



HAL
open science

Photonique et plasmonique appliquées à la détection biomoléculaire

Sylvain Held

► **To cite this version:**

Sylvain Held. Photonique et plasmonique appliquées à la détection biomoléculaire. Optique [physics.optics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2010. Français. NNT: 2010PA112136. tel-00742066

HAL Id: tel-00742066

<https://theses.hal.science/tel-00742066>

Submitted on 15 Oct 2012

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.

N° D'ORDRE 3316



THÈSE DE DOCTORAT

SPECIALITE : PHYSIQUE

*Ecole Doctorale « Sciences et Technologies de l'Information des
Télécommunications et des Systèmes »*

Présentée par : Sylvain HELD

Sujet :

Photonique et Plasmonique appliquées à la Détection Biomoléculaire.

Soutenue le 23 septembre 2010 devant les membres du jury :

M Philippe Gogol	Directeur de thèse
M François BALEMBOIS	Président du jury
M Gilles LERONDEL	Rapporteur
M Bruno PALPANT	Rapporteur
M Sophie CAMELIO	Examineur

Table des matières

Introduction Générale	2
1 Théorie	3
1.1 Plasmon de surface	4
1.1.1 Généralités	4
1.1.2 Résonance de Plasmon de Surface (SPR)	4
1.1.3 Couplage optique	10
1.1.4 Indices optiques de l'or	11
1.2 Plasmon de Surface Localisé	15
1.2.1 Théorie de Mie	15
1.2.2 Influence de la forme de la particule	18
1.2.3 Particules sur un substrat	20
1.3 Applications de la résonance de plasmon de surface à la détection d'objets biologiques	22
1.3.1 Capteurs biologiques	22
1.3.2 Biopuces à résonance de plasmon	26
1.3.3 Application des résonances de plasmon de surface localisé	27
2 Elaboration des échantillons - Microstructuration et nanostructuration	29
2.1 Présentation des substrats	31
2.1.1 Substrats transparents	31
2.1.2 Substrats de silicium	33
2.2 Elaboration de couches minces métalliques	34
2.2.1 Introduction	34
2.2.2 Méthode de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron	34
2.2.3 Dépôt par évaporation	36
2.2.4 Résultats et conclusion	38
2.3 Microstructures d'or sur verre	40
2.3.1 Introduction	40
2.3.2 Lithographie ultraviolet et Lift-Off	40

2.3.3	Résultats	45
2.4	Nanostructures d'or sur silicium	47
2.4.1	Objectifs	47
2.4.2	Lithographie électronique	47
2.4.3	Résultats	49
2.5	Nanostructuration par nano impression assistée par ultraviolet	50
2.5.1	Introduction	50
2.5.2	Description du procédé soft UV-NIL	51
2.5.3	Résultats	53
2.6	Fonctionnalisation chimique des échantillons	55
2.6.1	Fonctionnalisation des nano-structures d'or - SAM	55
3	Banc de reflectométrie spectroscopique linéaire - ISOLASER	57
3.1	Introduction	58
3.2	Montage expérimental	60
3.2.1	Montage optique	60
3.2.2	Montage mécanique	76
3.2.3	Interface électronique et informatique	80
3.2.4	Traitement et normalisation des mesures	84
3.3	Validation	85
3.3.1	Stabilité mécanique et vibrations	85
3.3.2	Linéarité de la réponse des détecteurs	86
3.3.3	Positionnement du <i>Rochon</i>	87
3.3.4	Mesure sur un film de <i>Si/SiO₂</i> connu : comparaison avec la simulation	87
3.4	Autres modes de fonctionnement	89
3.5	Conclusion	91
4	Mesures en spectroscopie angulaire des réseaux de plots d'or	93
4.1	Introduction	94
4.1.1	Anomalies diffractives	94
4.1.2	Anomalies de <i>Wood-Plasmon</i>	95
4.1.3	Résonance de plasmon de surface localisé	96
4.2	Réseau carré de plots d'or pour la biodétection	97
4.2.1	Description des échantillons	97
4.2.2	Résultats et interprétation	99
4.3	Réseaux de lignes de plots d'or	103
4.3.1	Description	103
4.3.2	Résultats	104

4.3.3	Interprétation	108
4.3.4	Résonances des chaînes de particules	110
4.3.5	Influence de la longueur des chaînes	112
4.4	Conclusion	113
	Conclusion générale	114
	Références Bibliographiques	viii
	Liste des abréviations	ix
	Table des figures	xv
	Annexes	xix

Table des matières

108	4.3.3. Interprétation
110	4.3.4. Résonance des chaînes de particules
112	4.3.5. Influence de la longueur des chaînes
113	4.4. Conclusion
114	Conclusion générale
viii	Références Bibliographiques
ix	Liste des abréviations
xv	Table des figures
xix	Annexes

Introduction générale

Durant les dernières décennies l'essor des biotechnologies et les avancées dans le domaine de la génomique et de la protéomique ont bouleversé les sciences du vivant et contribué à créer un besoin sans cesse croissant d'outils en mesure de détecter, caractériser et quantifier des objets et des interactions biologiques de plus en plus variés.

L'apparition de dispositifs capables de réaliser des milliers d'analyses en parallèle, tels que les biopuces à fluorescence, a ainsi révolutionné l'étude du fonctionnement cellulaire et des gènes et ouvert des perspectives de recherche toujours plus vastes. Leur application s'étend aujourd'hui à des domaines aussi divers que la recherche fondamentale, la médecine, la pharmaceutique ou la détection militaire.

Tandis que la recherche accédait au séquençage de génomes et au criblage génétique haut débit, la densité de sondes et la complexité des biopuces n'a cessé de croître atteignant les limites des techniques disponibles en biologie.

Dans le même temps, les techniques physiques permettant de manipuler et d'observer la matière à des échelles toujours plus petites n'ont cessé de se développer. L'étude des propriétés d'objets micro puis nanométriques a abouti à la création de nouveaux champs de recherche dont les applications ne se restreignent plus uniquement au domaine de la physique. On peut citer par exemple l'utilisation des nanoparticules comme vecteurs de médicaments dans la recherche en thérapeutique ou la mise sur le marché de nouvelles biopuces optiques basées sur la résonance de plasmons de surface par des sociétés telles que BIAcore et Genoptics.

Cette nouvelle synergie a conduit à l'émergence de nouveaux axes de recherche à l'interface de la chimie, de la biologie et de la physique. Mais cette pluridisciplinarité est aussi un frein au développement de ces nouvelles technologies. La mise en adéquation des attentes du secteur biologique avec les solutions proposées par les physiciens nécessite un dialogue entre les différentes parties qu'il est souvent compliqué d'établir tant les différences de langages et de cultures scientifiques sont nombreuses et malgré les initiatives nationales ou européennes, les laboratoires et les projets où cohabitent les différentes spécialités sont encore rares.

Mes travaux de thèse débutent dans ce contexte avec le partenariat au sein d'une ANR de quatre équipes de spécialités différentes regroupées autour d'un même thème : l'étude de la résonance de plasmon de surface localisé sur des nanoparticules et son application à la détection d'objets biomoléculaires (ANR PNANO 2005 "NanoBioForm").

Les quatre équipes couvrent les différents champs scientifiques nécessaires à une telle étude.

L'équipe du Centre de Génétique Moléculaire (CGM) de Gif-sur-Yvette pour la partie biologie.

L'étude du greffage et de la fonctionnalisation chimique des surfaces était assurée par le groupe du Laboratoire d'Electronique Optoélectronique et Microsystème (LEOM) de Lyon.

La partie mesures optiques et développement instrumental pour les biopuces incombait à l'équipe MacSyBio du laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique Théorique et Appliquée (IOTA).

Mes travaux ont été menés au sein de l'équipe Magnétisme Micro et nanoStructure (MMS) de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF). Une des activités de cette équipe est axée sur la plasmonique de structures métalliques dans le but de mieux comprendre les phénomènes d'exaltation de champs électromagnétiques et le couplage interparticules. Nous avons à charge, dans un premier temps, de développer les procédés de fabrication des structures qui sont utilisées dans ce projet. Parallèlement, nous avons été amenés à développer nos propres instruments expérimentaux et nos propres échantillons pour étudier le comportement des résonances de plasmons de surface localisés sur des systèmes formés de chaînes de particules nanométriques sur substrat de silicium. Ce substrat étant non-transparent les études optiques ont été menées par réflexion.

Le présent manuscrit s'articule autour de ces trois objectifs. Après une première partie théorique où j'aborderai les différents outils et notions nécessaires à la compréhension des résonances de plasmons de surface, je reviendrai sur les problématiques biologiques qui motivent nos recherches.

J'exposerai dans le second chapitre nos démarches et les études effectuées pour élaborer les différents échantillons nécessaires à nos recherches et à celles de nos partenaires.

Je présenterai ensuite le développement de notre banc expérimental de réflectivité linéaire.

Le quatrième chapitre sera consacré aux premiers résultats obtenus en spectroscopie angulaire sur les échantillons de nano-plots d'or.

Chapitre 1

Théorie

Sommaire

1.1 Plasmon de surface	4
1.1.1 Généralités	4
1.1.2 Résonance de Plasmon de Surface (SPR)	4
1.1.3 Couplage optique	10
1.1.4 Indices optiques de l'or	11
1.2 Plasmon de Surface Localisé	15
1.2.1 Théorie de Mie	15
1.2.2 Influence de la forme de la particule	18
1.2.3 Particules sur un substrat	20
1.3 Applications de la résonance de plasmon de surface à la détECTION D'objets biologiques	22
1.3.1 Capteurs biologiques	22
1.3.2 Biopuces à résonance de plasmon	26
1.3.3 Application des résonances de plasmon de surface localisé	27

1.1 Plasmon de surface

1.1.1 Généralités

Les plasmons de surface peuvent être décrits comme une oscillation collective des électrons libres d'un métal à l'interface. Ces oscillations peuvent s'apparenter aux oscillations plasma déjà observées en 1929 par *Tonks* et *Langmuir* [1] dans des gaz soumis à des décharges électriques, le métal pouvant être assimilé à un plasma où les électrons de conduction sont libres. Leur existence dans les métaux fut prédite par *Ritchie* [2] lors d'études de spectres de perte d'énergie des électrons dans des métaux. *Ritchie* étudia théoriquement la production de ces excitations collectives en fonction de l'épaisseur d'un film métallique soumis à un bombardement d'électrons et observa la diminution de l'énergie des plasmons par rapport aux plasmons de film épais. L'existence de ces oscillations fut démontrée expérimentalement par *Powell* et *Swan* [3] et *Stern* et *Ferrell* [4] [5] qui leur donnèrent le nom de "plasmons de surface".

1.1.2 Résonance de Plasmon de Surface (SPR)

Conditions d'existence

Afin de mieux appréhender les conditions d'existence du plasmon de surface, nous nous plaçons dans le cas d'un modèle classique constitué de deux milieux semi-infinis et non-magnétiques, d et m , dont les indices diélectriques sont respectivement ϵ_d et ϵ_m [6] (fig.1.1).

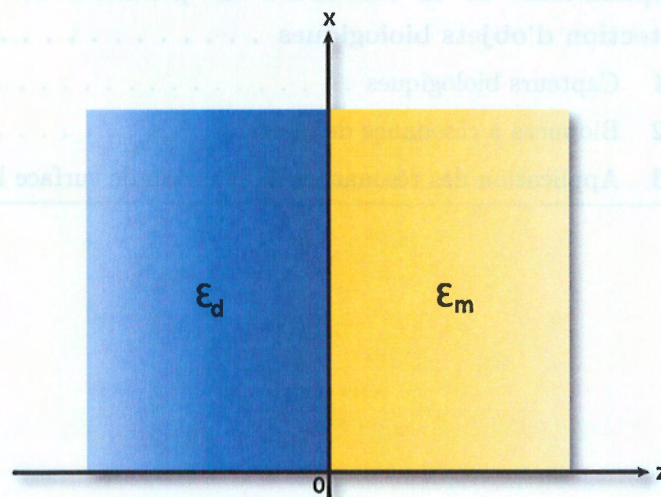


FIGURE 1.1 –

Les deux milieux sont séparés par une interface en $z = 0$.

En absence de source externe, les équations de Maxwell s'écrivent [7] :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H}_j = \varepsilon_j \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}_j \quad (1.1)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E}_j = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{H}_j \quad (1.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_j \vec{E}_j) = 0 \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H}_j = 0 \quad (1.4)$$

où $j=d$ ou m et représente le milieu m ou d .

Les champs électriques et magnétiques de cette onde de surface à l'interface s'écrivent :

$$\begin{cases} \vec{E}_j = \vec{E}_{0j} \cdot e^{-k_{zj} \cdot |z|} e^{i(k_{spj} \cdot x - \omega t)} \\ \vec{H}_j = \vec{H}_{0j} \cdot e^{-k_{zj} \cdot |z|} e^{i(k_{spj} \cdot x - \omega t)} \end{cases} \quad (1.5)$$

C'est une onde se propageant à la surface selon O_x et évanescence selon O_z .

En introduisant les équations 1.5 dans les équations 1.2 et 1.4, on obtient donc :

$$\begin{cases} ik_{z_d} \cdot H_{y_d} = +\frac{\omega}{c} \varepsilon_d E_{x_d} \\ ik_{z_m} \cdot H_{y_m} = -\frac{\omega}{c} \varepsilon_m E_{x_m} \end{cases} \quad (1.6)$$

et

$$k_{z_j} = \sqrt{k_{sp_j}^2 - \varepsilon_j \frac{\omega^2}{c^2}} \quad (1.7)$$

De plus, le respect des conditions aux limites à l'interface impose que les composantes parallèles à la surface des champs magnétiques et électriques soient continues :

$$\vec{E}_{\parallel m} = \vec{E}_{\parallel d} \quad \text{et} \quad \vec{H}_{\parallel m} = \vec{H}_{\parallel d} \quad (1.8)$$

ainsi que la composante tangentielle du vecteur d'onde :

$$k_{sp_d} = k_{sp_m} = k_{sp} \quad (1.9)$$

1.1. Plasmon de surface

Il en découle d'après les équations 1.6 :

$$\begin{cases} \frac{k_{zd}}{\varepsilon_d} H_{yd} + \frac{k_{zm}}{\varepsilon_m} H_{ym} = 0 \\ H_{yd} - H_{ym} = 0 \end{cases} \quad (1.10)$$

Les conditions d'existence du plasmon de surface sont déterminées par ce système qui n'a de solution que si son déterminant est nul, d'où :

$$\boxed{\frac{\varepsilon_d}{k_{zd}} + \frac{\varepsilon_m}{k_{zm}} = 0} \quad (1.11)$$

En utilisant la continuité du vecteur d'onde 1.9 et l'équation 1.7, on peut réécrire la condition précédente 1.10 et exprimer ainsi la relation de dispersion du plasmon de surface :

$$\boxed{k_{sp}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \cdot \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}}} \quad (1.12)$$

Modèle de *Drude* et relation de dispersion

Le modèle le plus simple pour exprimer en première approche la permittivité du métal est le modèle qu'a développé *P. Drude* en 1900. Il permet d'évaluer la constante diélectrique d'un métal en assimilant ses électrons de conduction à un gaz d'électrons libres. Il repose sur les hypothèses que les électrons du métal sont indépendants et libres.

La permittivité d'un métal dans le modèle de *Drude* s'exprime :

$$\varepsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i \cdot \frac{1}{\tau})} \quad (1.13)$$

où ω_p est la fréquence plasma dans le métal :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n \cdot e^2}{m_{eff} \varepsilon_0}} \quad (1.14)$$

avec n la densité d'électrons libres, e la charge élémentaire et m_{eff} la masse effective de l'électron (cf 1.2). $\tau = \frac{1}{\gamma}$ le temps moyen de collision électronique (γ étant le taux de relaxation électronique).

Métal	Structure électronique	$n (\times 10^{28} m^{-3})$	m_{eff}/m_e
Ag	$[Kr]4d^{10}5s^1$	5.86	0.96
Au	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$	5.90	0.99

FIGURE 1.2 – Propriétés électroniques de l’or et de l’argent.

En supposant de plus que le milieu diélectrique est le vide et donc que $\epsilon_d = 1$, on peut tracer le diagramme de dispersion du plasmon de surface (fig.1.3).

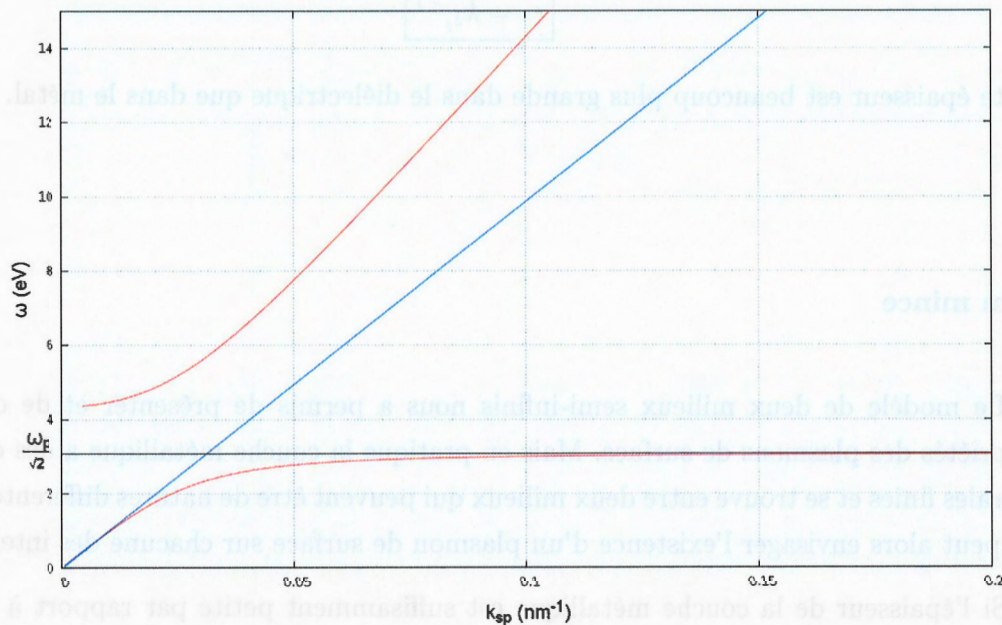


FIGURE 1.3 – Courbe de dispersion du plasmon de surface avec le modèle de *Drude*. En rouge la relation du plasmon de surface, en bleu le cône de lumière dans l’air et en noir l’asymptote du plasmon de surface à $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$.

Longueur de propagation

Sur une surface plane, l’amplitude du champ électrique du plasmon de surface décroît exponentiellement durant sa propagation. La partie imaginaire du vecteur d’onde du plasmon de surface permet d’évaluer sa longueur de propagation qui correspond à une atténuation de e^{-1} de son intensité :

$$L_{sp} = |2 \cdot \text{Im}(k_{sp})|^{-1} \tag{1.15}$$

Epaisseur de pénétration

Enfin, les équations 1.12 et 1.7 nous permettent d'exprimer k_z correspondant à la décroissance évanescence de part et d'autre de l'interface, sous la forme :

$$k_{z_d} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{-\varepsilon_d^2}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad \text{et} \quad k_{z_m} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{-\varepsilon_m^2}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (1.16)$$

On peut donc estimer l'épaisseur de pénétration (épaisseur de peau) pour laquelle le champ électrique a été divisé par e^{-1} :

$$e_j = k_{z_j}^{-1} \quad (1.17)$$

Cette épaisseur est beaucoup plus grande dans le diélectrique que dans le métal.

Film mince

Le modèle de deux milieux semi-infinis nous a permis de présenter et de calculer les propriétés des plasmons de surface. Mais en pratique la couche métallique a des dimensions latérales finies et se trouve entre deux milieux qui peuvent être de natures différentes (fig.1.4). On peut alors envisager l'existence d'un plasmon de surface sur chacune des interfaces.

Si l'épaisseur de la couche métallique est suffisamment petite par rapport à l'épaisseur de pénétration e_j (équation 1.17) des plasmons de surface des deux faces, les deux plasmons peuvent interagir et l'interaction électromagnétique entre les interfaces n'est plus négligeable [2]. Les pulsations ω des plasmons de surface se scindent alors en deux branches [8].

La relation de dispersion est alors modifiée et l'équation 1.10, qui exprime la condition d'existence du plasmon de surface, se sépare en deux nouvelles conditions correspondant aux cas où les électrons oscillent en phase (distribution du champ électrique symétrique) ou en opposition de phase (distribution du champ électrique antisymétrique). Avec le modèle de *Drude*, la pulsation du plasmon de surface peut alors s'exprimer pour les grands vecteurs d'onde par :

$$\omega_{\pm} \simeq \omega_{sp} (1 \pm e^{-k_{sp} \cdot d}) \quad (1.18)$$

où d est l'épaisseur du film métallique et $\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$.

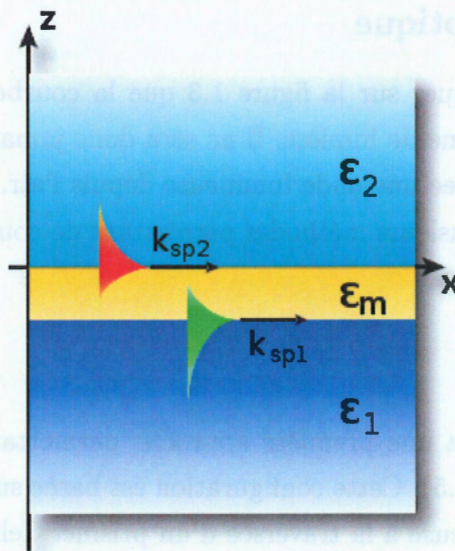


FIGURE 1.4 – Schéma d'un film mince métallique entre deux milieux diélectriques.

Cette équation admet deux cas limites [9] : pour les longueurs d'onde petites ($k_{sp}.d \gg 1$), les deux plasmons de surface sont découplés, pour les grandes longueurs d'onde ($k_{sp}.d \ll 1$), les deux plasmons sont couplés et il existe des oscillations normales à la surface et tangentiels [10] [11] [12].

1.1.3 Couplage optique

Nous pouvons remarquer sur la figure 1.3 que la courbe de dispersion du plasmon de surface se situe sous le cône de lumière. Il ne sera donc jamais possible d'exciter le plasmon de surface directement avec une onde lumineuse depuis l'air.

Il existe cependant plusieurs méthodes permettant de coupler le plasmon de surface avec une excitation lumineuse.

Configuration d'Otto

En 1968 *Otto* proposa une première approche permettant de coupler des photons aux plasmons de surface (fig.1.5). Cette configuration est basée sur la Réflexion Totale Atténuée (ATR) d'une onde lumineuse à la traversée d'un prisme. Celui-ci est approché de la surface métallique à une distance inférieure à la longueur d'onde excitatrice. Le champ évanescent peut alors être couplé au niveau de l'interface.

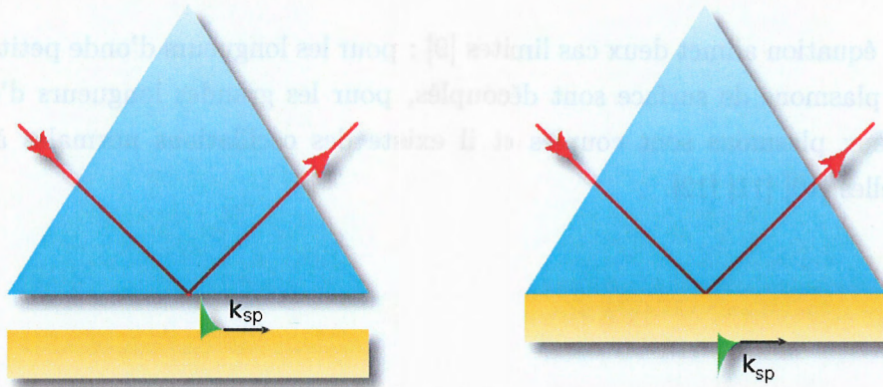


FIGURE 1.5 – Configuration d'Otto (à gauche) et de *Kretschmann* (à droite).

Configuration de *Kretschmann*

Kretschmann proposa ensuite une configuration très similaire mais plus évidente à mettre en place car elle ne nécessite plus le contrôle de la distance entre le prisme et la surface (fig.1.5). L'excitation du plasmon de surface est réalisée en illuminant un prisme sur lequel est directement déposé le métal sous la forme d'un film mince.

C'est cette configuration que j'utiliserai pour les échantillons d'or en film continu.

Couplage par un réseau

Les autres échantillons que nous avons réalisés sont des réseaux périodiques de structures d'or de dimensions micrométriques ou nanométriques. Dans ce cas-là c'est le réseau en lui-

même qui permet le couplage de la lumière incidente avec le plasmon de surface (fig.1.6). Le vecteur d'onde du plasmon de surface peut être réduit par le réseau et devenir radiatif [8].

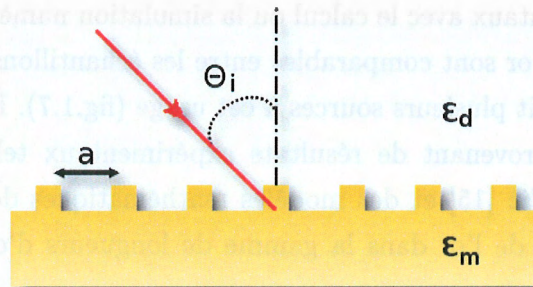


FIGURE 1.6 – Couplage de la lumière incidente par un réseau.

En effet, la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde de la lumière incidente sur le réseau se décompose en :

$$k_{sp} = k_x = \frac{\omega}{c} \sin(\theta_i) \pm \Delta k_x \quad (1.19)$$

avec $\Delta k_x = n \frac{2\pi}{a}$, où n est un entier naturel représentant l'ordre de diffraction et a le pas du réseau. Le couplage devient alors possible en ajustant θ_i , n et a .

Il est à noter qu'une surface rugueuse peut aussi permettre le couplage d'une onde lumineuse avec le plasmon de surface, le vecteur d'onde du plasmon de surface peut alors s'écrire de la même manière que précédemment mais Δk_x devient un terme lié à la rugosité que l'on pourra exprimer comme la somme de fonctions de Fourier. Le cas de l'excitation de plasmons de surface sur une surface rugueuse est décrit dans les ouvrages de *Raether* [8] et de *Lourtioz* [13].

1.1.4 Indices optiques de l'or

Le modèle de *Drude* est très utile et très facile à utiliser pour décrire en première approximation la courbe de dispersion des plasmons de surface pour un métal en considérant ses électrons de conduction comme étant libres. Mais le comportement des métaux nobles et plus particulièrement de l'or ne peut être complètement décrit par un modèle si simple. De plus, les métaux nobles ont la propriété d'avoir une dernière bande de valence (électrons d) suffisamment proche en énergie de la bande sp de conduction pour permettre des transitions interbandes, le modèle de *Drude* ne tient pas compte de la contribution des électrons de cœur (électrons d) et donc de l'absorption par ses transitions.

1.1. Plasmon de surface

L'une des problématiques qui se pose dans notre étude de plasmons de surface sur des couches d'or va être de trouver un modèle fiable pour décrire les indices optiques ou la fonction diélectrique de ce métal. Ce modèle sera nécessaire dès qu'il s'agira de confronter nos résultats expérimentaux avec le calcul ou la simulation numérique. Il faudra en effet être sûr que les indices de l'or sont comparables entre les échantillons et la simulation.

La littérature fournit plusieurs sources à cet usage (fig.1.7). Parmi elles, on peut trouver des indices optiques provenant de résultats expérimentaux tels que ceux de *Johnson et Christy* [14] ou du *Palik* [15] et des modèles mathématiques destinés à rendre compte du comportement optique de l'or dans la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse : le visible ([16], [17], [18]).

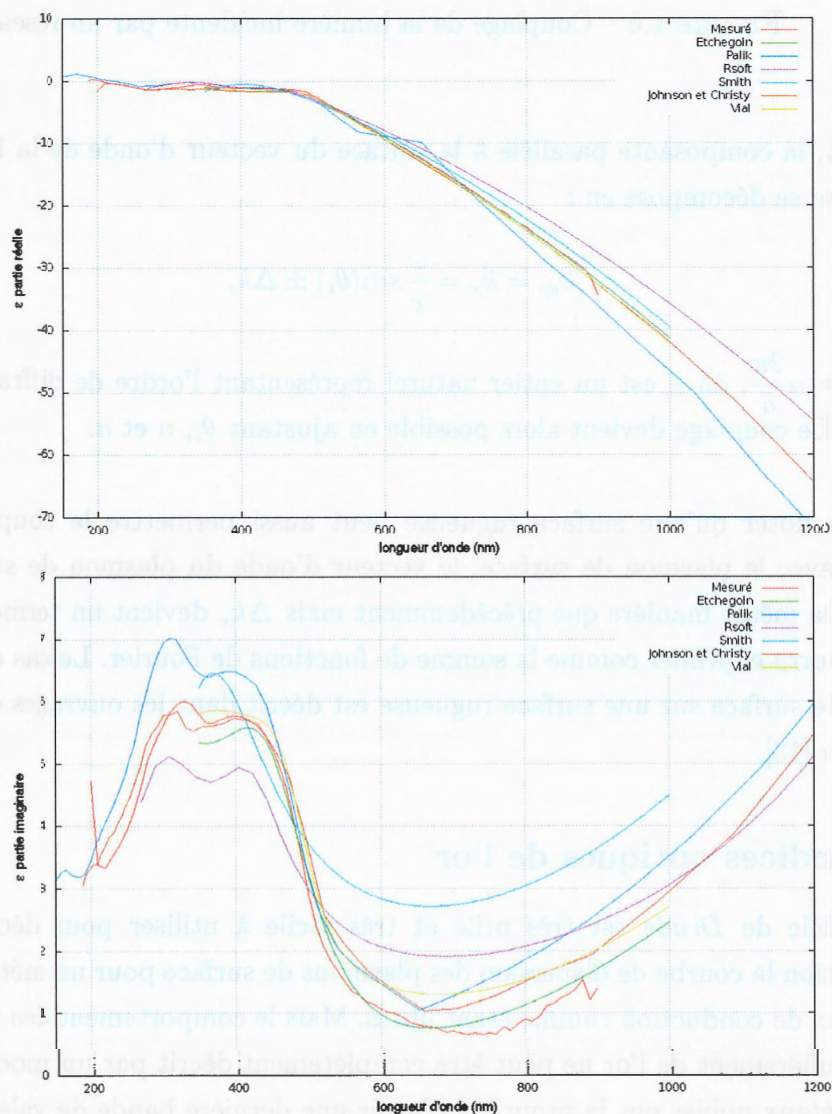


FIGURE 1.7 – Partie réelle (en haut) et imaginaire (en bas) des permittivités de l'or tirés des différents modèles ou indices optiques expérimentaux disponibles.

A ces sources on peut ajouter les indices optiques fournis par notre logiciel de simulation, *RSoft - DiffractMod*, que nous utilisons pour simuler nos structures avec la méthode Rigorous Coupled-Wave Analysis (RCWA).

Il est clair qu'il existe une forte disparité sur l'amplitude des parties réelle et imaginaire de la permittivité. Devant cette variation importante, nous nous sommes interrogés sur l'adéquation de ces modèles avec les valeurs que nous pourrions obtenir sur nos échantillons. En effet, aucune de ces données ne peut traduire fidèlement le comportement de nos échantillons (fig.1.8).

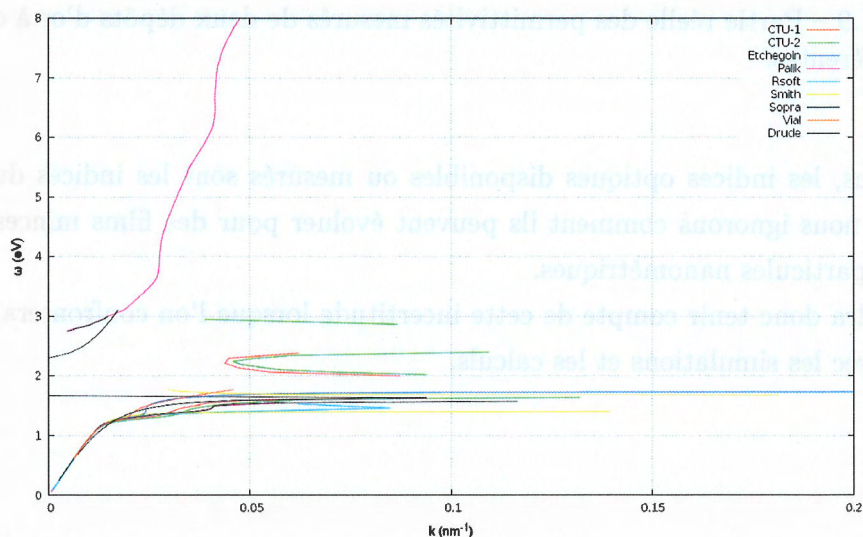


FIGURE 1.8 – Diagramme de dispersion du plasmon de surface en utilisant les différents modèles ou indices optiques expérimentaux disponibles.

En pratique, les indices optiques des structures métalliques dépendent de la nature du métal, mais aussi de paramètres liés à son état et à sa fabrication. En particulier, la pureté du métal, sa structure cristalline et son mode de dépôt (évaporation, pulvérisation) influent sur ses indices optiques. Les courbes 1.9 illustrent très bien ce phénomène : on peut y voir deux courbes obtenues à l'aide de nos propres mesures ellipsométriques sur nos échantillons (CTU-1 et CTU-2). Les films d'or sur lesquels ont été réalisées les mesures ont été déposés dans les mêmes conditions, mais diffèrent par leur vitesse de dépôt sur le substrat (0.1 nm.s^{-1} pour CTU-1 et 0.6 nm.s^{-1} pour CTU-2).

1.1. Plasmon de surface

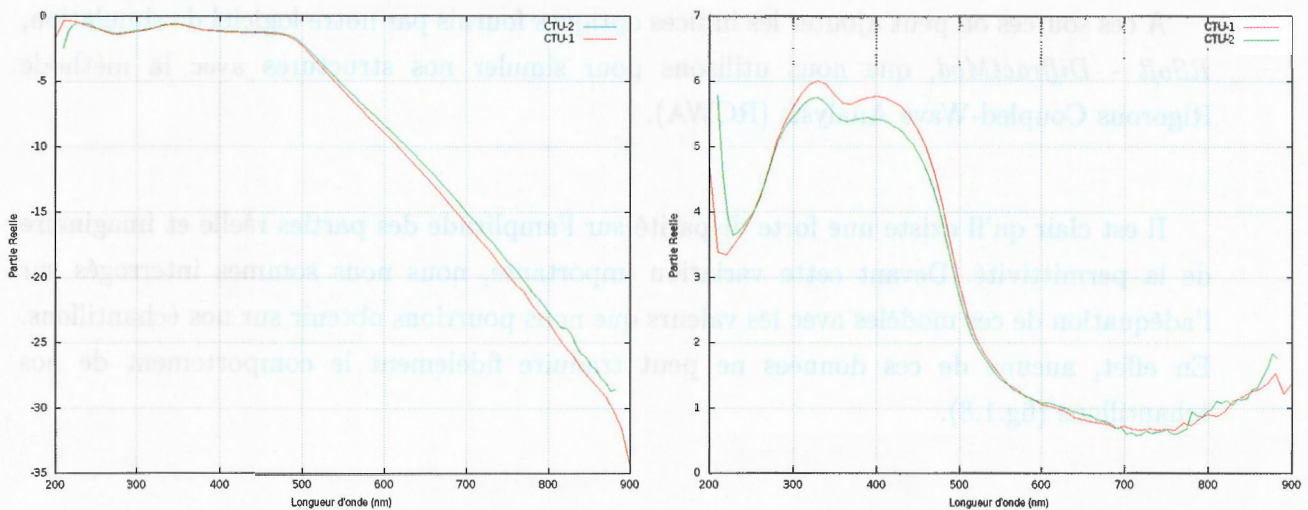


FIGURE 1.9 – Partie réelle des permittivités mesurées de deux dépôts d'or à deux vitesses de dépôt différentes.

De plus, les indices optiques disponibles ou mesurés sont les indices du métal à l'état massif et nous ignorons comment ils peuvent évoluer pour des films minces et plus encore pour des particules nanométriques.

Il faudra donc tenir compte de cette incertitude lorsque l'on confrontera les résultats de mesure avec les simulations et les calculs.

1.2 Plasmon de Surface Localisé

1.2.1 Théorie de Mie

Généralités

Les propriétés optiques remarquables des particules métalliques sont connues depuis l'Antiquité. De petites quantités de métaux nobles étaient ajoutées à des verres fondus ou à des céramiques dans lesquelles elles formaient des nanoparticules sphériques qui modifiaient le comportement optique de l'objet final. Ce procédé se retrouve dans l'émail de certaines céramiques anciennes, dans des objets d'art étrusques ou dans des poteries arabes. L'un des exemples les plus connus est une coupe romaine du IV^e siècle, la coupe de Lycurgus, dont le verre contient des nanoparticules d'or et d'argent (fig.1.10). Lorsque la coupe est éclairée de l'extérieur, c'est-à-dire par réflexion, elle apparaît verte alors qu'en transmission elle est rouge. Ce phénomène est dû aux résonances de plasmons de surface localisés.



FIGURE 1.10 – Coupe de Lycurgus datant du IV^e Siècle ap J.C. Eclairée depuis l'extérieur (réflexion) à gauche et par l'intérieur (transmission) à droite (British Museum).

Il faudra attendre le XX^e siècle pour comprendre physiquement les propriétés de ces verres. En 1904, *James Clerk Maxwell-Garnett* élabore une théorie permettant d'expliquer la réponse optique de nanoparticules sphériques incluses dans une matrice d'un matériau homogène [19]. Puis en 1908, partant de la théorie électromagnétique, *Gustav Mie* développe une théorie permettant de calculer rigoureusement la réponse d'une sphère métallique à une excitation électromagnétique [20].

1.2. Plasmon de Surface Localisé

Le développement complet du calcul de la théorie de *Mie* est très bien détaillé dans la référence [21], je n'en donnerai ici que les principaux résultats qui nous intéressent. La théorie de *Mie* permet, en résolvant les équations de *Maxwell*, d'obtenir les sections efficaces de diffusion \mathcal{C}_{diff} , d'absorption \mathcal{C}_{abs} et d'extinction \mathcal{C}_{ext} d'une sphère métallique non chargée de taille quelconque exposée à un champ électromagnétique externe dans un milieu homogène :

$$\begin{cases} \mathcal{C}_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot \Re(a_n + b_n) \\ \mathcal{C}_{diff} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \end{cases} \quad (1.20)$$

Elle permet finalement de calculer les efficacités d'extinction \mathcal{Q}_{abs} , de diffusion \mathcal{Q}_{diff} et d'absorption \mathcal{Q}_{abs} d'une sphère de rayon r qui sont définies comme le rapport de la section efficace associée et de son aire projetée sur le plan orthogonal à l'onde incidente.

$$\begin{cases} \mathcal{Q}_{ext} = \frac{\mathcal{C}_{ext}}{\mathcal{A}} = \frac{\lambda^2}{2\pi^2 \cdot r^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot \Re(a_n + b_n) \\ \mathcal{Q}_{diff} = \frac{\mathcal{C}_{diff}}{\mathcal{A}} = \frac{\lambda^2}{2\pi^2 \cdot r^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \cdot (|a_n|^2 + |b_n|^2) \\ \mathcal{Q}_{abs} = \mathcal{Q}_{ext} - \mathcal{Q}_{diff} \end{cases} \quad (1.21)$$

où r est le rayon de la particule, a_n et b_n sont les coefficients de Mie obtenus à partir des fonctions de *Bessel* et $\mathcal{A} = \pi r^2$ pour une sphère.

Les efficacités d'absorption et de diffusion représentent respectivement la capacité de la particule à absorber l'énergie de l'onde électromagnétique incidente et à la diffuser dans toutes les directions de l'espace.

La théorie de *Mie* se limite au cas d'une sphère dont le rayon est supérieur à la longueur d'onde de l'onde électromagnétique avec qui elle interagit. Elle permet d'exprimer les champs absorbés et diffusés par la particule et montre qu'ils sont fortement dépendants du rapport entre le rayon de la particule et la longueur d'onde, plus ce rapport est grand plus il y aura de modes diffusés par la sphère. Mais elle ne définit pas de solution explicite et cesse d'être utilisable lorsque $k \cdot r \ll 1$.

Particules petites devant la longueur d'onde

A la fin des années 1940, *Fröhlich* propose une solution au cas de la particule sphérique dont le rayon est plus petit que la longueur d'onde incidente ($k \cdot r \ll 1$) et plus petit que cette longueur d'onde à l'intérieur de la particule ($\frac{\epsilon_m}{\epsilon_{ext}} k \cdot r \ll 1$) [22] dans un milieu homogène de constante diélectrique ϵ_{ext} .

Dans le cas quasi-statique, on peut considérer que la particule est plongée dans un champ électrostatique uniforme \vec{E}_0 et qu'elle se polarise. Le champ externe total peut être assimilé à la superposition du champ incident avec le champ d'un dipôle localisé à l'origine de la particule. On peut alors calculer son moment dipolaire :

$$\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \epsilon_{ext} \vec{E}_0 \quad (1.22)$$

$$(1.23)$$

$$\alpha = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_m - \epsilon_{ext}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{ext}} \quad (1.24)$$

où α est la polarisabilité de la particule.

En calculant le développement limité au premier ordre de la solution de *Mie*, les équations des efficacités d'absorption, d'extinction et de diffusion 1.21 deviennent alors :

$$\begin{cases} Q_{ext} = \frac{8\pi r}{\lambda} \cdot \Im m \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_{ext}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{ext}} \right) \\ Q_{diff} = \frac{8}{3} \cdot \frac{(2\pi r)^4}{\lambda^4} \left| \frac{\epsilon_m - \epsilon_{ext}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{ext}} \right|^2 \\ Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{diff} \end{cases} \quad (1.25)$$

On remarque que l'efficacité de diffusion est maximale quand $|\epsilon_m + 2\epsilon_{ext}|$ s'annule.

Si on considère le milieu extérieur comme étant le vide ($\epsilon_{ext} = 1$) ou de l'air ($\epsilon_{ext} \simeq 1$), l'expression de la polarisabilité pour une sphère devient :

$$\alpha \simeq 4\pi r^3 \frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} \quad (1.26)$$

Et la pulsation du plasmon de surface localisé avec le modèle de *Drude* est :

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_{ext}}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (1.27)$$

Dans le cas particulier où la partie réelle de la fonction diélectrique du métal atteint -2, il

apparaît une résonance. C'est ce qui motive l'utilisation de métaux nobles tels que l'argent ou l'or, la partie réelle de leurs fonctions diélectriques étant négative et leur absorption relativement faible pour les fréquences inférieures à la fréquence plasma.

1.2.2 Influence de la forme de la particule

Nous n'avons abordé jusqu'ici que le cas de particules sphériques. En pratique, il est difficile de fabriquer des particules d'or parfaitement sphériques sur un substrat, nous allons voir dans cette partie comment adapter les résultats précédents aux cas de particules de formes variées, pour finir sur le cas qui nous intéresse plus particulièrement : celui des particules cylindriques.

Ellipsoïde

Dans l'approximation dipolaire il est possible d'étendre au cas général d'un objet sphéroïdal sans symétrie particulière, tel que l'ellipsoïde [23], les résultats obtenus pour la sphère.

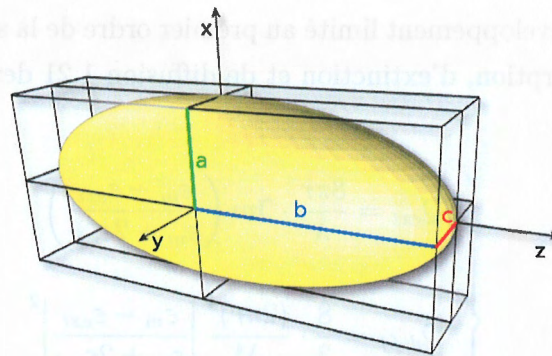


FIGURE 1.11 – Schéma d'une particule ellipsoïdale.

La polarisabilité $\alpha_{x,y,z}$ de l'ellipsoïde associée aux directions de polarisation x , y et z (fig.1.11) peut s'exprimer sous la forme [21] :

$$\alpha_{x,y,z} = \frac{4\pi abc}{3} \cdot \frac{3\epsilon_m - \epsilon_{ext}}{3\epsilon_{ext} + 3L_{x,y,z}(\epsilon_m - \epsilon_{ext})} \quad (1.28)$$

où L_i est le facteur de dépolarisation associé aux axes de polarisation a , b et c de la particule [21] :

$$\left\{ \begin{array}{l} L_x = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(t+a)\sqrt{(t+a^2)(t+b^2)(t+c^2)}} \\ L_y = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(t+b)\sqrt{(t+a^2)(t+b^2)(t+c^2)}} \\ L_z = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dt}{(t+c)\sqrt{(t+a^2)(t+b^2)(t+c^2)}} \\ L_x + L_y + L_z = 1 \end{array} \right. \quad (1.29)$$

Si on choisit $a = b = c$, on trouve $L_x = L_y = L_z = \frac{1}{3}$ et $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$ et on retrouve bien les résultats pour le cas d'une sphère.

De la même manière, on peut calculer les facteurs de dépolarisation L_x , L_y et L_z des autres géométries de type sphéroïde en jouant sur les relations entre les rayons a , b et c . Un sphéroïde aplati aura pour rayon $a = c > b$, le sphéroïde allongé : $a > b = c$.

Particule cylindrique

La symétrie des nanoparticules cylindriques représente une difficulté supplémentaire dans le calcul de la théorie de *Mie* : alors que les calculs précédents étaient valables en coordonnées sphériques, il est maintenant nécessaire de se placer en coordonnées cylindriques.

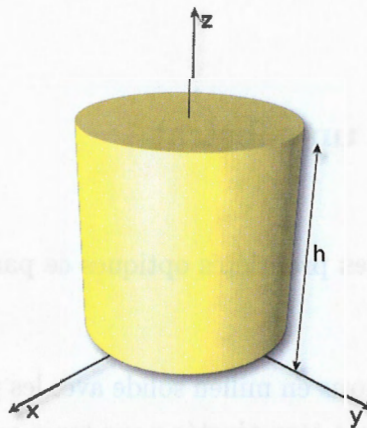


FIGURE 1.12 – Schéma d'une particule cylindrique.

Cette géométrie impose, de plus, de considérer séparément les deux cas de polarisation du

champ électrique en fonction de sa direction par rapport à l'axe de révolution de la particule : le champ peut être polarisé parallèlement ou perpendiculairement au plan contenant l'axe de révolution du cylindre.

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{diff\parallel} = \frac{\lambda}{\pi r} \left[|b_0|^2 + 2 \cdot \sum (|a_n|^2 + |b_n|^2) \right] \\ Q_{ext\parallel} = \frac{\lambda}{\pi r} \Re \left(b_0 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} b_n \right) \\ Q_{diff\perp} = \frac{\lambda}{\pi r} \left[|a_0|^2 + 2 \cdot \sum (|a_n|^2 + |b_n|^2) \right] \\ Q_{ext\perp} = \frac{\lambda}{\pi r} \Re \left(a_0 + 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} a_n \right) \end{array} \right. \quad (1.30)$$

Dans le cas où la direction de polarisation du champ électrique est inclinée par rapport à l'axe du cylindre, les efficacités d'extinction ou de diffusion pourront s'exprimer comme la somme des efficacités liées aux composantes orthogonale et parallèle :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_{diff} = \frac{1}{2} (Q_{diff\parallel} + Q_{diff\perp}) \\ Q_{ext} = \frac{1}{2} (Q_{ext\parallel} + Q_{ext\perp}) \end{array} \right. \quad (1.31)$$

1.2.3 Particules sur un substrat

Nous avons vu jusqu'ici les propriétés optiques de particules métalliques dans un milieu ou une matrice homogène.

Mais comme nous travaillons en milieu solide avec les particules déposées sur un support, les résultats précédents doivent être ajustés pour tenir compte de l'influence du substrat.

Pour une particule sphérique déposée sur un substrat isotrope et non-magnétique (fig.1.13), on aura recours à la méthode du potentiel image [7] pour calculer le facteur de dépolarisation et la polarisabilité effective de la particule [24].

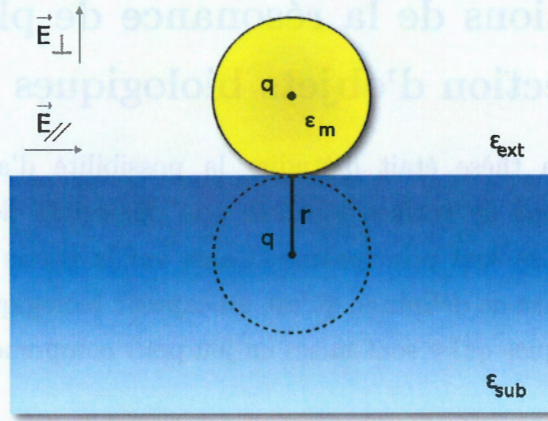


FIGURE 1.13 – Schéma d'une particule sur un substrat.

Si on considère la charge q portée par la particule à l'interface du milieu extérieur de permittivité ϵ_{ext} et du substrat de permittivité ϵ_{sub} lorsqu'elle est soumise au champ électrique de l'onde incidente, le potentiel électrostatique créé en un point quelconque de l'espace résulte de la somme du potentiel créé par cette charge et du potentiel associé à sa charge image q' [7] :

$$q' = q \cdot \frac{\epsilon_{ext} - \epsilon_{sub}}{\epsilon_{ext} + \epsilon_{sub}} \quad (1.32)$$

En considérant séparément les composantes parallèle ($E_{//}$) et perpendiculaire (E_{\perp}) à la surface du champ électrique, on peut exprimer les polarisabilités de la particule sous la forme [24] [25] :

$$\begin{cases} \alpha_{\perp}^{eff} = \left[\frac{V \cdot (\epsilon_m - \epsilon_{ext})}{\epsilon_{ext} + \mathcal{L}_{\perp} \cdot (\epsilon_m - \epsilon_{ext})} \right] \cdot \frac{2\epsilon_{sub}}{(\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext})} \\ \alpha_{//}^{eff} = \left[\frac{V \cdot (\epsilon_m - \epsilon_{ext})}{\epsilon_{ext} + \mathcal{L}_{//} \cdot (\epsilon_m - \epsilon_{ext})} \right] \cdot \frac{2\epsilon_{sub}}{(\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext})} \end{cases} \quad (1.33)$$

où \mathcal{L}_{\perp} et $\mathcal{L}_{//}$ sont de nouveaux facteurs de dépolarisation :

$$\begin{cases} \mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{3} \left[1 - \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{\epsilon_{sub} - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} \right) \right] \\ \mathcal{L}_{//} = \frac{1}{3} \left[1 - \frac{1}{8} \cdot \left(\frac{\epsilon_{sub} - \epsilon_{ext}}{\epsilon_{sub} + \epsilon_{ext}} \right) \right] \end{cases} \quad (1.34)$$

1.3 Applications de la résonance de plasmon de surface à la détection d'objets biologiques

La finalité de ma thèse était d'étudier la possibilité d'appliquer les propriétés de résonances de plasmons de surface localisés aux dispositifs de détection biomoléculaire. Même si mes travaux se sont principalement axés sur la partie expérimentale, physique et optique, il est nécessaire de définir ce qu'est un capteur biologique et de préciser les notions d'interactions biologiques qui y sont mises en jeu pour comprendre la démarche adoptée.

1.3.1 Capteurs biologiques

L'essor croissant des biotechnologies et les avancées fondamentales dans le domaine de la génomique, de la médecine et de la pharmaceutique ont conduit à la nécessité de pouvoir détecter et caractériser des entités et des réactions biologiques de plus en plus variées. Dans ce contexte, les approches de type biopuces intégrant à la fois des dispositifs d'adressage, de reconnaissance et de quantification représentent une solution qui répond aux attentes des secteurs biotechnologiques.

Une biopuce peut être définie comme un ensemble de dispositifs biocapteurs conjuguant les trois éléments suivants :

- un récepteur spécifique de la cible recherchée
- un système de transduction qui assure la conversion de l'interaction biologique au niveau du récepteur en un signal physique mesurable
- un traitement permettant d'interpréter la mesure finale.

Tous les systèmes de biopuces partagent le même principe de fonctionnement basé sur la spécificité de l'interaction de la cible avec son récepteur ou sa sonde complémentaire.

Parmi les objets biologiques susceptibles d'être utilisés dans ce type de dispositif, les plus connus et étudiés sont des protéines, comme les enzymes et les anticorps, et des acides nucléiques comme l'Acide DésoxyriboNucléique (ADN).

Enzymes

Les protéines sont constituées d'une chaîne élémentaire de briques de bases, les acides aminés. Cette séquence forme une structure dans l'espace, qui peut être modifiée par repliement puis par addition éventuelle d'autres chaînes protéiques. Cette conformation est spécifique et déterminante pour la fonction de la protéine.

1.3. Applications de la résonance de plasmon de surface à la détection d'objets biologiques

Les enzymes sont des protéines ayant la fonction de catalyseurs biologiques et entrent dans la plupart des fonctions des cellules vivantes (fig.1.14). Elles comportent plusieurs sites de fixation dans leur structure qui leur permettent de se lier avec les différentes molécules nécessaires à la réaction chimique qu'elles catalysent. Les sites de fixation sont spécifiques d'un substrat unique et ce substrat pourra donc être utilisé comme sonde pour la détection de l'enzyme complémentaire lorsqu'il est greffé à la surface du biocapteur.

On définit l'affinité comme la capacité du complexe formé à ne pas se dissocier. L'affinité des enzymes pour leur substrat est petite, la liaison qu'ils forment est peu stable et ils se dissocient rapidement.

Anticorps

Les anticorps sont des protéines produites par le système immunitaire (fig.1.14). Ils possèdent un site de reconnaissance et de fixation très spécifique de leur cible, l'antigène. Contrairement aux enzymes, la liaison entre l'antigène et l'anticorps est caractérisée par une grande affinité et il est quasiment impossible de dissocier le complexe formé. L'affinité des anticorps, leur petite taille et la facilité de production et d'utilisation en ont fait un outil très populaire pour l'analyse et la recherche biologique.

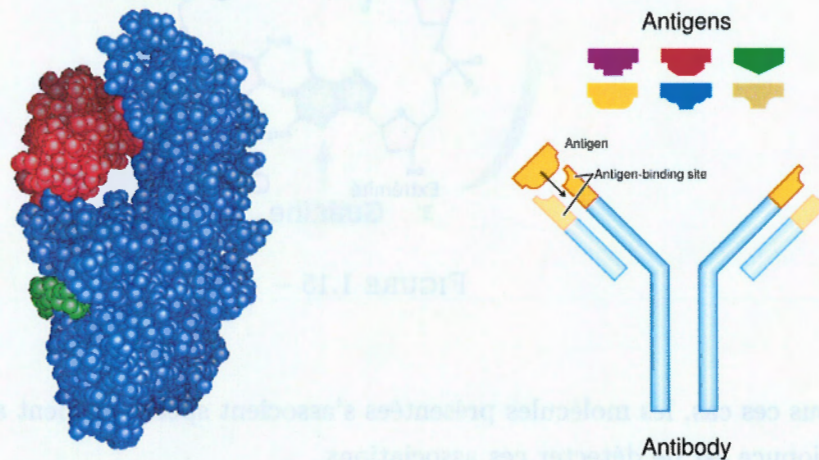


FIGURE 1.14 – A gauche, représentation d'une enzyme (en bleu) liée à son substrat spécifique (en rouge). A droite, schéma d'un anticorps lié à son antigène.

ADN

Les acides nucléiques constituent le support de l'information génétique, sous forme d'ADN ou d'Acide RiboNucléique (ARN) (fig.1.15). Ils sont constitués de nucléotides comportant

1.3. Applications de la résonance de plasmon de surface à la détection d'objets biologiques

une base azotée, un sucre et un phosphate. L'ADN est composé de quatre types de nucléotides, l'adénine (A), la thymine (T), la guanine (G) et la cytosine (C). Ces bases sont complémentaires et capables de former des liaisons hydrogènes. L'adénine et la thymine peuvent établir deux liaisons hydrogènes entre elles, tandis que la guanine et la cytosine s'associent par trois liaisons hydrogènes.

L'enchaînement de nucléotides forme un brin d'ADN. La molécule d'ADN est constituée de deux brins complémentaires, stabilisés par les liaisons hydrogènes établies entre leurs nucléotides. Les deux brins peuvent être séparés en rompant les liaisons hydrogènes (par chauffage par exemple) mais ils se réassocient spontanément s'ils sont à nouveau dans les bonnes conditions.

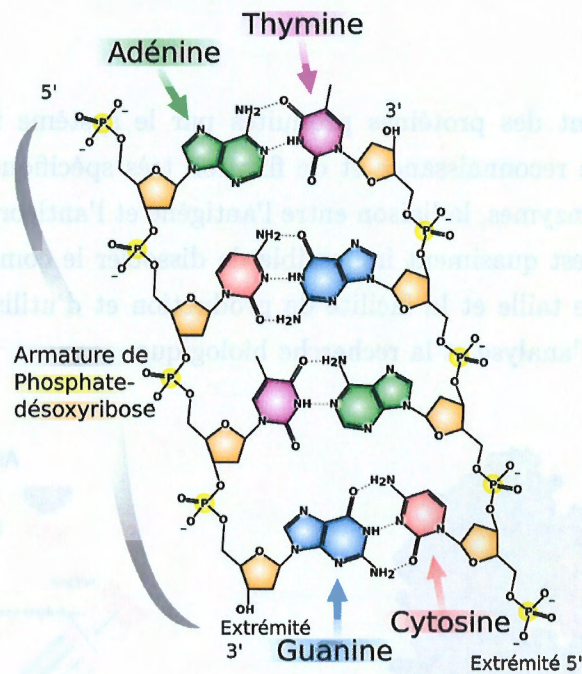


FIGURE 1.15 –

Dans tous ces cas, les molécules présentées s'associent spécifiquement avec leur cible. Le but de la biopuce est de détecter ces associations.

Biopuces d'ADN à fluorescence

Depuis la fabrication du premier dispositif à reconnaissance biologique en 1960, les biocapteurs ou biopuces n'ont cessé d'évoluer et de se miniaturiser et on a vu apparaître sur le marché des systèmes d'analyse avec des capacités d'intégration et de traitement de plus en plus grandes.

1.3. Applications de la résonance de plasmon de surface à la détection d'objets biologiques

La biopuce d'ADN à fluorescence est un des systèmes de détection les plus anciens et les plus utilisés. Il permet d'illustrer facilement le fonctionnement général des biopuces. Les brins d'ADN sondes sont disposés sur la surface active de la puce sous forme de matrice. Cette disposition peut être assurée soit par des méthodes d'assemblage directement sur la surface, par exemple avec les procédés de lithographie optique développés par *Affymetrix*, soit plus simplement par l'utilisation d'une tête d'impression spéciale (fig.1.16).

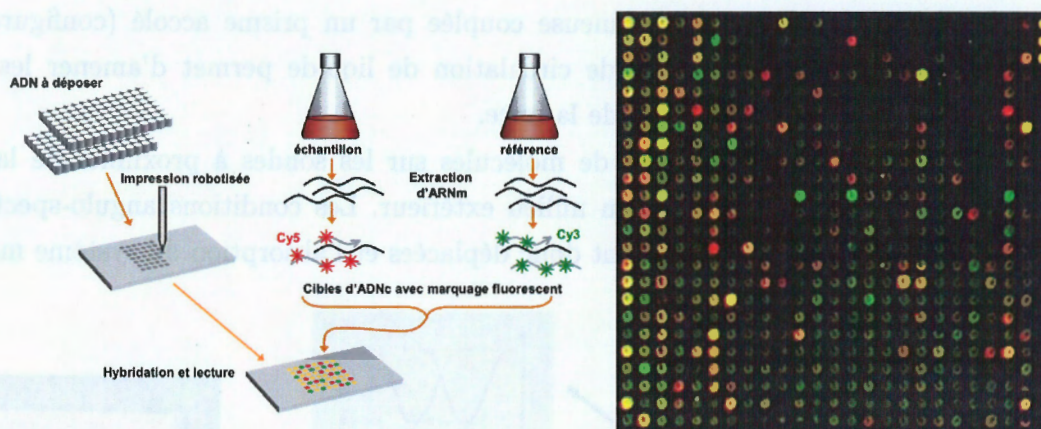


FIGURE 1.16 – Illustration du fonctionnement et de l'utilisation d'une biopuce à ADN en fluorescence (à gauche) et image de la surface d'une biopuce à fluorescence (à droite).

Les séquences d'ADN cibles sont marquées par des fluorophores et s'hybrident avec leurs sondes complémentaires. La puce est ensuite rincée pour éliminer toute fluorescence parasite puis lue par un scanner.

Cette technique est très sensible, permet de mesurer des quantités pouvant atteindre une concentration de cibles en solution de l'ordre du $pg.ml^{-1}$ [26] et peut être aussi utilisée avec des couples anticorps-antigène.

Néanmoins, les biopuces à fluorescence présentent un certain nombre d'inconvénients. L'étape de marquage est longue et onéreuse et les fluorophores peuvent induire des biais sur le comportement des cibles. Elle est de plus inutilisable avec des protéines à cause de leur trop faible affinité.

De plus, cette étape impose de dissocier les fonctions de la biopuce définies plus tôt. La transduction et le traitement ne sont opérés qu'après avoir associé les cibles à leurs sondes. Ce type de biopuce ne permet donc pas un suivi en temps réel de la réaction et ne peut être utilisé pour détecter des enzymes puisque celles-ci ont une affinité faible avec leur substrat et seraient dissociées durant le rinçage.

1.3.2 Biopuces à résonance de plasmon

En réponse à ces problématiques, d'autres méthodes de transduction ont été envisagées dont les méthodes optiques.

Les biopuces à résonance de plasmon de surface exploitent la grande sensibilité des plasmons aux modifications de la surface, notamment la variation de la permittivité.

Elles sont constituées d'une couche mince métallique en contact avec le milieu biologique liquide sur laquelle sont greffées les sondes (fig.1.17). Un plasmon de surface est généré à la surface à l'aide d'une onde lumineuse couplée par un prisme accolé (configuration de *Kretschmann*). Enfin, un système de circulation de liquide permet d'amener les réactifs biologiques en solution à la surface de la puce.

L'hybridation ou l'appariement de molécules sur les sondes à proximité de la surface modifie localement les propriétés du milieu extérieur. Les conditions angulo-spectrales de résonance du plasmon de surface sont donc déplacées et l'absorption du système modifiée.

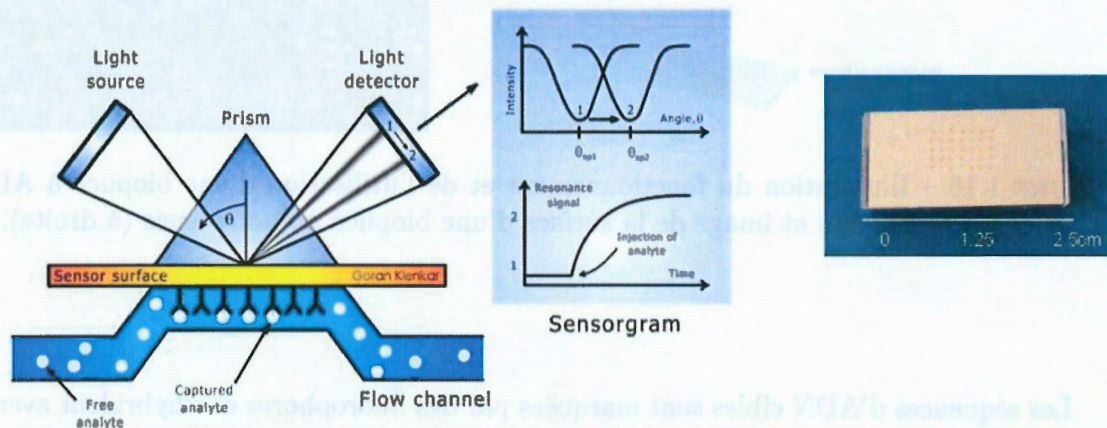


FIGURE 1.17 – Schéma de fonctionnement d'une biopuce à résonance de plasmon de surface [27] (à gauche) et photo de la surface d'une biopuce à résonance de plasmon de surface fabriquée par *GenOptics*.

L'association d'une molécule cible à sa sonde modifie localement la permittivité du milieu à proximité de la surface métallique et change donc la position angulo-spectrale de la résonance. L'intensité du faisceau réfléchi est suivie en temps réel et on peut donc étudier la réaction d'association et de dissociation des molécules cibles. Comme le système est basé sur un phénomène résonant il fait preuve d'une très grande sensibilité. Les simulations réalisées à l'IOTA et présentées sur la figure 1.18 illustrent cette sensibilité dans les deux modes de fonctionnement possibles d'une biopuce à plasmon de surface.

Dans le premier cas c'est le décalage spectral de la résonance qui est observé. Le dispositif est dans ce cas, en général, un système monochromatique calé sur la longueur d'onde de la résonance, donc au niveau d'un minimum de réflectivité, et la modification de la surface

1.3. Applications de la résonance de plasmon de surface à la détection d'objets biologiques

provoque la réapparition du faisceau réfléchi. C'est donc une réponse absolue qui est obtenue.

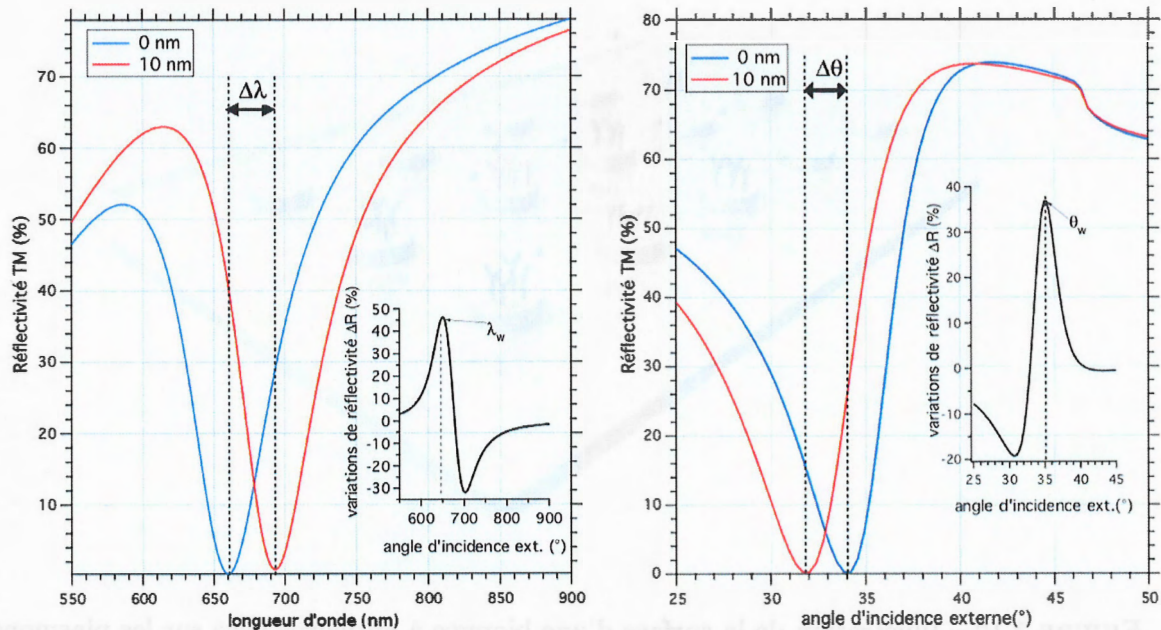


FIGURE 1.18 – Simulations réalisées à IOTA de la réflectivité spectrale (à gauche) et angulaire (à droite) pour une structure de verre SF10/Chrome (2nm)/Or (48nm)/diélectrique ($n_d = 1.33$) en bleu et pour la même structure avec un dépôt de 10 nm de matériau d'indice $n_d = 1.48$ [28]. Les inserts représentent les variations de réflectivité induites par le passage de la courbe bleue à la courbe rouge.

1.3.3 Application des résonances de plasmon de surface localisé

Les biopuces à résonance de plasmon de surface sont donc des systèmes extrêmement performants. Mais ils nécessitent encore une quantité relativement grande de sondes pour que le changement local d'indice optique soit suffisant.

La structuration de la couche métallique à des dimensions sub-longueur d'onde permettrait d'exploiter des résonances de plasmon de surface localisé. Dans ce cas, la forte exaltation du champ électrique autour des particules pourrait permettre d'obtenir des biocapteurs pouvant détecter des quantités ou des concentrations de cibles encore moindres.

De plus, les résonances de plasmon de surface peuvent servir à observer l'orientation moyenne des molécules cibles. Ce type d'application est le sujet d'une thèse à l'IOTA dans le cadre de notre collaboration [29]. A terme ce genre de dispositif pourrait permettre d'obtenir une information complémentaire sur la conformation de protéines et son évolution durant la réaction.

1.3. Applications de la résonance de plasmon de surface à la détection d'objets biologiques

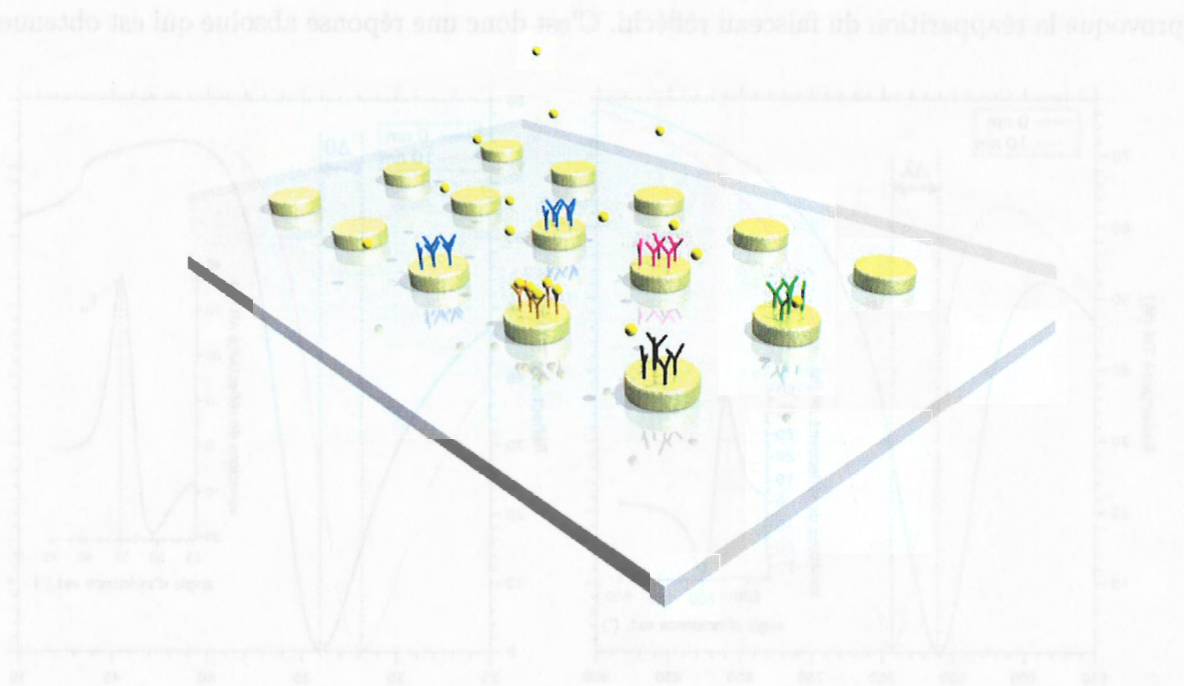


FIGURE 1.19 – Illustration de la surface d'une biopuce à anticorps basé sur les plasmons de surface localisés.

Enfin, les techniques actuelles bien que de plus en plus performantes souffrent d'une limitation. En effet, il est nécessaire de déposer au préalable les molécules sondes sur la surface. La densité d'une biopuce est donc limitée par la technique utilisée pour fonctionnaliser la surface sans que deux types de sondes ne se chevauchent. En exploitant toujours les effets d'exaltation du champ électrique, il pourrait être envisageable de fonctionnaliser les structures d'or en utilisant ces "points chauds".

Chapitre 2

Elaboration des échantillons - Microstructuration et nanostructuration

Sommaire

2.1	Présentation des substrats	31
2.1.1	Substrats transparents	31
2.1.2	Substrats de silicium	33
2.2	Elaboration de couches minces métalliques	34
2.2.1	Introduction	34
2.2.2	Méthode de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron	34
2.2.3	Dépôt par évaporation	36
2.2.4	Résultats et conclusion	38
2.3	Microstructures d'or sur verre	40
2.3.1	Introduction	40
2.3.2	Lithographie ultraviolet et Lift-Off	40
2.3.3	Résultats	45
2.4	Nanostructures d'or sur silicium	47
2.4.1	Objectifs	47
2.4.2	Lithographie électronique	47
2.4.3	Résultats	49
2.5	Nanostructuration par nano impression assistée par ultraviolet	50
2.5.1	Introduction	50
2.5.2	Description du procédé soft UV-NIL	51
2.5.3	Résultats	53
2.6	Fonctionnalisation chimique des échantillons	55
2.6.1	Fonctionnalisation des nano-structures d'or - SAM	55

Une partie conséquente de nos travaux a porté sur le développement de plusieurs types d'échantillons.

Dans ce chapitre, nous allons exposer les différents types de structures qui ont été réalisés ainsi que les méthodes de fabrication qui ont été mises en œuvre.

Les dimensions des structures réalisées sont de l'ordre du micromètre ou du nanomètre suivant les différents types d'échantillons. Pour assurer leur propreté et l'absence de défaut, la quasi totalité des équipements se situe en salle blanche.

Les échantillons ont été préparés principalement dans la Centrale de Technologie Universitaire (CTU) IEF-MINERVE et certaines étapes de fabrication ont été réalisées à Thalès Recherche et Technologie à Palaiseau ou à IOTA.

Afin de pouvoir maîtriser complètement leurs spécifications et leur élaboration, les échantillons et les procédés de fabrication ont tous été réalisés par nos soins. Nous pouvions ainsi garantir leur suivi, avoir une meilleure réflexion en cas de dysfonctionnement et nous assurer à chaque étape qu'aucun procédé n'interférerait sur l'ensemble de la fabrication.

2.1 Présentation des substrats

2.1.1 Substrats transparents

Les structures que nous avons fabriquées ont pour finalité d'être utilisées comme capteurs d'interactions biologiques. La face métallique structurée accueillera les sondes biologiques et l'excitation optique a lieu en face arrière. Ces contraintes nous imposent évidemment l'usage de substrats transparents.

En outre, nous devons pouvoir fabriquer suffisamment d'échantillons pour nos travaux et pour alimenter les travaux des équipes partenaires de l'ANR. Il était nécessaire de choisir un substrat peu onéreux et facile d'emploi pour tous. Notre choix s'est donc naturellement orienté vers des substrats de verre.

Au début de nos travaux, la CTU ne maîtrisait pas les processus sur verre car elle se destinait principalement à la micro et nano-fabrication sur silicium. Il existait donc peu de procédures établies pour la fabrication de tels échantillons. Partant des résultats sur le silicium, j'ai donc dû adapter les procédés existants et en établir de nouveaux. Notamment parce que l'or n'adhère pas sur un substrat de silice.

Choix du type de substrat

Il existe des verres de toute nature. Dans l'ensemble de nos travaux, nous avons utilisé de préférence du verre borosilicate, le BK7, dont nous connaissions parfaitement les indices optiques. Ce verre a l'avantage d'avoir une bonne transmission dans le visible et une faible porosité. Il est de plus facilement usinable et nous disposions de grandes quantités sous forme de lames de microscope. Enfin, la plupart des bancs optiques en configuration *Kretschmann* de IOTA sont équipés de prismes de même nature.

Cependant, nous avons dû recourir dans certains cas à d'autres types de verre. Pour observer l'influence de la surface du verre sur l'adhésion du film d'or et sa rugosité, nous avons utilisé du "float glass", qui est un verre coulé sur un lit d'étain en fusion et qui a la particularité d'être extrêmement lisse. De même, la validation d'un nouveau banc destiné aux mesures d'optique anisotropique de IOTA [29] exigeait l'utilisation d'un verre SF11 ou SF18 de même indice que les prismes utilisés.

Procédé de nettoyage des verres

Les verres utilisés sont stockés sous vide et à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur contenant des granules de silicate absorbant l'humidité. Malgré toutes nos précautions, les lames ont été exposées à toutes sortes de pollutions durant leur fabrication, leur

2.1. Présentation des substrats

acheminement et leur manipulation. Pour espérer élaborer des films minces et des structures nanométriques de qualité, il est absolument nécessaire d'assurer la propreté du verre. Le moindre défaut en surface des substrats peut se répercuter à travers les quelques 50 nm du film d'or que nous allons déposer et déformer la couche, ainsi les pollutions organiques (adsorption depuis l'atmosphère lors du stockage, traces de doigts pendant les manipulations, etc) peuvent modifier le comportement chimique de l'interface entre le verre et le film et modifier l'adhérence de ce dernier. Pour illustration, j'ai pu observer durant nos travaux la révélation d'empreintes digitales après le dépôt métallique, des différences d'adhésion et d'aspect optique sur les bords de certains échantillons causées par les lubrifiants utilisés à la découpe, etc.

Au début de mes travaux, la CTU maîtrisait déjà parfaitement un grand nombre de procédés sur substrat de silicium, le procédé de nettoyage des échantillons de verre a donc été établi en partant de la même méthode qu'il a fallu toutefois adapter à la nature de ces nouveaux substrats.

Le nettoyage se déroule en 4 étapes en salle blanche et en utilisant des liquides dénués de poussières ou d'impuretés.

- Bain de trichloréthylène (C_2HCl_3)

Les échantillons sont d'abord placés dans un bain de trichloréthylène chaud (80°C) pendant 5 min pour les dégraisser et éliminer les produits carbonés présents à la surface.

- Bain d'acétone ($CH_3 - CO - CH_3$)

Le trichloréthylène et les dernières traces organiques sont éliminés ensuite par un bain de 5 minutes dans de l'acétone sous ultrasons.

- Bain d'éthanol ($CH_3 - CH_2 - OH$)

L'acétone en séchant peut laisser des traces de résidus. Il est en outre miscible dans l'alcool mais pas dans l'eau. Il est donc nécessaire d'effectuer un premier rinçage de 3 à 5 min dans de l'éthanol.

- Rinçage et séchage

Finalement, les échantillons sont rincés à l'eau désionisée (EDI) pendant au moins 2 min. La silice qui est le composant principal du verre est hydrophile, l'observation de cette propriété après le rinçage est une bonne indication de la qualité du nettoyage. Les échantillons sont finalement séchés sous un jet d'azote. Cette étape est relativement critique, l'eau ne doit pas s'évaporer d'elle-même sur la surface au risque d'y laisser des traces

préjudiciables à la suite des procédés.

Il peut s'avérer nécessaire lorsque les substrats présentent des pollutions résistantes au nettoyage de procéder à un bain dans une solution d'acide sulfurique et d'eau oxygénée (solution "piranha") pour décaper la surface.

Le nettoyage du silicium comportait des étapes qui comprenaient l'attaque chimique de la surface par des acides, pour principalement éliminer et reformer un film de silice cristalline propre à la surface. Ces attaques ne sont bien sûr pas utiles pour le verre. En outre, le verre utilisé n'étant pas pur, elles provoquent la formation de cratères à la surface par le retrait d'impuretés.

2.1.2 Substrats de silicium

Les substrats transparents présentés ici nous permettent d'étudier des systèmes de biocapteurs basés sur les systèmes à résonance de plasmon de surface (SPR) déjà commercialisés en y introduisant une nano-structuration et la notion de résonance de plasmon de surface localisé (LSPR). Mais l'équipe et la CTU possèdent déjà de très bonnes connaissances sur la réalisation et l'étude de structures sur silicium [30]. Il était donc naturel de fabriquer aussi des motifs métalliques d'or sur silicium. Ces échantillons sont destinés à compléter nos recherches sur le comportement optique de particules en fonction de leur taille et l'influence sur les plasmons du couplage entre particules. Nous avons de même étudié la possibilité de réaliser des capteurs sur silicium similaires à ceux sur verre. De plus, l'usage du silicium pourrait permettre l'intégration aux biocapteurs d'électronique ou d'optique guidée sur des substrats multicouches, contrairement au verre.

Les substrats de silicium dont nous disposons sont des wafers de silicium 110 dopé n. Leur nettoyage est effectué de la même manière que pour les lames de verre complété d'un cycle d'attaques acides.

2.2 Elaboration de couches minces métalliques

2.2.1 Introduction

Pour pouvoir exciter et étudier des phénomènes de plasmon de surface, nous avons le choix entre deux métaux idéaux : l'or et l'argent. Le premier a l'avantage d'être stable et biocompatible alors que le second a l'inconvénient d'être facilement oxydable, nous avons donc opté pour l'or. Toutefois, l'usage de l'or pose une difficulté supplémentaire car il n'adhère pas sur le verre ou la silice. Nous avons donc eu recours au dépôt d'une couche d'accroche de titane ou de chrome avant l'or.

Nous avons d'abord réalisé des échantillons en couches minces continues. Ils devaient servir à réaliser des études préliminaires, en particulier sur la chimie de fonctionnalisation de l'or, mais aussi à tester et valider un certain nombre de nos bancs de mesure optique. Notamment, ils devaient permettre de s'assurer que l'on arrivait à contrôler l'épaisseur et la qualité des films d'or pour la suite du projet.

Ces échantillons devaient également servir à établir les indices optiques des films d'or.

2.2.2 Méthode de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

Plusieurs méthodes étaient à notre disposition pour déposer les couches minces métalliques. La première que nous avons utilisée était le dépôt par pulvérisation cathodique.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique, le matériau à déposer se présente sous la forme d'une cible métallique de quelques millimètres d'épaisseur fixée sur une électrode, la cathode, refroidie par un circuit d'eau (fig 2.1). Une seconde électrode, l'anode, est fixée parallèlement à la première à quelques millimètres de distance. Le substrat est placé en face des électrodes sur un plateau tournant pour assurer l'homogénéité du dépôt. Le tout est placé dans une chambre à vide où règne une pression résiduelle d'argon.

Lorsqu'on élève le potentiel entre les deux électrodes, le champ électrique créé provoque l'ionisation des atomes d'argon et l'apparition d'un plasma. Les électrons sont alors attirés par l'anode et les ions chargés positivement de l'argon vers la cible. Sous l'impact des ions argon, des atomes sont arrachés de la cible et éjectés vers le substrat où ils peuvent se recondenser (fig. 2.2). Un film de la même nature que la cible se forme alors sur le substrat.

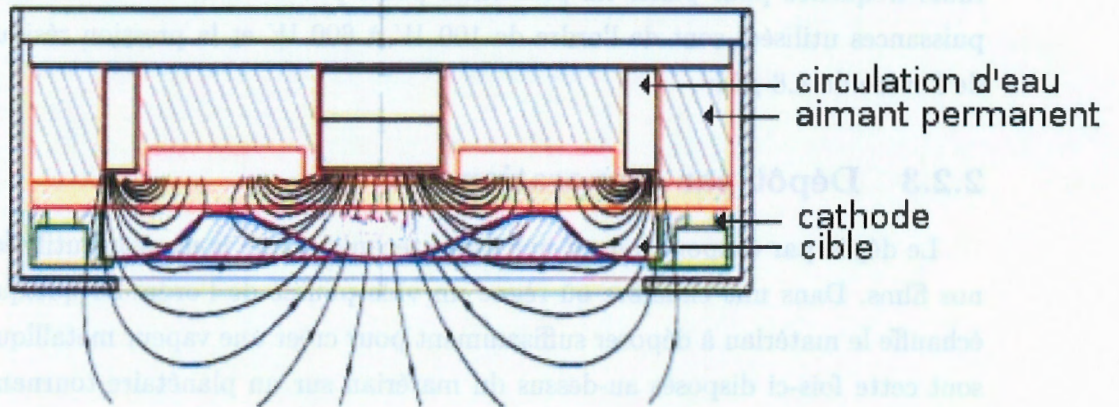


FIGURE 2.1 – Schéma d'une électrode pour pulvérisation cathodique

L'électrode est constituée en plus d'un aimant générant un champ magnétique qui permet le confinement du plasma et un meilleur rendement. Une partie des atomes métalliques arrive sur le substrat avec une énergie suffisante pour pulvériser ses atomes ou repulvériser des atomes du film en cours de formation. Cette propriété peut permettre d'améliorer l'adhésion du film mais risque aussi d'en augmenter la rugosité.

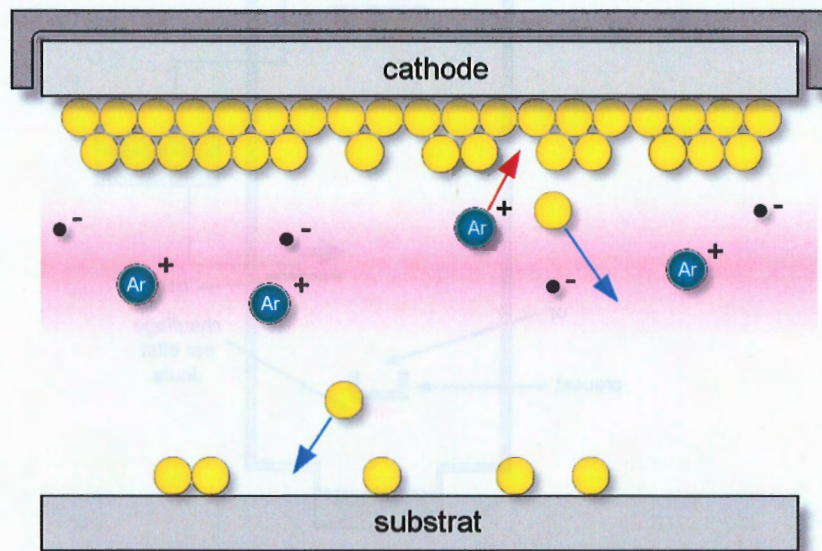


FIGURE 2.2 – Schéma de principe d'une enceinte de pulvérisation cathodique

La CTU dispose d'un bâti de pulvérisation cathodique magnétron de marque Denton Explorer. Nos dépôts ont été réalisés avec des potentiels dont la polarité est modulée en

2.2. Elaboration de couches minces métalliques

radio fréquence pour palier les problèmes posés par le caractère isolant des substrats. Les puissances utilisées sont de l'ordre de 100 W à 600 W et la pression résiduelle d'argon est de l'ordre de 8.8 μbar .

2.2.3 Dépôt par évaporation

Le dépôt par évaporation est une autre technique que nous avons utilisée pour fabriquer nos films. Dans une chambre où règne un vide poussé de l'ordre de quelques 10^{-7} torr , on chauffe le matériau à déposer suffisamment pour créer une vapeur métallique. Les substrats sont cette fois-ci disposés au-dessus du matériau sur un planétaire tournant toujours pour augmenter l'homogénéité. Le matériau évaporé s'élève depuis la source pour se recondenser sur la surface des échantillons.

Pendant le dépôt on expose également un cristal de quartz vibrant. Ce système appelé balance à quartz, voit sa fréquence de résonance modifiée par le dépôt progressif du matériau évaporé. Connaissant les paramètres du matériau, le changement de fréquence nous permet de remonter à l'épaisseur déposée avec une très bonne précision.

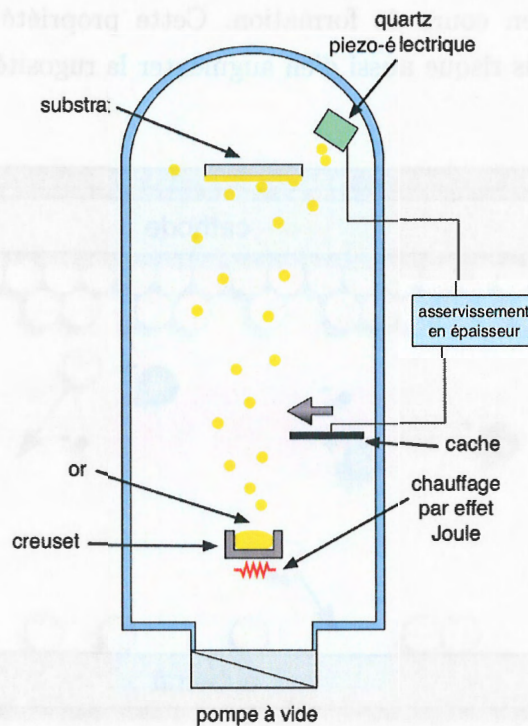


FIGURE 2.3 – Schéma d'un bâti de dépôt par évaporation

L'échauffement de la cible métallique est assuré, entre autres, par effet *Joule* ou par un faisceau d'électrons.

Evaporation par effet *Joule*

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en tungstène ou molybdène dans lequel passe un fort courant électrique. L'échauffement par effet joule du creuset provoque l'évaporation du métal.

Ce procédé est tout à fait adapté à l'évaporation d'or. Cependant, à la pression de travail utilisée le titane n'entre pas en fusion mais se sublime. Les températures nécessaires pour cela sont trop hautes par rapport à la résistance du creuset. Faute d'autre méthode à notre disposition pendant une longue période, nous avons dû substituer le titane par du chrome pour réaliser notre couche d'accroche.

Evaporation par faisceau d'électrons

Le matériau est disposé dans un creuset refroidi par une circulation d'eau. On vient frapper la surface du métal avec un faisceau d'électrons de l'ordre de 15 *keV* généré par un canon et orienté vers la cible par un champ magnétique (fig. 2.4). Seule la partie exposée au faisceau d'électrons est échauffée. Ce système permet d'atteindre localement des températures plus élevées et a peu d'inertie thermique donc un meilleur contrôle des vitesses et épaisseurs de dépôt que l'évaporation par effet joule.

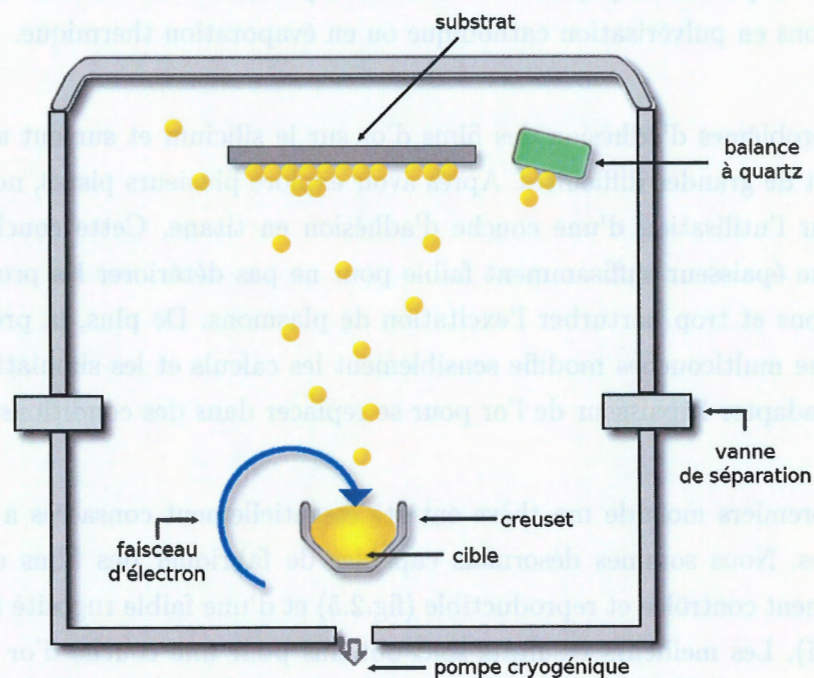


FIGURE 2.4 – Principe de l'évaporation par faisceau d'électrons.

Nous utilisons un bâti d'évaporation de marque Plassys acquis par la CTU durant ma thèse. Il a l'avantage d'être équipé de pompes cryogéniques et d'atteindre ainsi les pressions de travail en une vingtaine de minutes. De plus, les cibles sont compartimentées dans une enceinte isolée et sous vide qui n'est ouverte que pendant les dépôts, elles sont donc protégées des pollutions extérieures.

Une grande partie de nos films sont réalisés sur ce bâti à une pression de 1.10^{-7} torr et à une vitesse de 0.2 nm.s^{-1} pour le titane et de 0.5 nm.s^{-1} pour l'or.

2.2.4 Résultats et conclusion

Les différentes méthodes de dépôt explorées présentent chacune leurs avantages et leurs inconvénients. En pulvérisation cathodique, l'énergie élevée des atomes métalliques arrachés à la cible peut conférer à la couche une meilleure adhésion sur le substrat, mais en contrepartie diminuer la qualité cristalline des films. Les assemblages moléculaires de nos partenaires biologistes au CGM nécessitaient des surfaces d'or de très faible rugosité et de bonnes propriétés cristallines, nous avons donc préféré, quand cela était possible, l'usage de l'évaporation par faisceau d'électrons. Certaines contraintes matérielles, en particulier les pannes répétées d'équipements nous ont cependant contraints à réaliser une partie des échantillons en pulvérisation cathodique ou en évaporation thermique.

Les problèmes d'adhésion des films d'or sur le silicium et surtout sur le verre ont posé au départ de grandes difficultés. Après avoir exploré plusieurs pistes, nous avons finalement opté pour l'utilisation d'une couche d'adhésion en titane. Cette couche devait cependant être d'une épaisseur suffisamment faible pour ne pas détériorer les propriétés optiques des échantillons et trop perturber l'excitation de plasmons. De plus, la présence d'une surface métallique multicouches modifie sensiblement les calculs et les simulations utilisés, et nous oblige à adapter l'épaisseur de l'or pour se replacer dans des conditions optimales.

Les premiers mois de ma thèse ont été essentiellement consacrés à la résolution de ces problèmes. Nous sommes désormais capables de fabriquer des films d'or d'une épaisseur parfaitement contrôlée et reproductible (fig.2.5) et d'une faible rugosité (1 nm RMS mesurée par AFM). Les meilleurs résultats sont obtenus pour une couche d'or de 50 nm et un film d'adhésion d'épaisseur supérieure à 2 nm , valeur en dessous de laquelle l'adhésion n'est plus reproductible sur des substrats amorphes tels que le verre. Au delà de 7 nm , le titane devient trop absorbant.

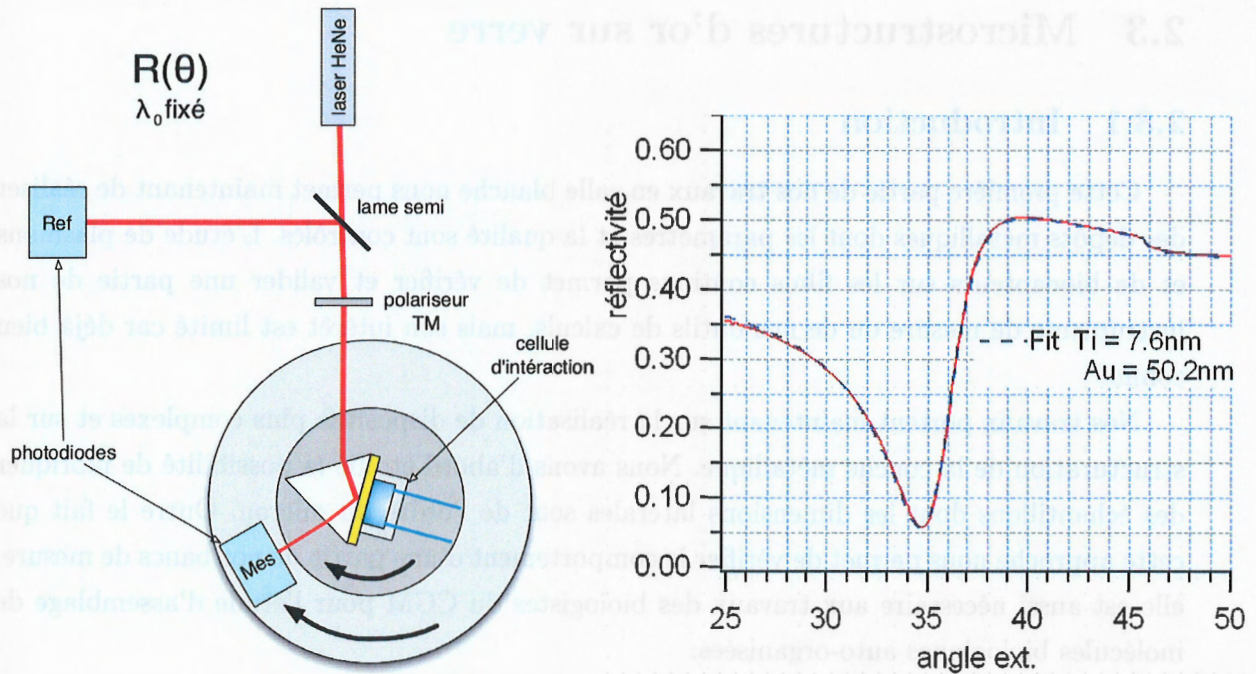


FIGURE 2.5 – Mesure de l'épaisseur de l'or et du titane réalisée par génération de plasmon de surface à IOTA. Présentation du montage expérimental de IOTA (à gauche), mesure sur nos films (à droite).

2.3 Microstructures d'or sur verre

2.3.1 Introduction

Cette première partie de nos travaux en salle blanche nous permet maintenant de réaliser des dépôts métalliques dont les paramètres et la qualité sont contrôlés. L'étude de plasmons et de biocapteurs sur les films continus permet de vérifier et valider une partie de nos instruments de mesure ou de nos outils de calculs, mais son intérêt est limité car déjà bien connu.

Nos travaux portent maintenant sur la réalisation de dispositifs plus complexes et sur la structuration de la couche métallique. Nous avons d'abord étudié la possibilité de fabriquer des échantillons dont les dimensions latérales sont de l'ordre du micron. Outre le fait que cette approche nous permet de vérifier le comportement d'une partie de nos bancs de mesure, elle est aussi nécessaire aux travaux des biologistes du CGM pour l'étude d'assemblage de molécules biologiques auto-organisées.

Les échantillons microstructurés sont plus faciles et rapides à fabriquer que les réseaux nanométriques dont il est sujet plus loin. Ils nous permettent d'étudier le comportement de plasmons de surface et leur propagation lorsque l'on vient réduire une dimension latérale.

Enfin, IOTA développe un nouveau type de banc optique capable de faire de la détection anisotropique en temps réel. Les échantillons réalisés dans cette partie participent à la réalisation et au test de ce banc.

2.3.2 Lithographie ultraviolet et Lift-Off

La lithographie est un procédé tout à fait adapté à la fabrication de structures de dimensions micrométriques ou nanométriques. Il existe plusieurs méthodes de lithographie en fonction des sources utilisées. Développées depuis les années 70, ces techniques sont en constante évolution ; la lithographie en extrême ultraviolet permet, par exemple, la réalisation en grande quantité de processeurs dont les transistors ont des dimensions latérales de 45nm . Mais quelle que soit la technique utilisée, le principe général de la lithographie repose toujours sur le fait de transférer les motifs d'un masque sur un substrat par l'intermédiaire d'une résine. La lithographie se décompose généralement en trois étapes : le substrat est enduit d'une résine photosensible à la source d'exposition, le motif est reproduit dans la résine lors d'une étape d'exposition, puis il est révélé dans l'épaisseur de la résine durant le développement.

Parmi l'ensemble des procédés de lithographie disponibles, nous avons eu recours pendant ces travaux à la lithographie ultraviolet et à la lithographie électronique. Les lithographies utilisant des sources lumineuses sont généralement limitées par les effets de

diffraction. La lithographie UV ne nous permet donc pas d'atteindre les mêmes résolutions que la lithographie électronique mais elle a l'avantage d'être plus facile à mettre en œuvre et d'être beaucoup plus rapide. Elle permet, de plus, de travailler en une seule fois sur de larges zones (plusieurs centimètres).

Le procédé de lithographie UV est très bien maîtrisé à la CTU sur des substrats de silicium. Le transfert de ces technologies au substrat de verre présente cependant un certain nombre de difficultés que nous allons exposer au cours du procédé et auxquelles il a fallu remédier.

Enrésinement

La surface de l'échantillon de verre est d'abord recouverte uniformément d'une mince couche de résine photo-sensible par centrifugation (fig.2.6) (spin coating en anglais).

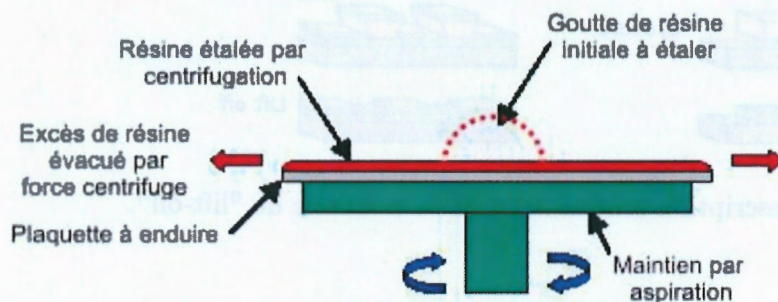


FIGURE 2.6 – Méthode d'enduction de la résine par centrifugation.

La résine est déposée au centre de l'échantillon qui est ensuite soumis à un mouvement de rotation avec une accélération et une vitesse contrôlées en fonction de son type et de sa viscosité. La résine soumise à la force centrifuge se répartit alors de façon homogène sur la surface de l'échantillon et l'excès est évacué par les bords.

La création de structures avec des dimensions latérales de l'ordre du micron peut généralement être envisagée par deux méthodes. La première consiste à façonner, par une gravure chimique ou physique à travers une ou plusieurs étapes de masquage, une couche d'or déjà déposée sur le substrat. La seconde, dite de "lift-off" est à peu de choses près l'opération inverse. On réalise à la surface du substrat nu un masque à travers lequel on pourra déposer l'or aux endroits voulus. Nous avons adopté cette deuxième technique pour préparer nos échantillons, en particulier parce qu'elle ne nécessite pas d'exposer la surface du verre à des procédés abrasifs de gravure. De plus, le bâti de gravure était en panne tout

2.3. Microstructures d'or sur verre

au long de ma thèse.

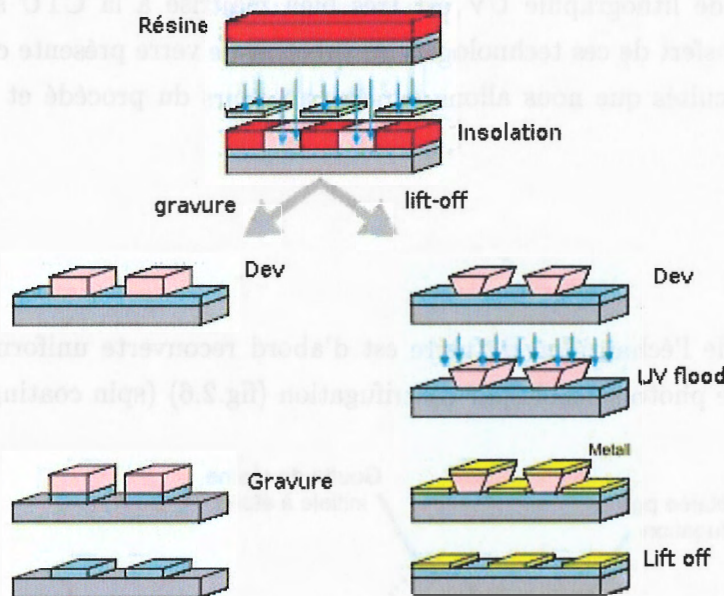


FIGURE 2.7 – Description schématique de la méthode de "lift-off".

La technique de "lift-off" implique des précautions particulières sur le choix et l'utilisation de la résine. Lors de la lithographie, l'insolation à travers le masque induit des effets de bords et de diffraction, la structure en 3 dimensions que l'on forme dans la résine n'est pas l'empreinte parfaite du masque. Les effets de diffraction engendrent, en particulier, une inclinaison des flancs de la résine (fig.2.8) (le sommet de la résine est plus grand que sa base). C'est là une condition extrêmement propice au lift-off. En effet, par un phénomène d'écrantage, cela permet d'empêcher que le métal remonte le long des bords de résine durant le dépôt et rend possible et facile le retrait de la résine sous le film métallique.

L'utilisation d'une résine dite négative est nécessaire dans notre cas. Contrairement aux résines positives, les zones de résine insolées sont celles qui demeureront après la révélation, on reproduit alors un négatif du masque de lithographie qui servira à protéger les zones où l'on ne désire pas conserver l'or.

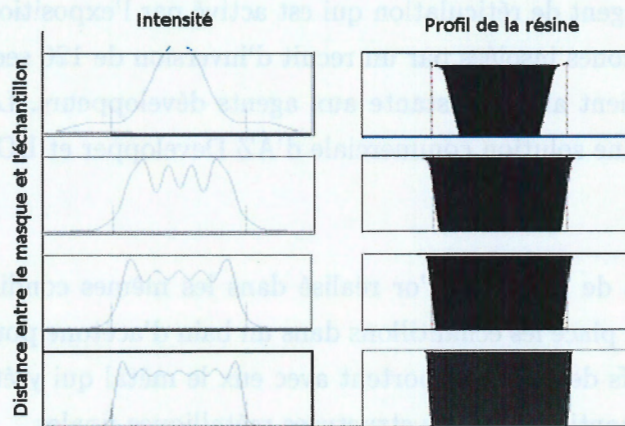
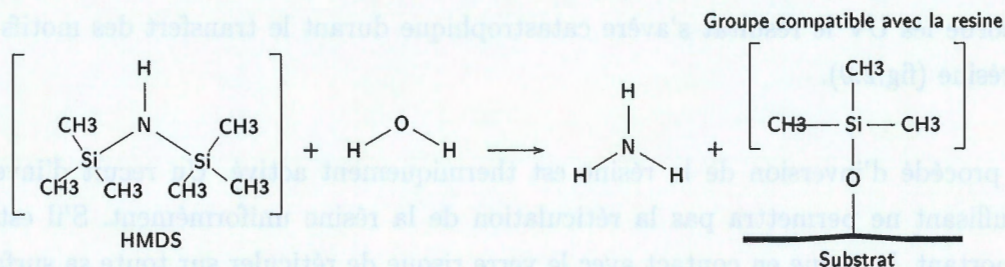


FIGURE 2.8 – Profil d'une résine après lithographie en fonction de la distance entre le masque et la surface de l'échantillon.

La résine que nous avons choisi d'utiliser est l'AZ 5214E. C'est une résine inversible qui est utilisée en tant que résine négative après un processus d'inversion.

Avant l'enduction de la résine, les échantillons de verre sont maintenus à une température de 150°C pendant au moins 10 minutes pour éliminer l'humidité en surface qui perturbe l'adhésion de cette résine. On applique, de plus, un promoteur d'adhésion, le HexaMethylDiSilazane (HMDS), qui se fixe à la place de l'eau et offre un groupement chimique favorable à la résine :



La résine est déposée ensuite sur le verre par "spin coating" à une vitesse de $6000 \text{ tours.min}^{-1}$ pendant 30 secondes après une accélération de $4000 \text{ tours.min}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour obtenir une épaisseur de $1,14 \mu\text{m}$ [31].

Un recuit de 5 min à 95°C est ensuite nécessaire pour évacuer le solvant de la résine et la rigidifier.

Le transfert du motif du masque dans la résine est effectué par une lithographie UV à $\lambda = 365 \text{ nm}$ avec une énergie d'insolation de 15 mJ.cm^{-2} . La résine est composée de chaînes

2.3. Microstructures d'or sur verre

carbonées et d'un agent de réticulation qui est activé par l'exposition aux UV. On provoque la réticulation des zones insolées par un recuit d'inversion de 120 secondes à 120°C, la résine dans ces zones devient alors résistante aux agents développeurs. Les motifs de résine sont enfin révélés dans une solution commerciale d'AZ Developer et EDI à 1 pour 1 pendant 20 secondes.

Après un dépôt de titane et d'or réalisé dans les mêmes conditions que pour les films minces continus, on place les échantillons dans un bain d'acétone pour éliminer les structures de résine. Les motifs de résine emportent avec eux le métal qui y était déposé et il ne reste à la surface de l'échantillon que les structures métalliques finales.

Si les procédés de lithographie UV sont très bien maîtrisés à la CTU sur le silicium, les appliquer à nos substrats de verre s'avère plus difficile :

1. Les étapes de recuit ont dû être totalement recalibrées. En effet, les durées et les températures de ces recuits ne pouvaient pas s'appliquer à un matériau dont la conductivité thermique est cent fois inférieure à celle du silicium (environ $140 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le silicium et environ $1.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le verre [32]), et dont l'épaisseur d'environ 2 mm était bien supérieure aux quelques $350 \mu\text{m}$ des wafers de silicium habituellement utilisés.
2. Si le recuit post enrésinement est mal effectué, une partie du solvant, le Propylène Glycol Methyl Ether Acetate (PGMEA), peut demeurer dans la résine. Comme il absorbe les UV le résultat s'avère catastrophique durant le transfert des motifs dans la résine (fig.2.9).
3. Le procédé d'inversion de la résine est thermiquement activé. Un recuit d'inversion insuffisant ne permettra pas la réticulation de la résine uniformément. S'il est trop important, la résine en contact avec le verre risque de réticuler sur toute sa surface.

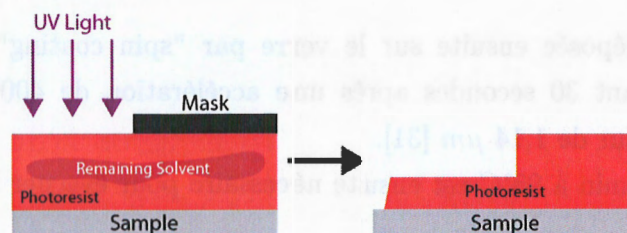


FIGURE 2.9 – Problème posé par la présence de solvant dans la résine. La résine sous le solvant n'est pas insolée car le solvant absorbe les ultraviolets.

4. Le verre, contrairement au silicium, est transparent ce qui a posé aussi beaucoup de soucis durant l'insolation. Une partie du faisceau UV est réfléchi par la surface du silicium et retransverse la résine sans que cela ne cause de problème au vu de l'épaisseur de celle-ci, mais avec les échantillons de verre ces réflexions parasites ne sont plus négligeables. La lumière réfléchi et diffusée par la face arrière de la lame de verre et par le porte substrat peuvent impressionner la résine par l'arrière de manière totalement incontrôlée.

La seule solution que nous avons trouvée pour éliminer ce dernier problème est l'utilisation d'un porte-substrat lui-même transparent et la réduction au minimum des temps d'exposition pour limiter l'énergie réfléchi en face arrière de l'échantillon.

Lift-Off

Une fois les motifs révélés dans la résine, les échantillons sont séchés et on dépose les films métalliques par-dessus la résine. Toute la résine restante est ensuite dissoute dans un bain d'acétone. L'or déposé sur la résine est désolidarisé de l'échantillon et seules demeurent les structures correspondantes au masque de lithographie.

2.3.3 Résultats

Le travail réalisé sur nos substrats de verre a permis d'apporter la maîtrise des procédés de lithographie au sein de la CTU sur ce type de substrat. L'équipe est désormais en mesure de fabriquer des structures de dimensions comprises entre $500 \mu m$ et $900 nm$ avec une très bonne reproductibilité (fig. 2.11).

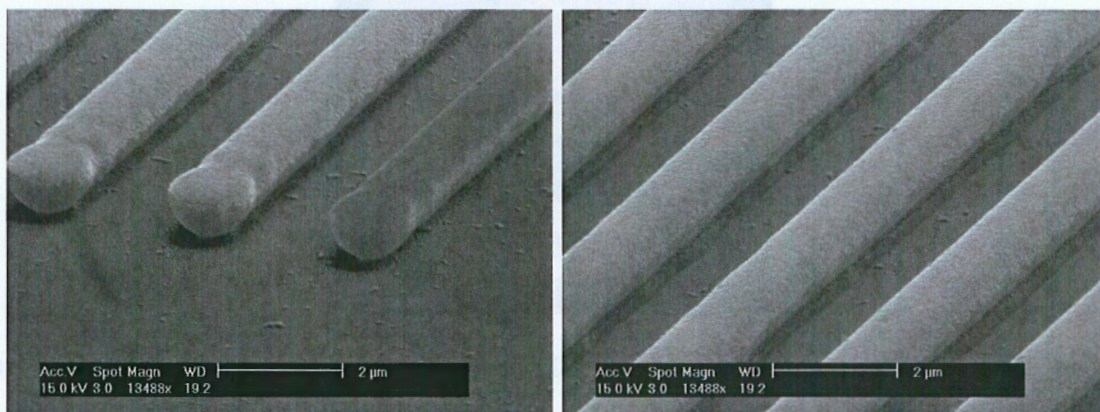


FIGURE 2.10 – Observations MEB des motifs de résine de $1,5 \mu m$.

2.3. Microstructures d'or sur verre

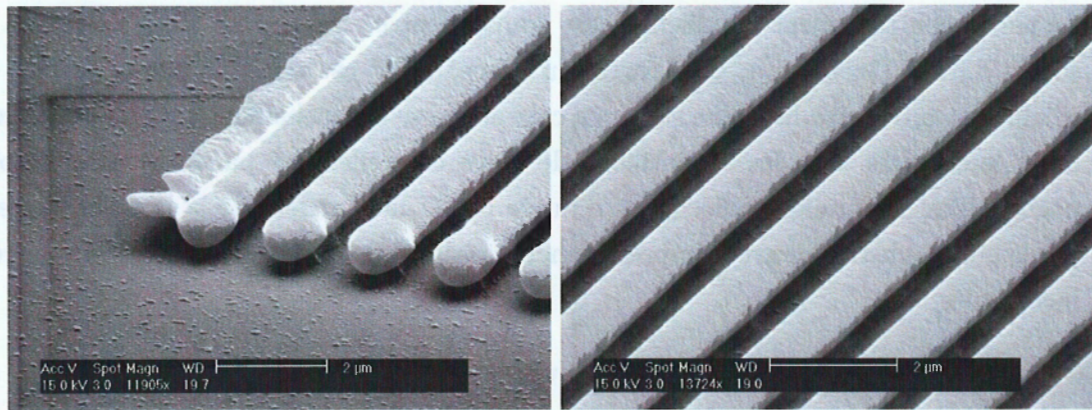


FIGURE 2.11 – Observations MEB des motifs de résine de $0,9 \mu\text{m}$.

Les premières séries d'échantillons microstructurés étaient des réseaux de lignes périodiques de période variable obtenus à l'aide des masques déjà disponibles à la CTU. La suite de notre projet nous a conduit à réaliser nos propres masques pour fabriquer des structures plus complexes et plus adaptées. Une partie de ces échantillons était destinée au CGM dans le but d'y ancrer des structures biologiques auto-assemblées. Des réseaux pseudo-périodiques de $200 \mu\text{m}$ et $2 \mu\text{m}$, de rapport cyclique variable ainsi que des structures triangulaires de largeur de $200 \mu\text{m}$ à $1 \mu\text{m}$ ont été réalisés pour la validation du banc de détection optique anisotropique développé à IOTA dans le cadre de la thèse d'Aurélien Duval [28] (fig.2.12). L'ensemble des structures a été fabriqué en une seule étape de lithographie grâce à un masque que j'ai réalisé. Il se compose de différentes zones carrées de 1 mm juxtaposées. Chacune de ces zones correspond soit à des motifs de nature différente (triangle, réseaux de lignes) soit à des paramètres différents (taille, période, rapport cyclique, etc).

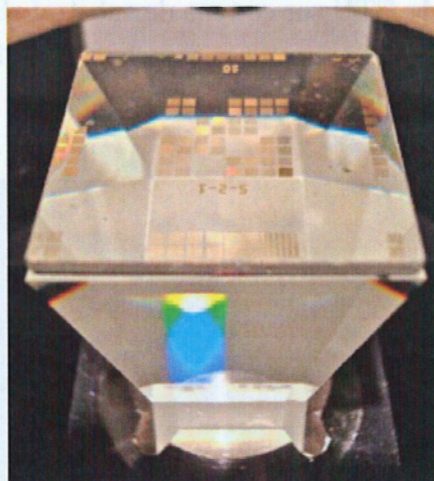


FIGURE 2.12 – Structures d'or sur verre SF11 disposée sur le prisme pyramidal du banc d'optique anisotrope de IOTA.

2.4 Nanostructures d'or sur silicium

2.4.1 Objectifs

Afin d'étudier le comportement de plasmons de surface localisés, nous avons réalisé des échantillons d'or structuré sur silicium. Les techniques de structuration présentées précédemment ont l'avantage d'être rapides et permettent donc d'élaborer beaucoup d'échantillons. Mais l'étude de résonance de plasmons de surface localisés nécessite d'atteindre des dimensions encore plus petites. La lithographie UV ne permet pas d'atteindre de telles dimensions car elle est limitée par les effets de diffraction. Ces échantillons sont donc fabriqués avec une autre méthode de lithographie : la lithographie électronique.

2.4.2 Lithographie électronique

La lithographie électronique est une méthode permettant de transférer dans une résine électrosensible des motifs d'un masque numérique, en utilisant le faisceau d'électrons d'un microscope électronique à balayage. Le masque est préalablement conçu sur un logiciel de CAO (Elphy) et se compose de polygones simples. Le logiciel contrôle ensuite la déflexion du faisceau d'électrons de manière à reproduire les motifs dans une zone de travail déterminée (fig.2.13).

La lithographie électronique, contrairement aux lithographies optiques, est un procédé très lent ; le faisceau d'électrons doit reproduire le masque logiciel point par point par balayage de la surface. Une étape de lithographie peut durer plusieurs heures. Mais elle permet d'atteindre des dimensions très petites avec une très bonne résolution et de produire une très grande variété de motifs.

Plusieurs essais sont toutefois nécessaires pour déterminer le courant électronique et le temps d'exposition des motifs afin de reproduire fidèlement le masque. Une irradiation trop importante provoquerait l'agrandissement des motifs et la déformation de la structure globale. Comme on cherche à fabriquer des plots peu espacés, ils risqueraient alors de se recouvrir. Mais une exposition trop courte ou trop peu intense ne permettrait pas de révéler correctement les réseaux après la lithographie. Cette dose d'exposition dépend bien évidemment de la sensibilité de la résine, mais aussi de la taille, de la forme et de l'espacement des structures à transférer.

2.4. Nanostructures d'or sur silicium

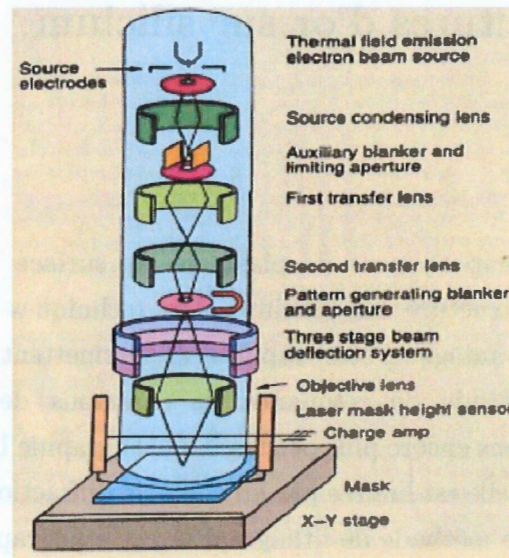


FIGURE 2.13 – Principe de fonctionnement de la lithographie électronique.

La lithographie électronique requiert un savoir-faire pour régler l'appareillage et le faisceau d'électrons. Ces réglages sont d'une importance capitale pour le bon déroulement du transfert du motif et sont réalisés dans une zone sacrifiée de l'échantillon.

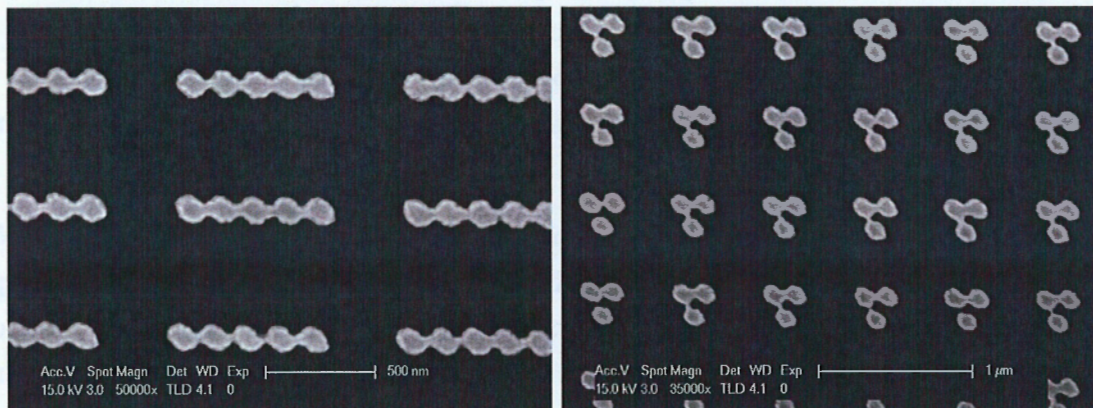


FIGURE 2.14 – Observations MEB de réseaux de plots d'or déformés par un mauvais réglage du stigmatisme avant la lithographie, les structures sont déformées.

La lithographie électronique terminée, les motifs transférés dans la résine sont révélés dans une solution adaptée de la même manière que pour une lithographie optique. Les structures que l'on souhaite fabriquer correspondent aux zones où la résine a été éliminée, la couche métallique est déposée par évaporation par faisceau d'électrons et on procède à un lift-off en retirant la résine excédentaire comme vu dans le chapitre précédent.

2.4.3 Résultats

La lithographie électronique de nos réseaux de plots interconnectés est réalisée sur un microscope électronique FEG Philips YL 30 possédant une pointe à effet de champ pour une émission électronique stable.

Pour obtenir un profil de résine bien approprié aux techniques de lift-off et améliorer l'aspect des structures transférées, nous utilisons deux couches de résines de nature différente. La première est une résine électronique très sensible ($70\mu C/cm^2$), la MAA-8.5, et est déposée sur l'échantillon par spin-coating à une vitesse de $4000rpm$. Après un recuit à $165^\circ C$ pendant $5min$, son épaisseur est de l'ordre de $600nm$. La seconde est une solution de PMMA diluée dans de l'anisol, elle est déposée de la même manière à $4000rpm$ et son recuit est effectué à $170^\circ C$ pendant $30min$. L'épaisseur obtenue est alors de l'ordre de $200nm$. Cette seconde résine a une sensibilité de $140\mu C/cm^2$.

Le courant électronique optimal pour nos motifs a été établi à $38pA$ avec un faisceau accéléré à $20KeV$ et un dwell time de $3\mu s$.

Le développement de la résine est ensuite effectué dans une solution de MIBK et d'IPA à 1 pour 3 pendant $45sec$, suivi par un rinçage de $10sec$ dans de l'alcool iso-propylique (IPA).

Un film d'adhésion de $2nm$ de titane et un film d'or de $50nm$ et sont finalement déposés par évaporation par faisceau d'électrons.

On procède enfin à un lift-off dans l'acétone pour dégager les structures.

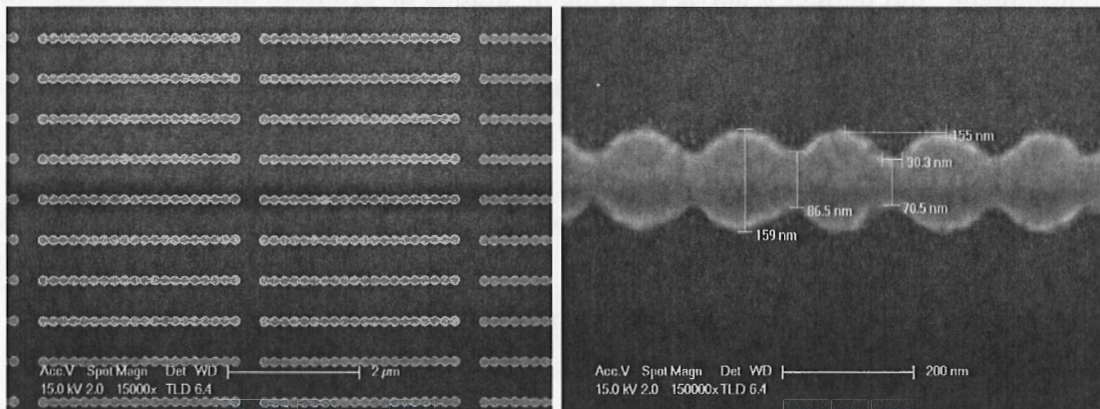


FIGURE 2.15 – Observations MEB de réseaux de plots d'or interconnectés.

Ce procédé permet de réaliser fidèlement des réseaux de lignes de plots d'or d'un diamètre de $150nm$ et espacés de $500nm$. Les plots d'une ligne pouvant être soit interconnectés soit espacés de $50nm$.

2.5 Nanostructuration par nano impression assistée par ultraviolet

2.5.1 Introduction

Notre ambition était d'étudier la génération de LSPR sur des objets nanométriques suffisamment espacés pour négliger tout couplage entre eux. Nous voulions aussi pouvoir observer l'influence sur le plasmon de la couche de fonctionnalisation chimique qui doit permettre le greffage des sondes biologiques (couche SAM pour Self Assembled Monolayer). Cette couche permet la liaison entre les objets biologiques dont on veut observer les interactions et la surface physique du détecteur. Elle est semblable à un espaceur entre la surface de l'échantillon et l'environnement biologique extérieur et ne doit pas avoir pour conséquence de perturber le plasmon ou d'en diminuer la sensibilité.

Les méthodes de lithographie conventionnelles présentées jusqu'à maintenant ont déjà fait leurs preuves mais sont coûteuses en temps et permettent difficilement d'obtenir de nombreux échantillons nanostructurés sur de grandes surfaces (supérieures au mm^2). Face à la nécessité de fabriquer plus rapidement et plus facilement un grand nombre d'échantillons identiques pour nos projets, notre intérêt s'est tourné vers de nouveaux procédés innovants encore inexploités à la CTU.

La nano impression introduite en 1995 par *Chou* et al. [33] est une technique dite "non conventionnelle" qui permet à partir d'un moule unique de produire une série d'échantillons semblables [34]. Son principe repose sur le transfert dans un polymère déposé à la surface de l'échantillon du motif tridimensionnel du moule. L'équipe de *Chou* a démontré la possibilité avec ce procédé de reproduire fidèlement des motifs de dimensions nanométriques [35].

Le transfert des motifs dans le polymère peut être réalisé principalement par deux techniques différentes. La première approche consiste à utiliser un polymère solide que l'on porte à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. Le moule est alors mis en contact avec une forte pression sur la surface du substrat. L'échantillon est ensuite refroidi et le moule retiré. On parlera dans ce cas de nano impression thermique ou T-NIL.

Cette approche nécessite de fortes pressions et n'est pas adaptée à tous les substrats. Pour pallier ces contraintes, la solidification des motifs transférés peut être effectuée à l'aide d'ultraviolets et d'un polymère photo-polymérisable [36]. Il s'agit cette fois de la technique de lithographie par nano impression assistée par ultraviolet (UV-NIL). Lorsqu'on utilise un moule rigide, on la désignera par le terme "hard UV-NIL". Au contraire, si c'est un timbre souple qui est utilisé, on parlera de "soft UV-NIL".

C'est cette dernière approche qui a l'avantage d'être peu sensible à des défauts localisés du fait de la flexibilité du moule que nous avons étudiée.

2.5.2 Description du procédé soft UV-NIL

La lithographie UV-NIL ne nous soustrait pas complètement des méthodes traditionnelles. En effet, la fabrication du tampon nécessite en premier lieu la réalisation d'un moule mère avec les motifs désirés. Ce moule est gravé dans un wafer de silicium par une technique de lithographie électronique telle qu'elle a été décrite dans la partie précédente et de gravure RIE (fig.2.16).

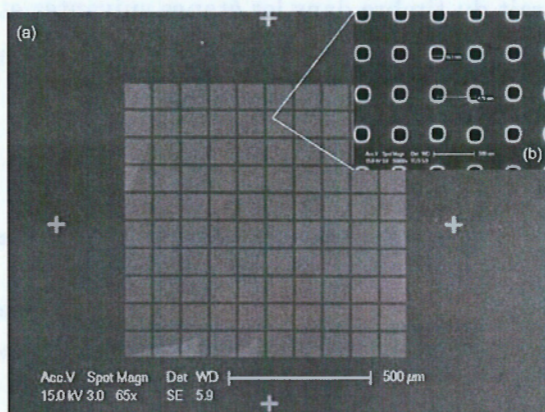


FIGURE 2.16 – Image MEB du moule pour UV-NIL gravé dans le silicium.

Le timbre transparent qui permettra le transfert des motifs est ensuite coulé sur ce moule mère à température ambiante. On utilise pour cela une solution de Polydimethylsiloxane (PDMS), d'un agent réticulant et de 60% de toluène. On cherche à diminuer d'une part la viscosité du PDMS pour améliorer sa profondeur de pénétration dans le moule mère, en particulier pour des motifs présentant un grand facteur de forme et d'autre part à obtenir une bonne dureté des nano-motifs pour l'impression. Ces propriétés sont obtenues grâce à l'emploi du "hard PDMS" et permet l'obtention de motifs de taille inférieure à 100 nm. Le hard PDMS est composé d'un mélange de 34g de vinylmethylsiloxane-dimethylsiloxane et de 11g de methylhydrosilane-dimethylsiloxane auquel est ajouté 50 µL d'un catalyseur et 0.5% de tetramethyl-tetra vinyl.

Le timbre est ensuite démoulé après un recuit en étuve à 75°C (fig.2.17).

2.5. Nanostructuration par nano impression assistée par ultraviolet

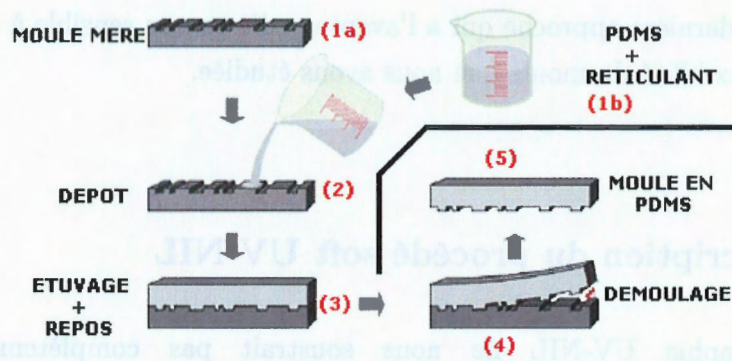


FIGURE 2.17 – Fabrication d'un moule en PDMS.

On peut dès à présent noter un des avantages de l'impression UV-NIL : le moule mère désormais finalisé pourra resservir à la fabrication d'autres timbres si nécessaire.

Pour faciliter le retrait du timbre dans les étapes suivantes et augmenter sa durée de vie, on l'enduit d'une monocouche contenant des molécules chlorées, le triméthylchlorosilane (TMCS) qui lui confère des propriétés anti-adhésives.

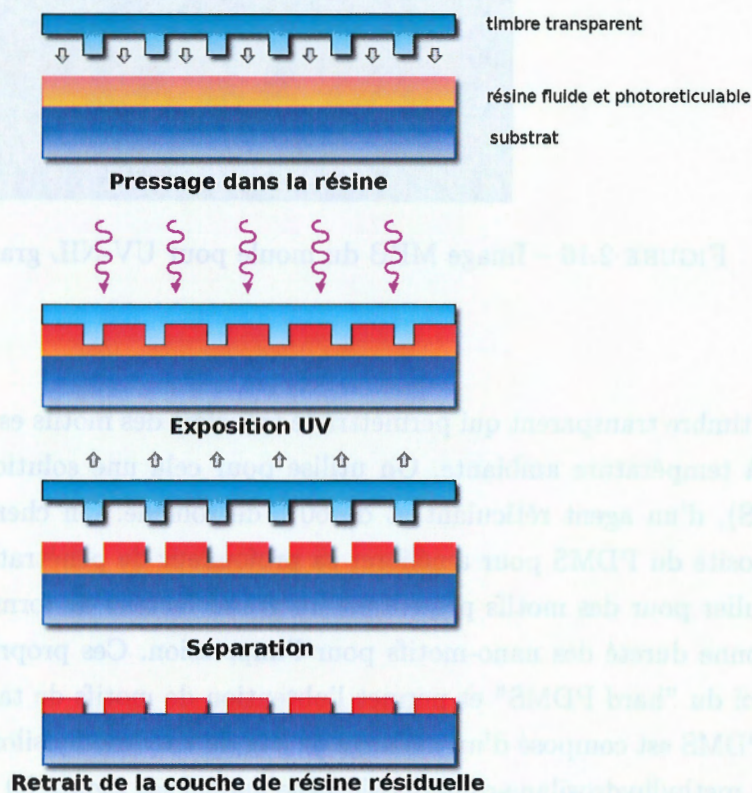


FIGURE 2.18 – Description du procédé de nano impression assisté par UV.

Dans un deuxième temps l'échantillon est enduit d'une résine photo-durcissable. Pour le bon déroulement du procédé celle-ci doit, entre autres, posséder une forte adhérence au substrat pour éviter la détérioration des motifs lors du démoulage, être fluide à température ambiante et polymériser sous l'effet du rayonnement UV. La société AMO GmbH propose une résine l'AMONIL-MMS qui répond parfaitement à ces critères.

Le moule de PDMS est ensuite pressé avec une faible pression (environ 40 à 100 mbars) sur la surface de manière homogène. Une source UV illumine la résine à travers le moule et provoque sa réticulation. Puis on sépare le moule de la surface.

Le pressage laisse, lors de l'écoulement de la résine amonil, une couche résiduelle au fond des motifs. Celle-ci est retirée par une gravure plasma, suivie d'une autre gravure plasma oxygène pour graver le PMMA et atteindre la surface de l'échantillon.

Les structures finales sont obtenues par la méthode de dépôt et lift-off précédemment décrite, soit par une gravure des zones non protégées par la résine dans le cas où la couche métallique est déjà déposée ou si on désire transférer les structures directement dans le substrat.

Encore une fois, on remarque que dans le cas idéal le timbre peut être réutilisé à plusieurs reprises et permet donc la production en série d'échantillons identiques.

2.5.3 Résultats

Cette méthode nous permet de fabriquer relativement facilement sur de grandes zones (1 mm^2) des réseaux de plots de 160 nm de diamètre (fig. 2.19) qui serviront à l'étude de greffage biologique.

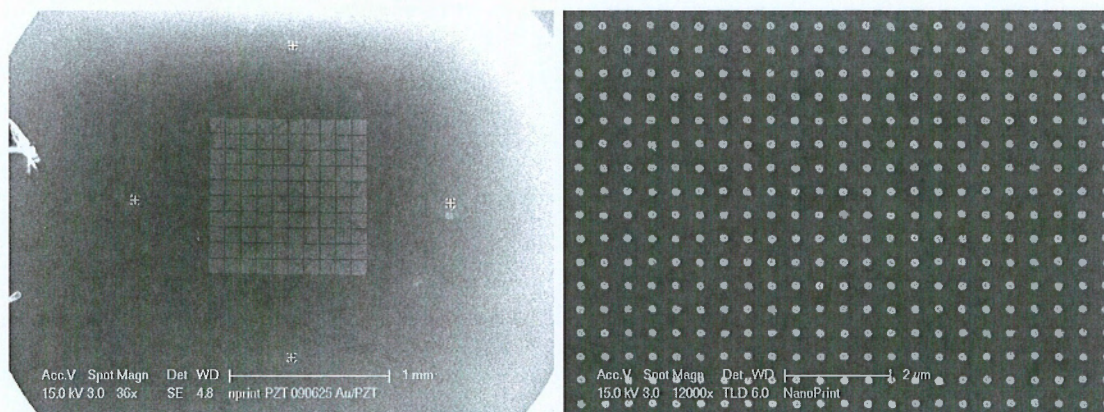


FIGURE 2.19 – Matrices de plots nanométriques réalisées par UV-NIL observées par MEB.

2.5. Nanostructuration par nano impression assistée par ultraviolet

Elle a aussi été utilisée au sein de l'équipe pour la réalisation de trous nanométriques (150 nm de diamètre) pour l'étude de membranes cellulaires (fig. 2.20).

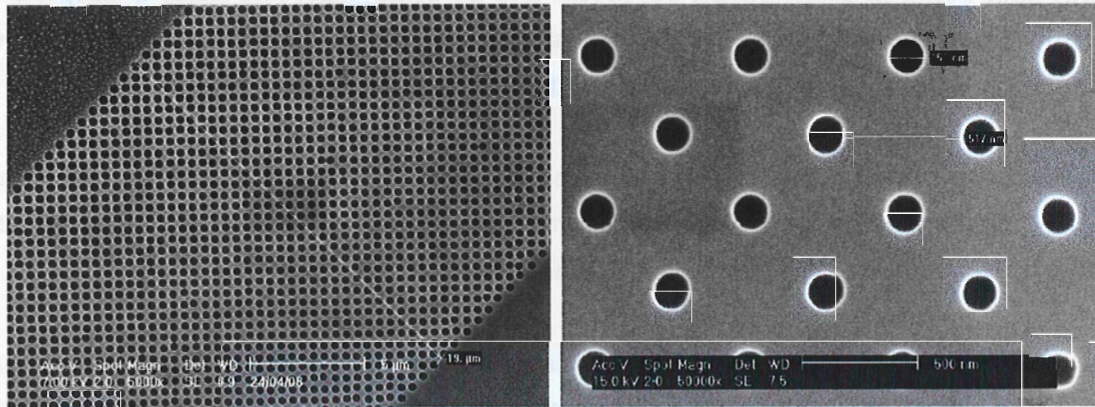


FIGURE 2.20 – Trous nanométriques obtenus par soft UV-NIL dans le cadre de travaux sur l'étude de membranes cellulaires au sein de l'équipe [37].

2.6 Fonctionnalisation chimique des échantillons

Les structures d'or que nous fabriquons ont pour finalité d'être utilisées comme capteurs biochimiques. Ces dispositifs doivent détecter l'interaction de molécules extérieures avec les molécules biologiques de leur surface. Pour cela, il faut pouvoir ancrer sur l'or les sondes biologiques. Dans le cas de films continus le greffage est facile, mais dans le cas d'échantillons nano-structurés il faut pouvoir s'assurer que les sondes seront greffées de façon homogène sur l'or et non le substrat.

2.6.1 Fonctionnalisation des nano-structures d'or - SAM

La fonctionnalisation chimique et le greffage d'objets biologiques sur les réseaux d'or nécessitent une méthode plus élégante. On désire disposer de façon sélective et homogène des molécules sur l'or en laissant le substrat nu. On utilise donc une couche continue et auto-assemblée de molécules identiques servant d'espaceur et de lien entre le matériel biologique et l'or. Cette couche est appelée SAM. Elle est composée de chaînes linéaires carbonées auxquelles on a adjoint un groupement thiol (fig. 2.21) qui a une grande affinité avec l'or.

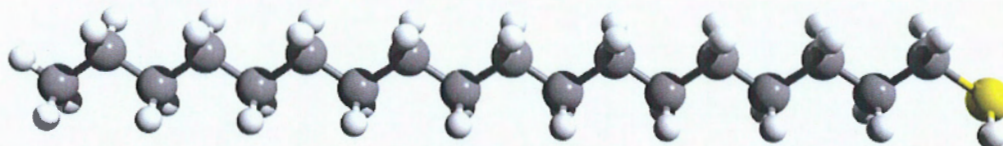


FIGURE 2.21 – Un exemple de molécule SAM simple, l'octadecanethiol.

Le procédé est extrêmement simple à mettre en œuvre (fig. 2.22) : les échantillons sont plongés dans une solution contenant les molécules SAM pendant 24h. Les groupements thiol diffusent et se fixent à la surface de l'or. Lorsque le film devient progressivement compact, les interactions entre les chaînes carbonées imposent aux molécules une organisation typique. Toutes les chaînes carbonées s'orientent avec le même angle qui dépend de la nature de la SAM choisie et des propriétés chimiques de la solution.

2.6. Fonctionnalisation chimique des échantillons

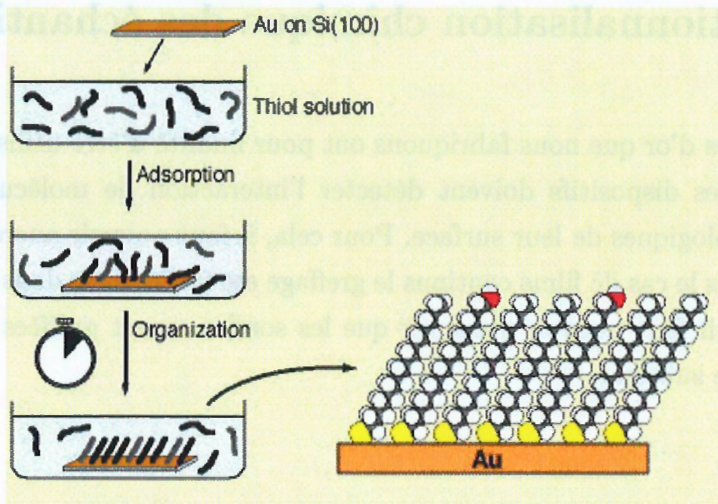


FIGURE 2.22 – Fonctionnalisation de la surface d'or par un film moléculaire monocouche.

Finalement, les molécules forment à la surface de l'échantillon un film homogène sur de grandes distances. L'ensemble ou une partie des SAM utilisé peut être préalablement fonctionnalisé en y ajoutant les objets biologiques que l'on veut étudier. La surface présentera alors ces objets au-dessus la couche de SAM.

Chapitre 3

Banc de reflectométrie spectroscopique linéaire - ISOLASER

Sommaire

3.1	Introduction	58
3.2	Montage expérimental	60
3.2.1	Montage optique	60
3.2.2	Montage mécanique	76
3.2.3	Interface électronique et informatique	80
3.2.4	Traitement et normalisation des mesures	84
3.3	Validation	85
3.3.1	Stabilité mécanique et vibrations	85
3.3.2	Linéarité de la réponse des détecteurs	86
3.3.3	Positionnement du <i>Rochon</i>	87
3.3.4	Mesure sur un film de <i>Si/SiO₂</i> connu : comparaison avec la simulation	87
3.4	Autres modes de fonctionnement	89
3.5	Conclusion	91

3.1 Introduction

La technique principale que nous avons utilisée pour caractériser les structures réalisées est la réflectivité spectroscopique linéaire à angle d'incidence variable. Elle nous permet de caractériser la réponse globale à une excitation électromagnétique de nos différentes structures et plus particulièrement les réseaux structurés. Cette technique a l'avantage d'explorer facilement une large gamme spectrale et ainsi d'identifier rapidement les positions spectrales des résonances. A terme, ces informations serviront à s'ajuster lors des mesures en optique non linéaire par exemple en SHG.

Elle nous fournit une signature spectrale des différentes structures étudiées qui peut ensuite être confrontée aux calculs théoriques ou aux simulations numériques.

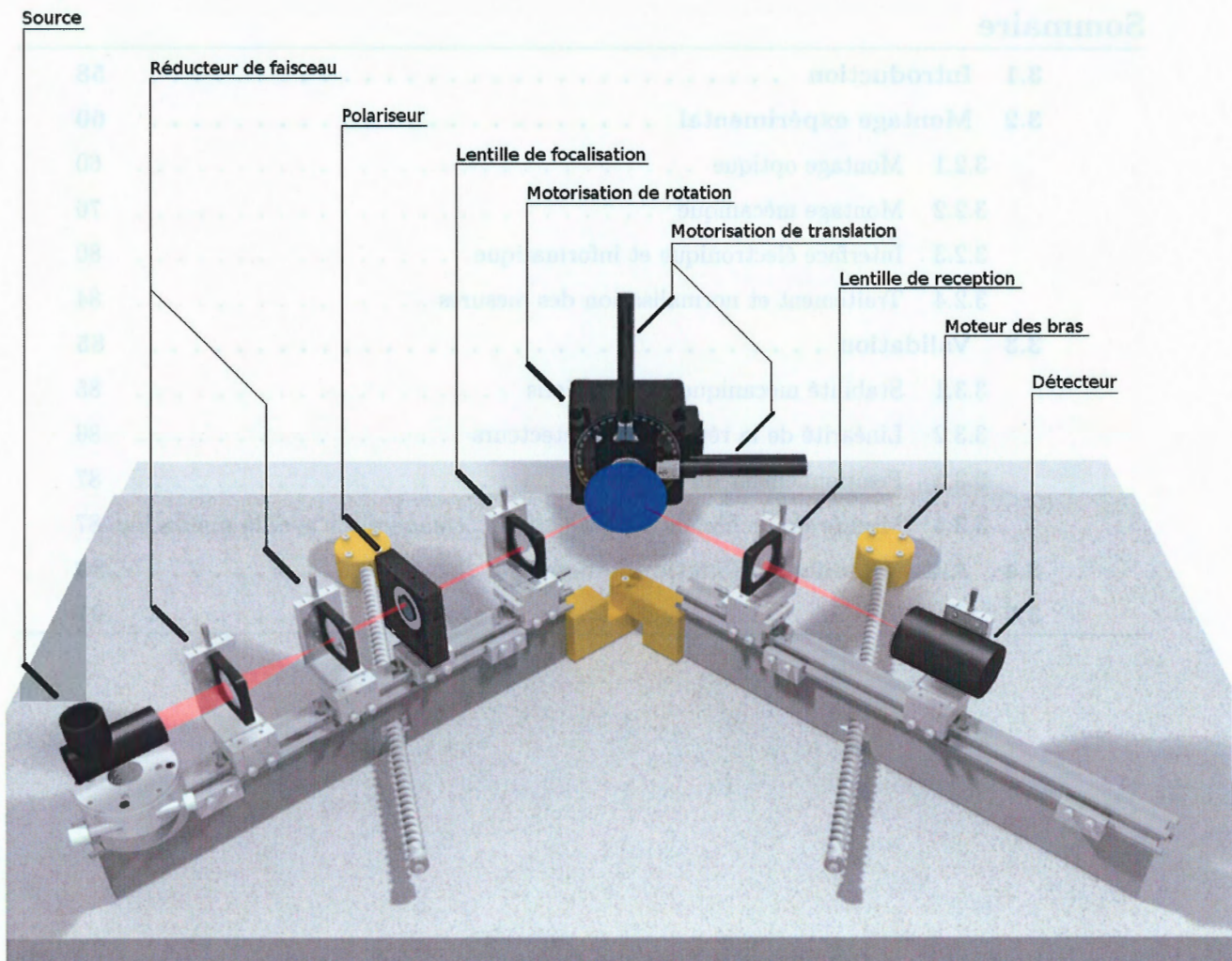


FIGURE 3.1 – Montage Isolaser.

Pour réaliser ce type de mesure l'équipe MMS a développé un montage optique motorisé, ISOLASER du nom du projet européen pour lequel il a été conçu ; ce nom est ensuite resté pour désigner le banc et je l'utiliserai tout au long de ce manuscrit.

Ce montage permet de focaliser un faisceau lumineux collimaté et polarisé sur une zone de petite dimension de l'échantillon puis de mesurer l'intensité lumineuse recueillie après réflexion.

Pour cela, ISOLASER est doté d'une source lumineuse de longueur d'onde ajustable par un monochromateur et qui permet de couvrir une gamme de longueurs d'onde pouvant aller de 350 *nm* à 1900 *nm*, soit de l'UV visible jusqu'au proche infra-rouge. La lumière est ensuite collimatée le long du bras d'incidence puis polarisée par système de biprisme anisotrope accolé de type Glan. Le faisceau obtenu est focalisé sur la zone d'intérêt de l'échantillon, pour être enfin recueilli sur un détecteur à travers une lentille de réception.

Les différents éléments optiques sont disposés sur un jeu de bras mécaniques motorisés permettant de faire varier l'angle d'incidence et de réception. L'orientation de la polarisation et la position de l'échantillon sont elles aussi mécanisées (fig.3.1).

Le montage ISOLASER a déjà permis de réaliser des mesures de bonne qualité, mais il ne nous permettait pas d'avoir une précision suffisante et des mesures quantitatives. Il n'était en effet pas possible de normaliser les mesures de manière absolue et il demeurait un nombre conséquent de sources d'erreurs rendant les résultats quantitatifs imprécis.

Un effort important a été fourni durant ma thèse dans le but d'améliorer et d'affiner le fonctionnement d'ISOLASER. L'objectif final étant d'obtenir des résultats fiables, reproductibles et correctement normalisés de manière à faire d'ISOLASER un véritable outil d'expérimentation.

Mon travail a donc consisté en premier lieu à identifier et comprendre les nombreuses sources d'erreurs possibles, tant d'un point de vue mécanique, qu'électronique ou optique.

Dans le même temps, des échantillons témoins dont les caractéristiques étaient connues nous ont permis de valider étape par étape les différents points clés du banc.

Il a fallu enfin établir des règles et des procédures de réglage pour chaque composant du banc afin d'une part de pouvoir s'assurer que toutes les mesures étaient réalisées dans les mêmes conditions et d'autre part de permettre une utilisation usuelle et intensive du montage.

3.2 Montage expérimental

3.2.1 Montage optique

Si le montage optique du banc peut sembler trivial au premier abord, la réalité s'avère plus complexe. La mesure d'intensité absolue est en effet très sensible au moindre désalignement optique. Pour suivre un motif de l'ordre de $150 \mu m$ en fonction de l'angle d'incidence et s'assurer que l'ensemble de la mesure est effectuée sans modification des conditions expérimentales, il faut pouvoir aligner correctement dans l'espace l'ensemble des éléments optiques et on se retrouve ici loin d'un schéma optique posé sur une feuille de papier et où prévalent les simples conditions de Gauss. La réalisation de mesures fiables et reproductibles n'est envisageable qu'à condition d'avoir une parfaite maîtrise des éléments optiques, de leur qualité et de leur ajustement. La qualité des mesures est elle-même étroitement liée à la qualité et au bon choix du matériel. Choix qui ne peut s'imposer qu'après de mûres réflexions sur les différentes problématiques à aborder. D'autre part, pour l'essentiel des optiques, il faut réaliser des réglages et des ajustements sans point de repère fiable.

L'objectif final de ce travail a été de pouvoir réaliser, dans un intervalle de confiance défini, des mesures absolues sur des échantillons de natures diverses.

Il est relativement facile d'identifier les erreurs de mesures sur des échantillons simples et dont les caractéristiques physiques et le comportement sont parfaitement connus. La confrontation des mesures avec les différents outils de calcul ou de simulation permet dans ce cas de valider les résultats. Mais l'intérêt de telles mesures est limité et la tâche s'avère plus ardue lorsqu'il s'agit de structures complexes dont on ne sait pas parfaitement prédire le comportement par le calcul. Il faut dans ce cas connaître le degré de fiabilité de l'outil expérimental et maîtriser les différentes sources d'incertitudes.

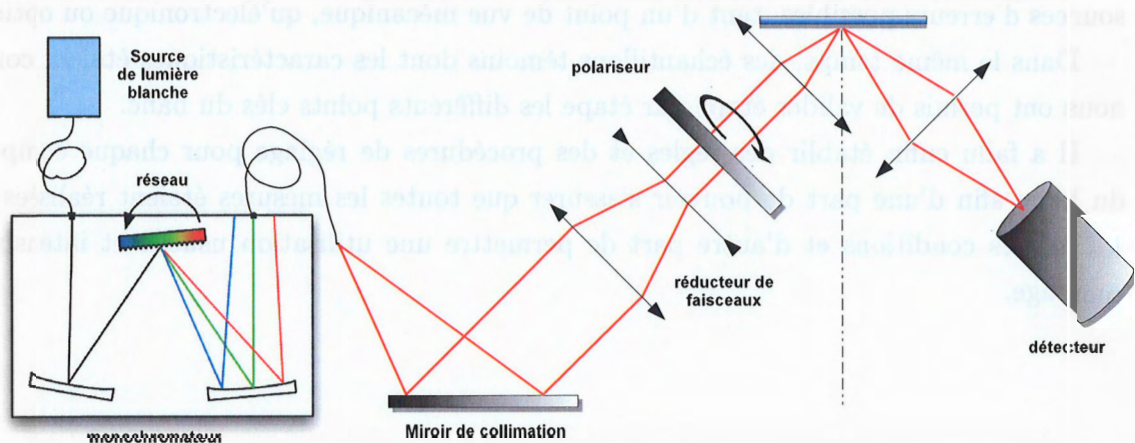


FIGURE 3.2 – Schéma optique du banc ISOLASER.

Je décrirai tout au long des prochaines parties les différents éléments du montage ainsi que les difficultés qui y sont liées. J'argumenterai pour chacun les choix que nous avons fait pour palier ces problématiques et je présenterai les procédures de réglages et d'ajustement que j'ai mises en place.

Source lumineuse

Le bras d'incidence avait préalablement été conçu pour recevoir, sur leurs supports respectifs, une petite lampe halogène comme source de lumière blanche, ainsi que trois sources monochromatiques composées de diodes lasers fibrées de longueurs d'onde 635 nm, 1310 nm et 1550 nm.

Les diodes lasers avaient à l'époque l'avantage d'être peu encombrantes et faciles à intégrer au banc. En outre, elles fournissaient une source de lumière très stable et très intense et un faisceau lumineux de petit diamètre, facilitant ainsi les réglages à l'œil, et permettant de réaliser des mesures avec un excellent rapport signal sur bruit. Mais notre objectif étant de réaliser des mesures dans de larges gammes de longueurs d'onde, de telles sources monochromatiques ne peuvent plus être utilisées.

La source halogène était de faible intensité par rapport au seuil de détection des détecteurs et peu stable dans le temps. Elle ne nous permettait donc nullement de réaliser des mesures reproductibles avec un bruit et des incertitudes acceptables.

La stratégie adoptée à la base sur le banc pour l'acquisition de mesures spectroscopiques était d'utiliser la source blanche et d'analyser le spectre en réception sur un spectromètre comportant une barrette CCD. Ce montage et l'instabilité de la lampe ne nous permettaient pas facilement de produire des mesures absolues.

Nous avons donc finalement opté pour un montage basé sur un couple de détecteurs et une source réglable en longueur d'onde à l'aide d'un monochromateur. Ce montage présente l'inconvénient d'être moins rapide. Pour une acquisition, il n'est plus possible d'analyser en une seule fois le spectre lumineux en réception et il est désormais nécessaire de balayer avec le monochromateur toute la gamme de longueurs d'onde que l'on désire étudier. Mais il a l'avantage de nous permettre de suivre toutes les fluctuations de la source pendant la mesure et nous affranchit des difficultés issues de l'utilisation et de la calibration du spectromètre CCD qui seront présentées plus loin.

Nous avons donc fait l'acquisition d'une lampe xenon de 75 W de marque Horiba Jobin-Yvon. Cette source optique est suffisamment intense pour notre usage et très stable dans le temps. Son intensité varie lentement à des échelles de temps supérieures à celle d'une mesure complète. Elle nous permet de travailler avec un bon confort dans une gamme de longueurs d'onde allant de 375 nm jusqu'à 1900 nm. Elle est reliée par une fibre optique d'un diamètre

3.2. Montage expérimental

de cœur de 1 mm à un monochromateur iHR 320 de la même entreprise.

Le monochromateur est un dispositif qui permet d'éclater le spectre lumineux d'une lumière polychromatique (fig.3.3).

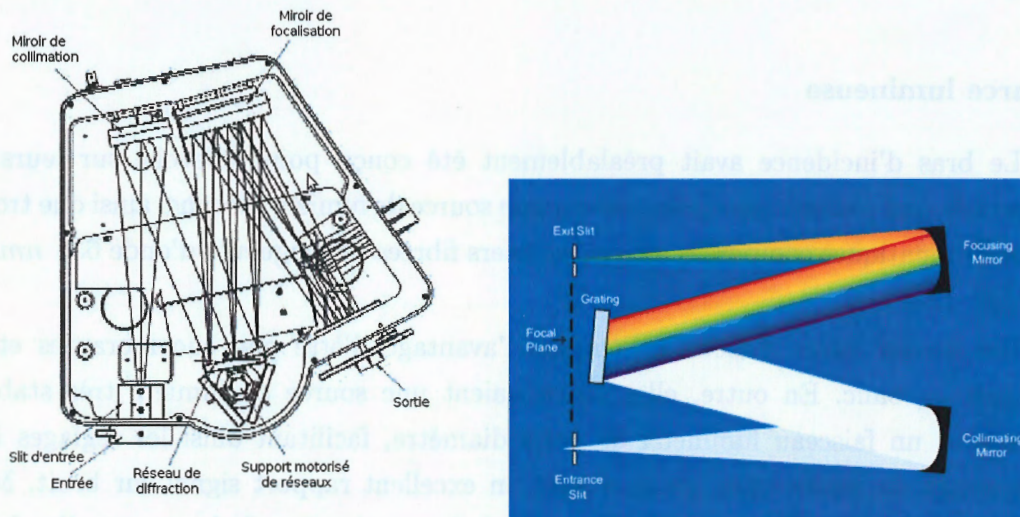


FIGURE 3.3 – Schéma du monochromateur iHR320.

Le faisceau de lumière blanche à l'intérieur est d'abord collimaté par un miroir de collimation et envoyé sur un réseau de diffraction. La lumière diffractée est ensuite renvoyée à la sortie par un miroir de focalisation.

Le support du réseau est mobile en rotation et motorisé. L'orientation du réseau détermine quelle partie du faisceau diffracté se présente devant la sortie et donc la longueur d'onde du faisceau de sortie. Un système de fente dont la largeur est réglée par un moteur permet de moduler la finesse de la longueur d'onde choisie.

L'étalement spectral de la lumière émergente du monochromateur est intimement lié aux propriétés et au pas du réseau de diffraction. L'appareil permet de monter trois réseaux différents sur le support et de les sélectionner en fonction de l'usage via le logiciel de commande. Nous disposons de deux réseaux de diffractions dont les caractéristiques sont :

- réseau holographique blazé avec un pas $1200 \text{ traits.mm}^{-1}$ et une gamme spectrale de 300 à 1200 nm.
- réseau holographique blazé avec un pas $950 \text{ traits.mm}^{-1}$ et une gamme spectrale de 700 à 1700 nm.

Ces réseaux sont dit "blazés". Ce sont des réseaux en échelle, ce qui signifie que le profil des traits est en dents de scie. Un réseau plan en réflexion concentre la majorité de l'intensité lumineuse diffractée dans l'ordre 0 de diffraction qui n'est pas dispersif, ce qui limite leur utilisation. Dans le cas d'un réseau en échelle, l'orientation des marches permet

de concentrer l'énergie lumineuse dans un ordre de diffraction non nul. On peut obtenir ainsi un spectre intense dans un ordre non nul et un meilleur pouvoir de résolution. L'inclinaison ε des traits est choisie de manière à maximiser l'énergie lumineuse émergente pour les longueurs d'onde de 500 nm pour le premier réseau et 900 nm pour le second.

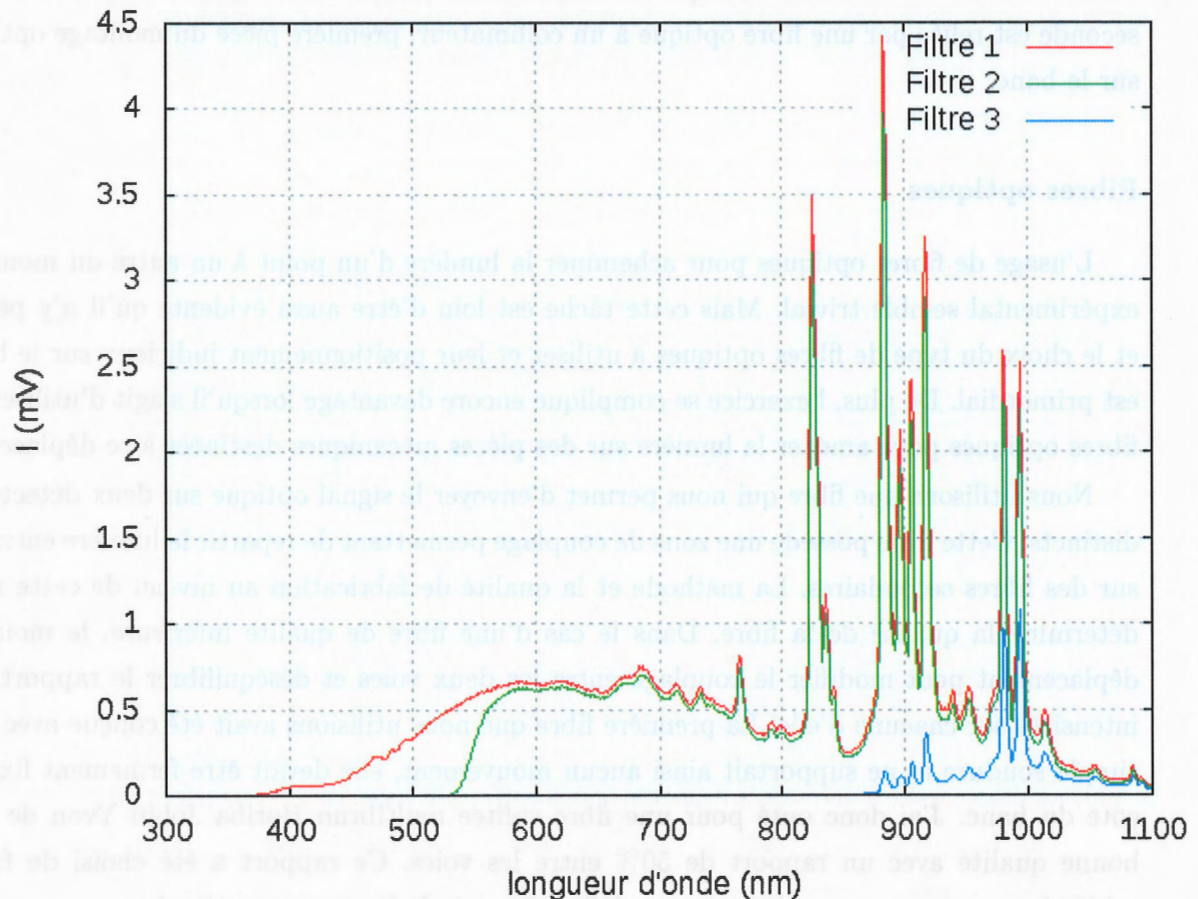


FIGURE 3.4 – Mesures avec le détecteur silicium de l'intensité reçue en fonction de la longueur d'onde et du filtre utilisé. En rouge, le spectre sans filtre. Avec le 1^{er} filtre en vert et le second en bleu.

Comme on éclaire le réseau avec toutes les longueurs d'onde disponibles, plusieurs ordres de diffraction peuvent toujours se superposer à la sortie. Nous risquons donc de voir se superposer à la longueur d'onde sélectionnée d'autres longueurs d'onde provenant des ordres de diffraction supérieurs. Pour éviter cela, le monochromateur dispose à son entrée d'une roue à filtres. Chaque filtre ne laisse passer qu'une bande de longueur d'onde qui lui est propre (fig.3.4). Nous procédons donc aux mesures en découpant le spectre en trois gammes de longueur : 350-550 nm sans filtre, 550-1050 nm avec le premier filtre et 1000-1900 nm avec le deuxième filtre.

Le poids et l'encombrement du couple source - monochromateur ne permet plus d'avoir

3.2. Montage expérimental

un système embarqué sur le bras d'incidence. La lumière émergeant du monochromateur est donc amenée sur le bras via une fibre optique. Pour pouvoir suivre les dérives ou fluctuations en intensité de la source, on utilise une fibre optique dite splitée à 50/50, elle se divise en deux fibres avec un couplage de l'intensité lumineuse de 50% pour chaque voie. La première voie est fixée à un détecteur fixe qui sert à suivre les variations d'intensité de la source. La seconde est reliée par une fibre optique à un collimateur, première pièce du montage optique sur le banc.

Fibres optiques

L'usage de fibres optiques pour acheminer la lumière d'un point à un autre du montage expérimental semble trivial. Mais cette tâche est loin d'être aussi évidente qu'il n'y paraît et le choix du type de fibres optiques à utiliser et leur positionnement judicieux sur le banc est primordial. De plus, l'exercice se complique encore davantage lorsqu'il s'agit d'utiliser les fibres optiques pour amener la lumière sur des pièces mécaniques destinées à se déplacer.

Nous utilisons une fibre qui nous permet d'envoyer le signal optique sur deux détecteurs distincts. Cette fibre possède une zone de couplage permettant de répartir la lumière entrante sur des fibres secondaires. La méthode et la qualité de fabrication au niveau de cette zone détermine la qualité de la fibre. Dans le cas d'une fibre de qualité inférieure, le moindre déplacement peut modifier le couplage entre les deux voies et déséquilibrer le rapport des intensités sur chacune d'elle. La première fibre que nous utilisions avait été conçue avec une simple soudure et ne supportait ainsi aucun mouvement, elle devait être fermement fixée à côté du banc. J'ai donc opté pour une fibre splitée multibrun Horiba Jobin Yvon de très bonne qualité avec un rapport de 50% entre les voies. Ce rapport a été choisi de façon arbitraire car nous ne pouvions encore définir à ce stade le rapport optimal.

Plus généralement, la façon dont la lumière entre ou sort de la fibre ne devait pas être modifiée par le mouvement des mécaniques. Il nous fallait donc trouver une fibre suffisamment souple pour pouvoir épouser les mouvements des bras mécaniques. Il fallait en outre, pour éviter des démontages fastidieux, qu'elle supporte toute la gamme de longueurs d'onde à étudier.

Enfin, la taille du cœur de la fibre détermine, optiquement parlant, l'extension spatiale de la source lumineuse à l'entrée du montage optique; sans considérer l'expandeur de faisceaux dont je parlerai plus loin, cela détermine la taille de notre spot de focalisation sur l'échantillon. Comme on désire observer des structures de petites dimensions, on cherchera à atteindre une taille de spot en accord avec ces dimensions tout en essayant de conserver un maximum d'intensité de travail.

Il demeure cependant encore une difficulté liée à l'usage et au positionnement de la fibre.

Dans le cas idéal, la lumière injectée dans le cœur à un bout de la fibre se propage jusqu'à l'autre bout, sans perte, par réflexions totales successives sur la gaine de celle-ci. Mais lorsque la fibre est soumise à des courbures de rayon trop petit, des zones peuvent apparaître où les conditions de réflexion totale ne sont plus respectées pour certains rayons lumineux (fig.3.5).

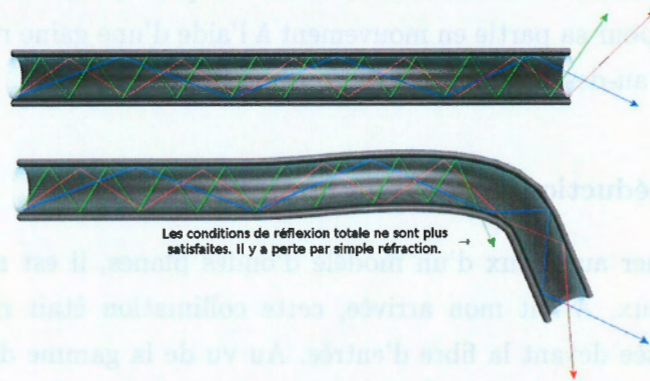


FIGURE 3.5 – Représentation schématique des phénomènes de fuites dans la fibre optique dues aux courbures lors des déplacements. En haut le cas idéal d'une fibre sans courbure, en bas le cas d'une forte courbure de la fibre, certains modes peuvent s'échapper.

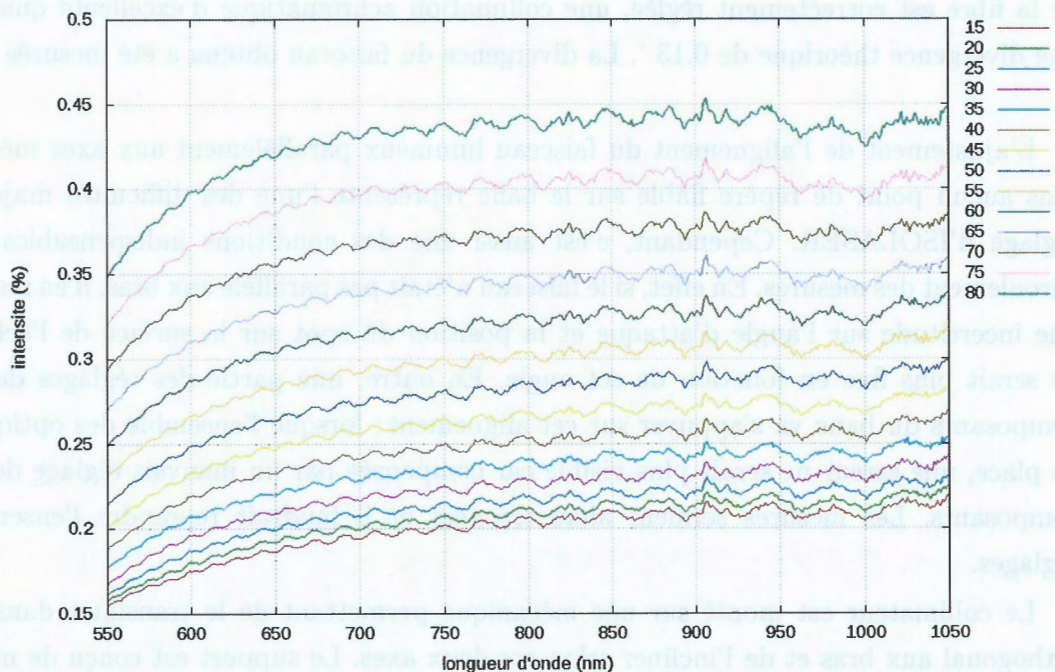


FIGURE 3.6 – Mise en évidence d'artefacts de mesure dus à une torsion excessive de la fibre optique en entrée du collimateur. Les pertes dans la fibre font apparaître des oscillations pseudo-périodiques à certaines longueurs d'onde.

3.2. Montage expérimental

Le résultat est une perte d'intensité en fonction de la courbure pour certains modes lumineux, entraînant l'apparition dans les spectres de mesures d'accidents ou d'oscillations qui ne sont pas liés à la physique de l'échantillon observé (fig.3.6).

A plusieurs endroits du montage, c'est le poids de la fibre elle-même qui finit par créer ces courbures en fonction du mouvement des bras mécaniques. Ces problèmes ont été éliminés en rigidifiant la fibre pour sa partie en mouvement à l'aide d'une gaine rigide et en s'arrangeant pour qu'elle passe au-dessus du centre de rotation des bras.

Collimation et réduction de faisceau lumineux

Pour s'approcher au mieux d'un modèle d'ondes planes, il est nécessaire de collimater le faisceau lumineux. Avant mon arrivée, cette collimation était réalisée par une lentille convergente disposée devant la fibre d'entrée. Au vu de la gamme de longueurs d'onde que nous désirons étudier, ce système nécessitait d'utiliser des optiques achromatiques à toutes les longueurs d'ondes pour éviter les aberrations chromatiques. De plus, les effets de bord dus aux dimensions de la lentille induisaient une divergence du faisceau et rendaient les réglages et les mesures difficiles. Nous avons donc opté pour un collimateur à miroir vendu par Horiba Jobin-Yvon. Celui-ci est formé d'un tube coudé avec une entrée adaptée à nos fibres à une extrémité. A l'intérieur, un miroir concave permet d'obtenir, lorsque la position de la fibre est correctement réglée, une collimation achromatique d'excellente qualité avec une divergence théorique de 0.13° . La divergence du faisceau obtenu a été mesurée à 0.12° .

L'ajustement de l'alignement du faisceau lumineux parallèlement aux axes mécaniques sans aucun point de repère fiable sur le banc représente l'une des difficultés majeures du réglage d'ISOLASER. Cependant, c'est aussi une des conditions indispensables au bon déroulement des mesures. En effet, si le faisceau n'était pas parallèle aux bras, il en ressortirait une incertitude sur l'angle d'attaque et la position du spot sur la surface de l'échantillon ne serait plus fixe en fonction de cet angle. En outre, une partie des réglages des autres composants du banc va s'appuyer sur cet alignement ; lorsque l'ensemble des optiques sont en place, une erreur ne serait plus visible car compensée par un mauvais réglage des autres composants. Les mesures seraient alors erronées et il faudrait reprendre l'ensemble des réglages.

Le collimateur est monté sur une mécanique permettant de le translater dans le plan orthogonal aux bras et de l'incliner selon ces deux axes. Le support est conçu de manière à ce que la translation et l'inclinaison soient découplées et que l'une ne puisse modifier l'autre.

Comme nous ne disposons pas de point de repère fiable le long du banc, il a fallu que je développe une méthode pour régler l'alignement. Comme je l'exposerais plus loin, on sait que les bras sont parfaitement alignés et rectilignes lorsque l'angle d'incidence, θ_i , est à 90° .

En utilisant une caméra CCD Roper Photometric CoolSnap sans objectif et reliée au PC, on se positionne au plus près sur le bras de réception (position *a* sur la figure 3.7). On repère alors la position du faisceau sur la matrice CCD. En reculant la caméra, on remarque que le spot se déplace à cause de l'inclinaison du faisceau. On se positionne au plus loin sur le bras de réception pour obtenir la plus grande dynamique de déplacement (position *b*). On peut alors réduire une première fois l'inclinaison du faisceau en ramenant le spot à la position précédente sur la caméra à l'aide des réglages de la source. La caméra est de nouveau déplacée à la position *a* et on recommence les étapes précédentes pour réduire encore l'inclinaison.

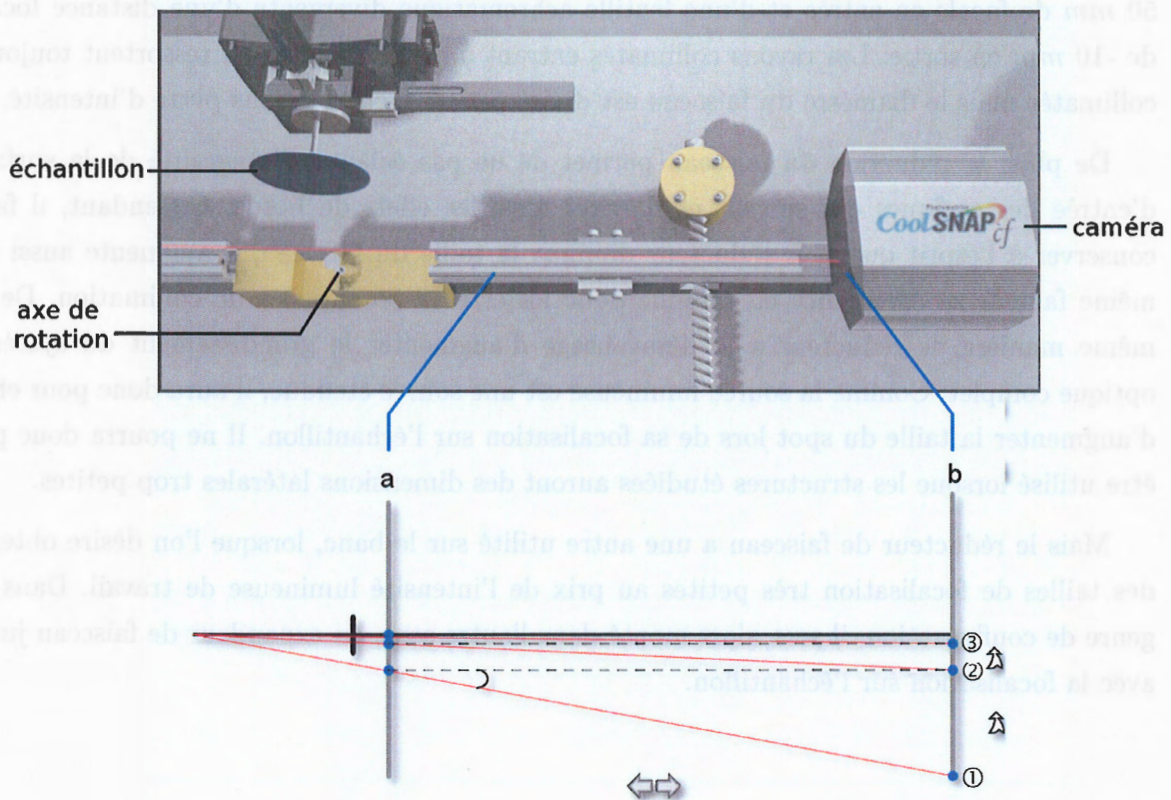


FIGURE 3.7 – Méthode de réglage de l'alignement de la source. Les coordonnées du spot sont notées lorsque la caméra est à la position *a* puis la caméra en position *b*, on règle l'inclinaison de la source de sorte à ce que le spot retrouve sa position. On reproduit ces étapes jusqu'à obtenir un alignement qu'il n'est plus possible de corriger.

Cette méthode itérative, bien que fastidieuse, a le grand avantage de n'être tributaire d'aucun point de repère ni d'aucun réglage préalable. Elle garantit donc un réglage précis et systématique de l'alignement de la source.

3.2. Montage expérimental

Pour peu d'avoir déjà aligné grossièrement la source à l'œil, la pratique démontre qu'au bout de seulement quelques itérations la précision de l'alignement est du même ordre que celle de la mécanique ou de la caméra (chaque pixel de la matrice CCD mesurant $5\ \mu\text{m}$ de côté). Il n'est alors ni possible ni nécessaire d'affiner plus ce réglage par cette méthode.

Tous les optiques du banc ne possèdent pas forcément le même diamètre, en particulier le diamètre des polariseurs trouvés dans le commerce est de 0,5 pouces alors que celui du faisceau lumineux obtenu en sortie du collimateur à miroir est de 1 pouce. Dans le souci de conserver un maximum d'intensité de travail, j'ai donc ajouté un réducteur de faisceau après le collimateur. C'est un système afocal constitué d'une lentille achromatique convergente de $50\ \text{mm}$ de focale en entrée et d'une lentille achromatique divergente d'une distance focale de $-10\ \text{mm}$ en sortie. Les rayons collimatés entrant dans ce système en ressortent toujours collimatés mais le diamètre du faisceau est divisé par un facteur 5 sans perte d'intensité.

De plus, la réduction du faisceau permet de ne pas éclairer l'intégralité de la surface d'entrée des optiques qui suivent et d'éviter ainsi les effets de bords. Cependant, il faut conserver à l'esprit que si le réducteur diminue la taille du faisceau, il augmente aussi du même facteur sa divergence et amplifie donc les erreurs potentielles de collimation. De la même manière, le réducteur a le désavantage d'augmenter le grandissement du système optique complet. Comme la source lumineuse est une source étendue, il aura donc pour effet d'augmenter la taille du spot lors de sa focalisation sur l'échantillon. Il ne pourra donc pas être utilisé lorsque les structures étudiées auront des dimensions latérales trop petites.

Mais le réducteur de faisceau a une autre utilité sur le banc, lorsque l'on désire obtenir des tailles de focalisation très petites au prix de l'intensité lumineuse de travail. Dans ce genre de configuration, il sera alors monté dans l'autre sens, en expandeur de faisceau juste avec la focalisation sur l'échantillon.

Polariseur

Le faisceau lumineux est ensuite polarisé rectilignement lors de son passage dans le polariseur. Ce polariseur est monté sur un support motorisé en rotation qui permet donc d'obtenir une orientation variable, θ_P , de la polarisation.

L'onde électromagnétique incidente peut être décomposée dans le plan de l'échantillon en deux composantes, l'une tangentielle E_{\parallel} et l'autre normale E_{\perp} . Dans le cas d'une onde lumineuse polarisée en mode TM, les deux composantes sont non nulles et on parlera de polarisation de type P (fig3.8). Si elle est polarisée en mode TE, seule la composante tangentielle sera non nulle et on parlera de polarisation S.

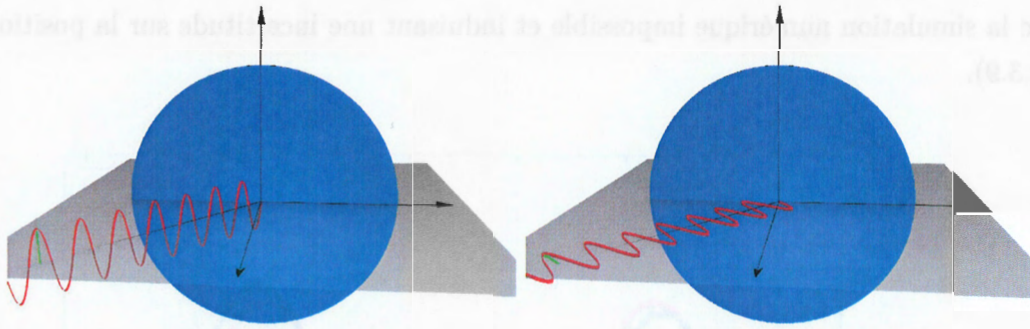


FIGURE 3.8 – Représentation du champ électrique pour une onde électromagnétique polarisée rectilignement en polarisation S (à droite) et P (gauche).

Au départ, la polarisation était obtenue de la manière la plus simple, c'est-à-dire en utilisant une lame polarisante par absorption.

Pour déterminer l'orientation de la polarisation envoyée sur l'échantillon, il faut d'abord calibrer l'orientation de la lame. De façon arbitraire, nous choisirons toujours $\theta_P = 0$, l'angle d'orientation du polariseur, pour la polarisation S.

La calibration de cette position est simple en apparence : on utilise un échantillon connu de silice sur silicium et on réalise une mesure de l'intensité réfléchie en fonction de l'orientation θ_P en se plaçant à un angle d'incidence proche de l'angle de Brewster pour obtenir la plus grande dynamique. On obtient alors une courbe correspondant à une loi de *Malus* sur laquelle les minima correspondent aux polarisations P et les maxima aux polarisations S. Une comparaison des données obtenues par rapport à l'équation d'une courbe de *Malus* : $I = I_0 \cdot \sin^2(\theta_P)$, où I est l'intensité mesurée et I_0 est l'intensité sortant du polariseur, permet de déterminer précisément la position des polarisations P et S.

Cependant, cette méthode se heurte à un certain nombre de difficultés sous-jacentes. Le premier problème provient des polarisations résiduelles de la lumière à l'entrée du polariseur. La source peut être en effet partiellement polarisée (en particulier si on utilise une source laser) ou bien des polarisations parasites peuvent apparaître à la traversée des différentes fibres optiques. Ce problème crée des dissymétries périodiques sur la courbe de *Malus* repérables par leur période de 180° .

De même, la lame polarisante peut présenter des inhomogénéités et imperfections de surface ou de volume telles que des variations d'épaisseur. Elle peut aussi ne pas être centrée sur l'axe optique ou ne pas être normale à cet axe. Lors de la rotation de la lame, ces inhomogénéités causent des variations d'intensités facilement reconnaissables à leur période équivalente à une révolution du polariseur et qui se superposent au signal final avec une période de 360° .

L'ensemble de ces défauts cause des irrégularités dans la courbe rendant la comparaison

3.2. Montage expérimental

avec la simulation numérique impossible et induisant une incertitude sur la position $\theta_P = 0$ (fig.3.9).

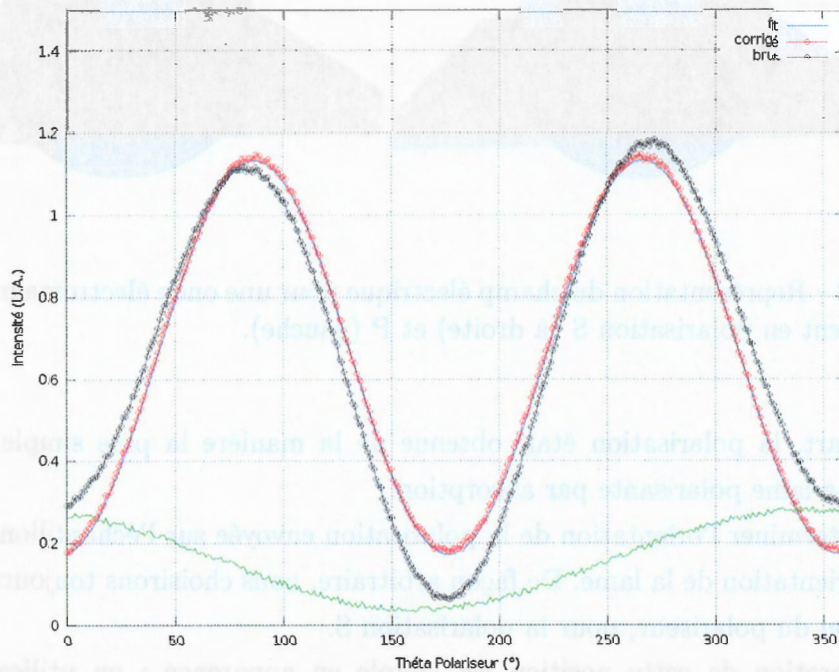


FIGURE 3.9 – Mesure d’une loi de *Malus* à Brewster sur un échantillon de silicium avec un film de silice. En noir courbe brute, en rouge courbe corrigée.

On peut extraire les polarisations résiduelles de la source et l’inhomogénéité du polariseur en réalisant une mesure en fonction de θ_P pour un angle d’incidence et de réflexion de 90° . L’échantillon est alors reculé et c’est l’intensité de la source que l’on mesure en incidence directe. La mesure de *Malus* est ensuite réellement effectuée sur l’échantillon à un angle d’incidence proche de l’angle de Brewster puis elle est corrigée à partir de la référence obtenue à 90° (fig.3.9 courbe rouge).

Les lames polarisantes ne sont pas parfaitement homogènes et leur largeur spectrale de fonctionnement nous oblige à les changer régulièrement en fonction des longueurs d’onde utilisées. Dans le souci d’améliorer la qualité des mesures, nous avons donc opté pour le remplacement de ce type de polariseur par un polariseur à prisme rochon. Ce polariseur est plus efficace et couvre l’intégralité de la gamme spectrale étudiée puisqu’il fonctionne pour des longueurs d’onde comprises entre 190 et 2100 nm.

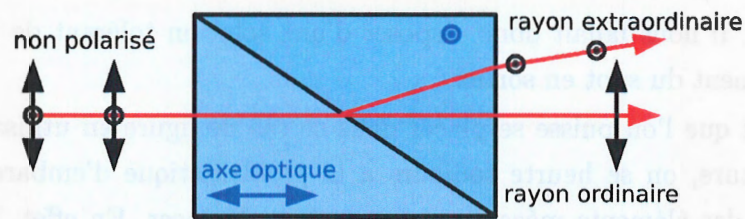


FIGURE 3.10 – Schéma du polariseur à prisme rochon. Il se compose de deux prismes en matériaux biréfringents accolés, la lumière incidente est séparée en deux faisceaux de lumière polarisés rectilignes avec deux directions de polarisation orthogonales entre elles. Contrairement aux prismes de *Wollaston*, le premier faisceau reste parallèle à l'axe optique tandis que l'autre ressort avec un angle.

Dans le polariseur à prisme *Rochon*, la lumière traverse deux prismes biréfringents accolés l'un à l'autre (fig.3.10). La biréfringence est une propriété optique de certains matériaux tels que le quartz ou la calcite. Elle se manifeste par l'existence de deux indices de réfraction différents en fonction de la polarisation de la lumière. Ils sont appelés indices ordinaire et extraordinaire. La lumière est donc séparée à la traversée des prismes en deux faisceaux de polarisations différentes. Le choix du matériau et de la forme des prismes permet dans le cas d'un polariseur *Rochon* d'obtenir deux faisceaux de polarisation orthogonales entre elles, avec pour le premier faisceau une direction parallèle à la direction de la lumière incidente tandis que le second est divergent.

Nous ne travaillerons donc que sur le faisceau dont la direction n'a pas été modifiée par les prismes en veillant bien à ce que la divergence du second faisceau le fasse sortir suffisamment de l'axe optique pour qu'il ne puisse pas perturber le reste du banc optique.

Détecteurs

A l'origine, ISOLASER était équipé de deux types de détecteurs. D'une part, deux photodétecteurs utilisés pour les sources lasers, l'un à base de silicium pour le laser rouge à 635 nm et l'autre en GaAs pour les longueurs d'onde infrarouge. D'autre part, un spectromètre à barette CCD fibré qui devait permettre les mesures spectroscopiques avec la source halogène blanche.

Le fait que l'entrée du spectromètre était fibrée posait problème. Le spot en sortie du montage expérimental devait être focalisé à l'entrée de cette fibre de manière à recueillir le signal. Mais le diamètre d'entrée de la fibre étant petit, toute source d'erreur de réglage tant concernant la source et les optiques que le positionnement précis de l'échantillon, risquait d'induire un léger déplacement du spot de focalisation sur la fibre lors du déplacement des bras en θ_i et θ_r , et de modifier ainsi l'intensité du signal mesuré. Même en consacrant le soin et le temps nécessaires à un réglage du banc des plus précis, nous ne pouvons pas espérer réduire les erreurs en dessous de la précision même de l'usinage de la mécanique et des

3.2. Montage expérimental

motorisations. Il nous fallait donc disposer d'une solution tolérant de faibles erreurs et un léger déplacement du spot en sortie.

Si tant est que l'on puisse se placer dans ce cas de figure en utilisant une fibre de très grande ouverture, on se heurte toujours à la problématique d'embarquer et de stabiliser une fibre sur des éléments mécaniques voués à se déplacer. En effet, les vibrations ou les modifications de courbure ou de position de la fibre, risquent de modifier la mesure du signal en sortie.

En outre, l'utilisation de notre spectromètre CCD de marque Ocean Optics nécessite une calibration spectrale qui s'avérait difficile. Elle consistait à utiliser les raies d'une source connue (une source Mercure Argon dans notre cas) pour déterminer les 11 paramètres du polynôme utilisé pour relier les canaux de la barrette CCD à leur longueurs d'onde respectives. En pratique, il ne nous a jamais été possible de régler de manière parfaitement identique les deux voies de ce spectromètre.

Les détecteurs Thorlabs en silicium et GaAs étaient trop peu sensibles vis-à-vis des intensités fournies par la nouvelle source. Ils étaient de plus sensibles à la polarisation. Cette caractéristique, qui n'était pas indiquée dans les spécifications techniques du constructeur, compliquait notablement les mesures en polarisation variable et le réglage du banc. Enfin, ces détecteurs étaient relativement sensibles aux variations de température.

Après bien des essais infructueux, nous avons décidé d'acheter en même temps que notre nouvelle source, deux jeux de nouveaux détecteurs. Ce sont des détecteurs solides en silicium et en GaAs refroidis par effet *Peltier* et possédant un étage de pré-amplification. Les diamètres des pastilles semiconductrices sont respectivement de 2,5 mm et 2 mm, et sont supérieurs à ceux des anciens détecteurs, ce qui nous offre une tolérance plus grande que nécessaire quant à la position du point de focalisation du faisceau en sortie. Le jeu de détecteurs silicium permet de réaliser des mesures dans le visible pour des longueurs d'onde allant de 200 nm à 1100 nm avec une meilleure sensibilité que les précédents détecteurs. Le second jeu est réservé à l'étude de longueurs d'onde plus élevées, de 800 nm à 1650 nm. On couvre ainsi sans problème toute la gamme spectrale fournie par la source, c'est-à-dire de 300 à 1700 nm.

Alignement optique

L'alignement optique de tous les éléments précédemment cités est peut-être la partie la plus importante du montage mais aussi la plus délicate. Il est d'autant plus difficile à réaliser et à vérifier qu'il est facilement possible de compenser un défaut par un autre. Par exemple, une erreur de translation latérale du faisceau pourra passer inaperçue en la compensant avec

un mauvais réglage latéral de la lentille de focalisation. Dans ce cas, on introduit une erreur sur l'angle réel d'incidence sur l'échantillon.

Idéalement, le faisceau lumineux doit suivre un trajet rectiligne, parallèle aux axes optiques et se réfléchir sur l'échantillon à une position située à la verticale du centre de rotation de l'ensemble du banc.

Une source d'erreur qui nous a causé énormément de soucis au début, est l'erreur de parallaxe du faisceau, c'est à dire un décalage latéral de celui-ci. Comme nous l'avons vu précédemment, la position de l'échantillon ne peut pas être utilisée pour régler les décalages latéraux du faisceau car ces deux réglages sont corrélés. L'erreur de parallaxe provoque un déplacement du faisceau en sortie en fonction de l'angle d'incidence, risquant donc de faire sortir le spot de la zone active de nos détecteurs.

De plus, la réponse des détecteurs n'est pas forcément homogène en fonction de la manière dont on focalise le faisceau sortant dessus. En particulier, les détecteurs silicium sont connus pour ne pas avoir une réponse identique selon la position du spot de focalisation à leur surface et selon la longueur d'onde.

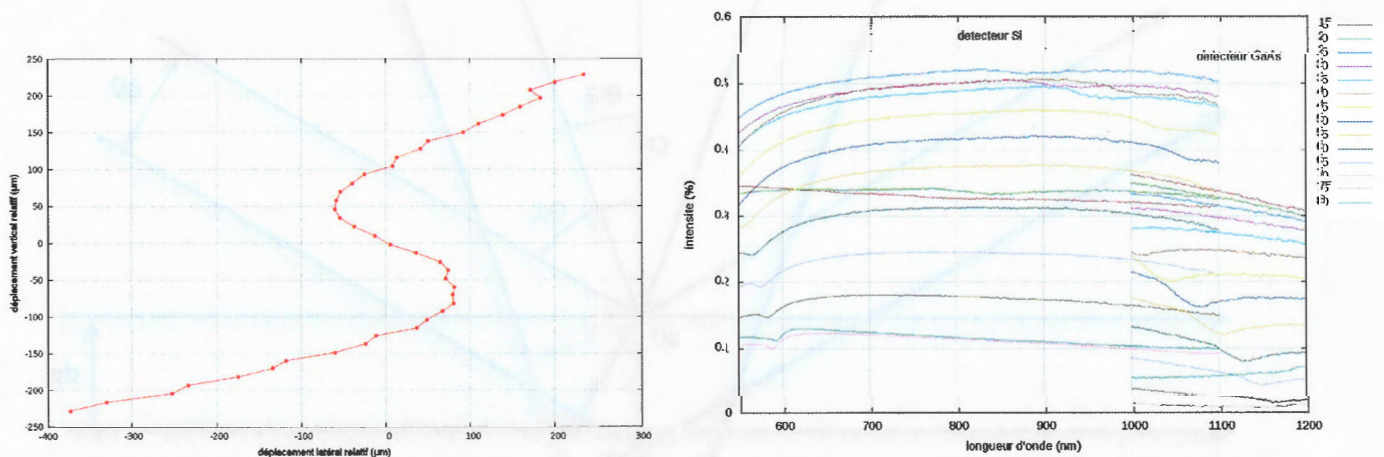


FIGURE 3.11 – Mesure de la position au niveau du détecteur avec une erreur de parallaxe (à gauche). Conséquence sur la mesure (à droite), le spot focalisé sur le détecteur n'est pas fixe. La première partie est réalisée avec les détecteurs silicium et la deuxième partie de la courbe, après 1000 nm, avec les détecteurs GaAs dont la surface a une réponse beaucoup plus homogène que les détecteurs Si.

Une erreur de parallaxe peut modifier la position d'impact du spot en fonction de l'angle d'incidence, la réponse du détecteur est alors modifiée en fonction de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence et l'intensité mesurée résultante est faussée (fig.3.11). On ne peut alors plus considérer que les mesures sont toutes réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, la réponse des détecteurs étant différente pour chaque angle d'incidence. Plus problématique

3.2. Montage expérimental

encore, les mesures de référence réalisées dans le but de normaliser les résultats sont elles-mêmes faussées.

La figure 3.11 reflète ce problème, la première partie des mesures dans le spectre entre 550 et 1100 nm a été réalisée avec les détecteurs silicium et une erreur de parallaxe. Bien que les résultats semblent qualitativement cohérents, la comparaison avec les mesures ensuite réalisées entre 1000 et 1200 nm avec les détecteurs GaAs, qui sont presque parfaitement homogènes, montre qu'ils sont quantitativement faux.

A 1000 nm, entre le centre de nos détecteurs silicium et leurs bords extrêmes, la réponse peut varier brusquement d'un facteur 50 (fig.3.11 gauche).

Il est donc absolument nécessaire que le spot focalisé sur le détecteur se déplace le moins possible durant les mesures et donc que le parallaxe soit correctement réglé.

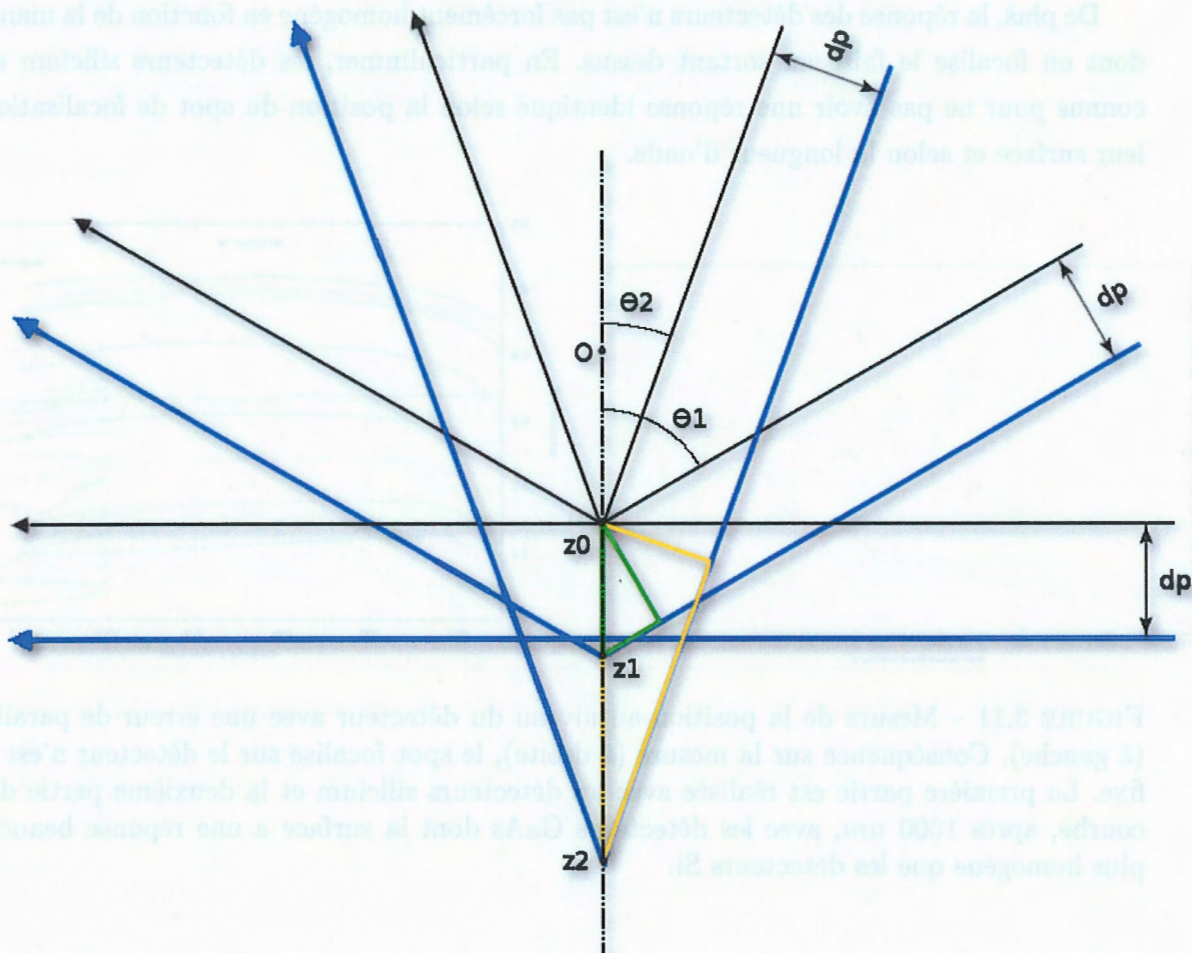


FIGURE 3.12 – Méthode de réglage du parallaxe.

Si l'on considère que l'orientation du faisceau a été correctement alignée parallèlement aux axes du banc par la méthode précédemment décrite, il demeure deux réglages

problématiques : l'échantillon doit être positionné au centre de rotation et le décalage latéral du faisceau (parallaxe) doit être corrigé. Ces deux réglages sont malheureusement fortement corrélés. Il est tout à fait possible de corriger une erreur sensible de parallaxe en introduisant une erreur de positionnement en profondeur z_s de l'échantillon. Si on suit alors le positionnement du spot en fonction de l'angle d'incidence, on pourra considérer que le réglage est satisfaisant vis à vis des tolérances que l'on peut s'accorder. Mais la position du faisceau sur le détecteur lors de la mesure de référence, c'est-à-dire lorsque les bras sont en vis-à-vis et l'échantillon écarté, pourra être très différente. Comme la surface du détecteur silicium n'est pas homogène à toutes les longueurs d'onde, on introduit des erreurs importantes dans le résultat final.

Pour pouvoir régler distinctement le parallaxe et la position de l'échantillon, j'ai établi une méthode géométrique simple à mettre en œuvre.

Si l'on considère que l'échantillon est bien orthogonal au plan d'incidence, ce qui est le cas avec la méthode que je décrirai plus loin, on peut s'en servir comme d'un miroir pour corriger le parallaxe. On note d_p le décalage latéral du faisceau par rapport au chemin optique idéal. A l'aide de la caméra ou d'un écran, on note la position du faisceau lumineux lorsque les bras sont alignés et l'échantillon reculé. En se plaçant ensuite à un angle d'incidence θ_1 quelconque, on cherche à ramener le faisceau au même endroit sur la caméra par simple réflexion sur l'échantillon. La profondeur de l'échantillon qu'il faut atteindre pour cela est noté z_1 (fig.3.11). En reproduisant la même opération pour un second angle d'incidence θ_2 on obtient une seconde valeur en profondeur z_2 .

Au départ, la position idéale z_0 de l'échantillon sur l'axe oz n'est pas connue, ce qui se traduit par une valeur arbitraire du zéro sur le moteur permettant de gérer la profondeur. Mais on remarque les relations suivantes dans les triangles jaune et vert de la figure 3.11 :

$$\frac{d_p}{z_1 - z_0} = \sin(\theta_1) \text{ et } \frac{d_p}{z_2 - z_0} = \sin(\theta_2)$$

Il en découle immédiatement la relation entre les positions z_1 et z_2 , et d_p :

$$d_p = (z_1 - z_2) \cdot \left[\frac{1}{\sin(\theta_1)} - \frac{1}{\sin(\theta_2)} \right]^{-1}$$

Il est alors possible de corriger l'erreur de parallaxe en agissant sur le réglage en translation de la source.

Cette méthode permet donc de régler facilement le parallaxe du faisceau sans connaître la position de l'échantillon. Le réglage de cette position est alors trivial, il suffit, connaissant la position du faisceau sur la caméra sans échantillon, de venir positionner l'échantillon de manière à ce que le spot retrouve cette position quel que soit l'angle d'incidence.

3.2.2 Montage mécanique

Pour faire varier l'angle d'incidence du faisceau lumineux, ISOLASER est doté de deux bras mécaniques fixés au centre géométrique du banc. Leur déplacement est assuré par deux moteurs pas à pas pilotés par un microcontrôleur Newport MM4006. Le contrôle de l'orientation de la polarisation est effectué par un moteur à rotation. Enfin, le positionnement et l'orientation de l'échantillon sont possibles grâce à une table motorisée en translation et en rotation.

Bras d'incidence et de réception

La conception du banc permet d'atteindre des angles d'incidence θ_i et de réflexion θ_r , allant de $5,5^\circ$ à 94° .

Le réglage des bras est effectué une seule fois mais doit être refait en cas de panne ou de problèmes mécaniques. Il est réalisé à l'aide d'un comparateur en alignant d'abord les bras mécaniques à 90° puis les supports d'optiques qui reposent dessus, de sorte qu'ils soient parfaitement alignés et en vis à vis à 90° . Des vis de réglages en bout de bras permettent enfin d'aligner la hauteur des supports optiques.

La distance en pas entre les bras et leurs butées mécaniques est ensuite mesurée via un programme informatique et sert à repositionner les bras. La mesure du positionnement des bras après plusieurs allers et retours entre la butée mécanique et un angle quelconque, permet de valider cette méthode ; les bras se repositionnent avec une incertitude en bout de bras de l'ordre du dixième de millimètres.

Le déplacement des bras lors des mesures engendre des vibrations perturbantes. Elles provoquent des instabilités mécaniques du faisceau et des variations d'intensité en entrée ou en sortie en bougeant les fibres optiques. De plus, les visseries des supports d'optiques avaient tendance à se desserrer au cours du temps sous l'effet de ces vibrations.

Il m'a donc fallu au départ repenser la disposition des différents éléments composant les bras afin d'alléger l'ensemble et d'améliorer son équilibre. J'ai ensuite conçu et fait fabriquer des supports plus compacts et plus stables.

Motorisation des optiques

Table de l'échantillon

La table de l'échantillon est un support motorisé et réglable permettant d'amener l'échantillon au centre de rotation des bras et de régler son orientation.

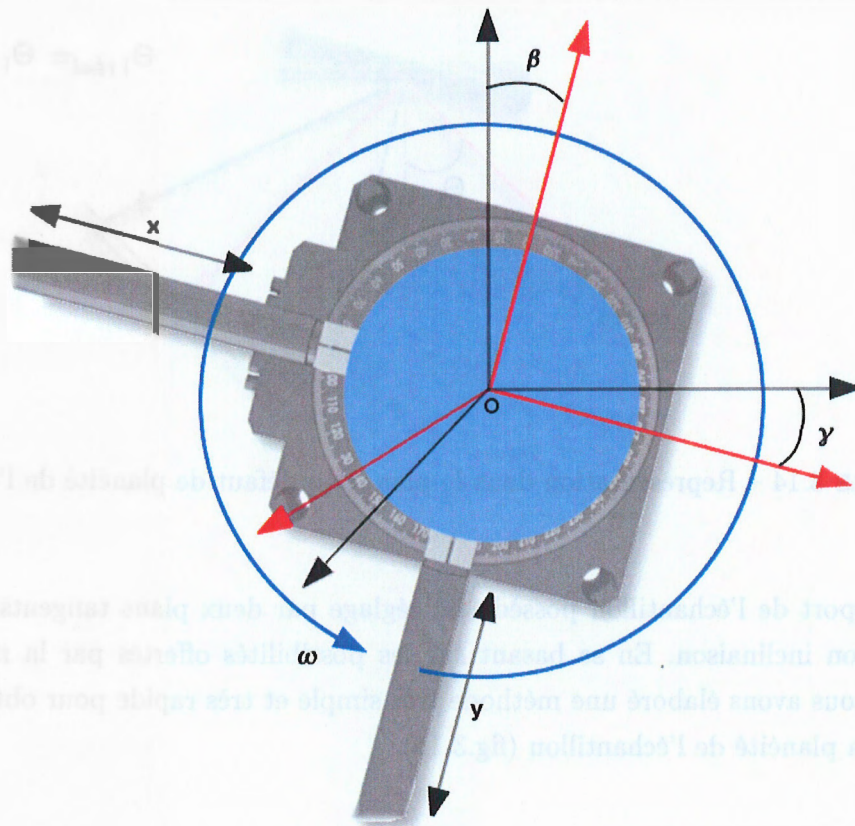


FIGURE 3.13 – Schéma de la table de l'échantillon.

Elle est constituée d'une platine motorisée de rotation par laquelle on peut modifier l'orientation des structures observées. Un double plan tangent lie la platine à une table de translation microcontrôle asservie par deux moteurs de translation selon les axes x et y . L'échantillon est fixé à ce dispositif. L'ensemble du support est monté sur une table de translation motorisée qui permet d'ajuster la profondeur selon l'axe z de l'échantillon.

Réglage de la planéité de l'échantillon.

Il va de soi que si l'échantillon est incliné lors de la réflexion du faisceau à sa surface, c'est-à-dire s'il n'est pas dans le plan orthogonal au plan d'incidence optique, les angles d'incidence et de réflexion du faisceau ne correspondront pas aux angles fixés par les bras mécaniques. En fait, une erreur dans le réglage de l'inclinaison de l'échantillon provoquera une erreur constante sur les angles d'incidence et de réflexion tout au long des mesures en incidence variable. Mais plus encore, une erreur d'inclinaison risque de fausser tous les réglages qui se basent sur la réflexion sur l'échantillon, en particulier le réglage de la profondeur de l'échantillon et la mesure de la référence en début de manipulation.

Ce montage permet d'explorer l'intégralité de la surface avec l'orientation désirée.

3.2. Montage expérimental

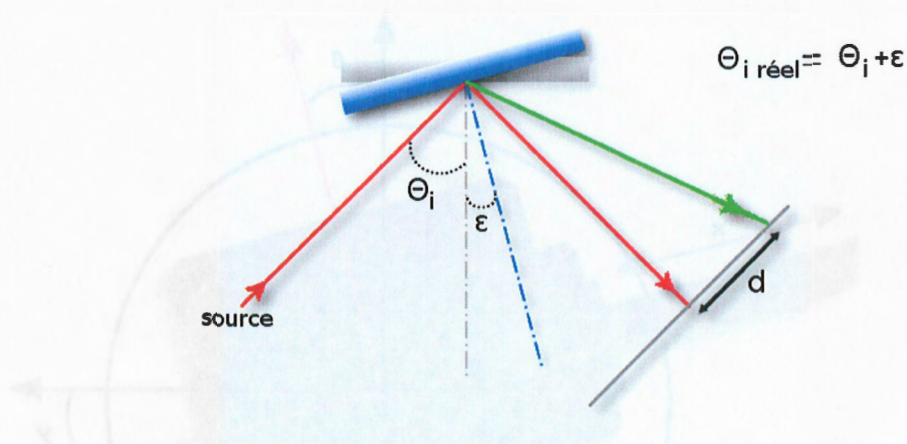


FIGURE 3.14 – Représentation dans le plan d'un défaut de planéité de l'échantillon.

Le support de l'échantillon possède un réglage par deux plans tangents permettant de modifier son inclinaison. En se basant sur les possibilités offertes par la motorisation du support, nous avons élaboré une méthode très simple et très rapide pour obtenir un réglage fiable de la planéité de l'échantillon (fig.3.15).

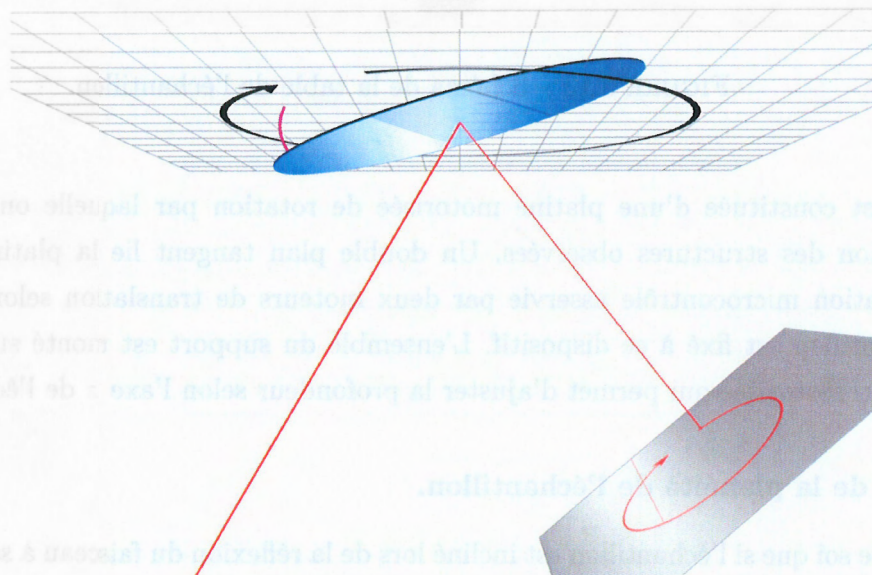


FIGURE 3.15 – Méthode de réglage de la planéité. Un faisceau laser est projeté sur la surface en rotation et décrit alors une ellipse. La planéité est ensuite réglée en ramenant le spot laser au centre de l'ellipse.

Il s'agit de régler la normale de l'échantillon pour l'amener dans le plan optique défini par les faisceaux d'incidence et de réflexion et pour qu'elle soit parallèle à l'axe de rotation de la platine.

Pour cela, une source laser rouge ponctuelle est réfléchié à un angle d'incidence quelconque sur la surface de l'échantillon. On utilise ensuite le moteur de rotation pour faire tourner l'échantillon sur lui-même d'un tour complet. Le moteur de rotation se situe avant le double plan tangent sur le support, la rotation de l'échantillon n'influe donc pas sur l'inclinaison de l'échantillon.

Lors de la rotation, le spot réfléchi par la surface est projeté sur un écran et décrit une ellipse dont les propriétés géométriques sont directement liées aux angles φ_e et γ_e d'inclinaison de l'échantillon. Il suffit alors d'utiliser le double plan tangent pour ramener le spot au centre de l'ellipse. Ce réglage peut ensuite être affiné une seconde fois.

J'ai, de plus, écrit un programme interfacé avec la caméra pour réaliser ce réglage directement sur le banc. La faible largeur des pixels de la caméra ($5\mu m$) permet d'obtenir un réglage beaucoup plus fin, mais en pratique le simple réglage à l'oeil sur un écran projeté permet d'obtenir un réglage fiable et de très bonne qualité.

Réglage de la profondeur de l'échantillon.

De la même manière, la position de l'échantillon en profondeur est très importante. Géométriquement, un décalage de l'échantillon sur l'axe z provoque un décalage latéral constant du faisceau par rapport au bras de réception. Si on n'y prend pas garde, le détecteur sera centré sur ce faisceau décalé mais il sera décentré lorsqu'on fera la mesure de référence sans échantillon à 90° d'incidence. Les détecteurs silicium n'étant pas homogènes sur les bords de leur zone active on risque d'intégrer aux mesures une référence erronée.

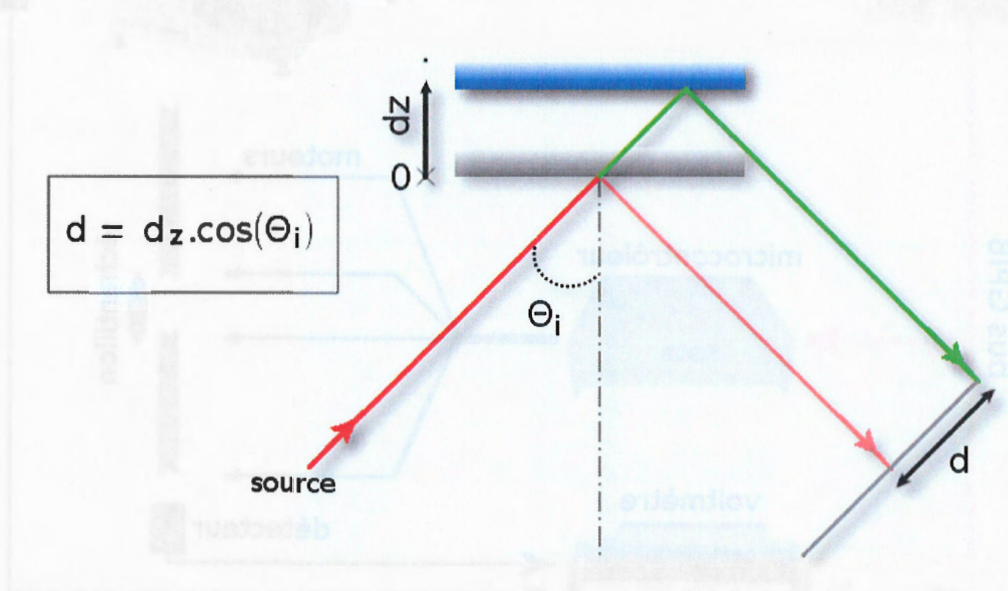


FIGURE 3.16 – Représentation dans le plan d'un défaut de réglage en profondeur.

3.2. Montage expérimental

Le réglage de la profondeur est fortement corrélé à celui de l'alignement optique. La méthode que j'ai proposée consiste donc à régler en premier lieu l'alignement comme je l'ai exposé précédemment, le réglage de la profondeur est ensuite très simple. La position du faisceau sans échantillon à 90° d'incidence est repérée sur la caméra disposée à la place du détecteur, puis pour un angle d'incidence quelconque on avance l'échantillon à l'aide de son moteur de profondeur jusqu'à ramener le spot à la position précédente.

3.2.3 Interface électronique et informatique

Automatisation des mesures

Une étude spectroscopique complète en angle d'incidence variable et avec plusieurs polarisations sur une zone d'intérêt d'un échantillon équivaut à une quantité assez conséquente de points de mesure. La plupart des courbes que nous voulons réaliser ont pour paramètres : un angle d'incidence variant de 15° à 85° par pas de 5° ; dans une gamme de longueurs d'onde allant de 375nm à 1700nm par pas de 2nm ; ceci pour les polarisations P et S, soit un total de plus de 18000 mesures qui peuvent s'étaler sur plus de 24h.

Pour un usage courant du banc, l'automatisation des mesures était donc indispensable.

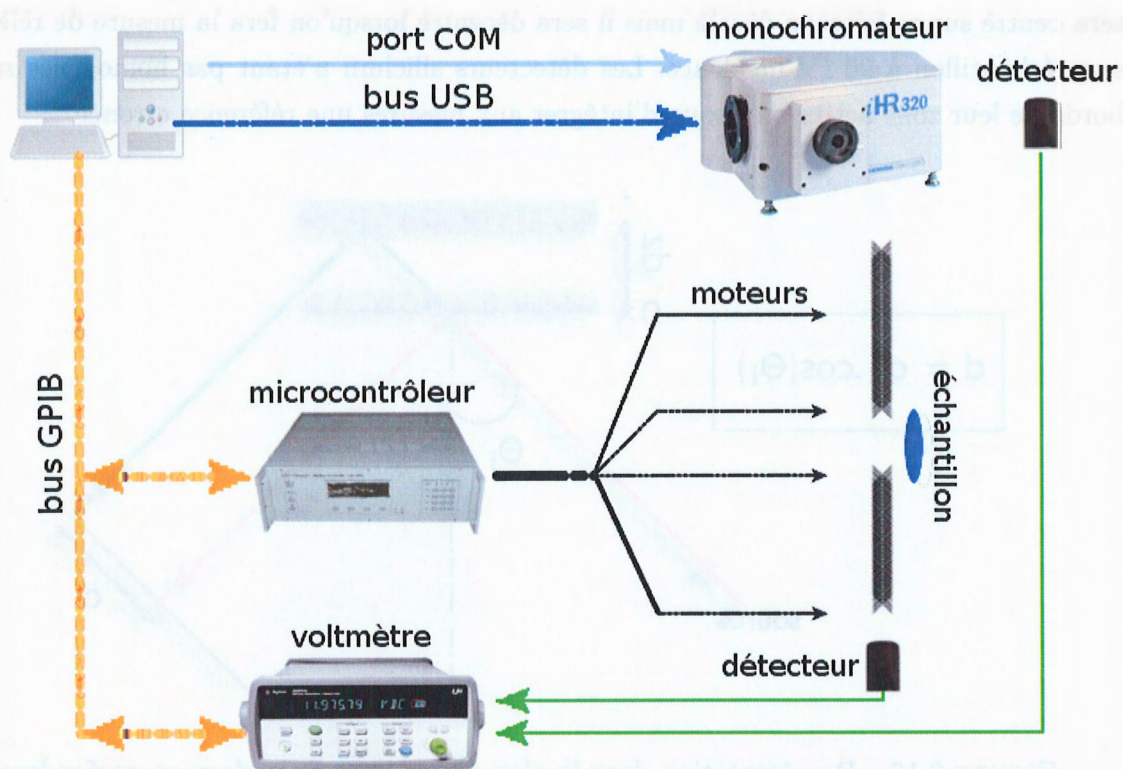


FIGURE 3.17 – Description de la chaîne d'automatisation d'ISOLASER.

Les différents éléments d'ISOLASER sont reliés et pilotés par ordinateur.

- L'ensemble des motorisations mécaniques du banc est piloté par un microcontrôleur Newport MM4006 commandé via GPIB par l'ordinateur.
- L'obturateur de la source qui sert à mesurer bruit ambiant est commandé sur le port série de l'ordinateur.
- La longueur d'onde et les largeurs d'ouverture de l'entrée et de la sortie du monochromateur sont pilotés à l'aide du port usb de l'ordinateur.
- Les détecteurs sont reliés à un multimètre de précision Agilent, lui même piloté sur le port GPIB.
- Enfin, les périphériques spécifiques tels que la caméra Roper Photometric CoolSnap, utilisée pour les réglages, sont eux aussi commandés par l'ordinateur à l'aide de leurs interfaces dédiées.

Electronique des détecteurs

Chacun des détecteurs est relié d'une part à une source externe de courant, qui permet d'alimenter son pré-amplificateur et de contrôler sa température via le *Peltier*, et d'autre part au multimètre.

Le multimètre choisi est un modèle Agilent 34970A.

Lors de la mesure, il ressort essentiellement quatre sources de fluctuation lumineuse ou de bruit. La première est issue du bruit lumineux ambiant et est limitée par le calfeutrage des différentes sources parasites et l'isolation du banc dans une zone aussi sombre que possible. Avant chaque mesure on réalise une capture du bruit ambiant en fermant l'obturateur de la source, ce signal peut ensuite être extrait des mesures.

La deuxième source de bruit est le bruit électronique lors de la mesure. Il possède une fréquence élevée et ne peut être éliminé facilement. Il rentre donc dans les causes d'incertitudes et est limité par un échantillonnage élevé du signal lors de chaque mesure.

Les deux sources de bruit restantes sont dues à la source elle-même et à son fonctionnement. Ce sont des fluctuations plus longues dans le temps. La première provient de l'usure progressive de la lampe et se déroule, sauf en cas de panne, à une échelle de temps supérieure à la réalisation d'une série de mesures. Elle n'intervient donc pas dans les mesures mais oblige l'expérimentateur à refaire les mesures de référence pour chaque nouvelle manipulation, l'intensité de la lampe pouvant avoir diminué depuis la mesure précédente.

La seconde est plus gênante. La source n'étant bien évidemment pas parfaite, les variations de courant, de température ou de création de l'arc électrique dans l'ampoule provoquent des fluctuations d'intensité plus rapides durant la mesure. La voie de mesure de référence en sortie du monochromateur permet de suivre ces évolutions de l'intensité.

Cependant, le montage électronique ne permet pas de mesurer la voie de mesure et la

3.2. Montage expérimental

voie de référence simultanément. L'appareil scanne d'abord la voie de mesure puis celle de référence durant un cycle de mesure. Il faut donc s'assurer que le temps d'acquisition des deux voies est inférieur au temps caractéristique des fluctuations de la source. Pour cela, on peut jouer sur le temps d'intégration de chaque voie, mais la diminution de ce paramètre se fait au détriment de la précision de la mesure.

L'Agilent est réglé pour effectuer des mesures avec un temps d'intégration équivalent à 5 échantillonnages par cycle de courant, soit 3.3 ms. Enfin, on ne réalise pas l'échantillonnage pour la moyenne de chaque voie, mais du couple. Ces précautions nous permettent finalement, sans avoir un dispositif de mesure en temps réel, de pouvoir tenir compte d'une grande partie des bruits et des fluctuations et de réaliser des mesures quantitatives avec une bonne précision.

Programmation

Faire fonctionner l'ensemble des instruments d'ISOLASER sachant qu'ils communiquent sur des ports ou protocoles différents a été une tâche conséquente. De plus, l'automatisation du banc implique de laisser les éléments mécaniques se déplacer en fonction des programmes sans surveillance. Il était donc nécessaire de retravailler ou de développer les programmes de manière à ce que d'une part il n'y ait pas d'incident matériel et d'autre part que l'on puisse être certain que les mesures se sont correctement déroulées. Enfin, les programmes devaient être capables de prendre en compte certains phénomènes parasites tels que l'oscillation d'éléments après un déplacement et de corriger les erreurs telles que la légère dérive du spot sur la surface de l'échantillon lors des changements d'angle d'incidence.

La majeure partie de la programmation est effectuée en LabView et quelques parties en C++. Le traitement des mesures est essentiellement effectué via MatLab ou Octave.

3.2.4 Traitement et normalisation des mesures

L'ensemble du montage et une partie des réglages ont été longuement étudiés afin d'obtenir des courbes quantitatives précises et exactes. Le travail effectué nous permet d'obtenir désormais une méthode simple de traitement des mesures pour atteindre ce résultat.

Une mesure de l'intensité sans échantillon en incidence directe, lorsque les deux bras sont face à face et dans les différentes polarisations étudiées, fournit une référence pour normaliser les résultats. Le relevé des fluctuations sur la seconde voie nous affranchit des problèmes de dérive du signal autant pendant la prise de référence que pendant la mesure à proprement parler. La mesure de réflectance finale en pourcent est le rapport $\frac{I_{ref}}{I_{mes}}$ où I_{ref} est l'intensité corrigée par la seconde voie de référence et I_{mes} l'intensité corrigée mesurée pendant l'expérimentation.

Finalement, on obtient pour une série de mesure quatre types de données :

$I_{ref1}(\lambda, \theta_P)$ l'intensité mesurée de référence

$I_{ref2}(\lambda, \theta_P)$ l'intensité sur la voie de fluctuation de référence

$I_{mes1}(\lambda, \theta_i, \theta_P)$ l'intensité mesurée à un angle d'incidence et une polarisation donnés

$I_{mes2}(\lambda, \theta_i, \theta_P)$ l'intensité sur la voie de fluctuation à cet angle et polarisation.

La réflectance est alors calculée par la formule :

$$R(\lambda, \theta_i, \theta_P) = \frac{I_{mes1}(\lambda, \theta_i, \theta_P)}{I_{ref1}(\lambda, \theta_P) \cdot \frac{I_{mes2}(\lambda, \theta_i, \theta_P)}{I_{ref2}(\lambda, \theta_P)}} \quad (3.1)$$

3.3 Validation

3.3.1 Stabilité mécanique et vibrations

Stabilité des bras

On peut mesurer l'influence des vibrations mécaniques et leur temps d'amortissement en étudiant les oscillations de la position du spot projeté sur la caméra juste après un déplacement mécanique ou en mesurant les fluctuations d'intensité sur le détecteur placé sur le même bras que la source.

Les efforts portés sur l'allégement des bras, le développement de supports robustes et la disposition de la fibre ont permis d'éliminer la plus grande partie de ces oscillations. Cependant, le déplacement des bras demeure une source de problèmes qui nécessite d'imposer des temporisations après chaque modification de l'angle d'incidence.

Stabilité de la position du spot en sortie

En mesurant la position du spot après réflexion sur la caméra, on peut estimer son déplacement durant les mesures. Ce déplacement témoigne de la limite de la mécanique et des réglages. Il est engendré autant par des défauts mineurs de positionnement de l'échantillon que par les erreurs de réglage de la source.

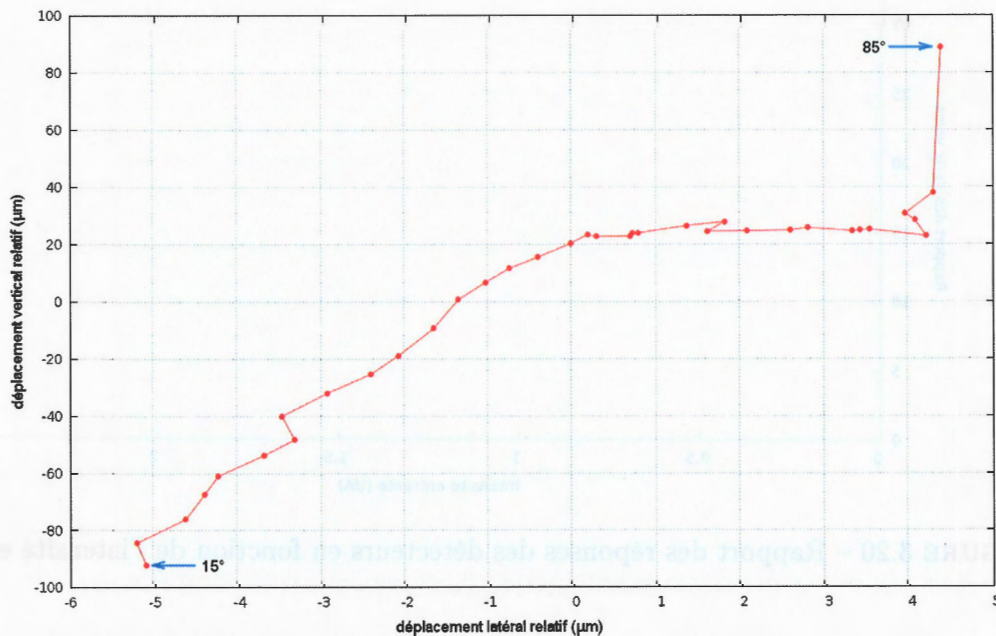


FIGURE 3.19 – Mesure du déplacement du spot focalisé à la position du détecteur lorsque l'angle d'incidence varie.

3.3. Validation

On s'assure avant chaque mesure que ces déplacements n'excèdent pas des valeurs d'environ $200 \mu m$ pour toute la gamme d'angles d'incidence disponible. En dessous de cette valeur on peut considérer que l'incertitude sur le réglage du faisceau est inférieure à celle que nous permet d'obtenir la mécanique. En outre la taille de la zone active des détecteurs est largement supérieure à ces déplacements et n'influencera pas les mesures.

3.3.2 Linéarité de la réponse des détecteurs

Linéarité des détecteurs en intensité

La fibre optique est divisée en deux en sortie du monochromateur pour avoir une ligne de suivi des fluctuations de la source dans le temps. Mais les chemins empruntés par les deux faisceaux lumineux sont très différents. La lumière qui arrive sur le premier détecteur est directement acheminée par la fibre sur le détecteur de fluctuation, alors que la lumière arrivant sur le second détecteur a traversé tous les optiques. Il y a donc une grande différence d'intensité entre les deux voies. De plus, le premier détecteur mesure sans que son étage de pré-amplification ne soit activé alors que la faible intensité sur le détecteur de mesure impose que celui-ci soit pré-amplifié.

Les détecteurs doivent avoir une réponse parfaitement linéaire en fonction de l'intensité pour éviter tout biais de mesure lié à ces contraintes.

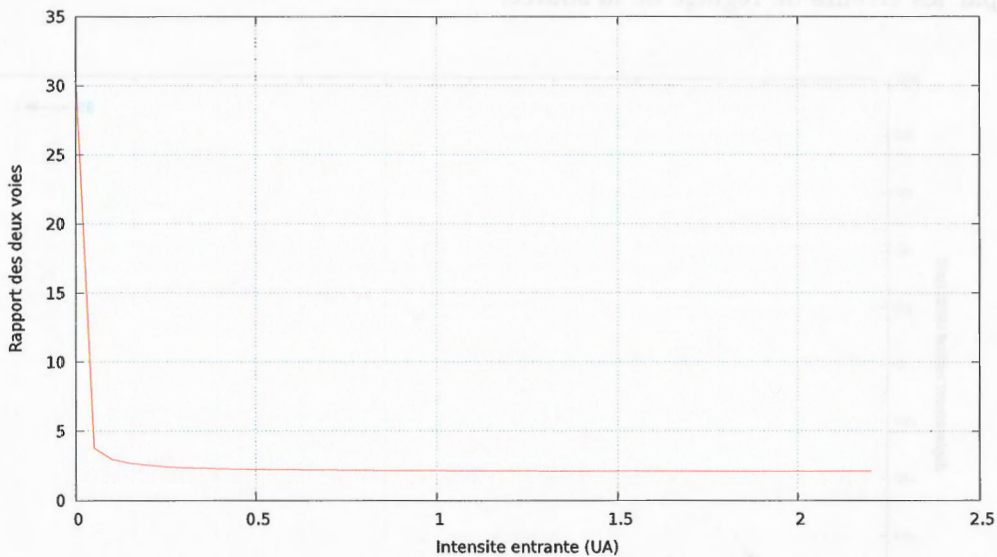


FIGURE 3.20 – Rapport des réponses des détecteurs en fonction de l'intensité entrante.

Nous avons donc dû vérifier la réponse en tension des détecteurs lorsque l'on fait varier l'intensité lumineuse de la source.

Le rapport des intensités mesurées sur chaque détecteur en fonction de l'intensité entrante (fig. 3.20) montre que les deux détecteurs ont une réponse parfaitement linéaire sur la majeure partie de leur gamme de fonctionnement. Par contre, leur réponse varie fortement pour les faibles intensités.

Dans le cas où les intensités mesurées deviennent très faibles, typiquement dans le cas de minimum tendant vers zéro dans les spectres mesurés, la mesure sera donc erronée. Toutefois, en réalisant plusieurs tests de linéarité, on peut constater que le rapport des réponses est toujours le même, il sera donc possible de corriger l'erreur si nécessaire.

3.3.3 Positionnement du *Rochon*

Le polariseur *Rochon* est réglé pour avoir une polarisation de type S à $\theta_P = 0^\circ$. Il est amené à effectuer un grand nombre de rotations aller-retour entre 0 et 90° pour changer la polarisation durant les nombreuses mesures. Pour éviter une source d'erreur supplémentaire sur l'orientation de la polarisation il faut donc s'assurer que le réglage se maintienne.

Le moteur possède un zéro mécanique qu'il est possible de retrouver avec une grande précision à l'aide du microcontrôleur. La stabilité du réglage a été vérifiée en mesurant la rotation entre le zéro mécanique et le zéro de réglage après de longs cycles de rotation.

3.3.4 Mesure sur un film de Si/SiO_2 connu : comparaison avec la simulation

Pour vérifier le comportement du banc sur l'ensemble d'une mesure et nous assurer de la véracité des résultats, nous avons choisi de réaliser une mesure spectroscopique à angle d'incidence et polarisation variable complète sur un échantillon test.

L'échantillon choisi est un substrat de silicium recouvert d'un film de silice d'épaisseur connue, obtenu par oxydation thermique du silicium.

Les indices optiques de cet échantillon témoin ont été mesurés par ellipsométrie en salle blanche. L'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence, de la polarisation et de la longueur d'onde est ensuite calculée à partir ces indices par simulation numérique. Le résultat est enfin comparé aux courbes obtenues à l'aide du banc (fig.3.21).

3.3. Validation

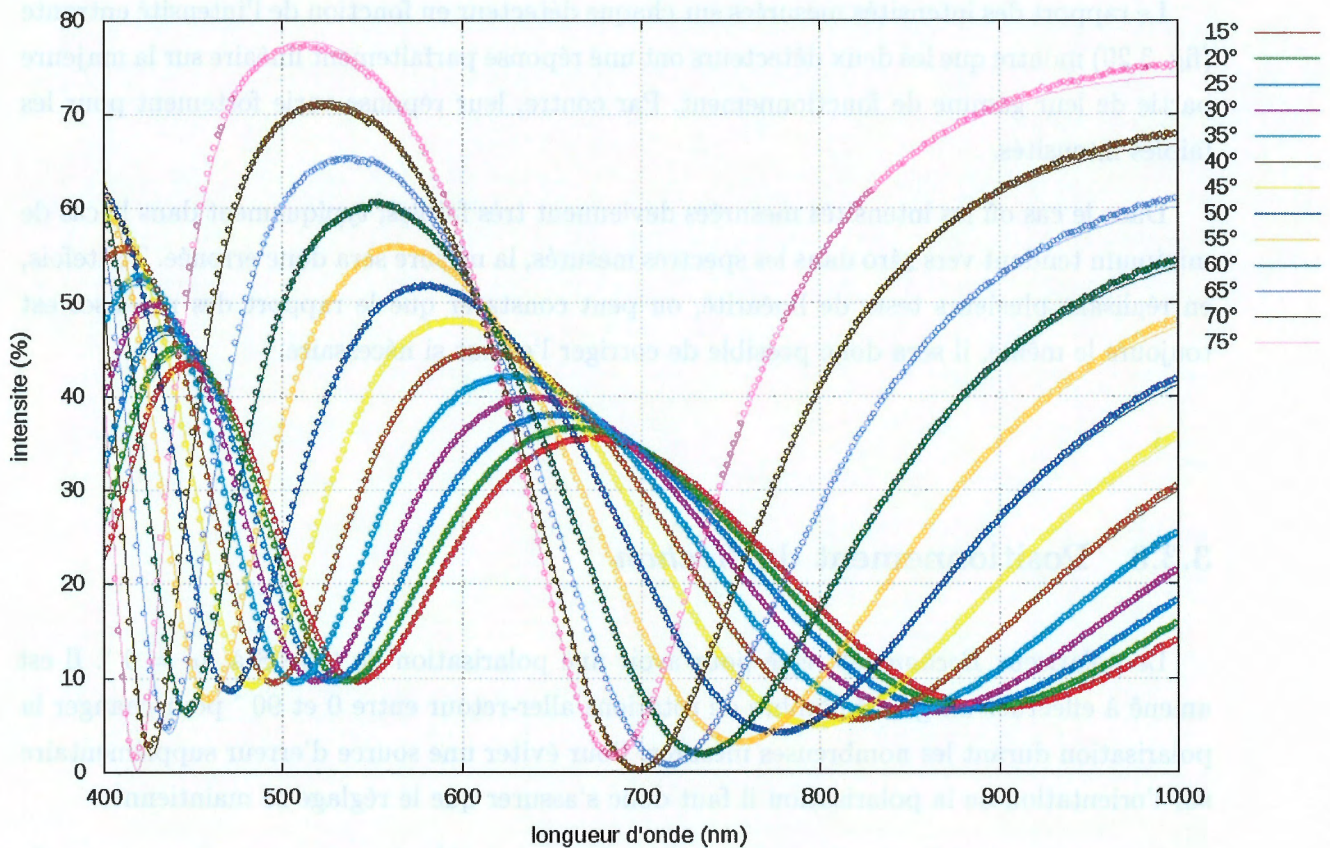


FIGURE 3.21 – Comparaison avec la simulation (lignes continues) d'une mesure (ronds) avec le détecteur silicium en polarisation S sur un film de silice sur silicium réalisé à la CTU.

On observe un très bon accord entre les deux jeux de courbes pour des longueurs d'onde allant de 375 nm jusqu'à 900 nm. Dans la dernière partie de la courbe, à partir de 900 nm jusqu'à 1000 nm, le montage est en limite de fonctionnement avec le détecteur silicium et il est nécessaire de passer sur le détecteur GaAs.

3.4 Autres modes de fonctionnement

J'ai essentiellement travaillé au développement et à l'optimisation d'ISOLASER dans sa fonction première, c'est-à-dire en tant que banc optique pour des mesures de réflectométrie à angle d'incidence, longueur d'onde et polarisation variable. Mais les capacités de ce formidable outil ne se limitent pas à cette simple utilisation. Nous disposons ou avons fabriqué plusieurs pièces d'adaptation permettant d'apporter des raffinements aux mesures ou de réaliser d'autres types de mesures. Je présenterai dans cette section la plupart de ces adaptations, elles sont toutes parfaitement opérationnelles. Une partie de ces améliorations ont déjà été largement utilisées avec de très bons résultats pour des projets transverses dont on ne traitera pas ici.

Modulation d'intensité

La source lumineuse utilisée et le montage optique fournissent une intensité de travail suffisante pour travailler avec les détecteurs que nous avons choisis sans être trop perturbée par les sources de lumières parasites. L'espace de travail autour d'ISOLASER a été conçu de façon à ne laisser entrer quasiment aucune lumière extérieure.

De cette manière, le bruit lors de la réalisation des mesures dans le cadre d'un montage standard est peu gênant.

Cependant si, par exemple, on désire travailler dans des gammes spectrales où le signal est plus faible (typiquement pour les longueurs d'onde élevées avec notre source), ou si l'on veut modifier la taille du spot en focalisation (soit en diminuant la taille de cœur soit en utilisant le montage expandeur de faisceau), l'intensité de travail peut devenir trop faible par rapport au bruit ambiant. On augmente alors le rapport signal/bruit au détriment de la qualité des mesures.

ISOLASER dispose d'un module de détection synchrone et d'une roue à fente (chopper) permettant dans ce genre de cas de réaliser des mesures en modulation d'amplitude. Le fait de moduler l'amplitude en entrée du montage permet d'éliminer pendant la mesure tout bruit continu tel qu'une source parasite.

Ce type de montage a été utilisé pendant un temps jusqu'à ce que l'arrivée de la nouvelle source de lumière blanche permette de nous en passer.

Montage ellipsométrique

Le montage optique d'ISOLASER peut faire penser à un montage ellipsométrique. Nous disposons actuellement d'une lame quart d'onde, d'une lame demi onde et d'un autre module motorisé de polarisation. La modification d'ISOLASER en tant qu'ellipsomètre est donc très facile et très rapide. Cependant, puisque l'on dispose déjà à la CTU d'un ellipsomètre SOPRA

3.4. Autres modes de fonctionnement

très performant en environnement de salle blanche, l'utilisation d'ISOLASER dans ce mode de fonctionnement ne nous a jamais été utile.

Mesure du champ diffusé

Les deux bras mécaniques du montage étant indépendants, il est possible de réaliser des mesures avec des angles d'incidence et de réception différents. Le soin apporté au choix des détecteurs et à l'optimisation de la source nous permet de mesurer des signaux relativement faibles. Le banc permet ainsi de mesurer le champ diffusé par l'échantillon.

Mesure en transmission

Un effort de conception a été fait pour développer des supports d'échantillons qui s'adapteraient à la configuration d'origine du banc mais qui pourraient permettre de présenter, sans modification majeure du montage, d'autres formes d'échantillons.

Un premier support a été réalisé pour présenter des échantillons transparents orthogonalement au faisceau. Ce montage permet de transformer instantanément le banc de réflectométrie en banc en transmission.

Mesure en milieu liquide

Le deuxième support réalisé se présente sous la forme d'une cuve en quartz alimentée par une pompe péristaltique. Il permet de réaliser des études en transmission ou en champ diffusé d'élément en milieu liquide.

Je n'ai pas disposé de suffisamment de temps pour réaliser beaucoup de mesures dans ce mode de fonctionnement et la cuve de quartz a été brisée lors de sa première installation. Mais nous avons tout de même pu réaliser quelques spectres d'absorption de suspension de concentrations différentes de nano-particules d'or.

Mesure magnéto-optique - Effet *Kerr*

De la même manière ISOLASER possède un modulateur photoélastique qui permet cette fois-ci de moduler non plus l'intensité du signal mais la polarisation.

Ceci n'a pas vraiment d'intérêt pour le montage tel qu'on l'utilise actuellement, mais il permet de réaliser des mesures de magnéto-optique. En effet, l'axe de la table d'échantillon est conçu pour pouvoir recevoir un large électro-aimant permettant de créer un champ magnétique dans le plan de l'échantillon. Il est ainsi possible de réaliser des mesures en effet *Kerr* [38].

3.5 Conclusion

Ces travaux ont permis d'optimiser et de valider notre banc de mesure absolue en réflexion optique linéaire spectroscopique (375-1700 nm), à angle d'incidence et de polarisation variables.

A l'issue du développement de cet outil, j'ai pu démontré sa précision et sa fiabilité.

Ce banc de réflectométrie va pouvoir nous servir d'outil de référence pour les mesures en optique linéaire et le développement de techniques de fabrication rapide d'échantillons telles que l'impression UV-NIL présentée dans le chapitre précédent, nous permettra à terme de pouvoir réaliser des études très complètes sur les réseaux de particules d'or sur différents type de substrat.

3.5 Conclusion

Ces travaux ont permis d'obtenir et de valider pour une gamme de mesures allant de 100 à 1000 nm, un banc de mesure optique à réflectivité variable et de valider pour une gamme de mesures allant de 100 à 1000 nm, un banc de mesure optique à réflectivité variable et de valider pour une gamme de mesures allant de 100 à 1000 nm, un banc de mesure optique à réflectivité variable.

À l'issue de ce développement de cet outil, j'ai pu démontrer sa précision et sa fiabilité.

Ce banc de mesure optique à réflectivité variable va pouvoir nous servir d'outil de référence pour les mesures en optique linéaire et le développement de techniques de fabrication rapide d'échantillons tels que l'impression UV-NIL présentée dans le chapitre précédent, nous permettra à terme de pouvoir réaliser des études très complètes sur les réseaux de particules d'or sur différents types de substrats.

Chapitre 4

Mesures en spectroscopie angulaire des réseaux de plots d'or

Sommaire

4.1	Introduction	94
4.1.1	Anomalies diffractives	94
4.1.2	Anomalies de <i>Wood-Plasmon</i>	95
4.1.3	Résonance de plasmon de surface localisé	96
4.2	Réseau carré de plots d'or pour la biodétection	97
4.2.1	Description des échantillons	97
4.2.2	Résultats et interprétation	99
4.3	Réseaux de lignes de plots d'or	103
4.3.1	Description	103
4.3.2	Résultats	104
4.3.3	Interprétation	108
4.3.4	Résonances des chaînes de particules	110
4.3.5	Influence de la longueur des chaînes	112
4.4	Conclusion	113

4.1 Introduction

Je présenterai dans cette partie les mesures réalisées avec le banc de spectroscopie angulaire à polarisation variable, ISOLASER, sur les deux types de réseaux de plots d'or sur silicium que nous avons fabriqués.

La première tâche consiste à rechercher et identifier les différents accidents présents sur les courbes. Ils peuvent être classés en deux catégories : les phénomènes de diffraction et les phénomènes de plasmons de surface.

4.1.1 Anomalies diffractives

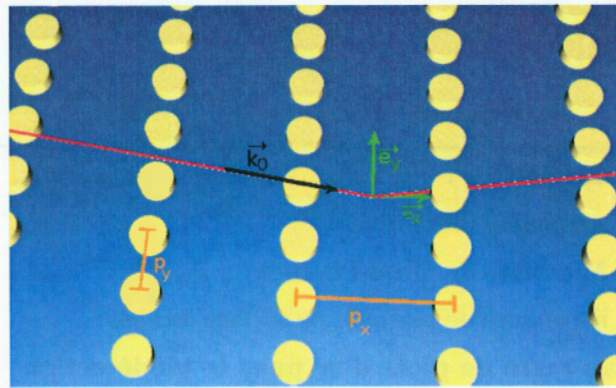


FIGURE 4.1 – Schéma de la surface d'un réseau.

La composante parallèle du vecteur d'onde de l'onde incidente à la surface du réseau s'écrit $\vec{k}_{//}$ et peut être décomposée selon les axes \vec{e}_x et \vec{e}_y du réseau (fig.4.1) :

$$\vec{k}_{//} = k_x \cdot \vec{e}_x + k_y \cdot \vec{e}_y \quad (4.1)$$

Le réseau a pour effet de diffracter la lumière incidente et "d'ajouter" un vecteur d'onde supplémentaire $\vec{k}_{m_x, m_y} = m_x \cdot \frac{2\pi}{p_x} \cdot \vec{e}_x + m_y \cdot \frac{2\pi}{p_y} \cdot \vec{e}_y$, où p_x et p_y sont les paramètres selon \vec{e}_x et \vec{e}_y du réseau, m_x et m_y les ordres de diffraction associés.

Les phénomènes diffractifs observés correspondent à la disparition d'un ordre radiatif de diffraction lors de la réflexion sur le réseau, ce sont les anomalies de *Wood-Rayleigh* et ils apparaissent quand les conditions suivantes sont remplies :

$$\frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\epsilon_d} = |\vec{k}_0 \cdot \sin(\theta_i) + m_x \cdot \frac{2\pi}{p_x} \cdot \vec{e}_x + m_y \cdot \frac{2\pi}{p_y} \cdot \vec{e}_y| \quad (4.2)$$

où ε_d est la permittivité du milieu extérieur et ω la pulsation de l'onde incidente.

Ces anomalies ne sont liées qu'aux paramètres du réseau et à la nature du milieu d'incidence, elles ne dépendent pas de la nature du matériau composant le réseau.

Si on considère la direction d'incidence orthogonale aux lignes de particules et que l'on ne considère que les ordres en x , le vecteur d'onde parallèle à la surface devient $k_{//} = k_x = k_0 \cdot \sin(\theta_i)$ et la condition précédente 4.2 se simplifie en :

$$\frac{\omega}{c} = \pm k_0 \cdot \sin(\theta_i) + 2\pi \cdot \frac{m_x}{p_x} \quad (4.3)$$

La position spectrale des anomalies de *Wood-Rayleigh* n'est alors dépendante que de l'angle d'incidence θ_i et leur relation de dispersion $\omega(k_{//})$ est linéaire. Si on connaît parfaitement les paramètres du réseau on pourra donc déterminer immédiatement les longueurs d'ondes de ce type d'accident.

4.1.2 Anomalies de *Wood-Plasmon*

La deuxième catégorie d'accidents attendus sur les spectres sont des événements liés aux résonances de plasmon de surface. Comme vu dans le premier chapitre, le couplage, à l'aide du réseau, de l'onde incidente permet d'exciter des modes de plasmon de surface à l'interface. Ce couplage a lieu en fonction de la condition de *Bragg* exprimée cette fois-ci pour un réseau à deux dimensions :

$$|k_{sp}|^2 = |k_{//}|^2 = \left(k_x + m_x \cdot \frac{2\pi}{p_x}\right)^2 + \left(k_y + m_y \cdot \frac{2\pi}{p_y}\right)^2 \quad (4.4)$$

En introduisant la relation de dispersion des plasmons exprimée dans le premier chapitre, cette condition s'écrit :

$$\frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_m \cdot \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}} = \sqrt{\left(k_x + m_x \cdot \frac{2\pi}{p_x}\right)^2 + \left(k_y + m_y \cdot \frac{2\pi}{p_y}\right)^2} \quad (4.5)$$

La relation de dispersion des plasmons de surface sera donc fortement non-linéaire et cet argument nous aidera à les séparer des phénomènes de diffraction.

4.1.3 Résonance de plasmon de surface localisé

La dernière catégorie d'événements restants après avoir isolé les différents modes liés au réseau est la plus intéressante. Elle concerne les résonances de plasmon de surface de l'assemblée de particules.

Pour des diamètres de particules d'or très inférieurs à la longueur d'onde de la lumière incidente, on peut considérer que l'excitation des plasmons de surface produit un dipôle [21] (cf. chapitre 1.2.1). Les particules sont suffisamment proches les unes des autres pour ressentir l'influence du moment dipolaire des particules voisines. Les chaînes de particules peuvent donc être assimilées à un système de dipôles électriques couplés.

Dans le cas de particules sphériques dans un milieu homogène, la littérature prévoit l'existence de plusieurs modes en fonction de l'orientation des moments dipolaires [39] [40] (fig.4.2) : un mode longitudinal que l'on notera L , lorsque les moments dipolaires sont orientés selon l'axe de la chaîne de particules (fig.4.3), et deux modes transverses dégénérés, lorsque les moments dipolaires sont orientés orthogonalement à l'axe de la chaîne.

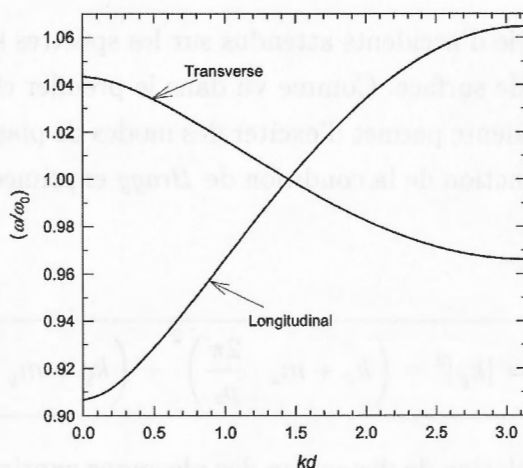


FIGURE 4.2 – Relation de dispersion pour une chaîne infinie de particules d'argent de 50 nm de diamètre tirée de [39].

Dans le cas de nos structures, les particules ne sont plus sphériques mais sont cylindriques et elles reposent sur un substrat, ce qui modifie la distribution du champ local des deux modes transverses. On s'attend à une levée de dégénérescence sur les deux modes transverses [41] et on espère pouvoir ainsi observer les deux modes transverses qui correspondent respectivement à des moments dipolaires parallèles au plan de l'échantillon (noté $T1$) et des moments dipolaires parallèles à la hauteur des particules (noté $T2$), c'est-à-dire perpendiculaire au plan de l'échantillon (fig.4.3).

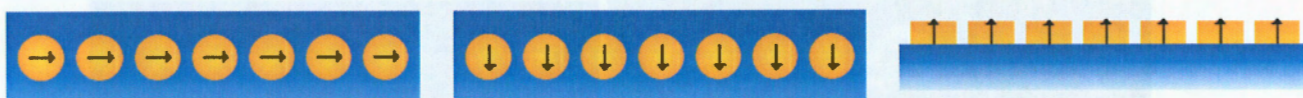


FIGURE 4.3 – Schéma de l'orientation des moments dipolaires des particules pour les différents modes possibles : longitudinal (L), tranverse 1 (T1) et tranverse 2 (T2).

4.2 Réseau carré de plots d'or pour la biodétection

Une partie des échantillons est destinée à l'étude de biocapteurs. A l'aide de modèles biologiques, ces échantillons ont été fonctionnalisés et mesurés par des méthodes d'optique linéaire par transmission ou réflexion.

4.2.1 Description des échantillons

Une description du procédé de fabrication de ces échantillons est détaillée dans notre article à la référence [42]. Ils ont été réalisés avec le procédé de nano impression assistée par lithographie UV présentée dans le chapitre 2.5.

Ce sont des zones carrées d'environ $90 \mu\text{m}$ de coté séparées de $10 \mu\text{m}$ les unes des autres et réparties sur une surface de 1 mm^2 . Chaque zone est constituée d'un réseau carré de plots d'or de 160 nm de diamètre en moyenne et de 40 nm d'épaisseur, espacés de 400 nm (fig.4.4 et 4.5).

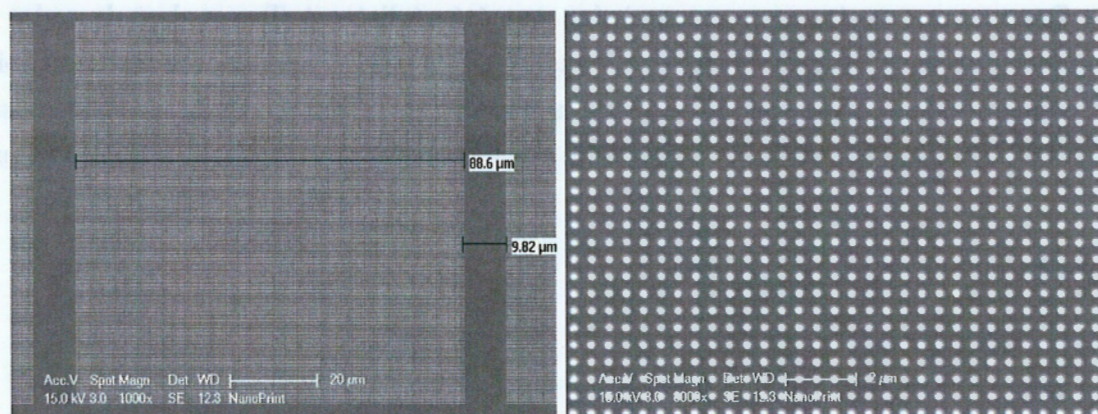


FIGURE 4.4 – Image MEB des réseaux sur verre étudiés.

4.2. Réseau carré de plots d'or pour la biodétection

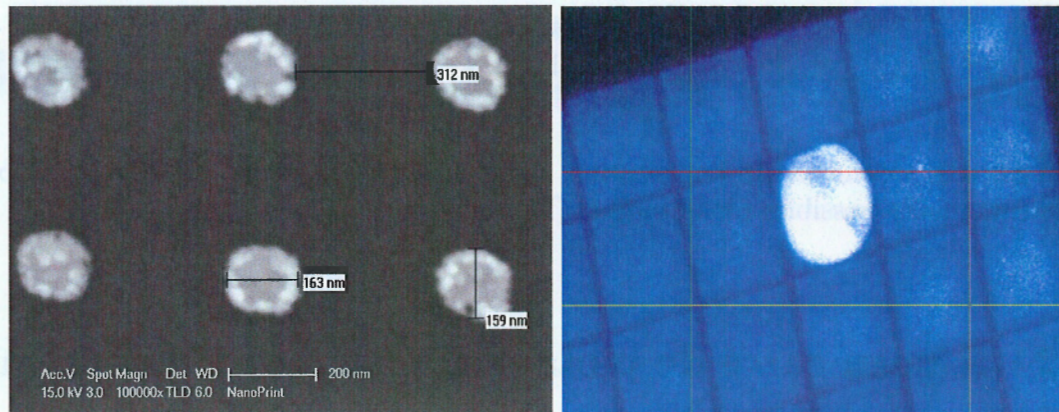


FIGURE 4.5 – Image MEB des plots composant les réseaux (à gauche) et observation de l'échantillon monté sur le banc optique à travers un téléobjectif durant le réglage de la focalisation (à droite).

Ces réseaux de plots d'or ont été réalisés en premier lieu sur un substrat de verre. L'objectif était alors d'étudier le comportement et la sensibilité de la résonance de plasmon de surface en fonction du greffage de molécules biologiques à la surface de l'or. Le modèle biologique choisi était celui du complexe biotine/anti-biotine. La biotine est une protéine possédant une forte affinité pour toutes les protéines et qui est peu spécifique, c'est donc une molécule très pratique à utiliser pour le greffage chimique. Elle est fixée aux surfaces d'or des plots par l'intermédiaire d'un thiol.

L'anti-biotine est un anticorps spécifique de la biotine qui va se lier à la biotine déposée.

Des mesures optiques en transmission ont été réalisées à Troyes dans le cadre d'une collaboration sur l'échantillon nu, fonctionnalisé par la biotine puis en présence d'anti-biotine. On observe un décalage spectral clair de la position de la résonance de plasmon de surface (fig.4.6), dénotant la sensibilité du système à la liaison des anticorps anti-biotine à la surface.

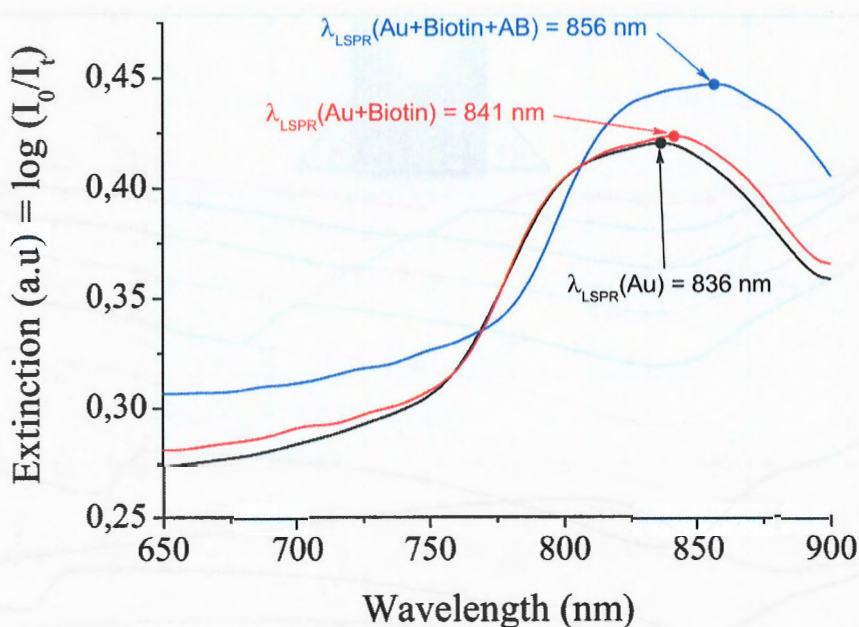


FIGURE 4.6 – Mesures en transmission réalisées sur les échantillons de plots d'or fonctionnalisés sur substrat de verre.

Le procédé de fabrication, bien qu'encore au stade de développement, peut nous permettre de produire assez facilement de nouveaux échantillons sur différents substrats avec le même masque. Nous avons donc fabriqué des échantillons identiques mais sur substrats de silicium pour étudier la sensibilité de ce système sur ce type de substrat.

4.2.2 Résultats et interprétation

Le substrat de silicium ne nous permet plus de faire des mesures en transmission. J'ai donc réalisé des mesures en réflexion avec notre banc de réflectométrie spectroscopique à angle d'incidence variable (fig.4.7).

Les mesures sont effectuées sur l'échantillon nu puis sur l'échantillon fonctionnalisé, pour des angles d'incidence de 80° à 15° par pas de 5° , dans la gamme spectrale de 375 à 1100nm et avec des polarisations P et S.

Contrairement aux mesures en transmission sur verre, nous allons sur nos mesures angulo-spectrales mettre en évidence à la fois des anomalies de diffraction (*Wood-Rayleigh* et *Wood-Plasmon*) liées à la structuration en réseau et les résonances de plasmon de surface localisées.

La lecture de ces deux cartographies angulo-spectrales (fig.4.7) nous indique la présence très nette d'anomalies de diffraction reconnaissables par des creux se déplaçant spectralement en fonction de l'angle d'incidence. Ils suivent les relations de dispersion des anomalies de

4.2. Réseau carré de plots d'or pour la biodétection

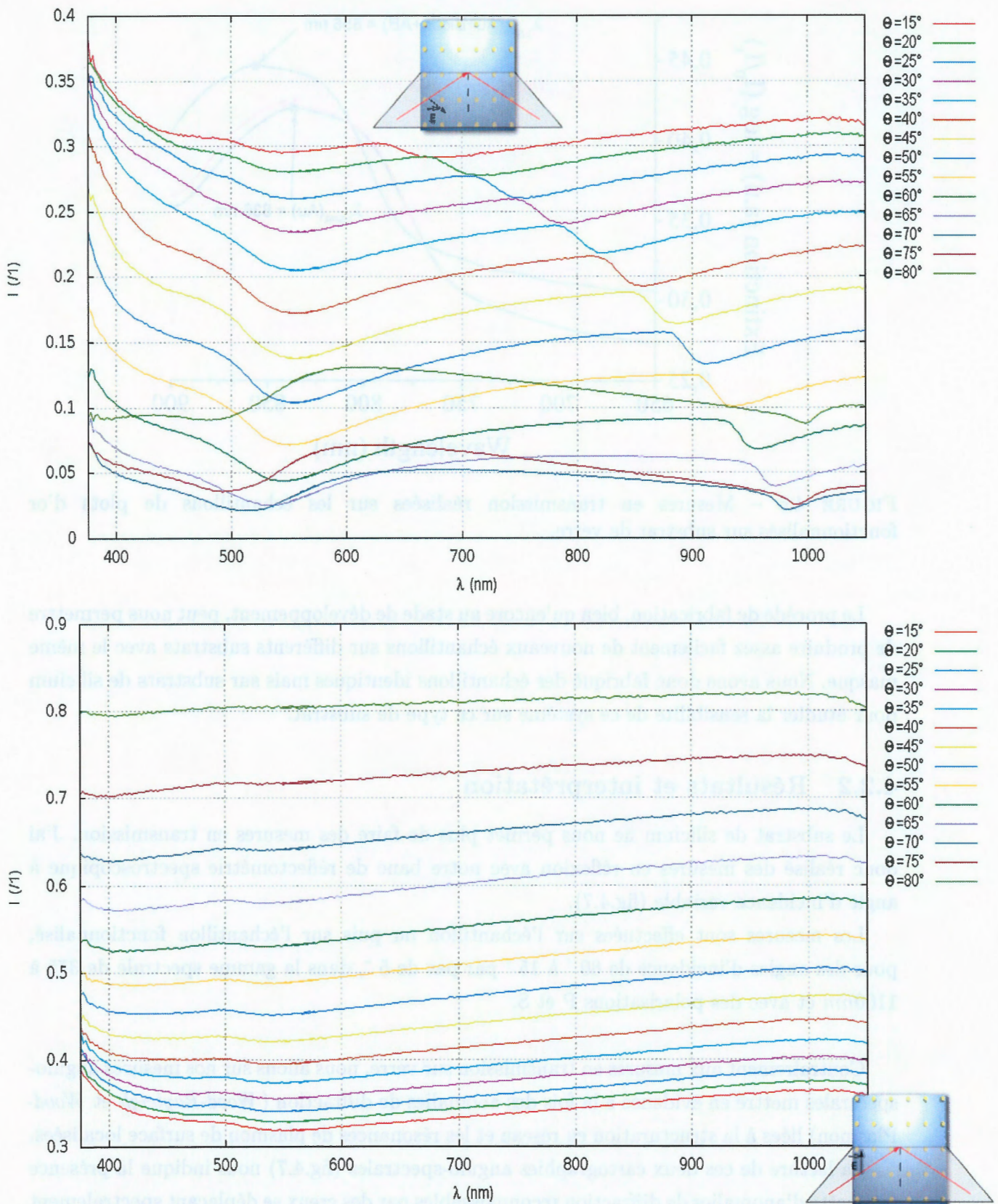


FIGURE 4.7 – Mesures en réflectométrie spectroscopique sur les échantillons de plots d'or sur silicium avant fonctionnalisation. En polarisation P (en haut) et S (en bas).

Wood présentées en introduction (équations 4.2 et 4.5). Nous reviendrons sur l'analyse de ces accidents lors de l'étude des réseaux de lignes de plots d'or (chapitre 4.3). Aucune signature des résonances de plasmon de surface localisé n'est observable. Nous avons donc réalisé pour comparaison des simulations de nos réseaux sur silicium (fig.4.8). On y constate les mêmes accidents de diffraction, ainsi qu'un maximum entre 850 et 900 nm, suivi d'un minimum local d'intensité. Ils sont similaires en position spectrale à la signature observée sur le même échantillon sur verre mesuré en transmission. L'examen plus fin de ces courbes simulées montre que cet accident n'est visible en polarisation P que pour les petits angles d'incidence.

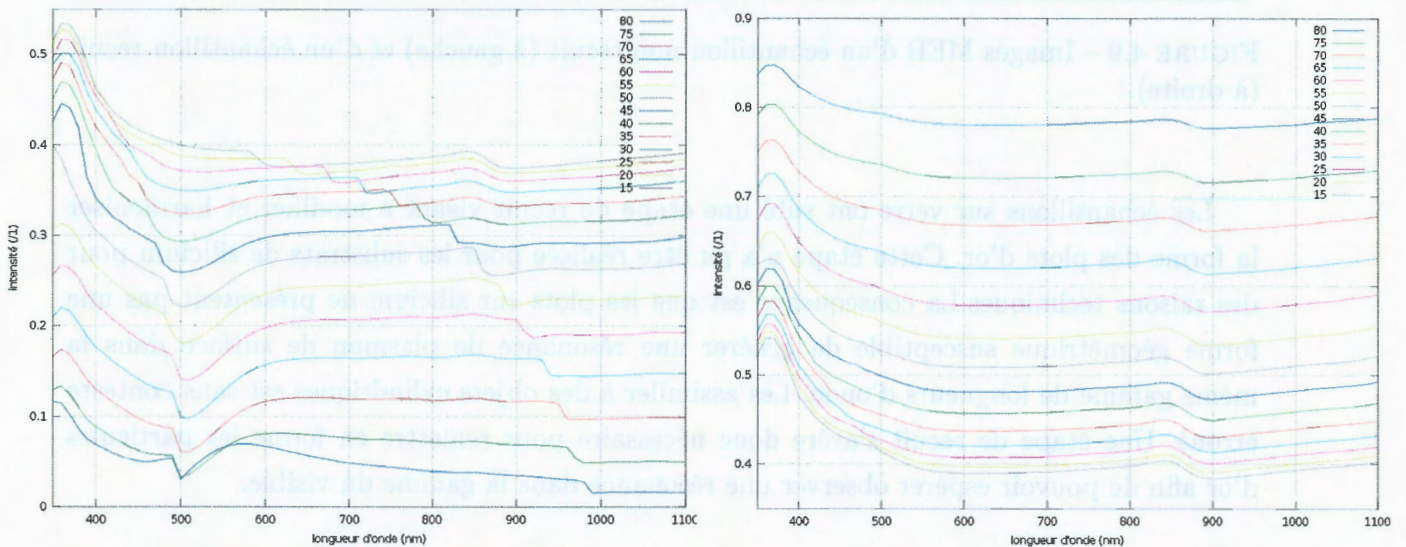


FIGURE 4.8 – Simulations réalisées pour un réseau carré infini de plots d'or cylindriques (polarisation P à gauche et S à droite).

Dans la mesure où l'amplitude de cet accident est du même ordre de grandeur que l'amplitude des anomalies de diffraction, il est difficilement envisageable qu'il s'agisse d'une erreur de mesure. Une analyse des images MEB des plots d'or sur silicium montre très clairement que leur forme individuelle est très différente de celle observée sur les structures sur verre (fig.4.9).

4.2. Réseau carré de plots d'or pour la biodétection

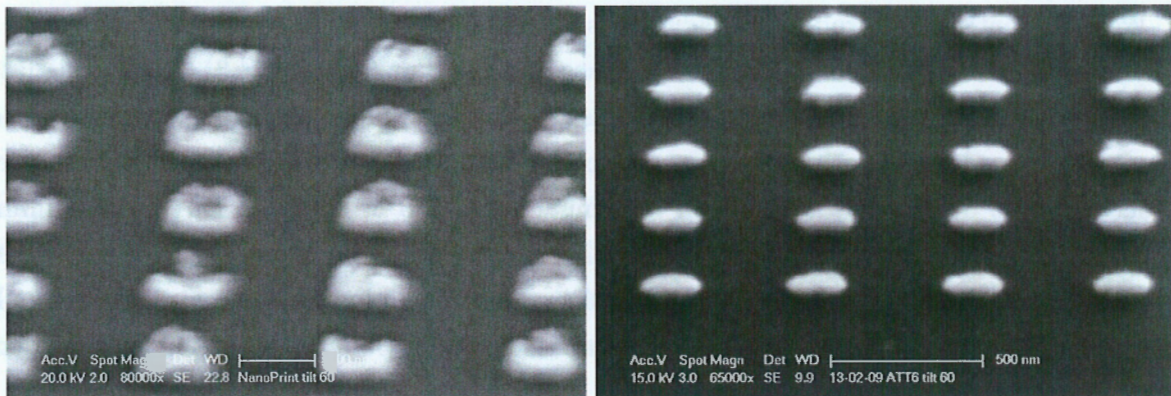


FIGURE 4.9 – Images MEB d'un échantillon non recuit (à gauche) et d'un échantillon recuit (à droite).

Les échantillons sur verre ont subi une étape de recuit visant à modifier et harmoniser la forme des plots d'or. Cette étape n'a pu être réalisée pour les substrats de silicium pour des raisons techniques. La conséquence est que les plots sur silicium ne présentent pas une forme géométrique susceptible de générer une résonance de plasmon de surface dans la même gamme de longueurs d'onde. Les assimiler à des objets cylindriques est sans conteste erroné. Une étape de recuit s'avère donc nécessaire pour remettre en forme les particules d'or afin de pouvoir espérer observer une résonance dans la gamme du visible.

Je voudrais également insister sur le fait que même si nous pouvions considérer ces nano-particules comme des cylindres, les simulations nous montrent que l'amplitude de la résonance est très faible en réflexion sur silicium comparée à la signature observée en transmission sur verre.

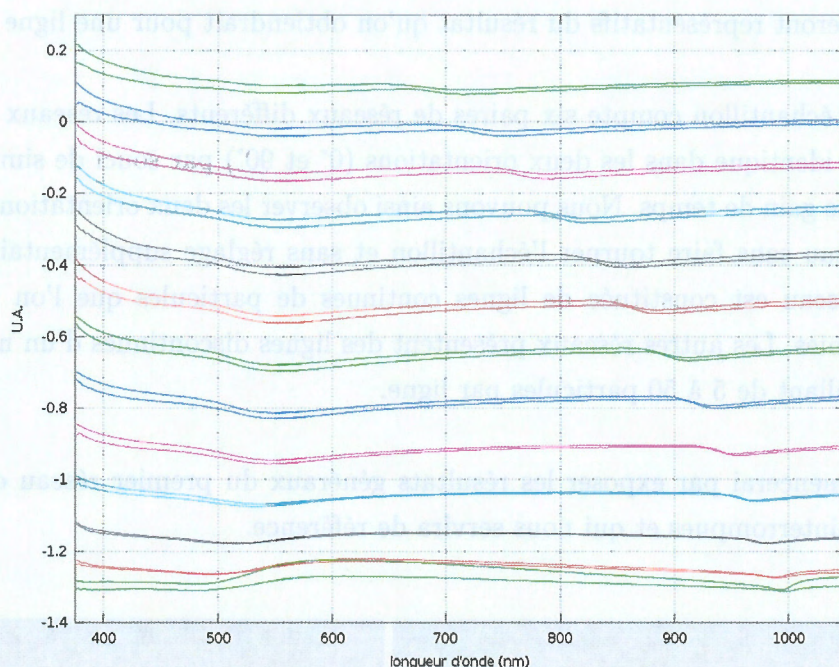


FIGURE 4.10 – Comparaison des mesures en polarisation P entre l'échantillon nu et avec complexe biotine/anti-biotine (l'intensité des courbes est décalée pour faciliter la comparaison).

Nous avons cependant voulu comparer les mesures entre l'échantillon nu et après fonctionnalisation avec un complexe biotine/anti-biotine. La figure 4.10 ne laisse pas apparaître de changement notable, seule l'intensité globale des courbes semblent avoir diminué entre les deux mesures, ce qui peut s'expliquer par une absorption supplémentaire induite par les couches biologiques.

En conclusion, ce type de réseau sur un substrat de silicium ne semble pas adapté à la détection de molécules en surface.

4.3 Réseaux de lignes de plots d'or

4.3.1 Description

Le deuxième type d'échantillons que nous avons fabriqué et étudié sont des réseaux de chaînes de plots nanométriques. Le diamètre des plots est de l'ordre de 130 nm , leur épaisseur de 50 nm et ils sont espacés d'environ 35 nm . Le réseau est formé par la succession des lignes avec un pas de 600 nm . La distance entre les lignes permet d'éviter des phénomènes de couplage entre elles. Nous espérons ainsi que les résultats sur l'ensemble

4.3. Réseaux de lignes de plots d'or

des lignes seront représentatifs du résultat qu'on obtiendrait pour une ligne unique.

Chaque échantillon compte six paires de réseaux différents. Les réseaux sont reproduits de manière identique dans les deux orientations (0° et 90°) par souci de simplification de la mesure et de gain de temps. Nous pouvons ainsi observer les deux orientations possibles pour chaque réseau sans faire tourner l'échantillon et sans réglage supplémentaire. La première paire de réseau est constituée de lignes continues de particules que l'on peut considérer comme infinies. Les autres réseaux présentent des lignes discontinues d'un nombre défini de particules allant de 5 à 50 particules par ligne.

Je commencerai par exposer les résultats généraux du premier réseau qui est composé de lignes ininterrompues et qui nous servira de référence.

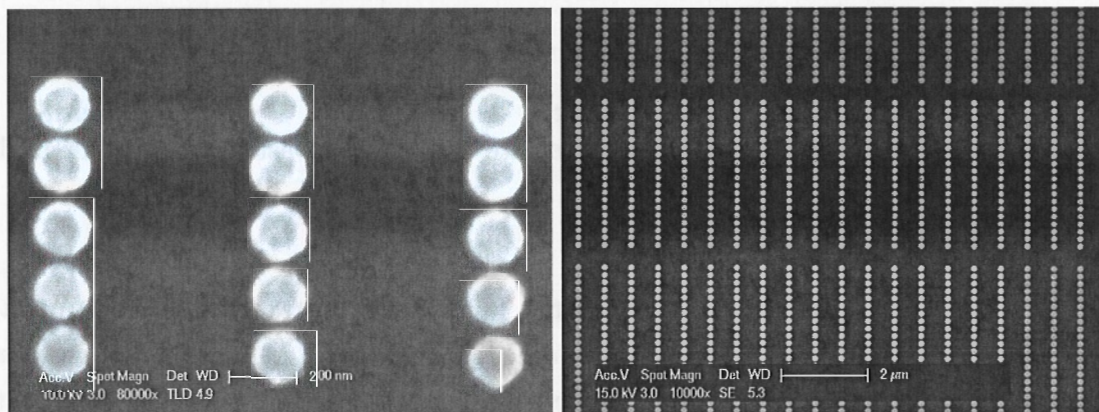


FIGURE 4.11 – Image MEB des réseaux de chaînes de particules.

4.3.2 Résultats

Les mesures en réflectométrie sur le réseau de référence sont présentées dans les pages suivantes (fig.4.12 et 4.13).

Pour mesurer la position spectrale des accidents sans être influencé par le bruit de mesure, chaque minimum et maximum est ajusté par un polynôme autour de sa position.

Du fait de leur évolution avec l'angle d'incidence, les différents accidents peuvent se

superposer. Leur amplitude peut, de plus, ne pas être suffisante ou être masquée par la réflectivité du silicium. Il ne sera donc pas toujours possible de relever avec précision la position des accidents pour l'ensemble des angles d'incidence.

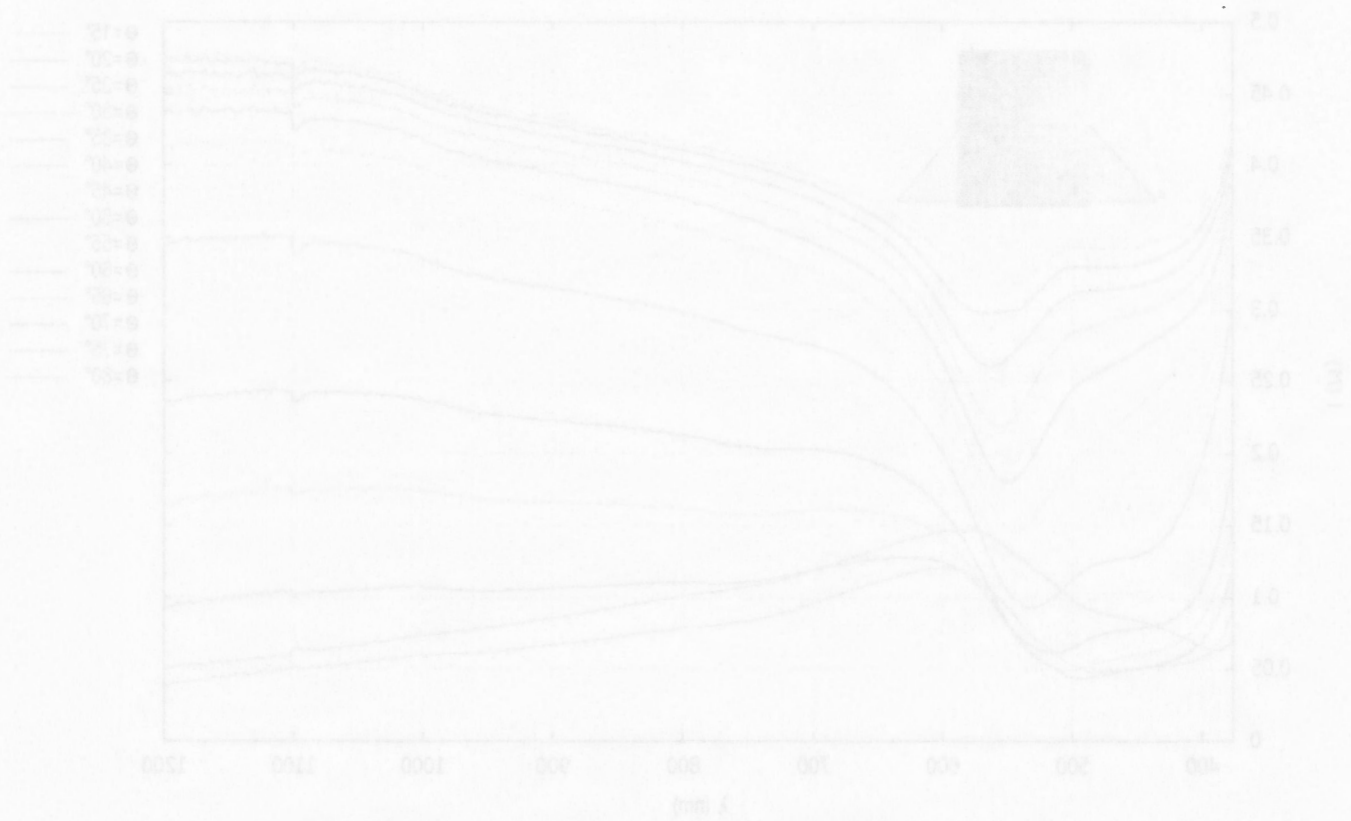
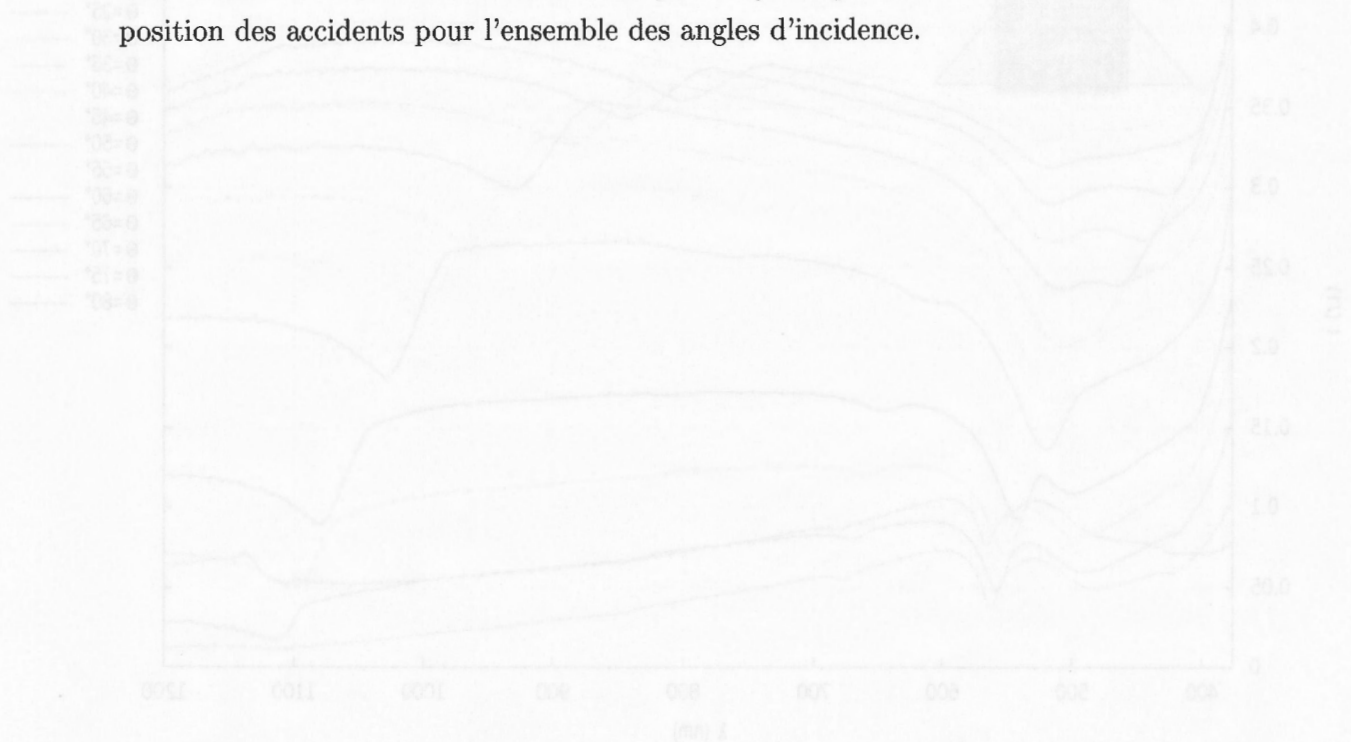


FIGURE 4.12 - Mesures angulo-spectrales sur les réseaux de plots en polarisation P avec une incidence orthogonale (en haut) et parallèle (en bas) aux lignes.

4.3. Réseaux de lignes de plots d'or

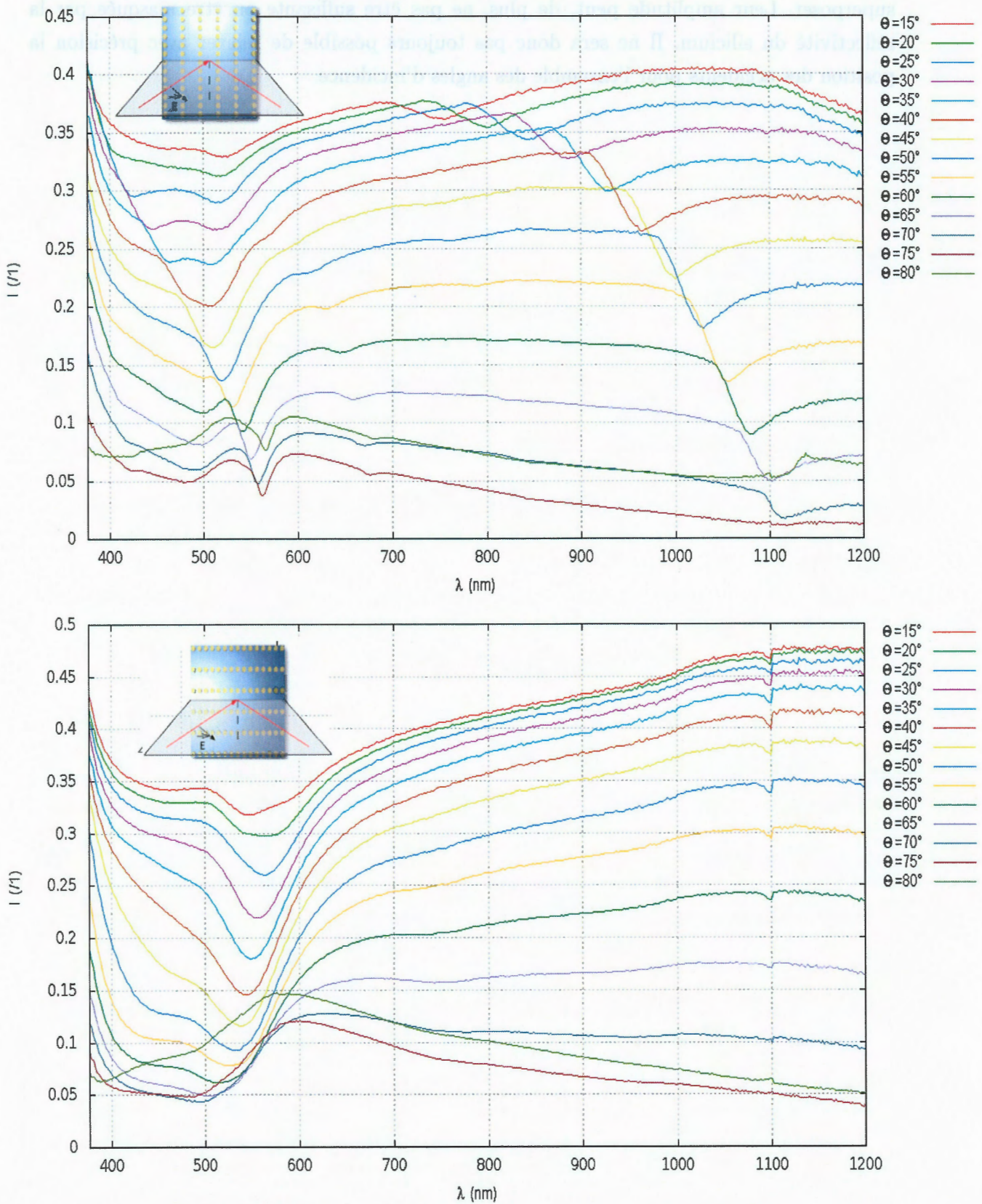


FIGURE 4.12 – Mesures angulo-spectrales sur les réseaux de plots en polarisation P avec une incidence orthogonale (en haut) et parallèle (en bas) aux lignes.

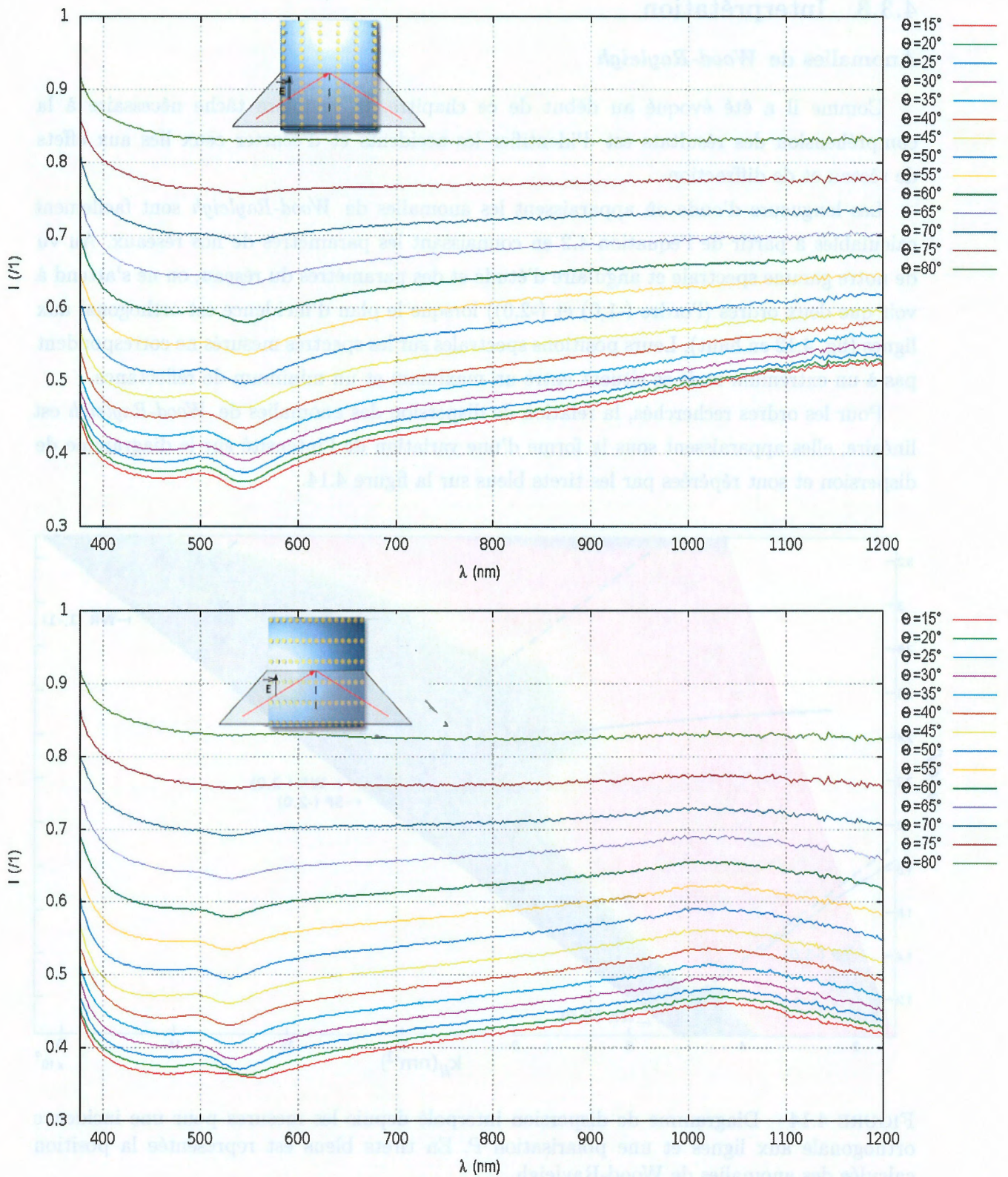


FIGURE 4.13 – Mesures angulo-spectrales sur les réseaux de plots en polarisation S avec une incidence orthogonale (en haut) et parallèle (en bas) aux lignes.

4.3.3 Interprétation

Anomalies de *Wood-Rayleigh*

Comme il a été évoqué au début de ce chapitre, la première tâche nécessaire à la compréhension des résultats est d'identifier les accidents et d'écartier ceux liés aux effets de réseau et de diffraction.

Les longueurs d'onde où apparaissent les anomalies de *Wood-Rayleigh* sont facilement calculables à partir de l'équation 4.2 en connaissant les paramètres de nos réseaux. Au vu de notre gamme spectrale et angulaire d'étude et des paramètres du réseau, on ne s'attend à voir que deux ordres (l'ordre (-1,0) et (-2,0)) lorsque le plan d'incidence est orthogonal aux lignes (fig. 4.12 en haut). Leurs positions spectrales sur les spectres mesurés ne correspondent pas à un extremum mais se situent entre un maximum et un minimum de réflectance.

Pour les ordres recherchés, la relation de dispersion des anomalies de *Wood-Rayleigh* est linéaire, elles apparaissent sous la forme d'une variation de l'intensité sur le diagramme de dispersion et sont repérées par les tirets bleus sur la figure 4.14.

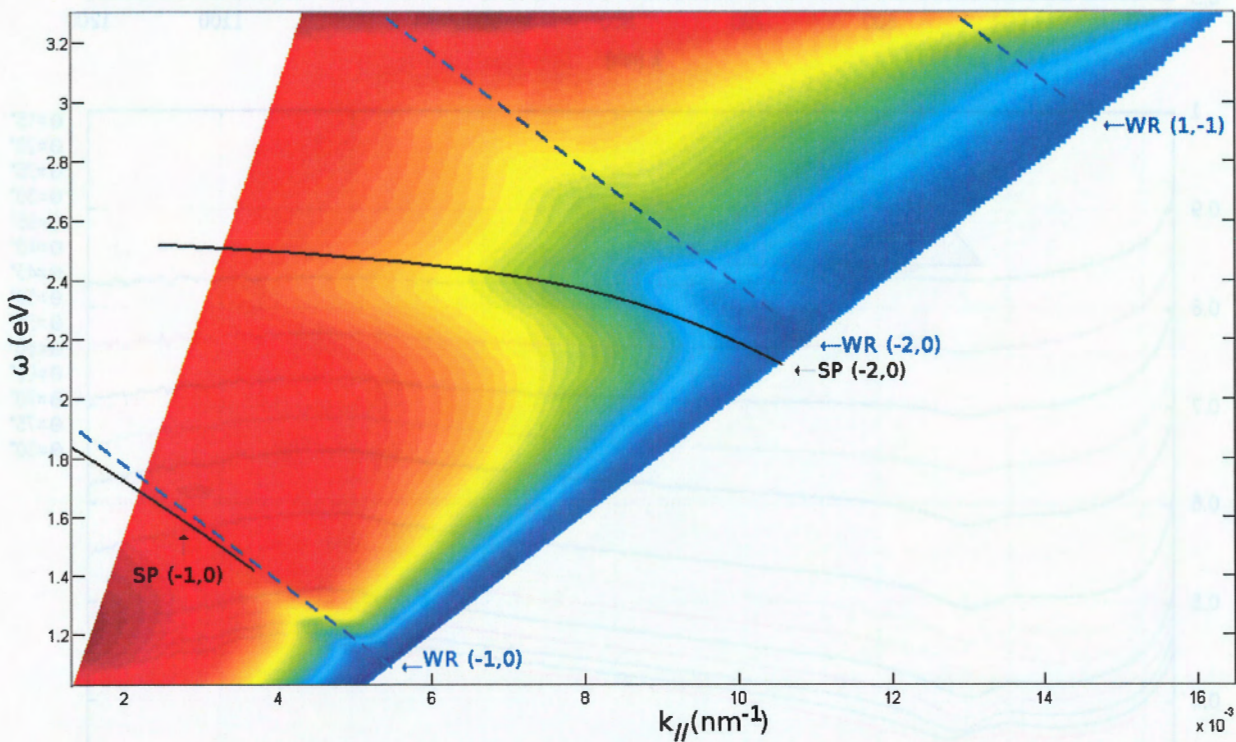


FIGURE 4.14 – Diagramme de dispersion interpolé depuis les mesures pour une incidence orthogonale aux lignes et une polarisation P. En tirets bleus est représentée la position calculée des anomalies de Wood-Rayleigh.

Un ajustement numérique simultanément sur les deux ordres $m_x=-2$ et $m_x=-1$ (fig.4.15)

permet de localiser sur les spectres leurs positions et de remonter aux paramètres réels du réseau. Le meilleur accord est obtenu pour un pas de réseau de ligne à ligne de $580 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. Ce résultat est inférieur au pas mesuré en microscopie électronique mais l'incertitude due à la difficulté de mesurer les contours mal définis des particules sur les images MEB peut s'évaluer à 20 nm .

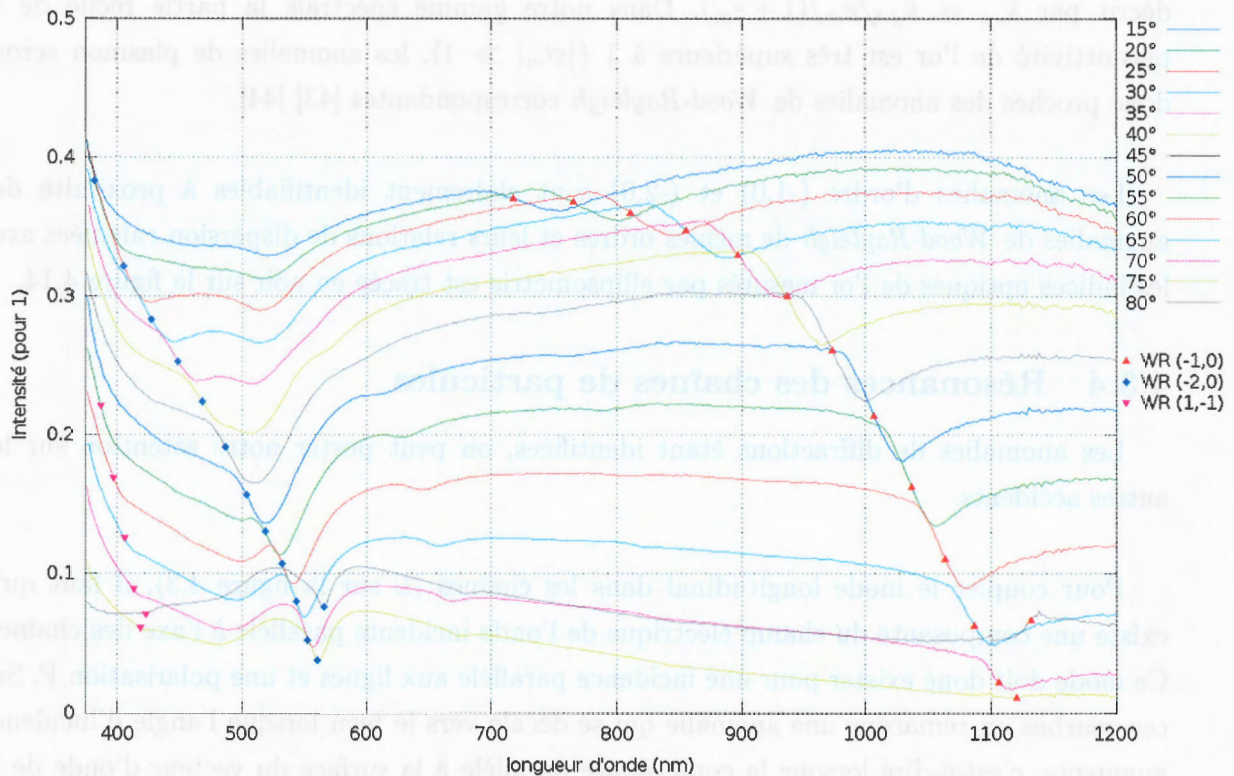


FIGURE 4.15 – Recherche par ajustement numérique des anomalies de *Wood-Rayleigh* sur le réseau de référence. Les points bleus représentent les positions des anomalies d'ordre (-2,0), les points magenta les anomalies d'ordre (1,-1) et les triangles rouges les anomalies d'ordre (-1,0) pour des périodes de réseau de $D_x = 580 \text{ nm}$ et $D_y = 180 \text{ nm}$.

L'ajustement numérique nous permet de distinguer, à la limite inférieure de notre gamme spectrale, l'apparition d'un troisième accident possédant la même dépendance linéaire qu'une anomalie de *Wood-Rayleigh* et pouvant correspondre à une anomalie d'ordre (1,-1).

Même s'il y a peu de doute au vu de leurs formes linéaires sur le diagramme de dispersion et de leurs positions que l'on pouvait prévoir avec les paramètres du réseau, il est possible de s'assurer rigoureusement de la nature de ces anomalies en vérifiant expérimentalement qu'elles correspondent à la disparition d'un ordre radiatif dans le champ réfléchi. Notre banc de réflectométrie permet une telle mesure (cf. chapitre 3.4), mais n'ayant pas eu le temps de

valider ce mode de fonctionnement, nous ne réaliserons pas ces mesures pour le moment.

Anomalies de *Wood*-plasmon

Le couplage par l'intermédiaire du réseau permet d'exciter des modes de plasmons conformément à l'équation 4.5. Le vecteur d'onde du plasmon à l'interface air/métal est décrit par $k_{sp} = k_{\parallel} \sqrt{\epsilon_m / (1 + \epsilon_m)}$. Dans notre gamme spectrale la partie réelle de la permittivité de l'or est très supérieure à 1 ($|\epsilon'_m| \gg 1$), les anomalies de plasmon seront donc proches des anomalies de *Wood-Rayleigh* correspondantes [43] [44].

Les anomalies d'ordre (-1,0) et (-2,0) sont clairement identifiables à proximité des anomalies de *Wood-Rayleigh* de mêmes ordres et leurs relations de dispersion calculées avec les indices optiques de l'or mesurés par ellipsométrie est tracée en noir sur la figure 4.14.

4.3.4 Résonances des chaînes de particules

Les anomalies de diffractions étant identifiées, on peut porter notre attention sur les autres accidents.

Pour coupler le mode longitudinal dans les chaînes (L sur la figure 4.3), il faut qu'il existe une composante du champ électrique de l'onde incidente parallèle à l'axe des chaînes. Ce mode doit donc exister pour une incidence parallèle aux lignes et une polarisation P. Sur ces courbes on remarque une anomalie qui se décale vers le bleu lorsque l'angle d'incidence augmente, c'est-à-dire lorsque la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde de la lumière incidente augmente (fig.4.16). La relation de dispersion de ce mode (fig.4.17) est similaire à celle du mode longitudinal décrit par *Crozier* [41] et *Gao* [39].

Pour coupler le premier mode transverse (T_1 sur la figure 4.3), il est cette fois nécessaire d'avoir une composante du champ électrique orthogonale à la chaîne. Une telle configuration peut être obtenue en incidence parallèle avec une polarisation S. On observe sur ces courbes un unique minima qui se décale vers le rouge lorsque k_{\parallel} augmente (fig.4.16). Sa relation de dispersion est, elle aussi, conforme aux modèles de la littérature (fig.4.17).

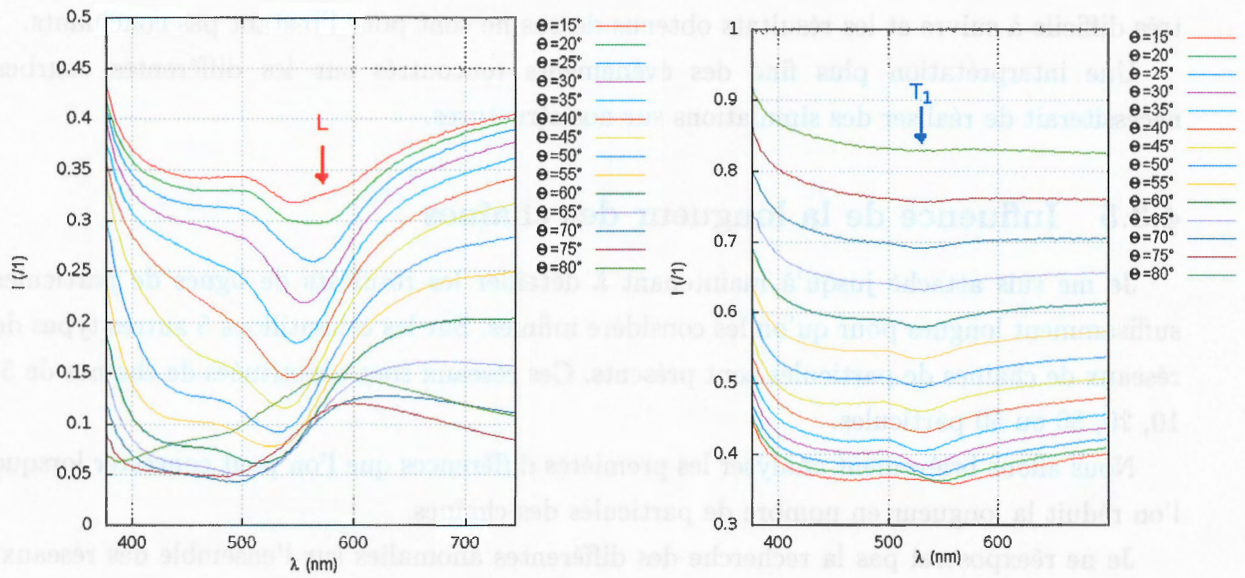


FIGURE 4.16 – Position du mode longitudinal sur les mesures en incidence parallèle aux lignes et en polarisation P (à gauche) et du mode transverse T_1 en polarisation S (à droite).

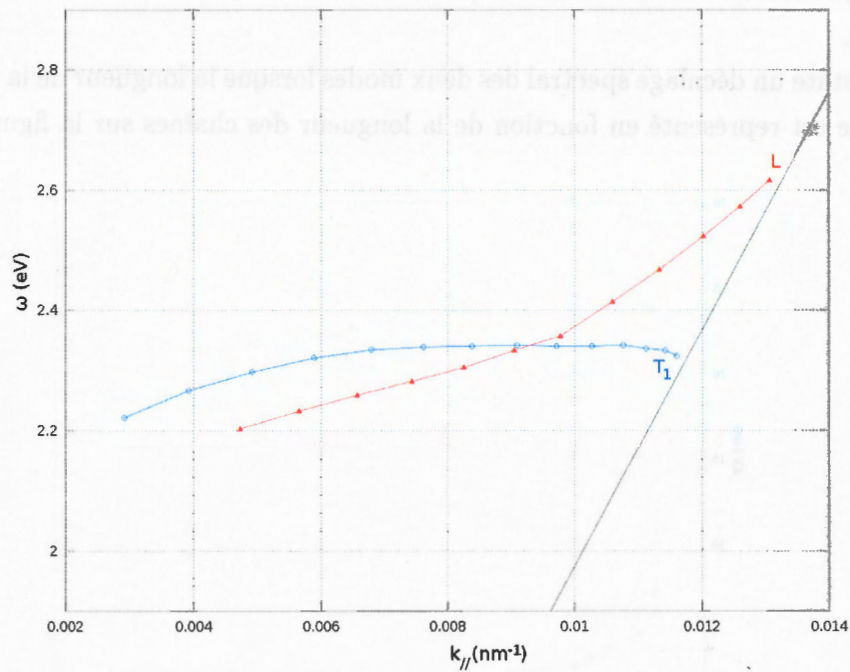


FIGURE 4.17 – Relations de dispersion des modes longitudinal L et transverse T_1 mesurés (le cône de lumière est réperé en noir).

Une anomalie précède le mode longitudinal sur la figure 4.16 (à gauche), elle pourrait correspondre au mode transverse T_2 . Mais son élargissement et sa faible amplitude la rendent

très difficile à suivre et les résultats obtenus dessus ne sont pour l'instant pas concluants.

Une interprétation plus fine des événements rencontrés sur les différentes courbes nécessiterait de réaliser des simulations sur nos structures.

4.3.5 Influence de la longueur des chaînes

Je me suis attaché jusqu'à maintenant à détailler les résultats de lignes de particules suffisamment longues pour qu'on les considère infinies. Sur les échantillons 5 autres types de réseaux de chaînes de particules sont présents. Ces réseaux sont constituées de chaînes de 5, 10, 20, 30 ou 50 particules.

Nous allons brièvement analyser les premières différences que l'on peut constater lorsque l'on réduit la longueur en nombre de particules des chaînes.

Je ne réexposerai pas la recherche des différentes anomalies sur l'ensemble des réseaux, la démarche étant systématiquement la même.

La modification de la longueur des chaînes doit avoir une incidence sur le couplage des dipôles portés par les particules. Nous nous sommes donc particulièrement intéressés aux modes longitudinaux et transverses $T1$ (le mode $T2$ étant plus difficile à mesurer car souvent très faible).

On constate un décalage spectral des deux modes lorsque la longueur de la chaîne diminue. Ce décalage est représenté en fonction de la longueur des chaînes sur la figure 4.18.

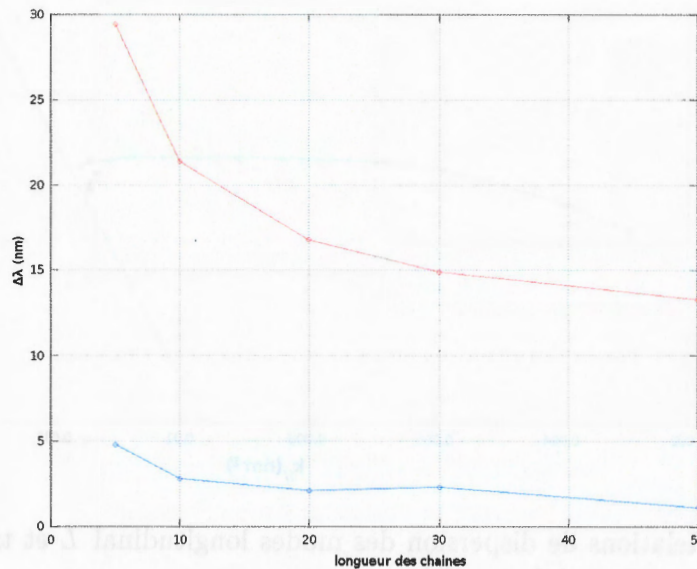


FIGURE 4.18 – Décalage spectral des minima de réflexion par rapport aux lignes continues à 60° , en fonction de la longueur des lignes (en rouge le mode L et en bleu le mode $T1$).

Lorsque la chaîne tend vers de grandes longueurs, le décalage tend asymptotiquement vers la position spectrale de la chaîne infinie ($\delta\lambda = 0$).

Pour le mode longitudinal, ce comportement est identique à celui déjà observé ou prédit sur des nanoparticules d'or ou d'argent par les équipes de *Maier* [45] ou de *Yan et Gao* [46].

Le mode transverse tend lui aussi vers une limite asymptotique mais a une tendance différente de ce qu'on peut trouver dans la littérature.

4.4 Conclusion

Pour obtenir des plots de formes et de tailles homogènes, régulièrement espacés sur de larges zones, il faut réaliser plusieurs calibrations et tentatives pour déterminer, puis affiner, les paramètres de lithographie électronique. La fabrication d'échantillons sans défaut a donc nécessité beaucoup de temps et les échantillons présentés dans ce chapitre sont les derniers que nous avons réalisés.

Parallèlement, le développement du banc de réflectométrie a consommé beaucoup de temps à cause des ajustements nécessaires et des tractations avec les fournisseurs pour régler les problèmes techniques liés au matériel. Il n'a donc pas été possible de faire une étude très poussée et complète de l'ensemble des échantillons.

Toutefois, plusieurs échantillons ont pu être mesurés. Il paraissait redondant de faire apparaître dans ce chapitre la totalité des mesures, mais je veux profiter de cette conclusion pour revenir sur les résultats obtenus et souligner un point important.

Tous les échantillons que nous avons pu analyser dans de bonnes conditions présentent des résultats similaires au premier abord. Mais il existe quelques différences notables. Les accidents observés sur les courbes se retrouvent sur tous les échantillons et il est toujours possible de les associer aux phénomènes qui les génèrent, mais ils peuvent être décalés spectralement de plusieurs nanomètres d'un échantillon à l'autre et avoir des intensités plus ou moins marquées. Cet effet s'explique par les légères différences dans le procédé de fabrication des plots. La modification de la dose peut, par exemple, modifier très sensiblement la taille des particules, mais les paramètres du réseau étant fixés par le même masque informatique pour tous les échantillons, l'augmentation ou la diminution du diamètre des particules modifie aussi l'espace qui les sépare. De fait, les conditions de couplage entre les particules changent également et finalement l'ensemble des paramètres influençant les plasmons de surface peuvent être sensiblement différents d'une structure à une autre.

Cette problématique révèle toute la difficulté d'une telle étude. Pour mener une étude fine et rigoureuse des résonances de plasmon de surface localisés sur ce type de structure, il est nécessaire de posséder une parfaite maîtrise non seulement de la théorie et de l'outil de mesure optique, mais aussi du procédé de fabrication des structures.

4.4. Conclusion

De plus, l'interprétation complète des résultats pourrait être largement confortée par les outils de simulation. Un logiciel de simulation numérique a été acquis par l'équipe entre autres dans ce but. Mais la mise en œuvre efficace de ce type d'outil nécessite une certaine expérience et beaucoup de prudence. De plus, les structures que nous fabriquons étant difficiles à simuler, en particulier à cause de la forme complexe des particules et du réseau, il n'a pas encore été possible d'obtenir des simulations utilisables.

Toutefois, les résultats déjà obtenus sont très encourageants et le banc de réflectométrie nous permet de discerner les différents modes susceptibles d'être excités sur nos structures.

Les paramètres adoptés pour nos réseaux ont essentiellement été choisis pour des raisons historiques. Ils permettaient de s'assurer que les anomalies de diffraction ne se superposeraient pas à la signature des particules uniques lorsqu'on réaliserait des mesures optiques en génération de second harmonique, la gamme spectrale disponible sur cet outil étant très étroite [38].

L'acquisition d'un laser femtoseconde accordable et l'amélioration du banc de SHG a levé cette limitation. Forts des premiers résultats obtenus avec ces réseaux, nous pouvons désormais envisager d'adapter la conception des motifs pour se placer dans les meilleures conditions pour observer les phénomènes qui nous intéressent.

Conclusion Générale

L'objectif général de ce travail de thèse était l'étude du développement d'un système complet de nanocapteurs optiques de type biopuce à résonance de plasmon de surface localisé. C'était un travail collaboratif et pluridisciplinaire qui regroupait les principales compétences scientifiques nécessaires à sa réalisation. Mais face à la complexité du dialogue entre les différents acteurs scientifiques du projet, nous avons recentré nos efforts sur la partie physique de l'étude des plasmons de surface sur des nanoparticules. Il a été en effet très difficile dans les premiers temps de réussir à établir un dialogue sain et productif entre les différents collaborateurs. La mise en adéquation des besoins et des attentes de chaque partie avec leurs compétences et leurs capacités respectives s'est avéré très difficile tant le langage et les concepts les plus élémentaires peuvent différer entre les différentes cultures scientifiques qui étaient réunies autour du projet. C'est malheureusement une difficulté majeure et récurrente dans ce type de projet qui se situe à l'interface de la physique, de la chimie et de la biologie et le principal frein à l'essor de nouvelles technologies dans ce domaine.

Mes travaux se sont donc très vite recentrés sur les aspects physique et plasmonique. L'objectif principal étant toujours à terme l'amélioration des techniques de détection biomoléculaire par l'utilisation de résonances de plasmon de surface localisé, nous avons choisi d'élargir nos recherches à l'étude plus générale des résonances de plasmon de surface localisé le long d'une chaîne de particules et à la possibilité d'intégrer pour la biodétection de nouveaux matériaux tels que le silicium.

La première partie de mon travail devait donc conduire au transfert des technologies de micro et nano-fabrication sur silicium sur des substrats de verre de manière à fournir une base de travail collective à l'ensemble des participants du projet.

Ces travaux ont permis à l'équipe et à la CTU d'acquérir de solides compétences en conception de micro et nano structures sur verre.

Cette capacité à concevoir des échantillons similaires indifféremment sur verre et sur silicium par des méthodes innovantes m'a donné la possibilité de comparer nos capacités à détecter l'influence d'une couche biologique par une méthode optique en champ lointain sur les différents substrats. J'ai pu ainsi mettre en relief les difficultés que représentent l'utilisation de substrats de silicium en réflexion pour un usage en tant que capteur biologique.

Les recherches et le travail menés en salle blanche nous ont enfin permis d'affiner notre maîtrise de la nanostructuration sur substrat de silicium. Nous avons démontré sur les échantillons élaborés par impression UV-NIL qu'il était difficile, compte tenu de la forme des nano-particules, d'avoir une réponse optique significative sans une étape de recuit. Ce travail doit maintenant être complété par une étude nanotechnologique des modifications de forme des nanostructures sous l'influence de cette étape de recuit. On pourra ainsi espérer harmoniser et uniformiser la forme des particules aussi bien à la surface d'un même réseau qu'entre les différents échantillons. Cela facilitera grandement la comparaison des résultats d'un échantillon à un autre et nous permettra d'accéder à une compréhension plus fine des phénomènes mis en jeu.

La seconde partie de mon travail portait sur l'amélioration et l'ajustement de notre banc de réflectométrie angulo-spectrale à polarisation variable. Les développements que j'ai apportés à ce montage expérimental nous offrent désormais la possibilité d'effectuer des mesures avec une grande précision et un grand degré de confiance sur les valeurs absolues de la réflectivité.

Les acquis en nano-fabrication et la validation du banc de mesure m'ont permis de converger vers l'étude du spectres en réflexion d'une chaîne de plots nanométriques. J'ai pu ainsi obtenir des cartographies angulo-spectrales de la réponse de réseaux de nanoparticules d'or sur silicium. Celles-ci font apparaître différents accidents dont l'origine a été attribuée soit à des anomalies de diffraction (*Wood-Rayleigh* et *Wood-Plasmon*) soit à des plasmons de surface localisés. J'ai notamment réussi à établir des diagrammes de dispersion expérimentaux de modes de couplage longitudinaux et transverses. Le développement de l'impression UV-NIL devrait permettre à terme de reproduire les structures étudiées sur différents types de substrat (isolant, métallique, semi-conducteur, ferroélectrique, transparent ou non). Nous pourrions ainsi valider les différentes théories ou modèles proposés pour la compréhension des propriétés de réseaux de nanoparticules [25] [47].

Enfin cette étude pose des bases solides au sein de l'IEF pour l'étude de nanocapteurs à résonance de plasmon de surface localisé. Le travail effectué permet maintenant de réfléchir aux optimisations possibles des structures, des paramètres de réseau et du choix du substrat dans le but de réaliser des nanocapteurs. Il devrait alors être possible d'exploiter au mieux les fortes exaltations du champ électrique au sein des assemblées de particules afin d'obtenir des détecteurs du très grande sensibilité.

Une partie de l'équipe travaillant actuellement sur l'étude des guides plasmoniques, une perspective importante de ce travail pourrait être l'étude et la réalisation de biocapteurs en

optique guidée. Il pourrait alors être envisageable de réaliser des biopuces à adressage optique et fortement miniaturisée sur des substrat comprenant des guides d'onde. La diminution de l'encombrement du système optique autour de la biopuce et l'intégration de telles puces pourrait trouver son application dans une nouvelle approche de type "lab-on-a-chip" où l'ensemble des systèmes d'analyse, de traitement et de réactions chimiques est intégré sur une puce unique.

Bibliographie

- [1] TONKS (L.) et LANGMUIR (I.), « Oscillations in ionized gases », *Phys. Rev.*, 1923.
- [2] RITCHIE (R. H.), « Plasma losses by fast electrons in thin films », *Physical Review*, vol. 116, juin 1957, p. 871-881.
- [3] POWELL (C.) et SWAN (J.), « Effect of oxidation on the characteristic loss spectra of aluminum and magnesium », *Physical Review*, vol. 118, Octobre 1950, p. 640-643.
- [4] STERN (B. A.) et FERRELL (R. A.), « Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas », *Phys. Rev.*, 1958.
- [5] FERRELL (R. A.) et STERN (B. A.), « Plasma resonance in the electrodynamic of metal films », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1963.
- [6] FERRARI (L.), SHUKIN (V.), CHIRIKOV (E.) et FECHENIGUE (P.), « Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons », *Reports on Progress in Physics*, 2007.
- [7] JACKSON (J. D.), *Classical electrodynamics*, John Wiley and Sons, Inc., 1999.
- [8] FATHEN (H.), « Surface plasmons », *Springer, Topics in Modern Physics*, vol. 111, 1988.
- [9] FERRELL (R. A.), « Predicted radiation of plasmon oscillations in metal films », *Physical Review*, vol. 111, 1958, p. 1214.
- [10] STERN (P.), « Polarizability of a two-dimensional electron gas », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 16, 1967, p. 546-548.
- [11] ALLEN (B. J.), TSUI (D.) et LOGAN (R.), « Observation of the two-dimensional plasmon in silicon inversion layers », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 38, 1977, p. 980-983.
- [12] NAKAO (T.), HILDEBRANDT (T.), HEWLER (M.) et HASEGAWA (S.), « Dispersion and damping of a two-dimensional plasmon in a metallic surface-state band », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, 2001, p. 2747-2750.
- [13] LOURTOUX (J.), BENVISTY (H.), BERGER (V.) et al., « Les cristaux photoniques en lumière en cage », *Éditions Lavoisier Paris*, 2003.
- [14] JOHNSON (P.) et CHRISTY (R.), « Optical constants of the noble metals », *Physical Review B*, vol. 6, n°12, 1972.

Bibliographie

- [1] TONKS (L.) et LANGMUIR (I.), « Oscillations in ionized gases », *Phys. Rev.*, 1929.
- [2] RITCHIE (R. H.), « Plasma losses by fast electrons in thin films », *Physical Review*, vol. 106, juin 1957, p. 874–881.
- [3] POWELL (C.) et SWAN (J.), « Effect of oxidation on the characteristic loss spectra of aluminum and magnesium », *physical Review*, vol. 118, Octobre 1960, p. 640–643.
- [4] STERN (E. A.) et FERRELL (R. A.), « Surface plasma oscillations of a degenerate electron gas », *Phys. Rev.*, 1960.
- [5] FERRELL (R. A.) et STERN (E. A.), « Plasma resonance in the electrodynamic of metal films », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1962.
- [6] PITARKE (J.), SILKIN (V.), CHULKOV (E.) et ECHENIQUE (P.), « Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons », *Reports on Progress in Physics*, 2007.
- [7] JACKSON (J. D.), *Classical electrodynamics*. John Wiley and Sons, Inc., 1999.
- [8] RAETHER (H.), « Surface plasmons », *Springer Tracts in Modern Physics*, vol. 111, 1988.
- [9] FERRELL (R. A.), « Predicted radiation of plasma oscillations in metal films », *Physical Review*, vol. 111, 1958, p. 1214.
- [10] STERN (F.), « Polarizability of a two-dimensional electron gas », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 18, 1967, p. 546–548.
- [11] ALLEN (S. J.), TSUI (D.) et LOGAN (R.), « Observation of the two-dimensional plasmon in silicon inversion layers », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 38, 1977, p. 980–983.
- [12] NAGAO (T.), HILDEBRANDT (T.), HENZLER (M.) et HASEGAWA (S.), « Dispersion and damping of a two-dimensional plasmon in a metallic surface-state band », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, 2001, p. 5747–5750.
- [13] LOURTIOZ (J.), BENISTY (H.), BERGER (V.) *et al.*, « Les cristaux photoniques ou la lumière en cage », *Edition Lavoisier Paris*, 2003.
- [14] JOHNSON (P.) et CHRISTY (R.), « Optical constants of the noble metals », *Physical Review B*, vol. 6, n° 12, 1972.

- [15] PALIK (E. D.), *Handbook of Optical Constants of Solids*. 1997.
- [16] ETCHEGOIN (P.), LE RU (E.) et MEYER (M.), « An analytic model for the optical properties of gold », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, 2006.
- [17] SMITH (G.), MAAROOF (A.) et GENTLE (A.), « Homogenized lorentz-drude optical response in highly nanoporous conducting gold layer produced by de-alloying », *Optics Communications*, vol. 271, 2006, p. 263–268.
- [18] VIAL (A.) et LAROCHE (T.), « Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for fdtd simulations », *Applied Physics B*, vol. 93, 2008, p. 139–143.
- [19] MAXWELL-GARNETT (J.), « Colours in metal glasses and in metallic films », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London.*, vol. A203, 1904, p. 385–420.
- [20] MIE (G.), « Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen », *Annalen der Physik*, vol. 330, 1908, p. 377–445.
- [21] BOHREN (C.) et HUFFMAN (D.), *Adsorption and Scattering of light by small particles*. Wiley, 1998.
- [22] FROHLICH (H.), *Theory Of Dielectrics*. Oxford University Press, 1949.
- [23] ASANO (S.) et YAMAMOTO (G.), « Light scattering by a spheroidal particles », *Applied Optics*, vol. 14, n° 1, 1975, p. 29–49.
- [24] PINCHUK (A.), HILGER (A.), VON PLESSEN (G.) et KREIBIG (U.), « Substrate effect on the optical response of silver nanoparticles », *Nanotechnology*, vol. 15, 2004, p. 1890–1896.
- [25] YAMAGUCHI (T.), YOSHIDA (S.) et KINBARA (A.), « Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films », *Thin Solid Films*, vol. 21, n° 1, 1974, p. 173–187.
- [26] BASSIL (N.), *Système de biopuce optique en temps réel : Application au diagnostic génétique*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud, 2005.
- [27] BIACORE, « BIAcore : <http://www.biacore.com> ».
- [28] DUVAL (A.), *Système de biopuces à imagerie plasmonique polarimétrique pour la caractérisation dynamique de l'anisotropie de films nano-fonctionnalisés et nano-structurés*. Thèse de doctorat, Institut d'Optique Graduate School, 2009.
- [29] DUVAL (A.), LAISNÉ (A.), POMPON (D.) *et al.*, « Polarimetric surface plasmon resonance imaging biosensor », *Optics Letters*, vol. 34, n° 23, 2009, p. 3634–3636.
- [30] LESUFFLEUR (A.), *Propriétés optiques linéaires et non linéaires de réseaux de nanostructures sub-longueurs d'onde en or*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud, 2005.

- [31] AZ 5214E Image Reversal Photoresist - Product Data Sheet.
- [32] PEREZ (J.) et ROMULUS (A.), *Thermodynamique, fondements et applications*. Edition Masson.
- [33] CHOU (S.), KRAUSS (P.) et RENSTROM (P.), « Sub-25 nm vias and trenches in polymers. », *Appl. Phys. Lett.*, 1995.
- [34] VOISIN (P.), *Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble, 2007.
- [35] CHOU (S.), KRAUSS (P.), ZHAND (W.) *et al.*, « Sub-10 nm imprint lithography and applications », *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1997.
- [36] HAISMA (J.), VERHEIJEN (M.), VAN DEN HEUVEL (K.) et VAN DEN BERG (J.), « Mold-assisted nanolithography : a process for reliable pattern fabrication », *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1996.
- [37] HAMOUDA (F.), BARBILLON (G.), HELD (S.) *et al.*, « Nanoholes by soft uv nanoimprint lithography applied to study of membrane proteins », *Microelectronic Engineering*, 2009.
- [38] LESUFFLEUR (A.), VANWOLLEGHEM (M.), GOGOL (P.) *et al.*, « Magneto-optical parameters of $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ and $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ ferromagnetic thin films for 1.3 μm integrated isolator », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 305, 2006, p. 284-290.
- [39] WEBER (W.) et FORD (G.), « Propagation of optical excitation by dipolar interactions in metal nanoparticles chains », *Physical Review B*, 2004.
- [40] PINCHUK (A. O.) et SCHATZ (G. C.), « Nanoparticle optical properties : Far- and near-field electrodynamic coupling in a chain of silver spherical nanoparticles », *Materials Science and Engineering B*, vol. 149, 2007, p. 251-258.
- [41] CROZIER (K.), TOGAN (E.), SIMSEK (E.) et YANG (T.), « Experimental measurement of the dispersion relations of the surface plasmon modes of metal nanoparticle chains », *Optics Express*, vol. 15, n° 26, 2007.
- [42] BARBILLON (G.), HAMOUDA (F.), HELD (S.) *et al.*, « Gold nanoparticles by soft uv nanoimprint lithography coupled to a lift-off process for plasmonic sensing of antibodies », *Microelectronic Engineering*, vol. 87, 2010.
- [43] MAYSTRE (D.) et NEVIÈRE (M.), « Sur une méthode d'étude théorique quantitative des anomalies de wood des réseaux de diffraction : Application aux anomalies de plasmons », *J. Optics*, 1977.
- [44] MAXIME (C.) et FICK (J.), « Surface plasmon polaritons in sub-wavelength metallic gratings studied by higher-order angle-resolved spectroscopy », *EPJ. Applied physics*, vol. 48, n° 1, 2009, p. 10901.

- [45] MAIER (S. A.), KIK (P. G.) et ATWATER (H. A.), « Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths : Estimation of waveguide loss », *Applied Physics Letters*, vol. 81, n° 9, 2002, p. 1714.
- [46] YAN (J.) et GAO (S.), « Plasmon resonances in linear atomic chains : Free-electron behavior and anisotropic screening of d electrons », *Physical Review B*, vol. 78, 2008.
- [47] KREIBIG (U.) et GENZEL (L.), « Optical absorption of small metallic particles », *Surface Science*, vol. 156, 1985, p. 678–700.
- [48] ALVES (L. C.), REIS (F.), TORRES (M. C.) *et al.*, « Spatial uniformity of the silicon photodiodes for establishment of spectral responsivity scale », *XIX IMEKO World Congress*, 2009.
- [49] AMMAR (M.), « Contribution à la réalisation et à la mise en oeuvre d'un système de biopuces optiques destinées aux secteurs biologique et biomédical », *Rapport Bibliographique de stage de DEA*, 2004.
- [50] ASPNES (D.), KINSBRON (E.) et BACON (D.), « Optical properties of Au : sample effects », *Physical Review B*, 1980.
- [51] ATAY (T.), SONG (J.-H.) et NURMIKKO (A. V.), « Strongly interacting plasmon nanoparticle pairs : From dipole-dipole interaction to conductively coupled regime », *Nano Letters*, vol. 4, n° 9, 2004, p. 1627–1631.
- [52] BAIDA (F. I.), VAN LABEKE (D.) et VIGOUREUX (J. M.), « Theoretical study of near-field surface plasmon excitation, propagation and diffraction », *Optics Communications*, 1999.
- [53] BARNES (W. L.), DEREUX (A.) et EBBESEN (T. W.), « Surface plasmon subwavelength optics », *Nature*, 2003.
- [54] BOBBERT (P.) et VLIEGER (J.), « The polarizability of a spheroidal particle on a substrate », *Physica A*, vol. 147, n° 1-2, 1987, p. 115–141.
- [55] BOECHAT (A. A.), SU (D.), HALL (D.) et JONES (J.), « Bend loss in large core multimode optical fiber beam delivery systems », *Applied Optics*, vol. 30, n° 3, 1991.
- [56] CAI (K.), MÜLLER (M.), BOSSERT (J.) *et al.*, « Surface structure and composition of flat titanium thin films as a function of film thickness and evaporation rate », *Applied Surface Science*, vol. 250, 2005, p. 252–267.
- [57] CAMPOS (J.), CORRONS (A.) et PONS (A.), « Response uniformity of silicon photodiodes », *Applied Optics*, vol. 27, n° 24, 1988.
- [58] CITRIN (D.), « Coherent excitation transport in metal-nanoparticle chains », *Nano Letters*, vol. 4, n° 9, 2009, p. 1561–1565.
- [59] CITRIN (D.), WANG (Y.) et ZHOU (Z.), « Far-field optical coupling to semi-infinite metal-nanoparticle chains », *JOSA B*, vol. 25, n° 6, 2008, p. 937–944.

- [60] COLLIN (S.), PARDO (F.) et PELOUARD (J.-L.). « Nanostructures métalliques pour applications photoniques ».
- [61] CORDELLE (J.), LAUDE (J.), PETIT (R.) et PIEUCHARD (G.), « Réseaux classiques - réseaux holographiques : Les questions d'efficacité et leurs conséquences en spectroscopie instrumentale », *Nouvelle Revue d'Optique Appliquée*, 1970.
- [62] DIONNE (J.), SWEATLOCK (L.) et ATWATER (H.), « Planar metal plasmon waveguides : frequency-dependent dispersion, propagation, localization, and loss beyond the free electron model », *Physical Review B*, 2005.
- [63] DURAK (M.), SAMADOV (F.), KAMURAN (A.) et TÜRKÖGLÜ (K.), « Spatial non-uniformity measurements of large area silicon photodiodes », *Turk J. Phys*, vol. 26, 2001, p. 375–379.
- [64] EUM (N.-S.), KIM (D.-E.), YEOM (S.-H.) *et al.*, « Variable wavelength surface plasmon resonance (spr) in biosensing », *BioSystems*, vol. 98, 2009, p. 51–55.
- [65] FANO (U.), « The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (sommerfeld's waves) », *Journal of the Optical Society of America*, vol. 31, 1941, p. 213.
- [66] FURUYA (K.) et SUEMATSU (Y.), « Random-bend loss in single-mode and parabolic-index multimode optical fiber cables », *Applied Optics*, vol. 19, n° 9, 1980.
- [67] GALL (J.) et PARDUE (M.), « Formation and detection of rna-dna hybrid molecules in cytological preparations », *PNAS*, 1969.
- [68] GAO (H.), HENZIE (J.), LEE (M. H.) et ODOM (T. W.), « Screening plasmonic materials using pyramidal gratings », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 105, 2008, p. 20146–20151.
- [69] GOMEZ RIVAS (J.), VECCHI (G.) et GIANNINI (V.), « Surface plasmon polariton-mediated enhancement of the emission of dye molecules on metallic gratings », *New journal of Physics*, 2008.
- [70] GORDON (R.), M. (H.), LEATHEM (B.) *et al.*, « Basis and lattice polarization mechanisms for light transmission through nanohole arrays in a metal film », *Nano Letters*, 2005.
- [71] GUILLET (Y.), *Dynamique de la réponse optique non-linéaire ultra-rapide d'une assemblée de nanoparticules d'or*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [72] GUZMAN (L.), MIOTELLO (A.), CHECCHETTO (R.) et ADAMI (M.), « Ion beam-induced enhanced adhesion of gold films deposited on glass », *Surface and Coatings Technology*, vol. 158-159, 2002, p. 558–562.

- [73] HAMOUDA (F.), BARBILLON (G.), GAUCHER (F.) et BARTENLIAN (B.), « Sub-200-nm gap electrodes by soft uv nanoimprint lithography using pdms mold without external pressure. », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 28, 2010, p. 82–85.
- [74] HOMOLA (J.), YEE (S. S.) et GAUGLITZ (G.), « Surface plasmon resonance sensors : review », *Sensors and Actuators B*, 1999.
- [75] JUPILLE (J.), « Les surfaces du verre : structure et physico-chimie », *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série IV, Physique, astrophysique*, vol. 2, n° 2, 2001, p. 303–320.
- [76] KAMBHAMPATI (D. K.) et KNOLL (W.), « Surface-plasmon optical techniques », *Current opinion in Colloid and Interface Science*, 1999.
- [77] KNOLL (B.) et KEILMANN (F.), « Enhanced dielectric contrast in scattering-type scanning near-field optical microscopy », *Optics Communications*, vol. 182, 2000, p. 321–328.
- [78] KRAVETS (V.), SCHEDIN (F.) et GRIGORENKO (A.), « Extremely narrow plasmon resonances based on diffraction coupling of localized plasmons in arrays of metallic nanoparticles », *Physical Review Letters*, vol. 101, 2008.
- [79] KRETSCHMANN (E.) et RAETHER (H.), « Plasmon resonance emission in solids », *Z. Naturforsch A.*, 1968.
- [80] KRISHNAN (A.), THIO (T.), KIM (T.) *et al.*, « Evanescently coupled resonance in surface plasmon enhanced transmission », *Opt. Comm.*, vol. 200, 2001, p. 1–7.
- [81] LAMPRECHT (B.), SCHIDER (G.), LECHNER (R.) *et al.*, « Metal nanoparticle gratings : Influence of dipolar particle interaction on the plasmon resonance », *Physical Review Letters*, vol. 84, n° 20, 2000, p. 4721.
- [82] LANCE KELLY (K.), CORONADA (E.), ZHAO (L. L.) et SCHATZ (G. C.), « The optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape, and dielectric environment », *J. Phys. Chem. B*, 2003.
- [83] LAZARIDES (A.), KELLY (L. K.), JENSEN (T.) et SCHATZ (G.), « Optical properties of metal nanoparticles and nanoparticle aggregates important in biosensors », *Journal of Molecular Structure*, vol. 529, 2000, p. 59–63.
- [84] LAZZARI (R.), SIMONSEN (I.), BEDEAUX (D.) *et al.*, « Polarizability of truncated spheroidal particles supported by a substrate : model and applications », *The European Physical Journal B*, 2001.
- [85] LEGAY (G.), *Analyse locale des sensibilités des lectures angulaire, spectroscopiques et ellipsométriques de la Résonance des Plasmons de Surface en vue de la miniaturation des biocapteurs optiques*. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2006.

- [86] LIN (C.-W.), CHEN (K.-P.), SU (C.-K. Ming-Chii Lee) et YANG (C.-C.), « Bio-plasmonics : Nano/micro structure of surface plasmon resonance devices for biomedicine », *Optical and Quantum Electronics*, 2005.
- [87] LÖFÅS, MALMQVIST (S.), RÖNNBERG (M.) *et al.*, « Bioanalysis with surface plasmon resonance », *Sensors and Actuators B*, 1991.
- [88] MAHAPATRO (A. K.), SCOTT (A.), MANNING (A.) et JANES (D. B.), « Gold surface with sub-nm roughness realized by evaporation on a molecular adhesion monolayer », *Applied Physics Letters*, vol. 88, 2006.
- [89] MARHABA (S.), *Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [90] MARQUIER (F.), GREFFET (J.), COLLIN (S.) *et al.*, « Resonant transmission through a metallic film due to coupled modes », *Optics Express*, 2005.
- [91] MORGAN (R.), BARTON (J.), HARPER (P.) et JONES (J.), « Wavelength dependence of bending loss in monomode optical fibers : effect of the fibre buffer coating », *Optics Letters*, vol. 15, n° 17, 1990.
- [92] MÄTZLER (C.), « Matlab functions for mie scattering and absorption version 2 », 2002.
- [93] NEVIÈRE (M.), MAYSTRE (D.) et VINCENT (P.), « Application du calcul des modes de propagation à l'étude théorique des anomalies des réseaux recouverts de diélectrique », *J. Optics*, 1977.
- [94] OTTO (A.), « Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection », *Z. Phys.*, 1968.
- [95] PARK (S. Y.) et STROUD (D.), « Surface-plasmon dispersion in chains of metallic nanoparticles : An exact quasistatic calculation », *Physical Review B*, vol. 69, 2004.
- [96] PASQUALE (A.) et KIM (J. K.), « The photolithography process ».
- [97] PINES (D.), « Collective energy losses in solids », *Rev. Mod. Phys.*, 1956.
- [98] PINES (D.) et BOHM (D.), « A collective description of electron interactions : Ii. collective vs individual particle aspects of the interactions », *Phys Rev*, 1952.
- [99] PRODAN (E.), P. (N.) et HALAS (N.), « Electronic structure and optical properties of gold nanoshells », *Nano letters*, 2003.
- [100] RAETHER (H.), *Excitation of plasmons and interband transitions by electrons*. Springer, 1980.
- [101] RECHBERGER (W.), HOHENAU (A.), LEITNER (A.) *et al.*, « Optical properties of two interacting gold nanoparticles », *Optics Communications*, 2003.
- [102] SCHRÖTER (U.) et HEITMANN (D.), « Grating couplers for surface plasmons excited on thin metal films in the kretschmann-raether configuration », *Physical Review B*, 1999.

- [103] SMITH (G.), VARGAS (W.), NIKLASSON (G.) *et al.*, « Optical properties of a pair of spheres : comparison of different theories », *Optics Communications*, 1995.
- [104] SU (K.), WEI (Q.) et ZHANG (X.), « Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles », *Nano letters*, 2003.
- [105] WEEBER (J.), DEREUX (A.), GIRARD (C.) *et al.*, « Optical addressing at the subwavelength scale », *Physical Review E*, 2000.
- [106] WILLIAMS (K. R.), GUPTA (K.) et WASILIK (M.), « Etch rates for micromachining processing - part ii », *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 12, n° 6, 2003.
- [107] WIND (M.), BOBBERT (P.) et VLIENER (J.), « Optical properties of 2d-systems of small particles on a substrate », *Physica A*, vol. 157, 1989, p. 269–278.
- [108] WOOD (R.), « On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum », *Proceedings of the Physical Society of London*, vol. 18, Juin 1902, p. 269–275.
- [109] XIAO (M.), ZAYATS (A.) et SIQUEIROS (J.), « Scattering of surface-plasmon polaritons by dipoles near a surface : Optical near-field localization », *Physical Review B*, 1997.
- [110] YANG (T.) et CROZIER (K. B.), « Dispersion and extinctions of surface plasmons in an array of gold nanoparticle chains : influence of the air/glass interface », *Optics Express*, vol. 16, n° 12, 2008.
- [111] « Affymetrix : <http://www.affymetrix.com> ».
- [112] *AZ 5214-E Photoresist - Material safety data sheet.*
- [113] « Approche expérimentale par les plasmons de surface ».
- [114] « Microfabrication - photolithography ».
- [115] « Nanogen : <http://www.nanogen.com> ».
- [116] « Recommended lithography procedure for az5214 resist ».

Liste des abréviations

LEOM Laboratoire d'Electronique Optoélectronique et Microsystème

CTU Centrale de Technologie Universitaire

MEB microscope électronique à balayage

IEF Institut d'Electronique Fondamentale

CGM Centre de Génétique Moléculaire

IOTA Institut d'Optique Théorique et Appliquée

HMDS HexaMethylDiSilazane

PGMEA Propylène Glycol Methyl Ether Acetate

EDI eau désionisée

UV-NIL Lithographie par nano impression assistée par ultraviolet

T-NIL Lithographie par nano impression thermique

PDMS Polydimethylsiloxane

SAM Self Assembled Monolayer

LSPR Localized Surface Plasmon Resonance

SPR Surface Plasmon Resonance

CAO Conception Assisté par Ordinateur

PMMA polyméthacrylate de méthyle

MIBK methyl isobutyl ketone

IPA alcool iso-propylique

CCD Charge-Coupled Device - dispositif à transfert de charge

GPIB General Purpose Interface Bus - IEEE-488

ADN Acide DésoxyriboNucléique

RCWA Rigorous Coupled-Wave Analysis

ARN Acide RiboNucléique

SHG Second Harmonic Generation

MMS Magnétisme Micro et nanoStructure

ATR Réflexion Totale Atténuée

TE Transverse Electrique

TM Transverse Magnétique

Table des figures

4 1.1 Schéma d'un film mince métallique entre deux milieux diélectriques

7 1.2 Propriétés électrodynamiques de l'or et de l'argent

13 1.3 Courbe de dispersion du plasmon de surface avec le modèle de Drude. En rouge la relation du plasmon de surface, en bleu le cône de lumière dans l'air et en noir l'asymptote du plasmon de surface à $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_2}}$

9 1.4 Schéma d'un film mince métallique entre deux milieux diélectriques

10 1.5 Configuration d'Orlo (à gauche) et de Kretschmann (à droite)

14 1.6 Courbes de la hauteur incidente par un réseau

17 1.7 Partie réelle (en haut) et imaginaire (en bas) des permittivités de l'or fines

18 des différents modèles ou indices optiques expérimentaux disponibles

18 1.8 Diagramme de dispersion du plasmon de surface en utilisant les différents modèles ou indices optiques expérimentaux disponibles

19 1.9 Partie réelle des permittivités mesurées de deux métaux d'or à deux vitesses de dépot différentes

19 1.10 Coupe de l'ouvrage datant de IV^e siècle ap. J.C. Extrait du British Museum (réflexion à gauche et par l'intérieur (transmission) à droite (British Museum))

19 1.11 Schéma d'une particule ellipsoïdale

21 1.12 Schéma d'une particule cylindrique

21 1.13 Schéma d'une particule sur un substrat

21 1.14 À gauche représentation d'une nanoparticule (en bleu) liée à son substrat métallique (en rouge). À droite, schéma d'un antenne lié à son substrat

24 1.15 Schéma de la configuration de l'antenne et de l'excitation de l'antenne par un faisceau de lumière

26 1.16 Illustration du fonctionnement et de l'excitation d'une nanoparticule d'ADN en fluorescence (à gauche) et image de la surface d'une nanoparticule d'ADN (à droite)

26 1.17 Schéma de fonctionnement d'une nanoparticule à résonance de plasmon de surface (à gauche) et photo de la surface d'une nanoparticule à résonance de plasmon de surface latérale par l'excitation

Table des figures

1.1	4
1.2	Propriétés électroniques de l'or et de l'argent.	7
1.3	Courbe de dispersion du plasmon de surface avec le modèle de <i>Drude</i> . En rouge la relation du plasmon de surface, en bleu le cône de lumière dans l'air et en noir l'asymptote du plasmon de surface à $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$	7
1.4	Schéma d'un film mince métallique entre deux milieux diélectriques.	9
1.5	Configuration d' <i>Otto</i> (à gauche) et de <i>Kretschmann</i> (à droite).	10
1.6	Couplage de la lumière incidente par un réseau.	11
1.7	Partie réelle (en haut) et imaginaire (en bas) des permittivités de l'or tirés des différents modèles ou indices optiques expérimentaux disponibles.	12
1.8	Diagramme de dispersion du plasmon de surface en utilisant les différents modèles ou indices optiques expérimentaux disponibles.	13
1.9	Partie réelle des permittivités mesurés de deux dépôts d'or à deux vitesses de dépôt différentes.	14
1.10	Coupe de Lycurgus datant du IV ^e Siècle ap J.C. Eclairée depuis l'extérieur (réflexion) à gauche et par l'intérieur (transmission) à droite (British Museum).	15
1.11	Schéma d'une particule ellipsoïdale.	18
1.12	Schéma d'une particule cylindrique.	19
1.13	Schéma d'une particule sur un substrat.	21
1.14	A gauche, représentation d'une enzyme (en bleu) liée à son substrat spécifique (en rouge). A droite, schéma d'un anticorps lié à son antigène.	23
1.15	24
1.16	Illustration du fonctionnement et de l'utilisation d'une biopuce à ADN en fluorescence (à gauche) et image de la surface d'une biopuce à fluorescence (à droite).	25
1.17	Schéma de fonctionnement d'une biopuce à résonance de plasmon de surface [27] (à gauche) et photo de la surface d'une biopuce à résonance de plasmon de surface fabriquée par <i>GenOptics</i>	26

1.18	Simulations réalisées à IOTA de la réflectivité spectrale (à gauche) et angulaire (à droite) pour une structure de verre SF10/Chrome (2nm)/Or (48nm)/diélectrique ($n_d = 1.33$) en bleu et pour la même structure avec un dépôt de 10 nm de matériau d'indice $n_d = 1.48$ [28]. Les inserts représentent les variations de réflectivité induites par le passage de la courbe bleue à la courbe rouge.	27
1.19	Illustration de la surface d'une biopuce à anticorps basé sur les plasmons de surface localisés.	28
2.1	Schéma d'une électrode pour pulvérisation cathodique	35
2.2	Schéma de principe d'une enceinte de pulvérisation cathodique	35
2.3	Schéma d'un bâti de dépôt par évaporation	36
2.4	Principe de l'évaporation par faisceau d'électrons.	37
2.5	Mesure de l'épaisseur de l'or et du titane réalisée par génération de plasmon de surface à IOTA. Présentation du montage expérimental de IOTA (à gauche), mesure sur nos films (à droite).	39
2.6	Méthode d'enduction de la résine par centrifugation.	41
2.7	Description schématique de la méthode de "lift-off".	42
2.8	Profil d'une résine après lithographie en fonction de la distance entre le masque et la surface de l'échantillon.	43
2.9	Problème posé par la présence de solvant dans la résine. La résine sous le solvant n'est pas insolée car le solvant absorbe les ultraviolets.	44
2.10	Observations MEB des motifs de résine de $1,5 \mu\text{m}$	45
2.11	Observations MEB des motifs de résine de $0,9 \mu\text{m}$	46
2.12	Structures d'or sur verre SF11 disposée sur le prisme pyramidal du banc d'optique anisotrope de IOTA.	46
2.13	Principe de fonctionnement de la lithographie électronique.	48
2.14	Observations MEB de réseaux de plots d'or déformés par un mauvais réglage du stigmatisme avant la lithographie, les structures sont déformées.	48
2.15	Observations MEB de réseaux de plots d'or interconnectés.	49
2.16	Image MEB du moule pour UV-NIL gravé dans le silicium.	51
2.17	Fabrication d'un moule en PDMS.	52
2.18	Description du procédé de nano impression assisté par UV.	52
2.19	Matrices de plots nanométriques réalisées par UV-NIL observées par MEB.	53
2.20	Trous nanométriques obtenus par soft UV-NIL dans le cadre de travaux sur l'étude de membranes cellulaires au sein de l'équipe [37].	54
2.21	Un exemple de molécule SAM simple, l'octadécane-thiol.	55
2.22	Fonctionnalisation de la surface d'or par un film moléculaire monocouche.	56

3.1	Montage Isolaser.	58
3.2	Schéma optique du banc ISOLASER.	60
3.3	Schéma du monochromateur iHR320.	62
3.4	Mesures avec le détecteur silicium de l'intensité reçue en fonction de la longueur d'onde et du filtre utilisé. En rouge, le spectre sans filtre. Avec le 1 ^{er} filtre en vert et le second en bleu.	63
3.5	Représentation schématique des phénomènes de fuites dans la fibre optique dues aux courbures lors des déplacements. En haut le cas idéal d'une fibre sans courbure, en bas le cas d'une forte courbure de la fibre, certains modes peuvent s'échapper.	65
3.6	Mise en évidence d'artefacts de mesure dus à une torsion excessive de la fibre optique en entrée du collimateur. Les pertes dans la fibre font apparaître des oscillations pseudo-périodiques à certaines longueurs d'onde.	65
3.7	Méthode de réglage de l'alignement de la source. Les coordonnées du spot sont notées lorsque la caméra est à la position <i>a</i> puis la caméra en position <i>b</i> , on règle l'inclinaison de la source de sorte à ce que le spot retrouve sa position. On reproduit ces étapes jusqu'à obtenir un alignement qu'il n'est plus possible de corriger.	67
3.8	Représentation du champ électrique pour une onde électromagnétique polarisée rectilignement en polarisation S (à droite) et P (gauche).	69
3.9	Mesure d'une loi de <i>Malus</i> à Brewster sur un échantillon de silicium avec un film de silice. En noir courbe brute, en rouge courbe corrigée.	70
3.10	Schéma du polariseur à prisme rochon. Il se compose de deux prismes en matériaux biréfringents accolés, la lumière incidente est séparée en deux faisceaux de lumière polarisés rectilignes avec deux directions de polarisation orthogonales entre elles. Contrairement aux prismes de <i>Wollaston</i> , le premier faisceau reste parallèle à l'axe optique tandis que l'autre ressort avec un angle.	71
3.11	Mesure de la position au niveau du détecteur avec une erreur de parallaxe (à gauche). Conséquence sur la mesure (à droite), le spot focalisé sur le détecteur n'est pas fixe. La première partie est réalisée avec les détecteurs silicium et la deuxième partie de la courbe, après 1000 <i>nm</i> , avec les détecteurs GaAs dont la surface a une réponse beaucoup plus homogène que les détecteurs Si.	73
3.12	Méthode de réglage du parallaxe.	74
3.13	Schéma de la table de l'échantillon.	77
3.14	Représentation dans le plan d'un défaut de planéité de l'échantillon.	78
3.15	Méthode de réglage de la planéité. Un faisceau laser est projeté sur la surface en rotation et décrit alors une ellipse. La planéité est ensuite réglée en ramenant le spot laser au centre de l'ellipse.	78

Table des figures

3.16	Représentation dans le plan d'un défaut de réglage en profondeur.	79
3.17	Description de la chaîne d'automatisation d'ISOLASER.	80
3.18	Aperçu du programme de contrôle des mesures spectroscopiques en angle d'incidence et polarisation variables.	83
3.19	Mesure du déplacement du spot focalisé à la position du détecteur lorsque l'angle d'incidence varie.	85
3.20	Rapport des réponses des détecteurs en fonction de l'intensité entrante.	86
3.21	Comparaison avec la simulation (lignes continues) d'une mesure (ronds) avec le détecteur silicium en polarisation S sur un film de silice sur silicium réalisé à la CTU.	88
4.1	Schéma de la surface d'un réseau.	94
4.2	Relation de dispersion pour une chaîne infinie de particules d'argent de 50 nm de diamètre tirée de [39].	96
4.3	Schéma de l'orientation des moments dipolaires des particules pour les différents modes possibles : longitudinal (L), tranverse 1 (T1) et tranverse 2 (T2).	97
4.4	Image MEB des réseaux sur verre étudiés.	97
4.5	Image MEB des plots composant les réseaux (à gauche) et observation de l'échantillon monté sur le banc optique à travers un téléobjectif durant le réglage de la focalisation (à droite).	98
4.6	Mesures en transmission réalisées sur les échantillons de plots d'or fonctionnalisés sur substrat de verre.	99
4.7	Mesures en réflectométrie spectroscopique sur les échantillons de plots d'or sur silicium avant fonctionnalisation. En polarisation P (en haut) et S (en bas).	100
4.8	Simulations réalisées pour un réseau carré infini de plots d'or cylindriques (polarisation P à gauche et S à droite).	101
4.9	Images MEB d'un échantillon non recuit (à gauche) et d'un échantillon recuit (à droite).	102
4.10	Comparaison des mesures en polarisation P entre l'échantillon nu et avec complexe biotine/anti-biotine (l'intensité des courbes est décalée pour faciliter la comparaison).	103
4.11	Image MEB des réseaux de chaînes de particules.	104
4.12	Mesures angulo-spectrales sur les réseaux de plots en polarisation P avec une incidence orthogonale (en haut) et parallèle (en bas) aux lignes.	106
4.13	Mesures angulo-spectrales sur les réseaux de plots en polarisation S avec une incidence orthogonale (en haut) et parallèle (en bas) aux lignes.	107

4.14 Diagramme de dispersion interpolé depuis les mesures pour une incidence orthogonale aux lignes et une polarisation P. En tirets bleus est représentée la position calculée des anomalies de Wood-Rayleigh. 108

4.15 Recherche par ajustement numérique des anomalies de *Wood-Rayleigh* sur le réseau de référence. Les points bleus représentent les positions des anomalies d'ordre (-2,0), les points magenta les anomalies d'ordre (1,-1) et les triangles rouges les anomalies d'ordre (-1,0) pour des périodes de réseau de $D_x = 580nm$ et $D_y = 180nm$ 109

4.16 Position du mode longitudinal sur les mesures en incidence parallèle aux lignes et en polarisation P (à gauche) et du mode transverse $T1$ en polarisation S (à droite). 111

4.17 Relations de dispersion des modes longitudinal L et transverse $T1$ mesurés (le cône de lumière est repéré en noir). 111

4.18 Décalage spectral des minima de réflexion par rapport aux lignes continues à 60° , en fonction de la longueur des lignes (en rouge le mode L et en bleu le mode $T1$). 112

Annexes

Annexes

<

Procédé de fabrication de structure d'or
sur verre par lithographie optique

Procédé de fabrication de structure d'or
sur verre par lithographie optique

Traitement des substrats de verre.

Il est préférable de conserver les substrats de verre à l'air de l'air de l'humidité dans un dessiccateur par exemple, avant leur utilisation.

Nettoyage

Opérer les étapes suivantes au bords suffisant de fois pour supprimer toute trace visible de la surface et afin de dégraisser la surface et d'éliminer les pollutions atmosphériques :

- Bain de 5 min de trichloroéthylène à 50°C
- Bain de 5 min dans l'acétone avec ultrasons
- Rincage de 5 min à l'éthanol
- Rincage de 5 min dans le jet à débordement d'eau déionisée
- Séchage sous jet d'air

Il est conseillé d'être rapide et soigneux durant le séchage pour éviter la formation de traces à la surface.

Encreusement

Les échantillons doivent préalablement être déshydratés pendant 5 à 15 min par un recuit à 100°C.

L'encreusement avec la résine AZ314E nécessite de respecter scrupuleusement les étapes suivantes :

- Enduction en spincoating avec du HMDS avec une accélération de 4000 tours/minutes/secondes, une vitesse de 6000 tours/minutes/secondes et une durée de 30 secondes
- Enduction de la résine AZ314E : accélération 4000 tours/minutes/secondes, vitesse 6000 tours/minutes/secondes, temps 30 secondes

- Prendre recuit pour l'évaporation des solvants à 95°C pendant 3 min.

Insolation

- Insolation avec le masque en contact sec avec une énergie constante de 15 mJ/cm².

Traitement des substrat de verre.

Il est préférable de conserver les substrats de verre à l'abris de l'air et de l'humidité dans un dessiccateur par exemple, avant leur utilisation.

Nettoyage

Opérer les étapes suivantes un nombre suffisant de fois pour supprimer toute trace visible de la surface et afin de dégraisser la surface et d'éliminer les pollutions atmosphériques :

- Bain de 5 min de trichloréthylène à 80°C.
- Bain de 5 min dans l'acétone avec ultrasons
- Rinçage de 5 min à l'éthanol
- Rinçage de 5 min dans le bac à débordement d'eau désionisée
- Séchage sous jet d'azote

Il est nécessaire d'être rapide et soigneux durant le séchage pour éviter la formation de traces à la surface.

Enrésinement

Les échantillons doivent préalablement être déshydrater pendant 5 à 15 min par un recuit à 150°C.

L'énrésinement avec la résine AZ5214E nécessite de respecter scrupuleusement les étapes suivantes :

- Enduction en spincoating avec du HMDS avec une accélération de 4000 tours/minutes/secondes, une vitesse de 6000 tours/minutes/secondes et une durée de 30 secondes
- Enduction de la résine AZ5214E : accélération 4000 tours/minutes/secondes, vitesse 6000 tours/minutes/secondes, temps 30 secondes
- Premier recuit pour l'évaporation des solvant à 95°C pendant 3 min.

Insolation

- Insolation avec le masque en contact vacuum à énergie constante de 15 mJ.cm^{-2}

- Recuit d'inversion sur plaque chauffante : 120 °C - 2 min
- Insolation pleine plaque : 200 mJ.cm⁻² soit 14,3 secondes

Developpement

- 20 secondes dans une solution 1 :1 d'AZ developper

Dépôt d'or

Les dépôts métallique sont effectués avec l'évaporateur à faisceau d'électrons *Plassys*.

- Dépôt de 5 nm de titane à la vitesse de 0.2 nm.s⁻¹ dans un vide d'environ 1.10⁻⁷torr
- Dépôt de 50 nm d'or à la vitesse de 0.5 nm.s⁻¹ dans un vide d'environ 1.10⁻⁷torr

Lift-off

L'or en excès est enfin retiré par lift-off dans un bain d'acétone.

Il faut veiller à ce que l'or ne se recolle pas par capillarité à la surface de verre, l'idéal étant de procéder au lift-off avec un porte-échantillon permettant de garder les échantillons face vers le bas.

- Recuit d'inversion sur plaques chauffées : 120 °C - 2 min
- Inactivation plasma pur : 300 mT cm⁻² soit 14,3 secondes

Development

- 30 secondes dans une solution 1:1 d'AZ developper

Dépôt d'or

- Les dépôts métalliques sont effectués avec l'équipement à faisceau d'électrons Plasma
- Dépôt de 2 nm de titane à la vitesse de 0,2 nm s⁻¹ dans un vide d'environ 1.10⁻⁷ Torr
- Dépôt de 50 nm d'or à la vitesse de 0,5 nm s⁻¹ dans un vide d'environ 1.10⁻⁷ Torr

Détails du matériel d'ISOLASER

Le revêtement est effectué par lift-off dans un bain d'acétone. Il faut veiller à ce que l'or ne se recolle pas par capillarité à la surface du verre. L'isolant de protection au lift-off avec un porte-échantillon personnalisé de hauteur de 5 mm est utilisé.

Optiques

Source

Source XENON 75 W fibrée et optimisée en flux lumineux Jobin Yvon. Largeur spectrale **300-1900 nm**.

Fibre VIS-NIR de 1000 μm de coeur en connecteurs SMA.

Monochromateur

Monochromateur iHR320 de Jobin Yvon comprenant :

- une adaptation fibre optique achromatique par miroir sphérique (grandissement = 1).
- une fente d'entrée contrôlée par ordinateur (0 à 2mm par pas de 2 μm).
- une tourelle de rotation pour 3 réseaux.
- une fente de sortie axiale contrôlée par ordinateur (0 à 2mm par pas de 2 μm).
- un réseau holographique 1200traits.mm⁻¹ blazé à 500 nm (gamme spectrale 300 à 1200 nm).
- un réseau holographique 950traits.mm⁻¹ blazé à 900 nm (gamme spectrale 700 à 1700 nm).
- une roue à filtres à 5 positions.
- un filtre passe-haut 550 nm.
- un filtre passe-haut 1000 nm.

Détecteur visible

Détecteur solide silicium de 2,5 mm de diamètre avec traitement UV intégré dans un boîtier refroidi par un étage peltier avec préamplification (gamme spectrale : 200 à 1100 nm).

Détecteur infrarouge

Détecteur solide indium galium arsenide de 2,0 *mm* de diamètre intégré dans un boîtier refroidi par un étage peltier avec préamplification (gamme spectrale : 800 à 1650 *nm*).

Polariseur

Polariseur rochon MgF₂ (gamme spectrale : 190 à 2100 *nm*).