique de faible diamètre peut être employée.



**Figure III.6.** Schéma d'injection dans la fibre à partir d'une fibre optique unimodale

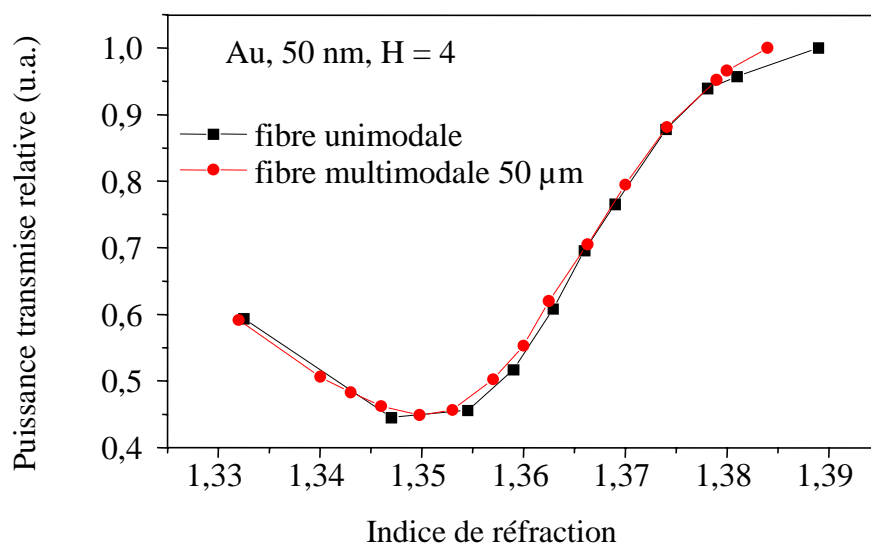
L'extrémité d'une fibre optique unimodale a été utilisée comme source ponctuelle. Les caractéristiques données par le constructeur sont :

- longueur d'onde de coupure : 615 nm;
- diamètre de cœur : 3,26  $\mu\text{m}$ ;
- ouverture numérique : 0,14;
- atténuation : 2,8 dB/km à 850 nm;
- diamètre gaine optique : 123  $\mu\text{m}$ ;
- diamètre total : 233  $\mu\text{m}$ .

L'ouverture numérique mesurée avec notre montage est de 0,12. C'est cette valeur qui a été retenue. La distance  $h$  peut être déterminée avec une précision inférieure à 0,05 mm grâce à l'utilisation d'un microscope. Ce dernier permet aussi de vérifier le centrage de l'extrémité des deux fibres. En revanche, faire coïncider les deux axes des fibres est plus problématique, surtout à cause du faible diamètre de la fibre unimodale. D'autre part, le signal en sortie de la fibre unimodale est légèrement instable. La dilatation thermique des platines micro-contrôle

en métal peut expliquer cette instabilité. Il convient en effet de focaliser la lumière d'une diode laser collimatée de quelques millimètres de diamètre sur la face d'entrée de la fibre unimodale de 4  $\mu\text{m}$  de diamètre. Une variation supérieure à 5 % du signal de départ au delà d'une demi heure en moyenne nous a obligé à modifier cette partie du montage.

Pour stabiliser le signal, tout en préservant l'aspect mobile et ponctuel du point source, nous avons donc utilisé une fibre multimodale à saut d'indice standard de très faible diamètre de cœur : 50  $\mu\text{m}$  et d'ouverture numérique mesurée de 0,16. Une étude comparative de la réponse du capteur en utilisant soit la fibre unimodale soit la fibre multimodale n'a montré aucune différence comme on peut le voir sur la Figure III.7.



**Figure III.7.** Comparaison de la réponse du capteur suivant l'utilisation de l'extrémité d'une fibre unimodale ou multimodale comme point source. A noter, que cette étude comparative a été menée sur un capteur à plasmon de surface faisant l'objet du Chapitre IV

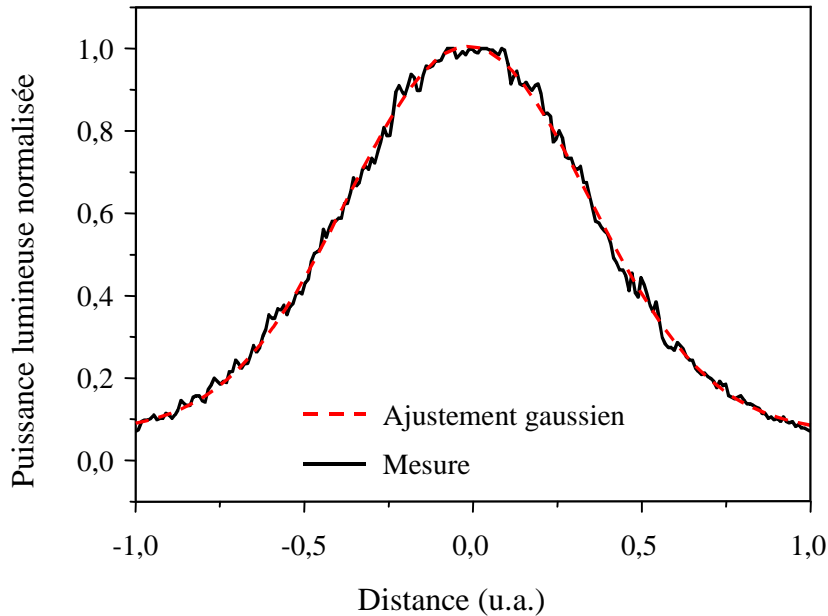
L'étude de la réponse du capteur à ondes évanescentes s'est toutefois faite en utilisant la fibre unimodale. Ce n'est que pour les mesures du capteur à plasmon de surface (Chapitre IV) et surtout pour les applications (Chapitre V) qui demandent une stabilité critique du fait des faibles variations de la puissance en sortie, que l'emploi de la fibre multimodale PCS de 50  $\mu\text{m}$  s'est systématisé.

Nous avons cherché à connaître l'allure du champ lumineux en sortie de la fibre unimodale en champ lointain. Une analyse de ce signal a permis de montrer qu'il s'apparente à un champ gaussien d'équation :



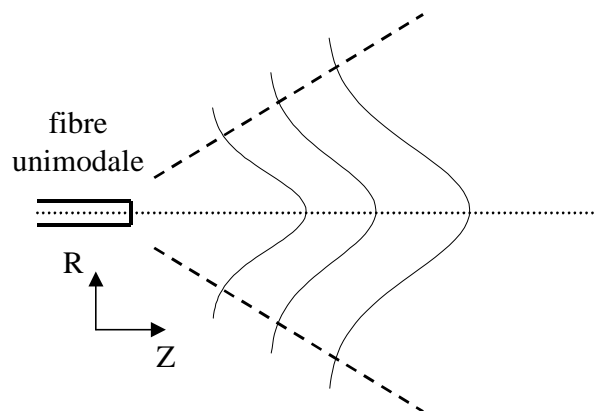
$$(III-6) \quad I_{\text{gaussienne}} = \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-2\left(\frac{r}{w}\right)^2}$$

dont les coefficients A et w valent respectivement 0,84 et 0,72 par ajustement sur la courbe expérimentale.



**Figure III.8.** Mesure expérimentale du champ lointain de la fibre unimodale

Il a fallu prendre en compte l'effet de la distance h sur l'évolution spatiale de la gaussienne.



**Figure III.9.** Schématisation de la progression spatiale de la gaussienne en sortie de la fibre unimodale

D'autres phénomènes ont été négligés. Nous avons supposé que seuls des rayons méridiens pouvaient se propager. Or la source n'est pas idéalement ponctuelle et on a vu qu'un

désalignement angulaire pouvait difficilement être évité. Cela entraîne l'excitation de rayons non méridiens, pouvant se propager, qui n'ont pas été pris en compte.

Une autre source importante d'erreur provient des divers défauts géométriques de la fibre IGI. La diffusion de la lumière ou le couplage de modes ont été ignorés. De plus des variations locales d'indice de réfraction du matériau dues à des imperfections de la fibre (par exemple une variation locale du diamètre du cœur ou un gradient d'indice réel de la fibre différent de celui de la préforme) peuvent en effet contribuer à modifier légèrement le trajet optique de certains rayons.

Enfin l'un des plus importants défauts géométriques de la fibre, le pic central, induit indubitablement des variations sur les trajectoires comme on l'a vu mais aussi sur l'état de polarisation des ondes.

On a montré que cette zone se comportait comme un guide secondaire. Toutefois, on a mis en évidence expérimentalement qu'il y avait couplage de modes se propageant (ou échange d'énergie) dans cette zone avec ceux se propageant "normalement" dans le reste du cœur. La fibre IGI a été dénudée sur une partie importante du côté de sa face d'entrée puis trempée dans un liquide d'indice de réfraction très supérieur à celui du cœur (1,471), laissant fuir la plupart des rayons. L'observation de la face de sortie en champ proche a montré que tout le cœur était éclairé, de manière beaucoup plus intense au centre mais suffisamment en périphérie pour montrer l'existence d'échanges d'énergie entre ces deux zones.

Malgré ces approximations dans le calcul théorique, nous avons pu interpréter la réponse du capteur de façon très satisfaisante.

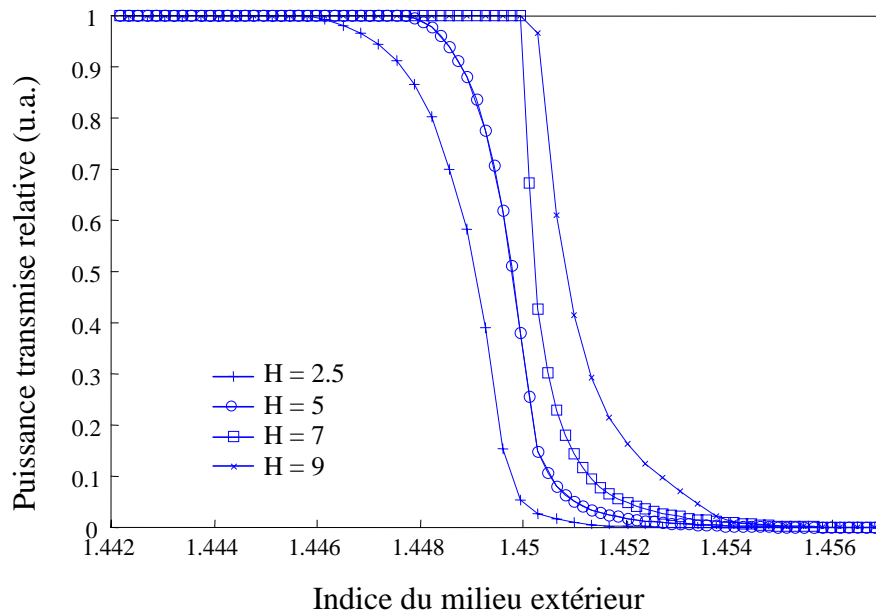
### **III.3. Capteur à ondes évanescentes en immersion**

Nous avons procédé à l'étude de la réponse du capteur en immersion dans un milieu liquide d'indice variable constitué d'un mélange d'eau désionisée et de glycérol (1,471). Cette étude a consisté à faire l'étalonnage du capteur puisque l'on a cherché à tracer la puissance  $P$  fonction de l'indice  $n$  du milieu, l'indice étant mesuré avec un réfractomètre d'Abbe d'une précision  $5.10^{-4}$ .

Dans ce paragraphe, sont présentés les résultats expérimentaux et théoriques de la réponse du capteur, en mettant en évidence l'influence du paramètre  $H$  et du choix d'une fibre IGI ou PCS (commerciale ou fabriquée par l'IRE).

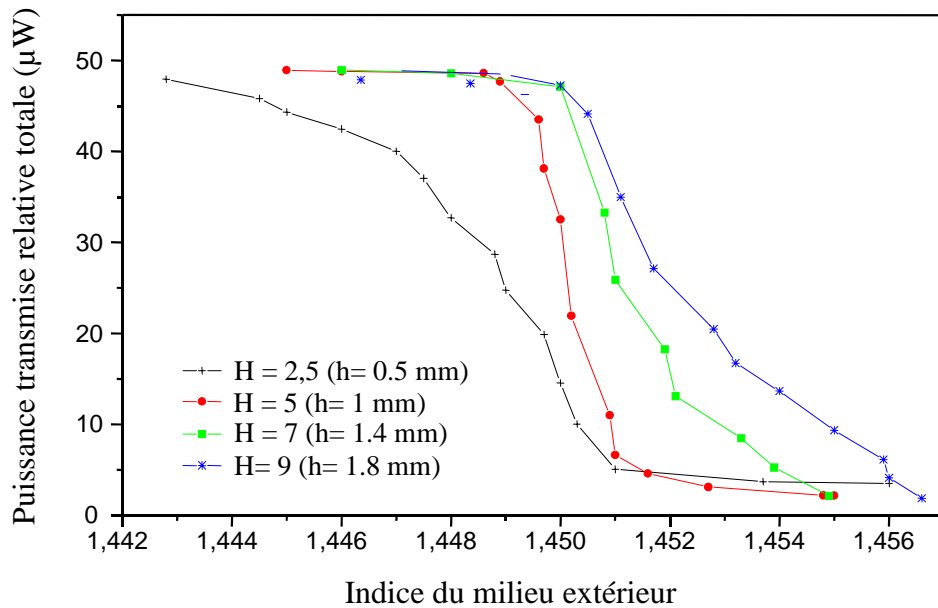
### **III.3.1. Réponse du capteur pour une fibre IGI**

Les calculs de la puissance transmise relative dans une fibre de 20 cm de longueur dénudée sur 1,5 cm pour différentes distances H ont été effectués sur une gamme d'indice de 1,444 à 1,456. Ils sont présentés sur la figure suivante:



**Figure III.10. Puissance transmise relative calculée fonction de l'indice de réfraction du milieu extérieur**

Les enregistrements de puissance lumineuse pour une fibre ayant les mêmes caractéristiques en faisant varier l'indice sont représentés sur la Figure III.11. Ils sont tout à fait comparables aux calculs théoriques (Figure III.10).



**Figure III.11.** Puissance transmise mesurée fonction de l'indice de réfraction du milieu extérieur

Une augmentation de l'indice du milieu extérieur entraîne l'augmentation de la fuite des rayons par réfraction et se traduit par une diminution plus ou moins brutale du signal lumineux suivant la position de la source. L'étude de ces courbes montre qu'effectivement, il existe une position de la source au voisinage de 1 mm ( $H=5$ ) où la réponse du capteur est optimale.

Pour de faibles variations d'indice, les courbes  $P(n)$  peuvent être assimilées à des droites. La sensibilité du capteur est liée aux pentes de ces droites. Celles-ci sont calculées à partir des données expérimentales non normalisées et permettent de déterminer les limites de détection du capteur. Il convient de prendre en compte la limite de détection du radiomètre Hewlett Packard en divisant la valeur de la variation minimale de puissance significative par la valeur des différentes pentes. Le calibre du radiomètre utilisé permet de détecter une variation du signal de  $0,2 \mu\text{W}$ .

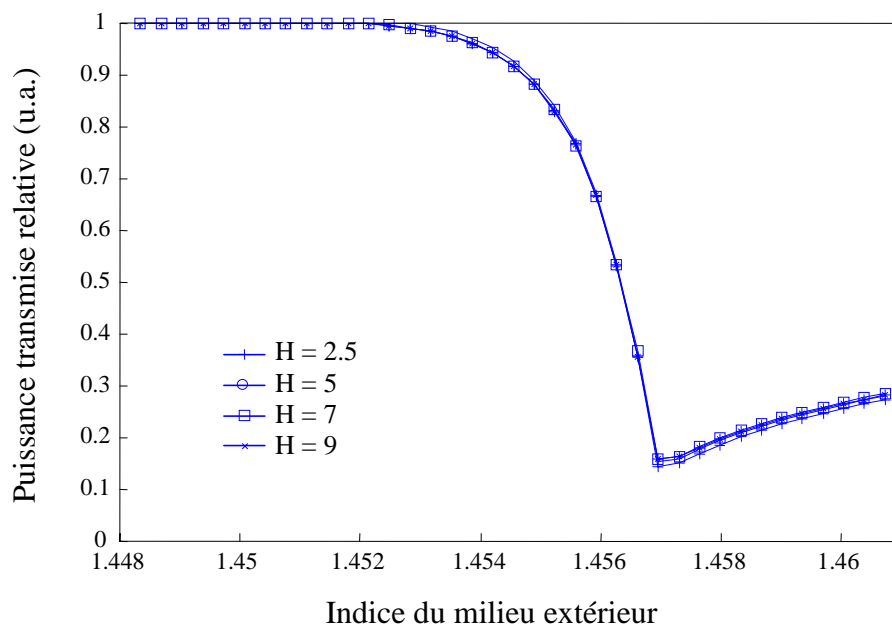
La plus faible variation d'indice que l'on peut détecter est égale à  $9,5 \cdot 10^{-6}$  dans une gamme d'indice comprise entre 1,449 et 1,451 pour une distance de la source  $H = 5$ . Le signal lumineux entre ces deux indices effectue une chute de 85 à 12 %. En modifiant la distance de la source, on peut augmenter la dynamique mais au détriment de la sensibilité. Ainsi pour  $H = 7$ , la limite de détection est de  $1,6 \cdot 10^{-5}$  dans une gamme comprise entre 1,450 et 1,453.

Des divergences apparaissent entre les courbes expérimentales et théoriques pour les valeurs extrêmes de  $H$ . Elles peuvent s'expliquer par les perturbations entraînées par le pic central.

Lorsque la source est positionnée à une distance inférieure à 5, une grande partie du signal lumineux incident est injectée dans le pic central et toute la face d'entrée de la fibre IGI n'est plus illuminée du fait de la faible ouverture numérique de la fibre unimodale. Pour une source située à une distance supérieure à 7, seuls les rayons ayant de très faibles angles sont injectés dans la fibre.

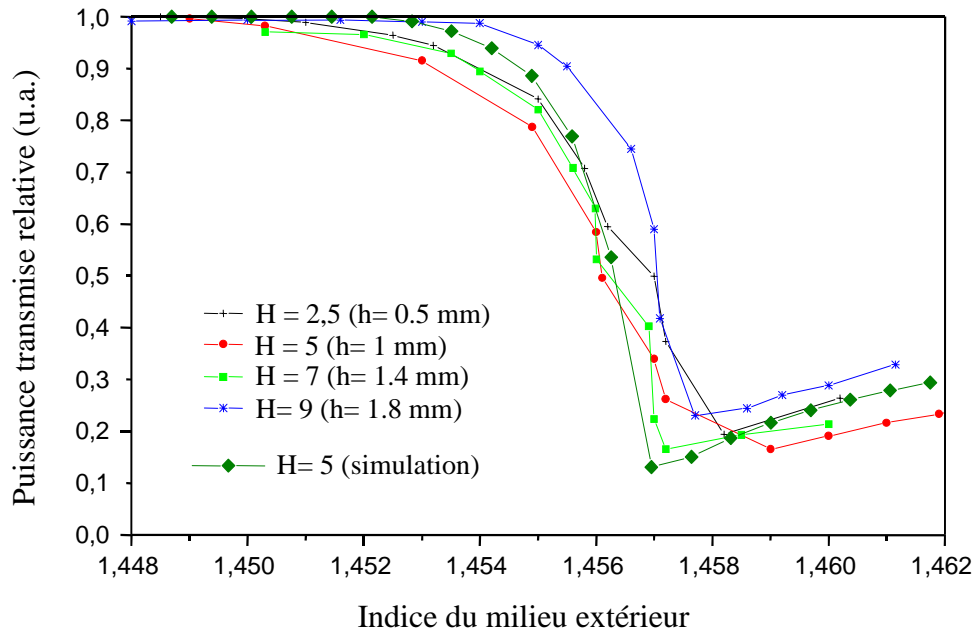
### **III.3.2. Réponse du capteur pour une fibre PCS**

Une étude similaire a été menée avec une fibre PCS standard comme fibre sensible. Les simulations ainsi que les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions et avec les mêmes paramètres.



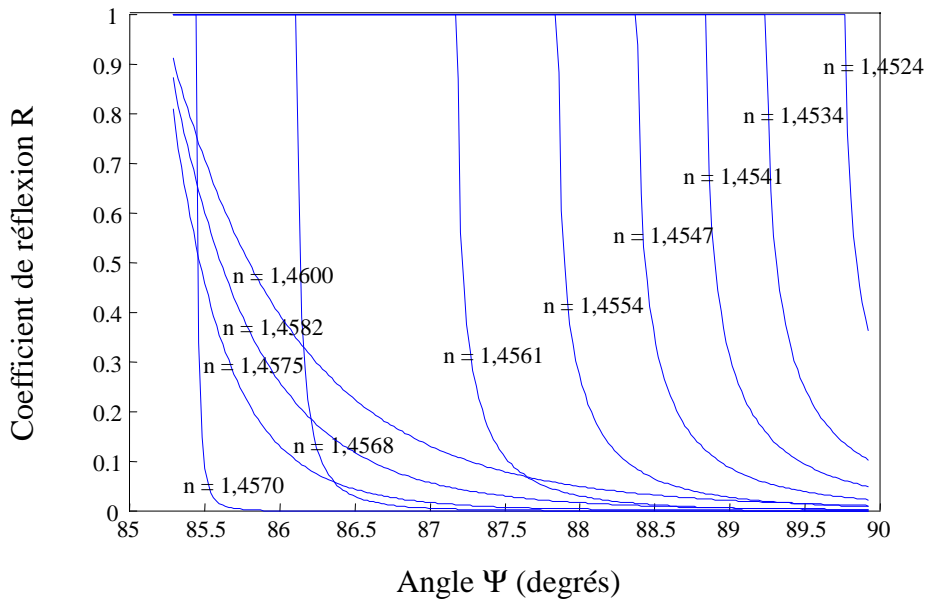
**Figure III.12.** Puissance transmise relative calculée fonction de l'indice de réfraction du milieu extérieur pour une fibre PCS

Les mesures de la puissance transmise totale relative sont présentées sur la figure suivante :



**Figure III.13.** Puissance transmise relative mesurée fonction de l'indice de réfraction du milieu extérieur pour une fibre PCS

Contrairement à ce que l'on a pu observer avec la fibre IGI, il n'existe pas de distance optimale de la source où la réponse du capteur est la plus sensible. Les courbes obtenues par simulations de la puissance transmise (Figure III.12) ne présentent aucune variation quelle que soit la distance de la source. Le maximum de lumière s'échappe de la fibre pour un indice du milieu extérieur de 1,457, indice qui correspond à l'indice du cœur de la fibre. Les courbes arborent un point d'inflexion à cet indice particulier. Pour un indice inférieur, la puissance lumineuse croît de façon quasi linéaire dans une certaine gamme d'indice qui définit la gamme de fonctionnement du capteur. Pour un indice inférieur à 1,452, la puissance relative transmise est de 1. Pour un indice supérieur à 1,457, la puissance croît à nouveau, mais de manière beaucoup moins prononcée. Ceci s'explique par les variations des coefficients de réflexions  $R$  suivant l'indice du milieu extérieur. Ces derniers présentent en effet un minimum pour un indice de 1,457 (Figure III.14).



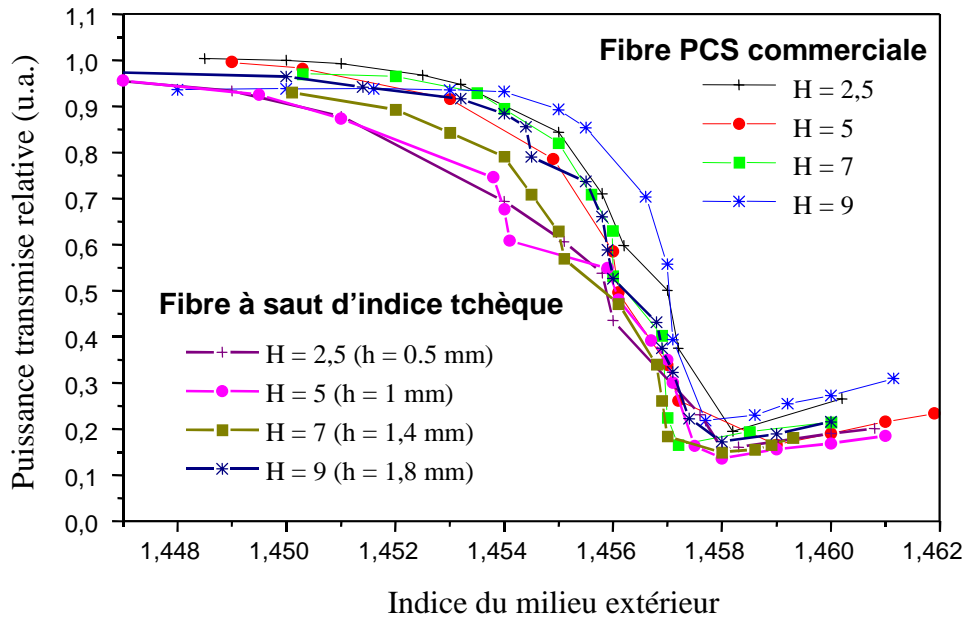
**Figure III.14. Coefficients de réflexion R en fonction de l'angle  $\Psi$  pour une fibre PCS (  $R_s$  et  $R_p$  sont confondus). Le domaine angulaire est limité aux angles d'incidence existant dans la fibre compte-tenu de son ouverture numérique.**

La Figure III.13 montre que les mesures sont en très bon accord avec les calculs. On observe néanmoins des différences de comportements suivant la distance H. Ces petits écarts peuvent être interprétés d'une part par un mauvais alignement de la source, différent à chaque positionnement à la distance souhaitée et d'autre part par les incertitudes de mesures de l'indice. Toutefois différentes séries de mesures sur des échantillons différents ont montré que ces écarts n'étaient répétitifs qu'à partir de la distance  $H = 9$ . La puissance commence à décroître pour un indice légèrement plus élevé quand la distance H augmente.

Pour une fibre PCS standard, la plus faible variation d'indice que l'on peut détecter est égale à  $1,1 \cdot 10^{-5}$  dans un gamme d'indice comprise entre 1,455 et 1,457 pour une distance  $H = 9$ .

- **Performances obtenues avec une fibre PCS non commerciale**

Nous avons étudié le comportement d'une fibre à saut d'indice similaire à la fibre PCS commerciale (dont les résultats ont été présentés précédemment) fabriquée à l'IRE à Prague. Celle-ci est constituée d'un cœur homogène en silice à 1,457 et d'une gaine en polysiloxane à 1,41 identique à celle qui enrobe les fibres IGI.



**Figure III.15.** Puissance transmise relative mesurée fonction de l'indice de réfraction du milieu extérieur pour deux fibres PCS (commerciale et fabriquée à l'IRE)

La Figure III.15 montre qu'il n'y a pas de différence notable de comportement entre les deux fibres PCS. On retrouve le même décalage pour la courbe H = 9. La nature différente des gaines (silicone ou polysiloxane) peut expliquer le léger décalage en indice des courbes obtenues avec la fibre PCS d'origine tchèque.

### III.4. Conclusion

*Nous avons montré l'existence d'une position de la source où la réponse du capteur à fibre IGI est la plus sensible. Cela est en très bon accord avec les résultats du Chapitre II où une distance optimale H voisine de 6,5 avait été déterminée. Ce phénomène n'apparaît pas, comme prévu, dans le cas d'une fibre à saut d'indice.*

*Si l'on compare les performances respectives du capteur avec l'une ou l'autre des fibres, on s'aperçoit qu'il y a une légère amélioration de la sensibilité pour une fibre IGI. Elle reste toutefois très minime. Les meilleures sensibilités obtenues sont de l'ordre de  $1.10^{-5}$  dans une gamme située entre 1,449 et 1,451 pour la fibre IGI et entre 1,455 et 1,457 pour la fibre PCS. On peut noter le décalage vers les bas indices des chutes de puissances dans le cas d'une fibre IGI. Le minimum de puissance transmise est obtenu avec une telle fibre pour un indice voisin*



de 1,45 au lieu de 1,457 dans le cas d'une fibre à saut d'indice. Cela s'explique par le gradient d'indice de la fibre IGI. L'indice moyen de cette fibre est en effet plus bas que 1,457.

De meilleures performances ont été obtenues par nos collègues tchèques de l'IRE avec le même type de capteur. Ils ont ainsi mesuré des sensibilités 80% plus importantes avec une fibre IGI qu'avec une fibre PCS de même dimension en utilisant une fibre multimodale de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre comme point source et des sensibilités 40% plus élevées avec une source lumineuse constituée d'une fibre unimodale autour de 1,450 [24]. On peut toutefois noter que la partie sensible avait une longueur de 6 cm alors que nous n'avons travaillé qu'avec une longueur de 1,5 cm pour minimiser la fragilité du capteur.

D'autre part les variations d'indices du milieu liquide ont été obtenues par chauffage d'une solution de terphényle hydrogéné d'indice 1,457 à 25°C.

En revanche nous avons constaté que la position optimale de la source correspond à ce que nous avons mesuré et calculé puisque  $H_{\text{optimale}}$  se situe entre 5 et 7 pour une fibre IGI. On retrouve également l'influence de la distance  $H$  sur la réponse du capteur qui n'existe pas pour une fibre PCS.

Leur étude a d'autre part porté sur l'amélioration des conditions d'excitation pour éviter les pertes de sensibilités dues à l'injection de lumière dans le pic central. Ils ont en effet montré théoriquement qu'en biseautant la fibre unimodale, la partie éclairée de la face d'entrée de la fibre IGI était décalée de l'axe et excluait de fait la partie centrale du cœur. Ce dispositif permet de plus de pouvoir décaler la gamme de fonctionnement du capteur vers de plus bas indices en utilisant une fibre au profil IGI quasi parabolique tronqué au centre (le gradient d'indice étant le même que celui du profil de la fibre IGI présentée dans le Chapitre II dans la partie périphérique du cœur, les  $\frac{3}{4}$  de la partie centrale du cœur ayant un indice constant par absence de dopants).

Cette étude a donc posé les bases de l'étude inédite d'un capteur à plasmon de surface réalisée à partir de la fibre IGI qui est décrite dans le Chapitre IV.

### **III.5. Bibliographie**

- [1] Eric Udd, Fiber optic sensors, an introduction for engineering and scientists, Wiley Series in Pures and Applied Optics. Wiley & Sons, (1991)
- [2] M. Jiang, E. Gerhard, A simple strain sensor using a thin film as a low-finesse fiber-optic Fabry-Perot interferometer, Sensors and Actuators, A 88, 41-46, (2001)
- [3] Y.J. Rao, Recent progress in applications of in-fibre Bragg grating sensors, Optics and Lasers in Engineering, 31, 297-324, (1999)
- [4] O.S. Wolfbeis (Ed.), Fiber optic chemical sensors and biosensors, Vol. I and II, CRC Press, Boca Raton, FL, (1991)
- [5] T. Takeo, H. Hattori, Optical fiber sensor for measuring refractive index, Japan Journal Applied Physics, 21, 1509-1512, (1982)
- [6] G. Stewart, W. Jin, B. Culshaw, Prospects for fibre-optic evanescent-field gas sensors using absorption in near-infrared, Sensors and Actuators, B 38-39, 42-47, (1997)
- [7] R. Brunner, J. Doupovec, F. Suchy, Capillary optical fiber evanescent field sensor, Proc. of EOS conf. Photonics-95, Vol. 2A, 277-279, Prague, Czech republic, (1995)
- [8] G. Boisdé, A. Harmer, Chemical and biochemical sensing with optical fibers and waveguides, Artech House, Boston, (1996)
- [9] S. Roy, Fiber optic sensor for determining adulteration of petrol and diesel by kerosene, Sensors and Actuators, B 55, 212-216, (1999)
- [10] G.P. Powell, P.A. Crosby, D.N. Waters, C.M. France, R.C. Spooncer, G.F. Fernando, In-situ cure monitoring using optical fibre sensors ; a comparative study, Smart Materials and Structures, 7, 557-568, (1998)
- [11] E. Chailleux, M. Salvia, N. Jaffrezic-Renault, V. Matejec, I. Kasik, In situ study of the epoxy cure process using a fibre-optic sensor, Smart Materials and Structures, 10, 194-202, (2001)
- [12] V. Ruddy, B.D. MacCraith, J.A. Murphy, Evanescent wave absorption spectroscopy using multimode fibres, Journal of Applied Physics, 67, 6070-6074, (1990)
- [13] S.K. Khijwania, B.D. Gupta, Fiber optic evanescent field absorption sensor with high sensitivity and linear dynamic range, Optics Communications, 152, 259-262, (1998)
- [14] B. Mizaikoff, Mid-infrared evanescent wave sensors - a novel approach for subsea monitoring, Measurement Science Technology, 10, 1185-1194, (1999)

- [15] S.T. Lee, J. Gin, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, N.V. Unnikrishnan, P. Radhakrishnan, A sensitive fibre optic pH sensor using multiple sol-gel coatings, *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 3, 355-359, (2001)
- [16] A.P. Ferreira, M.M. Werneck, R.M. Ribeiro, Development of an evanescent-field fibre optic sensor for *Escherichia coli* O157:H7, *Biosensors & Bioelectronics*, 16, 399-408, (2001)
- [17] J. Buerck, S. Roth, K. Kraemer, M. Scholz, N. Klaas, Application of a fiber-optic NIR-EFA sensor system for in situ monitoring of aromatic hydrocarbons in contaminated groundwater, *Journal of Hazardous Materials*, 83, 11-28, (2001)
- [18] H. Matsuo, S. Kuniyoshi, K. Kudo, K. Tanaka, Evanescent wave optical fiber sensor using adsorption LB films, *Synthetic Metals*, 115, 37-39, (2000)
- [19] C. Preininger, A. Mencaglia, F. Baldini, Polymer-coated optical fibres for application in a direct evanescent wave immunoassay, *Analytica Chimica Acta*, 403, 67-76, (2000)
- [20] V. Matejec, M. Chomat, I. Kasik, J. Ctyroky, D. Berkova, M. Hayer, Inverted-graded index fiber structures for evanescent-wave chemical sensing, *Sensors and Actuators, B* 51, 340-347, (1998)
- [21] C. Veillas, Etude d'un capteur à fibre optique métallisée pour la détection d'espèces chimiques, Diplôme d'Université de Recherche, Université Jean Monnet, Saint Etienne (1997)
- [22] S.A. Furman, A.V. Tikhonravov, Basics of optics of multilayer systems, Editions Frontieres, Paris, (1992)
- [23] The optical constants of bulk materials and films, Ward L. IOP Publishing Ltd, (1994)
- [24] M. Chomat, D. Berkova, V. Matejec, J. Ctyroky, I. Kasik, H. Gagnaire, A. Trouillet, F. Bardin, The detection of refractive-index changes by using a sensing fiber with an inverted parabolic index profile, *Proc. of the SPIE Conference on Fiber Optic Sensor Technology and Applications*, SPIE Vol. 3860, Boston, (1999)

# Chapitre IV

## Capteur à plasmon de surface

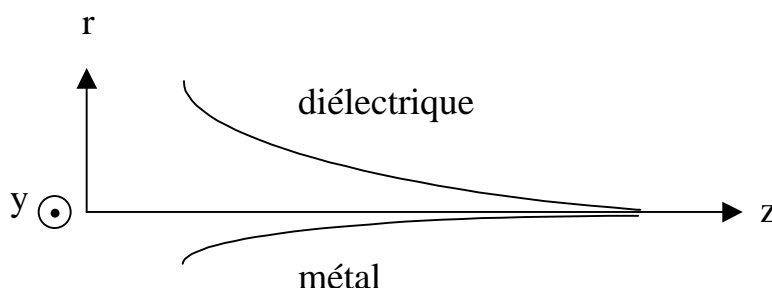
*L'excitation de plasmons à la surface d'une fibre IGI qui fait l'objet de ce chapitre constitue en fait une extension du capteur à ondes évanescentes qui a été présentée dans le Chapitre III. La différence est que la partie sensible du guide de lumière est recouverte d'un film de métal de faible épaisseur. Une onde lumineuse se réfléchissant totalement à l'interface diélectrique-métal (méthode de la réflexion totale atténuée) peut induire une excitation collective des électrons libres à la surface du métal en contact avec le milieu extérieur [1]. L'interaction d'une onde électromagnétique avec une interface entre un métal et un diélectrique a été abondamment étudiée dans la littérature [2-5]. Nous présentons tout d'abord des rappels sur les conditions d'excitation d'un mode plasmon en configuration plane, que les couches soient considérées comme un milieu d'extension infinie ou non. Les conditions d'excitation d'une telle onde dans une fibre optique sont ensuite analysées. L'étude d'un capteur à ondes évanescentes, basée sur le calcul des coefficients de réflexion est prolongée par la prise en compte d'une couche supplémentaire métallique de permittivité complexe. Seul le coefficient de réflexion affecté aux rayons qui se réfléchissent au niveau de la zone sensible est modifié par la présence du métal. Une partie de l'énergie n'est plus guidée dans le cœur mais couplée à cette onde de surface et l'intensité en sortie de la fibre est alors modifiée.*

*L'intérêt spécifique du profil d'indice de la fibre IGI est ensuite présenté. L'influence des principaux paramètres intervenant dans le fonctionnement de ce capteur comme la nature du métal utilisé, l'épaisseur de la couche, la distance  $h$  entre la source et la face d'entrée de la fibre sensible, le désalignement axial de la source, la longueur de la zone métallisée est étudiée.*

*La configuration présentant les meilleures performances conclut le chapitre.*

## IV.1. Plasmons de surface : généralités

Les lois de l'électromagnétisme prévoient l'existence d'un mode particulier polarisé TM qui se propage le long de l'interface entre un métal et un diélectrique supposée d'extension infinie [6]. L'induction magnétique associée à cette onde est donc perpendiculaire à la direction de propagation et parallèle au plan de l'interface. Son amplitude a une valeur maximale à l'interface et décroît exponentiellement dans les deux milieux adjacents. On peut caractériser sa pénétration dans chacun des deux milieux par la distance  $x_m$  dans le métal et  $x_d$  dans le diélectrique au bout desquelles le champ est divisé par e.



**Figure IV.1.** Amplitude de l'onde plasmon de surface

La constante de propagation complexe

$$(IV-1) \quad k_z = \frac{2.\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le vide,  $\epsilon_m$  et  $\epsilon_d$  sont les constantes diélectriques complexes respectives du métal et du diélectrique :  $\epsilon_m = \epsilon_{mr} + \epsilon_{mi} \cdot j$ .

L'indice effectif du mode plasmon pour deux milieux semi-infinis peut être décrit par la relation :

$$(IV-2) \quad n_{sp\infty} = \sqrt{\frac{\epsilon_m \cdot \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}$$

Cet indice dépend par conséquent de la permittivité du métal ainsi que de celle du diélectrique.

Si l'on considère le cas d'un diélectrique non absorbant,  $\epsilon_d > 0$  et  $\epsilon_d$  est réelle. Il n'existe un plasmon de surface que pour  $\epsilon_{mr} < -\epsilon_d$ .

Cette condition est remplie par différents métaux dont l'or et l'argent qui sont les plus employés. D'autres métaux comme le cuivre, l'aluminium, le sodium ou l'indium peuvent être utilisés en théorie mais l'indium est par exemple trop onéreux, le sodium trop réactif et l'aluminium et le cuivre ont une résonance trop large. Le tableau de la Figure IV.2 montre les principales caractéristiques d'une onde plasmon se propageant à l'interface de l'un ou l'autre de ces métaux pour une longueur d'onde de 670 nm et deux couples : métal , diélectrique.

Métal	Diélectrique	$n_{sp}=n_{spr}+j n_{spi}$	$x_m$ (nm)	$x_d$ (nm)	$\delta$ ( $\mu\text{m}$ )	Pourcentage du champ dans le diélectrique (%)
Ag $\epsilon_{Ag} = -20 + 1,25i$	$\epsilon_d = 1,8769$	$1.4389 + 0.0046i$	22,7	241.9	23	91
Au $\epsilon_{Au} = -14 + 1,25i$	$\epsilon_d = 1,8225$	$1.4465 + 0.0096i$	26.6	204,2	11,1	88

**Figure IV.2. Caractéristiques majeures d'une onde plasmon de surface à l'interface entre de l'argent ou de l'or pour un indice diélectrique donné**

Les distances  $x_m$  et  $x_d$  qui caractérisent la pénétration du champ magnétique dans le métal et dans le diélectrique sont données par les relations :

$$(IV-3) \quad x_m = \frac{\lambda}{2.\pi} \sqrt{\left| \frac{\epsilon_{mr} + \epsilon_d}{\epsilon_{mr}^2} \right|}$$

$$(IV-4) \quad x_d = \frac{\lambda}{2.\pi} \sqrt{\left| \frac{\epsilon_{mr} + \epsilon_d}{\epsilon_d^2} \right|}$$

La distance de propagation  $\delta$  de l'onde plasmon est décrite par:

$$(IV-5) \quad \delta = \frac{1}{k_0.n_{spi}} = \frac{\lambda}{2.\pi.n_{spi}}$$

Les résultats numériques présentés dans le tableau ci-dessus montrent que :

- les longueurs de propagation sont courtes, de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ , car les ondes plasmons de surface sont des ondes évanescentes. D'autre part, l'amortissement est plus important pour l'or que pour l'argent.

- le confinement du champ au voisinage de l'interface est élevé. L'extension de l'onde dans le diélectrique est dix fois plus grande que dans le métal. La très grande majorité du champ est concentrée dans le diélectrique (90 %) ce qui signifie qu'une modification locale de l'indice du diélectrique affecte les conditions d'excitation du plasmon.

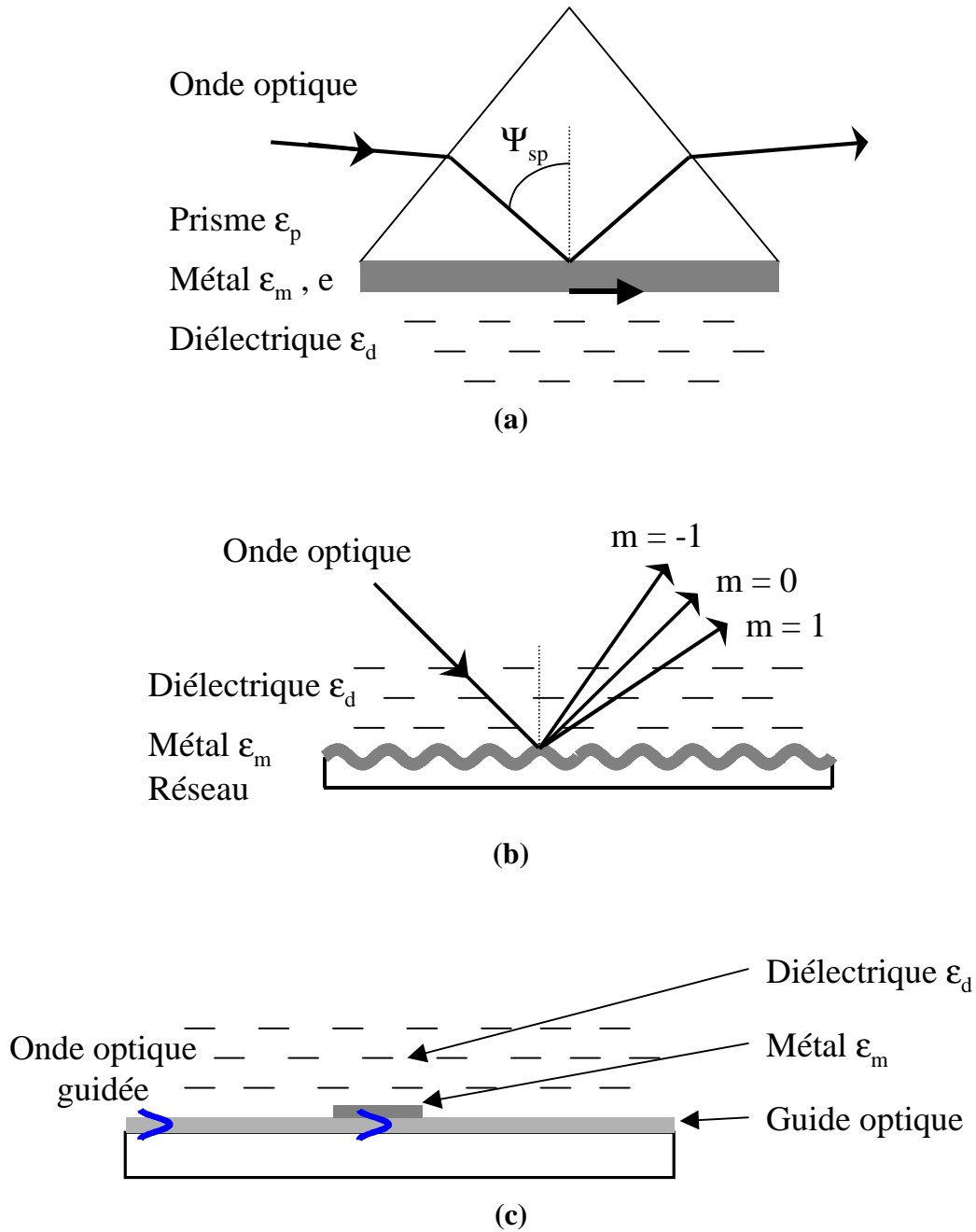
Jusqu'à présent, nous avons considéré des milieux semi-infinis dans lesquels peuvent exister a priori des ondes de plasma. Il n'existe pas de dispositif qui permette d'exciter de telles ondes. Cependant, on peut générer un mode plasmon de surface si l'épaisseur de la couche métallique est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Les configurations d'excitation principales d'une onde plasmon de surface à partir d'une onde optique sont représentées sur la Figure IV.3. Le principe est le même pour toutes les configurations. Lorsqu'il y a égalité des indices effectifs des ondes lumineuses et plasmons de surface, le couplage est réalisé et cela se traduit par une perte d'énergie du faisceau lumineux, dissipée sous forme de chaleur.

- **Couplage par prisme**

La configuration de Kretschmann, utilisant un prisme pour réaliser le couplage est la géométrie la plus utilisée comme capteur à plasmon de surface (Figure IV.3 (a)) et ce dispositif sera principalement détaillé. Dans cette configuration, la lumière incidente subit une réflexion totale à la base du prisme (méthode ATR - Attenuated Total Reflection) recouverte de la couche métallique. L'onde évanescente pénétrant la couche métallique permet d'exciter un plasmon de surface à l'interface métal/diélectrique extérieur. Sous certaines conditions d'accord de phase, cette onde génère des oscillations de plasma de surface qui créent le mode plasmon.





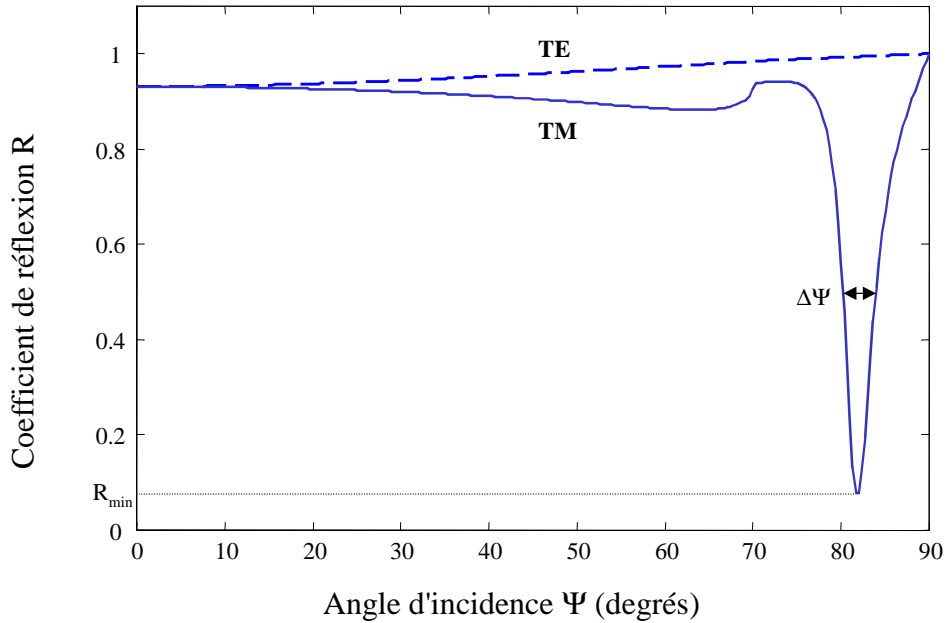
**Figure IV.3.** Configurations les plus employées pour exciter une onde plasmon à partir d'une onde optique : (a) Couplage par prisme (méthode ATR) , (b) Couplage par réseau de diffraction , (c) Couplage par un guide d'onde optique

La condition de couplage est obtenue pour un angle spécifique  $\Psi_{sp}$  à une longueur d'onde donnée:

$$(IV-6) \quad n_p \cdot \sin(\Psi_{sp}) = n_{spr}(e)$$

où  $n_p$  est l'indice de réfraction du prisme ( $n_p = \sqrt{\epsilon_p}$ ).

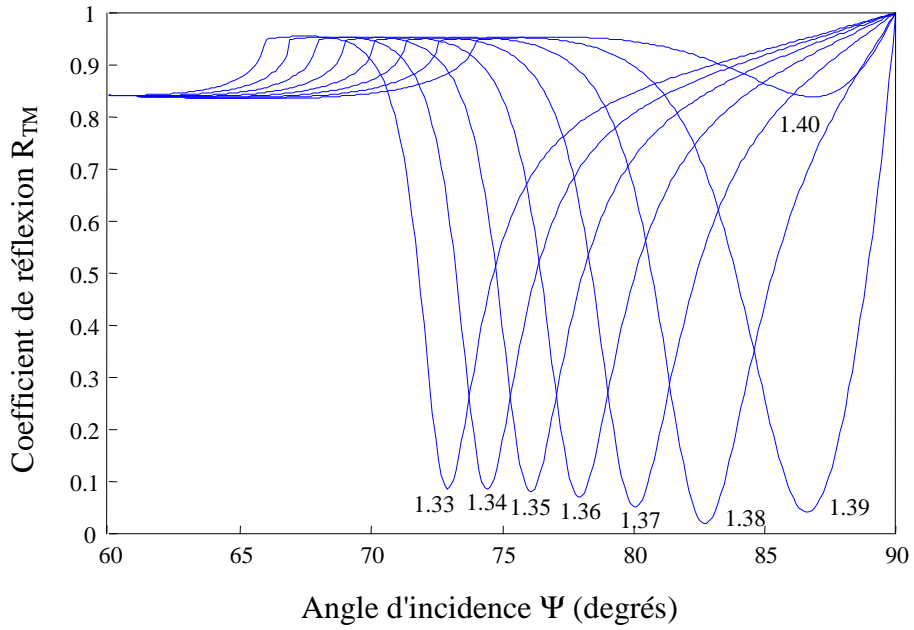
La Figure IV.4 montre la diminution du coefficient de réflexion  $R_{TM}$  pour la polarisation TM à l'angle correspondant à l'excitation du plasmon alors que le coefficient de réflexion  $R_{TE}$  correspondant à la polarisation TE est toujours voisin de un.



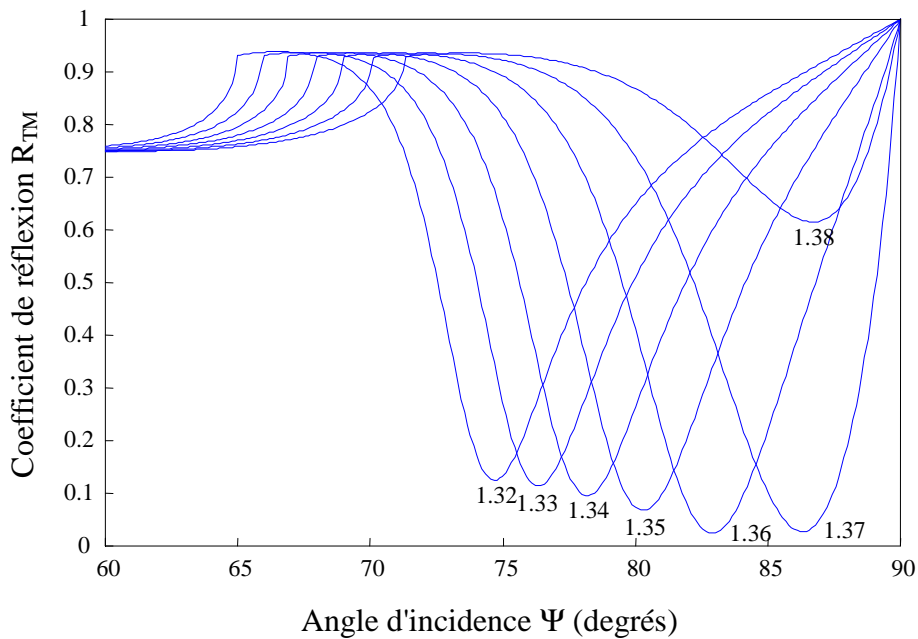
**Figure IV.4.** Coefficient de réflexion R en fonction de l'angle d'incidence  $\Psi$  (Argent :  $\epsilon_{Ag} = -20+1,25i$ ,  $e = 50$  nm ;  $\epsilon_d = 1,8469$  ;  $n_p = 1,457$ )

Des études précédentes ont montré que l'angle correspondant à la résonance plasmon dépend essentiellement des constantes diélectriques des deux milieux alors que la largeur à mi-hauteur du pic de résonance  $\Delta\Psi$  est proportionnelle à la partie imaginaire de  $\epsilon_m$  [7]. D'autre part, l'efficacité d'excitation du plasmon, c'est à dire la valeur minimale de R, est principalement liée à l'épaisseur e de la couche métallique.

La relation (IV-2) montre que le phénomène de résonance plasmon dépend très fortement de la nature du diélectrique, ce qui est évidemment très bénéfique pour une configuration capteur. L'influence de la permittivité du diélectrique sur la résonance plasmon en polarisation TM est présentée sur les Figure IV.5 et Figure IV.6.



**Figure IV.5.** Influence de la permittivité du diélectrique sur la valeur du coefficient de réflexion (Argent :  $\epsilon_{Ag} = -20+1,25i$  ,  $e = 40$  nm ;  $n_p = 1,457$ )



**Figure IV.6.** Influence de la permittivité du diélectrique sur la valeur du coefficient de réflexion (Or :  $\epsilon_{Au} = -14+1,25i$  ,  $e = 40$  nm ;  $n_p = 1,457$ )

Le diélectrique est supposé parfaitement transparent, c'est à dire tel que la partie imaginaire de sa permittivité soit nulle. Par ailleurs, on peut montrer que lorsque le diélectrique n'est pas parfait (sa permittivité diélectrique est complexe) les courbes de résonance ne sont

pratiquement pas affectées tant que la valeur  $\epsilon_{di}$  de la partie imaginaire de la permittivité ne dépasse pas  $10^{-2}$  [7]. En d'autres termes, une faible absorption de la lumière par le diélectrique ne va pas modifier les performances d'un capteur à plasmon de surface.

On déduit des courbes précédentes que pour un type et une épaisseur de métal donné, il existe une valeur optimale de l'indice du diélectrique pour laquelle la résonance plasmon est maximale.

- **Couplage par réseau de diffraction**

Si l'interface métal/diélectrique est périodiquement déformée, l'onde optique incidente est diffractée sous différents angles suivant les caractéristiques du réseau de diffraction (indice, période, géométrie). Si l'indice effectif (ou constante de propagation) d'un des faisceaux diffractés est égal à celui d'un plasmon de surface, le couplage peut avoir lieu. L'étude théorique de ce phénomène est plus complexe que celui décrit dans le cas d'un couplage par prisme. La géométrie donnant les meilleures performances est le réseau sinusoïdal. La période et l'amplitude du réseau déterminent la longueur d'onde de résonance. Le principal défaut d'une telle structure est que l'échantillon à analyser doit obligatoirement être optiquement transparent puisque l'onde lumineuse incidente passe à travers la cellule.

- **Couplage par ondes optiques guidées**

L'utilisation de systèmes guidant la lumière permet de pouvoir contrôler plus efficacement les caractéristiques de la lumière incidente tout en proposant des composants de petite taille (Chapitre I.). Le processus d'excitation de l'onde plasmon est identique à celui se produisant dans le cas du couplage par prisme. L'onde optique guidée par réflexion totale peut générer une onde plasmon lorsque celle-ci est en contact avec l'interface métallique par pénétration de l'onde évanescente à travers le métal. Le guide d'onde joue le rôle du prisme.

Nous détaillons par la suite le cas d'un couplage réalisé dans une fibre optique.

## **IV.2. Plasmon de surface dans une fibre IGI**

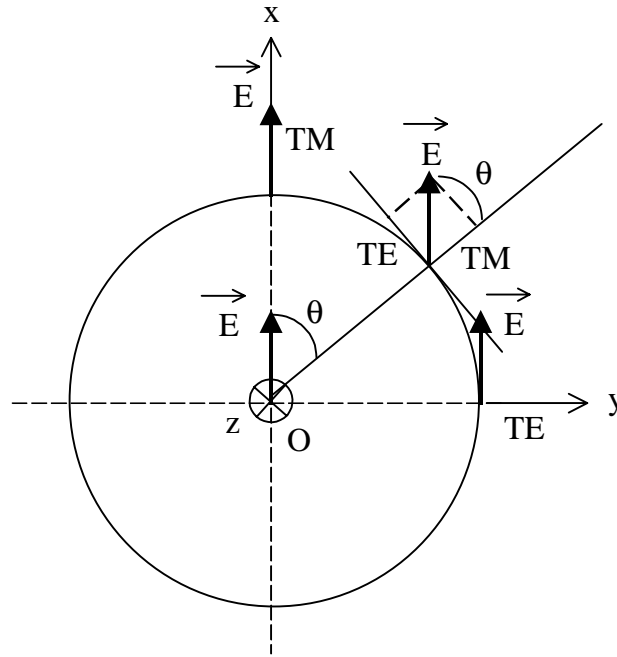
### **IV.2.1. Conditions d'excitation d'un plasmon de surface dans une fibre**

Pour pouvoir générer un plasmon de surface dans une fibre, il est nécessaire de remplacer la gaine optique par une couche métallique sur quelques centimètres. Il est alors possible sous certaines conditions d'exciter une telle onde de surface à l'interface entre le métal déposé sur le cœur de la fibre et le diélectrique qui entoure le tout. Si le diamètre de la fibre est suffisamment grand, le formalisme développé précédemment pour le calcul de l'angle  $\Psi$  et des coefficients de réflexions à l'interface cœur/gaine peut s'appliquer de la même façon pour une interface cœur/métal.

En revanche, les conditions d'excitation du plasmon sont différentes dans les fibres :

- Dans un dispositif à prisme, il est possible de choisir uniquement la polarisation TM. Par contre, lors de la réflexion de la lumière sur la surface du cœur de la fibre, il existe à la fois la polarisation TE et la polarisation TM quel que soit l'état de polarisation de la lumière à l'entrée de la fibre. La Figure IV.7 représente la face d'entrée de la fibre. On suppose que la lumière est polarisée linéairement suivant l'axe Ox. Pour le rayon lumineux qui se propage dans le plan xOz, seule la polarisation TM existe pour la réflexion à la périphérie du cœur. Au contraire, pour le rayon lumineux dans le plan yOz, seule la polarisation TE existe. Pour un plan quelconque caractérisé par l'angle  $\theta$ , la contribution de la polarisation TM pour le champ électrique est proportionnelle à  $\cos(\theta)$ . Pour l'intensité, elle est proportionnelle à  $\cos^2(\theta)$ . Donc, en moyenne, pour tous les angles  $\theta$ , cette contribution vaut 1/2.

L'onde incidente sur la face d'entrée de la fibre IGI, issue de la fibre unimodale a, a priori, une polarisation quelconque qui peut être considérée comme la superposition de deux polarisations linéaires perpendiculaires. On peut donc considérer qu'à l'entrée de la fibre, les contributions TE et TM sont égales. Etant donné que seule la polarisation TM est affectée par l'excitation du plasmon de surface, l'intensité lumineuse en sortie de la fibre sera, a priori, dans les meilleures conditions la moitié de l'intensité incidente.



**Figure IV.7.** Schéma explicatif de l'état de polarisation de la lumière se propageant dans une fibre

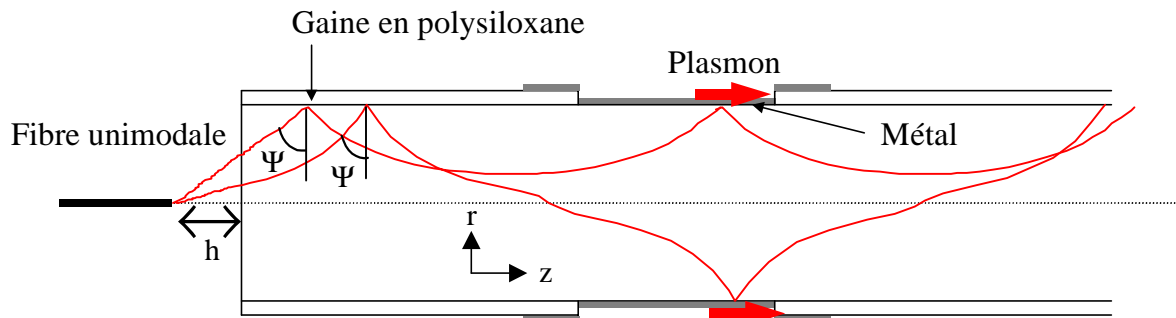
- L'angle de la lumière incidente peut varier dans le cas du prisme de 90 degrés à l'angle limite de réflexion totale ( $\Psi_{\min} = \text{Arcsin}(\frac{n_d}{n_p})$ ). Par contre, dans la fibre, la valeur inférieure de l'angle d'incidence est liée à l'ouverture numérique de la fibre non dénudée. On a donc  $\Psi_{\min} = \text{Arcsin}(\frac{n_2}{n_1})$ . Pour une fibre dont les indices de cœur  $n_1$  et de la gaine  $n_2$  valent respectivement 1,457 et 1,410, l'angle  $\Psi$  est compris entre 75° et 90°. En réalité, l'ouverture du faisceau émis par la source lumineuse réduit cet intervalle angulaire. On a vu en effet dans le Chapitre II. que l'angle  $\Psi$  varie entre 85 et 90°.

- **Intérêts de la fibre IGI pour les plasmons de surface**

Dans le cas du prisme, il est possible de sélectionner l'angle et la polarisation ce qui permet de positionner le dispositif pour une excitation optimale du plasmon de surface pour un indice du diélectrique donné. Dans une fibre optique classique (à saut d'indice), tous les rayons respectant les conditions de réflexions totales (donc dans une plage d'angle 75°-90°) sont

susceptibles d'exister en même temps. Pour un diélectrique d'indice donné, tous les rayons ne sont donc pas également "efficaces" pour exciter un plasmon de surface.

C'est pourquoi, le dispositif constitué d'une source ponctuelle éclairant une fibre optique IGI résout ce problème (Figure IV.8). On a en effet démontré aussi bien théoriquement qu'expérimentalement dans les Chapitre II. et III. l'existence d'une très faible plage d'angles d'incidence  $\Psi$  à la périphérie du cœur ( $84,2^\circ < \Psi_{IGI} < 84,6^\circ$ ).

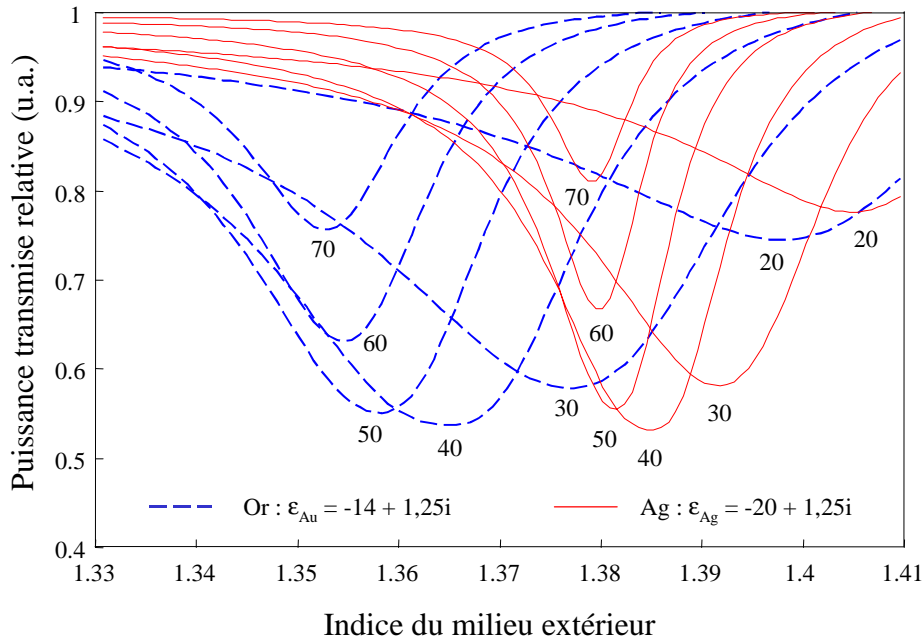


**Figure IV.8.** Illustration schématique du capteur à plasmon de surface à fibre IGI

Pour une épaisseur d'argent de 40 nm, le pic de résonance est le plus creusé aux alentours de 1,38 (Figure IV.5). C'est sur cette base qu'a été dessiné le profil de la fibre IGI. L'indice effectif  $n_p$  du plasmon de surface est alors proche de 1,450, indice qui correspond à celui que doit avoir la fibre en son centre (Chapitre II. 1.2. Fibre optique à gradient d'indice inverse).

L'estimation de l'effet de la présence d'une couche métallique (sur une partie du cœur de la fibre) sur la puissance transmise dans la fibre IGI a été menée à partir du programme développé pour le calcul de  $P(n)$  pour le capteur à ondes évanescentes (Chapitre III.). Seules les valeurs des coefficients de réflexion affectés aux rayons qui se réfléchissent à l'interface cœur/métal sont modifiées par la présence du métal.

La Figure IV.9 présente les simulations réalisées pour un dépôt d'argent et un dépôt d'or.



**Figure IV.9.** Puissance relative transmise théorique en fonction de l'indice du diélectrique extérieur pour une couche d'or ou d'argent de différentes épaisseurs (en nm) pour  $H = 5$  ( $h = 1$  mm)

Les caractéristiques de la fibre IGI étudiée sont les suivantes : une longueur totale de 20 cm, un diamètre de 400  $\mu\text{m}$ , une répartition d'indice dans le cœur décrite par la fonction approchée qui prend en compte les mesures faites sur la préforme, un indice de la gaine de  $1,4100 + 0,0015i$  et une partie sensible métallisée sur 15 mm.

Les constantes diélectriques de l'argent et de l'or utilisées pour effectuer ces calculs ont été estimées à partir des comparaisons entre les simulations de la puissance transmise dans le capteur et les résultats expérimentaux. Ils ne correspondent pas rigoureusement aux données fournies par la littérature puisque celles-ci sont apparentées à des matériaux massifs, ce qui n'est pas le cas des couches minces permettant de générer des plasmons de surface [8].

Les résultats du tableau de la Figure IV.2 ont été calculées à partir de ces valeurs.

Toutes les simulations suivantes seront réalisées à partir des valeurs ci-dessus sauf indications contraires.

Les minima de la puissance lumineuse transmise observés pour certains indices traduisent l'excitation du plasmon. De l'observation des courbes de la Figure IV.9, on peut déduire :



- que les résonances plasmons sont plus larges et moins prononcées pour la fibre que pour le prisme. La moitié de la puissance seulement peut être absorbée au maximum par les ondes de surface du fait de l'impossibilité de contrôler la polarisation des ondes optiques se propageant dans la fibre.
- que les résonances sont plus marquées avec l'argent qu'avec l'or et dans des gammes d'indices différentes.
- que l'épaisseur du métal joue un rôle crucial sur l'efficacité du couplage. Quelle que soit la nature du métal déposé, la résonance la plus aiguë est obtenue pour une épaisseur comprise entre 40 et 50 nm. Pour de plus faibles épaisseurs, on observe un élargissement de la résonance et un minimum moins élevé. Pour des épaisseurs plus importantes, la largeur à mi-hauteur diminue, mais au dépend d'un minimum moins élevé. Le meilleur compromis (entre largeur à mi-hauteur et minimum de la puissance) est ainsi réalisée pour une épaisseur d'une cinquantaine de nm.
- que pour chaque courbe, il existe deux zones relativement linéaires situées autour du minimum de résonance. Ces parties linéaires définissent la gamme d'indice de fonctionnement du capteur : 1,33–1,41.

La résonance est moins prononcée lorsque le métal utilisé est l'or mais son emploi peut s'avérer intéressant. Pour un indice de réfraction du milieu diélectrique extérieur proche de 1,33, seul un film d'or permet de détecter des variations significatives de la puissance transmise. Il est ainsi possible de mesurer des variations d'indice de solutions aqueuses très diluées. On a toutefois vu dans le Chapitre I que des mesures en milieux aqueux ont été réalisées avec un dépôt d'argent en recouvrant le métal d'un diélectrique de haut indice [9], [10].

### **IV.2.2. Fabrication du capteur**

La fabrication d'un capteur à fibre à plasmon de surface consiste simplement à ajouter un dépôt métallique sur un capteur à ondes évanescentes dont la fabrication a été déjà décrite auparavant (Chapitre III, Paragraphe 1.2.). La zone dénudée est également soumise à une solution d'acide sulfochromique puis nettoyée parfaitement avec des solutions successives d'acétone, d'éthanol et d'eau désionisée. La fibre est ensuite introduite dans une machine d'évaporation thermique sous vide.

Un système mécanique permet la rotation de la fibre durant la phase de dépôt pour obtenir un film homogène. La configuration de l'évaporateur limite la longueur totale de la fibre à 21 cm et la longueur de la zone sensible à 5 cm.

Le dépôt du métal est effectué lorsque le vide a atteint une valeur de  $9.10^{-7}$  mbar. Son épaisseur est déterminée par la durée de l'évaporation ainsi que par l'intensité électrique chauffant le creuset et est contrôlée par une mesure en temps réel à l'aide d'un quartz piézo-électrique préalablement étalonné. Des vérifications d'épaisseur réalisées sur des lamelles en verre introduites et mises à proximité de la zone sensible ont montré une très grande reproductibilité des dépôts et une très bonne appréciation de l'épaisseur. Des tests ont en effet été effectués sur un profilomètre (Dektak) ainsi que par microscopie atomique (Atomic Force Microscopy).

### **IV.2.3. Résultats expérimentaux**

#### **IV.3.2.1. Dispositif expérimental**

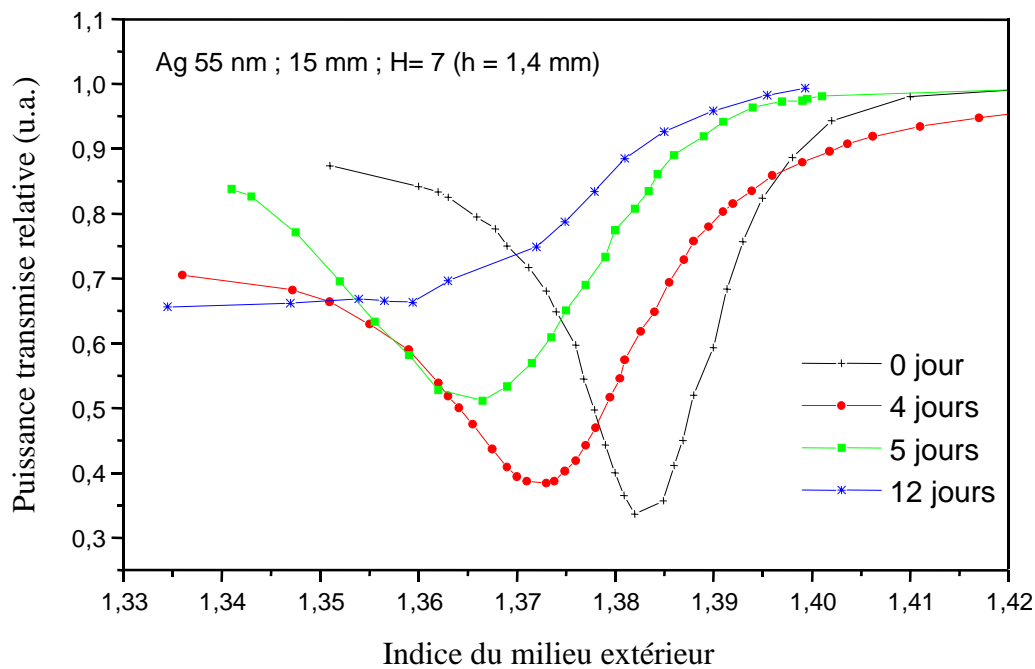
Le dispositif servant à la caractérisation des capteurs fabriqués est le même que celui employé pour la caractérisation du capteur à ondes évanescentes (Chapitre III, Paragraphe 1.1.).

#### **IV.3.2.2. Etudes expérimentales des principaux paramètres**

De nombreux capteurs ont été fabriqués afin de mettre en évidence l'influence de la nature du métal, de son épaisseur, de la distance  $h$  entre la source et la face d'entrée de la fibre sensible, d'un décalage axial de la source, de la longueur de la zone métallisée. Une étude complémentaire pour déterminer la dépendance spectrale du capteur a enfin été menée en modifiant le montage. La fibre IGI a été alors éclairée par une source de lumière blanche et nous avons mesuré les variations de la puissance transmise en fonction de la longueur d'onde pour un indice donné du milieu extérieur.

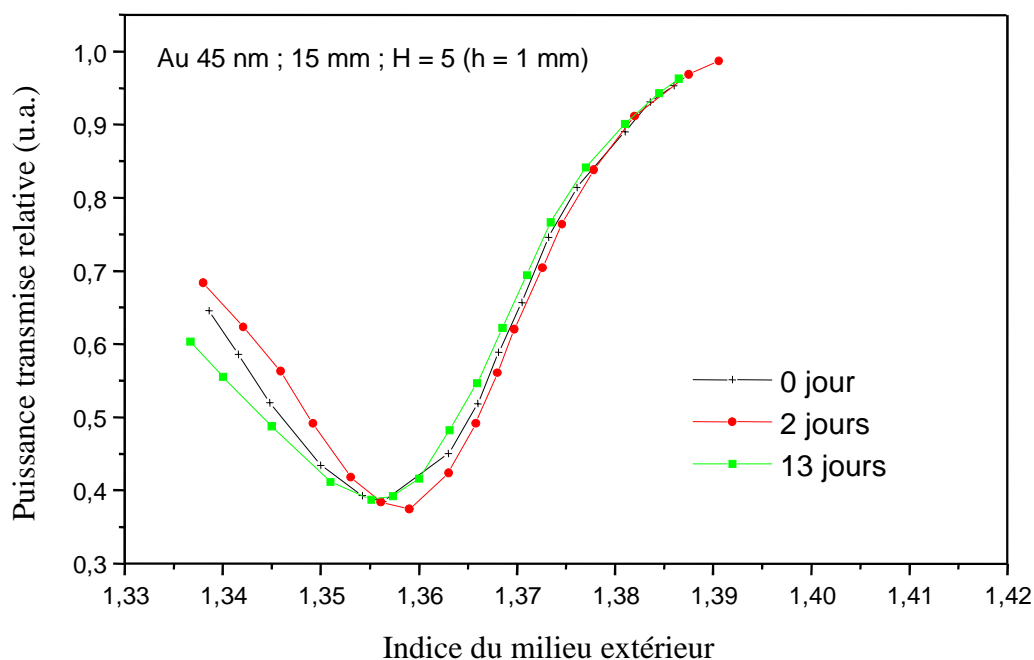
• **Nature du métal**

Les capteurs réalisés avec un dépôt d'or se révèlent beaucoup plus stables dans le temps que ceux métallisés avec un dépôt d'argent. Ce dernier métal se dégrade en effet très rapidement par oxydation s'il n'est pas protégé par une couche protectrice. L'or, quant à lui, ne subit aucune oxydation. La Figure IV.10 illustre l'évolution temporelle de la réponse du capteur métallisé à l'argent dès qu'il est en contact avec un milieu aqueux qu'il soit conservé dans l'air ou dans un liquide. Ce changement si rapide de la qualité du dépôt rend le capteur inutilisable. Une couche protectrice suffisamment fine (quelques nm) pour ne pas perturber optiquement la réponse du capteur mais isolant le métal peut être déposée. Cela nécessite toutefois de nombreuses manipulations et un appareillage spécifique [11] . Nous n'avons donc pas protégé nos couches d'argent et réalisé toutes nos mesures en quelques heures.



**Figure IV.10.** Effet de l'oxydation de l'argent sur la puissance transmise relative du capteur au cours du temps

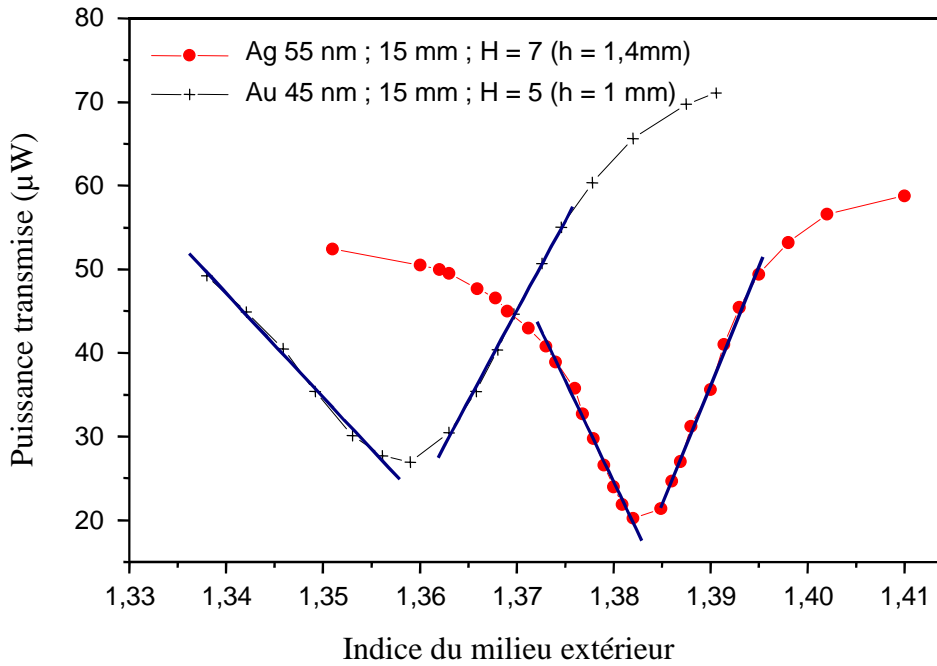
La stabilité au cours du temps de la réponse d'un capteur réalisé avec un dépôt d'or est représentée sur la Figure IV.11.



**Figure IV.11.** Effet de l'oxydation de l'or sur la puissance transmise relative du capteur au cours du temps

On observe que la réponse du capteur reste quasi identique aux incertitudes de mesures près pour une dizaine de jours. Et ceci malgré la présence d'impuretés dans les couches d'or réalisées. En effet, l'évaporateur à disposition ne permet qu'un vide aux alentours de  $9.10^{-7}$  mbar et a servi en outre à déposer en alternance de l'or, de l'argent mais aussi du palladium. La présence de chacun de ces métaux dans l'enceinte peut donc polluer tous les dépôts. Cette pollution s'amplifie avec une élévation de la puissance électrique nécessaire pour chauffer le creuset. Le point d'évaporation de l'or étant plus élevé que celui de l'argent ou du palladium, on peut s'attendre à évaporer des résidus d'argent et de palladium lors d'un dépôt d'or.

Sur la Figure IV.12 sont représentées les variations de la puissance transmise en fonction de l'indice du milieu extérieur pour une fibre où est déposée une couche d'argent ou d'or. Les valeurs des puissances sont celles mesurées directement par le radiomètre.



**Figure IV.12.** Puissance transmise du capteur en fonction d'une variation d'indice du milieu extérieur

Les courbes présentent un minimum pour lequel le capteur est insensible à une faible variation d'indice. En revanche, de part et d'autre de ce minimum, les courbes peuvent être assimilées à des droites, l'une de pente positive et l'autre de pente négative. Nous avons choisi une régression linéaire ne donnant que des coefficients de corrélation supérieurs à 0,995. Il est donc possible de définir deux plages de fonctionnement pour le capteur. La limite de détection du capteur est directement déterminée à partir des pentes de ces droites.

Les limites de détection ainsi que les gammes d'indice correspondant aux résultats de la Figure IV.12 sont indiquées dans le tableau suivant. Les parties hachurées correspondent à des gammes d'indice où la linéarité du capteur est soit trop faible, soit présente une limite de détection trop élevée. Les valeurs notées dans le tableau sont à multiplier par  $10^{-5}$ .

Indice	1,33	1,34	1,35	1,36	1,37	1,38	1,39	1,40	1,41
Or			-16,1		9,3				
Argent						-8,2	7		

**Figure IV.13.** Exemples de limites de détection de variation d'indice de réfraction pour une fibre où a été déposé une fine couche d'or ou d'argent

On observe en analysant le tableau que dans le cas d'un dépôt d'argent la gamme de fonctionnement du capteur est comprise entre 1,372 et 1,395 pour une limite de détection de 7 à  $8 \cdot 10^{-5}$ . La gamme d'indice augmente dans le cas d'un dépôt d'or (1,335 à 1,376) mais les limites de détection sont plus grandes. Ces valeurs présentent les caractéristiques générales d'un tel capteur mais ne correspondent pas à des performances optimales.

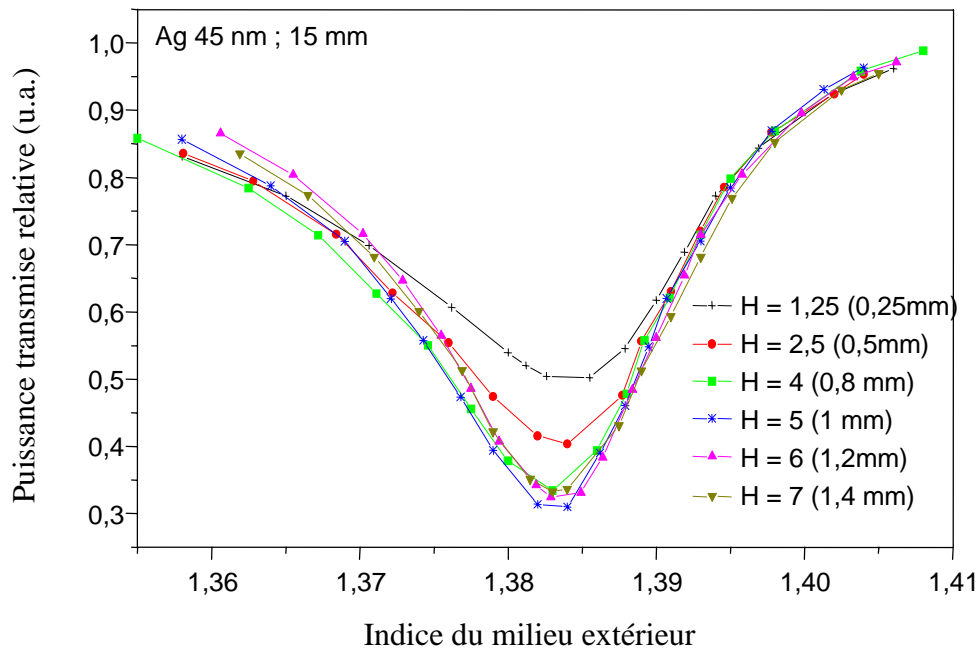
- **Épaisseur du métal**

Des études précédentes ont montré qu'une résonance optimale peut être obtenue pour une épaisseur de l'ordre de 45-55 nm [7]. Cet ordre de grandeur a été confirmé par les simulations (voir Figure IV.9). Nous n'avons par conséquent réalisé que des dépôts ayant des épaisseurs proches de 50 nm.

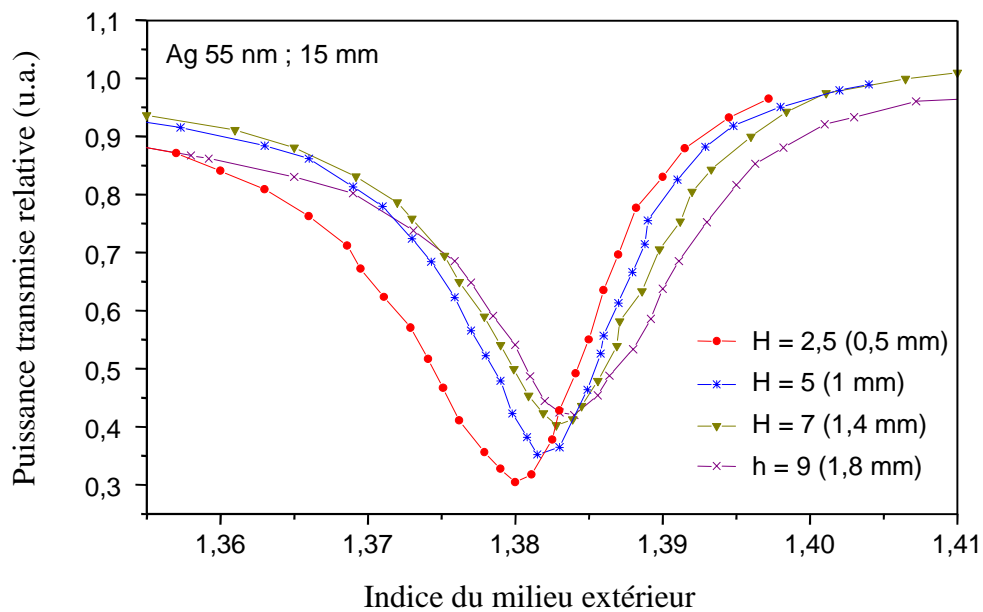
- **Distance H entre la source et la face d'entrée de la fibre**

Il a été démontré (Chapitre II., Paragraphe 2.2.1) que la distance H entre la source et la face d'entrée de la fibre influence très fortement la nature des trajectoires des rayons. Ce paramètre détermine en effet le domaine des angles à l'interface cœur/gaine ou métal. Or on a vu que l'indice effectif de l'onde optique  $y$  est directement lié. Cela doit donc modifier en conséquence la résonance.

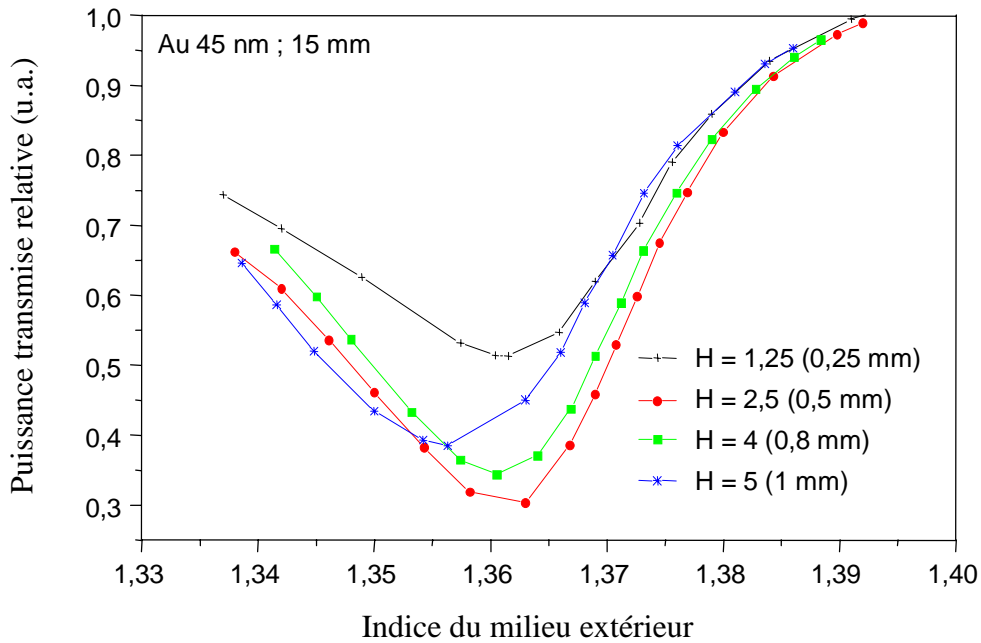
Les Figure IV.14 et Figure IV.15 présentent les modifications de la puissance transmise du capteur pour un dépôt d'argent de 45 nm et de 55 nm. La Figure IV.16 montre l'évolution de la puissance transmise pour un dépôt d'or de 45 nm.



**Figure IV.14.** Evolution de la puissance transmise relative suivant la distance H entre la source et la face d'entrée d'une fibre où a été déposée une couche de 45 nm d'argent



**Figure IV.15.** Evolution de la puissance transmise relative suivant la distance H entre la source et la face d'entrée d'une fibre où a été déposée une couche de 55 nm d'argent



**Figure IV.16.** Evolution de la puissance transmise relative suivant la distance H entre la source et la face d'entrée d'une fibre où a été déposée une couche de 45 nm d'or

On constate une modification très nette de la puissance transmise par le capteur suivant la distance H autant en terme de limite de détection que de gamme d'indice de fonctionnement. La distance optimale est comprise entre 2,5 et 6 (c'est à dire 0,5 et 1,2 mm). Pour une distance inférieure à 2,5, la sensibilité est fortement diminuée puisque l'on observe un élargissement de la résonance et un minimum de puissance moins prononcé. Pour un H supérieur à 6, le même phénomène a lieu mais de façon moins marquée.

Le tableau suivant regroupe les limites de détection les plus basses calculées à partir de ces trois capteurs.

Indice		1,33	1,34	1,35	1,36	1,37	1,38	1,39	1,40	1,41	
Argent 45 nm	H = 5						-10,2		7		
Argent 55 nm	H = 2,5						-8,7		4,9		
Or 45 nm	H = 5			-17,4			8,7				

**Figure IV.17.** Meilleures limites de détection de variation d'indice de réfraction pour une fibre où a été déposée une couche d'or ou d'argent (valeurs à multiplier par  $10^{-5}$ )



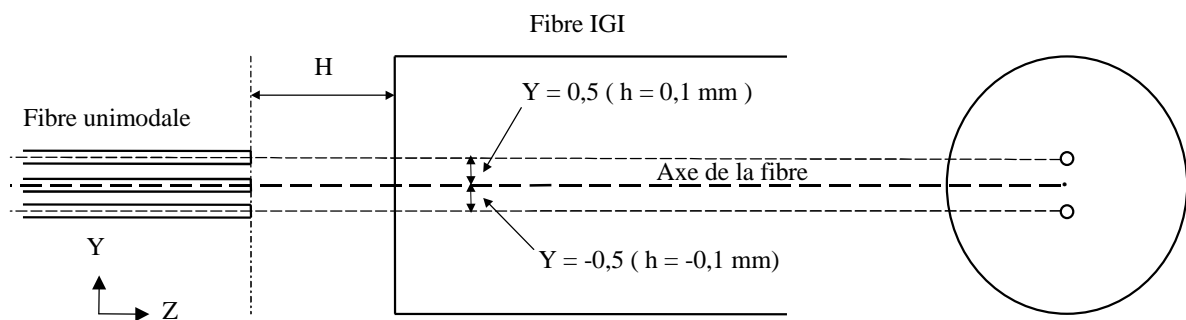
Les ordres de grandeurs des limites de détection sont de 5 à  $9 \cdot 10^{-5}$  (unité d'indice de réfraction) pour les parties linéaires de pente positive des courbes et de  $1 \cdot 10^{-4}$  pour les parties linéaires de pente négative.

On constate également qu'une augmentation de l'épaisseur décale légèrement la gamme d'indice. En revanche les différences de comportement des courbes de résonance pour un H identique peuvent s'expliquer par un désalignement angulaire et axial. L'influence d'un décalage axial de la source est étudiée dans le paragraphe suivant.

Le paramètre H n'est en définitif pas le paramètre limitant comme on a pu l'étudier dans les chapitres II et III. On obtient des réponses identiques du capteur dans une zone relativement large (0,5 à 1,2 mm, c'est à dire  $H = 2,5$  à 6). Cela présente par conséquent un réel avantage pratique puisque le positionnement de la source ne se révèle pas si contraignant.

- **Décalage axial de la source**

Le microscope utilisé pour déterminer la distance h entre les deux fibres permet également de connaître leur décalage axial. Les mesures peuvent être effectuées à 0,03 mm près. La Figure IV.18 illustre le cas d'un décalage vertical réalisé et mesuré grâce aux platines de positionnement X et Y qui supportent les deux fibres.

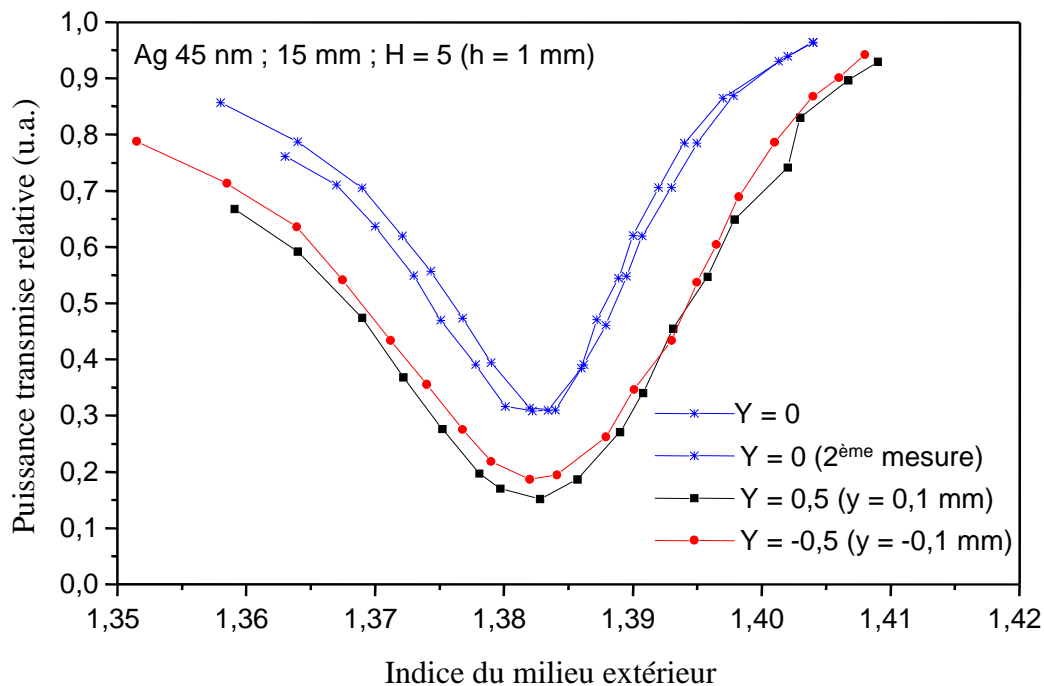


**Figure IV.18.** Décalage axial de la fibre unimodale par rapport à l'axe de la fibre IGI

En revanche ce système ne permet pas d'estimer un décalage angulaire entre les deux fibres.

La Figure IV.19 présente l'évolution de la puissance du capteur en fonction de l'indice pour un décalage vertical de 0,5 (c'est à dire de 0,1 mm) dans le sens positif et négatif. On observe

que le décalage se traduit par un élargissement de la résonance et une diminution de la puissance minimale transmise lorsque l'indice est égal à 1,385.



**Figure IV.19.** Evolution de la puissance transmise relative à un décalage axial de la source de Y de 0,5 c'est à dire de 0,1 mm

Ainsi qu'on pouvait le prévoir, ce comportement ne dépend pas du sens du décalage. Des mesures complémentaires ont montré un comportement analogue jusqu'à un décalage de 0,15 mm par rapport à l'axe de la fibre. Compte tenu du diamètre de la fibre (0,40 mm), un décalage supplémentaire se traduit par une diminution très importante de la puissance quel que soit l'indice.

Un décalage axial permet l'excitation de rayons non méridiens dans la fibre. La propagation de ceux-ci n'a pas été étudiée. Néanmoins, sur la figure précédente, on constate que ces rayons favorisent l'excitation du plasmon de surface.

Le tableau de la Figure IV.20 montre qu'un décalage axial important par rapport à la précision du réglage n'affecte que peu la sensibilité du capteur.

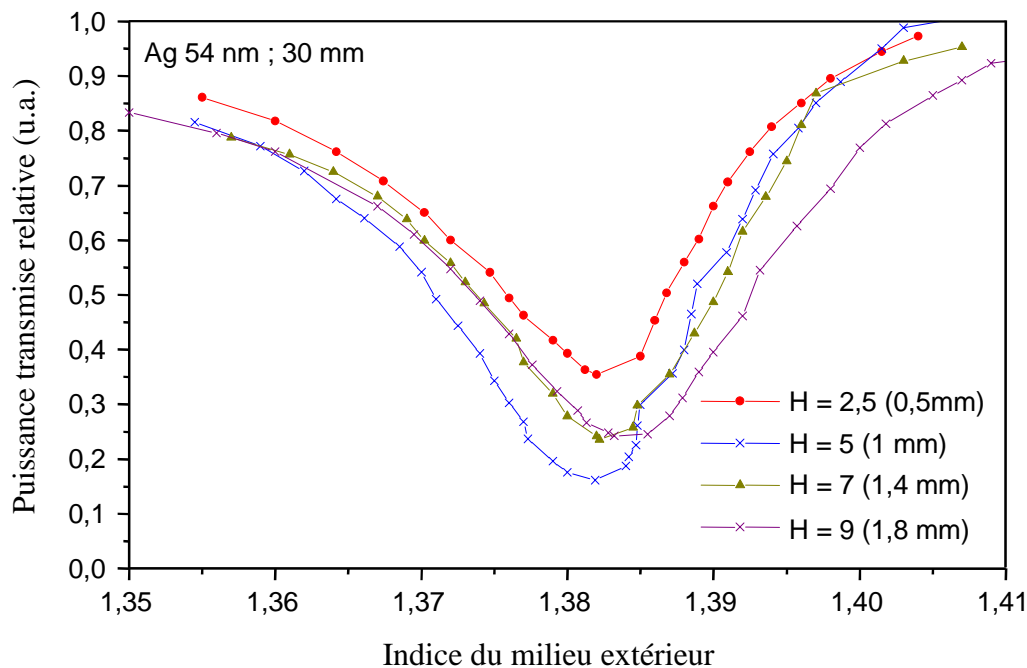
		Indice	1,33	1,34	1,35	1,36	1,37	1,38	1,39	1,40	1,41
Argent 45 nm	Y = 0 (n°1)							-11,2		7	
	Y = 0 (n°2)							-9,8		6,3	
H = 5	Y = 0,5							-12		9,9	
	Y = -0,5							-12,5		8,5	

**Figure IV.20.** Limites de détection de variation d'indice de réfraction pour une fibre où a été déposée une couche de 45 nm d'argent suivant le décalage axial de la source (valeurs à multiplier par  $10^{-5}$ )

Le décalage axial, comme la distance H entre les deux fibres n'est pas un paramètre très critique pour le fonctionnement du capteur.

- **Longueur de la zone métallisée**

Nous n'avons étudié jusqu'à présent que des fibres ayant une longueur de zone sensible  $L_{\text{sensible}}$  de 15 mm. Le dispositif effectuant la rotation de la fibre dans l'évaporateur permet de réaliser un dépôt de métal homogène sur une longueur maximale de 50 mm. Nous avons ainsi fait l'étude de capteurs ayant une longueur de zones sensibles de 30 et 50 mm.

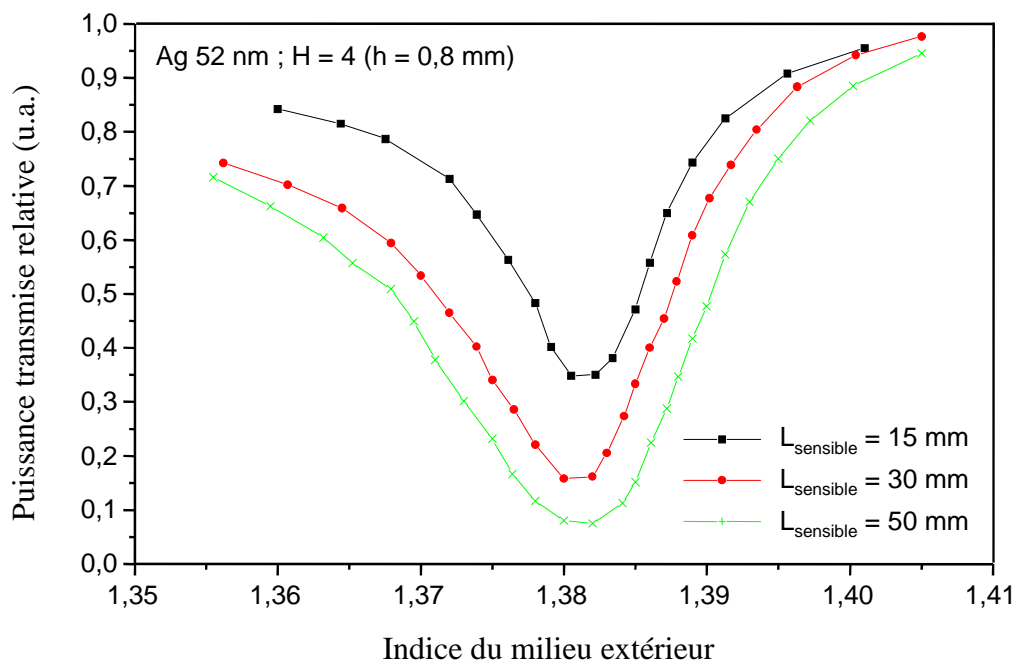


**Figure IV.21.** Evolution de la puissance transmise relative suivant la distance H entre la source et la face d'entrée de la fibre. La zone sensible a une longueur  $L_{\text{sensible}}$  de 30 mm et est recouverte de 54 nm d'argent

La comparaison des Figure IV.15 et IV.21 montre que l'influence du paramètre H sur la puissance transmise est indépendante de la longueur de la zone sensible.

Pour une longueur sensible de 30 mm, la distance optimale est également voisine de 5 (c'est à dire une distance de 1 mm).

Nous avons d'autre part comparé la puissance transmise relative pour des capteurs ayant des caractéristiques identiques (longueur totale, type de métal, épaisseur de dépôt, distance H) mais des longueurs sensibles différentes (Figure IV.22).



**Figure IV.22.** Evolution de la puissance transmise relative en fonction de la longueur  $L_{\text{sensible}}$ . La fibre est recouverte d'une couche d'argent de 52 nm

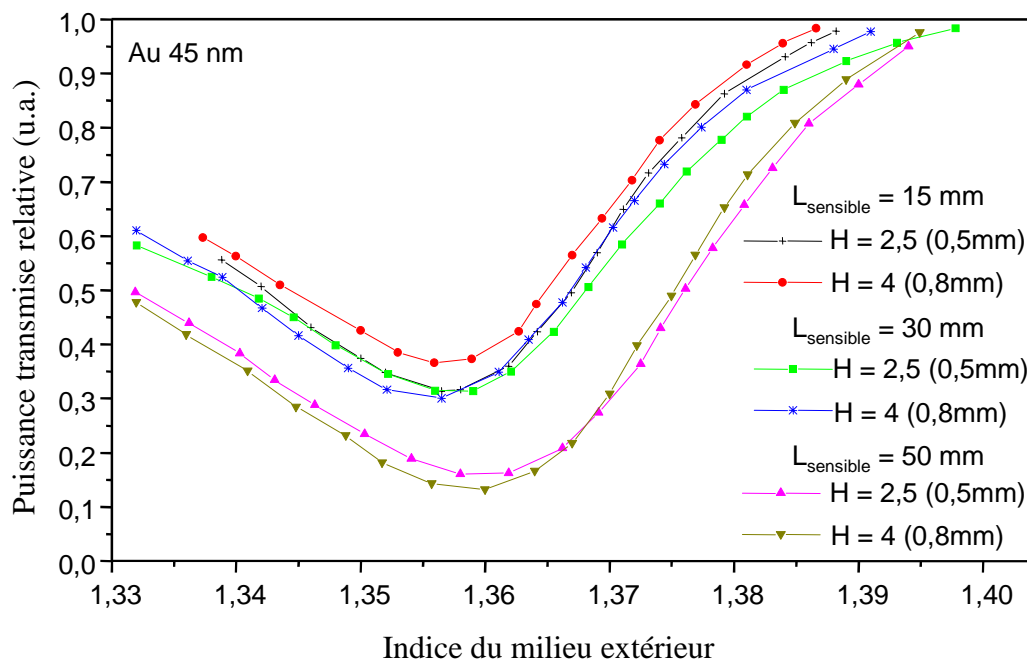
La valeur du minimum de la résonance plasmon diminue avec l'augmentation de la longueur  $L_{\text{sensible}}$ . Le minimum qui se situe pour un dépôt d'argent à un indice de 1,38 décroît de 0,35 à 0,15 puis 0,08 pour des longueurs respectives de 15, 30 puis 50 mm. Cette décroissance n'est pas linéaire suivant la longueur  $L_{\text{sensible}}$ . Cela s'accompagne d'un léger rétrécissement du pic de résonance. Les limites de détection pour les trois capteurs sont présentées sur la Figure IV.23.

		Indice	1,33	1,34	1,35	1,36	1,37	1,38	1,39	1,40	1,41
Argent 52 nm H = 4	$L_{\text{sensible}} = 15 \text{ mm}$							-7,3	5,4		
	$L_{\text{sensible}} = 30 \text{ mm}$						-8,9	5,2			
	$L_{\text{sensible}} = 50 \text{ mm}$						-8,9	5,1			

**Figure IV.23.** Limites de détection de variation d'indice de réfraction pour une fibre où a été déposée une couche d'argent pour différentes longueurs de la zone sensible (valeurs à multiplier par  $10^{-5}$ )

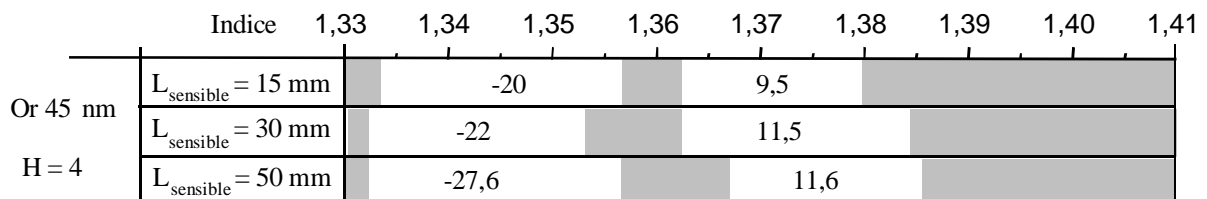
On n'observe pas une amélioration significative des performances du capteur en augmentant la longueur de la zone sensible. L'avantage réside dans le fait que la plage d'indice de fonctionnement du capteur est plus importante. Mais il faut prendre en compte la fragilité du capteur qui croît lorsque la zone dénudée est grande et la nécessité d'avoir un volume plus élevé d'échantillon à analyser. La configuration qui a été choisie est donc celle ayant une zone sensible de 15 mm.

Nous n'avons pas obtenu des résultats tout à fait similaires avec un dépôt d'or (Figure IV.24).



**Figure IV.24.** Evolution de la puissance transmise relative en fonction de la longueur  $L_{\text{sensible}}$  pour différentes positions H de la source

Quelle que soit la longueur de la zone sensible, le pic de résonance a lieu autour de 1,36. Mais les courbes de résonance pour des longueurs  $L_{\text{sensible}}$  de 15 et 30 mm sont identiques quelle que soit la distance d'excitation. Ces données sont en contradiction notoire avec celles obtenues avec un dépôt d'argent. On observe néanmoins une diminution de la puissance transmise relative de 0,3 à 0,15 pour un accroissement de la longueur sensible de 30 à 50 mm.



**Figure IV.25.** Limites de détection de variation d'indice de réfraction pour une fibre où a été déposée une couche d'or pour différentes longueurs de la zone sensible (valeurs à multiplier par  $10^{-5}$ )

Dans le cas d'un dépôt d'or, l'augmentation de la longueur de la zone sensible dégrade sensiblement les limites de détection (Figure IV.25). La mauvaise qualité de certains dépôts d'or peut expliquer la différence observée entre le cas de l'or et de l'argent ainsi que la diminution de sensibilité.

Une augmentation de la longueur de la zone sensible entraîne un accroissement du nombre de réflexions des rayons à l'interface cœur/métal. Cela accentue évidemment le phénomène de plasmon de surface. Des rayons ne se réfléchissant pas sur la zone sensible auparavant, sont susceptibles de le faire. De plus, les rayons de faibles périodes peuvent subir plusieurs réflexions sur cette zone, entraînant une absorption supplémentaire de la composante TM. Ce dernier phénomène n'explique pas toutefois une telle diminution.

#### **IV.2.4. Interprétation de la valeur minimale de P**

Tous les résultats expérimentaux présentés dans le paragraphe 2.3 montrent que la valeur minimale de la puissance lumineuse relative transmise par la fibre IGI est inférieure à 0,5. Ce résultat est inattendu, puisque l'excitation du plasmon de surface n'a lieu que pour la

polarisation TM. Les simulations (Figure IV.9) montrent effectivement que les courbes présentant les résonances les plus prononcées ont un minimum de puissance supérieur à 0,5. Ces résultats expérimentaux peuvent être expliqués par une conversion de polarisation TE en polarisation TM entre deux réflexions successives. L'onde polarisée TE, totalement réfléchi à la première réflexion à l'interface cœur/métal change partiellement d'état de polarisation et devient pour partie une onde polarisée TM qui peut être absorbée lors de la réflexion suivante. Dans le cas où un rayon lumineux subit plus de deux réflexions sur la zone métallisée, ce phénomène amplifie la résonance. C'est bien ce que l'on observe quand on augmente la longueur de la zone sensible (Figure IV.22).

- **Simulations**

Nous avons cherché à prendre en compte cette conversion dans les simulations. Elle est traduite par un coefficient de conversion empirique  $\zeta$  correspondant au pourcentage d'onde polarisée TE qui à chaque réflexion sur le métal est convertie en onde polarisée TM.

Sans tenir compte de cette conversion, la puissance théorique est déterminée par le produit des coefficients de réflexion (Chapitre III.). Dans notre calcul, chaque onde est décomposée en composante TE et TM. La contribution de la polarisation TE à la puissance transmise est proportionnelle à

$$(IV-7) \quad R_{gTE}^{N_g} \cdot R_{mTE}^{N_m}$$

où  $R_{gTE}$  et  $R_{mTE}$  sont respectivement les coefficients de réflexion d'ondes polarisées TE à l'interface cœur/gaine et cœur/métal.  $N_g$  et  $N_m$  sont les nombres de réflexions ayant lieu sur chacune de ces deux interfaces.

La contribution de la polarisation TM à la puissance s'écrit de la même façon :

$$(IV-8) \quad P_{TM} \propto R_{gTM}^{N_g} \cdot R_{mTM}^{N_m}$$

Pour prendre en compte la conversion nous avons procédé de la manière suivante :

Nous n'avons pris en compte que la conversion de polarisation de TE à TM, ce qui est justifié par le fait que le coefficient  $R_{mTM}$  à la résonance est très proche de zéro. La contribution TM étant presque entièrement absorbée par le plasmon, la conversion de polarisation de TM à TE est considéré comme négligeable.

A la première réflexion sur la partie métallique, les contributions TE et TM sont considérées comme étant égales puisqu'elles n'ont subi que des réflexions sur la gaine, diélectrique pour lequel le coefficient de réflexion est indépendant de la polarisation.

Par la suite, nous allons nous intéresser uniquement à la contribution TE arrivant à l'interface cœur/métal. Les différentes étapes du processus de prise en compte d'une conversion TE vers TM sont décrites dans le tableau suivant :

	TE	TM
Incidente	1	
1 <sup>ère</sup> réflexion	$R_{mTE}$	
Conversion	$(1-\zeta) \cdot R_{mTE}$	$\zeta \cdot R_{mTE}$
2 <sup>ème</sup> réflexion	$(1-\zeta) \cdot R_{mTE}^2$	$\zeta \cdot R_{mTE} \cdot R_{mTM}$
Conversion	$(1-\zeta)^2 \cdot R_{mTE}^2$	$\zeta \cdot (1-\zeta) \cdot R_{mTE}^2 + \zeta \cdot R_{mTE} \cdot R_{mTM}$
3 <sup>ème</sup> réflexion	$(1-\zeta)^2 \cdot R_{mTE}^3$	$\zeta \cdot (1-\zeta) \cdot R_{mTE}^2 \cdot R_{mTM} + \zeta \cdot R_{mTE} \cdot R_{mTM}^2$
Etc...	Etc..	Etc...

**Figure IV.26.** Tableau récapitulatif du calcul des coefficients de réflexion en appliquant un coefficient de conversion  $\zeta$  sur la contribution TE

La lumière incidente a une contribution TE de un. A la première réflexion, le coefficient de réflexion de cette onde vaut  $R_{mTE}$ .

Nous appliquons ensuite la conversion. Pour cela, nous avons divisé la contribution TE en deux parties après cette première réflexion :

- une composante qui sera considérée comme la partie TE et qui vaudra  $(1-\zeta) \cdot R_{mTE}$
- une composante TM :  $\zeta \cdot R_{mTE}$ .

Lors de la deuxième réflexion, la composante TE va subir un coefficient de réflexion  $R_{mTE}$  alors que la composante TM va subir un coefficient de réflexion  $R_{mTM}$ .

Après la deuxième réflexion, la contribution TE totale vaut :  $(1-\zeta) \cdot R_{mTE} \cdot R_{mTE}$ .

La contribution TM vaut :  $\zeta \cdot R_{mTE} \cdot R_{mTM}$ .

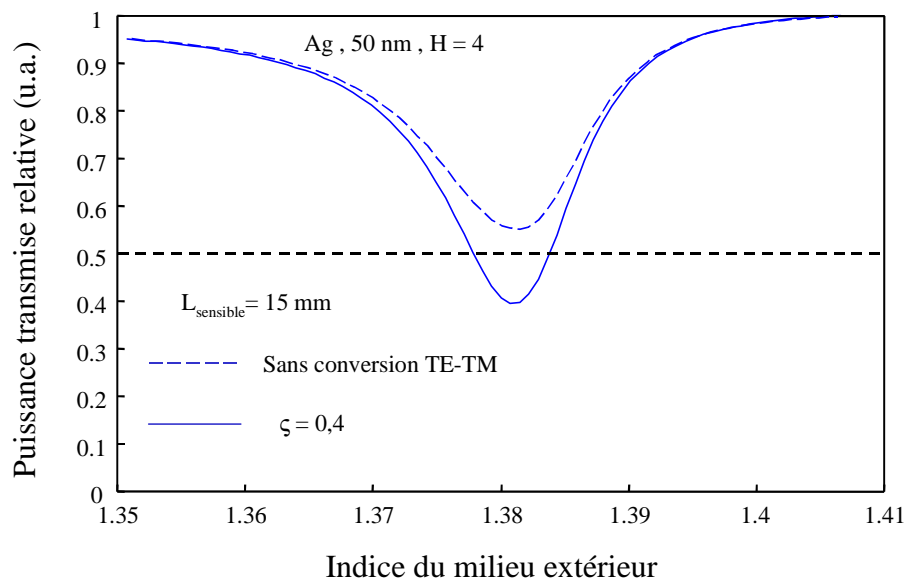


Si l'on poursuit le processus, la contribution TE précédente est divisée à nouveau en deux parties, une partie TE :  $(1-\zeta)^2 \cdot R_{mTE}^2$  et une partie TM :  $\zeta \cdot (1-\zeta) \cdot R_{mTE}^2 + \zeta \cdot R_{mTE} \cdot R_{mTM}$ .

Après  $N_m$  réflexions sur la zone sensible, la contribution TE est :  $((1-\zeta) \cdot R_{mTE})^{N_m}$ .

Le calcul de la contribution TM nécessite l'écriture d'un algorithme simple.

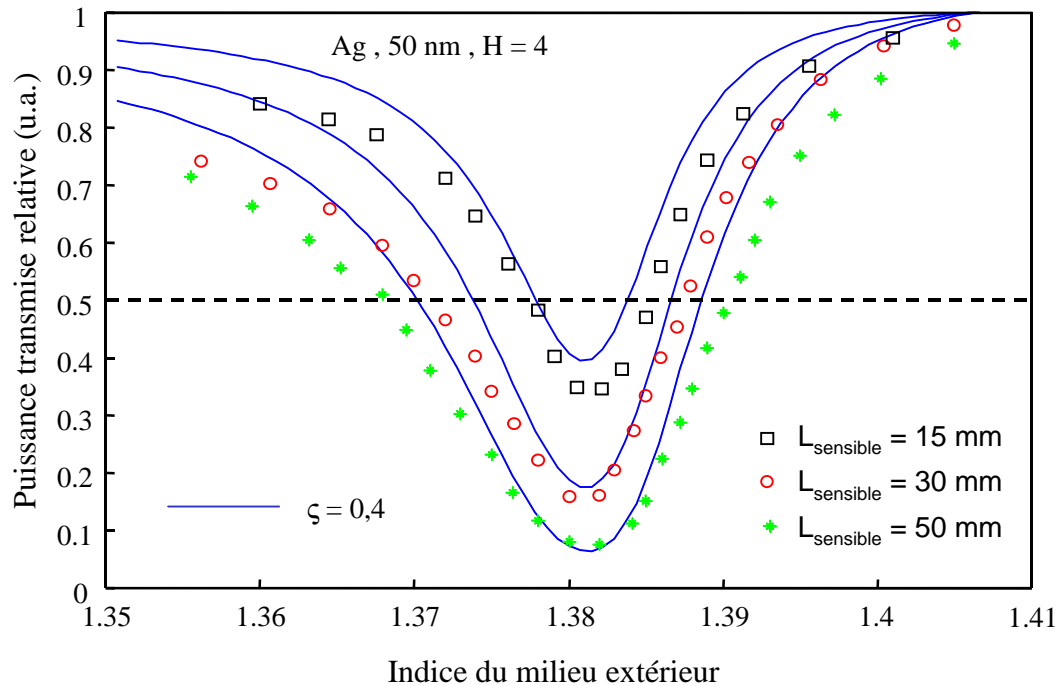
Nous avons représenté en pointillé le résultat du calcul de la puissance transmise relative lorsque l'on ne tient pas compte de la conversion pour une longueur de la zone sensible de 15 mm. Le minimum de résonance plasmon est comme attendu au dessus de 0,5. On constate qu'en augmentant la valeur de ce coefficient, il est possible d'abaisser ce minimum en dessous de 0,5.



**Figure IV.27.** Puissance transmise relative calculée en fonction de l'indice du milieu extérieur sans conversion TE-TM et avec un coefficient de conversion de 0,4

- **Comparaison calculs-expériences**

Nous avons cherché à déterminer la valeur du coefficient de conversion  $\zeta$  de manière empirique par comparaison avec les courbes expérimentales obtenues pour trois capteurs ayant des longueurs de zone sensibles différentes (Figure IV.22). Les courbes théoriques se rapprochant le plus des résultats expérimentaux sont tracées en trait plein sur la Figure IV.28.



**Figure IV.28.** Puissance transmise relative pour différentes longueurs de la zone sensible où a été déposée une couche d'argent de 50 nm ( $\epsilon_{\text{Ag}} = -20+1,25i$ )

Nous avons trouvé un coefficient de conversion TE vers TM de 0,4. Cela signifie que 40% d'onde polarisée TE se transforme en onde polarisée TM à chaque réflexion sur la zone métallisée. Ce phénomène a lieu à chaque réflexion.

La Figure IV.28 montre les limites de la simulation.

- Les minima des résonances des courbes théoriques et expérimentales sont en bonne concordance. Les données expérimentales présentent des minima moins élevés qui peuvent s'expliquer par un décalage axial et angulaire de la source qui n'est pas non plus parfaitement ponctuelle. On a vérifié en effet qu'un décalage axial entraîne un abaissement de la puissance transmise et l'influence du pic central dans ce phénomène.
- La largeur à mi-hauteur est définie par la valeur de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique du métal. Plus celle-ci est importante, plus la résonance s'élargit. On a pu constater l'effet du vieillissement de la couche d'argent et observer un élargissement de la résonance très rapide au cours du temps. Nous n'avons par conséquent pas cherché à prendre en compte ce phénomène par le choix d'une valeur plus élevée dans le calcul.

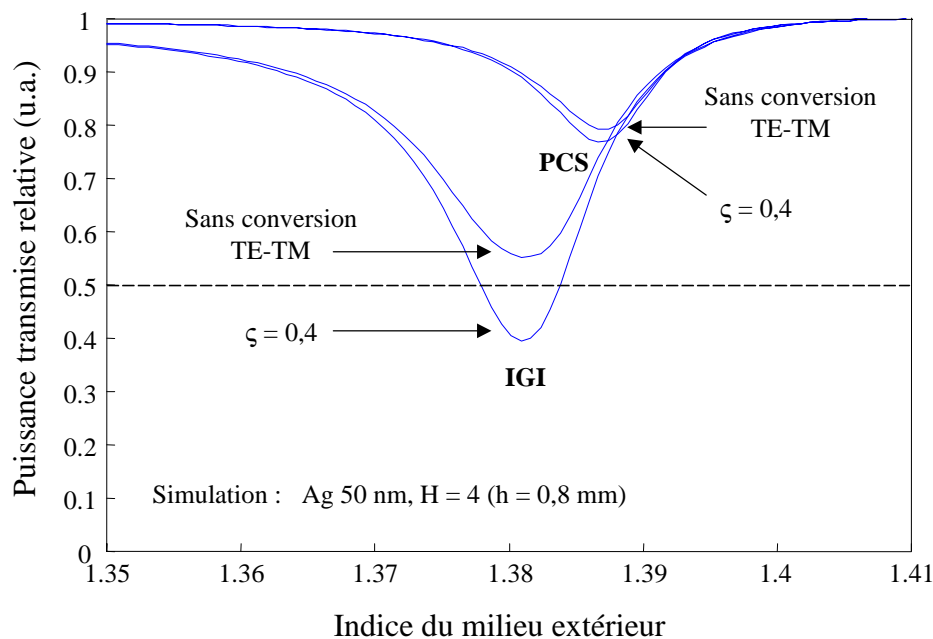
Ces résultats tendent à prouver la véracité de l'hypothèse d'une conversion TE-TM. Il apparaît toutefois difficile de connaître l'origine exacte de cette conversion. Les effets du pic central ou de défauts locaux dus aux imperfections du gradient de la fibre sur une variation de

polarisation des ondes se propageant dans la fibre peuvent expliquer ce phénomène qui existe de toute façon dans les fibres à saut d'indice classique.

Ce phénomène est par ailleurs très favorable pour une application capteur et apparaît comme une constatation inédite des propriétés observées jusqu'à présent dans les capteurs à fibres à plasmon de surface.

- **Coefficient de conversion TE-TM pour une fibre PCS**

Nous avons appliqué un coefficient de conversion TE-TM de 0,4 au calcul de la puissance relative transmise dans le cas d'une fibre PCS (Figure IV.29). La réponse donnée par une fibre IGI dans les mêmes conditions est aussi représentée.



**Figure IV.29.** Effet du coefficient de conversion TE-TM  $\zeta$  sur la puissance relative transmise simulée sur une fibre IGI et PCS pour un dépôt d'argent ( $\epsilon_{Ag} = -20+1,25i$ ). La longueur de la zone sensible est de 15 mm

Si l'on applique un coefficient  $\zeta$  de 0,4 à une fibre PCS, la variation de la réponse du capteur est très faible. On observe en revanche pour une fibre IGI un changement important. Le minimum de la résonance plasmon passe en effet au dessous de 0,5. Ce résultat apparaît indépendant des défauts inhérents à la fibre IGI (pic central, inhomogénéité du gradient) qui pourraient expliquer une telle chute de puissance. Il s'agit donc bien d'un effet provoqué par

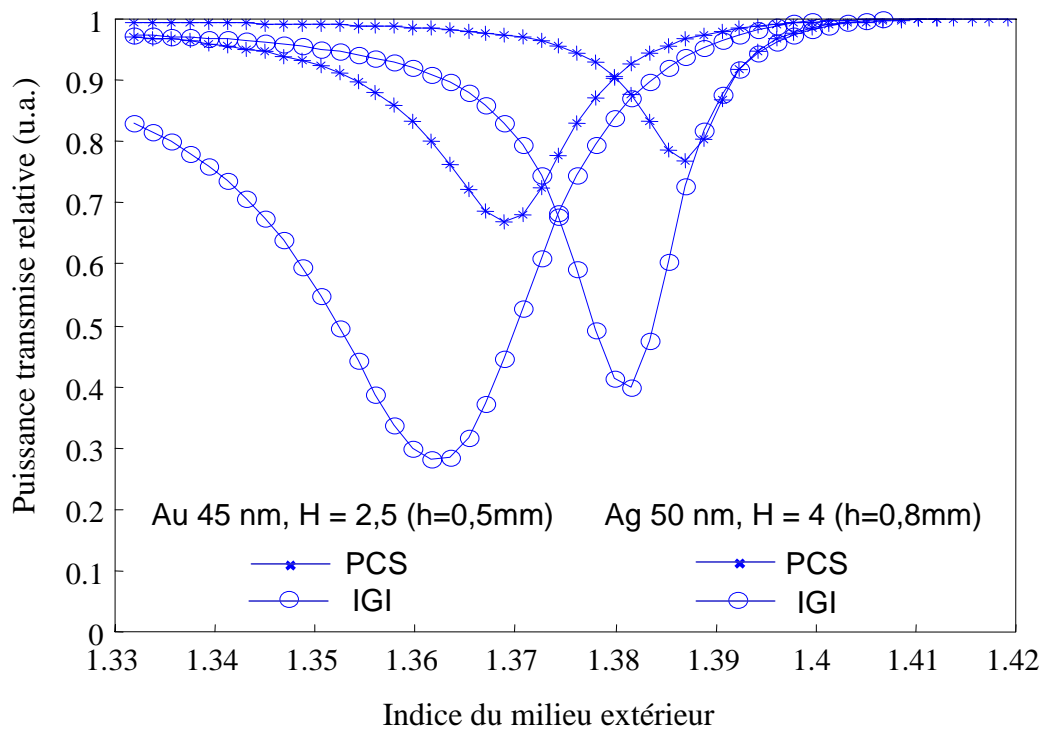
les propriétés intrinsèques de la fibre IGI dû à son gradient d'indice particulier associé à une excitation optique spécifique (point source).

### **IV.2.5. Comparaison des performances entre une fibre PCS et IGI**

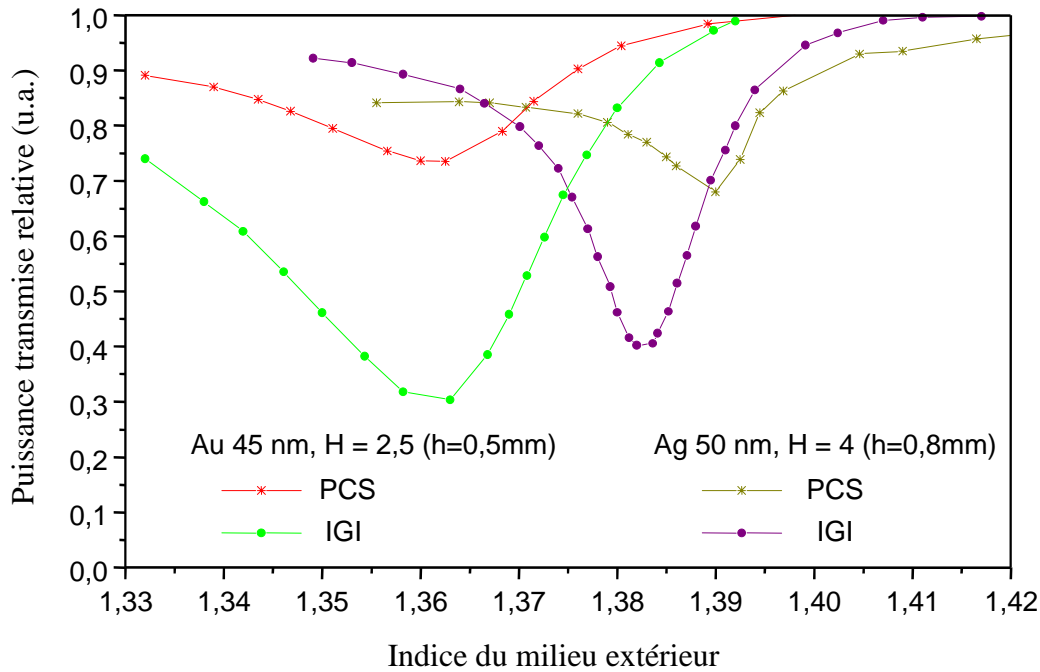
Des capteurs à fibre PCS ont été réalisés et étudiés en parallèle avec ceux synthétisés avec une fibre IGI dont nous avons présenté l'étude dans les paragraphes précédents.

Le but n'était pas d'étudier en détail la réponse du capteur à fibre PCS à plasmon de surface mais de montrer les différences fondamentales et importantes obtenues avec un capteur à fibre IGI.

Les courbes des Figure IV.30 et Figure IV.31 comparent les réponses obtenues (aussi bien théoriques qu'expérimentales) pour les deux types de fibre.



**Figure IV.30.** Simulation de la puissance transmise relative pour une fibre PCS et une fibre IGI pour un dépôt d'argent ( $\epsilon_{Ag} = -20+1,25i$ ) et un dépôt d'or ( $\epsilon_{Au} = -14,5+1,25i$ ). La longueur de la zone sensible est de 15 mm. Un coefficient de conversion de 0,4 a été appliqué



**Figure IV.31.** Comparaison de la puissance relative transmise entre une fibre PCS et une fibre IGI pour un dépôt d'argent et un dépôt d'or. La longueur de la zone sensible est de 15 mm

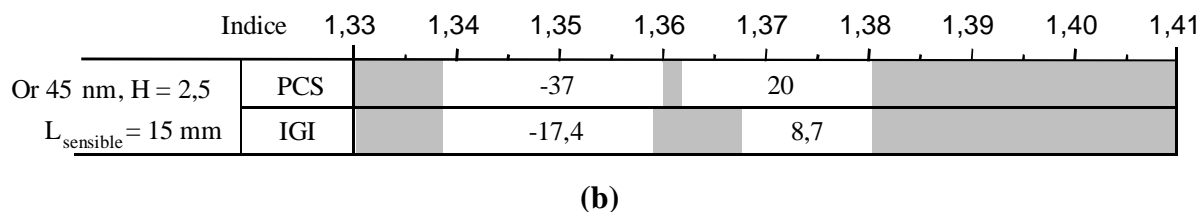
On observe dans le cas de la fibre PCS un décalage vers les hauts indices de la zone de fonctionnement du capteur. Le minimum de résonance autour duquel le capteur est opérationnel se situe aux alentours de 1,36 pour l'or et de 1,39 pour l'argent. Avec toutefois une exception pour le cas de l'or. Dans ce cas, le minimum se situe vers 1,35 à la différence de la simulation qui le place à 1,36.

La résonance est de 2 à 2,5 fois plus aiguë pour la fibre IGI. La puissance relative transmise passe de 0,3 à 0,7 pour un dépôt d'or et de 0,4 à 0,65 pour un dépôt d'argent.

Concernant les limites de détection, quel que soit le métal, on gagne un facteur de 2 à 3 en utilisant une fibre IGI par rapport à une fibre à saut d'indice classique (Figure IV.32).

		Indice	1,33	1,34	1,35	1,36	1,37	1,38	1,39	1,40	1,41
Argent 50 nm, H = 4 $L_{\text{sensible}} = 15 \text{ mm}$	PCS								-28,3	11,8	
	IGI							-8	7,3		

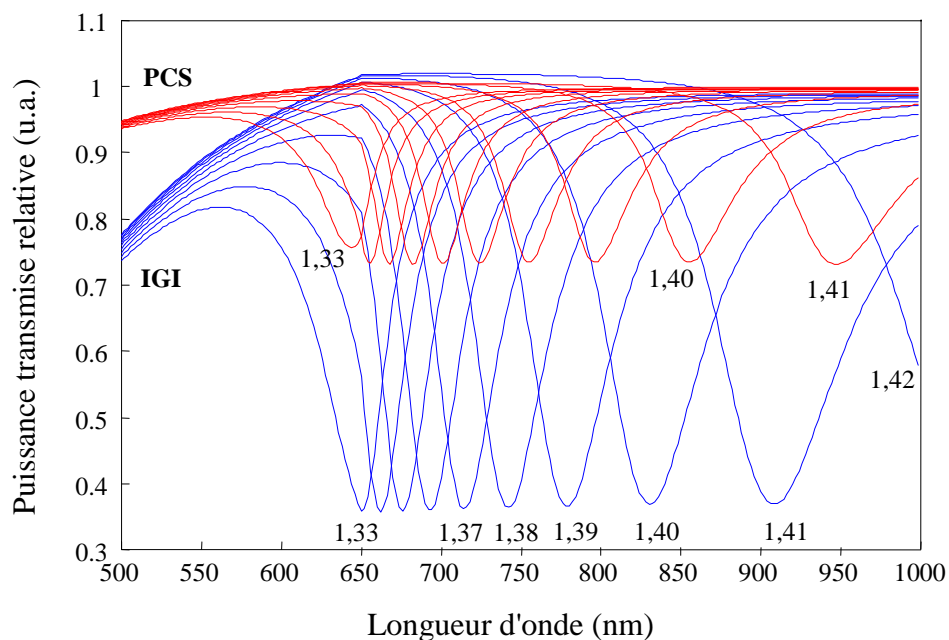
(a)



**Figure IV.32.** Limites de détection de variation d'indice de réfraction pour des fibres PCS et IGI ou ont été déposées une couche d'argent (a) ou d'or (b) (valeurs à multiplier par  $10^{-5}$ )

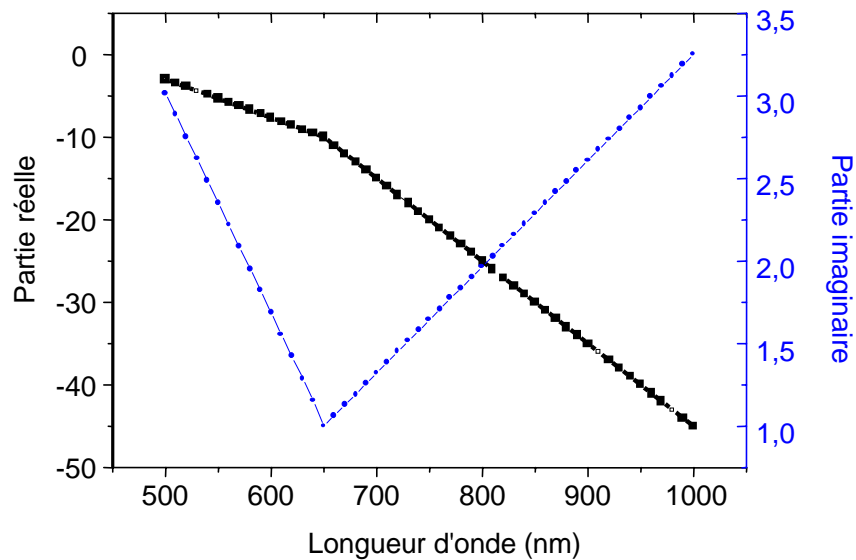
### IV.2.6. Etude de la réponse spectrale du capteur

Nous avons jusqu'à présent travaillé à longueur d'onde fixe (670 nm). Un autre mode de travail est possible. Il consiste à étudier la réponse spectrale du capteur éclairé en lumière blanche pour différents indices de réfraction du milieu extérieur [12]. La Figure IV.33 montre que le minimum de résonance du plasmon se déplace vers les hautes longueurs d'onde quand l'indice de réfraction du milieu extérieur augmente.



**Figure IV.33.** Puissance relative transmise théorique fonction de la longueur d'onde pour une fibre IGI et PCS recouverte de 50 nm d'or pour différents indices du milieu extérieur (de 1,33 à 1,42 par pas de 0,01 unité d'indice de réfraction)

Pour le tracé de ces courbes, il a fallu prendre en compte la dépendance en longueur d'onde de la constante diélectrique du métal. La Figure IV.34 montre l'allure des parties réelle et imaginaire pour l'or en fonction de la longueur d'onde. Ces courbes ont été obtenues en linéarisant les courbes fournies par la littérature pour des composés massifs (Annexe B et [8]).



**Figure IV.34.** Constante diélectrique (parties réelle et imaginaire) de l'or fonction de la longueur d'onde utilisée pour la simulation (fonction ajustée d'après Palik (Annexe B), [8])

La Figure IV.33 montre que la résonance est beaucoup plus prononcée dans une fibre IGI (la puissance lumineuse relative est inférieure à 50 %). Toutefois, on observe qu'en terme de sensibilité la fibre PCS semble la plus performante (et ce d'autant plus que l'on désire mesurer des indices élevés). En effet, le pic de résonance pour un indice de 1,33 est à 650 nm pour les deux fibres. Pour un indice de 1,41, le pic se décale à 910 nm pour la fibre IGI alors qu'il se décale à 950 nm pour la fibre PCS.

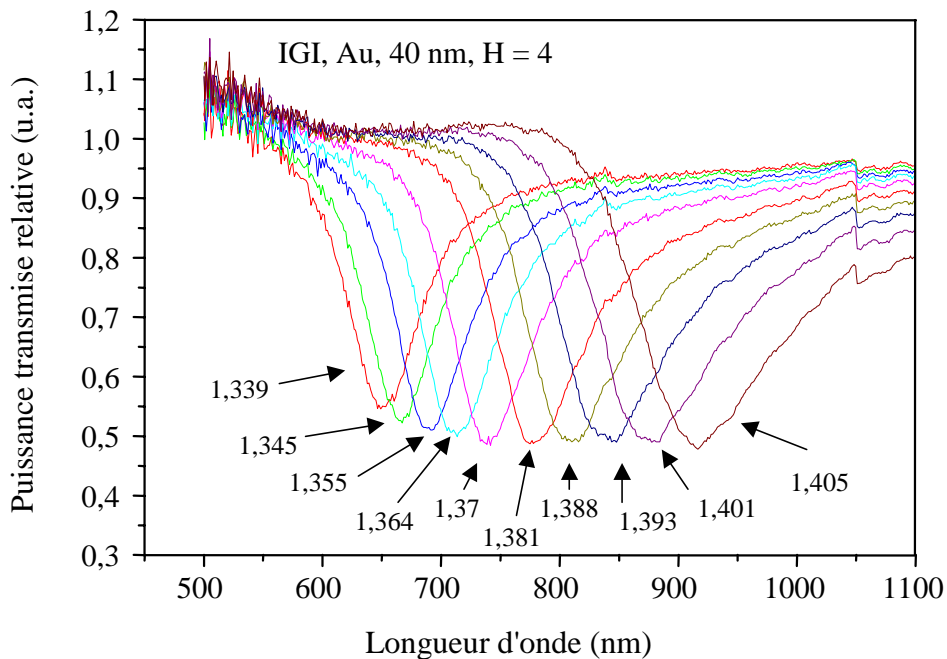
De plus, on peut noter que changer la longueur d'onde de travail permet de changer la gamme d'indice de réfraction. Par exemple à 750 nm, la gamme d'indice avec l'or est la même que celle avec l'argent à 670 nm. On pourrait ainsi s'affranchir des problèmes d'oxydation de la couche d'argent.

### IV.6.2.1. Dispositif expérimental

Le nouveau dispositif nécessite l'injection d'une lumière blanche et la mesure de la réponse du capteur en fonction de la longueur d'onde. Nous avons opté pour l'utilisation d'une lampe halogène au tungstène qui émet sur une gamme de longueur d'onde allant de 400 à 1800 nm. Des filtres permettent de sélectionner une gamme de longueur d'onde plus spécifique. Une fibre multimodale peut être directement connectée à l'intérieur de la source. Un analyseur de spectre a été utilisé en sortie de la fibre sensible pour collecter la puissance lumineuse pour chaque longueur d'onde (entre 400 et 1800 nm).

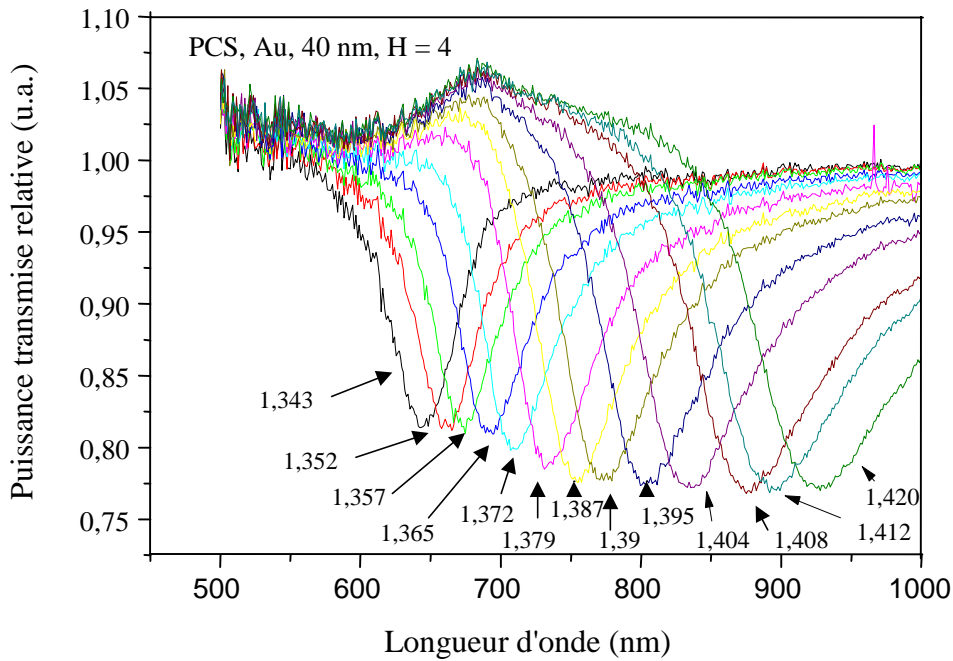
### IV.6.2.2. Résultats et analyses

Nous avons réalisé les mesures de la manière suivante. La réponse spectrale de la fibre dans l'air a été choisie comme signal de référence. Nous avons par la suite mesuré la variation de la réponse en faisant varier l'indice du milieu extérieur par un mélange d'eau et de glycérol. Les réponses enregistrées pour une fibre IGI et une fibre PCS sont représentées sur les Figure IV.35 et Figure IV.36. Elles sont normalisées par rapport au signal obtenu dans l'air.



**Figure IV.35.** Puissance relative transmise par une fibre IGI en fonction de la longueur d'onde ( $L_{\text{sensible}} = 15 \text{ mm}$ , Epaisseur d'or = 40 nm, H = 4)

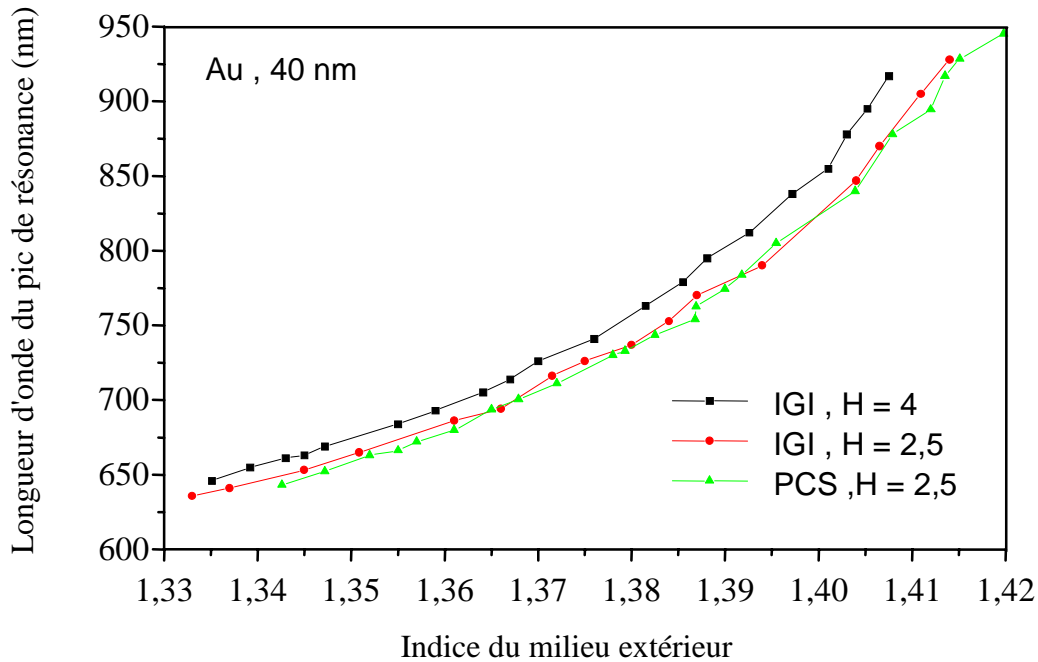




**Figure IV.36.** Puissance relative transmise par une fibre PCS en fonction de la longueur d'onde

On peut remarquer tout d'abord que la résonance est plus prononcée avec la fibre IGI qu'avec la fibre PCS, ainsi qu'on a pu l'observer précédemment en travaillant avec une longueur d'onde de 670 nm. En revanche, la puissance minimale n'est pas inférieure à 0,5 malgré la conversion TE-TM. On peut expliquer ce résultat par le fait que l'épaisseur de la couche d'or est telle que le coefficient de réflexion  $R_{mTM}$  est différent de zéro.

Enfin on peut s'apercevoir sur la Figure IV.37 que les sensibilités des deux fibres sont identiques. Pour une résolution de l'analyseur de spectre de 0,25 nm, la sensibilité est comprise entre  $1,4 \cdot 10^{-4}$  et  $4 \cdot 10^{-5}$  unité d'indice de réfraction dans une gamme d'indice de 1,33 à 1,41.



**Figure IV.37.** Réponse expérimentale du capteur à une variation de l'indice du milieu extérieur par la mesure de la variation du pic de résonance (pour une fibre IGI et PCS)

Les résultats pour la fibre PCS sont tout à fait comparables à ceux obtenus par Jorgenson avec un montage analogue [13].

L'analyse spectrale de la réponse du capteur à fibre IGI nous montre ainsi que dans cette configuration, le profil original de la fibre n'apporte aucune amélioration. Les sensibilités mesurées sont tout de même meilleures que celles attendues par les simulations par rapport à une fibre PCS standard.

### IV.3. Conclusion

*L'excitation de plasmons de surface à l'aide d'une fibre optique est un phénomène qui a fait l'objet d'études depuis une dizaine d'années. Dans ce chapitre, nous avons montré que l'emploi d'une fibre à profil à gradient d'indice inversé associé à une source lumineuse ponctuelle placée à quelques millimètres de la face d'entrée de la fibre IGI permet de minimiser le domaine des angles à l'interface cœur/gaine ou zone métallique et d'augmenter par conséquent la sensibilité du capteur. Les différentes expériences réalisées ont permis de*

*montrer sa capacité à mesurer soit l'indice d'un milieu, soit sa variation dans un domaine compris entre 1,33 et 1,40 avec une limite de résolution de  $4.10^{-5}$  (unité d'indice de réfraction). Nous avons de même démontré que la structure la plus performante est constituée d'une zone sensible de 15 mm recouverte de 50 nm d'or. La puissance lumineuse relative transmise par une fibre IGI lors de la résonance est inférieure à 0,5 alors que seule la contribution TM peut exciter un plasmon de surface. Nous avons suggéré l'effet de la conversion de polarisation pour interpréter ce résultat. Les simulations réalisées vont dans ce sens et montrent que cet effet est inhérent aux caractéristiques de la fibre IGI.*

*Le dispositif de mesure est très simple, compact et permet de réaliser des mesures déportées. L'utilisation d'une fibre IGI a augmenté la limite de résolution d'un facteur trois par rapport à une fibre à saut d'indice standard.*

*Des applications pratiques de ce capteur dans un milieu liquide sont présentées dans le chapitre suivant.*

## **IV.4. Bibliographie**

- [1] R. Ulrich, Theory of the prism-film coupler by plane-wave analysis, *Journal Optic Society America*, 60/10, 1337-1350, (1970)
- [2] E. Kretschmann, H. Raether, Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light, *Z. Naturforsch.*, 23A, 2135-2136, (1968)
- [3] A. Otto, Excitation of surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection, *Z. Physik*, 216, 398-410, (1968)
- [4] A.D. Boardman (Ed.), *Electromagnetic surface modes*, John Wiley and Sons, (1982)
- [5] *Surface plasmon resonance (SPR) optical sensors, Current Technology and Applications, Sensors and Actuators B 54, Special Issue* (1999)
- [6] A. Trouillet, *Réalisation de guides optiques plans en polymères non linéaires. Application à la modulation électrooptique de plasmons de surface à faibles pertes*, Thèse, Université de Saint-Etienne, (1994)
- [7] C. Veillas, *Etude d'un capteur à fibre optique métallisée pour la détection d'espèces chimiques*, Diplôme d'Université de Recherche, Université Jean Monnet, Saint Etienne (1997)
- [8] *Handbook of Optical Constants of Solids I et II*. Edité par E.D. Palik, Academic Press Inc., (1985)
- [9] W.B. Lin, M. Lacroix, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire, Development of a fiber-optic sensor based on surface plasmon resonance on silver film for monitoring aqueous media, *Sensors and Actuators*, B 75, 203-209, (2001)
- [10] A. Abdelghani and N. Jaffrezic-Renault, SPR fibre sensor sensitised by fluorosiloxane polymers, *Sensors and Actuators*, B 74, 117-123, (2001)
- [11] A. Abdelghani, J.M. Chovelon, J.M. Krafft, N. Jaffrezic-Renault, A. Trouillet, C. Veillas, C. Ronot-Trioli, H. Gagnaire, Study of self-assembled monolayers of n-alkanethiol on a surface plasmon resonance fibre optic sensor, *Thin Solid Films*, 284/285, 157-161, (1996)
- [12] R.C. Jorgenson and S.S. Yee, A fiber-optic chemical sensor based on surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators*, B 12, 213-220, (1993)
- [13] R.C. Jorgenson and S.S. Yee, Control of the dynamic range and sensitivity of a surface plasmon resonance based fiber optic sensor, *Sensors and Actuators*, A 43, 44-48, (1994)

# Chapitre V

Applications :

détection d'espèces chimiques et  
caractérisation in-situ de la croissance d'une  
monocouche auto-assemblée

*Nous avons étudié dans les chapitres précédents les caractéristiques d'un capteur à fibre IGI basé sur la résonance plasmon de surface. De nombreuses applications peuvent être envisagées. Le principe de base de la mesure reste l'influence d'une variation d'indice à la surface de la zone sensible sur la puissance lumineuse transmise par la fibre. Nous avons choisi d'étudier deux applications représentatives des possibilités offertes par un tel dispositif. La première consiste en la détection de toluène dans un milieu aqueux et nécessite l'adjonction d'une couche sélective supplémentaire à la surface de la fibre. La deuxième application concerne le suivi de la formation d'une monocouche auto-assemblée de thiol à la surface métallique. L'étude en temps réel de la croissance de telles couches est devenue indispensable pour la compréhension des interactions moléculaires à l'échelle nanométrique. Ce domaine a de nombreuses applications en chimie et en biologie. La fonctionnalisation contrôlée des surfaces se révèle en effet très intéressante pour l'immobilisation de nombreuses macro molécules biologiques (puces d'ADN, immunocapteurs ...). La technologie basée sur l'excitation de plasmon de surface possède de nombreux atouts dont sa simplicité et sa rapidité d'analyse et a déjà fait l'objet de nombreuses publications. La grande majorité des systèmes décrits est constituée d'un prisme en configuration de Kretschmann. Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus à partir d'une fibre optique IGI.*

### **V.1. Détection de toluène en milieu aqueux**

#### **V.1.1. Revue bibliographique**

L'augmentation constante de nombreux polluants que cela soit par industrialisation ou par déchets domestiques pose le problème de la détection et de la quantification de ces composants pour pouvoir ensuite penser à des solutions de traitements.

Derrière les métaux lourds et certains composés inorganiques, les substances organiques chimiques telles les hydrocarbures aromatiques (à base de cycle benzénique) sont les principaux éléments polluants de l'eau. Les trois principaux hydrocarbures aromatiques sont le benzène, le toluène et le xylène (BTX). Les principales sources industrielles de toluène sont les raffineries de pétrole et la production d'autres produits chimiques comme le styrène. Le toluène est également utilisé, mélangé au benzène et aux xylènes, pour augmenter le taux d'octane des produits pétroliers. Le trafic routier constitue une source importante de libération

de toluène et de benzène dans l'air. Il est enfin aussi employé comme solvant pour les peintures, encres ou colles ou dans la fabrication de produits cosmétiques. Fortement volatile et peu soluble dans l'eau, ce composé n'est pas considéré comme cancérigène contrairement au benzène mais il se révèle néanmoins toxique à haute concentration (l'Organisation Mondiale de la Santé fixe la teneur maximale autorisée pour l'eau de boisson à 700µg/l).

Il est ainsi indispensable de développer des techniques d'analyse très précises, rapides, utilisables in-situ et identifiant aussi bien la nature des polluants que leur concentration. La méthode actuelle la plus utilisée pour la détection de traces de composants aromatiques est la chromatographie en phase gazeuse par ionisation de flamme (Gaz Chromatography with Flame Ionization Detection : GS-FID). Plusieurs dispositifs sont basés sur la technique de chromatographie, mais elles ont toutes en commun une étape déterminante qui est l'enrichissement artificiel de l'échantillon à analyser. L'extraction qui s'ensuit est souvent réalisée par phase liquide/liquide avec l'utilisation d'un solvant organique adéquat d'une grande pureté et donc onéreux. D'autres méthodes, sans solvants, existent comme

- l'extraction en phase liquide/gazeuse (Static Headspace HS). Elle ne permet pas la mesure de faibles concentrations de polluants,
- la micro-extraction en phase solide (Solid Phase MicroExtraction SPME) [1]. Les polluants sont adsorbés directement dans un polymère fixé sur une fibre optique. Celle-ci ne joue qu'un rôle de support. Puis les composés sont désorbés thermiquement et analysés, en laboratoire par chromatographie en phase gazeuse classique couplée ou non avec une détection par spectrométrie de masse [2].

Toutes ces méthodes demandent des prélèvements discontinus d'échantillons qui sont ensuite analysés en laboratoire. L'échantillonnage et l'analyse (purification et extraction) requiert une attention particulière du fait du caractère volatile des polluants à détecter. Ces techniques nécessitent ainsi du temps, du personnel et sont donc par conséquent très onéreuses.

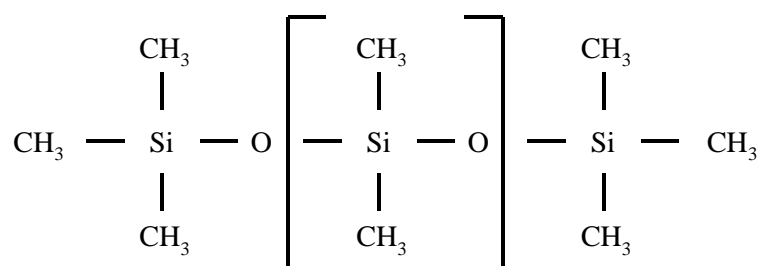
Elles sont évidemment les plus précises autant en terme de quantification (< 0,1 µg/L pour les composés BTEX , c'est à dire Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) que d'analyse de leur nature. Certaines initiatives pour les simplifier sont menées [3] mais le caractère volumineux et lent de la mesure par chromatographie en phase gazeuse rend une miniaturisation à faible coût très improbable.

C'est pourquoi des capteurs alternatifs sont développés comme les capteurs acoustiques qui ont une limite de détection de 1,1 mg/L de toluène dans l'eau [4], [5].

Les capteurs à fibre optique sont toutefois les plus étudiés pour une analyse instantanée en continu dans des environnements variés. Diverses techniques comme l'ionisation multiphotonique résonante (REMPI) (la fibre optique ne sert dans ce cas que de guide optique) [6] ou l'immobilisation d'anticorps spécifiques à la surface de la fibre [7] ont récemment porté les limites de sensibilité de capteurs à fibres à la hauteur des techniques chromatographiques classiques (détection de BTEX de quelques ppb en quelques minutes). La grande majorité des capteurs à fibre est basée sur le concept de l'absorption spectrale (UV, Visible ou Infrarouge) du champ évanescent se propageant dans une fibre en silice pure [8] ou dopée par des halogénures d'argent [9].

La lumière est injectée dans la fibre dont la partie sensible immergée dans le liquide à examiner est dénudée puis recouverte d'une couche en polymère réactif [10]. Le polymère a deux fonctions. D'une part la substance nocive est enrichie réversiblement dans le polymère par diffusion. D'autre part, la couche polymère empêche les pertes ou/et interférences de la lumière en évitant le contact direct de cette dernière avec la solution liquide. Certaines longueurs d'onde sont ainsi absorbées par les hydrocarbures emprisonnés dans le polymère et il est possible d'obtenir une identification sélective et quantitative à l'aide de mesures réalisées avec un spectromètre à haute résolution. Des limites de détection allant jusqu'à 0,2 mg/L ont été publiées [11], [12].

Les polymères à base de siloxane possèdent des propriétés chimiques et optiques très intéressantes (Figure V.1) pour la détection de polluants gazeux ou liquides.



**Figure V.1.** Enchaînement caractéristique d'un hétéropolysiloxane

Ils ont en effet un très fort pouvoir d'attraction sur les substances organiques non polaires et sont hydrophobes [13]-[16]. L'absorption d'un soluté dans un polymère est en effet d'autant plus grande que ces deux composés possèdent des propriétés similaires capables d'induire les mêmes types de réactions. L'ajout dans le polymère de groupements spécifiques susceptibles



d'interagir avec le composé à analyser permet aussi d'en augmenter la sélectivité et la sensibilité [16]. Le greffage de molécules de fluor pour former un polymère fluoroalkylsiloxane a été réalisé pour la détection de composés gazeux chlorés et aromatiques [17]. Diverses études portant sur l'optimisation de la détection de composés organiques à partir de polysiloxanes spécifiques ont été menées [18],[19],[20].

D'autre part, suivant la technique de détection employée, le choix d'un type particulier de polysiloxane peut être effectué pour obtenir un indice de réfraction déterminé. Il doit de plus être quasi transparent à la longueur d'onde de travail et son dépôt doit être homogène pour minimiser les pertes par diffusion.

### **V.1.2. Principe du capteur**

La gamme de fonctionnement en indice de réfraction d'un capteur à fibre optique basée sur la résonance plasmon de surface peut être ajustée en déposant un film diélectrique sur la zone métallisée [21]. Dans le cas d'une fibre recouverte de 50 nm d'or sur sa partie sensible, il est ainsi possible de déplacer la résonance plasmon de surface qui a lieu pour un indice du milieu extérieur de 1,36 dans un domaine d'indice voisin de 1,33. Deux paramètres sont à prendre en compte pour le choix de cette couche: l'épaisseur et l'indice de réfraction. Des couches de diélectriques telles l'oxyde de zirconium [21], l'acétate de zirconium [22], le pentoxyde de tantale Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [23] ont été utilisées dans des capteurs à plasmon de surface.

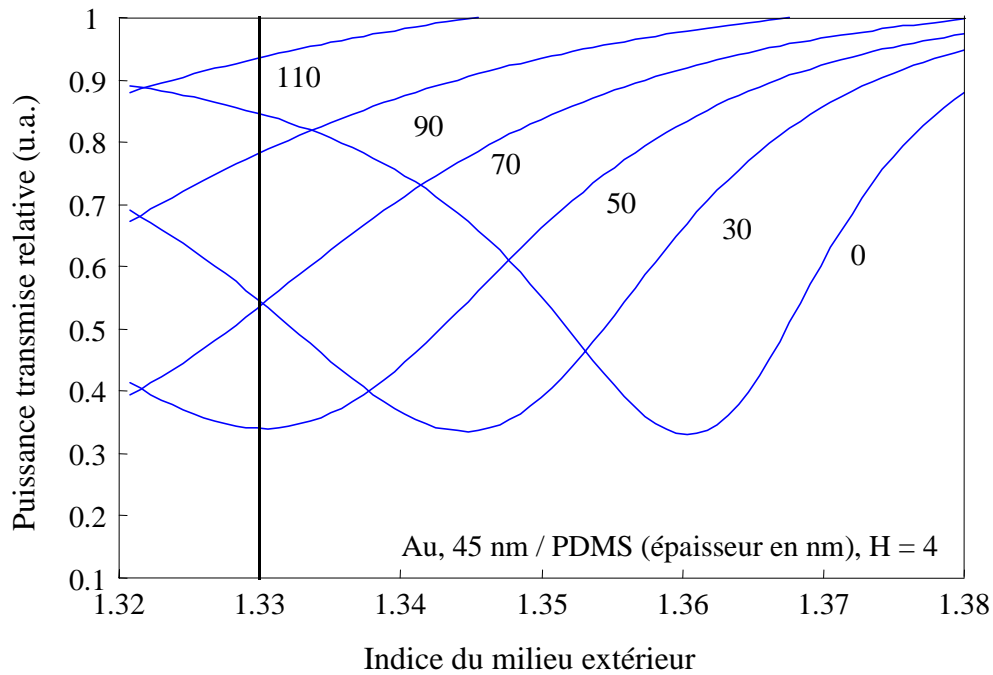
- **Polysiloxane**

Nous avons opté pour l'utilisation d'un polymère à base de polysiloxane, le polydiméthylsiloxane (PDMS) (Sylgard 184, DeSotto, TX) [24]. Ce polymère possède en effet diverses propriétés chimiques et optiques qui en font un composant idéal pour la détection de toluène dans un milieu aqueux.

- Le PDMS est utilisé pour piéger les hydrocarbures dans la méthode de micro-extraction en phase solide [2]. Ce polysiloxane est en effet hydrophobe et a de très grosses affinités avec des groupes non polaires comme les hydrocarbures. Ces molécules s'y concentrent par diffusion en quelques secondes. Cela a pour effet d'augmenter la sensibilité du capteur du fait

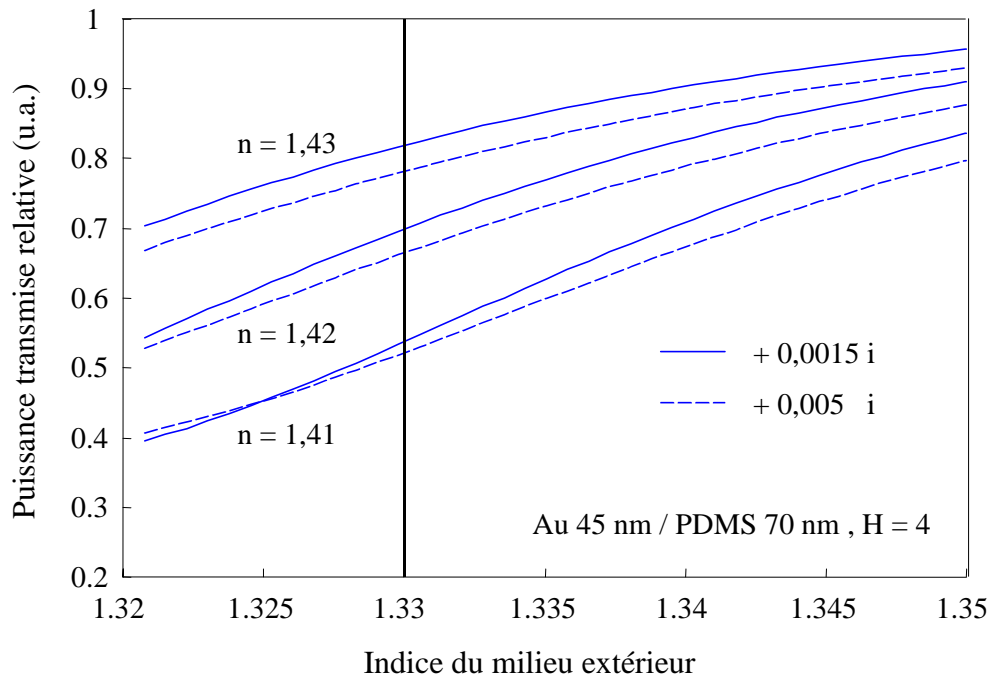
de l'augmentation artificielle de la concentration des composés à détecter. Ce phénomène est d'autre part complètement réversible.

- L'indice de réfraction du PDMS est de 1,41. La Figure V.2 montre l'influence de l'épaisseur de la couche de polymère sur la réponse du capteur. Pour positionner la partie linéaire de la courbe de résonance à un indice de 1,33, l'épaisseur doit être comprise entre 70 et 80 nm.



**Figure V.2.** Simulation de l'influence de l'épaisseur de polydiméthylsiloxane (PDMS) sur la réponse du capteur à fibre optique IGI à plasmon de surface

L'indice du toluène étant de 1,50, la concentration de ce composé dans le polymère augmente l'indice de celui-ci. L'effet de variations des parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction du PDMS est représenté sur la Figure V.3. Nous avons tracé la réponse du capteur pour trois indices de réfraction du polymère puisque cette donnée n'est pas connue. Nous constatons qu'une variation de la partie imaginaire de l'indice du PDMS a peu d'effet par rapport à une variation de sa partie réelle.



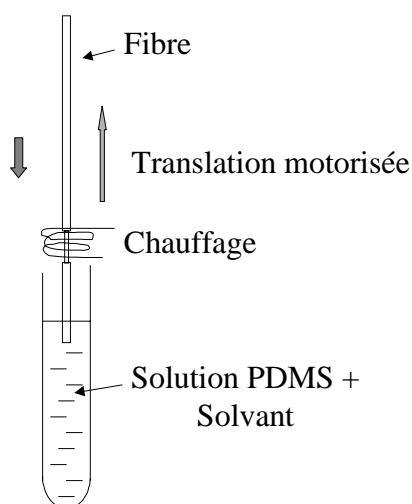
**Figure V.3.** Influence de l'indice de réfraction du PDMS (partie réelle et imaginaire)

### V.1.3. Fabrication du capteur

- Préparation des fibres sensibles

Les capteurs sont préparés de la même façon que ceux décrits dans les chapitres précédents. Les fibres optiques sont dénudées sur une longueur de quelques centimètres puis recouvertes d'un film de 50 nm d'or et enduites enfin d'une fine couche de polysiloxane.

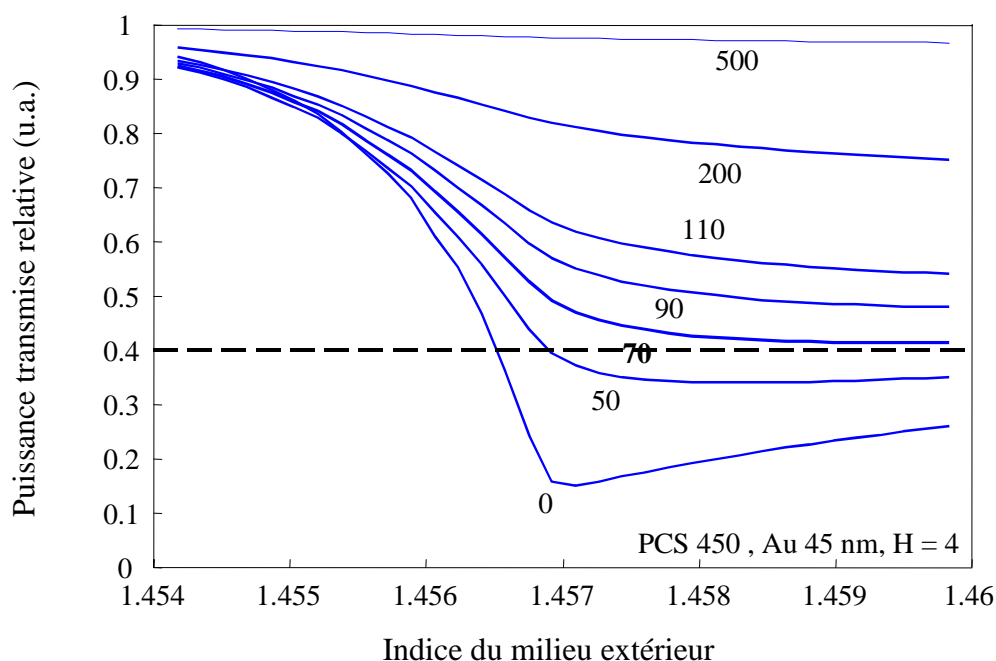
Le PDMS est le polymère utilisé comme gaine optique dans la fibre IGI. Son dépôt ne pose pas de problème technologique majeur pour des épaisseurs de l'ordre du micron. Il se dépose facilement et de manière homogène par trempage (dip-coating) puis est réticulé thermiquement (Figure V.4). Toutefois, en raison de la faible épaisseur demandée, une dilution dans un solvant de la solution initiale de PDMS est indispensable. Tous les dépôts ont été réalisés à l'IRE à Prague.



**Figure V.4.** Schéma de principe de la technique de dépôt par trempage

- **Caractérisation du dépôt de polysiloxane**

Pour caractériser les dépôts de polysiloxane, c'est à dire déterminer l'épaisseur de la couche à partir d'un mélange PDMS-solvant donné, nous avons réalisé des dépôts préliminaires sur des fibres PCS dénudées sur 15 mm. Les simulations de la puissance transmise de ce capteur réfractométrique ont en effet montré une baisse de puissance proportionnelle à l'épaisseur du film déposé à la surface du cœur de la fibre (Figure V.5).



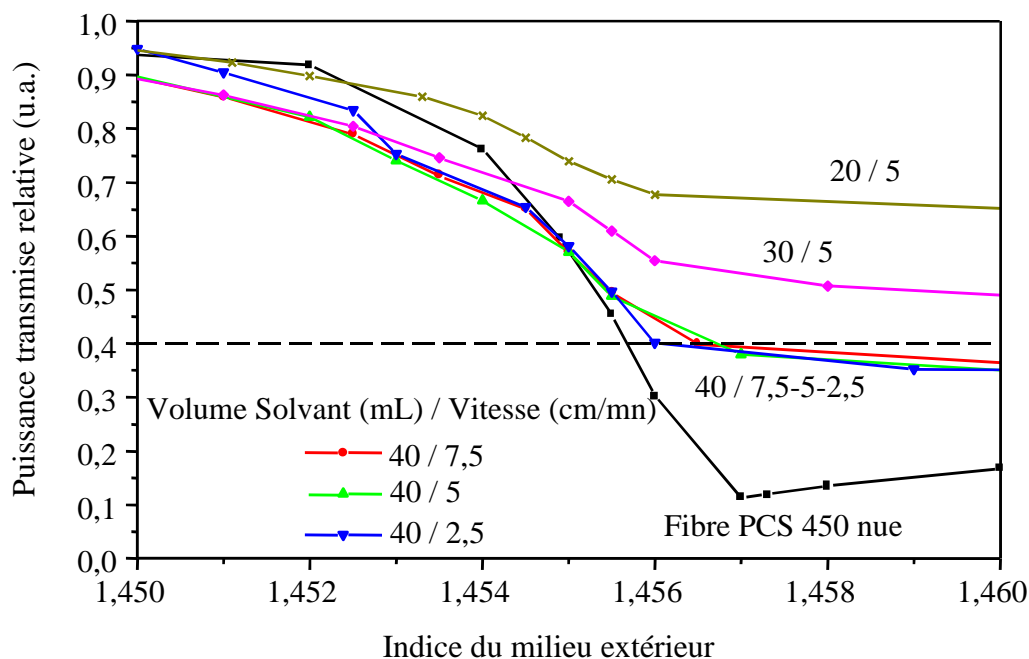
**Figure V.5.** Simulation de la puissance transmise relative d'un capteur constitué d'une fibre PCS dénudée sur 15 mm puis recouverte de différentes épaisseurs (en nm) de PDMS d'indice 1,41

Pour obtenir des épaisseurs inférieures à 100 nm, des essais portant d'une part sur le taux de dilution de la solution concentrée initiale de polymère et d'autre part la vitesse de trempage de la fibre dans la solution ont été menés.

Le polysiloxane pur est mélangé avec du toluène et un adjuvant (additif rendant la solution réticulable par chauffage). Plus la solution est diluée, plus l'épaisseur du dépôt est faible. En revanche, plus la vitesse de retrait de la fibre de la solution est importante, plus on augmente cette épaisseur. Des deux paramètres, le taux de dilution est le plus critique.

Les fibres sont ensuite laissées pendant 36 heures à une température de 80°C pour achever la réticulation du polymère et éliminer les traces de solvant résiduelles.

De nombreuses solutions ont été préparées. La solution initiale est constituée de 8g de PDMS, de 1g d'additif et d'un volume donné de solvant. La Figure V.6 montre l'influence de la dilution de la solution sur la puissance transmise par une fibre PCS dénudée sur 15 mm.



**Figure V.6.** Mesures de la puissance transmise relative d'un capteur constitué d'une fibre PCS dénudée sur 15 mm puis recouverte de différentes épaisseurs de PDMS d'indice 1,41

On constate en comparant les courbes des Figure V.5 et Figure V.6 qu'une solution diluée avec 40 ou 30 ml de solvant permet de déposer une épaisseur voisine de 70 nm de PDMS.

On remarque par ailleurs que la vitesse de retrait de la fibre n'a pas une très grande importance. L'épaisseur déposée suivant trois vitesses différentes pour un volume de solvant de 40 ml est sensiblement la même. Toutefois, on a pu observer sur d'autres échantillons qu'une augmentation de la vitesse entraînait un épaissement du dépôt.

On a enfin mis en évidence le caractère très instable de la solution préparée en fonction de la température. La solution initiale concentrée doit être conservée à quelques degrés dans un réfrigérateur. En faisant de même avec les solutions préparées, on a constaté qu'une évaporation du solvant était inévitable et rendait très problématique leur conservation. Il est ainsi nécessaire de réaliser les dépôts immédiatement après la création du mélange.

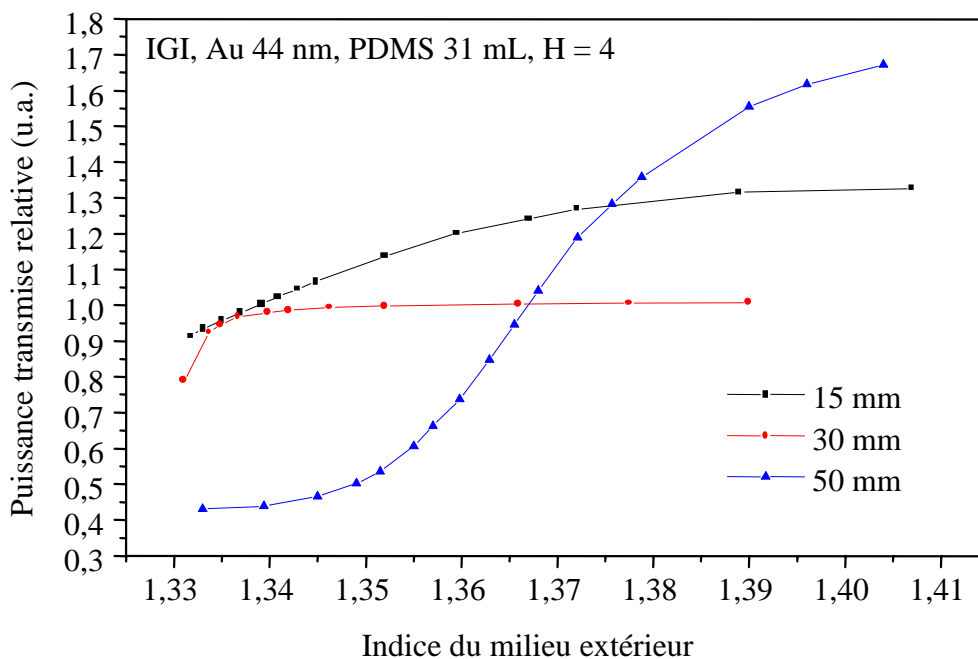
Ces étalonnages ont permis de déterminer de manière très simple et rapide les caractéristiques de la solution à préparer pour obtenir une épaisseur de polymère aux alentours de 70 nm.

### **V.1.4. Expériences**

Nous avons par la suite réalisé des dépôts sur des fibres IGI à partir de cet étalonnage. Deux sortes de mesures ont été effectuées : dans un premier temps, nous avons observé la réponse des capteurs à une variation d'indice en faisant varier la concentration des solutions de glycérol et d'eau désionisée. Cela a permis de vérifier l'épaisseur effective déposée en observant le décalage en indice du pic de la résonance plasmon. Nous avons ensuite enregistré les variations de la réponse des capteurs à l'ajout de quelques ppm de toluène dans une solution aqueuse pure. Pour cela, nous avons utilisé un programme écrit avec le logiciel Labview de National Instrument qui effectue l'acquisition au cours du temps de la puissance lumineuse transmise par le capteur. Le radiomètre a pour cela été relié à un ordinateur muni d'une carte d'acquisition.

### V.1.4.1. Réponse du capteur à une variation d'indice (glycérol)

Les mesures de la variation du signal transmis (en fonction de la concentration en glycérol) par une fibre optique IGI sur laquelle a été déposée 44 nm d'or, puis une couche d'une centaine de nanomètres d'épaisseur de PDMS sont représentées sur la figure suivante pour trois longueurs de la zone sensible :

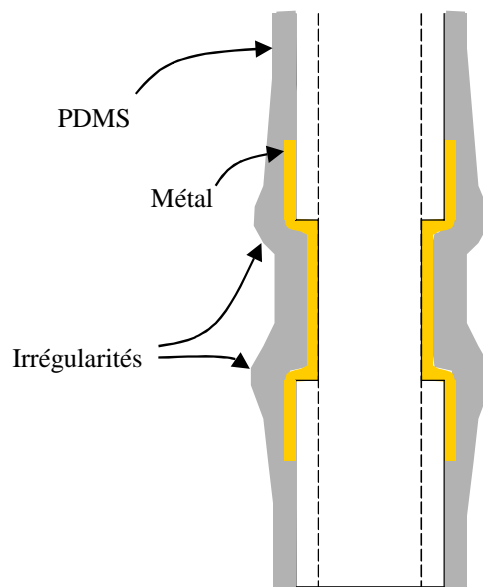


**Figure V.7.** Mesure de la puissance transmise relative en fonction de l'indice pour différentes longueurs de la zone sensible d'une fibre IGI constituée d'un film d'or recouvert d'une couche de PDMS déposée par trempage

Ces trois capteurs ont été réalisés à partir de la même solution de PDMS et dans les mêmes conditions. On constate que l'allure des courbes de la puissance transmise relative des capteurs diffère suivant la longueur de la zone sensible. Si l'on compare les mesures aux simulations de la Figure V.2, on en déduit que l'épaisseur de PDMS dans le cas de la fibre ayant une zone sensible de 15 mm de longueur est supérieure à 100 nm, de l'ordre de 80 nm pour la fibre ayant une zone sensible de 30 mm de longueur et enfin inférieure à 50 nm pour la fibre avec une zone sensible de 50 mm de longueur. Aux alentours de 1,33, le capteur présentant la plus grande sensibilité avec un mélange initial constitué de 31 ml de solvant est par conséquent celui avec une zone sensible de 30 mm de longueur. Pour décaler la zone de

linéarité de la puissance transmise pour une fibre composée d'une zone sensible de 15 mm de longueur, il est nécessaire de diluer davantage la solution initiale de PDMS.

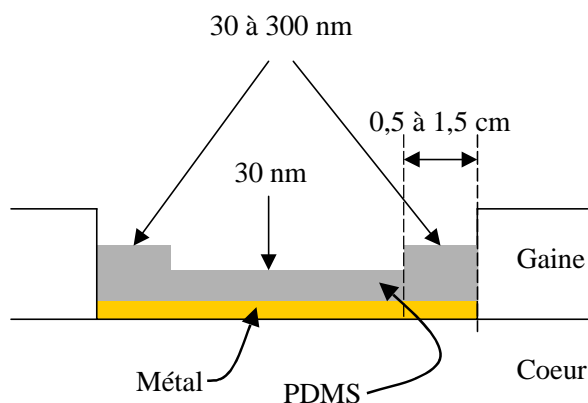
La méthode par trempage est toutefois très sensible à certains paramètres comme les vibrations de la fibre lors de la translation (par un système motorisé) ou encore à l'effet de bord dû à la discontinuité provoquée par l'absence de gaine dans la partie sensible. Cela entraîne une inhomogénéité de la surface du dépôt de PDMS (présence de micro-ondulations) et affecte son épaisseur. La Figure V.8 montre un exemple de non uniformité de couches réalisées par trempage.



**Figure V.8.** Schéma des irrégularités de dépôt de polymère inhérent à un faible dépôt réalisée par la technique du trempage

Nous avons calculé les effets d'une variation d'épaisseur de PDMS sur la zone sensible en considérant la couche de PDMS avec une épaisseur plus importante sur les bords (Figure V.9).





**Figure V.9.** Structures employées pour la simulation de défauts d'épaisseur générés par la technique de trempage

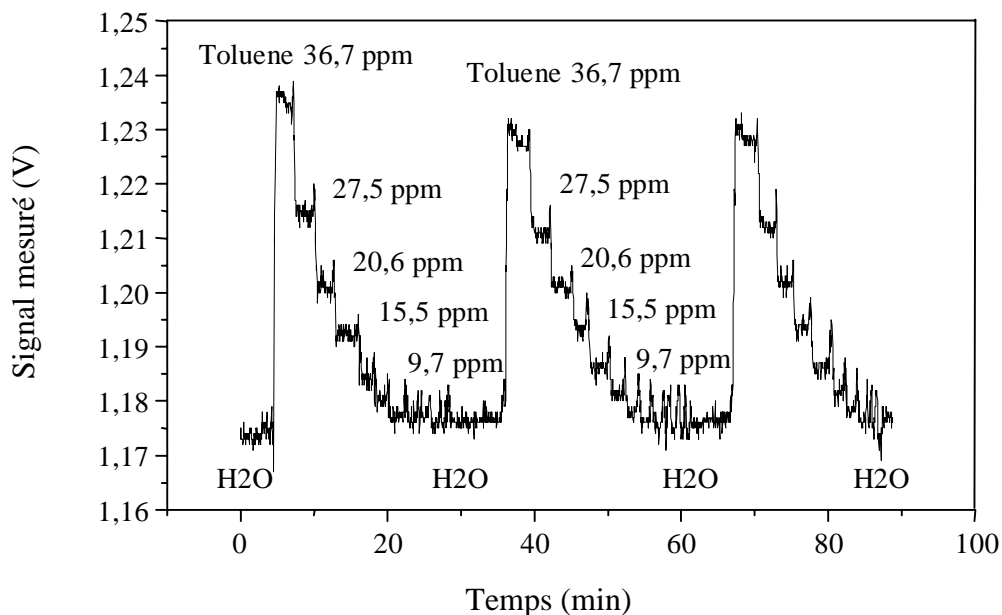
Les simulations obtenues à partir d'une telle structure à deux couches ont porté sur l'association de différentes épaisseurs et la longueur des deux zones. On a ainsi pu s'apercevoir que la combinaison de ces deux paramètres permet d'obtenir n'importe laquelle des trois courbes expérimentales représentées sur la Figure V.7.

Nous n'avons pas pu réaliser par la méthode de trempage que nous avons utilisée des dépôts présentant l'épaisseur de PDMS optimale. Cela nécessite de revoir la technique de dépôt de polymère pour obtenir des caractéristiques totalement reproductibles.

#### **V.1.4.2. Réponse du capteur à des traces de toluène**

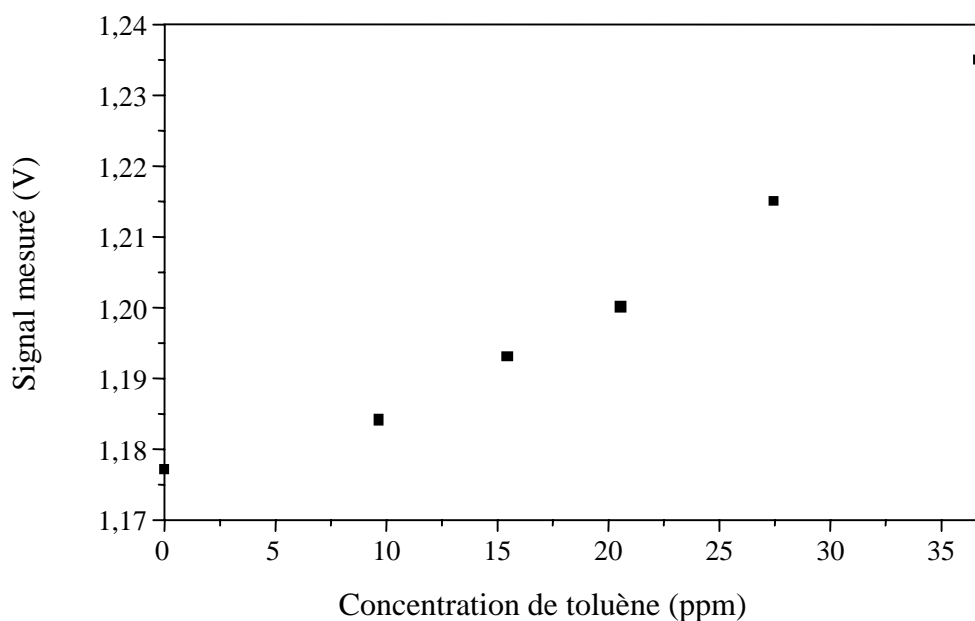
Les réponses des capteurs à l'ajout de traces de toluène dans une solution aqueuse pure ont été enregistrées. La Figure V.10 illustre la réponse d'un capteur constitué d'une fibre IGI dénudée sur 15 mm et recouverte successivement de 45 nm d'or et d'une fine couche de PDMS, d'épaisseur inférieure à 100 nm (mélange PDMS avec 33 ml de solvant). Nous avons procédé de la manière suivante :

Le capteur a été immergé tout d'abord dans la solution d'eau pure d'indice 1,332. Une solution saturée en toluène a été préparée par décantation. La solubilité du toluène dans l'eau à 20°C est de 0,5 g/L. Nous avons ensuite ajouté vingt millilitres de cette solution saturée dans la solution initiale d'eau, correspondant à une concentration de toluène de 37 ppm, puis ajouté de l'eau pour en abaisser la concentration.



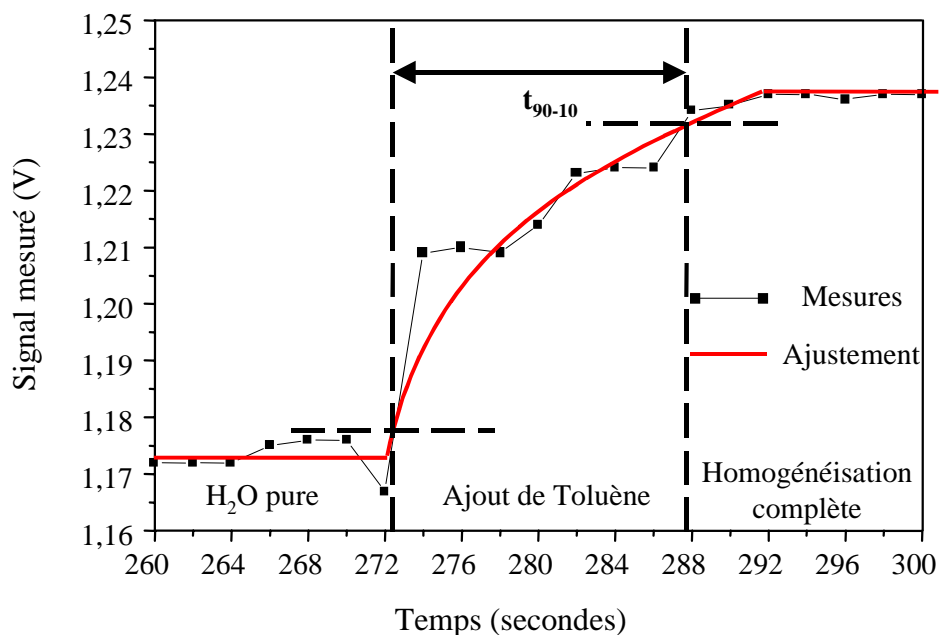
**Figure V.10.** Réponse du capteur à l'ajout de trace de toluène dans une solution d'eau pure : fibre IGI dénudée sur 15 mm, recouverte de 45 nm d'or puis de 70 nm de PDMS

Nous constatons que la réponse du capteur est reproductible. La limite de détection est de quelques dizaines de ppm, c'est à dire 0,1 g/L (Figure V.11). A cette concentration, la différence d'indice de réfraction de la solution après ajout du toluène n'est pas mesurable à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe.



**Figure V.11.** Variation de la réponse du capteur en fonction de la concentration de toluène dans l'eau

Le temps de réponse  $t_{90-10}$  déduit de la mesure de la réponse du capteur (Figure V.10) est représenté sur la figure suivante :



**Figure V.12.** Détail de la mesure de la réponse du capteur à l'ajout de trace de toluène en fonction du temps

Nous avons déterminé le temps de réponse  $t_{90-10}$  en mesurant le temps séparant une augmentation du signal de 10% à 90% de l'augmentation totale d'intensité. Ce temps est de 16 secondes (Figure V.12). Nous pouvons noter que l'homogénéisation de la solution s'effectue en quelques secondes et dépend très fortement du degré d'agitation de la solution.

### **V.1.5. Conclusion**

Nous avons montré la capacité du capteur à fibre optique IGI à détecter la présence de traces de toluène dans une solution aqueuse avec des temps de réponse de l'ordre de la dizaine de secondes. Les limites de détection obtenues par nos capteurs sont encore loin de celles mesurées par des systèmes classiques (chromatographie). Ce dispositif allie toutefois les avantages d'une mesure par fibre optique : délocalisation des mesures, coûts réduits, matériels optiques simples. La principale difficulté d'un tel capteur est la réalisation de la couche de polymère. Une amélioration du procédé de dépôt du PDMS est nécessaire pour obtenir des résultats parfaitement reproductibles et de meilleures performances. Nous n'avons pas réussi

## Chapitre V : Applications

pour l'instant à réaliser des dépôts uniformes de 70 nm mais les simulations (Figure V.2) et ces premiers résultats montrent que des mesures de concentrations de 10 mg/L sont envisageables.

## **V.2. Caractérisation in-situ de la croissance d'une monocouche auto-assemblée**

Les processus d'auto-assemblage jouent un rôle important dans les systèmes biologiques et les sciences de la vie en général (cellules vivantes...). L'étude des caractéristiques des monocouches auto-assemblées (Self Auto-assembled Monolayers, SAMs) organiques à base de composés sulfurés est ainsi devenue l'outil d'analyse privilégié de tels phénomènes. Depuis une vingtaine d'années les recherches menées sur l'adsorption de composés sulfurés (thiols) sur des surfaces métalliques se sont intensifiées. Cela est dû d'une part à la facilité d'utilisation de tels composés et d'autre part aux développements de nombreuses techniques d'analyses de leur structure ainsi que de leur croissance.

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord présenter les monocouches auto-assemblées à base de thiol, commenter les nombreuses techniques d'analyses et enfin illustrer l'importance de la compréhension de ces mécanismes en citant certaines de leurs applications. Nous montrerons dans ce cadre la pertinence de l'emploi de plasmon de surface et de l'apport dans cette étude d'une fibre optique IGI.

### **V.2.1. Revue bibliographique**

Les monocouches auto-assemblées sont des structures monomoléculaires ordonnées se formant spontanément par adsorption sur une surface solide [25]. Ces dépôts peuvent se produire soit en solution soit en phase gazeuse [26]. Les composés employés les plus utilisés sont les composés à base de soufre, les thiols (ou mercaptans) de formule générale R-SH. Ce sont les analogues sulfurés des alcools ou des phénols. Ils se rencontrent dans de nombreux milieux organiques, dans les essences d'ail, de pamplemousse ou accompagnent les gaz domestiques pour en détecter les fuites du fait de sa très forte odeur.

Les premières structures étudiées ont été les n-alcanethiols :  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}_3$  [27],[28]. Par la suite, ce composé est resté la structure d'étude de référence même si des terminaisons R très variées ont été introduites (dithiol, alcool, carboxylique, benzénique), du fait de leurs nombreuses propriétés et applications potentielles [26].

### **V.2.1.1. Techniques d'études des monocouches auto-assemblées**

De très nombreuses techniques existent et sont utilisées pour décrire les monocouches auto-assemblées [25]. Elles sont très souvent complémentaires, certaines ne donnant que des informations locales, d'autres décrivant la distribution spatiale des molécules. Aucune technique ne révèle toutes les propriétés de systèmes si complexes. Les techniques les plus employées sont basées sur:

- les microscopies : microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM), à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM). Elles fournissent une image directe de la surface de la structure.
- les techniques de diffraction telles la diffraction de rayons X (Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXD), d'électrons de faibles énergies (Low Energy Electron Diffraction, LEED) ou encore d'atomes de faibles énergies (Low-Energy-Atom Diffraction, LEAD) permettent d'analyser en profondeur la périodicité atomique, l'épaisseur, les défauts ... La diffraction d'atomes d'hélium (Helium Atom Reflectivity, HAR) détermine la morphologie de la surface à l'échelle atomique [29]. Cette technique permet en outre de déterminer non seulement les positions moyennes des atomes de la surface, mais aussi leur distribution statistique. Celle-ci donne directement accès à certains paramètres thermodynamiques, tels que l'énergie de formation d'une marche ou d'un trou sur la surface. Un exemple de la complémentarité de ces techniques est son emploi en parallèle avec la microscopie par effet tunnel. Cette dernière donne au contraire, une image réelle point par point de la surface. En faisant la transformation de Fourier de cette image directe et en la comparant avec les spectres obtenus par diffraction d'hélium, on peut déterminer si l'image locale donnée par microscopie est représentative ou non de l'ensemble de la surface.
- la spectroscopie : des informations de la structure et de la croissance peuvent être obtenues par les nombreuses techniques spectroscopiques comme la spectroscopie infra-rouge (IR), la microscopie par génération de second harmonique (SHG), Raman (Surface-Enhanced Raman Scattering, SERS), Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS), ...

Ces techniques sont très performantes mais pour la plupart très lourdes à mettre en œuvre. De plus, elles ne sont pas exemptes de défauts comme par exemple la destruction ou la détérioration des échantillons par contact de la pointe (AFM) ou par l'utilisation d'un faisceau

trop énergétique (Rayons X). On a aussi mentionné le fait que certaines ne donnent que des informations très locales qui ne sont pas forcément représentatives de toute la surface.

Elles permettent de comprendre l'organisation structurale des monocouches auto-assemblées ex situ et in situ dans le cas de croissance en phase gazeuse. Bien que la croissance en solution soit la plus utilisée, le nombre de méthodes pour l'analyse in situ est très limité. L'adsorption en solution n'est pas fondamentalement différente de celle des gaz, la concentration du soluté jouant un rôle analogue à la pression mais son traitement théorique est compliqué par l'adsorption compétitive du solvant. Les structures finales des couches sont tout à fait semblables que la croissance ait eu lieu sous vide en phase gazeuse ou alors en solution. L'analyse de ces composés une fois le phénomène d'adsorption terminé peut tout à fait être réalisée par les méthodes classiques.

En revanche, l'étude de la croissance des couches (cinétique, effet de la nature du solvant) in situ en solution reste très difficile et les résultats donnés par la littérature sont contradictoires sinon incomplets.

Nous allons montrer que d'autres méthodes sont utilisées notamment la résonance de plasmons de surface qui se prête tout particulièrement à l'étude en temps réel de la croissance de couche sur une surface métallique [30].

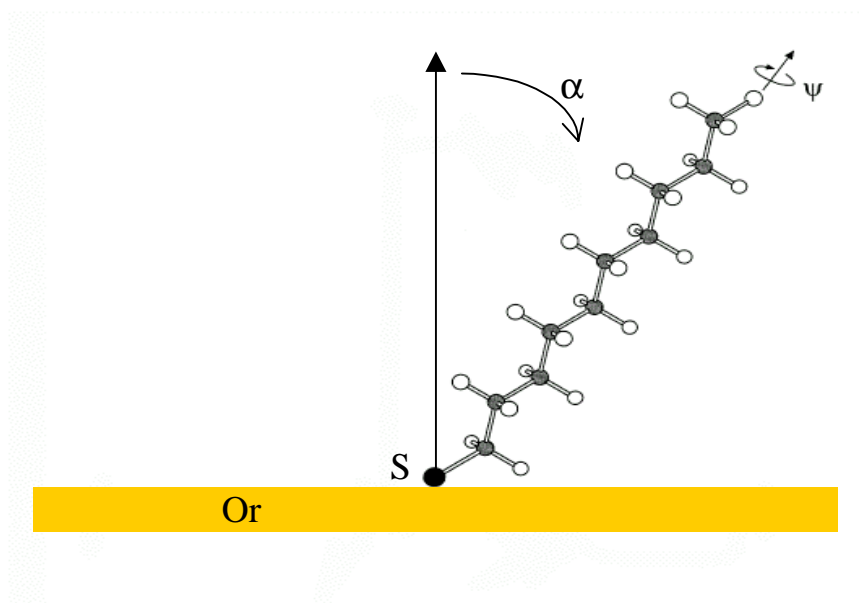
#### **V.2.1.2. Caractéristiques générales des monocouches auto-assemblées**

Les nombreuses techniques d'analyse décrites ci-dessus ont permis de comprendre les structures constituant les monocouches auto-assemblées. Une description détaillée peut être trouvée dans l'ouvrage de référence d'Ulman [25]. En complément, des comptes rendus très complets analysent leur mécanisme de formation [26],[28],[31].

Les composés organosulfurés tels les alcanethiols ont une très forte affinité avec les milieux métalliques et forment par adsorption une couche monomoléculaire à leur surface. Cette couche, lorsqu'elle est saturée, est composée de molécules de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres de longueur, séparées d'environ 5 Å et inclinées d'un angle de 30 degrés par rapport à la normale à la surface (Figure V.13). La structure cristalline obtenue est de forme hexagonale de type  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ .

Cet arrangement est typique des alcanethiols sur de l'or mais est très représentatif de telles structures en général. La longueur de la chaîne alcane, ou la présence de terminaisons alcools n'influent que de quelques degrés sur l'orientation de la molécule [26]. En revanche l'état de

surface, la nature du métal (Ag, Cu ...) modifie plus fortement les caractéristiques structurales des monocouches (angle voisin de  $10^\circ$  degrés).



**Figure V.13.** Représentation schématique d'une molécule d'alkanethiol auto-assemblée montrant l'angle d'inclinaison  $\alpha$  de la chaîne alcane par rapport à la normale de la surface d'or (D'après Schreiber [26]).

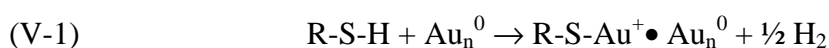
La compréhension du processus d'auto-assemblage, c'est à dire de la croissance de la couche a une importance fondamentale mais reste mal définie du fait de la difficulté d'analyse en temps réel.

L'adsorption est le phénomène qui consiste à l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Elle a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées qui sont responsables de la cohérence des phases condensées, liquide ou solide. On peut classer les phénomènes d'adsorption gaz-solide et liquide-solide en deux catégories selon la nature de l'interaction qui retient l'adsorbant à la surface. S'il s'agit de forces physiques (force de Van Der Waals) responsables des attractions intermoléculaires dans tous les gaz et leur condensation sous forme de liquides ou de cristaux moléculaires, on a affaire à une adsorption physique ou physisorption. Si l'adsorbant se lie à la surface par des liaisons chimiques, on parle d'adsorption chimique ou chimisorption.

De nombreux auteurs s'accordent à penser que le processus d'adsorption de thiols à la surface d'une couche d'or peut être divisé en 2 à 3 étapes.



La première étape, rapide (de quelques secondes à quelques minutes) et efficace (80 à 90 % de la surface est recouverte) est un mélange des deux types d'adsorption. Les molécules de thiols lors des chocs avec la surface sont retenues grâce à leur interaction mutuelle due aux forces de Van Der Waals. Or ces interactions sont extrêmement faibles et de très faibles fluctuations thermiques fournissent l'énergie suffisante pour les casser. Simultanément se forment donc des liaisons chimiques entre les molécules de soufre et d'or (adsorption chimique). Le mécanisme de fixation d'une structure de type S-H est décrit comme l'élimination de l'atome d'hydrogène et la formation d'un composé thiolate [25]:



L'atome d'hydrogène est supposé se combiner en molécule de dihydrogène bien qu'aucune expérience n'ait encore reporté la libération d'une telle molécule lors du processus d'auto-assemblage. La cinétique de formation de ces liaisons peut être décrite par un modèle classique de Langmuir du premier ordre, la croissance est proportionnelle aux nombres de sites inoccupés dans le cas d'adsorption en phase gazeuse [32]. D'autres modèles plus complexes sont nécessaires pour expliquer les cinétiques d'adsorption en solution (modèle de Langmuir du second ordre à diffusion multiple, modèle prenant en compte les interactions entre adsorbants (physisorption)) [26]. Le taux de formation est influencé par plusieurs facteurs : la température, la nature du solvant, la concentration, la longueur de la chaîne de l'absorbant et l'état de propreté de la surface. Ces paramètres sont facilement maîtrisés. D'autres en revanche, comme le degré d'affinité du thiol avec la surface et la réversibilité de l'adsorption sont inhérents au processus [28].

La seconde étape peut durer de quelques heures à quelques jours. Elle consiste en la réorientation des molécules formant ainsi un angle d'une trentaine de degrés avec la normale à la surface et à l'interaction de type Van Der Waals interne entre les molécules de thiols. Après saturation du film à la surface, les molécules s'orientent pour minimiser les volumes inoccupés, abaissant par conséquent l'énergie du système [25].

Une étape intermédiaire a été décrite par certains auteurs mais les explications apportées aux phénomènes sont contradictoires suivant la méthode d'analyse employée. Des études réalisées par AFM ont ainsi mis en évidence que l'accrochage initial des molécules s'effectuait avec un axe moléculaire parallèle à la surface [33].

### **V.2.2. Observation in-situ de la croissance de monocouches auto-assemblées en solution par résonance plasmon**

Nous avons cité les principales méthodes ayant les capacités d'analyse ex-situ. Parmi ces techniques, certaines peuvent être employées pour une étude en temps réel de la croissance des monocouches en solution. Des techniques telles que l'AFM, SGH, l'ellipsométrie ou encore la spectrométrie Raman et l'excitation d'un quartz piézoélectrique (QCM) sont utilisées dans ce cadre. Toutefois, peu d'entre elles possèdent la sensibilité, la stabilité à long terme et la simplicité de la technologie basée sur les plasmons de surface. Nous avons démontré dans les chapitres précédents que cette technique permet de mesurer l'épaisseur et l'indice de réfraction d'un composé à la surface d'un métal et surtout de suivre cette croissance sans perturbation en temps réel.

Peterlinz et Georgiadis ont présenté les mesures de cinétiques d'autoassemblages de films d'alcanethiols sur une couche d'or déposée à la surface d'un prisme [30]. Par la configuration classique de Kretschmann, ils ont ainsi montré la viabilité d'une telle technique pour l'étude de la croissance de monocouches en déterminant in situ leur épaisseur à 1 Å près ainsi que leur constante diélectrique.

L'utilisation de plusieurs solvants (éthanol, heptane) ou de faisceaux lumineux à plusieurs longueurs d'onde permet de mesurer ces deux paramètres simultanément. Ils ont aussi démontré que le processus d'adsorption de thiol sur l'or peut être divisé en 1, 2 ou 3 phases suivant la nature du solvant, la concentration et la longueur de la chaîne de thiols. Le nombre de phase est directement déduit des variations des caractéristiques des courbes donnant les variations de l'épaisseur du film en temps réel et des modélisations différentes décrivant ces variations. Leurs travaux ont permis ainsi de montrer que l'emploi de modèles plus complexes que ceux d'une simple diffusion de Langmuir était nécessaire.

Pour des thiols présentant une longue chaîne, des phénomènes de multicouches ont pu être mis en évidence. Des rinçages par divers solvants éliminent les couches supérieures faiblement fixées.

On constate toutefois que l'étude de processus aussi complexes, par l'utilisation d'un dispositif à prisme basé sur la résonance de plasmons de surface, est souvent menée en parallèle avec d'autres méthodes comme l'ellipsométrie et des techniques électrochimiques [34], ou alors par diffraction de rayons X et AFM [35].

Pourtant, la quasi totalité des études réalisées par spectrométrie à plasmon de surface l'ont été avec l'emploi du système habituel par prisme [30],[34],[35],[36]. Or ce dispositif ne donne accès qu'aux paramètres optiques localisés à l'endroit d'impact du faisceau lumineux.

Dans le cadre d'une collaboration entre l'Ecole Centrale de Lyon et le Laboratoire de Traitement du Signal et Instrumentation, Lin a étudié le processus d'auto assemblage de thiol sur un film d'or déposé sur une fibre optique PCS standard [37],[38]. Cette sonde à fibre optique est basée sur l'excitation de plasmon de surface par des rayons monochromatiques non méridiens décrite auparavant dans le Chapitre I. Les mesures ainsi obtenues sont représentatives de l'ensemble de la surface de la couche.

L'étude de la cinétique de formation a mis en évidence l'existence de 3 phases dont la dernière a été décrite comme l'observation en temps réel du phénomène d'inclinaison des molécules de la couche, phénomène qui n'avait pas été rapporté auparavant dans la littérature. Les caractéristiques statiques (épaisseurs, indices) des monocouches ont aussi été analysées.

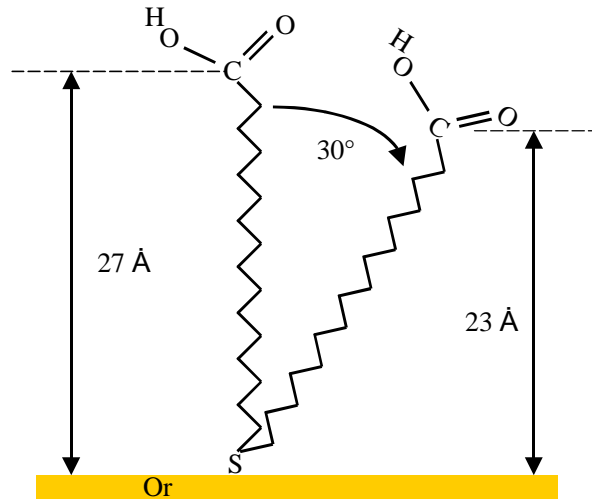
Ce dispositif a montré qu'une étude très complète du processus d'auto assemblage de monocouche de thiol pouvait être envisagé à partir d'un dispositif simple à fibre optique.

Les paragraphes suivant montrent les résultats que nous avons obtenus lors de l'observation de la croissance d'une monocouche d'acide 16-mercaptohexadecanoic sur une fibre IGI recouverte d'une couche d'or.

#### **V.2.2.1. Etude théorique du dépôt d'une monocouche d'acide 16-mercaptohexadecanoic sur une fibre IGI recouverte d'une couche d'or**

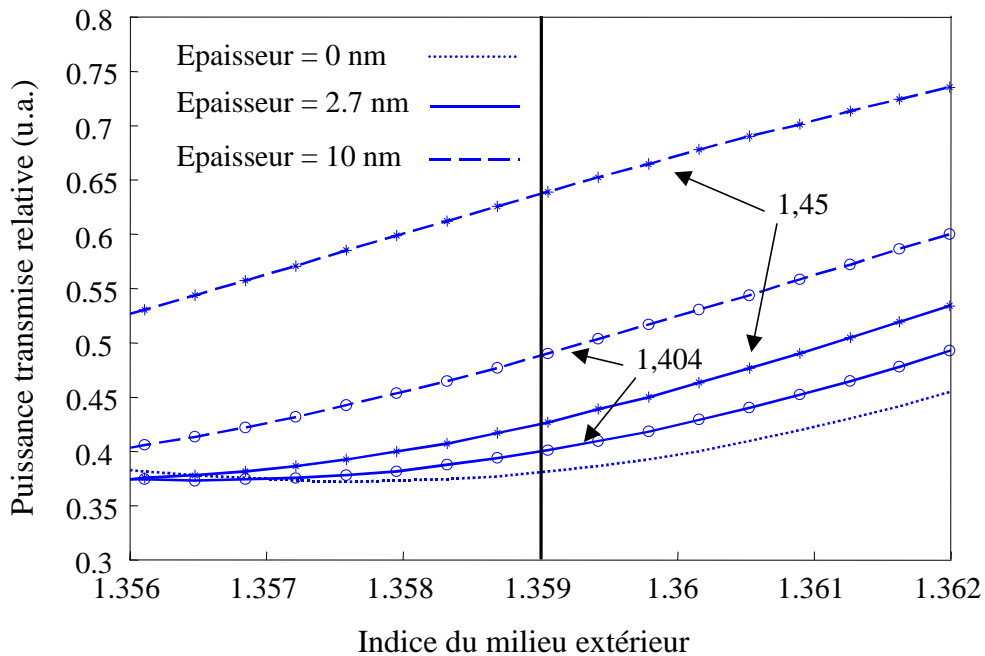
Le thiol que nous avons utilisé est l'acide 16-mercaptohexadecanoic (Aldrich) en solution dans de l'éthanol. Il est constitué de 16 atomes de carbone et d'une terminaison carboxylique :  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$ . La longueur totale de la molécule est de  $27,2 \pm 1,5 \text{ \AA}$  et son indice de réfraction a été considéré comme voisin de 1,450 [34]. Cette valeur a été confirmée par Peterlinz et Georgiadis qui ont mesuré un indice de hexadecanethiol (avec 16 atomes de carbone) de 1,448 [30].

Si l'on considère que l'angle d'inclinaison est de l'ordre de  $30^\circ$ , l'épaisseur finale que l'on doit mesurer est  $23 \text{ \AA}$  (Figure V.14).



**Figure V.14.** Schéma représentant l'angle d'inclinaison théorique d'une molécule d'acide 16-mercaptophexadécanoïc

Nous avons considéré le processus de formation du thiol en solution dans de l'éthanol comme l'augmentation simultanée de l'épaisseur et de l'indice d'une couche à la surface d'un film d'or de 50 nm en contact initial avec une solution d'éthanol d'indice 1,359 (Figure V.15).



**Figure V.15.** Simulation de la réponse du capteur à fibre IGI à la formation d'une couche de thiol d'indice 1,450 et d'épaisseur 2,7 ou 10 nm.

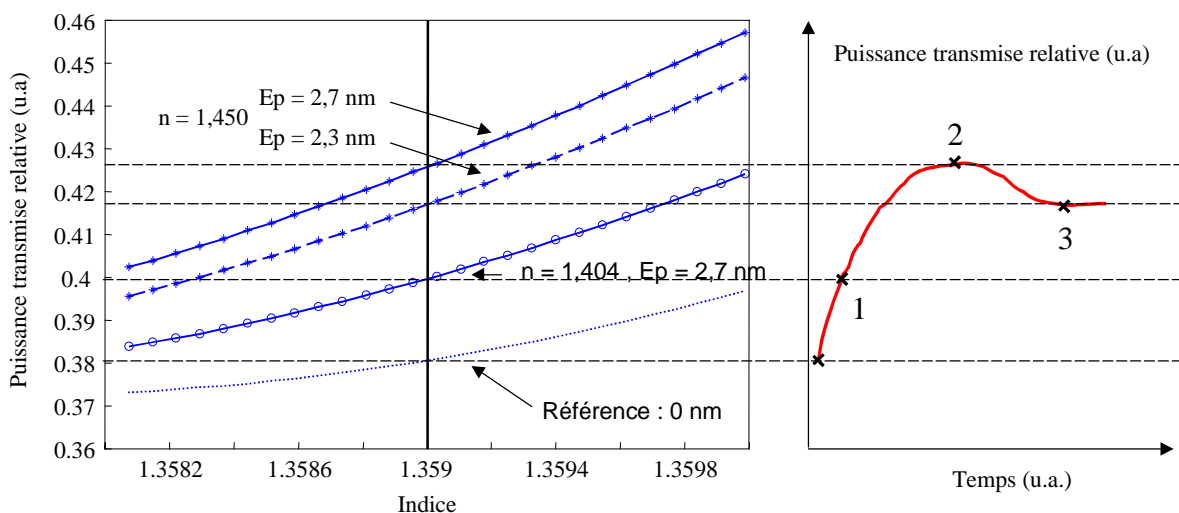
La Figure V.15 montre la réponse du capteur à la formation d'une couche de thiol sur une plage d'indice du milieu extérieur comprise entre 1,356 et 1,362. En pratique, l'indice de réfraction du milieu reste constant et vaut 1,359. La puissance transmise relative effective du capteur est donc celle observée à 1,359. Nous avons choisi de tracer la réponse sur une plage d'indice étendue pour améliorer la visualisation du phénomène.

La couche de thiol a un indice de réfraction de 1,450 et une épaisseur de 2,7 nm lorsqu'elle est stabilisée. Une étape intermédiaire est décrite en considérant la couche non saturée avec un indice moyen de  $1,404 = (1,450+1,359)/2$ . Nous avons représenté l'influence d'une augmentation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'une couche monomoléculaire à la surface de la fibre en immersion dans une solution d'éthanol. Nous constatons que la réponse du capteur est beaucoup plus sensible à une augmentation de l'épaisseur de la couche qu'à une variation d'indice. Le choix d'une épaisseur de 10 nm est donné à titre indicatif.

Nous avons fait l'hypothèse d'une croissance de la couche de thiol en trois étapes (Figure V.16).

La première étape est décrite par l'adsorption progressive de molécules à la surface métallique que nous avons représentée par une étape intermédiaire correspondant à une couche d'indice 1,404 et d'épaisseur 2,7 nm (1).

La deuxième étape correspond à la saturation de la surface. La couche a une épaisseur de 2,7 nm et un indice de 1,450 (2).



**Figure V.16.** Détail de la simulation de la réponse du capteur à fibre IGI recouvert de 50 nm d'or lors de la croissance d'une couche de thiol. Réponse temporelle de la puissance transmise en fonction du temps

La troisième étape consiste en la réorientation des molécules adsorbées, ce qui se traduit par une diminution de l'épaisseur de la couche organique (3).

La Figure V.16 montre l'augmentation de la puissance transmise lors de l'adsorption des molécules jusqu'à une puissance maximale correspondant à la saturation de la surface. L'étape de réorientation se traduit ensuite par une diminution de la puissance.

#### **V.2.2.2. Expériences**

- **Préparation de la fibre et de la solution de thiol**

La fibre optique IGI a été dénudée sur 15 mm puis recouverte de 50 nm d'or et polie à ses deux extrémités.

La présence d'espèces pré-adsorbées à la surface de la couche d'or oblige à un traitement de la surface avant l'immersion dans la solution de thiol. Un nettoyage incomplet entraîne des perturbations dans la cinétique d'adsorption. C'est pourquoi, la fibre a été immergée quelques minutes dans une solution de  $H_2SO_4-H_2O_2$  dans un rapport 3:1 (solution piranha) puis abondamment rincée avec de l'eau désionisée et de l'éthanol. Elle a ensuite été placée dans la cellule en immersion dans de l'éthanol pur.

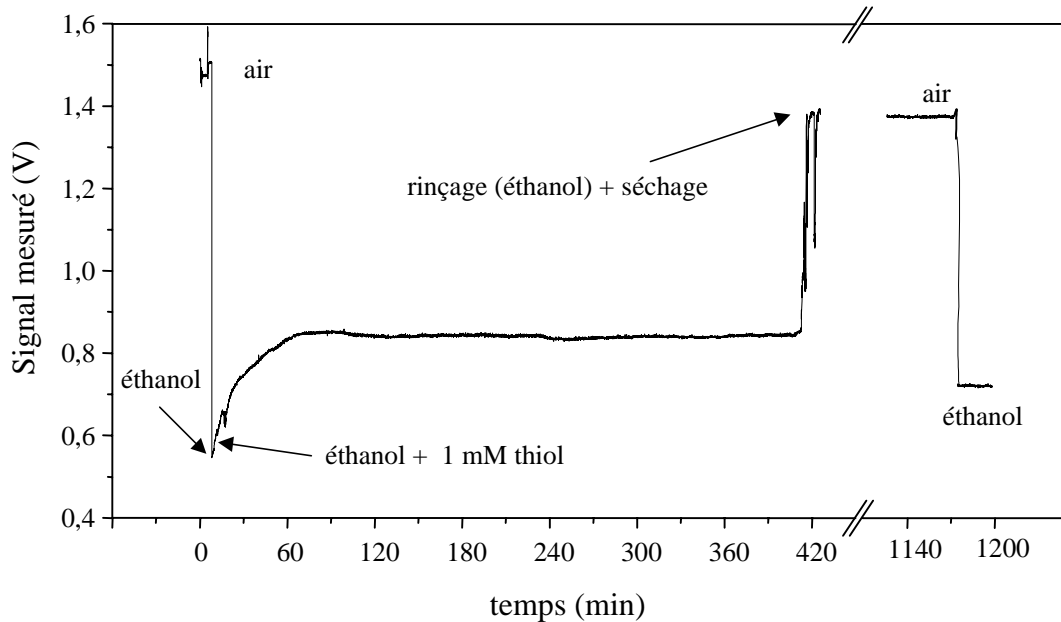
La solution de thiol a été préparée en diluant 1mM d'acide 16-mercaptohexadecanoic dans de l'éthanol légèrement chauffé.

- **Expériences, résultats et commentaires**

Le banc de caractérisation est celui utilisé pour toutes les expériences précédentes. Il a été placé sous une hotte aspirante du fait de la haute toxicité de la molécule de thiol utilisée. Nous avons enregistré simultanément la puissance lumineuse transmise et la température proche de la cellule à l'aide d'un thermocouple. L'indice de réfraction des liquides change avec la température. Dans le cas de l'éthanol, la variation d'indice en fonction de la température est  $dn/dT = 0,0004/^\circ C$  pour une température proche de  $20^\circ C$  [30].

La Figure V.17 décrit les variations de la puissance lumineuse transmise au cours du temps (pendant 20 h) lors de l'injection de 1mM de thiol dans une solution d'ethanol.

Le thiol est introduit à  $t = 13$  minutes. On retrouve ensuite l'allure caractéristique des courbes décrivant la cinétique de formation d'une monocouche auto-assemblée sur un film d'or [28],[30],[37].



**Figure V.17.** Réponse du capteur à son immersion dans une solution d'éthanol et de thiol en fonction du temps

Après 3 heures d'immersion, le processus est stabilisé. Nous avons ensuite abondamment nettoyé la cellule à l'éthanol puis l'avons séchée. Les mesures respectivement dans l'air et dans une solution d'éthanol pure réalisées après 7 heures d'immersion puis le lendemain ont confirmé l'existence d'une couche de faible épaisseur à la surface.

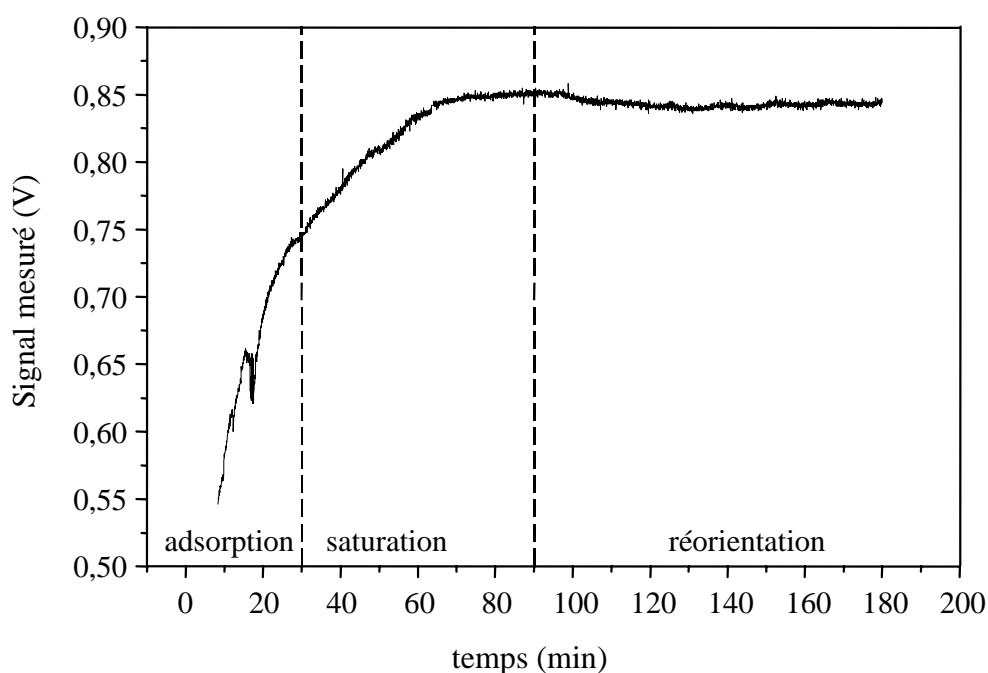
Toutefois on remarque que la puissance lumineuse dans le cas d'une immersion dans l'éthanol à  $t = 1200$  minutes ne revient pas au niveau qu'elle devrait avoir, c'est à dire au niveau obtenu la veille après la réorientation des molécules de thiol.

Nous pouvons interpréter ces divergences par deux phénomènes complètement indépendants:

- une fluctuation temporelle de la puissance lumineuse totale injectée dans la fibre peut expliquer ce décalage. Pourtant, cette explication est contredite par le fait que les fluctuations du signal dans l'air après le processus d'adsorption n'ont pas dépassé 1,5 % pendant 12 h.
- l'empilement de plusieurs monocouches pour des thiols longues chaînes a déjà été reporté dans la littérature [30]. De multiples rinçages permettent d'éliminer ces molécules

faiblement immobilisées et donc de diminuer l'épaisseur de la couche déposée à la surface du métal.

En ce qui concerne l'observation du processus d'adsorption, on observe l'existence de trois phases sur la Figure V.18 en accord avec les données de la littérature. La première, très rapide (30 minutes) est un mélange d'adsorption physique et chimique. La seconde phase plus lente correspond à la saturation complète de la surface. Enfin la légère diminution de la puissance, due à une diminution de l'épaisseur à partir de 90 minutes montre la réorientation des molécules à la surface [38].



**Figure V.18.** Détail de la courbe précédente : réponse du capteur à l'addition de thiol dans une solution d'éthanol en fonction du temps (la chute observée à  $t = 20$  minutes correspond à une erreur de manipulation)

La baisse d'intensité (1,2 %) est néanmoins de l'ordre de grandeur de la fluctuation de l'intensité délivrée par la diode observée pendant 12 heures.

- **Discussions et conclusions**

La fonctionnalisation de la molécule de thiol par une terminaison carboxylique (-COOH) engendre des propriétés hydrophiles de la couche organique qui peuvent perturber



l'agencement classique que l'on obtient avec une structure d'alcanethiol. Les études présentées dans la littérature sont en effet contradictoires. Bain et Nuzzo n'ont pas observé de différence dans la cinétique d'adsorption entre les deux structures tout en mettant en évidence la présence de la fonction carboxylique à l'interface couche organique-solution [28]. Diverses études récentes sur l'adsorption d'acide 16-mercaptohexadecanoic approuvent ce processus [40],[41],[42]. En revanche, Dannenberger a reporté par une méthode NEXAFS qu'une structure formée d'une terminaison COOH est très largement désordonnée [43]. Les très fortes interactions entre les terminaisons via la liaison hydrogène entraîneraient de très grosses perturbations dans la croissance de la structure par encombrement stérique.

Nous avons pu observer avec une très grande sensibilité le processus d'adsorption en temps réel d'une molécule de thiol ayant une fonction carboxylique. La cinétique de formation de thiol est qualitativement identique à celle observée précédemment par Lin avec un montage constitué d'une fibre optique PCS éclairée par un faisceau oblique monochromatique [38]. Mais la dernière phase correspondant à la réorientation des molécules n'a pas fait l'objet d'observation aussi nette avec notre dispositif. Il n'est toutefois pas possible de déterminer avec ces premiers résultats si ces différences sont dues aux caractéristiques propres du thiol que nous avons choisi ou au dispositif. Le thiol utilisé par Lin ne contient que 11 molécules de carbone.

D'autres expériences doivent être menées pour pouvoir interpréter totalement le processus d'auto-assemblage, en variant la concentration, la température ou encore la nature du solvant. Ces résultats montrent clairement qu'une structure monomoléculaire ordonnée peut être étudiée par ce dispositif et semble confirmer que la structure formée par adsorption de thiol à fonction carboxylique est semblable à celle obtenue avec un alcanethiol classique.

Les monocouches auto-assemblées possèdent de nombreux atouts: une facilité de préparation, une multiplicité des propriétés de surface via l'interchangeabilité de la terminaison R, la possibilité de travailler sur des matériaux de tailles nanométriques. Une très grande variété d'applications, de simple dépôt passif à un rôle actif comme capteur des monocouches auto-assemblées sont envisagées et déjà opérationnelles [44]. La compréhension de la croissance et de la structure de ces couches est un prérequis pour une utilisation optimale dans toute application. Nous pouvons citer :

- couches protectrices. L'ajout d'une couche de thiol de quelques nanomètres protège les couches métalliques contre l'oxydation et la corrosion [45],[46].

- contrôle de la mouillabilité d'une surface, en utilisant des fonctions hydrophiles (OH ou COOH) et des fonctions hydrophobes (CH<sub>3</sub>)
- système d'études des interactions chimiques, en greffant une fonction désirée [47].
- applications électrochimiques [31].
- immobilisations de bio-molécules. Les monocouches forment les éléments idéals pour lier des matériaux organiques et non-organiques et pour une interface modulable biologique [48],[49],[50].
- fabrication de nano-composants [51].

Nous avons étudié la croissance d'un thiol contenant une fonction carboxylique. Ce travail a ouvert la voie à l'étude d'un capteur biochimique proprement dit. Le dispositif que nous avons mis en œuvre peut en effet être utilisé pour la caractérisation et l'observation en temps réel d'interactions moléculaires sur une surface métallique. Il suffit pour cela d'immobiliser la substance adéquate à cette monocouche.

### **V.3. Conclusion**

*Ce dernier chapitre a montré la capacité d'un capteur à fibre optique IGI basé sur la résonance plasmon de surface pour le suivi en temps réel de la concentration d'espèces chimiques en milieu aqueux et de la croissance d'une monocouche auto-assemblée.*

*Chaque application nécessite une étude plus approfondie. Dans le cas de l'adjonction d'une couche supplémentaire de polymère pour la détection de toluène, la maîtrise de la bonne qualité de surface de ce dépôt est primordiale.*

*Pour comprendre tous les mécanismes de l'adsorption d'un thiol carboxylique par rapport à un thiol à fonction méthyle ou encore l'emploi de la fonction COOH pour l'étude de l'immobilisation d'un composé biologique (anticorps-antigènes), d'autres expériences sont nécessaires.*

*Nous avons montré que ce montage simple constitué d'une diode laser, d'une fibre multimodale couplée à une fibre IGI et d'un radiomètre peut être une alternative au montage classique par prisme pour des applications pratiques très diversifiées.*

## **V.4. Bibliographie**

- [1] J. Pawliszyn, Solid Phase Microextraction – Theory and Practise, 1<sup>st</sup> Edition, Wiley, New York, (1997)
- [2] J.C.F. Menendez, M.L.F. Sanchez, J.E.S. Uria, E.F. Martinez, A. Sanz-Medel, Static headspace, solid-phase microextraction and headspace solid-phase microextraction for BTEX determination in aqueous samples by gas chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 415, 9-20, (2000)
- [3] B. Hauser, P. Popp, Combining membrane extraction with mobile gas chromatography for the field analysis of volatile organic compounds in contaminated waters, *Journal of Chromatography, A*, 909, 3-12, (2001)
- [4] A. Mohacsi, Z. Bozoki, R. Niessner, Direct diffusion sampling-based photoacoustic cell for in situ and on-line monitoring of benzene and toluene concentration in water, *Sensors and Actuators, B* 79, 127-131, (2001)
- [5] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, E. Chastaing, R. Planade, A love-wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorous compounds, *Sensors and Actuators, B* 76, 86-94, (2001)
- [6] B.M. Cullum and S.M. Angel, Development of a fiber optic REMPI probe for environmental contaminants, *Proc. of the SPIE Conference on Environmental Monitoring and Remediation Technologies*, Boston, Vol. 3534, (1998)
- [7] J.T. Yves, H.M. Doss, B.J. Sullivan, J.C. Stires, J.H. Bechtel, Fiber optic immunosensors to monitor small molecule analytes in groundwater, *Proc. of the SPIE Conference on Chemical, Biochemical and Environmental Fiber Sensors X*, Boston, Vol. 3540, (1998)
- [8] G. Schwotzer, I. Latka, H. Lehmann, R. Willsch, Optical sensing of hydrocarbons in air or in water using UV absorption in the evanescent field of fibers, *Sensors and Actuators, B* 38-39, 150-153, (1997)
- [9] M. Jakusch, B. Mizaikoff, R. Kellner, A. Katzir, Towards a remote IR fiber-optic sensor system for the determination of chlorinated hydrocarbons in water, *Sensors and Actuators, B* 38-39, 83-87, (1997)
- [10] J.F. Kastner, M. Tacke, A. Katzir, B. Edl-Mizaikoff, R. Gobel, R. Kellner, Optimizing the modulation for evanescent-wave analysis with laser diodes (EWALD) for monitoring chlorinated hydrocarbons in water, *Sensors and Actuators, B* 38-39, 163-171, (1997)

- [11] B. Mizaikoff, Mid-infrared evanescent wave sensors – a novel approach for subsea monitoring, *Measurement Science Technology*, 10, 1185-1194, (1999)
- [12] J. Buerck, S. Roth, K. Kraemer, M. Scholz, N. Klaas, Application of a fiber-optic NIR-EFA sensor system for in situ monitoring of aromatic hydrocarbons in contaminated groundwater, *Journal of Hazardous Materials*, 83, 11-28, (2001)
- [13] M.D. Degrandpre, L.W. Burgess, A fiber optic FT-NIR evanescent field absorbance sensor, *Appl. Spectrosc.*, 44, 273-279, (1990)
- [14] M. Haug, K.D. Schierbaum, G. Gauglitz, W. Gopel, Chemical sensors based upon polysiloxane : comparison between optical, quartz microbalance, calorimetric, and capacitance sensors, *Sensors and Actuators*, B 11, 383-391, (1993)
- [15] J. Burck, J.P. Conzen, H.J. Ache, A fiber optic evanescent field absorbance sensor for monitoring organic contaminants in water, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342, 394-400, (1992)
- [16] C. Ronot, Etude de polymères spécifiques pour la détection du méthane et de vapeurs chimiques à l'aide d'un capteur intrinsèque à fibre optique, Thèse, Université de Saint-Etienne, (1993)
- [17] A. Abdelghani, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Veillas, H. Gagnaire, Chemical vapour sensing by surface plasmon resonance optical fibre sensor coated with fluoropolymer, *Analytica Chimica Acta*, 337, 225-232, (1997)
- [18] C. Demathieu, Caractéristiques par chromatographie en phase gazeuse inverse de quelques polysiloxanes destinés à la réalisation de capteurs chimiques, Thèse, Université Paris VII, (1998)
- [19] C. Demathieu, M.M. Chehimi, J.F. Lipskier, Inverse gas chromatographic characterization of functionalized polysiloxanes. Relevance to sensors technology, *Sensors and Actuators*, B 62, 1-7, (2000)
- [20] V. Matejec, K. Rose, M. Hayer, M. Pospisilova, M. Chomat, Development of organically modified polysiloxanes for coating optical fibers and their sensitivity to gases and solvents, *Sensors and Actuators*, B 38-39, 438-442, (1997)
- [21] R.C. Jorgenson and S.S. Yee, Control of the dynamic range and sensitivity of a surface plasmon resonance based fiber optic sensor, *Sensors and Actuators*, A 43, 44-48, (1994)
- [22] W.B. Lin, M. Lacroix, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire, Development of a fiber-optic sensor based on surface plasmon resonance on silver film for monitoring aqueous media, *Sensors and Actuators*, B 75, 203-209, (2001)

- [23] R. Slavik, J. Homola, J. Ctyroky, Single-mode optical fiber surface plasmon resonance sensor, *Sensors and Actuators*, B 54, 74-79, (1999)
- [24] P. Tobiska, M. Chomat, V. Matejec, D. Berkova, I. Huttel, Investigation of fiber-optic evanescent wave sensors for detection of liquid hydrocarbons, *Sensors and Actuators*, B 51, 152-158, (1998)
- [25] A. Ulman, *An introduction to ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly*, Academic Press, Boston, MA, (1991)
- [26] F. Schreiber, Structure and growth of self-assembling monolayers, *Progress in Surface Science*, 65, 151-256, (2000)
- [27] R.G. Nuzzo and D.L. Allara, Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces, *Journal of American Chemical Society*, 105, 4481-4483, (1983)
- [28] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, Formation of monolayers films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold, *Journal of American Chemical Society*, 111, 321-335, (1989)
- [29] P.V. Schwartz, *Molecular beam studies of the growth and kinetics of self-assembled monolayers*, Thesis, Princeton University, USA, (1998)
- [30] K.A. Peterlinz and R. Georgiadis, In situ kinetics of self-assembly by surface plasmon resonance spectroscopy, *Langmuir*, 12, 4731-4740, (1996)
- [31] H.O. Finklea, *Self-assembled monolayers on electrodes*, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, (1999)
- [32] G.E. Poirier and E.D. Pylant, The self-assembly mechanism of alkanethiol on Au(111), *Science*, 272, 1145-1148, (1996)
- [33] S. Xu, S.J.N. Cruchon-Dupeyrat, J.C. Garno, G.Y. Liu, G.K. Jennings, T.H. Yong, PE. Laibinis, In situ studies of thiol self-assembly on gold from solution using atomic microscopy, *Journal of Chemical Physics*, 108, 5002-5012, (1998)
- [34] F. Auer, B. Sellergren, A. Swietlow, A. Offenhauser, Self-assembled layers of bisbenzamidines on gold, *Langmuir*, 16, 5936-5944, (2000)
- [35] M. Nagtegaal, P. Stroeve, J. Ensling, P. Gutlich, M. Schurrer, H. Voit, J. Flath, J. Kashammer, W. Knoll, W. Tremel, Soft-chemical growth of  $\gamma$ -FeO(OH) films on self-assembled monolayers of substituted alkylthiols on gold(111), *Chem. Eur. J.*, 5, No. 4, 1331-1337, (1999)
- [36] F.C. Meldrum, J. Flath, W. Knoll, Formation of patterned PbS and ZnS films on self-assembled monolayers, *Thin Solid Films*, 348, 188-195, (1999)

- [37] W.B. Lin, Développement de capteurs à fibre optique basés sur la résonance de plasmon de surface pour la détection physique, chimique et biologique, Thèse, Ecole Centrale de Lyon, (2000)
- [38] W.B. Lin, N. Jaffrezic-Renault, J.M. Chovelon, M. Lacroix, Optical fiber as a whole surface probe for chemical and biological applications, *Sensors and Actuators*, B 74, 207-211, (2001)
- [39] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry Physics*, 71<sup>st</sup> ed., CRC Press, (1990)
- [40] J. Fritz, M.K. Baller, H.P. Lang, T. Strunz, E. Meyer, H.J. Guntherodt, E. Delamarche, Ch. Gerber, J.K. Gimzewski, Stress at the solid-liquid interface of self-assembled monolayers on gold investigated with a nanomechanical sensor, *Langmuir*, 16, 9694-9696, (2000)
- [41] E. Kokkoli and C.F. Zukoski, Surface forces between hydrophilic self-assembled monolayers in aqueous electrolytes, *Langmuir*, 16, 6029-6036, (2000)
- [42] L.S. Dake, D.E. King, A.W. Czanderna, Ion scattering and X-ray photoelectron spectroscopy of copper overlayers vacuum deposited onto mercaptohexadecanoic acid self-assembled monolayers, *Solid State Sciences*, 2, 781-789, (2000)
- [43] O. Dannenberger, K. Weiss, H.J. Himmel, B. Jager, M. Buck, Ch. Woll, An orientation analysis of differently endgroup-functionalised alkanethiols adsorbed on Au substrates, *Thin Solid Films*, 307, 183-191, (1997)
- [44] A. Ulman (Ed.), *Self-assembled monolayers of thiols*, *Thin Films*, Vol. 24, Academic Press, San Diego, (1998)
- [45] A. Abdelghani, J.M. Chovelon, J.M. Krafft, N. Jaffrezic-Renault, A. Trouillet, C. Veillas, C. Ronot-Trioli; H. Gagnaire, Study of self-assembled monolayers of n-alkanethiol on a surface plasmon resonance fibre optic sensor, *Thin Solid Films*, 284/285, 157-161, (1996)
- [46] J.G. Van Alsten, Self-assembled monolayers on engineering metals: Structure, derivatization, and utility, *Langmuir*, 15, 7605-7614, (1999)
- [47] S. Kidoaki, T. Matsuda, Adhesion forces of the blood plasma proteins on self-assembled monolayer surfaces of alkanethiolates with different functional groups measured by an atomic force microscope, *Langmuir*, 15, 7639-7646, (1999)
- [48] S. Ferretti, S. Paynter, D.A. Russell, K.E. Sapsford, D.J. Richardson, Self-assembled monolayers : a versatile tool for the formulation of bio-surfaces, *Trends in analytical chemistry*, 19, 530-540, (2000)

- [49] U. Radler, J. Mack, N. Persike, G. Jung, R. Tampé, Design of supported membranes tethered via metal-affinity ligand-receptor pairs, *Biophysical Journal*, 79, 3144-3152, (2000)
- [50] M. Riepl, V.M. Mirsky, I. Novotny, V. Tvarozek, V. Rehacek, O.S. Wolfbeis, Optimization of capacitive affinity sensors: drift suppression and signal amplification, *Analytica Chimica Acta*, 392, 77-84, (1999)
- [51] S. Xu, S. Miller, P.E. Laibinis, G-Y. Liu, Fabrication of nanometer scale patterns within self-assembled monolayers by nanografting, *Langmuir*, 15, 7244-7251, (1999)

# CONCLUSION

Les capteurs chimiques et biologiques basés sur la technologie plasmon de surface sont devenus actuellement des outils privilégiés d'analyse et sont utilisés quotidiennement dans les laboratoires de recherche (pharmaceutique, biologique...). Le but de ce travail a été d'améliorer la sensibilité de ce type de capteur en y associant les avantages inhérents à l'utilisation d'une fibre optique (faible coût, isolation électrique, immunité électromagnétique, petite taille et possibilité de mesure dans des endroits dangereux et difficiles d'accès).

Les capteurs à fibre optique à plasmon de surface font l'objet d'études depuis une dizaine d'année. Les innovations précédentes ont toujours porté sur des améliorations et transformations externes sur la fibre optique multimodale à saut d'indice (interrogation spectrale, lumière incidente collimatée inclinée, micro-miroir, géométrie effilée) ou unimodale (polissage).

Un nouveau type de fibre optique a été utilisé et nous avons montré que son profil à gradient d'indice inversé (IGI) permet une propagation de la lumière aux caractéristiques originales qui peuvent être mis à profit pour l'excitation de plasmons de surface à l'interface de films métalliques déposés à la périphérie du cœur avec un milieu extérieur.

L'étude théorique et expérimentale de la propagation des rayons dans la fibre a été menée dans un premier temps. Nous avons pu observer la quasi égalité des angles à l'interface cœur-gaine pour tous les rayons lumineux se propageant dans la fibre.

Par la suite, ces propriétés se sont avérées très intéressantes en utilisant un dispositif constitué d'une fibre optique IGI dénudée sur quelques centimètres puis recouverte de cinquante nanomètres de métal et éclairée par une source ponctuelle monochromatique positionnée dans l'axe de la fibre à quelques millimètres de sa face d'entrée. Son fonctionnement est basé sur le couplage d'une onde optique avec une onde plasmon de surface. Ce couplage dépend des propriétés optiques du milieu directement en contact avec le métal et a été étudié en faisant varier l'indice de réfraction d'une solution aqueuse. L'étude des paramètres optogéométriques assurant le fonctionnement optimal du capteur a été réalisée. Il a été mis en évidence une caractéristique inattendue du dispositif qui consiste à la conversion de polarisation d'ondes polarisées en TE en ondes polarisées en TM. Cela a pour effet d'augmenter la gamme de fonctionnement de la structure. Il est ainsi possible de détecter des variations d'indice de



l'ordre de  $5.10^{-5}$  unité d'indice de réfraction dans une gamme d'indice comprise entre 1,33 et 1,40.

A partir de ces expérimentations qui peuvent être assimilées à un étalonnage du capteur, nous avons pu aborder l'étude de deux applications pratiques. La première a consisté à la détection de traces de toluène dans une solution aqueuse. Ceci a été réalisé par l'addition d'une couche transductrice supplémentaire sur le métal choisi pour ses qualités physiques et chimiques (épaisseur, indice de réfraction, sensibilité aux composants organiques à détecter). La limite de détection obtenue est de l'ordre de quelques ppm.

L'étude de la croissance d'une monocouche auto-assemblée à base de thiol carboxylique a finalement conclu ce travail.

Ces deux exemples d'applications ont permis de montrer la capacité de notre dispositif à la détection d'espèces chimiques en temps réel. Celui-ci allie en effet simplicité et performances accrues. Ces premiers résultats pratiques apparaissent très prometteurs et nous soumettons ci-dessous quelques propositions de développements futures.

Le dispositif développé a été amélioré en remplaçant la fibre unimodale dont l'extrémité faisait office de source ponctuelle, par une fibre multimodale de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. Des performances analogues ont été obtenues en garantissant une stabilité satisfaisante du signal. Il est tout à fait envisageable d'inclure des connecteurs entre les différentes fibres du dispositif.

D'autre part, l'emploi d'une jonction Y sur la fibre multimodale source peut être effectué pour remédier aux fluctuations d'intensités aléatoires et servir ainsi de référence.

L'adjonction en bout de fibre IGI d'un micromiroir peut permettre la réalisation d'une sonde. La technique est maîtrisée mais une étude doit être menée pour savoir si cette fibre se prête sans diminution critique de performances à ce type de structure. Cela aurait pour conséquence la diminution de la zone sensible (baisse de la fragilité) et l'utilisation d'un volume d'échantillon plus faible.

Nous avons pu constater que la principale faiblesse de ce type de structure pour la détection d'espèces chimiques est le transducteur. Les performances sont en effet très dépendantes des propriétés de la couche sensible. L'épaisseur de la couche de polymère détermine la gamme de fonctionnement du capteur. L'amélioration des techniques de dépôt et l'emploi de polymères plus adaptés constituent les conditions essentielles de la réussite de ce type de mesures.

En revanche, l'étude des interactions moléculaires à la surface du métal apparaît très prometteuse. Nous avons étudié l'étape précédente l'étude proprement dite d'interactions biologiques. La couche de thiol fonctionnalisée déposée à la surface du métal se prête tout à fait à l'immobilisation de substances biologiques.

# ANNEXE A

## Annexe A :

*Les instruments développés par la société Biacore AB (Suède) sont devenus des appareils de référence pour l'étude quantitative des cinétiques d'interaction entre macromolécules biologiques. De nombreux laboratoires de recherches comme l'INRA ou l'Institut Pasteur les utilisent quotidiennement. Plusieurs autres sociétés commercialisent maintenant un bio-capteur basé sur la résonance plasmon, démontrant ainsi le succès grandissant d'une telle technologie [1]. Le but de cette annexe est tout d'abord de présenter le principe de fonctionnement d'un appareil commercial, de montrer ses nombreuses applications actuelles et futures et enfin de présenter la dizaine de sociétés commercialisant à ce jour un dispositif basé sur la résonance plasmon en montrant les spécificités de chaque constructeur.*

### **1. Principe de fonctionnement de l'appareil (Biacore)**

L'appareil appelé Biacore a pour fonction de visualiser en temps réel des interactions biologiques sans aucun marquage de molécules (radioactif ou fluorescent). Son principe de fonctionnement est d'enregistrer, en continu, à la surface d'une lamelle réactive (appelée "sensor chip") la modification de résonance induite par toute interaction moléculaire. Cette modification est directement proportionnelle à la masse des molécules et à sa quantité fixée sur la lamelle réactive.



**Figure A.1.** Photographie d'un appareil Biacore 2000 utilisé à l'Institut Curie pour mesurer les interactions moléculaires entre plusieurs protéines ou entre des protéines et différentes séquences d'ADN (D'après Institut Curie [3])

## Annexe A :

Le système de mesure est constitué de trois éléments:

- Le support de verre (sensor chip)

Il comprend une lamelle de verre sur laquelle est déposée une fine pellicule d'or elle-même recouverte d'une couche d'un hydrogel réticulé de dextran carboxyméthylé sur laquelle sera immobilisée de façon covalente la première molécule (ligands hydrosolubles) impliquée dans la réaction que l'on veut étudier (milieu hydrophile constitué de protéines, acides nucléiques ...). Cette surface peut être régénérée une centaine de fois avec un tampon acide, basique ou salin. L'immobilisation peut se faire par les groupements amines, par les sucres ou par les groupements thiols selon des procédés de chimie classique. Il existe différentes surfaces selon le type de ligand à fixer : carboxyméthyle CM5, nickel NTA, streptavidine SA. Dans un autre type de surface (HPA), le dextran est remplacé par une matrice plane recouverte de chaînes aliphatique en C18. Cette interface hydrophobe peut être facilement recouverte d'une couche lipidique par fusion spontanée de liposomes injectés à son contact.

- La micro-plaquette fluidique

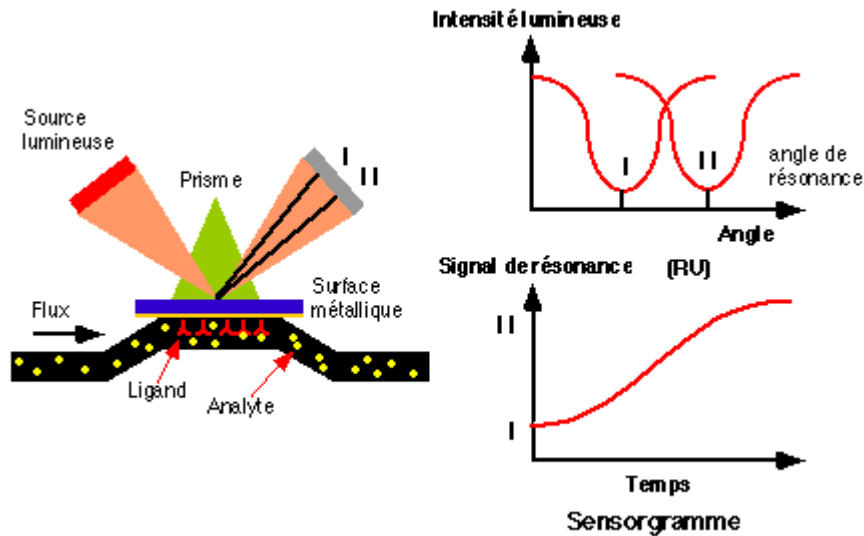
Les autres partenaires, les analytes, dilués dans un tampon sont injectés à débit constant par un circuit microfluidique au contact du sensor chip. La micro-plaquette d'un Biacore 1000 contrôle ainsi l'injection (de 5 à 300 microlitres) et le débit (de 1 à 100 microlitres/mn) des réactifs à la surface du sensor chip. Elle est fabriquée dans du latex et comporte quatre boucles d'injections, de 50 microns de diamètre. Les Biacore versions 2000 et 3000 disposent de quatre cellules fluidiques dont une sert de référence.

- L'unité optique

Une lumière monochromatique de longueur d'onde 760 nm, polarisée est envoyée en réflexion totale sur un prisme de verre, en contact direct avec la lamelle de verre du sensor chip. L'appareil enregistre en continu l'intensité de la lumière réfléchi qui est modifiée par l'excitation d'un plasmon de surface. La conséquence énergétique de la résonance plasmon (mise en résonance des photons de la lumière incidente et des électrons libres à la surface du métal) est en effet visible dans le faisceau réfléchi qui, analysé avec une barrette de diodes présente une chute d'intensité à un angle défini. Cet angle d'intensité minimum est l'angle de résonance. Il varie en fonction de l'indice de réfraction du milieu présent dans le champ évanescent (Figure A.2).

## Annexe A :

Les changements de masse induits par l'association ou la dissociation des complexes modifient la réfringence du milieu et décalent en proportion la position de l'angle de résonance.

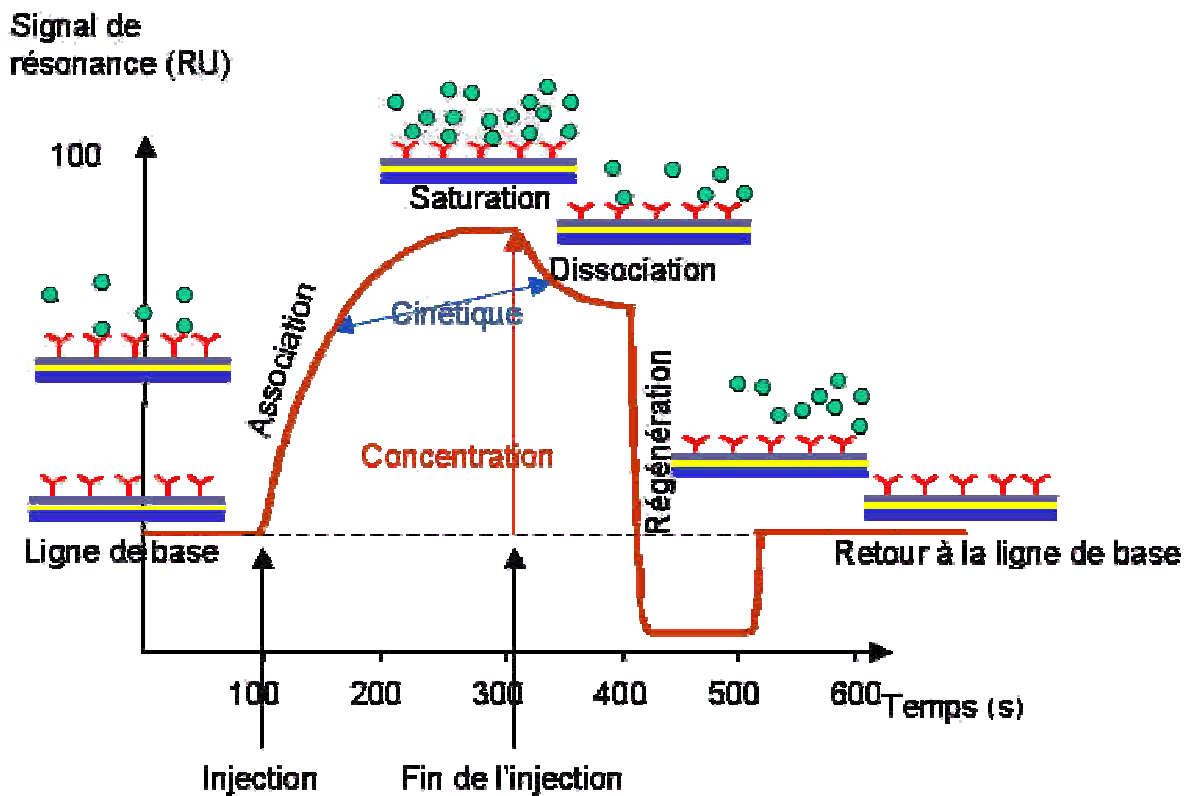


**Figure A.2.** Principe du Biacore. Les positions I et II correspondent aux variations de l'angle de résonance en fonction de la concentration de l'analyte au voisinage de la surface de la matrice. La représentation de la variation du signal de résonance en fonction du temps (variation de l'angle de résonance) est un sensorgramme (D'après Biacore [2])

L'enregistrement de la variation de l'angle de résonance permet de suivre en temps réel la fixation des molécules injectées sur le biocapteur. Le signal de résonance est exprimé en unités de résonance (RU). Une variation de 1000 RU correspond à une déviation de l'angle de 0,1 degré, ainsi qu'à une fixation de 1 ng de protéine par  $\text{mm}^2$  de surface. L'enregistrement de ce signal s'appelle un sensorgramme (Figure A.2).

L'appareil Biacore (1000, 2000 ou 3000) est un automate, piloté par micro-ordinateur, sous environnement Windows, qui permet de mesurer en temps réel toutes les interactions biologiques sans aucun marquage de molécules. L'intérêt majeur de cette mesure en temps réel est de pouvoir visualiser, sur l'écran, la cinétique de l'interaction et d'en dégager ses caractéristiques propres. Il est ainsi possible de mesurer

- les vitesses d'association et de dissociation et d'en déduire la constante d'affinité et la constante de dissociation,
- la concentration de la molécule recherchée dans l'échantillon.



**Figure A.3.** Description d'un cycle complet de mesure (D'après Biacore [2])

La Figure A.3 présente la description d'un cycle complet d'une mesure. La ligne de base au début de l'expérience correspond à un débit de tampon sur une matrice déjà greffée avec le ligand. Lorsque l'analyte est injecté, la formation des complexes est suivie par l'augmentation de masse au voisinage de la surface. La dissociation est observée lorsque le tampon de réaction remplace l'analyte dans le circuit fluide. La dernière étape consiste en une régénération de la surface pour décrocher les complexes et revenir à la ligne de base. De 50 à 100 cycles peuvent être réalisés sur une même interface.

Divers programmes de simulations ont été développés pour traiter efficacement les données expérimentales mesurées et pour permettre une automatisation totale des manipulations. Outre ceux fournis par la société Biacore, l'Institut de Recherche en Biotechnologie du CNRC a par exemple développé un logiciel en français appelé *SPRevolution* pour offrir la possibilité aux utilisateurs d'appareils Biacore d'analyser leurs données en utilisant des modèles cinétiques plus complexes qu'une simple interaction bimoléculaire de Langmuir [4].

## **2. Applications et performances**

Les applications d'un bio-capteur optique à plasmon de surface sont multiples du fait de la non-spécificité totale de l'appareil de mesure de base.

Les principaux domaines d'applications se trouvent

- dans la recherche pharmaceutique, c'est à dire dans la découverte, le développement et la production de nouveaux médicaments. Avec l'existence actuelle de véritables banques de données sur des millions de molécules, il manque l'appareillage pour faire des mesures de criblage à haut débit (High Throughput Screening, HTS) sur un grand nombre de molécules.
- dans la recherche biologique, pour la compréhension des mécanismes fondamentaux des cellules vivantes.
- dans l'analyse alimentaire, pour la détection de résidus de médicaments et d'hormones dans les produits alimentaires [5].

Pour l'analyse des nombreux types d'interactions, nous pouvons citer [2],[6],[7] :

- caractérisation d'anticorps monoclonaux ou polyclonaux (sélection, spécificité, isotypage, cartographie épitopique ...)
- interaction entre ligand et récepteur (détermination des résidus régulant la reconnaissance et la stabilité des complexes, études de mutants ...)
- étude du mécanisme de transduction de signal (interaction hormonal)
- biologie cellulaire (études de lignées transfectées surexprimant un déterminant membranaire)
- biologie moléculaire (interactions ADN-protéine, ADN-ADN, ARN-protéine, visualisation d'hybridation et de polymérisation)

Tous les constructeurs de bio-capteurs proposent ainsi avec leur appareil de mesure optique des kits de "sensor chip" adaptés à l'étude de réactions spécifiques. Les sites internet des différentes sociétés présentent en détail leurs produits.

Les principaux atouts d'une telle technologie sont outre sa multitude d'applications, sa rapidité d'exécution, son automatisation et la capacité d'être informé en direct sans aucune molécule à marquer sur la qualité et les caractéristiques d'une interaction. On peut enfin signaler qu'elle peut être combinée avec d'autres technologies comme la spectrométrie de masse MALDI/MS



pour la détermination par exemple de la masse moléculaire d'une protéine retenue sur la surface.

### **3. Produits commercialisés**

Six sociétés commercialisant des bio-capteurs à plasmon de surface sont référencées dans l'article de Rich et Myszka sur un compte rendu des dernières avancées de cette technologie datant de 2000 [1]. Une simple recherche sur internet montre que ce nombre a encore augmenté aujourd'hui. Le tableau suivant liste les noms ainsi que les coordonnées "internet" des principales sociétés. Cette liste est bien entendu non exhaustive.

Société ( <i>nom du bio-capteur</i> )	Site internet
Biacore AB ( <i>BIAcore</i> )	<a href="http://www.biacore.com">http://www.biacore.com</a>
Affinity Sensors ( <i>Iasys</i> )	<a href="http://www.affinity-sensors.com">http://www.affinity-sensors.com</a>
Windsor Scientific Limited ( <i>IBIS</i> )	<a href="http://www.windsor-ltd.co.uk">http://www.windsor-ltd.co.uk</a>
IBIS Technologies BV	<a href="http://www.ibis-spr.nl">http://www.ibis-spr.nl</a>
XanTec bioanalytics GmbH	<a href="http://xantec.com">http://xantec.com</a>
BioTul AG	<a href="http://www.biotul.com">http://www.biotul.com</a>
Nippon Laser and Electronics Lab ( <i>SPR-CELLIA</i> )	<a href="http://www.rieki.com">http://www.rieki.com</a>
Texas Instruments ( <i>Spreeta</i> )	<a href="http://www.ti.com/spr">http://www.ti.com/spr</a>
HTS Biosystems ( <i>FLEX CHIP</i> )	<a href="http://www.htsbiosystems.com">http://www.htsbiosystems.com</a>
Quantech LTD	<a href="http://www.quantechltd.com">http://www.quantechltd.com</a>
Analytical $\mu$ -Systems ( <i>BIO-SUPLAR 2</i> )	<a href="http://www.micro-systems.de">http://www.micro-systems.de</a>
Aviv Instruments Inc ( <i>Aviv</i> )	<a href="http://www.avivinst.com">http://www.avivinst.com</a>
Optrel GbR ( <i>Mutiskop</i> )	<a href="http://www.optrel.de">http://www.optrel.de</a>

- **BIACORE AB (*BIAcore*)**

Biacore AB (Suède) est la première société à avoir commercialisé des capteurs biochimiques à plasmon de surface depuis 1993. Elle est devenue le leader mondial d'instruments d'analyses

## Annexe A :

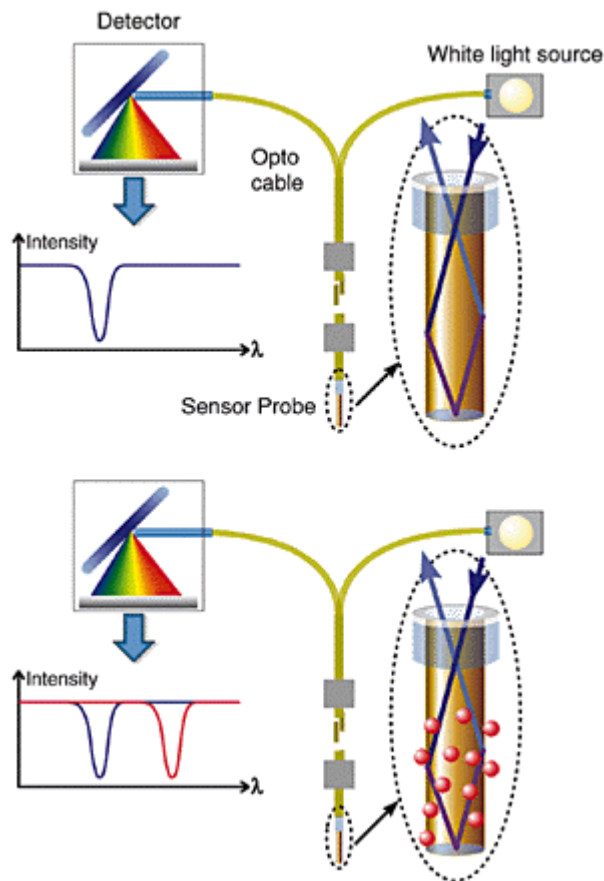
d'interactions entre molécules. Elle est cotée en bourse et est listée dans le Nasdaq sous le nom BCOR. Son chiffre d'affaire pour l'année 2000 a été de 324 millions de francs.

La technologie *BIAcore* est basée comme on l'a vu dans le paragraphe 1 sur l'interrogation angulaire en configuration de Kretschmann (prisme).

Elle propose à ce jour six modèles entièrement automatisés dont le plus performant permet la mesure simultanée de quatre canaux et de 192 échantillons pour une limite de détection allant jusqu'à 1pM. De nombreuses puces réactives (sensor chips) sont aussi commercialisées (Voir paragraphe 1). Biacore a annoncé récemment (août 2001) le lancement d'une nouvelle série S permettant le criblage à haut rendement (HTS) pour des applications pharmaceutiques (le maillon faible dans la découverte de nouveaux médicaments étant actuellement de tester efficacement et rapidement l'interaction entre molécules parmi les millions répertoriées)

Cette société commercialise aussi la seule structure basée sur la résonance plasmon utilisant l'interrogation spectrale dans une fibre optique multimodale (Figure A.4). Celle-ci a en effet acheté la société EBI Sensors (USA) dirigée par Jorgenson qui a mis au point cette technique largement commenté dans le Chapitre I [8].

La fibre optique fournit ainsi une sonde flexible permettant une analyse rapide dans des environnements variés.



**Figure A.4. Sonde Biacore à fibre optique (D'après Biacore [2])**

Le prix de tels appareils est toutefois très élevé. Les concurrents tentent de réduire leurs coûts de production pour pouvoir être compétitifs face au leader incontesté des bio-capteurs optiques (90% de parts de marchés).

- **IBIS Technologies BV (IBIS)**

XanTec Bioanalysis GmbH et IBIS Technologies BV proposent un bio-capteur à plasmon de surface à interrogation angulaire d'allure similaire à celui proposé par Biacore AB (appareil massif d'une trentaine de kg) . Il a une résolution inférieure à  $10^{-6}$  dans une gamme d'indice comprise entre 1,33 et 1,43. La solution à tester est injectée dans une cuvette sous agitation permettant une analyse à partir d'un faible volume d'échantillon et le temps de mesure varie de quelques secondes à quelques heures (une cellule fluïdique existe aussi en option). La masse minimale détectable est de l'ordre de  $10 \text{ pg/mm}^2$ .

## Annexe A :

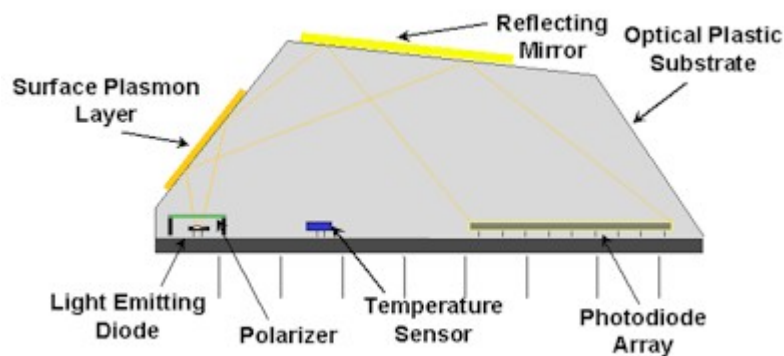
Xantec propose plus spécifiquement le traitement de surface du métal pour des applications biochimiques sous la forme d'un "SensorDisk" jouant un rôle similaire à celui des puces réactives (sensor chip) de BIAcore.

Des logiciels ont été développés et permettent une bonne convivialité pour le traitement des données. L'appareil IBIS a aussi été conçu pour traiter de manière autonome quelques centaines d'échantillons.

- **Texas Instrument (Spreeta)**

Le capteur d'indice de réfraction de liquide développé et commercialisé par TI est basé sur l'excitation d'un plasmon de surface et l'interrogation angulaire de la résonance [9],[10]. Un module d'évaluation (comportant 50 kits) est actuellement (septembre 2001) vendu au prix de 3450 \$ pour des applications de recherches exclusivement [6].

Chaque kit ("jetable") est constitué d'un système basé sur la géométrie de Kretschmann et comprend une source LED dont la lumière est projetée sur la surface sensible (de dimension 14×1 mm).



**Figure A.5.** Description du bio-capteur développé par Texas Instrument (D'après TI [9])

Les performances données par le constructeur pour une détection d'indice (d'un liquide) compris entre 1,33 et 1,368 sont de  $5 \cdot 10^{-6}$  pour un composant de taille inférieure à 30×50×15 cm.

## Annexe A :

Avec l'ajout d'une cellule fluide en téflon adaptée et d'une couche réactive (sensor chip), le capteur physique permet l'étude de la concentration de molécules et l'analyse complète d'interaction de molécules.

Les applications envisagées vont de la détection de contaminants dans l'alimentation et les boissons (éléments pathogènes et contaminants chimiques) aux diagnostics médicaux (suivi en continu de la cinétique de réaction entre molécules sans marquage).

Ce composé se démarque de BIAcore ou IBIS par sa petite taille (capteur portatif) et mise sur son faible coût. Ce dernier peut être connecté à une interface DSP 12 ou 8 bit et des logiciels d'analyse ont été développés permettant la mesure directe sur PC de la valeur de l'indice du liquide. En revanche aucun kit de couche réactive préfabriquée n'est proposé pour l'instant.

- **HTS Biosystems (FLEX CHIP)**

Un produit original utilisant un réseau de diffraction est commercialisé par HTS Biosystems en partenariat avec la société Quantech. L'avantage principal d'un tel système est son faible coût de production puisque sont utilisées pour sa fabrication des techniques identiques à celles employées pour la production des DVD (réseaux de diffraction sur base plastique).

La limite de détection est de quelques picogramme/mm<sup>2</sup>. Ce système est basé sur l'interrogation spectrale de la résonance plasmon.

Enfin, un composant à deux dimensions est développé par l'addition cote à cote de multiples détecteurs et par le traitement d'une caméra CCD de grande dimension.

Les applications envisagées sont les mêmes que celles citées pour les autres systèmes.

- **Autres produits**

La société Rikei commercialise des produits basés sur la configuration classique de Kretschmann à prisme avec une source laser à 670 nm pouvant être opérationnel de 4 à 95 °C.

Des compagnies plus modestes comme

- Analytical  $\mu$ -Systems utilise un système analogue et propose un appareil de mesure de très faible taille faisant 2,8 kg et pouvant être connecté à un ordinateur. Il propose également

## Annexe A :

l'immobilisation de molécules spécifiques à la demande (anticorps, oligonucléotides, thiols ....).

- Optrel GBR propose un système optique incorporant en un seul appareil, ellipsométrie, spectroscopie à plasmon de surface, modes guidés, microscopie à angle de Brewster.

## **4. Conclusion**

*Plus d'une dizaine de compagnie commercialisent actuellement des bio-capteurs à plasmon de surface. Il est possible de classer ces différentes sociétés en trois catégories suivant les caractéristiques du bio-capteur développé. La première catégorie est constituée de sociétés commercialisant des appareils ayant fait leur preuves mais volumineux et onéreux (BIAcore, IBIS). Ces produits sont utilisés quotidiennement et sont entièrement automatisés, qualité primordiale pour des analyses rapides répétitives et systématiques dont a cruellement besoin l'industrie pharmaceutique. Une deuxième catégorie de produits développés récemment mise sur un abaissement des coûts de production. Ils sont soit basés sur une technologie innovante (fabrication de réseau de diffraction par HTS), soit sur l'utilisation d'un composé "jetable" très souple d'emploi puisque de très faible dimension (Spreeta, TI). Enfin, la dernière catégorie propose des appareils très simples mais peu automatisés (Analytical  $\mu$ -Systems).*

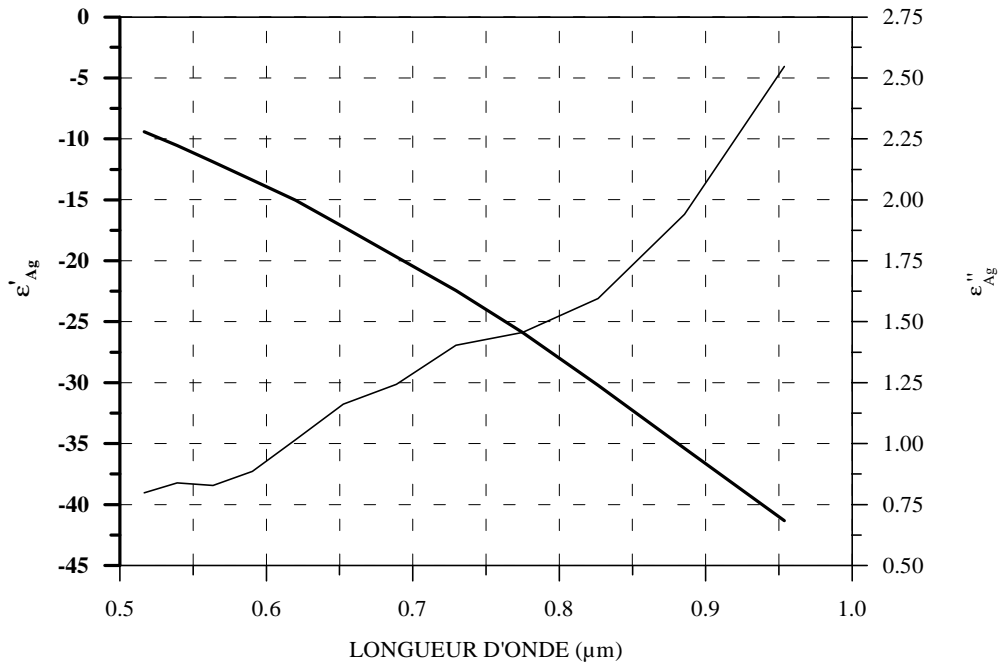
## **5. Bibliographie**

- [1] R.L. Rich and D.G. Myszka, Advances in surface plasmon resonance biosensor analysis, Current Opinion in Biotechnology, 11, 54-61, (2000)
- [2] <http://www.biacore.com>
- [3] <http://www.curie.fr/sr>
- [4] <http://www.bri.nrc.ca/csrg/equipf.htm>
- [5] En matière de sécurité alimentaire, le projet européen FoodSENSE a ainsi validé le biocapteur à plasmon de surface mis au point par la société suédoise Biacore AB pour déterminer si les méthodes de détection optique sont applicables pour le dépistage de produits pharmaceutiques donnés aux animaux. Des tests sont aussi réalisés dans l'industrie alimentaire pour le développement de la sécurité sanitaire. Malgré la multitude de tests disponibles, peu de techniques satisfont aux exigences de sensibilité et de fiabilité.
- [6] [http://www.airproducts.com/surface\\_plasmon\\_resonance](http://www.airproducts.com/surface_plasmon_resonance) (propose également la vente en ligne du produit Spreeta de Texas Instrument)
- [7] <http://www.ifr56.univ-montp2.fr/biacore.htm>
- [8] R.C. Jorgenson and M.C. Siegfried, Ninety-six channel microplate surface plasmon resonance fiber optic sensor system, Proc. of the SPIE Conference on Advanced Assay Technologies for Drug Discovery, San Jose, California, 3603, 313-322, (1999)
- [9] <http://www.ti.com/spr> (le site propose une nombreuse documentation technique sur son unique produit dédié à l'analyse d'interaction biomoléculaire par capteurs optiques à plasmon de surface)
- [10] J. Melendez, R. Carr, D. Bartholomew, H. Taneja, S. Yee, C. Jung, C. Furlong, Development of a surface plasmon resonance sensor for commercial applications, Sensors and Actuators, B 38-39, 375-379, (1997)

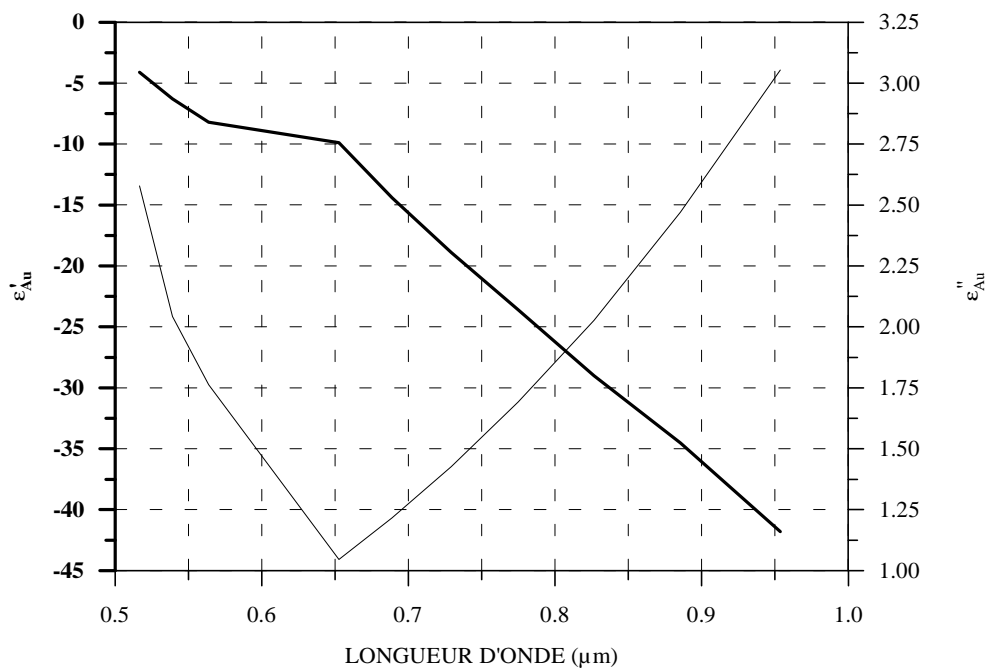
# ANNEXE B



Constante diélectrique de l'Argent



Constante diélectrique de l'Or



## **Résumé**

Ce mémoire présente l'étude d'un capteur chimique à fibre optique à gradient d'indice inversé basé sur la résonance de plasmons de surface. Des dispositifs optiques à prisme ou mettant en jeu des fibres optiques classiques en silice utilisant cette technique de mesure sont déjà commercialisés. L'objectif de notre travail a été de caractériser théoriquement et expérimentalement un nouveau type de fibre optique permettant d'accroître les performances de ce capteur et d'en simplifier l'instrumentation.

Un état de l'art des capteurs à plasmons de surface est présenté. Les structures basées sur une fibre optique (unimodale, multimodale) font l'objet d'une présentation détaillée mettant en évidence les caractéristiques des montages employés ainsi que leurs performances respectives. Nous avons cherché à déterminer le profil d'indice de réfraction du cœur de la fibre rendant les angles d'incidence à l'interface cœur-gaine quasiment égaux quels que soient les rayons se propageant dans la fibre. Ceci a été réalisé en utilisant une source lumineuse ponctuelle monochromatique positionnée dans l'axe et à une distance définie de l'entrée de la fibre. Le profil idéal présente un gradient d'indice inversé très proche d'un profil parabolique inversé pour lequel l'indice est minimal au centre du cœur de la fibre. Une description des caractéristiques de cette fibre comprenant l'étude de la propagation des rayons a été réalisée. Le phénomène de plasmon de surface est ensuite décrit, de manière générale puis ses conditions d'excitation dans la fibre employée sont étudiées. Une étude expérimentale et théorique a été menée sur les paramètres les plus influents du capteur (nature et épaisseur du métal, position de la source ...). La présentation de deux applications pratiques (détection de traces de toluène dans un milieu aqueux et étude en temps réel du mécanisme de formation d'une monocouche auto-assemblée) montre les champs d'applications du dispositif optique simple développé.

## **Mots clés :**

Capteur optique, plasmon de surface, fibre optique à gradient d'indice inversé, capteur chimique.

## **Abstract**

This work presents the study of a Surface Plasmon Resonance (SPR) chemical sensor using an optical fibre with an inverted graded index profile. SPR sensing structures based on the use of a bulk dielectric prism or a silica standard optical fibre are currently commercialised. The aim of this study has been to investigate theoretically and experimentally a new kind of optical fibre with an inverted graded index allowing to enhance the performances of this sensor and to simplify its instrumentation.

A review of SPR sensors is first presented. Structures based on an optical fibre (single-mode and multimode) are detailed, showing the characteristics of the used devices as well as their performances. A new structure is approached. To make the relatively wide range of core-cladding incident angles as narrow as possible, whatever the incident angles on the input-face of the fibre are, a novel kind of refractive index profile of the core of a multimode fibre has been determined. It has been realised by using a monochromatic point light source suitably positioned on the fibre axis. The ideal profile is an Inverted Graded Index (IGI) profile, close to an inverted parabolic profile. A description of the characteristics of the propagation in such a fibre is given. SPR is then generally described, and its excitation conditions in the IGI fibre are studied. Experimental and theoretical approaches have been investigated to follow the influence of main parameters (nature and thickness of the metallic layer, distance of the source...). The presentation of two practical applications (detection of toluene in water and study in-situ of the growth of a self-assembled monolayer) shows the large fields of applications of the compact and simple optical device developed.

## **Keywords :**

Optical sensor, surface plasmon resonance, inverted graded index fibre, chemical detection.