

**Titre:** Intégration sur silicium de capteurs plasmoniques à base de  
Title: nanostructures périodiques

**Auteur:** Laurent Guyot  
Author:

**Date:** 2011

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Guyot, L. (2011). Intégration sur silicium de capteurs plasmoniques à base de  
Citation: nanostructures périodiques [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de  
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/716/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/716/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Michel Meunier  
Advisors:

**Programme:** Génie physique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

INTÉGRATION SUR SILICIUM DE CAPTEURS PLASMONIQUES À BASE  
DE NANOSTRUCTURES PÉRIODIQUES

LAURENT GUYOT

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)

DÉCEMBRE 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

INTÉGRATION SUR SILICIUM DE CAPTEURS PLASMONIQUES À BASE DE  
NANOSTRUCTURES PÉRIODIQUES

présenté par : GUYOT Laurent

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PETER Yves-Alain, Dr. Sc., président

M. MEUNIER Michel, Ph. D., membre et directeur de recherche

Mme SANTATO Clara, Ph. D., membre

## DÉDICACE

*À mes parents et amis,*

*Pour leur soutien pendant mes études.*

## REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier ici tous ceux qui m'ont aidé durant ce travail.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Michel Meunier, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans son équipe et pour son aide et ses conseils.

Je veux aussi remercier en premier lieu le docteur Sergiy Patskovski, pour sa précieuse aide et ses innombrables conseils et suggestions. Ma reconnaissance va aussi à tous mes collègues de bureau et de laboratoire pour les nombreuses conversations et débats toujours constructifs que nous avons eu. Ils m'ont offert un enrichissement certain, de par leur talent et leur expertise.

Je tiens également à remercier les personnes responsables du laboratoire de microfabrication de l'École Polytechnique, qui m'ont beaucoup aidé dans la fabrication d'échantillons, ainsi que le technicien Yves Drolet, pour son aide en laboratoire.

Enfin, je souhaite remercier les professeurs Yves-Alain Peter et Clara Santato pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire en tant que membres du jury.

## RÉSUMÉ

La résonance de plasmons de surface a été pour la première fois observée au début du siècle dernier, et a depuis connu de nombreuses avancées théoriques et expérimentales. Les plasmons résultent de l'excitation collective des électrons d'un métal, qui se comporte alors comme une seule particule. La grande sensibilité de cette résonance vis-à-vis des propriétés optiques des milieux diélectriques mis en jeu en fait un outil idéal dans les domaines de la biodétection et biopharmaceutiques. L'excitation de ces plasmons requiert des systèmes de couplage particuliers, et depuis les années 90, l'explication de la transmission extraordinaire de lumière à travers un réseau de trous dans une fine couche de métal par l'excitation de ces plasmons a relancé l'intérêt de telles structures pour la biodétection. Dans ce mémoire, nous explorons des pistes pour exploiter au mieux ces nanostructures afin de concevoir un détecteur à grande résolution et miniaturisable.

La dépendance de la résonance plasmonique par rapport à la polarisation de la lumière incidente nous a conduit à réaliser et tester différentes structures nanoplasmoniques dans de l'or, avec des périodes asymétriques. Les pics de transmission extraordinaire sont alors contrôlés par les différentes périodes du réseau. Des réseaux de nanotrous circulaires, de diamètre 200nm, et de périodes 380nm et 420nm ont été réalisés et testés. Un montage expérimental basé sur une détection balancée permet de récupérer simultanément le signal issu de deux polarisations perpendiculaires, et la comparaison de ces signaux entraîne une réduction du bruit dans la mesure. La résolution du système est mesurée à  $6.4 \times 10^{-6}$  RIU, gagnant alors un ordre de grandeur par rapport aux résultats déjà existants.

Ces nanostructures offrent également l'avantage d'un système de couplage simple, la lumière transmise étant simplement récupérée par un détecteur après transmission. Nous avons alors cherché à intégrer ces structures directement sur un substrat actif semiconducteur, en exploitant ses propriétés optoélectroniques. La couche métallique joue alors le rôle à la fois de transducteur et d'électrode pour le détecteur. Une modulation lumineuse de la polarisation incidente permet de plus de réaliser une détection balancée, offrant ainsi une résolution de  $3.5 \times 10^{-5}$  RIU, très performant pour un capteur miniaturisable.

Cette étude propose donc un exemple de capteur basé sur des nanostructures plasmoniques, directement intégrées sur un substrat actif semiconducteur, offrant ainsi des pistes vers la

fabrication de systèmes de mesure portables pour des diagnostics rapides. Plusieurs applications possibles sont également proposées, mettant en jeu un substrat actif, pour l'imagerie ou la biodétection.

## ABSTRACT

Surface plasmon resonance was first observed at the beginning of the 20th century, and since then, it has been extensively studied, both theoretically and experimentally. Surface plasmons originate from a collective excitation of electrons in a metal, electrons behaving as a single particle. This resonance is highly sensitive to optical properties of involved dielectric mediums, thus making it a useful tool in fields related to biosensing and pharmaceutical research. Surface plasmons require specific excitations conditions, and since the 90s and the theoretical explanation of extraordinary light transmission through array of nanoholes in a thin metallic film by plasmon excitation, a new interest for these structures has arisen for biosensing applications. In this master thesis, we propose different ideas and systems to better exploit these nanostructures in order to build high resolution integrated biosensors.

Polarization dependence of surface plasmon resonance led us to design and test arrays of nanoholes in a gold film, having different periods along the polarization directions. Transmission peaks are then controlled by those different periods in the arrays. Circular nanoholes arrays, of diameter 200nm and respective periods of 380 and 420nm, have been fabricated and tested. Experimental set up based on a balanced detection scheme allows simultaneous detection of signals from two perpendicular polarizations, thus noise can be reduced by comparing the signals. System resolution has been measured to be  $6.4 \times 10^{-6}$  RIU, thus gaining an order of magnitude compared to existing publications.

These nanostructures also offer a simple way to excite surface plasmon, transmitted light being collected by a simple detector directly after the array. This led us to think of ways to integrate those structures directly on an active semiconductor substrate, and exploiting its optoelectronic properties. Thin metallic film has two roles, transducer for sensing purpose, and electrode for photodetection in the semiconductor. Modulation of the incident light polarization allows for a balanced detection, thus increasing the resolution of the overall integrated sensor, giving a value of  $3.5 \times 10^{-5}$  RIU.

This study shows an example of a miniaturized sensor based on plasmonic nanostructures, directly integrated on an active semiconductor substrate, thus offering new and promising applications in high resolution fast-response hand-help devices based on surface plasmon



resonance. Different ideas based on a semiconductor-based integration of sensor are also proposed, for possible use in imaging devices and biosensing.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	VII
TABLE DES MATIÈRES.....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES .....	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS.....	XVII
LISTE DES ANNEXES .....	XVIII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 RÉSONANCE PLASMONIQUE.....	4
1.1 Propriétés optiques des métaux et des plasmons.....	4
1.1.1 Modèle de Drude pour les métaux.....	4
1.1.2 Plasmons.....	7
1.2 Le phénomène de résonance plasmonique de surface.....	8
1.2.1 Plasmons à l'interface métal / diélectrique.....	9
1.2.2 Propriétés des plasmons de surface.....	12
1.2.3 Couplage photons-plasmons de surface .....	14
1.3 Capteurs nanoplasmoniques basés sur des nanostructures métalliques.....	18
1.3.1 Transmission extraordinaire de lumière à travers des nanostructures métalliques. ..	19
1.3.2 Principe de détection des capteurs nanoplasmoniques.....	25
CHAPITRE 2 DÉVELOPPEMENT DE CAPTEURS NANOPLASMONIQUES À GRANDE RÉSOLUTION SUR SILICIUM.....	29

2.1	Nanostructures bidimensionnelles.....	29
2.1.1	Structures asymétriques.....	29
2.1.2	Amélioration de la résolution par une détection balancée.....	31
2.1.3	Montage expérimental.....	33
2.2	Intégration des nanostructures sur le détecteur.....	35
2.2.1	Détection balancée à un seul détecteur.....	36
2.2.2	Substrat semi-conducteur actif.....	37
CHAPITRE 3 FABRICATION DES NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES.....		42
3.1	Déposition des couches minces de métal.....	42
3.1.1	Évaporateur à faisceaux d'électrons.....	42
3.1.2	Qualité des surfaces obtenues.....	44
3.2	Gravure des nanostructures plasmoniques dans la couche d'or.....	46
3.2.1	Faisceau d'ions focalisé.....	46
3.2.2	Avantages et inconvénients.....	48
3.2.3	Exemples de structures réalisées.....	49
CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION DU CAPTEUR INTÉGRÉ SUR SILICIUM.....		51
4.1	Caractérisation optique des nanostructures réalisées.....	51
4.2	Caractérisation électronique de la diode MOS utilisée.....	54
4.2.1	Étude de la caractéristique C-V.....	54
4.2.2	Étude de la caractéristique I-V.....	56
4.3	Capteur intégré sur substrat de silicium.....	59
4.3.1	Montage réalisé.....	59
4.3.2	Résultats expérimentaux, preuve de principe.....	62
CONCLUSION.....		65

BIBLIOGRAPHIE.....71

ANNEXES.....75

**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1-1 : Solutions des équations de Maxwell, modes TE et TM. ....	11
Tableau 1-2 : Relation de dispersion pour les modes TE et TM. ....	11

## LISTE DES FIGURES

Figure 1–1: Constantes diélectriques du verre (BK7) (a) et de l’or, sa partie réelle (b), et sa partie imaginaire (c), en fonction de la longueur d’onde.....	6
Figure 1–2 : Oscillations électroniques à l'interface métal / diélectrique.....	8
Figure 1–3 : Orientation du plan à l'interface diélectrique / métal. $\beta$ représente le vecteur de propagation du plasmon le long de l’interface. ....	9
Figure 1–4 : Extension spatiale d’un plasmon de surface dans les directions z (a) et x (b).....	12
Figure 1–5 : Relation de dispersion des plasmons de surface. ....	13
Figure 1–6 : Configuration de Kretschmann (a) et d’Otto (b) pour le couplage de plasmons de surface.....	15
Figure 1–7 : Couplage photon-plasmon par ATR. ....	16
Figure 1–8 : Diffraction d’une onde incidente par un motif périodique. ....	17
Figure 1–9 : Couplage lumière-plasmon par réseau de diffraction. ....	18
Figure 1–10 : Procédés impliqués dans la transmission extraordinaire de lumière : diffraction du plasmon de surface (a), diffraction des modes de Bloch dans les trous (b), onde plane TM en incidence normale diffractée par les trous, combinaison de tous les phénomènes précédents pour un réseau bidimensionnel (d). Les flèches rouges et vertes correspondent aux modes incidents et diffractés dans chaque cas. ....	20
Figure 1–11 : Spectre de transmission pour un réseau carré de nanotrous dans une couche fine d’argent (tiré de [24]). ....	22
Figure 1–12: Spectres de transmission et pour des nanostructures avec réseaux de trous circulaires (a) [33], et réseaux de fentes (b) [34].....	23
Figure 1–13 : Pics de transmission dépendant de la polarisation, pour un réseau de nanotrous (périodes 380nm et 420nm), sans (AU) et avec (MUA) formation d'une monocouche biologique.....	24
Figure 1–14 : Principe de fonctionnement d’un capteur SPR. ....	25

Figure 1–15 : Méthode de suivi d'un changement d'indice de réfraction (a) suivi de pic de transmission, (b) variation d'intensité transmise à longueur d'onde fixe.....	27
Figure 2–1 : Illustration de l'augmentation de sensibilité lors d'un changement d'indice de réfraction. a) transmission d'une structure symétrique, b) transmission d'une structure asymétrique.....	32
Figure 2–2 : Montage expérimental réalisé pour la détection balancée (tiré de [41]).....	33
Figure 2–3 : Schéma de principe de la modulation lumineuse utilisée pour avoir une polarisation linéaire tournante. ....	36
Figure 2–4 : Structure de la diode MOS avec nanostructure métallique. $V$ est la tension extérieure appliquée sur la diode. ....	38
Figure 2–5 : Courbe I-V pour une diode Schottky avec substrat de silicium dopé P. $V_t$ est la tension de seuil. ....	39
Figure 2–6 : Génération de photocourant dans une diode MOS polarisée en inverse.....	40
Figure 3–1 : Schéma de principe d'évaporateur à faisceaux d'électrons. ....	43
Figure 3–2 : Pression de vapeur en fonction de la température pour différents matériaux.....	45
Figure 3–3 : Principe de fonctionnement d'un faisceau d'ions focalisés.....	47
Figure 3–4 : Images au microscope électronique de différentes nanostructures dans de l'or. a) nanolignes, b) nanotrous, c) nano-anneaux. ....	50
Figure 4–1 : Image au microscope électronique des nanostructures réalisées pour le capteur intégré (périodes de 380 et 430nm).....	52
Figure 4–2 : Spectres de transmission de la nanostructure utilisée, dans de l'eau et de l'éthanol .	53
Figure 4–3 : Coupe schématique de la structure MOS réalisée.....	54
Figure 4–4 : Caractéristique C-V de l'échantillon montré à la figure 4-3.....	55
Figure 4–5 : Courbe $1/C^2$ -V de l'échantillon, avec résultats de la régression linéaire en régime de déplétion. ....	56
Figure 4–6: Courbe I-V de la diode MOS réalisée.....	57

Figure 4–7 : Analyse des phénomènes limitants de transport de charges dans la couche isolante. a) Courbe de Fowler-Nordheim, b) Courbe de Poole-Frenkel .....	58
Figure 4–8 : Montage à polarisation tournante, capteur intégré sur silicium .....	60
Figure 4–9 : Signaux électriques théoriques après transmission dans les nanostructures, en fonction de la profondeur de modulation et de l'orientation de l'analyseur (sans analyseur pour les courbes en pointillées) .....	61
Figure 4–10: Schéma électrique du convertisseur courant-tension .....	62
Figure 4–11 : Réponse du système pour différentes concentrations d'éthanol, pour une seule polarisation et pour une polarisation tournante. ....	63
Figure 4–12 : Différence de phase pour des nanoréseaux de période 600nm, et pour différentes largeurs de fentes. ....	67
Figure 4–13 : principe d'un capteur plasmonique multi-canaux, multi-senseur.....	68
Figure 4–14 : Montage expérimental pour un scan angulaire de nanostructures plasmoniques, vue de dessus.....	69
Figure A–1 : Microprisme gravé sur substrat de silicium. ....	75
Figure A–2 : Lissage vertical de microstructure après une étape de DRIE. a) paroi verticale après DRIE, b) paroi verticale pendant le lissage par FIB, c) paroi verticale après lissage, d) profil 3D par AFM de la paroi verticale après DRIE, e) profil 3D par AFM après lissage par le FIB (images tirées de [58]). ....	76
Figure A–3 : Orientation du plan pour le calcul des champs réfléchis et transmis à l'interface entre 2 diélectriques. ....	78
Figure A–4 : Différence de phase entre polarisation s et p, pour 3 prismes différents, et des milieux d'indice 1,33 (traits pleins) et 1,4 (pointillés). ....	79
Figure A–5 : Montage polarimétrique pour une mesure de différence de phase. ....	80
Figure A–6 : Réponse du système polarimétrique à un changement de gaz.....	81
Figure B–1 : Diagramme de bandes électroniques de la diode MOS idéale. ....	84



Figure B-2 : Diagramme de bande électronique dans la diode dans les différents régimes de fonctionnement. a) régime d'accumulation, b) régime de déplétion, c) régime d'inversion..	84
Figure B-3 : Répartition des charges par unité de surface, régime de déplétion. ....	85
Figure B-4 : Distribution et variation des charges dans le régime d'inversion, pour une tension alternative haute ou basse fréquence. ....	88
Figure B-5 : Courbe C-V théorique pour une structure MOS idéale sur silicium dopé P. ....	88
Figure B-6 : Description des charges présentes dans l'oxyde. ....	89
Figure B-7 : Effets des charges dans l'oxyde sur la courbe C-V d'une diode idéale. ....	90
Figure B-8 : Courant tunnel de Fowler-Nordheim, pour une diode MOS polarisée en régime d'inversion. ....	92

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFM	Atomic Force Microscopy (microscopie à force atomique)
ATR	Attenuated Total Reflection (réflexion totale atténuée)
CCD	Coupled-Charged Device (capteur photographique)
CVD	Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
DRIE	Deep Reactive Ion Etching (gravure ionique réactive profonde)
FIB	Focused Ion Beam (faisceau d'ions focusés)
MEMS	Micro Electro Mechanical Systems (microsystèmes électromécaniques)
MOS	Métal-Oxyde-Semiconducteur
PEM	Photo Elastic Modulator (modulateur photoélastique)
PVD	Physical Vapor Deposition (dépôt physique en phase vapeur)
RIU	Refractive Index Unit (unité d'indice de refraction)
SERS	Surface-Enhanced Raman Scattering (diffusion Raman exaltée de surface)
SPR	Surface Plasmon Resonance (résonance de plasmon de surface)
TE	Transverse Électrique
TIR	Total internal reflection (réflexion totale interne)
TM	Transverse Magnétique

**LISTE DES ANNEXES**

ANNEXE A : Microcapteur en silicium à base de réflexion totale interne.....	75
ANNEXE B : Étude et outils théoriques pour l'analyse d'une diode MOS.....	83

## INTRODUCTION

La première occurrence de plasmons de surface dans la communauté scientifique remonte au début du XIXe siècle, lorsque R.W. Wood observe en 1902, des bandes sombres, appelées maintenant anomalies de Wood, dans le spectre de réflectivité de réseaux de diffraction [1]. Les outils théoriques de l'époque, une description scalaire et non vectorielle de la lumière, ne lui permettaient pas d'expliquer ce phénomène. En 1941, U. Fano présente une première explication vectorielle du phénomène de diffraction, et introduit la notion d'ondes de surface se propageant à la surface de réseaux métalliques [2]. Ce n'est ensuite qu'en 1957 que Ritchie [3] parle pour la première fois de plasmon de surface et montre la possibilité de guider la lumière le long d'une interface entre un métal et un diélectrique.

C'est en 1968 qu'apparaissent deux nouvelles techniques d'excitations des plasmons de surface, basées sur la réflexion totale interne. Ces deux méthodes assez proches ont été développées parallèlement par A. Otto [4] d'une part, et par la collaboration de E. Kretschmann et H. Raether [5]. Ces nouvelles méthodes de couplage marquent un tournant dans l'étude et l'utilisation des plasmons de surface, en offrant des dispositifs simples et un élargissement du champ d'applications des plasmons.

À partir de cette date, la recherche sur les plasmons de surface s'est intensifiée, montrant leur utilité notamment dans la caractérisation de couches minces [6] ou le suivi de réactions à la surface d'un métal [7]. Conjointement se sont développés également les premiers capteurs plasmoniques, avec la première mise en évidence de détection de gaz et de biomolécules avec une configuration de Kretschmann-Raether par C. Nylander et B. Liedberg [8].

L'engouement pour la détection par résonance plasmonique de surface (ou SPR, *Surface Plasmon Resonance*) s'explique par la capacité de tels dispositifs à détecter de très petites variations d'indices de réfraction, avec une très grande précision. Le montage reste basé sur une détection d'amplitude, facile à réaliser. Ces capteurs connaissent donc dans les années 80 un grand succès principalement dans le domaine biomédical, permettant par exemple de suivre en temps réel, et sans marqueurs fluorescents ou radioactifs, des interactions chimiques diverses.

Tous ses développements se basent sur une géométrie planaire pour l'excitation des plasmons, notamment parce que les techniques de microfabrication de l'époque ne permettaient

pas de réaliser efficacement des nanostructures pouvant supporter l'excitation de plasmons de surface. Il faut attendre l'année 1998 et les travaux de T. Ebbesen [9] sur la transmission extraordinaire de lumière pour voir apparaître un regain d'intérêt vers l'excitation de plasmons à la surface de nanostructures métalliques. Avec l'aide de nouvelles techniques de micro- et nanofabrication plus performantes et moins coûteuses, ces nanostructures trouvent de plus en plus d'applications, puisqu'elles sont plus facilement miniaturisables (laboratoire sur puce), et elles offrent de nouvelles possibilités de guidage de la lumière pour des dimensions inférieures à la longueur d'onde.

Depuis une dizaine d'années, le développement de dispositifs plasmoniques et surtout nanoplasmoniques suit une évolution rapide rappelant celle de la microélectronique de la seconde moitié du XXe siècle. Un des grands défis de ce domaine est de converger vers des dispositifs portables, pour des diagnostics médicaux notamment, précis et rapides. L'objectif de ce travail sera donc de proposer des voies vers de tels dispositifs, en s'efforçant de trouver des techniques fiables, économiques et efficaces. L'utilisation du silicium apparaît comme un choix naturel en vue d'une intégration de capteurs, en particulier parce que sa production et son usinage sont très bien contrôlés, mais aussi pour ses propriétés de semiconducteur.

Ce manuscrit est organisé en 4 chapitres :

- Un premier chapitre qui décrit la théorie générale des plasmons de surface et une présentation des capteurs basés sur des nanostructures périodiques.
- Un deuxième chapitre s'intéresse d'une part à des structures nanoplasmoniques bidimensionnelles, et comment améliorer la sensibilité de senseurs les utilisant, et d'autre part comment arriver à concevoir un dispositif permettant une réelle intégration de ces structures, tout en gardant une très bonne résolution.
- Le troisième chapitre concerne l'aspect technologique, donc la fabrication des nanostructures. Les différentes techniques de microfabrication seront exposées, avec leurs avantages et inconvénients, illustrées par des exemples concrets de fabrication.
- Le quatrième et dernier chapitre se centre sur les aspects plus expérimentaux de ce travail. Il sera axé sur la caractérisation optique et électronique des échantillons, les mesures de sensibilité et de résolution pour montrer la faisabilité de capteurs

nanoplasmoniques intégrés sur silicium. Les résultats principaux de cette partie font l'objet d'une publication, soumise et acceptée pendant la période de cette maîtrise [10].

- Enfin la conclusion présentera les points importants de ce travail, ainsi que plusieurs pistes et perspectives ouvertes dans le cadre de ce travail.

## CHAPITRE 1 RÉSONANCE PLASMONIQUE

Ce premier chapitre s'intéresse à introduire les concepts de base sur la résonance plasmonique. Nous commencerons par expliquer l'interaction entre métaux et champ électromagnétique, nécessaire à la compréhension de la nature des plasmons de surface. Ensuite, grâce à la théorie des guides d'onde, nous décrirons la résonance des plasmons de surface, ainsi que les méthodes pour les exciter. L'utilité des plasmons de surface pour la biodétection sera ensuite exposée, avec une revue rapide des différentes architectures de capteurs. Enfin, les capteurs basés sur des nanoréseaux métalliques de diffraction seront mis en emphase, car ils font l'objet principal de ce mémoire.

### 1.1 Propriétés optiques des métaux et des plasmons

Pour l'introduction des propriétés optiques des métaux et la compréhension des plasmons, on considèrera un métal comme un milieu homogène, isotrope, linéaire, de constante diélectrique  $\epsilon$ , de perméabilité magnétique  $\mu$  et de conductivité  $\sigma$ .

#### 1.1.1 Modèle de Drude pour les métaux

L'interaction entre un métal et une onde lumineuse de fréquence  $\omega$  s'explique par la réponse des électrons libres dans le métal au champ électromagnétique de l'onde. On introduit tout d'abord la fonction diélectrique, qui relie la constante diélectrique et la conductivité du métal :

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon(\omega) + i \frac{\sigma(\omega)}{\omega} \quad (1-1)$$

A partir de cette fonction, on peut définir l'indice de réfraction complexe du milieu métallique par la relation :

$$n(\omega) = \sqrt{\tilde{\epsilon}(\omega)} \quad (1-2)$$

La partie réelle de l'indice de réfraction est liée à la propagation de l'onde lumineuse dans le milieu, tandis que la partie imaginaire est liée à l'absorption de la lumière.

Ce sont les électrons libres du métal qui déterminent son comportement lorsqu'il est illuminé par une onde électromagnétique. Le modèle de Drude permet alors de rendre compte du comportement des électrons sous l'action d'un champ électrique. On considère les électrons de conduction comme un gaz, évoluant dans un réseau ionique que sont les atomes du métal. Le mouvement des électrons est traité de façon classique, mais le modèle donne quand même une bonne compréhension du phénomène. On cherche alors le mouvement d'électrons libres, dans un champ électrique variable, avec un amortissement de coefficient  $\Gamma$ . On aboutit alors à l'expression de la fonction diélectrique relative effective du métal :

$$\varepsilon_D(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma} \quad (1-3)$$

où  $\varepsilon_\infty$  représente la constante diélectrique du métal pour des fréquences infinies<sup>1</sup>, le terme d'amortissement  $\Gamma$  est inversement proportionnel au temps de relaxation des électrons, et  $\omega_p$  est la pulsation plasma, que nous définissons dans la prochaine section. On voit que selon la fréquence, la partie réelle de la constante diélectrique peut être négative.

---

<sup>1</sup> En général,  $\varepsilon_\infty$  est prise égale à 1.



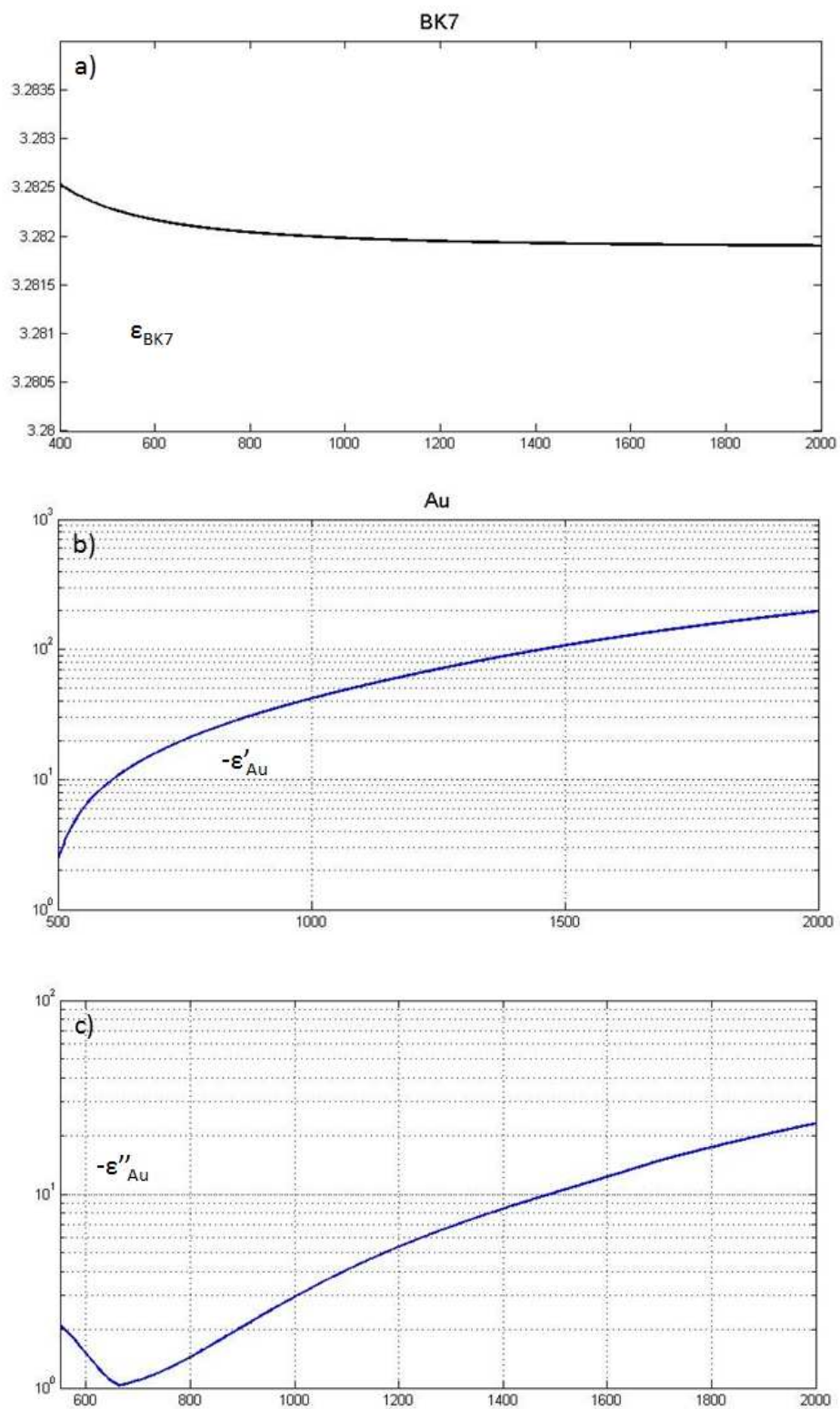


Figure 1-1: Constantes diélectriques du verre (BK7) (a) et de l'or, sa partie réelle (b), et sa partie imaginaire (c), en fonction de la longueur d'onde.

La Figure 1-11 montre les constantes diélectriques de l'or, et du verre BK7, en fonction de la longueur d'onde. On remarque notamment que la partie réelle de la constante diélectrique pour l'or peut aller dans des valeurs très négatives pour les longueurs d'onde optiques, et on verra que cette condition est nécessaire à l'excitation des plasmons de surface.

Il faut remarquer que ce modèle de Drude décrit assez bien le comportement optique des métaux, en particulier aux longueurs d'onde du visible et du proche infrarouge qui nous intéressent. Cependant, il ne prend pas en compte d'autres phénomènes comme les transitions inter-bandes dans le métal, qui ont un effet sur leur comportement dans l'Ultra-Violet. Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons les données de Johnson et Christie [11] pour caractériser les métaux étudiés.

### 1.1.2 Plasmons

Le plasmon peut être décrit par une excitation collective d'électrons qui vont se comporter comme une seule particule. Il est possible de distinguer 2 sortes de plasmons :

#### Plasmons de volume :

On peut montrer que la densité de charge liée au gaz d'électrons dans le métal peut se mettre à osciller dans tout le volume du métal. La fréquence propre de ce phénomène est la fréquence plasma, définie par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (1-4)$$

où  $n_e$  est la densité de charge,  $e$  la charge élémentaire d'un électron,  $m_e$  est la masse effective des électrons, et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide. On associe alors à cette oscillation un quanta,  $\hbar\omega_p$ , que l'on appelle « plasmon de volume ».

#### Plasmons de surface

La résolution des équations de l'électromagnétisme pour une onde incidente à une interface entre un métal et un diélectrique aboutit à une solution prévoyant l'existence de modes propres guidés, qui se traduisent par la présence d'ondes de surface, ou « plasmons de surface ». Elles

résultent de l'oscillation quantifiée des électrons à la surface du métal. C'est un phénomène de résonance dont la fréquence peut aller de 0 à  $\omega_p/2$ .

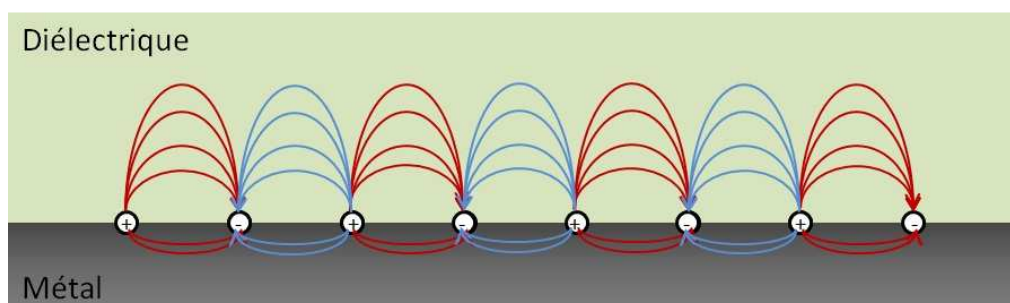


Figure 1-2 : Oscillations électroniques à l'interface métal / diélectrique

Ces plasmons de surface sont de 2 natures différentes :

- Les plasmons de surface localisés, qui ne se propagent pas et restent confinés à l'interface du métal et du diélectrique, au voisinage de nanostructures. On les retrouve notamment à la surface de nanoparticules métalliques.
- Les plasmons de surface délocalisés, qui représentent des ondes électroniques se propageant le long de l'interface.

Dans notre étude, nous allons nous concentrer sur le cas des plasmons de surface délocalisés. Pour cela, nous verrons plus en détail la relation de dispersion les caractérisant, et les moyens de les exciter pour arriver à la résonance.

## 1.2 Le phénomène de résonance plasmonique de surface

Nous avons défini dans le paragraphe précédent les plasmons de surface comme des modes propres se propageant à l'interface entre un métal et un diélectrique. Cette notion de mode propre traduit en fait un phénomène de résonance, comme dans beaucoup d'autres domaines de la physique ondulatoire. La résonance est un phénomène que l'on observe pour un système soumis à une excitation extérieure. Pour une fréquence bien spécifique de l'excitation, la réponse du système va augmenter de façon significative. Ceci se traduit généralement par une augmentation de l'amplitude des oscillations d'une grandeur physique du système (par exemple l'élongation d'un ressort auquel est rattachée une masse et dont l'autre extrémité est soumise à une force périodique). La fréquence pour laquelle l'amplitude de ces oscillations est maximale s'appelle la

fréquence propre du système. Nous nous proposons dans cette section de caractériser la résonance plasmonique, et les techniques d'excitation de ces plasmons.

### 1.2.1 Plasmons à l'interface métal / diélectrique

L'étude de la résonance plasmonique commence par la résolution des équations de Maxwell pour une onde électromagnétique à l'interface entre un milieu diélectrique et un milieu métallique. Par la suite les grandeurs relatives au diélectrique auront un indice  $d$  et celles reliées au métal un indice  $m$  (Figure 1-3).

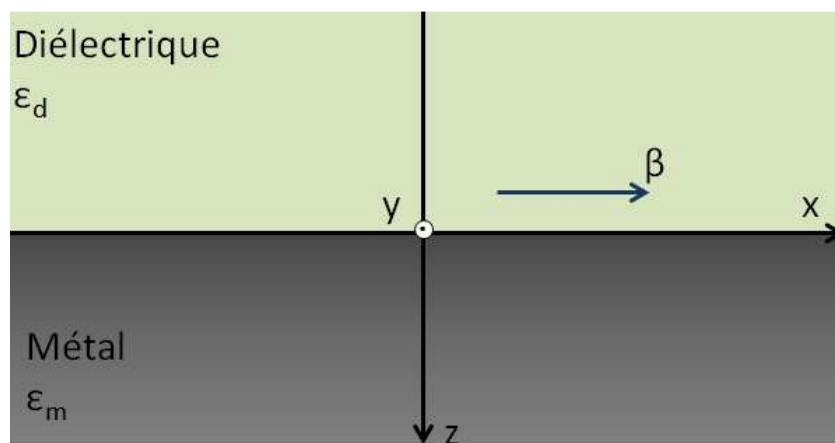


Figure 1-3 : Orientation du plan à l'interface diélectrique / métal.  $\beta$  représente le vecteur de propagation du plasmon le long de l'interface.

Dans la suite du mémoire, les milieux seront considérés comme linéaires, homogènes et isotropes. On suppose également qu'ils ne canalisent pas les champs magnétiques, c'est-à-dire que leur perméabilité magnétique relative est prise égale à l'unité,  $\mu_r=1$ .

La solution que l'on cherche à construire est donc une onde électromagnétique se propageant dans la direction  $x$ , de vecteur d'onde  $\beta$ . La symétrie du problème permet de lever la dépendance en  $y$  des grandeurs du problème. Les champs peuvent alors s'écrire de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{e}(z)e^{j(\beta x - \omega t)} \\ \mathbf{H} &= \mathbf{h}(z)e^{j(\beta x - \omega t)} \end{aligned} \quad (1-5)$$

Où  $e$  et  $h$  correspondent à la distribution des champs électrique  $E$  et magnétique  $H$  dans le plan (yOz). Ces derniers ne dépendent que de  $z$ , à cause de la symétrie du problème.

Ces champs sont régis par les équations de Maxwell :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= 0 & \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} & \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \end{aligned} \quad (1-6)$$

Où les champs  $E$ ,  $D$ ,  $B$  et  $H$  sont respectivement appelés vecteurs champ électrique (V/m), déplacement électrique (C/m), induction magnétique (Tesla) et champ magnétique (A/m). Dans un milieu de perméabilité diélectrique relative  $\varepsilon_i$  ( $i$  pour  $d$  ou  $m$ ), ils sont reliés par les relations suivantes :

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_i \mathbf{E} ; \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (1-7)$$

On distingue alors 2 cas particuliers, en fonction de la polarisation du champ électrique dans le plan (yOz) : une première solution où le champ électrique est perpendiculaire au plan (xOz), une seconde où il est parallèle à celui-ci. On parle alors respectivement de polarisation  $s$  et  $p$ <sup>2</sup>, ou encore de modes transverse électrique (TE) ou transverse magnétique (TM). Dans le cas TE, le champ électrique est donc orienté selon  $y$ , et dans le cas TM, c'est respectivement le champ magnétique.

En combinant les équations de Maxwell pour obtenir l'équation de propagation des ondes, on substitue les expressions pour les champs  $E$  et  $H$  et on obtient dans chaque milieu, selon le mode TE ou TM :

$$\begin{aligned} \text{Mode TE} &\rightarrow \frac{\partial^2 e_y^i}{\partial t^2} + (\omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_i - \beta^2) e_y^i = 0 \\ \text{Mode TM} &\rightarrow \frac{\partial^2 h_y^i}{\partial t^2} + (\omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_i - \beta^2) h_y^i = 0 \end{aligned} \quad (1-8)$$

<sup>2</sup> L'appellation venant de l'allemand *senkrecht* (perpendiculaire) et *parallel*.

En introduisant pour chaque milieu une constante  $\eta_i$ , telle que  $\eta_i = (\omega^2 \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_i - \beta^2)^{1/2}$ , alors on peut écrire pour chaque mode les solutions suivantes, regroupées dans le tableau 1-1 :

Tableau 1-1 : Solutions des équations de Maxwell, modes TE et TM.

Mode TE	Mode TM
$e_y^i = A_i e^{j\eta_i z} + B_i e^{-j\eta_i z}$	$h_y^i = C_i e^{j\eta_i z} + D_i e^{-j\eta_i z}$
$h_x^i = -\frac{\eta_i}{\mu_0 \omega} (A_i e^{j\eta_i z} - B_i e^{-j\eta_i z})$	$e_x^i = \frac{\eta_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_i \omega} (C_i e^{j\eta_i z} - D_i e^{-j\eta_i z})$
$h_z^i = \frac{\beta}{\mu_0 \omega} (A_i e^{j\eta_i z} + B_i e^{-j\eta_i z})$	$e_z^i = -\frac{\beta}{\varepsilon_0 \varepsilon_i \omega} (C_i e^{j\eta_i z} + D_i e^{-j\eta_i z})$

La relation de dispersion du plasmon de surface s'obtient alors en considérant les conditions aux limites du problème et aux conditions de continuité des champs à l'interface entre le diélectrique et le métal. Comme les champs ne peuvent augmenter exponentiellement dans la direction  $z$ , alors certaines constantes dans les relations précédentes sont nulles ( $A_m=B_d=C_m=D_d=0$ ). Les conditions de continuité à l'interface métal/diélectrique imposent la continuité des champs tangentiels électriques et magnétiques, quelle que soit la polarisation du champ électrique. On obtient alors dans chaque cas TE ou TM, un système d'équations dont les solutions ne peuvent être non triviales uniquement si le déterminant du système est nul, ce qui fait alors apparaître la relation de dispersion dans chaque mode :

Tableau 1-2 : Relation de dispersion pour les modes TE et TM.

Mode TE	Mode TM
$\eta_d + \eta_i = 0$	$\frac{\eta_d}{\varepsilon_d} + \frac{\eta_m}{\varepsilon_m} = 0$

Dans le mode TE, la relation de dispersion ne fait pas apparaître de modes guidés, seulement des modes évanescents non propagatifs, car  $\beta$  est imaginaire. Pour le cas TM par contre, il existe un mode guidé dont la constante de propagation de l'onde de surface associée est donnée par :

$$\beta_{sp}(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d + \epsilon_m(\omega)}} \quad (1-9)$$

Ce mode guidé caractérise alors un mode de résonance du système optique étudié.

## 1.2.2 Propriétés des plasmons de surface

Cette section s'intéresse aux principales propriétés optiques des plasmons de surface, leurs extensions spatiales, ainsi qu'une étude plus détaillée de la relation de dispersion.

### Extension spatiale des plasmons de surface

La figure 1-4 montre l'extension spatiale d'un plasmon de surface, et la décroissance exponentielle du plasmon dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'interface métal/diélectrique.

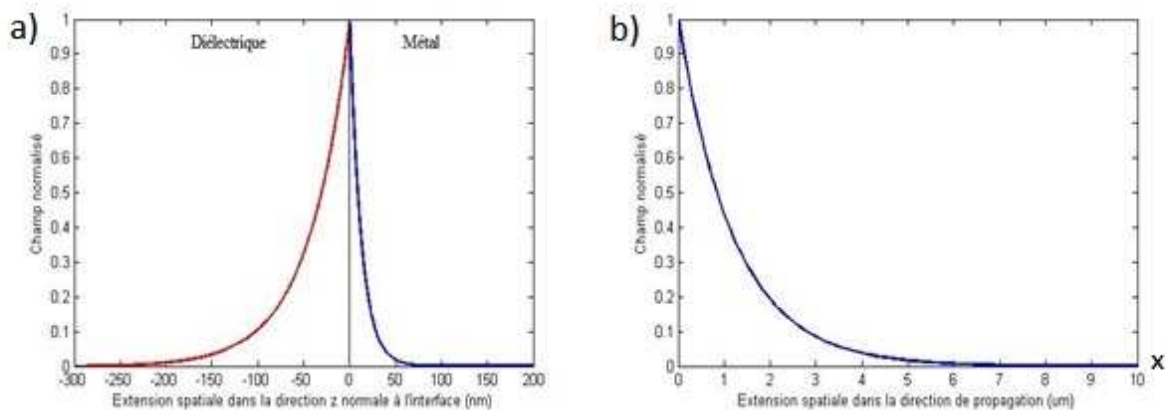


Figure 1-4 : Extension spatiale d'un plasmon de surface dans les directions z (a) et x (b).

Les courbes sur la figure 1-4 sont tracées pour une longueur d'onde de 633nm, le diélectrique est du verre BK7, et le métal utilisé est de l'or, dont les caractéristiques optiques ont été montrées précédemment. À partir de ces décroissances exponentielles du champ, on définit généralement deux longueurs caractéristiques du plasmon :

- **La longueur de propagation  $L_{sp}$**  du plasmon, suivant l'axe x, est la longueur au bout de laquelle l'énergie du plasmon décroît d'un facteur  $1/e$ , soit  $L_{sp} = \left(2\text{Im}(\beta_{sp})\right)^{-1}$ .

- **La longueur de pénétration du plasmon  $L_{p,i}$** , propre à chaque milieu, dans la direction normale à l'interface, et qui est définie de la même façon que  $L_{sp}$  par  $L_{p,i} = (2\text{Im}(\eta_i))^{-1}$ .

Cette dernière grandeur aura son importance dans la suite, puisqu'elle donne une idée de la longueur sur laquelle les plasmons de surface sont sensibles aux propriétés optiques des milieux, et elle offre ainsi un moyen de quantifier la capacité de biocapteurs à sonder le milieu environnant, et jusqu'à quelle distance le capteur peut être sensible. Cette dernière information permet donc de différencier les analytes détectables en fonction de leur grandeur physique. Il est intéressant de noter que l'extension spatiale de l'onde générée par le plasmon de surface est plus importante dans le diélectrique, ce qui le rendra plus sensible aux propriétés optiques de ce diélectrique.

### Relation de dispersion

La relation de dispersion des plasmons de surface apporte un certain nombre d'informations sur leurs conditions d'existence, et notamment comment faire pour les exciter. On peut tracer cette relation dans le plan  $(k, \omega)$  comme le montre la figure 1-5 :

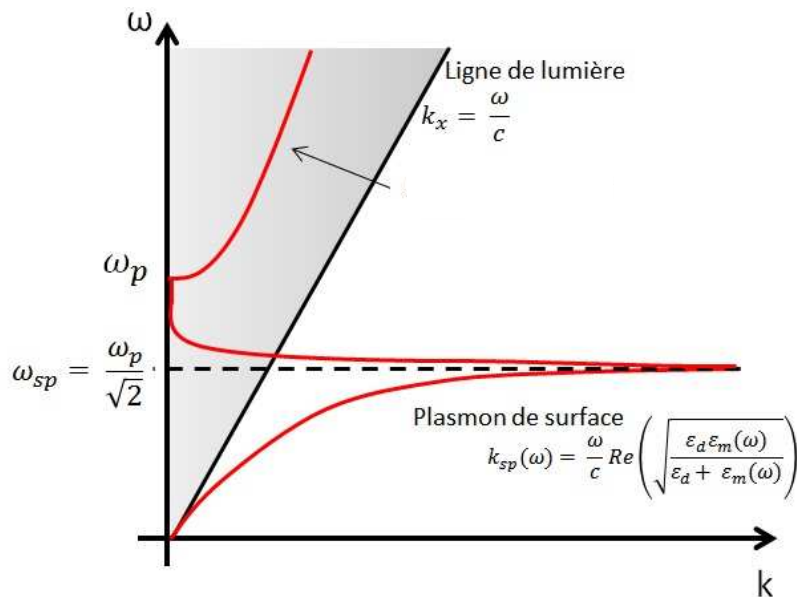


Figure 1-5 : Relation de dispersion des plasmons de surface.

La courbe peut se diviser en 3 parties distinctes : une première partie pour des fréquences inférieures à  $\Gamma$ , le terme d'amortissement dans le modèle de Drude pour la constante diélectrique,



inversement proportionnel au temps de relaxation des électrons dans le métal, qui correspond à une onde de surface, mais sans être un plasmon de surface, on la réfère souvent comme une onde de surface de Sommerfeld [12]. Une seconde partie pour des fréquences entre  $\Gamma$  et  $\omega_p$ , où l'on voit apparaître une onde évanescente présente à l'interface, puisque la courbe est en dehors du « cône de lumière », défini par la courbe de dispersion d'une onde plane se déplaçant dans le diélectrique (ici le vide) parallèlement à l'interface. Cette partie correspond aux plasmons de surface. La figure présentée tient compte des pertes ohmiques dans le métal, ce qui donne ce retour brusque de la courbe pour des fréquences supérieures à  $\omega_{sp}$ . Si le métal était un conducteur parfait, alors la courbe de dispersion aurait une asymptote horizontale en  $\omega_{sp}$ , mais les pertes dans le métal font apparaître ce « backbending » de la courbe. Il est intéressant de remarquer que ce backbending peut ne pas apparaître si l'on cherche une relation de dispersion avec une fréquence complexe mais un vecteur d'onde  $k$  réel. Le choix de solution dépend de l'application cherchée, notre étude se prête à une résolution de la relation de dispersion avec  $k$  complexe et fréquence réelle [13]. Enfin pour des fréquences supérieures à  $\omega_p$ , on voit apparaître une onde propagative, correspondant à un minimum de réflectivité du métal, c'est finalement la position de l'angle de Brewster de l'interface métal /diélectrique, dans le plan  $(k,\omega)$ . Dans la suite du manuscrit, en particulier lors de l'explication du couplage photon-plasmon, nous nous limiterons à une relation de dispersion sans backbending, uniquement la courbe de dispersion du plasmon de surface.

La courbe de dispersion des plasmons de surface se trouve ainsi toujours en dehors du « cône de lumière ». Comme il n'y a pas d'intersection entre les 2 courbes de dispersion, les plasmons de surface ne peuvent pas être excités par une simple onde plane progressive arrivant sur le métal. Il faut donc implémenter différents moyens afin de coupler une onde incidente au plasmon de surface, c'est le rôle des systèmes de couplage.

### 1.2.3 Couplage photons-plasmons de surface

Le principe des systèmes de couplage pour l'excitation des plasmons de surface repose sur la modification du moment de l'onde incidente. Plus précisément il faut augmenter le vecteur d'onde tangentiel de cette onde pour arriver au couplage. On peut distinguer 2 moyens d'arriver à ce résultat :

- **Couplage par prisme** : L'onde incidente passe par un milieu diélectrique d'indice de réfraction plus élevé que le vide, afin d'augmenter la composante tangentielle de son

vecteur d'onde. On parle de réflexion totale atténuée (ou ATR pour *Attenuated Total Reflection*).

- **Couplage par réseau de diffraction** : un réseau de diffraction à l'interface entre métal et diélectrique permet de faire apparaître des ordres de diffraction avec des vecteurs d'onde plus élevés, et même des vecteurs imaginaires selon  $z$ , qui font apparaître des ondes évanescentes. L'apparition de ces ordres supérieurs de diffraction permet ainsi le couplage entre l'onde incidente et le plasmon de surface.

Nous décrivons alors dans la suite de la section ces 2 mécanismes de couplage, avec une emphase sur le couplage par réseau, puisque la suite de ce travail se focalisera plus sur ces systèmes de couplage.

### Couplage par prisme

La méthode ATR est celle que l'on retrouve le plus souvent pour exciter les plasmons de surface dans les dispositifs actuels et disponibles commercialement. On distingue généralement 2 configurations différentes pour ce couplage, la configuration d'Otto et celle de Kretschmann (figure 1-6) :

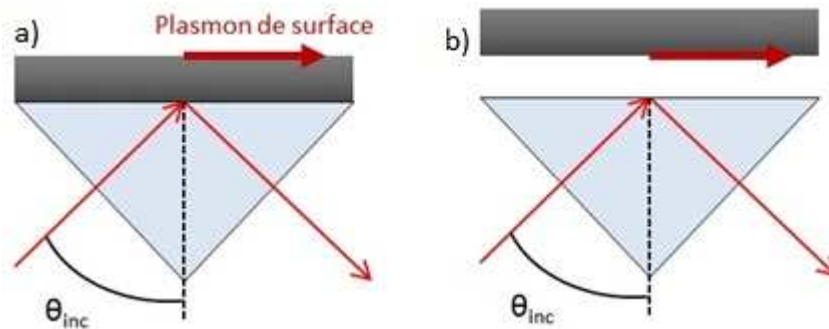


Figure 1-6 : Configuration de Kretschmann (a) et d'Otto (b) pour le couplage de plasmons de surface.

Dans les deux configurations, la composante tangentielle  $k_x$  de l'onde incidente est augmentée par son passage dans le prisme, de constante diélectrique  $\epsilon_p$ , et on a :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta_{inc} \quad (1-10)$$

C'est l'onde évanescente, présente lors d'une réflexion totale interne de l'onde incidente dans le prisme, qui permet d'exciter le plasmon de surface. Cette onde possède alors un vecteur

d'onde avec une composante tangentielle définie par l'équation (1-10). La condition de couplage s'écrit alors :

$$k_x = \beta_{sp} \text{ soit } \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta_{inc} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d + \epsilon_m(\omega)}} \quad (1-11)$$

Graphiquement, cela revient à diminuer la pente de la ligne de lumière, afin que le couplage photon – plasmon puisse se faire, comme illustré sur la figure 1-7 :

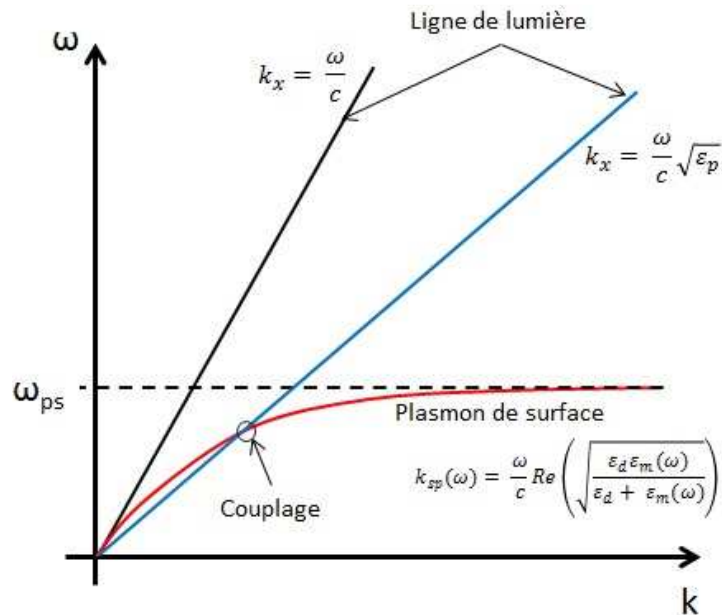


Figure 1-7 : Couplage photon-plasmon par ATR.

### Couplage par réseau de diffraction

La deuxième méthode de couplage repose sur la diffraction de la lumière incidente par un réseau périodique. Si, à l'interface métal/diélectrique, est introduit un motif périodique de pas  $\Lambda$ , alors la diffraction de l'onde incidente va faire apparaître des ordres de diffraction avec des vecteurs d'onde plus grands.

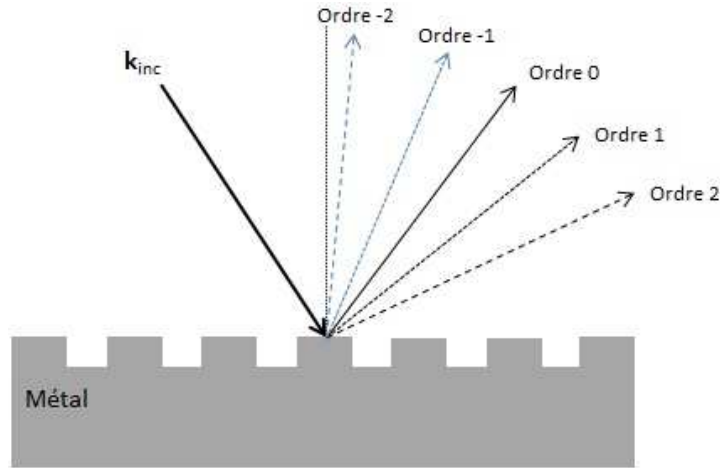


Figure 1-8 : Diffraction d'une onde incidente par un motif périodique.

De façon mathématique, si  $k_x$  est le vecteur d'onde tangentiel de l'onde incidente, arrivant avec un angle  $\theta_{inc}$  par rapport à la normale (cf figure 1-8), sur le réseau de diffraction, alors pour un ordre  $p$  de diffraction, son vecteur d'onde  $k_x^p$  sera défini par :

$$k_x^p = k_x + p \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta_{inc} + p \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (1-12)$$

avec  $p$  un entier relatif.

Graphiquement, ce couplage s'illustre en traduisant horizontalement d'une quantité  $p \frac{2\pi}{\Lambda}$  dans le plan  $(k, \omega)$  la relation de dispersion de l'onde incidente. Ainsi nous obtenons des points de couplage pour un certain pas du réseau à une certaine longueur d'onde, présenté graphiquement sur la figure 1-9 :

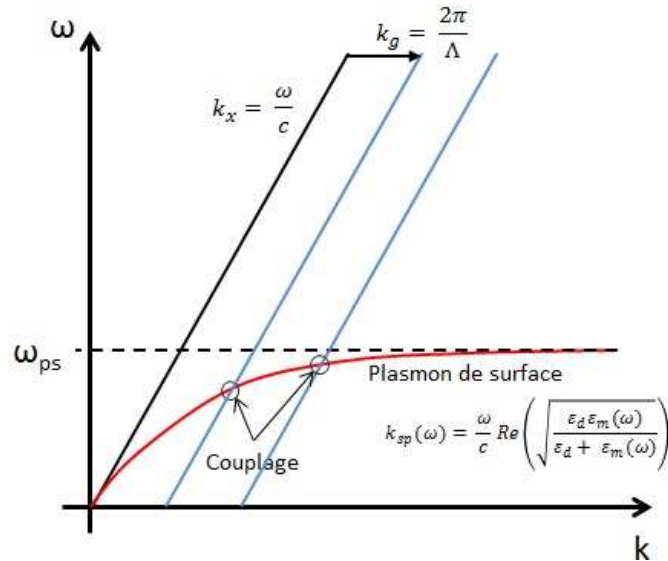


Figure 1-9 : Couplage lumière-plasmon par réseau de diffraction.

Le couplage peut donc se faire pour plusieurs ordres de diffraction. Dans la pratique cependant, seuls les quelques premiers modes seront observables, dans la plage de longueurs d'onde d'intérêt à notre étude, c'est-à-dire le spectre visible.

À la suite de l'étude des plasmons, de leurs propriétés optiques et des moyens pour les exciter, il faut maintenant s'intéresser aux différentes possibilités qu'ils offrent et dans quels champs d'application on peut les utiliser. Pour la suite de ce mémoire, nous ne considérerons plus que des dispositifs de couplage par réseau de diffraction, gravés dans des fines couches d'or.

### 1.3 Capteurs nanoplasmoniques basés sur des nanostructures métalliques.

La résonance de plasmons de surface peut avoir plusieurs domaines d'applications, on peut citer, de façon non exhaustive :

- Des guides d'ondes plasmoniques, pour des applications futures dans les télécommunications ou dans le couplage de l'électronique conventionnelle avec les fréquences optiques [14, 15].
- L'optique plasmonique où il est possible de trouver des super-lentilles métalliques qui permettent un très bon confinement du champ, ou de façonner spatialement des faisceaux laser en dessous de la limite de diffraction [16]. Il est aussi possible de trouver des

composants optiques en polarisation (polariseur, lame retardatrice) ou des filtres (généralement filtre passe bande) réalisé avec des nanostructures plasmoniques [17].

- Des amplificateurs de gains pour les cellules photovoltaïques organiques et inorganiques grâce au confinement de l'énergie radiative autour de nanostructures [18, 19].
- La spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS, *Surface Enhanced Raman Scattering*) où l'excitation locale de plasmons de surface à la surface de nanoparticules permet une augmentation locale du champ électrique, et donc une augmentation du signal Raman [20, 21].
- Des capteurs basés sur la résonance plasmonique de surface qui peuvent suivre en temps réel des réactions chimiques, dont le principe est basé sur un changement d'indice de réfraction, à l'interface où se situe la réaction. Ces capteurs peuvent être de géométrie planaire avec un couplage par prisme, mais surtout, dans le cadre de ce mémoire, des senseurs basés sur la transmission lumineuse de nanostructures plasmoniques gravées dans de fines couches métalliques [22].

La suite de cette section va donc s'intéresser plus particulièrement au fonctionnement de ces capteurs à nanostructures plasmoniques, en expliquant tout d'abord le rôle joué par les plasmons de surface dans de tels dispositifs. Nous introduirons ensuite le principe de détection pour de tels capteurs, ainsi que leurs limitations.

### **1.3.1 Transmission extraordinaire de lumière à travers des nanostructures métalliques.**

Le point de départ pour le développement de capteurs basés sur la transmission lumineuse de nanostructures métalliques est le phénomène de transmission extraordinaire de lumière. Il a été pour la première fois observé à travers un réseau carré de trous circulaires dont le diamètre était inférieur à la longueur d'onde [9]. Les résultats montraient que pour certaines longueurs d'onde la transmission, normalisée à la surface totale des trous, dépassait l'unité, c'est-à-dire que la lumière transmise par ce réseau était plus importante que la lumière qui serait transmise par un unique trou de même surface. C'est un résultat peu intuitif si on le confronte à la théorie de Bethe [23]. En effet, cette dernière qui décrit la transmission lumineuse d'un trou de dimension sub-longueur d'onde dans une couche métallique prédit l'extinction rapide du champ

électromagnétique, dû à un mauvais couplage avec la lumière incidente, et au caractère évanescent de la propagation d'une onde dans ce trou considéré comme guide d'onde. Une première explication de ce phénomène a été apportée par le groupe de T.W Ebessen, et met en lumière le rôle joué par les plasmons de surface, excités grâce au réseau périodique de trous. Cette première explication a été corroborée par le fait que la position spectrale des pics de transmission suivait de façon linéaire la période spatiale du réseau de trous [24].

Une compréhension plus poussée du phénomène fait apparaître un couplage plus complexe entre des ondes évanescentes à la surface du métal, c'est-à-dire les plasmons, et des ondes électromagnétiques dans les trous, des modes de Bloch [25, 26]. Ces phénomènes sont illustrés sur la figure 1-10 :

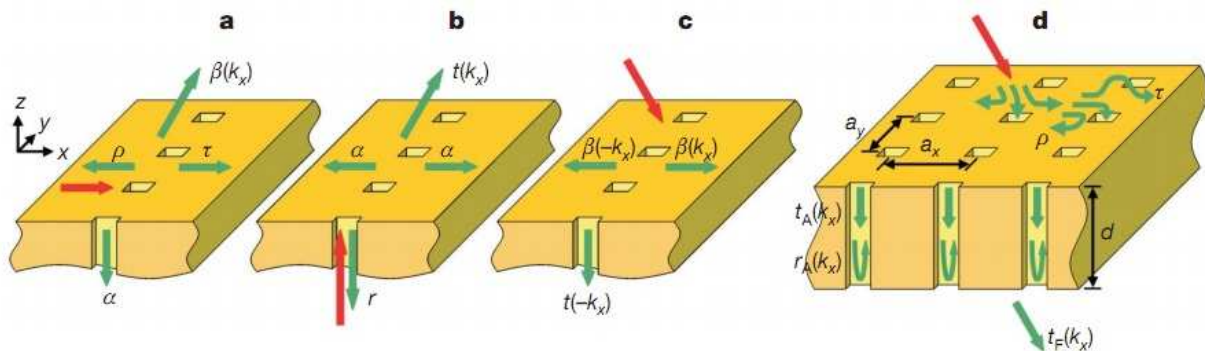


Figure 1–10 : Procédés impliqués dans la transmission extraordinaire de lumière : diffraction du plasmon de surface (a), diffraction des modes de Bloch dans les trous (b), onde plane TM en incidence normale diffractée par les trous, combinaison de tous les phénomènes précédents pour un réseau bidimensionnel (d). Les flèches rouges et vertes correspondent aux modes incidents et diffractés dans chaque cas.

Pour la compréhension du phénomène, nous considérons une ligne de trous dans un métal, et les résultats sont ensuite étendus à une structure bidimensionnelle. Les plasmons de surface sont excités par diffraction d'une onde incidente sur les trous. Cette onde doit être polarisée dans la direction de la ligne de trous pour que le couplage puisse se faire (onde TM). Les plasmons excités de part et d'autre vont se propager le long de la surface du métal. Notamment ils viennent exalter le champ électromagnétique aux abords des trous dans le métal, et permettent ainsi leur couplage avec des modes de Bloch à l'intérieur de ces trous. Ces modes de Bloch peuvent être vues comme des plasmons de surface se propageant dans les trous, donc extrêmement localisés et

confinés dans les trous. Ces derniers traversent donc la couche métallique et viennent se coupler de l'autre côté du métal à des ondes de surface qui elles-mêmes finissent par redevenir radiatives par diffraction sur le réseau de trous [27]. Ces différents phénomènes de couplage font maintenant consensus pour expliquer la transmission extraordinaire de lumière, bien que certaines études aient cherché d'autres voies.

Un autre paramètre important dans ce phénomène est l'épaisseur de la couche métallique. Les plasmons localisés dans les trous se propagent de façon évanescence, donc une couche trop épaisse de métal n'aura pas une très bonne transmission, puisque ces plasmons auront été trop atténués. La seule exception est si les trous deviennent un guide d'onde pour la lumière, il faut que leurs dimensions offrent une fréquence de coupure supérieure à la fréquence d'illumination. On peut alors avoir un effet de cavité de Fabry-Pérot [28].

Enfin, la forme des trous influe directement sur ces plasmons localisés dans les trous. Différentes formes de trous déterminent des fréquences de coupure différentes en tant que guide d'onde. Plusieurs études ont cherché à caractériser autant expérimentalement que théoriquement l'influence de différentes formes sur la transmission, la polarisation. Il apparaît que des motifs coaxiaux permettent le mieux le guidage des plasmons dans les trous [29]. Pour des trous asymétriques, il faut prendre en compte l'orientation à la fois des trous et du réseau, avec des possibilités de dépolarisation de la lumière transmise [30, 31].

Enfin, un dernier point important est que la transmission extraordinaire de lumière, donc le couplage entre les différentes ondes, est plus importante lorsque nous avons une symétrie entre les indices de réfraction de part et d'autre de la structure métallique [32]. Ce point aura son importance lorsque nous devrons choisir certains matériaux sur lesquels définir des nanostructures qui auront ainsi une réponse optimale.

Expérimentalement, ce phénomène se traduit par des pics de transmissions dans certaines longueurs d'onde bien spécifiques, comme le montre par exemple la figure 1-11 :



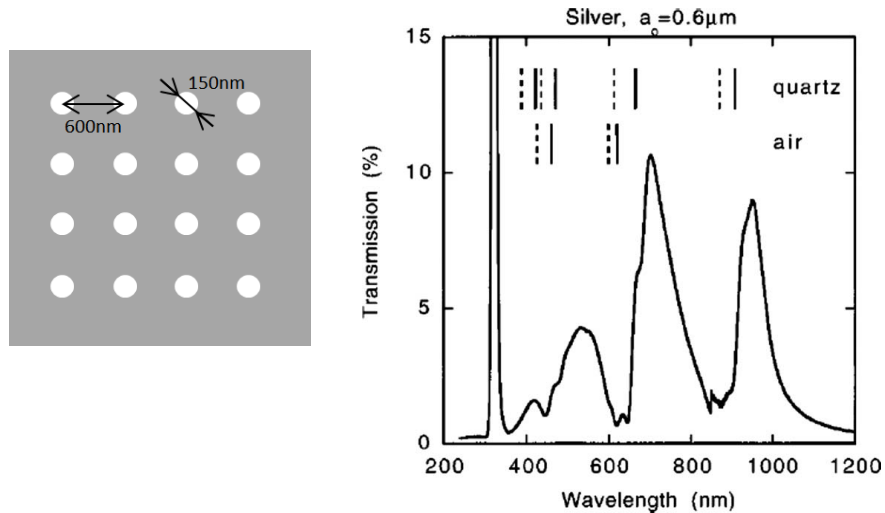


Figure 1–11 : Spectre de transmission pour un réseau carré de nanotrous dans une couche fine d'argent (tiré de [24]).

Cette figure montre le spectre de transmission en incidence normale, d'une couche d'argent de 200nm d'épaisseur, percée d'un réseau de trous de diamètre 150nm, avec un pas  $a_0=600$ nm. Cette couche est déposée sur un substrat de quartz. Comme les plasmons de surface existent sur les deux interfaces du métal, on obtient deux familles de pics de transmissions, l'une correspondant à l'interface air/métal, l'autre métal/quartz. Comme c'est le couplage de l'onde incidente avec les plasmons de surface à travers la diffraction par le réseau périodique qui induit les autres couplages et la transmission de lumière à travers la structure, on peut estimer la position des pics en écrivant la relation de couplage, vu dans la section précédente sur le couplage photon-plasmon par réseau de diffraction :

$$\frac{2\pi}{\lambda_{SP}} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} = k_{inc}(\theta) + p \frac{2\pi}{a_0} \quad (1-13)$$

Où  $p$  est un entier, et  $\varepsilon_d$  fait référence au diélectrique de l'interface considérée (air ou quartz pour la figure 1-11). Plusieurs paramètres autres que le pas du réseau vont influencer sur la forme et l'intensité des pics, telles que l'épaisseur de la couche métallique, la forme et la grandeur des trous, etc.... Cette relation ne fait qu'estimer la position des pics, dans la réalité, ils sont toujours un peu déplacés vers le rouge dans le spectre. Ce déplacement est dû d'une part aux perturbations générées par les irrégularités de la surface induites par le réseau de trou, d'autre part au type de résonance. Cette dernière est expliquée par une interférence entre un continuum d'états, la

lumière diffusée dans le trou, et le mode plasmonique résonant, discret. Cela explique également l'asymétrie des pics de transmission [2].

Historiquement, la transmission extraordinaire de lumière a été étudiée avec des réseaux de trous dans une couche métallique, mais on peut imaginer différentes géométries pour ces réseaux sub-longueur d'onde. On peut ainsi concevoir des spectres de transmissions bien spécifiques, dépendant de la longueur d'onde et de la polarisation de la lumière incidente. On en donne quelques exemples sur la figure 1-12, tests préliminaires sur différentes structures réalisées par d'autres membres du laboratoire :

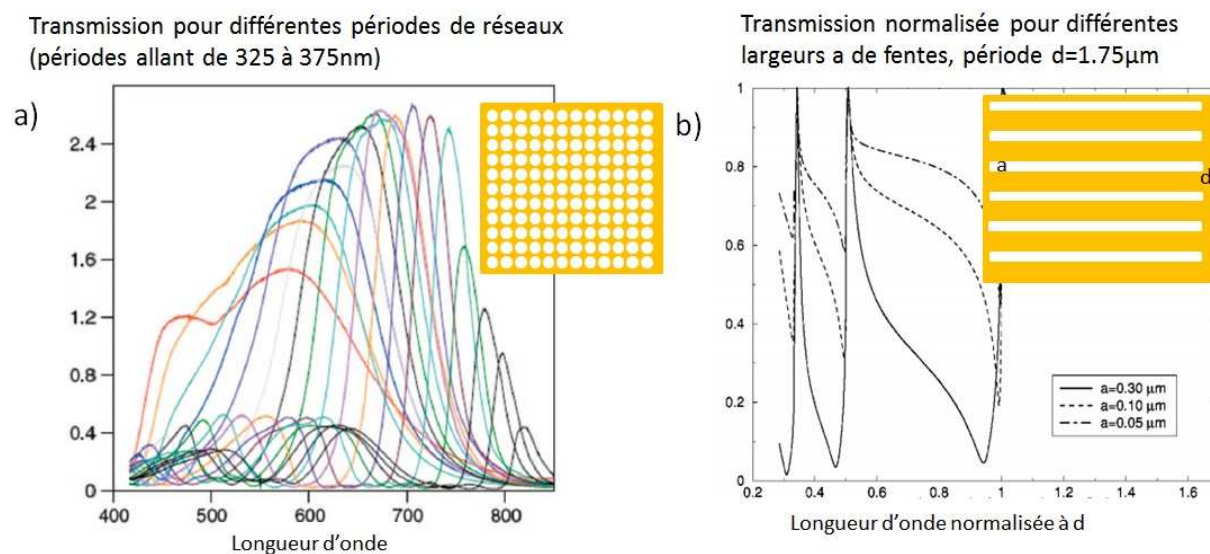


Figure 1-12: Spectres de transmission et pour des nanostructures avec réseaux de trous circulaires (a) [33], et réseaux de fentes (b) [34].

Pour des réseaux de nanotrous, la figure illustre bien le fait que différentes périodes auront différents pics de transmissions en fonction de la longueur d'onde, conséquence directe de l'excitation des plasmons de surface. Les nanofentes quant à elles montrent des minima fixes, puisque la période du réseau reste inchangée, mais des transmissions différentes selon la largeur des fentes. En particulier on voit des sauts d'amplitude assez abrupts, qui peuvent conduire à de meilleures sensibilités pour des capteurs basés sur ces structures. Ces nanolignes sont aussi intéressantes si l'on regarde la différence de phase qu'elles introduisent entre deux polarisations perpendiculaires, qui présente un saut de phase pouvant être utilisé dans un système à sensibilité de phase, pour réaliser un senseur à très grande sensibilité [35, 36].

Enfin, comme l'excitation de plasmons dépend fortement de la direction de polarisation de la lumière incidente par rapport aux axes d'un réseau de nanotrous par exemple, plusieurs études se sont portées sur des structures présentant une asymétrie au niveau des périodes de réseaux nanostructurés. Ainsi les pics de transmission pour différentes polarisations ne seront pas observés aux mêmes longueurs d'onde. Cette idée a été la première fois introduite par le groupe de A. Brolo [37], ou des réseaux rectangulaires de trous montrent des pics de transmissions différents pour des polarisations différentes. Les résultats de cette étude sont montrés sur la figure 1-13 :

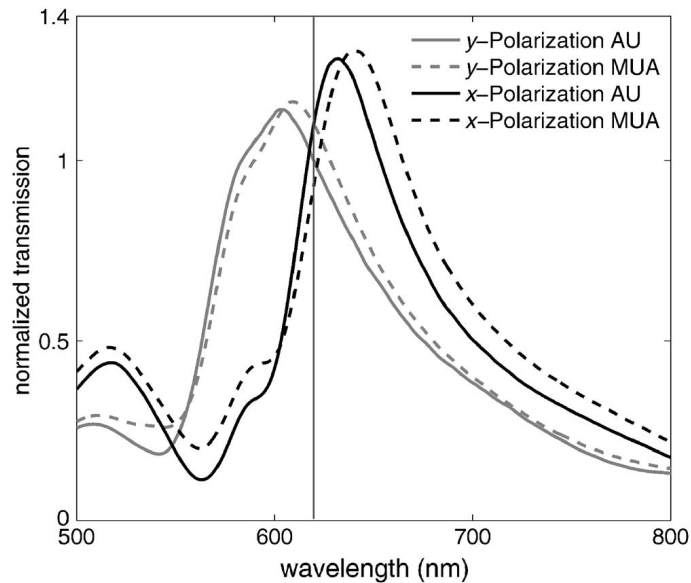


Figure 1-13 : Pics de transmission dépendant de la polarisation, pour un réseau de nanotrous (périodes 380nm et 420nm), sans (AU) et avec (MUA) formation d'une monocouche biologique.

L'implication de plasmons de surface dans ce phénomène ouvre alors la porte à des applications pour ces nanostructures dans la fabrication de capteurs optiques, puisque leur résonance est très sensible à l'indice de réfraction sur la surface du métal. Les méthodes d'interrogations peuvent alors être spectrales ou angulaires, et un changement d'indice se traduit alors par un déplacement des pics de transmission. Il existe aussi, comme par exemple avec le réseau de fentes sur la figure 1-12 des systèmes de mesure exploitant la différence de phase entre les 2 polarisations de la lumière incidente introduite par le passage d'une onde à travers ces nanostructures [37].

### 1.3.2 Principe de détection des capteurs nanoplasmoniques

À la lumière de ce phénomène de transmission extraordinaire à travers des nanostructures, nous pouvons alors concevoir différents systèmes de capteurs pour exploiter les propriétés des plasmons de surface impliqués pour une mesure de changement d'indice de réfraction. Le principe de fonctionnement général d'un capteur est illustré sur la figure 1-14 :

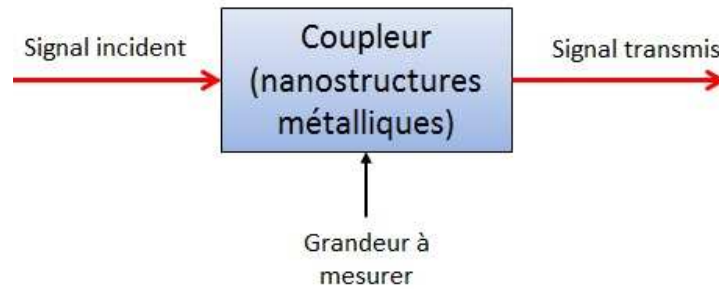


Figure 1–14 : Principe de fonctionnement d'un capteur SPR.

Une onde lumineuse est envoyée sur un coupleur, dans notre cas des nanostructures métalliques, qui permet d'exciter les plasmons de surface, et le signal transmis permet alors de suivre grâce à la résonance plasmonique, l'évolution de la grandeur à mesurer.

Les capteurs SPR sont principalement utilisés dans les milieux pharmaceutique et biomédical, où typiquement la grandeur à mesurer est la concentration de différentes espèces dans une solution analyte donnée. La résonance plasmonique permet seulement de sonder un changement d'indice de réfraction sur la surface métallique, il y a donc un vaste champ d'étude présentement, que nous ne ferons que mentionner ici, pour le développement de capteurs bien spécifiques à une espèce chimique particulière. Une chose que nous noterons est que tout capteur SPR mesure uniquement une variation d'indice de réfraction, Il faut donc une calibration préalable du système afin de connaître les indices de réfraction mis en jeu.

Au niveau du coupleur, deux choix s'offrent à nous : soit une structure planaire, avec couplage par prisme, c'est la technique privilégiée dans les systèmes commerciaux déjà disponibles (Biacore [38], IBIS [39], Genoptics [40], ...) axés principalement sur la biodétection, soit un système de couplage avec nanoréseaux. C'est ce dernier type de couplage qui nous intéressera pour la suite, notamment puisqu'il permet une miniaturisation de tels capteurs, aspect beaucoup plus difficile à réaliser avec une structure planaire.

La variation de l'indice de réfraction sur le coupleur peut être suivie de plusieurs façons. Nous avons vu grâce à la relation de dispersion des plasmons de surface  $k_x(\theta_{inc}, \lambda) = \beta_{sp}$  que leur résonance dépend de la longueur d'onde d'excitation, et de l'angle d'incidence. Nous pouvons également jouer sur la polarisation de la lumière incidente, en fonction des nanostructures utilisées pour le capteur, comme nous le verrons plus loin. Pour notre étude les nanostructures ne seront éclairées que sous incidence normale, donc le changement d'indice de réfraction se reflètera uniquement sur le spectre de transmission.

Le signal observé dépend alors de quelle façon on suit l'évolution du spectre de transmission :

- **Suivi du pic de transmission** : Dans cette méthode, la longueur d'onde du pic de transmission, qui se déplace en fonction du changement d'indice de réfraction, est la grandeur à mesurer. Cette méthode suppose que le signal transmis soit analysé par un spectromètre, donc elle n'est pas forcément indiquée dans une optique de miniaturisation du capteur.
- **Intensité/phase transmise à longueur d'onde fixe** : en éclairant le capteur avec une lumière monochromatique de longueur d'onde bien spécifique, alors le déplacement du pic de transmission se traduira par une variation de l'intensité, ou de la phase dépendamment de la grandeur suivie, du signal transmis. Cette méthode permet plus facilement de concevoir des capteurs miniaturisés, La suite de l'étude portera plus particulièrement sur ce principe de fonctionnement, avec un suivi de l'intensité transmise.

Ces 2 méthodes de mesures sont illustrées sur la figure 1-15 :

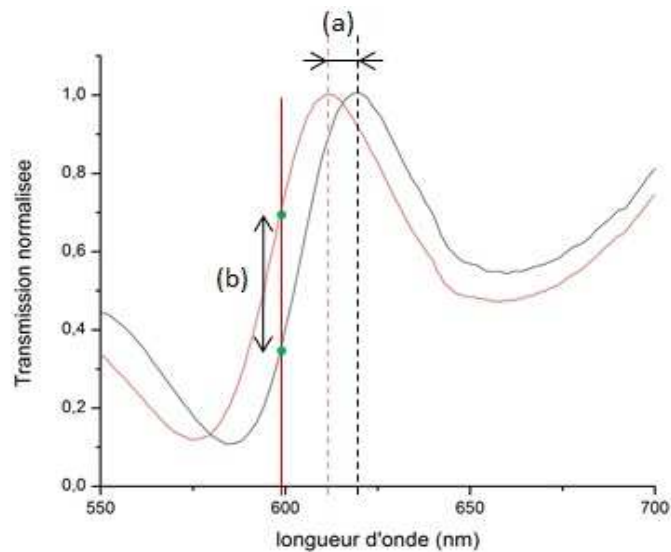


Figure 1–15 : Méthode de suivi d'un changement d'indice de réfraction (a) suivi de pic de transmission, (b) variation d'intensité transmise à longueur d'onde fixe.

Pour caractériser les performances de capteurs SPR, on introduit plusieurs paramètres qui sont nécessaires [22]:

### Sensibilité

La sensibilité  $S$  d'un capteur est définie comme le rapport de la variation de la grandeur observée  $A$  (intensité, phase, ou longueur d'onde du pic de transmission) sur la variation d'indice de réfraction associée :

$$S_A = \frac{\Delta A}{\Delta n} \quad (1-14)$$

La grandeur observée reflète la résonance plasmonique. La sensibilité des capteurs à transmission extraordinaire a été déjà beaucoup étudiée, Elle dépend de beaucoup de facteurs, entre autres la longueur d'onde de travail, l'indice de réfraction du milieu diélectrique. Pour une longueur d'onde de travail de 600nm, en travaillant dans un milieu aqueux, on mesure une sensibilité par rapport à la longueur d'onde de résonance de 400nm/RIU<sup>3</sup> [41]. Pour des longueurs d'onde plus élevées, on peut approximer la sensibilité par la relation  $\lambda/n_d$ . C'est moins

<sup>3</sup>Refractive Index Unit, ou unité d'indice de réfraction, unité utilisée pour dénoter un indice de réfraction.

performant que d'autres capteurs, par exemple planaire avec mesure de la phase, mais nous verrons plus loin des moyens d'améliorer cette sensibilité.

La sensibilité d'un capteur reflète donc sa réponse face à un changement d'indice, elle renseigne sur ses performances intrinsèques. Mais elle ne prend pas en compte les systèmes de mesure associés au capteur pour le suivi de l'indice de réfraction.

### **Résolution**

La résolution d'un capteur est le plus petit changement d'indice de réfraction mesurable par le système de mesure au complet. Elle donne donc une idée de la limite de détection possible, elle dépend beaucoup du système de mesure, des performances de chaque composant (source lumineuse, détecteurs, qualité du coupleur, etc...). En particulier, la notion de bruit revêt ici beaucoup d'importance, le niveau de bruit sera un facteur déterminant pour une bonne résolution. Notons enfin que chaque système différent aura une résolution différente, même si ils s'appuient sur le même mode d'interrogation pour le suivi de l'indice de réfraction.

### **Plage dynamique**

La plage dynamique est l'intervalle de valeurs d'indice de réfraction que l'on peut mesurer de façon efficace avec notre système. Elle dépend à la fois du coupleur en tant que tel, et aussi des systèmes de mesure associés. Il y a également un compromis à faire entre plage dynamique et résolution.

Nous avons donc ici un survol du fonctionnement des capteurs à résonance plasmonique, avec une emphase sur les capteurs basés sur la transmission extraordinaire de lumière à travers des nanostructures plasmoniques dans une fine couche de métal. Ces capteurs offrent d'intéressantes possibilités d'intégration, notamment sur silicium, mais il existe des sources de bruit inhérentes à ce type de capteur, qui limiteront donc notre résolution. Ceci dit, en jouant sur la géométrie des nanostructures, ou sur les techniques de modulation lumineuse du faisceau incident, nous pouvons arriver à des montages expérimentaux avec une meilleure résolution, c'est l'objectif de ce travail, que d'avoir des capteurs à meilleure résolution, et qui de plus puissent être facilement intégrés sur silicium.

## **CHAPITRE 2 DÉVELOPPEMENT DE CAPTEURS NANOPLASMONIQUES À GRANDE RÉOLUTION SUR SILICIUM**

Le premier chapitre nous a permis d'introduire les plasmons de surface et leur rôle dans la transmission extraordinaire de lumière à travers des couches métalliques avec des nanostructures plasmoniques. Se pose maintenant la question des moyens possibles d'une part pour augmenter la sensibilité et la résolution de capteurs basés sur ce principe, d'autre part pour miniaturiser le plus possible ces capteurs. C'est le sujet de ce chapitre, où nous montrerons les pistes suivies lors de ce travail pour arriver à résoudre ces problématiques.

### **2.1 Nanostructures bidimensionnelles**

Cette première section s'attarde sur la possibilité d'améliorer la sensibilité vis-à-vis d'un changement d'indice au voisinage de structures nanoplasmoniques, dans un montage en transmission où les nanostructures sont éclairées par une unique longueur d'onde. Le signal observé est alors l'intensité transmise. Comme nous l'avons déjà vu, cette méthode est simple, mais peut être très bruitée et donc avec une faible résolution. Nous allons voir que l'introduction de structures asymétriques permet de s'affranchir de ces problèmes.

#### **2.1.1 Structures asymétriques**

Les travaux de T.W. Ebessen dans la fin des années 1990 ont relancé l'intérêt pour des applications possibles des nanostructures plasmoniques, notamment dans le domaine des biocapteurs. Ses structures étaient symétriques, donc la polarisation de la lumière incidente ne jouait pas un rôle déterminant sur la position des pics de transmission. Or nous avons vu que seuls les modes TM pouvaient exciter les plasmons de surface, donc ceci veut dire que pour des réseaux, les pics de transmission viennent des polarisations de la lumière incidente qui sont dans les directions du réseau. À partir de cette constatation, il vient ensuite logiquement l'idée d'introduire des périodes différentes dans 2 directions orthogonales dans un réseau, ainsi nous aurons des pics de transmission différents pour chaque polarisation.

Nous avons déjà parlé de cette idée introduite par le groupe de A. Brolo [37], où des réseaux rectangulaires de trous montrent des pics de transmissions différents pour des polarisations différentes. De façon analytique, nous pouvons reprendre notre étude d'excitation



des plasmons par un réseau, mais en considérant cette fois que le moment des photons peut être augmenté dans les directions x et y d'une quantité différente selon la direction de polarisation. Ceci se traduit par la relation de couplage vectorielle suivante :

$$\mathbf{k}_{sp} = \mathbf{k}_{inc}(\theta) + i\mathbf{G}_x + j\mathbf{G}_y \text{ avec } \mathbf{G}_x = \frac{2\pi}{a_x}\mathbf{e}_x, \mathbf{G}_y = \frac{2\pi}{a_y}\mathbf{e}_y \quad (2-1)$$

Où  $\mathbf{G}_x$  et  $\mathbf{G}_y$  sont les vecteurs du réseau réciproque, parallèles à l'interface métal/diélectrique, et respectivement dans les directions x et y du réseau, leur norme est inversement proportionnelle au pas du réseau  $a_x$  et  $a_y$  dans les directions respectives x et y, i et j sont des entiers relatifs. On se place pour la suite de ce manuscrit en incidence normale, ce qui implique  $k_{inc}(\theta)=0$ . Connaissant alors la relation de dispersion des plasmons pour une surface plane, sans aspérités, et en supposant comme précédemment que la présence du réseau n'influe pas en première approximation la relation de dispersion, alors nous obtenons des longueurs d'onde de couplage des plasmons pour un tel réseau, qui prédisent l'emplacement des pics de transmission :

$$\lambda_{sp}^{i,j} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{i}{a_x}\right)^2 + \left(\frac{j}{a_y}\right)^2}} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}} \quad (2-2)$$

Chaque pic de transmission correspond à un mode (i,j). Les principaux modes nous intéressent seront alors les modes (1,0), polarisation dans la direction x, et les modes (0,1), polarisation dans la direction y. Les pics de transmission sont alors découplés selon la polarisation incidente, comme illustré sur la figure 1-13 précédente dans le premier chapitre.

La position des pics dépend toujours des périodes de la nanostructure, mais le fait d'avoir une asymétrie introduit plus de libertés pour le choix des pics. Pour un pic unique, dans l'eau, la littérature donne une sensibilité d'approximativement  $400\text{nm.RIU}^{-1}$ , comme vu précédemment. Cette sensibilité est obtenue en suivant la position du pic en fonction de l'indice de réfraction du diélectrique étudié. Nous concluons tout de suite que l'utilisation de deux pics permet théoriquement de doubler cette sensibilité. Il faut maintenant exploiter ce dédoublement de pics pour augmenter la sensibilité de nos capteurs, basés sur la mesure d'intensité transmise à longueur d'onde fixe, et non sur le suivi des pics de transmission.

### 2.1.2 Amélioration de la résolution par une détection balancée

Les structures asymétriques permettent donc de dédoubler les pics de transmission selon la polarisation incidente, et nous pouvons alors ajuster la position de chaque pic en jouant sur les différentes périodes de la nanostructure. L'idée qui motive la recherche de nouvelles architectures pour ces réseaux de trous est la réduction des différents bruits pouvant intervenir sur la mesure, afin d'améliorer la résolution de capteurs, puisque comme nous l'avons vu, la notion de résolution dépend fortement du bruit dans le système. On peut regrouper les différentes sortes de bruit comme suit, en se limitant aux bruits apparaissant dans des systèmes à base de nanostructures plasmoniques, avec une mesure en intensité :

- Le bruit lié à la source lumineuse, qui peut causer des fluctuations dans l'amplitude du signal récupéré en transmission. L'utilisation de laser stabilisé en amplitude peut pallier en partie à cette source de bruit.
- Bruit électronique dans les instruments de mesure : Il provient essentiellement de 2 sources, la première est liée au fait que tout courant dans un circuit électronique est constitué d'électrons et n'est donc jamais continu, c'est le bruit de grenaille, ou shot-noise en anglais, que l'on traite de façon statistique. Le meilleur moyen de s'en affranchir est de travailler sur une bande très étroite de fréquence, pour le limiter au maximum, c'est pourquoi nous utiliserons pour les mesures électroniques un amplificateur synchrone. La seconde source de bruit est inhérente à tout dispositif électronique comportant des composants actifs, ou plus généralement des composants semi-conducteurs. Ce bruit provient de plusieurs phénomènes aléatoires, comme des pièges électroniques, des recombinaisons parasites, des impuretés dans le semi-conducteur, et ce bruit a une dépendance fréquentielle en  $1/f$ , donc nous travaillerons à une fréquence assez haute pour limiter son influence sur nos mesures.
- Fluctuations de température : Les fluctuations de température peuvent nuire au fonctionnement des capteurs, mais sur une période d'utilisation plus grande, en introduisant par exemple un décalage du pic de transmission, rendant alors la résolution du système moins performante.
- Fluctuations d'intensité dues au passage de la lumière dans le milieu à analyser. Ces fluctuations sont très marquées lorsque le milieu à analyser est liquide, il peut y avoir absorption de lumière, ou si le milieu est peu homogène, des variations dues au mouvement

des molécules du liquide. Comme nous travaillons dans des liquides, il faut également les prendre en compte.

Toutes ces sortes de bruit affectent de la même façon la transmission de lumière selon chaque polarisation, donc en exploitant simultanément les signaux issus de ces polarisations, nous pouvons rejeter le bruit de mode commun et ainsi réduire l'influence de ces bruits sur la mesure.

Nous choisissons alors de placer les pics de part et d'autre de la longueur d'onde d'excitation, afin de se placer, à la longueur d'onde de travail, sur une pente montante pour un pic, et descendante sur l'autre. L'idée d'une telle configuration est que lors d'un changement d'indice, l'intensité transmise pour un pic augmentera, tandis que l'intensité pour l'autre pic diminuera. Une illustration de ce principe de détection est donnée sur la figure 2-1 :

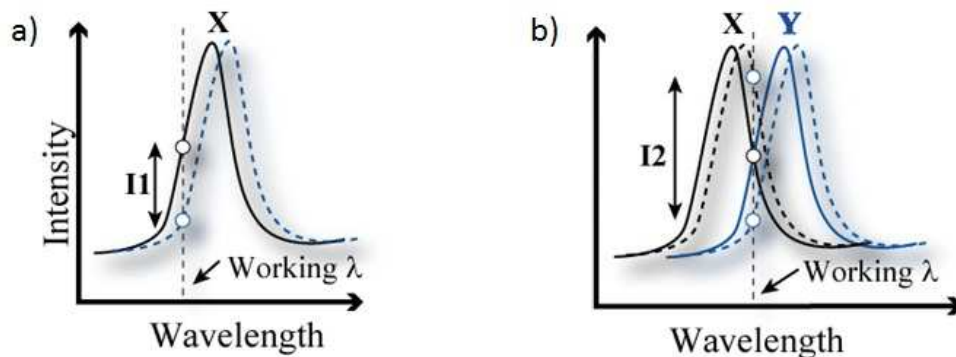


Figure 2-1 : Illustration de l'augmentation de sensibilité lors d'un changement d'indice de réfraction. a) transmission d'une structure symétrique, b) transmission d'une structure asymétrique.

C'est alors en faisant la différence entre les signaux des 2 polarisations que nous pouvons augmenter la sensibilité et la résolution du système. La détection balancée offre plusieurs avantages :

- Pour un même changement d'indice de réfraction du milieu, elle permet d'avoir une réponse plus grande qu'avec une simple structure nanoplasmonique symétrique.
- La détection des intensités transmises dans les différentes polarisations ne peut se faire qu'après séparation de ces polarisations, faite généralement après l'échantillon. Mais le fait que les 2 polarisations soient issues de la même source lumineuse et qu'elles aient suivi le même chemin optique, implique que les bruits inhérents au système se retrouvent sur les 2

signaux, et donc leur différence sera beaucoup moins bruitée. Le bruit dans le système est donc grandement réduit, ce qui implique une meilleure résolution du système.

- Cette technique permet de s'affranchir également de l'absorption possible de la lumière dans le milieu à analyser (milieu biologique pour de futurs capteurs), alors que c'est un problème dans un système avec un seul pic de transmission.

Nous avons donc une méthode de détection balancée pour augmenter la sensibilité et la résolution de systèmes utilisant la transmission lumineuse de nanostructures. Le principal avantage de cette mesure réside dans la diminution du bruit causé par des phénomènes extérieurs au système (source lumineuse, vibrations, température, etc). Il faut maintenant l'implémenter expérimentalement.

### 2.1.3 Montage expérimental

Nous avons réalisé un montage pour implémenter de façon expérimentale cette détection balancée, pour obtenir une meilleure résolution [41]. Le montage réalisé est illustré sur la figure 2-2, et les explications quant à la modulation et la récupération des signaux pour chaque polarisation sont exposés dans la suite :

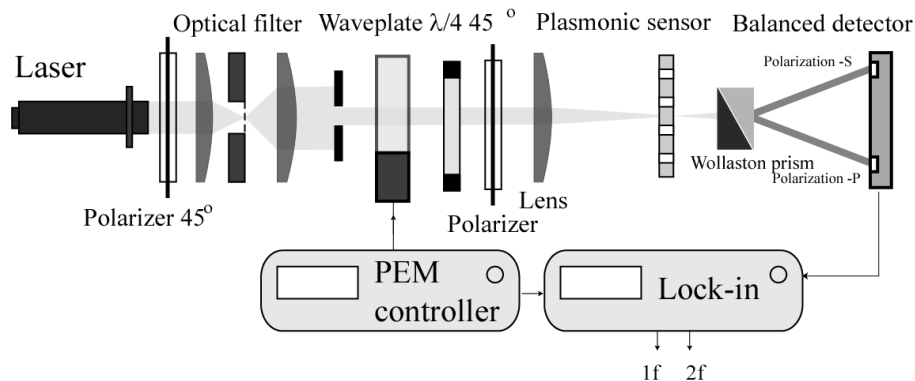


Figure 2-2 : Montage expérimental réalisé pour la détection balancée (tiré de [41]).

Un laser He-Ne stabilisé en intensité est utilisé comme source. Le faisceau est filtré spatialement pour avoir une intensité la plus uniforme possible. Un ensemble de polariseurs croisés à 45 et -45° et un modulateur photoélastique (PEM pour *Photo Elastic Modulator*) permettent de moduler l'amplitude lumineuse. En sortie du second polariseur, la lumière est donc polarisée à -45°, avec une amplitude modulée par le PEM. Le faisceau est ensuite focalisé sur notre nanostructure, qui est elle-même plongée dans le milieu dont on veut suivre l'évolution de

l'indice de réfraction. Nous utilisons une lentille avec une grande distance focale, qui offre une zone de Rayleigh plus grande, zone où le faisceau convergent d'une lentille peut être considéré comme parallèle [42]. Ainsi un faisceau parallèle est obtenue sur la nanostructure et non pas une distribution d'angles d'incidence différents. La polarisation à  $-45^\circ$  permet d'exciter de la même façon les 2 périodes du réseau. À la sortie de l'échantillon, il faut séparer les 2 polarisations d'intérêt, grâce à l'utilisation d'un prisme de Wollaston, et les signaux des polarisations S et P sont recueillis par un détecteur balancé, qui donne directement la différence entre les 2 signaux reçus. Ces signaux sont envoyés dans un amplificateur synchrone (ou amplificateur lock-in), qui permet de suivre l'évolution du signal à la fréquence de modulation de façon très précise.

Nous utilisons le formalisme de Jones [43] pour suivre analytiquement l'évolution de la polarisation de la lumière à travers le système, et voir ainsi quels sont les signaux récupérés par le détecteur. Soit  $E_i$ ,  $E_f$ ,  $E_s$  et  $E_p$  les champs électriques respectivement incidents après le premier polariseur, après l'échantillon et après le prisme de Wollaston, de polarisation S et P. Les matrices de Jones du PEM, du second polariseur, de l'échantillon s'écrivent respectivement

$$E_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2-3)$$

$$J_{PEM} = \begin{pmatrix} e^{i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\varphi/2} \end{pmatrix}, J_p = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}, J_{sample} = \begin{pmatrix} A_s & 0 \\ 0 & A_p \end{pmatrix}$$

Ici,  $\varphi$  représente le déphasage introduit par le PEM, qui sert de modulation,  $\varphi = M_{PEM} \sin(\omega t)$ , avec  $M_{PEM}$  l'amplitude de modulation. Nous supposons également que la nanostructure plasmonique n'introduit aucun changement de phase. Le champ électrique en sortie de l'échantillon s'obtient par un simple calcul matriciel, et les champs en sortie du prisme de Wollaston s'en déduisent alors directement. En sortie de l'échantillon, le champ est donné par l'équation 2-4 :

$$E_f = J_{sample} J_p J_{PEM} E_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} iA_s \sin(\varphi/2) \\ -iA_p \sin(\varphi/2) \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

Pour chaque polarisation après le prisme de Wollaston, les champs électriques ont pour expression :

$$E_s = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} iA_s \sin(\varphi/2) \\ 0 \end{pmatrix}, E_p = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -iA_p \sin(\varphi/2) \end{pmatrix} \quad (2-5)$$

Les faisceaux de différentes polarisations sont recueillis simultanément par un détecteur balancé, qui donne en sortie un signal proportionnel à la différence des intensités lumineuses reçues dans chacune de ses entrées. Si  $S$  est le signal électrique délivré en sortie par le détecteur balancé, alors :

$$S \propto \frac{A_s^2 - A_p^2}{2} \sin^2(\varphi/2) \quad (2-6)$$

Nous obtenons un signal qui fait la différence entre les coefficients de transmission de l'échantillon selon la polarisation incidente, donc un changement d'indice au niveau de la nanostructure donne une plus grande réponse. Nos résultats [41] montrent alors un grand gain de sensibilité, qui se traduit par une plus grande résolution du système, comparativement à un système où un seul mode plasmonique est excité. Nous aboutissons à une résolution expérimentale de  $6.4 \times 10^{-6}$  RIU (le calcul des résolutions pour ce genre de mesure sera explicité dans le chapitre 4), à comparer avec d'autres résultats dans la littérature pour des capteurs à base de nanostructures, dont la résolution tourne autour de  $10^{-5}$  RIU dans les meilleurs cas [44, 45].

Cette méthode permet d'améliorer la résolution de capteurs basés sur des nanostructures asymétriques, avec une excitation simultanée de modes plasmoniques différents, et donc des pics de transmission différents. Une détection balancée permet alors d'augmenter le signal correspondant à un changement d'indice sur la surface du capteur, améliorant ainsi la résolution du système.

## 2.2 Intégration des nanostructures sur le détecteur

La détection balancée ne permet cependant pas une intégration facile des nanostructures sur un substrat de silicium, puisque la méthode repose sur la séparation des différentes polarisations après la transmission à travers les nanostructures, ce qui n'est pas possible sur un substrat de silicium, opaque à la longueur d'onde de travail. Pour remédier à ceci, nous allons introduire une autre méthode de modulation, gardant la même idée d'exciter les deux périodes du réseau de

nanotrous, méthode permettant ensuite d'intégrer ces nanostructures sur un substrat de silicium, qui jouera ainsi le rôle de photodiode.

### 2.2.1 Détection balancée à un seul détecteur

L'idée maitresse qui doit guider la façon de moduler la lumière incidente reste que l'on veut exciter les plasmons dans chacune des périodes du réseau, et pouvoir ensuite « séparer » les contributions de chacun de ces plasmons, et ainsi retrouver notre principe de détection balancée. Il faut réaliser cette détection balancée sans polariseur après l'échantillon, puisque nous cherchons à intégrer ces nanostructures sur un substrat de silicium.

La solution retenue consiste à éclairer la structure avec une lumière dont la polarisation reste linéaire, mais dont la direction de polarisation tourne de façon périodique, à la fréquence imposée par le modulateur. En pratique, nous avons un montage dont le schéma de principe est illustré sur la figure 2-4 :

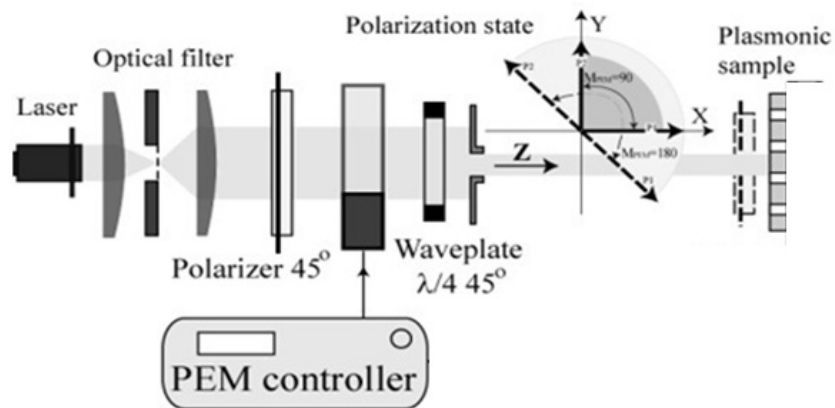


Figure 2-3 : Schéma de principe de la modulation lumineuse utilisée pour avoir une polarisation linéaire tournante.

L'ajout d'une lame retardatrice quart d'onde après le PEM permet alors d'avoir une polarisation tournante, dont l'amplitude de la rotation dépend de la profondeur de modulation imposée par le PEM. Ce montage permet d'exciter alternativement les plasmons dans chacune des périodes de la nanostructure, et comme on va le voir, permet de récupérer un signal dont l'amplitude dépend bien de la différence entre les transmissions des modes plasmoniques excités.

L'étude de ce montage peut se faire avec les matrices de Jones comme précédemment. En introduisant premièrement pour la lame quart d'onde inclinée de 45° sa matrice  $J_{qwp}$ , nous pouvons calculer le champ  $E$  en sortie de l'échantillon :

$$J_{qwp} = \begin{pmatrix} 1+i & 1-i \\ 1-i & 1+i \end{pmatrix}, E = J_{sample} J_{qwp} J_{PEM} E_i \quad (2-7)$$

L'intensité en sortie de l'échantillon est alors donnée par l'équation 2-8 :

$$I = \frac{1}{2} E \cdot E^* = \frac{1}{2} (A_p^2 + A_s^2 + (A_p^2 - A_s^2) \sin(\varphi)) \quad (2-8)$$

Un détecteur en sortie du montage récupèrera un signal dont l'amplitude dépend de la différence de transmission entre les polarisations S et P au travers de la nanostructure. Durant notre travail, nous avons utilisé un modulateur photoélastique, qui donne une modulation quasi-sinusoïdale de la direction de la polarisation incidente. En particulier, lors d'une période de modulation, la lumière vient exciter tous les états de polarisation entre les 2 périodes du réseau, résultant en une possible diminution du signal d'intérêt. Un moyen de s'en affranchir serait d'utiliser une modulation non plus sinusoïdale, mais rectangulaire, avec par exemple l'utilisation de cristaux liquides pour la modulation.

La méthode précédente permet donc une détection balancée sans besoin d'avoir à séparer les polarisations en sortie de l'échantillon, nous pouvons alors directement intégrer le détecteur et le substrat sur lequel est déposée la nanostructure. Ceci est réalisé en utilisant un substrat semi-conducteur actif, le silicium.

## 2.2.2 Substrat semi-conducteur actif

Afin de miniaturiser le plus possible un capteur basé sur la transmission de lumière à travers des nanostructures métalliques, nous proposons de placer la nanostructure directement sur un substrat semi-conducteur, qui sera alors utilisé comme détecteur. Ceci permet donc d'avoir le détecteur et le transducteur ensemble, premier pas important vers une miniaturisation du dispositif.

Nous avons choisi d'implémenter une diode MOS (Métal-Oxyde-Semiconducteur) comme détecteur. Plusieurs raisons motivent ce choix. L'oxyde de silicium est transparent pour la



longueur d'onde travail, contrairement au silicium, permettant ainsi une structure verticale pour la diode, plus facile à réaliser. L'oxyde de silicium possède un indice de réfraction très proche du verre contrairement au silicium, ce qui nous assure d'avoir les mêmes pics de transmission pour une nanostructure sur le verre et sur l'oxyde. D'autre part, le silicium est un matériau très bien connu, puisqu'il est largement utilisé dans l'industrie microélectronique. Il est également un très bon candidat dans l'optique d'intégrer des systèmes optiques, puisque de plus en plus il est utilisé en photonique, notamment on trouve les premières applications du silicium dans des diodes laser [46, 47].

### Fonctionnement de base d'une diode MOS

La structure de la diode utilisée est donnée sur la figure 2-4 :

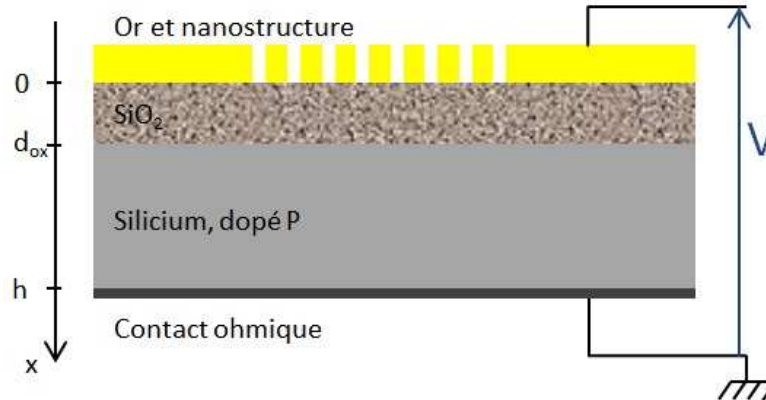


Figure 2-4 : Structure de la diode MOS avec nanostructure métallique.  $V$  est la tension extérieure appliquée sur la diode.

La diode est constituée d'un substrat de silicium dopé P, avec un contact ohmique sur la surface inférieure, une couche d'oxyde sur la surface supérieure, et une couche d'or déposée sur l'oxyde, et gravée selon le motif désiré de la nanostructure nécessaire. Ainsi, la couche d'or joue à la fois le rôle de transducteur pour le capteur, et d'électrode pour le détecteur. Dépendamment de la tension continue appliquée sur la structure, il y a 3 régimes de fonctionnement à distinguer, régime d'accumulation, de déplétion et d'inversion. Ces différents régimes influent notamment sur la capacité de l'ensemble de la structure, à cause de la distribution des charges entre métal, isolant et semi-conducteur. L'étude de la capacité en fonction de la tension donne alors beaucoup d'informations pour caractériser la structure [48]. Une analyse plus détaillée et quantitative,

explicitant les moyens de caractérisations électroniques de structures MOS est donnée en annexe B.

### **Phénomènes de transport de charge dans la diode MOS et génération de photocourant.**

En première approximation, nous pouvons décrire les phénomènes de transport de charge dans la structure comme une simple diode Schottky, pour avoir une compréhension globale du phénomène. Dans une diode Schottky, ce sont les porteurs majoritaires qui participent au courant. L'analyse d'une telle structure fait apparaître 3 phénomènes de courant distincts : courant de diffusion, courant thermo-ionique pour les porteurs très énergétiques, et courant tunnel à travers la barrière de potentiel à l'interface. Pour notre cas, et pour des températures normales, le courant thermo-ionique est le phénomène prépondérant pour cette structure, notamment dû au fait que la couche isolante est assez épaisse, limitant beaucoup les autres courants. Le courant thermo-ionique dépend alors de la tension appliquée de façon exponentielle [49], comme le montre la figure 2-5 ci-dessous (donnée pour un substrat de silicium dopé P) :

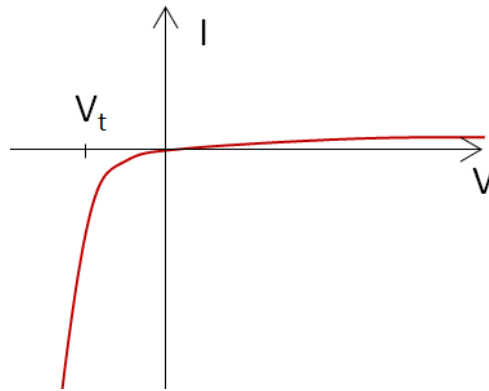


Figure 2-5 : Courbe I-V pour une diode Schottky avec substrat de silicium dopé P.  $V_t$  est la tension de seuil.

La présence de l'oxyde vient alors changer plusieurs paramètres, et la principale conséquence est alors la limitation du courant pouvant passer dans la structure. Nous verrons dans le chapitre 4 les phénomènes qui dominent le transport de charges dans nos structures réelles, et les phénomènes limitants.

Notre but étant de réaliser un photodétecteur, il faut s'intéresser au phénomène de génération de courant sous illumination lumineuse de la structure. Ce principe de génération de courant est illustré sur la figure 2-6 :

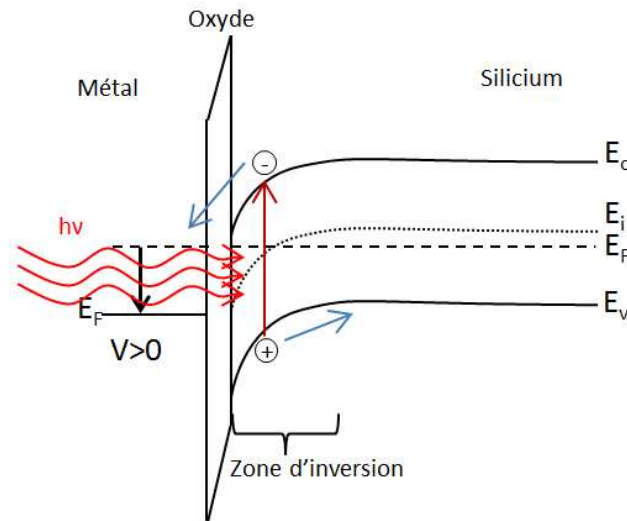


Figure 2–6 : Génération de photocourant dans une diode MOS polarisée en inverse.

Lorsqu'une lumière arrive au niveau du silicium, les photons sont absorbés et créent une paire d'électrons-trous. Cette génération de porteurs peut se faire dans tout le silicium, mais loin de l'interface, ils ne feront que se recombiner, et ne seront pas impliqués dans la conversion de lumière en courant. Pour contribuer au courant, ces porteurs générés doivent être happés par un champ électrique, contrôlé par la polarisation de la diode. Si la diode est polarisée en direct, ce courant est négligeable, et donc non-observable, face au courant direct de la diode. Il faut placer la diode en polarisation inverse pour avoir un photocourant comparable au courant de fuite lorsque la diode est bloquée. D'autre part, le fait d'avoir la diode en régime d'inversion implique, dans le silicium au voisinage de l'interface avec le métal, la présence d'un champ électrique qui va happer les porteurs générés, ce qui permet d'avoir un temps de réponse court.

Les conditions de polarisation de la diode sont déterminées après une caractérisation électronique du dispositif, pour avoir ses propriétés principales (dopage, résistance série, courbes I-V, courbes C-V), étude qui sera explicitée dans le chapitre 4.

Nous avons donc dans cette partie détaillé notre approche pour d'une part, utiliser les propriétés des plasmons de surface excités grâce à des nanostructures plasmoniques dans une couche mince d'or et comment améliorer grandement la résolution de capteurs basés sur ce principe avec une détection balancée, puis ensuite comment utiliser ce principe de détection balancée avec un seul détecteur en vue d'intégrer et miniaturiser le dispositif, et enfin comment utiliser un substrat de silicium comme zone active pour la collection de lumière transmise à

travers la nanostructure. Nous allons maintenant nous pencher plus spécifiquement sur les moyens utilisés pour fabriquer ces nanostructures.

## CHAPITRE 3 FABRICATION DES NANOSTRUCTURES MÉTALLIQUES

Ce chapitre s'intéresse aux procédés de nanofabrication utilisés pour réaliser les différentes nanostructures, ainsi que leurs avantages et inconvénients respectifs. La première étape est la déposition de couches minces de métal sur un substrat, verre ou silicium par exemple, où le contrôle de l'épaisseur de la couche mince est le paramètre principal. Elle est réalisée dans un évaporateur à faisceau d'électrons. La seconde étape consiste à définir et graver dans cette couche mince les différents motifs désirés. La gravure est réalisée grâce à un faisceau d'ions focalisés (FIB, *Focused Ion Beam*). Nous verrons aussi quelques autres applications que le FIB a permis de réaliser dans un travail annexe au sujet de ce mémoire.

### 3.1 Déposition des couches minces de métal

Cette section s'intéresse au fonctionnement général de l'évaporation de différents métaux par un évaporateur à faisceaux d'électrons. Cette étude permet de déterminer les principales caractéristiques des surfaces obtenues, notamment en termes de pureté et rugosité.

#### 3.1.1 Évaporateur à faisceaux d'électrons

Le principe d'un évaporateur repose sur une déposition en phase vapeur (PVD, *Physical Vapor Deposition*) du métal, déposition se faisant atome par atome, dans une chambre sous vide poussé. Le matériau à déposer est évaporé à partir d'une source solide, et les atomes, sous forme de vapeur, viennent migrer vers le substrat où ils condensent alors pour former la couche mince désirée. Ce procédé permet de former des couches minces allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres typiquement. L'évaporation peut se faire de façon thermique, la source est alors chauffée par un fil de tungstène, mais cette méthode peut engendrer beaucoup de contamination de la part de la partie chauffante. Nous préférons donc utiliser un évaporateur à faisceaux d'électrons, dont le principe est décrit sur la figure 3-1.

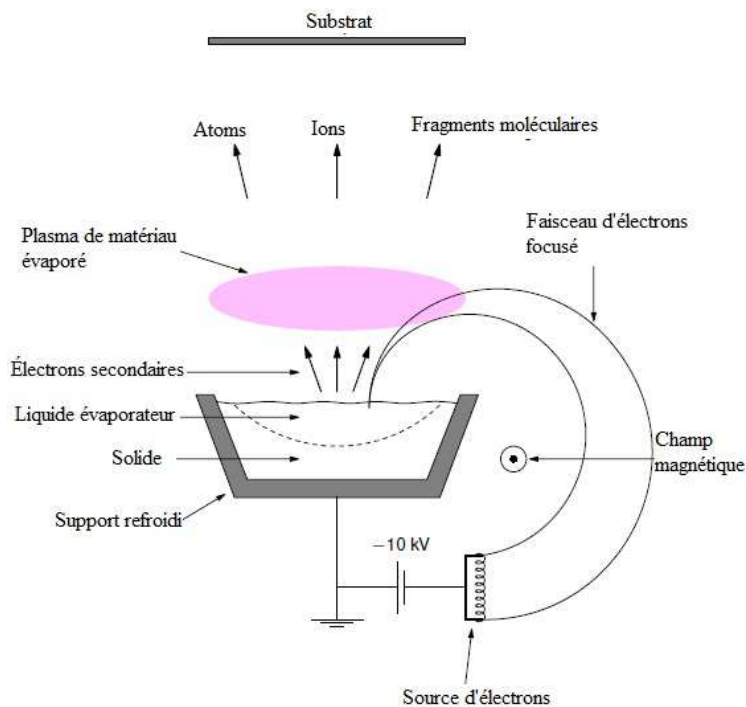


Figure 3-1 : Schéma de principe d'évaporateur à faisceaux d'électrons.

Un faisceau d'électrons est généré par émission thermo-ionique à partir d'un filament chauffé, et ces électrons sont ensuite déviés par un champ magnétique pour venir interagir avec la source de matériau à évaporer. Le support de la source est mis à la masse, tandis que le filament source d'électrons est mis à un potentiel négatif, variant de -4kV à -20kV, afin d'accélérer les électrons émis. Le champ magnétique permet d'éviter un chemin direct entre la source d'électrons et le matériau à évaporer, il sert aussi à jouer sur le focus et la position du point focal sur le matériau, pour optimiser l'évaporation et user la source uniformément. Les électrons viennent donner leur énergie aux atomes de la source qui par évaporation ou sublimation passent en phase gazeuse. La chambre étant sous vide avancé, typiquement  $10^{-7}$  Torr, leur parcours moyen est alors plus grand que les dimensions de la chambre (environ 60cm de la source au substrat) et ils viennent donc sans collision se condenser sur la cible, en l'occurrence notre substrat. Le substrat est placé le plus loin possible de la source afin d'une part d'éviter qu'il ne chauffe trop, d'autre part pour assurer une bonne uniformité de l'épaisseur déposée sur l'ensemble de la cible.

L'épaisseur déposée est contrôlée par une microbalance à base de cristaux de quartz, placée dans la chambre. La fréquence de résonance de tels cristaux est influencée par la température,

mais surtout par la masse de quartz et de matériaux qui pourraient venir s'y condenser. Le suivi de cette fréquence permet donc de déterminer la masse de matériau déposé sur le cristal. Pour un cristal de  $1 \text{ cm}^2$ , avec une fréquence de résonance initiale de 6MHz, un changement de 1Hz, minimum observable du déplacement de la fréquence de résonance, correspond à une masse déposée de  $10^{-8} \text{ g}$ , que l'on reliera ensuite à l'épaisseur du matériau déposé en fonction de sa densité et de son « Z-ratio », qui est relié au module de cisaillement et qui influe sur la façon dont les ondes élastiques se propagent dans le cristal. Typiquement pour un dépôt d'or, les mesures d'épaisseurs déposées ont une résolution de l'ordre de  $1 \text{ \AA}$ .

### 3.1.2 Qualité des surfaces obtenues

L'évaporation par faisceau d'électrons présente un premier avantage certain comparativement à une évaporation thermique, elle permet d'avoir des couches minces beaucoup plus pures, puisqu'elle s'affranchit de la contamination que peut apporter le chauffage du support du matériau à évaporer. Ainsi seuls les atomes frappés par le faisceau d'électrons sont évaporés, assurant ainsi une meilleure pureté des couches déposées.

Au niveau du taux de déposition, il faut s'intéresser à la pression de vapeur en équilibre avec le solide du matériau à déposer. La pression de vapeur saturante  $P_e$  est reliée au flux d'atomes libérés par la source  $\Phi$ , qui permet de déterminer le taux de déposition  $R$  sur l'échantillon. En supposant la source comme semi-hémisphérique, de diamètre  $d$ , émettant un flux d'atomes de façon semi-hémisphérique, et la cible étant placée à une distance  $D$  de la source, alors les relations suivantes sont obtenues :

$$P_e = \Phi \times \sqrt{2\pi M k_B T} \quad (3-1)$$

$$R = \frac{M\Phi \times 2\pi d^2}{\rho \times 2\pi D^2} \quad (3-2)$$

Où :  $M$  est la masse atomique du matériau déposé,  $\rho$  est sa masse volumique.

Une pression de vapeur de  $10^{-2}$  Torr est en général un bon compromis pour un taux de déposition efficace. On donne à la figure 3-2 les pressions de vapeur pour différents matériaux en fonction de la température, les points sur les courbes représentent les points de fusion.

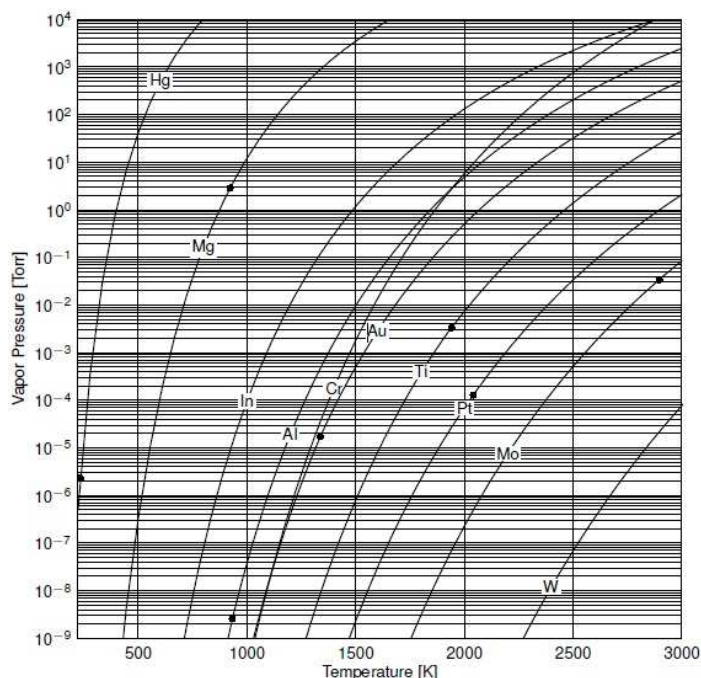


Figure 3–2 : Pression de vapeur en fonction de la température pour différents matériaux.

La détermination de la température à laquelle le matériau doit se trouver permet alors de faire un bilan de puissance au niveau de la source. En ne considérant que les pertes par effet Joule au niveau du matériau à évaporer, alors l'énergie à fournir par le faisceau d'électrons doit compenser ces pertes, ceci permet donc de fixer la tension d'accélération et le courant du faisceau d'électrons.

La rugosité des surfaces obtenues dépend beaucoup du taux de déposition lors du procédé. Un taux plus élevé donnera une couche avec un peu plus d'irrégularités de surface, tandis qu'un taux moins important donnera une surface plus lisse, mais avec un temps de déposition plus long. La rugosité des surfaces dépend également des possibles contaminants qui peuvent se retrouver dans la chambre. Ces derniers peuvent provenir de gaz résiduels dans la chambre, ou de poussières introduites en même temps que l'échantillon, d'un scotch qui peut dégazer dans la chambre. Ces problèmes sont généralement amoindris dans un vide plus poussé.

Pour nos structures spécifiques, composées d'une couche mince d'or sur du silicium, le silicium présente toujours une fine couche d'oxyde natif, qui a un paramètre de maille cristallographique incompatible avec celui de l'or, résultant en une adhérence quasi-nulle de l'or sur l'oxyde. Nous utilisons donc une fine couche d'adhérence pour pallier ce manque d'adhérence, faite d'une très fine couche de titane, déposée sur l'oxyde. La couche d'or est ensuite



déposée sans ouvrir la chambre mais juste en changeant le creuset. La couche de titane fait généralement 5nm d'épaisseur, pour une couche de 100nm d'or, elle est donc trop fine pour influencer sur le comportement des plasmons de surface excités, mais elle est suffisante pour assurer une bonne adhérence des couches déposées.

En conclusion, l'évaporation par faisceau d'électrons permet de déposer des couches minces avec une bonne précision sur l'épaisseur, et un bon contrôle de la pureté des couches déposées, ainsi que la possibilité de déposer ces couches sur plusieurs sortes de substrats avec une bonne adhérence, en faisant intervenir une couche d'adhérence si nécessaire.

## **3.2 Gravure des nanostructures plasmoniques dans la couche d'or.**

Une fois la couche mince d'or déposée sur le substrat adéquat, il faut ensuite définir et graver dans cette couche les nanostructures désirées, avec des périodes en accord avec la longueur d'onde utilisée pour avoir le meilleur spectre possible. Pour la fabrication des microstructures, nous avons utilisé une gravure par faisceau d'électrons focalisés, disponible au laboratoire de microfabrication, un FEI dual Beam DB235 FIB (Focused Ion Beam). Nous allons voir dans cette section le principe général de l'appareil, ses avantages et ses limites pour la fabrication des nanostructures, et nous montrerons les structures réalisées, dans le cadre de ce projet et d'un autre projet donné en annexe.

### **3.2.1 Faisceau d'ions focalisé**

Le principe de fonctionnement d'un FIB est très semblable à celui d'un microscope électronique à balayage, illustré sur la figure 3-3.

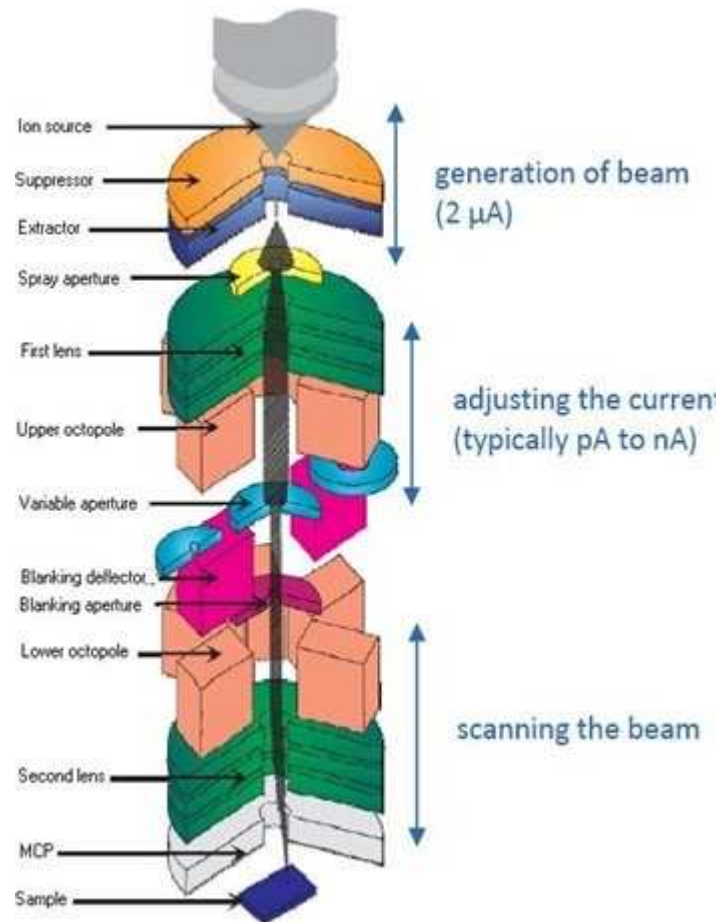


Figure 3-3 : Principe de fonctionnement d'un faisceau d'ions focalisés

Les ions proviennent d'une source de Gallium, chauffée par un filament de tungstène. Les atomes sont extraits et ionisés par un fort champ électrique, créé par un extracteur et un supresseur. Deux regroupements de lentilles électrostatiques sont utilisés pour focaliser le faisceau. Des ouvertures servent à régler le courant du faisceau d'électrons qui permettent d'obtenir un courant élevé servant à graver le matériau, ou un courant plus faible qui sert à de l'imagerie. Enfin un système d'électrodes sert à balayer le faisceau sur l'échantillon, et ainsi réaliser des structures bien définies. On peut contrôler la gravure avec un faisceau d'électrons monté dans la même chambre sous vide, qui permet de faire de l'imagerie en configuration « Double faisceau ».

Si l'on compare un FIB avec un microscope électronique à balayage, qui ont finalement le même principe de fonctionnement, les ions sont des particules assez grosses, donc en arrivant sur le substrat, elles ne pénètrent que très peu dans le matériau, et vont plutôt venir briser les liaisons

chimiques de la cible. Comme les ions sont également plus lourds, ils ont une grande quantité de mouvement, comparativement à des électrons à même énergie. Ces raisons font qu'un faisceau d'ions, plus lourds, plus gros et par conséquent plus lents que des électrons, peut être très bien contrôlé, et est beaucoup plus efficace pour graver un substrat qu'un faisceau d'électrons.

### 3.2.2 Avantages et inconvénients

L'utilisation du FIB pour ce projet s'est révélée particulièrement utile, et ce pour plusieurs raisons :

- **Très grande précision de gravure :** Le FIB permet de réaliser des structures à l'échelle nanométrique, avec une grande précision de gravure, très bien contrôlée. Sa résolution est d'environ une dizaine de nanomètres. Pour nos applications de structures nanoplasmoniques, l'ordre de grandeur en dessous de la longueur d'onde de travail imposait donc ce choix pour la fabrication des échantillons.
- **Grande flexibilité :** le FIB permet de réaliser des structures personnalisées, ce qui est très avantageux lors d'un travail de recherche, pour obtenir le motif optimal, avec les périodes les mieux adaptées à la longueur d'onde de travail fixée. La gravure par FIB permet donc d'ajuster finement les paramètres des structures afin d'obtenir la meilleure réponse possible du dispositif.

Ceci étant dit, le FIB présente aussi des inconvénients. La première observation vient justement de sa grande flexibilité. Nous pouvons donc réaliser des structures personnalisées, mais la gravure prend du temps. De plus, elle n'est pas forcément très reproductible, puisque la gravure est quand même très sensible à tous les paramètres de réglages de la colonne d'ions, du vide, du déplacement du support de l'échantillon, etc... Pour cette raison, le FIB est un outil beaucoup plus adapté aux activités de recherche qu'à la fabrication industrielle. Cette méthode de fabrication est coûteuse pour la production industrielle de tels capteurs nanoplasmoniques. Ceci dit, de nouvelles méthodes de nanofabrication apparaissent, avec des résolutions de l'ordre du nanomètre, et qui visent à être viables industriellement, sur silicium notamment. Parmi ces nouvelles techniques, nous pouvons en citer deux qui offrent des résolutions très bonnes et des procédés viables industriellement :

- le « nanoimprint lithography », ou lithographie par nano-impression [50, 51], procédé par lequel on vient définir des motifs en appliquant un moule en résine sur lequel est gravé le motif à « imprimer » sur le substrat. Le tout est chauffé par procédés thermiques ou lumineux, et après séparation du moule et du substrat, le motif est transféré sur le substrat. Les résolutions peuvent aller jusqu'à 20nm dépendamment des conditions expérimentales.
- Le « dip pen nanolithography », ou nanolithographie par stylo à plume [52, 53], procédé découlant de l'utilisation de microscope à force atomique, dans lequel la pointe du microscope est imbibé d'un liquide contenant les particules à déposer sur le substrat. Cette technique ne permet pas le dépôt de toutes substances, mais elles offrent une très grande flexibilité, une très bonne résolution, et un très bon contrôle du procédé. Un autre gros inconvénient de cette méthode est sa lenteur pour définir des motifs. Il est possible ensuite de graver des structures à partir de ce dépôt.

### **3.2.3 Exemples de structures réalisées**

Afin de montrer les possibilités offertes par un tel appareil, voici quelques structures qui ont été réalisées grâce au FIB.

#### **Nanostructures plasmoniques dans de l'or**

Dans cette étude, nous avons beaucoup discuté de nos applications d'un réseau de trous dans une fine couche d'or, mais on peut imaginer beaucoup d'autres configurations pour ces nanostructures, qui peuvent avoir des formes, des dimensions différentes, dépendamment de la longueur d'onde de travail, du substrat utilisé, ... La figure 3-4 montre quelques exemples de nanostructures réalisées dans le cadre de ce projet, et de projets connexes.

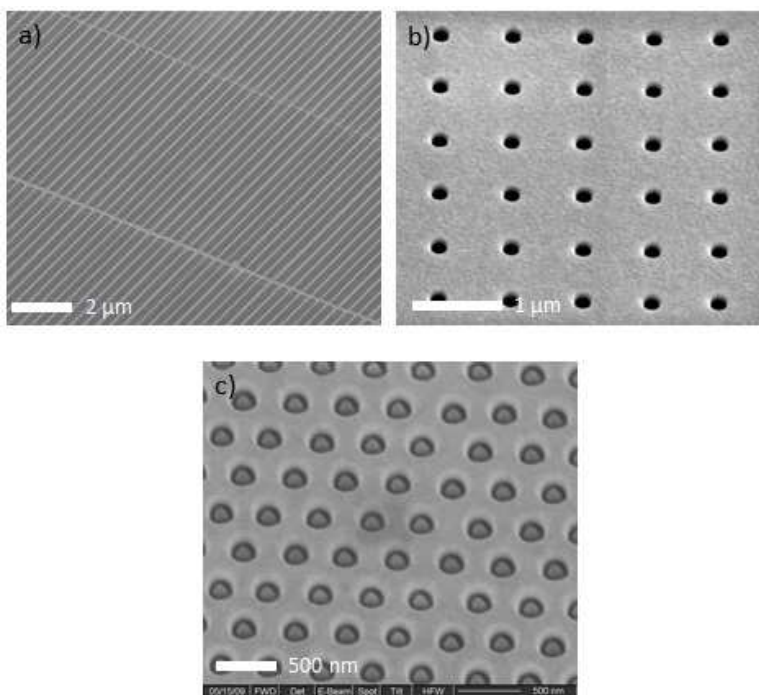


Figure 3–4 : Images au microscope électronique de différentes nanostructures dans de l'or. a) nanolignes, b) nanotrous, c) nano-anneaux.

La figure ci-dessus montre bien la grande flexibilité que l'utilisation d'un FIB peut offrir, permettant de graver une grande variété de motifs dans une couche d'or. Ceci est particulièrement utile dans le domaine de la plasmonique, où l'on peut alors imaginer diverses structures nanométriques, qui peuvent exciter des plasmons de surface de façon bien particulière.

### **Amélioration de rugosité de surface verticale.**

Le FIB permet de graver avec précision des nanostructures, mais comme le faisceau ablate les atomes d'un échantillon à l'échelle atomique, il peut aussi servir à lisser verticalement des surfaces qui autrement seraient trop rugueuses pour certaines applications. Plus de détails sont donnés dans l'annexe A.

Nous concluons donc ce chapitre, après avoir vu les principes physiques utilisés pour la fabrication de nos échantillons, sur le fait que la nanofabrication de nos structures plasmoniques s'est fait avec des équipements très performants, permettant des résolutions de l'ordre du nanomètre avec une grande flexibilité et un grand contrôle dans la définition des motifs à graver et de leur épaisseur. Nous avons illustré ces procédés avec des micro et nanostructures que nous avons réalisées.

## **CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION DU CAPTEUR INTÉGRÉ SUR SILICIUM**

Les méthodes de mesure et les procédés de fabrication de nanostructures exposées dans les deux chapitres précédents ont permis de réaliser de façon expérimentale un capteur intégré avec le détecteur. Ce chapitre s'intéresse alors à la caractérisation expérimentale et aux tests de sensibilité et résolution obtenus avec ces premières structures. Après avoir caractérisé d'une part les propriétés optiques des nanostructures, puis la photodiode MOS utilisée, nous exposerons les premiers résultats de résolution, avec à chaque fois une discussion sur les moyens d'optimiser le dispositif.

### **4.1 Caractérisation optique des nanostructures réalisées**

La première étape qui s'impose après la fabrication des échantillons, particulièrement après le dépôt de l'or sur la couche d'oxyde, c'est la caractérisation des nanostructures du point de vue optique. En particulier il faut vérifier de façon précise la position des pics de transmission pour chaque période de la nanostructure, afin de s'assurer qu'à la longueur d'onde de travail le signal récupéré par changement d'indice de réfraction soit optimal.

Comme le silicium est opaque aux longueurs d'onde du spectre visible, on ne peut directement obtenir la transmission de la nanostructure avec notre photodiode. Pour ce faire, nous avons réalisé sur une lame de verre, les mêmes nanostructures que celles gravées sur la photodiode, par évaporation par faisceau d'électrons et gravure par FIB. Une image par microscopie électronique des structures réalisées est montrée sur la figure 4-1 :

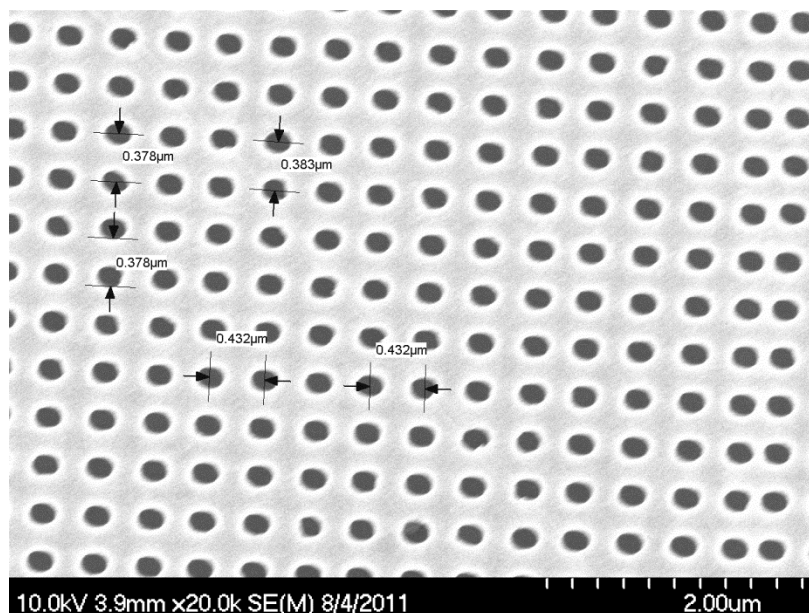


Figure 4–1 : Image au microscope électronique des nanostructures réalisées pour le capteur intégré (périodes de 380 et 430nm)

Nous avons ensuite utilisé un ellipsomètre pour mesurer la transmission de ce réseau en fonction de la longueur d'onde, dans la plage de longueur d'onde d'intérêt, plus particulièrement autour de 633nm. L'ellipsomètre VASE J. A. Woollam, grâce à un monochromateur intégré, vient illuminer la structure avec une longueur d'onde bien précise. Cette lumière est focalisée sur la structure à étudier, et la lumière transmise passe à travers un analyseur tournant, suivi d'un détecteur. L'analyseur tournant, un polariseur, permet de sélectionner les polarisations d'intérêt. Ces mesures sont répétées sur un intervalle choisi de longueurs d'onde pour finalement donner le spectre de transmission de la nanostructure. Ce spectre de transmission est présenté sur la figure 4-2 :

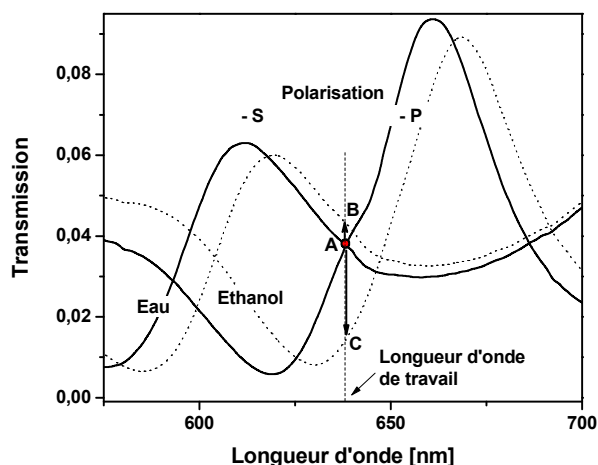


Figure 4–2 : Spectres de transmission de la nanostructure utilisée, dans de l'eau et de l'éthanol

Les spectres de transmission sont pris lorsque la nanostructure est immergée soit dans de l'eau, soit dans de l'éthanol. Les périodes utilisées pour la gravure de l'échantillon sont de 380nm et 420 nm respectivement pour les polarisations S et P. L'utilisation d'éthanol va permettre de quantifier la sensibilité du capteur puisque son indice de réfraction est bien connu, ainsi que sa variation d'indice dans un mélange eau-éthanol. La figure illustre également le principe de la détection balancée, et comment en prenant en compte les deux polarisations (les points B et C), un changement d'indice de réfraction sur la structure peut donner un signal plus important, comparativement au cas avec une seule polarisation. Le point A correspond au croisement des deux courbes S et P pour de l'eau, il n'y a théoriquement pas de signal avec une détection balancée, et on peut voir tout de suite l'apparition d'un signal du au changement d'indice de réfraction. Il est tout de même possible, selon les besoins ou les conditions expérimentales, de pivoter très légèrement l'échantillon pour déplacer ce point de croisement et avoir un signal à la longueur d'onde de travail. Un pivotement de l'échantillon selon un axe parallèle à une des périodes va changer la composante tangentielle du vecteur d'onde pour l'autre période, résultant ainsi en un changement des conditions de résonance et donc un déplacement du pic.



## 4.2 Caractérisation électronique de la diode MOS utilisée

Après la caractérisation optique des nanostructures du capteur, il faut maintenant s'intéresser aux propriétés électroniques de la diode MOS réalisée. La connaissance de ces propriétés nous permettra par la suite de concevoir un montage électronique optimal afin de recueillir un signal proportionnel à l'intensité lumineuse reçue par la diode. Les outils théoriques pour la compréhension et la caractérisation d'une diode MOS sont donnés en annexe B.

La diode est constituée d'un substrat de silicium dopé P, sur lequel a été déposé une couche d'oxyde de silicium, puis une couche de nitrure de silicium par un procédé de déposition chimique en phase vapeur (CVD, ou *Chemical Vapor Deposition*). Le nitrure de silicium étant plus étanche que l'oxyde de silicium, son utilisation est ici justifiée dans l'optique de faire un capteur utilisable en milieu liquide. L'échantillon est réalisé de telle sorte à avoir une couche d'oxyde de silicium assez épaisse (environ  $1\mu\text{m}$ ), sauf en des endroits bien définis, des fenêtres d'oxyde, où l'oxyde est beaucoup plus fin. C'est dans ces fenêtres que seront réalisées les structures MOS, en déposant sur la couche d'oxyde une couche d'or de 100nm d'épaisseur, par évaporation par faisceau d'électrons. La surface d'or déposée est  $A = 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ , qui servira pour le calcul des capacités mesurées. La face inférieure du silicium est recouverte d'aluminium, qui servira à créer le contact coté substrat de la diode. Une coupe schématique de la structure réalisée est montrée sur la figure 4-3 :

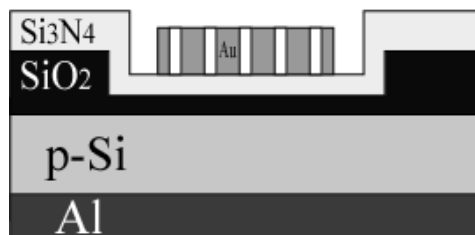


Figure 4-3 : Coupe schématique de la structure MOS réalisée.

### 4.2.1 Étude de la caractéristique C-V

La figure 4-4 illustre les mesures de capacité réalisées sur l'échantillon. La mesure a été effectuée avec un analyseur paramétrique pour la caractérisation de semiconducteurs Keithley 4200-SCS, associé à un système de pointes, sur lequel est monté l'échantillon. Après calibration

de l'appareil pour compenser toutes capacités parasites, on obtient donc la caractéristique C-V de notre échantillon.

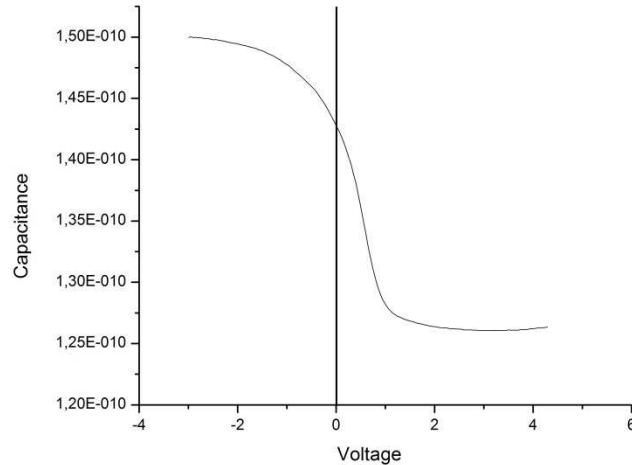


Figure 4-4 : Caractéristique C-V de l'échantillon montré à la figure 4-3.

La première information que l'on peut en retirer est l'épaisseur d'oxyde, en calculant la capacité dans le régime d'accumulation, donc pour des tensions négatives. Comme l'échantillon comporte deux types de couches isolantes, dont les proportions sont à priori inconnues, nous ne pouvons pas assigner une valeur certaine pour la constante diélectrique de cette couche, et obtenir l'épaisseur de chacune. Pour lever cette incertitude, nous avons réalisé une mesure de l'épaisseur des couches d'oxyde et de nitrure avec un ellipsomètre Vase de J.A. Woollam inc. La mesure donne une épaisseur de 72 nm pour le nitrure de silicium, et de 38 nm pour l'oxyde de silicium. En prenant alors ces proportions respectives, nous pouvons définir une constante diélectrique moyenne pour la couche isolante, et en utilisant la valeur de capacité en régime d'accumulation, nous retrouvons une épaisseur de 108nm au total, donc la capacité mesurée est en accord avec l'épaisseur de la couche isolante, mesurée précisément avec l'ellipsomètre.

La seconde information à obtenir de cette courbe concerne le niveau de dopage du silicium. Pour ce faire, nous pouvons, à partir de la mesure de capacité en régime d'inversion, remonter à la largeur de la zone de délétion, et ainsi avoir le niveau de dopage dans le silicium, Mais cette technique repose sur l'hypothèse que la capacité en régime d'inversion est exacte, notamment que le régime d'inversion profonde n'est pas atteint. De plus, elle n'utilise qu'une valeur de la courbe donc elle est plus propice à des incertitudes de mesure. Une meilleure exploitation de la

courbe est plutôt de tracer  $1/C^2$  en fonction de la tension appliquée, puisque d'après l'équation (B-4), cette courbe présentera une partie linéaire pour le régime de déplétion. La pente de cette courbe nous permet alors d'obtenir le dopage du silicium. Cette courbe est présentée sur la figure 4-5 :

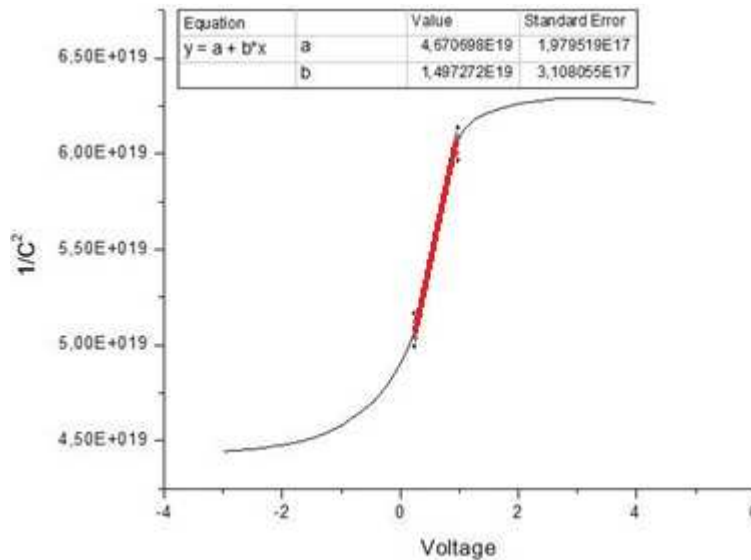


Figure 4-5 : Courbe  $1/C^2$ -V de l'échantillon, avec résultats de la régression linéaire en régime de déplétion.

La partie linéaire de la courbe présente une pente de  $1.497 \times 10^{19} \text{ V}^{-1} \cdot \text{F}^{-2}$ , ce qui donne, toujours d'après l'équation (B-4), un dopage dans le silicium  $N_A = 1.09 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Ce niveau de dopage indique donc un semiconducteur dopé, sans excès. Il faut toutefois nuancer ce résultat, il faudrait prendre en compte l'effet des pièges électroniques à l'interface silicium/oxyde, qui peuvent influencer sur la pente de la courbe. Mais en première approximation, on peut négliger leurs effets sur la mesure.

#### 4.2.2 Étude de la caractéristique I-V

La caractéristique I-V de la diode MOS permet d'une part de déterminer la tension de polarisation nécessaire pour la détection de lumière incidente, mais aussi d'estimer quels sont les phénomènes de courant mis en jeu (courant de Fowler-Nordheim ou émission de Poole-Frenkel) pour avoir une bonne compréhension du fonctionnement de la diode. Enfin, la courbe permet d'estimer la résistance électrique de l'ensemble de la structure. La figure 4-6 illustre premièrement la courbe I-V obtenue pour notre structure, réalisée avec un sourcemeter Keithley

2400, en appliquant une rampe de tension, et en mesurant pour chaque point le courant dans la diode :

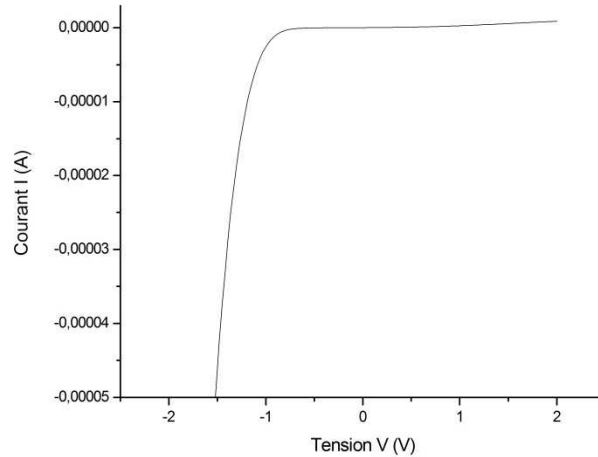


Figure 4–6: Courbe I-V de la diode MOS réalisée

À partir de cette courbe courant-tension, nous pouvons déjà trouver le point de fonctionnement pour avoir un photodétecteur efficace. Il faut se placer dans la zone où la diode est polarisée en inverse, il faudra donc appliquer une tension positive, d'environ 2V. La tension de polarisation peut être plus élevée, mais doit rester raisonnable pour éviter toute ionisation par impact due à des porteurs de charge trop énergétiques, qui pourraient soit créer des charges dans l'oxyde, ou même faire claquer le semiconducteur par effet avalanche. Nous utiliserons une tension de polarisation de 3V.

Cette courbe permet aussi d'obtenir la résistance de l'ensemble de la structure. Pour ce faire, nous appliquons la méthode de Norde étendue [54, 55], qui consiste à calculer les minima de fonctions  $F_a$ , tracées en fonction de  $I$ , où  $a$  est un paramètre variant de 0 à 1 :

$$F_a = \frac{V}{a} - \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (4-1)$$

Avec  $I_0$  le courant de fuite de la diode (en pratique le courant à  $V=1V$ )

Le tracé de ces minima en fonction de  $a$  donne une droite dont la pente dépend directement de la résistance série de la diode. Cette méthode permet d'avoir une mesure précise, et surtout avec peu d'incertitudes comparativement à la méthode initialement présentée par Norde avec

$\alpha=0.5$  uniquement, puisqu'elle fait un moyennage sur plusieurs valeurs. Elle peut s'appliquer à des diodes non-linéaires, avec de grandes résistances en série. Cette méthode appliquée à notre structure donne une résistance série de  $1.25\text{k}\Omega$ . Ce résultat est en accord avec l'épaisseur d'oxyde mesurée, et au niveau fréquentiel, comme la diode possède également une capacité, on obtient une fréquence de coupure de l'ordre de la centaine de MHz, ce qui laisse une grande liberté dans les fréquences de modulation optique possibles à utiliser.

Enfin une analyse plus détaillée de cette courbe permet de déterminer quel est le phénomène de transport de charge limitant dans la structure, parmi ceux exposés dans l'annexe B. Pour cette étude, on se focalise sur le régime où la diode est en inverse, c'est ce domaine qui sera utile pour une utilisation en photodétecteur. Afin de choisir entre les phénomènes de courant limitant dans la couche isolante, on trace les courbes  $\ln(I/V^2)$  en fonction de  $1/V$  (Fowler-Nordheim) et  $\ln(I/V)$  en fonction de  $\sqrt{V}$  (Poole-Frenkel). Elles sont données sur la figure 4-7 :

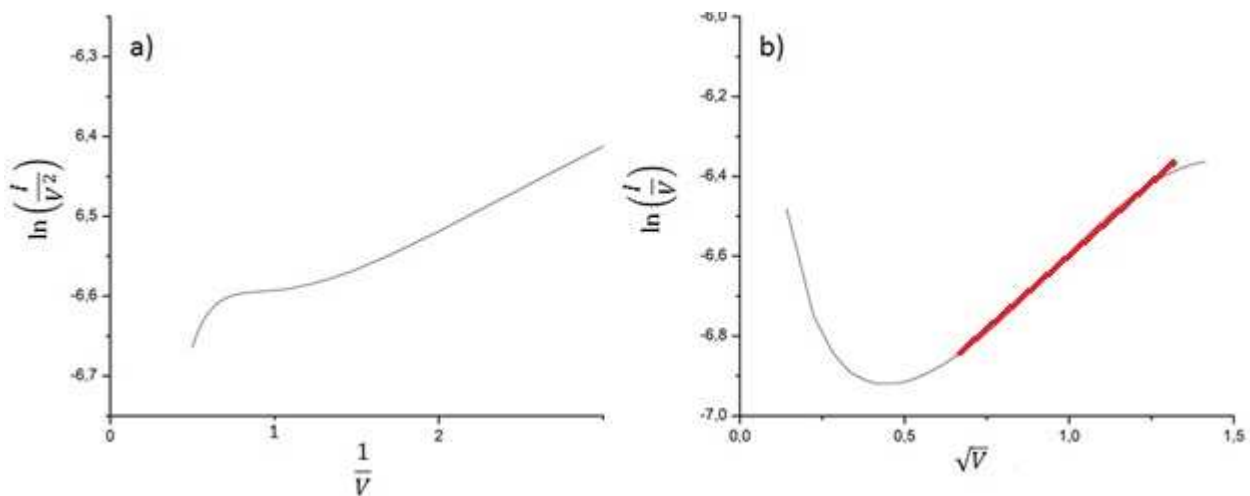


Figure 4-7 : Analyse des phénomènes limitants de transport de charges dans la couche isolante. a) Courbe de Fowler-Nordheim, b) Courbe de Poole-Frenkel

Ces courbes se focalisent sur le régime d'inversion, régime qui nous intéresse pour le fonctionnement de notre diode. Comme la couche isolante est composée d'oxyde de silicium et de nitrure de silicium, ces deux phénomènes peuvent coexister dans notre structure. Mais la courbe de Poole-Frenkel montre une partie linéaire beaucoup plus marquée, ce qui semble indiquer que le phénomène limitant pour le transport de charge est l'absorption et la réémission des porteurs de charge dans le nitrure de silicium par les pièges électroniques. Ceci paraît logique

puisque la couche de nitrure de silicium est plus épaisse, et devrait imposer la limitation du transport de charge dans l'ensemble de la couche isolante.

Cette étude théorique et sa mise en pratique expérimentale a donc permis de caractériser au mieux la structure, et permettre ensuite d'appliquer les conditions optimales, au niveau de la tension de polarisation d'une part, et au niveau du circuit électronique pour la récupération du photocourant, pour pouvoir utiliser cette diode comme photodétecteur. Cette étude permettra aussi de discuter de certains résultats, tout en donnant des pistes pour une optimisation du fonctionnement du capteur proposé.

### **4.3 Capteur intégré sur substrat de silicium**

Nous présentons ici le montage optique et électrique réalisé, ainsi que les résultats constituant une preuve de fonctionnement du capteur intégré sur silicium avec une très bonne résolution.

#### **4.3.1 Montage réalisé**

Comme exposé dans le chapitre 2, le montage à réaliser doit exploiter l'asymétrie des nanostructures réalisées, un réseau rectangulaire de nanotrous, de périodes différentes selon les axes de gravure, dans une couche mince d'or. De plus, afin d'obtenir une meilleure résolution, on veut implémenter une détection balancée, en utilisant un unique détecteur, d'où l'idée déjà exposée d'une modulation de la polarisation, afin d'exciter alternativement les différentes périodes de la nanostructure.

Le montage optique réalisé est rappelé sur la figure 4-8 :

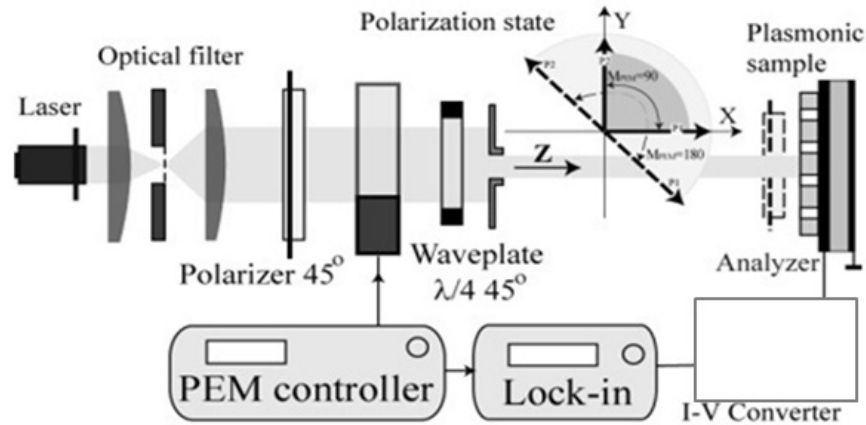


Figure 4–8 : Montage à polarisation tournante, capteur intégré sur silicium

La source laser est un laser Hélium-Néon à 632.8nm, stabilisé en amplitude, afin de réduire le plus possible le bruit qu'il pourrait engendrer. Le modulateur photoélastique vient de Hinds instruments. La lame quart d'onde en sortie du modulateur fait que la polarisation du faisceau est linéaire, mais tourne dans le temps. L'amplitude de cette rotation dépend de la profondeur de modulation du PEM, elle peut être de 90 ou 180°. La lumière est ensuite focalisée sur la nanostructure. Les nanostructures sont mises en contact avec un milieu dont nous ferons varier l'indice de réfraction. Ce milieu peut être liquide ou gazeux; dans notre cas, comme nous voulons un capteur qui puisse être utilisé notamment dans les milieux hospitaliers, on place l'échantillon dans un milieu liquide. Ceci se fait au moyen d'une cellule transparente, qui permet d'envoyer un liquide sur la nanostructure, et ensuite de changer la composition de ce liquide pour en changer l'indice. Il faut également réserver une place avant la nanostructure pour un analyseur, un polariseur qui permettra de n'exciter qu'une seule période des nanostructures. Enfin, le substrat actif de silicium sert à récupérer l'intensité transmise, et un simple circuit électrique permet de convertir ce courant en une tension, recueillie par un amplificateur lock-in (Stanford Research Systems), synchronisé avec la modulation lumineuse, pour filtrer tout bruit parasite en dehors d'une bande de fréquence très étroite autour de la fréquence de modulation.

L'équation 2-6 vue précédemment donne l'expression temporelle du signal recueilli, avec une amplitude alternative dépendant directement de la différence de transmission de lumière selon les 2 périodes du réseau. Si nous ajoutons un analyseur avant l'échantillon, dans une direction de polarisation s ou p, alors en appliquant le même formalisme des matrices de Jones, l'intensité arrivant sur le détecteur est donnée par l'équation 4-2 :

$$I = \frac{1}{2}(A_{p\text{ous}}^2 + A_{p\text{ous}}^2 \sin(\varphi)) \text{ selon la polarisation choisie.} \quad (4-2)$$

L'analyseur nous permet donc de vraiment comparer les signaux obtenus en excitant une seule période, avec ceux obtenus pour une polarisation tournante arrivant sur l'échantillon. Une simple implémentation de ces expressions dans un logiciel de tracé de courbe donne les signaux théoriques suivants, sur la figure 4-9:

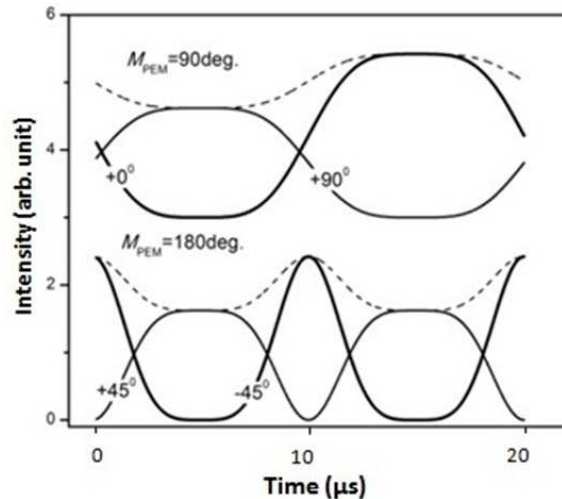


Figure 4–9 : Signaux électriques théoriques après transmission dans les nanostructures, en fonction de la profondeur de modulation et de l'orientation de l'analyseur (sans analyseur pour les courbes en pointillées)

Selon la profondeur de modulation, nous obtenons un signal dont la première harmonique se trouve à 50 ou 100kHz. Les signaux pour chaque polarisation ont des amplitudes différentes, et le signal sans analyseur possède alors une amplitude qui est bien la différence entre les amplitudes des signaux pour chaque polarisation. Nous voyons donc ici graphiquement le principe de la détection balancée avec une polarisation tournante.

Au niveau du circuit électronique, la tension image représentant le photocourant généré par les photons transmis à travers la nanostructure doit être alors mesurée. Le convertisseur le plus simple pour ce faire est une simple résistance, mais on veut s'assurer que le courant passant par cette résistance soit uniquement le courant généré par la diode. Pour se faire, nous avons réalisé donc un pont diviseur de courant, dont le schéma de principe est donné figure 4-10 :



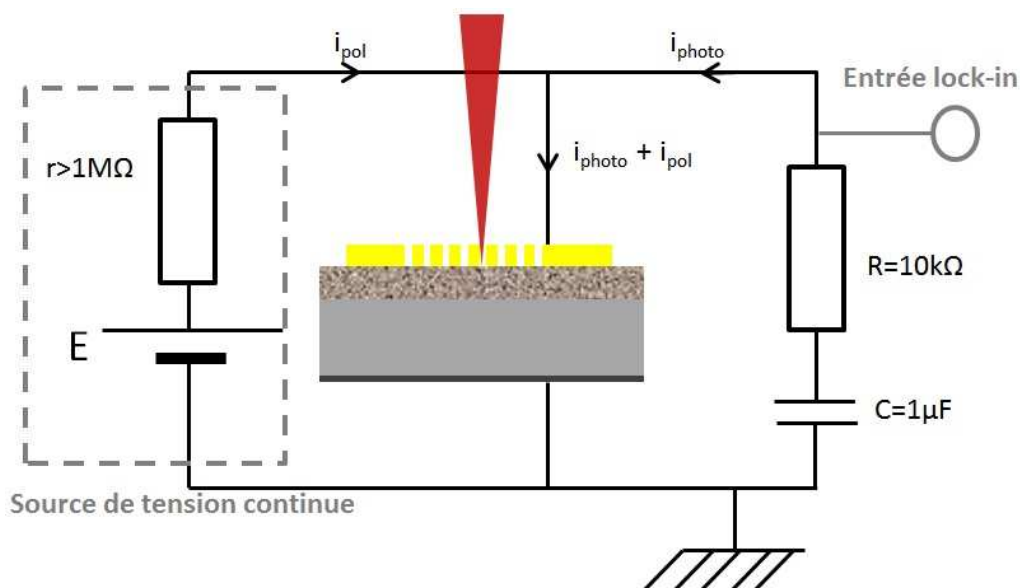


Figure 4–10: Schéma électrique du convertisseur courant-tension

La source de tension est un sourcemeter Keithley 2400, qui délivre une tension continue pour polariser la diode en inverse. Elle possède une résistance interne de l'ordre du  $M\Omega$ . Lorsque la diode polarisée est éclairée par le faisceau laser, il se crée un photocourant qui, selon la valeur de la résistance  $R$ , va aller préférentiellement dans le bras de mesure ou le bras de la source de tension. Il suffit alors de choisir  $R \ll r$ , afin que le photocourant passe dans cette résistance  $R$ . L'amplificateur lock-in vient récupérer la tension aux bornes de  $R$ , convertissant effectivement le courant en une tension. La capacité  $C$  sert à couper le courant continu de polarisation, pour ne pas perturber la mesure.

Nous avons donc un montage expérimental, permettant de réaliser différentes mesures, et mettre en évidence une très bonne résolution pour des nanostructures, avec un système facilement intégrable sur silicium.

### 4.3.2 Résultats expérimentaux, preuve de principe

Afin d'évaluer et de quantifier la résolution du système, nous avons installé la nanostructure sur le montage, avec la diode polarisée en inverse pour la récupération du signal transmis. On ajoute ensuite par quantités contrôlées de l'éthanol dans l'eau initiale, et nous observons alors le changement de l'amplitude du signal électrique récupéré par la photodiode. Nous avons également comparé le cas symétrique, où la détection se fait en excitant une seule

période de l'échantillon, en plaçant l'analyseur devant la nanostructure, avec le cas asymétrique, où l'échantillon est directement éclairé par la lumière avec polarisation tournante, pour avoir une détection balancée. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4-11 :

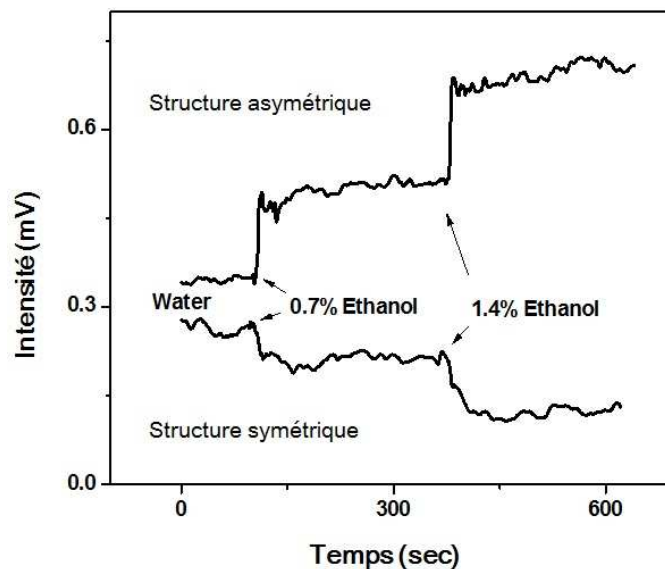


Figure 4–11 : Réponse du système pour différentes concentrations d'éthanol, pour une seule polarisation et pour une polarisation tournante.

Nous observons premièrement l'augmentation de la réponse pour la détection balancée, comparativement à une structure symétrique. Au niveau de la résolution du système, l'idée est de déterminer le plus petit indice de réfraction possible détectable par le système. Elle est fortement reliée au niveau de bruit de chaque « palier » d'indice de réfraction. Pour notre cas, elle est déterminée en divisant le changement d'indice de réfraction induit par l'ajout d'éthanol par le rapport signal sur bruit (ou RSB) de la réponse. Le RSB s'obtient en divisant la hauteur du palier, en mV, par l'écart-type des valeurs sur le palier, en mV aussi. En moyennant pour chaque palier, nous obtenons un RSB de 22.55 pour la détection balancée, et de 5.1 pour une structure symétrique. Pour le changement d'indice, des études ont été menées pour déterminer exactement la variation d'indice en fonction des proportions d'eau et d'éthanol. D'après ces mesures [56], un ajout de 0.7% d'éthanol dans l'eau correspond à une variation d'indice  $\Delta n = 4.96 \times 10^{-4}$ . Nous arrivons au final à une résolution de  $3.5 \times 10^{-5}$  pour la détection balancée et de  $1 \times 10^{-4}$  pour une détection avec une structure symétrique. Ces résultats montrent bien l'intérêt de notre approche, qui permet une meilleure résolution, principalement en éliminant le bruit de mode commun grâce à la détection balancée.

Les améliorations possibles pour optimiser ce système concernent principalement la fabrication, et le contrôle précis de tout paramètre lors de chaque étape de fabrication, de la photodiode nanostructurée. Il faut remarquer que les niveaux de tensions récupérés restent encore faibles, principalement dus au fait que le courant photogénéré est faible. Une couche d'oxyde moins épaisse, moins riche en impuretés, pourrait aider en ce sens. Le dopage du silicium joue sur la rapidité et l'efficacité de la diode, en fixant la zone de charge d'espace. Une zone plus grande permettrait de happer plus de porteurs de charge mais ils auraient un temps de trajet plus long, inversement une zone plus courte améliore la rapidité de la diode mais dégrade son efficacité. Il y a donc un compromis à faire. Au niveau de l'épaisseur métallique de la nanostructure, la transmission de lumière pourrait être plus élevée avec une épaisseur moindre, mais une couche trop fine fera apparaître des couplages de plasmons entre les 2 interfaces du métal, et donc des effets indésirables.

Ces résultats expérimentaux montrent donc que notre approche d'avoir une détection balancée avec un seul détecteur permet bien d'avoir un système avec une meilleure résolution, comparativement à un même système mais qui ne tire pas profit d'une asymétrie dans la structure. Le fait d'avoir intégré le transducteur optique, les nanostructures, sur un substrat de silicium ouvre également des perspectives très intéressantes, avec des nouvelles architectures, des capteurs multicanaux, des photodétecteurs CMOS avec des nanostructures sur la grille, etc... Nous allons voir dans la partie suivante quelques idées pour améliorer le système, et des variantes du système envisageables pour des applications variées.

## CONCLUSION

### Synthèse des résultats et expériences

L'objectif principal de ce projet de maîtrise était de trouver des pistes possibles pour la miniaturisation de capteurs biologiques, basés sur la résonance de plasmons de surface. Les nanostructures plasmoniques dans une fine couche de métal se sont imposées pour réaliser de tels capteurs, puisque l'excitation de plasmons avec ces structures est simple, et elles permettent plus facilement d'arriver à une intégration totale d'un système de mesure. Cette miniaturisation doit se faire de plus sans perte de sensibilité, ou de résolution du capteur, c'est donc le deuxième point important qui a motivé et dirigé ce travail.

Le premier pas expérimental vers une amélioration de la résolution de capteurs nanoplasmoniques fut l'introduction de nanostructures asymétriques, offrant des pics de transmission de lumière différents selon la polarisation de la lumière incidente. La position spectrale de ces pics est directement contrôlée par les périodes des nanostructures. L'introduction par la suite d'une détection balancée, permettant de récupérer simultanément les signaux issus des différentes polarisations, et de les comparer, a rendu possible une réduction importante du bruit, se traduisant par un meilleur rapport signal sur bruit, et une résolution gagnant presque un ordre de grandeur par rapport aux résultats expérimentaux déjà existants pour ces structures. La résolution obtenue arrive à  $6.4 \times 10^{-6}$  RIU.

Le second point important se rapporte à l'intégration des structures nanoplasmoniques avec le détecteur. Nous avons donc utilisé les propriétés semiconductrices du silicium afin de réaliser une photodiode MOS. L'électrode supérieure de cette photodiode contient alors directement les nanostructures, ainsi lorsqu'éclairées, la lumière transmise est directement convertie en un photocourant, et un changement d'indice de réfraction sur la surface du capteur se traduit alors par un simple changement dans l'amplitude du photocourant. Ici aussi, une détection balancée fut utilisée afin d'obtenir la meilleure résolution possible.

Nous avons enfin montré une preuve de principe mettant en jeu ces différentes idées, avec un système expérimental combinant à la fois des aspects optiques, avec modulation de la polarisation lumineuse incidente, et des aspects électroniques, avec la conception d'un circuit jouant le rôle de convertisseur photocourant-tension. Au final, nous obtenons un capteur facilement miniaturisable sur silicium, avec une résolution très bonne.

## **Perspectives futures**

Le système et les idées sous-jacentes présentées dans ce manuscrit ouvrent différentes perspectives, que ce soit logiquement dans le domaine des capteurs biologiques ou pharmaceutiques. Mais on peut aussi imaginer d'autres perspectives dans le domaine de la recherche, ou de l'imagerie. Nous proposons ici quelques applications possibles, de façon non-exhaustive, ainsi que quelques idées de montages optiques qui pourraient donner d'autres résultats intéressants, toujours en lien avec la nanoplasmonique sur silicium.

- **Nanoparticules sur silicium :**

Plutôt que de graver au FIB des nanostructures dans une couche d'or, il est possible d'exploiter les propriétés nanoplasmoniques de nanoparticules. En gardant l'idée de pouvoir jouer sur la polarisation incidente de la lumière, nous proposons l'utilisation de nanobatons, qui possèdent deux pics plasmoniques, selon qu'ils sont excités longitudinalement ou transversalement. Les applications possibles seraient plus liées au domaine de la biodétection, avec un attachement de certaines molécules ou cellules bien particulières sur les nanoparticules, en vue de les détecter. L'intérêt d'utiliser des nanobatons réside dans le fait qu'ils résonnent dans l'infrarouge, donc ils permettent théoriquement d'avoir une plus grande longueur de pénétration du plasmon et ainsi une détection de plus grosses cellules, comme des bactéries.

Bien sûr, le silicium ne peut être utilisé comme détecteur à ces longueurs d'onde, mais de récents travaux ont montré une méthode inédite pour utiliser le silicium avec des nanobatons qui permet de récupérer un courant du à l'excitation plasmonique des nanoparticules [57]. Le silicium peut toujours être utilisé et associé de nanoparticules résonant dans les longueurs d'onde du visible.

- **Nanoréseau dans de l'or, capteur a sensibilité de phase**

Des nanostructures unidimensionnelles offrent également des avantages certains, principalement au niveau de la phase lors de la transmission de la lumière à travers ces structures. L'observation, pour des géométries de nanoréseau bien particulières, d'un saut de phase très important implique une très bonne sensibilité si ce paramètre est utilisé pour quantifier une variation d'indice. On donne sur la figure 4-12 la différence de phase entre polarisation S et P

lors de la transmission par des nanoréseaux de même période mais de largeur de fentes différentes :

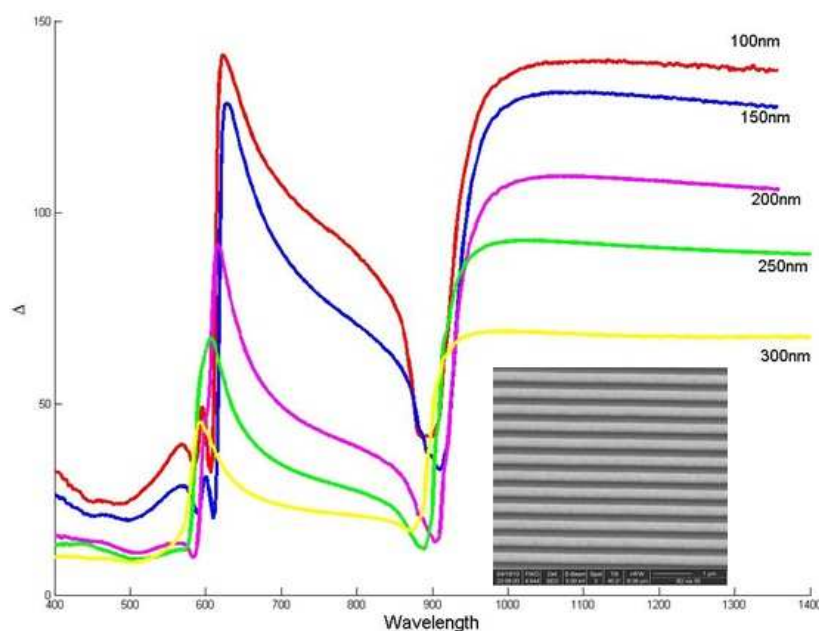


Figure 4–12 : Différence de phase pour des nanoréseaux de période 600nm, et pour différentes largeurs de fentes.

Les capteurs basés sur le suivi de la phase peuvent atteindre de très hautes résolutions. Pour des capteurs SPR conventionnels, avec couplage par prisme, la résolution peut atteindre  $10^{-7}$  RIU, alors que pour des nanoréseaux, la résolution avoisine  $3 \times 10^{-6}$  RIU. Nous avons donc introduit un système présentant de très bonnes résolutions, qui pourrait être adapté dans un système plus compact. Le problème majeur reste l'implémentation d'un montage polarimétrique, qui nécessite en particulier un polariseur entre la nanostructure et le détecteur. On peut imaginer un polariseur à base de nanobaton dans une couche d'oxyde par exemple, mais l'alignement des nanobaton pose aussi problème. C'est donc une voie prometteuse mais avec encore plusieurs obstacles à surmonter.

- **Capteurs multicanaux, imagerie plasmonique**

Un capteur multicanaux pourrait être conçu en utilisant le dispositif proposé comme un pixel dans une caméra CCD (Charged-Coupled Device). Un pixel dans ces caméras est simplement une capacité MOS qui, lorsqu'éclairée, accumule des charges dans le silicium sous-jacent, et c'est le comptage de ces charges qui fournit une information sur la lumière reçue par le

pixel. Ainsi, il est facile d’imaginer une caméra CCD plasmonique, qui aurait pour pixel une nanostructure. Il serait ainsi possible de réaliser la même structure sur l’ensemble de la caméra et être en mesure de suivre l’évolution spatiale d’une réaction chimique, ou un processus d’attachement sur la surface métallique. Les pixels pourraient aussi avoir différentes structures respectives, pour suivre plusieurs paramètres sur différents pixels, et ainsi obtenir une analyse approfondie et en temps réel de la solution ou de la réaction chimique étudiée. Cette idée est illustrée de façon schématique sur la figure 4-13 :

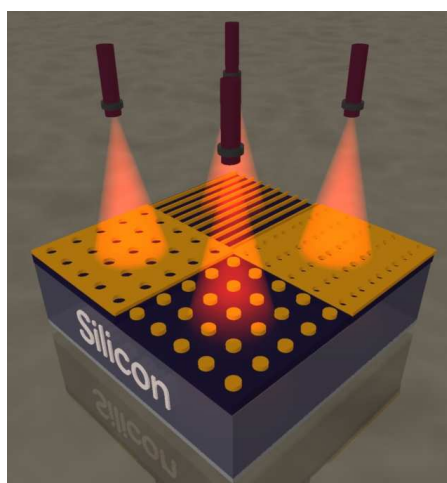


Figure 4–13 : principe d'un capteur plasmonique multi-canaux, multi-senseur.

Notre travail ouvre donc beaucoup de perspectives, avec des applications surtout dans les domaines biomédical, pharmaceutique et agroalimentaire, ainsi que des idées d’applications plus adaptées au domaine de la recherche, pour le suivi de réactions chimiques, ou d’attachement d’espèces sur des surfaces métalliques.

- **Balayage angulaire à montage fixe**

Les systèmes de détection biologiques commerciaux actuels, notamment celui de Biacore, utilisent un couplage photon-plasmon par prisme dans une configuration de Kretschmann. Ils suivent ensuite l’évolution de l’indice de réfraction en effectuant un balayage angulaire sur le prisme afin de détecter un déplacement de la résonance plasmonique en fonction de l’angle d’incidence. Cette méthode implique un système mécanique précis et volumineux pour avoir une bonne résolution angulaire. Nous proposons une alternative ici, avec un montage fixe, qui permet tout de même de réaliser un balayage angulaire. Cette méthode marche pour un couplage par

prisme, et elle peut aussi être appliquée pour des nanostructures métalliques, et ainsi étudier leur transmission en incidence non-normale.

Le montage comprend une lentille cylindrique, qui permet de focaliser la lumière issue de la source sur une ligne. Cette ligne de lumière est focalisée sur système qui va venir faire balayer une ouverture le long de cette ligne. Il est proposé d'utiliser un disque monté sur un moteur, le périmètre extérieur du disque étant percé de petites ouvertures. En le faisant tourner, nous balayons effectivement la ligne de lumière avec les trous. Une lentille vient ensuite récupérer la lumière issue de la fente, et la focaliser sur la structure plasmonique. Le fait que les ouvertures balayent la ligne de lumière implique que la lumière arrivant sur l'échantillon par la lentille aura différents angles d'incidence, compris dans le cône de focalisation de la lentille. Ce principe est illustré sur la figure 4-14 :

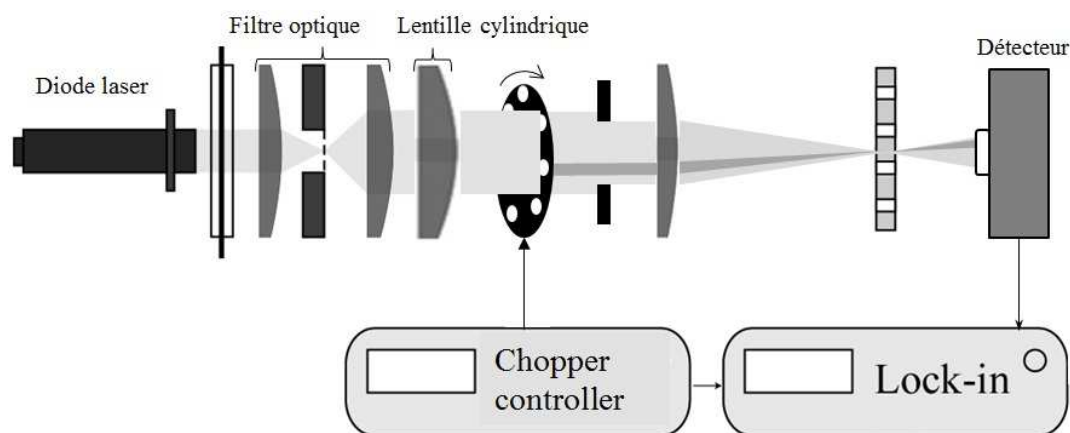


Figure 4-14 : Montage expérimental pour un scan angulaire de nanostructures plasmoniques, vue de dessus.

Ce montage est intéressant pour plusieurs raisons. Nous avons illustré le principe du montage avec des nanostructures, mais il est également possible de réaliser un tel montage avec un couplage par prisme. Il est alors possible, en balayant l'angle d'incidence, de récupérer en temps réel la courbe d'absorption du plasmon. De plus, grâce à l'utilisation de l'amplificateur lock-in à détection synchrone, on récupère donc en sortie un signal périodique. Nous pouvons alors suivre non seulement le déplacement du plasmon suite à changement d'indice, en suivant la phase du signal, mais l'amplitude du signal donne aussi une indication sur l'efficacité de couplage. Cette méthode donne donc en un seul montage plusieurs informations. Pour les nanostructures, certaines géométries unidimensionnelles, comme des nanoréseaux par exemple,



donnent des minima d'intensité en fonction de l'angle d'incidence, et ils dépendent du couplage avec le plasmon. Un tel montage permettrait de suivre l'évolution de ces minima efficacement. Enfin, l'intégration sur silicium d'un tel montage est envisageable, en pensant pour la partie mobile à des microsystèmes électromécaniques (MEMS, ou *Micro Electro Mechanical Systems*), et nanostructures et détecteur seraient alors combinés. Ce montage est un premier exemple d'application de notre photodétecteur couplé à des nanostructures, mais beaucoup d'autres applications peuvent être envisagées, comme citées précédemment.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. W. Wood, "On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum," *Proceedings of the Physical Society of London*, vol. 18, p. 269, 1902.
- [2] U. Fano, "The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves)," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 31, pp. 213-222, 1941.
- [3] R. H. Ritchie, "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films," *Physical Review*, vol. 106, p. 874, 1957.
- [4] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, vol. 216, pp. 398-410, 1968.
- [5] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light," *Z. Naturforsch. A*, vol. 23, p. 2135, 1968.
- [6] I. Pockrand, J. D. Swalen, J. G. Gordon II, and M. R. Philpott, "Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies," *Surface Science*, vol. 74, pp. 237-244, 1978.
- [7] J. G. Gordon II and S. Ernst, "Surface plasmons as a probe of the electrochemical interface," *Surface Science*, vol. 101, pp. 499-506, 1980.
- [8] C. Nylander, B. Liedberg, and T. Lind, "Gas detection by means of surface plasmon resonance," *Sensors and Actuators*, vol. 3, pp. 79-88, 1983 1982.
- [9] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays," *Nature*, vol. 391, pp. 667-669, 1998.
- [10] L. Guyot, A. P. Blanchard-Dionne, S. Patskovsky, and M. Meunier, "Integrated silicon-based nanoplasmonic sensor," *Opt. Express*, vol. 19, pp. 9962-9967.
- [11] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical Constants of the Noble Metals," *Physical Review B*, vol. 6, p. 4370, 1972.
- [12] A. Baños, *Dipole radiation in the presence of a conducting half-space*. Oxford; New York: Pergamon Press, 1966.
- [13] A. Archambault, T. V. Teperik, F. Marquier, and J. J. Greffet, "Surface plasmon Fourier optics," *Physical Review B*, vol. 79, p. 195414, 2009.
- [14] P. Berini, "Plasmon-polariton modes guided by a metal film of finite width bounded by different dielectrics," *Opt. Express*, vol. 7, pp. 329-335, 2000.
- [15] M. Hochberg, T. Baehr-Jones, C. Walker, and A. Scherer, "Integrated plasmon and dielectric waveguides," *Opt. Express*, vol. 12, pp. 5481-5486, 2004.
- [16] S. Kang, "Subwavelength plasmonic lens patterned on a composite optical fiber facet for quasi-one-dimensional Bessel beam generation," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 241103.

- [17] Y. Nanfang, R. Blanchard, J. Fan, W. Qi Jie, C. Pflugl, L. Diehl, T. Edamura, S. Furuta, M. Yamanishi, H. Kan, and F. Capasso, "Plasmonics for Laser Beam Shaping," *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, vol. 9, pp. 11-29.
- [18] H. A. Atwater and A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices," *Nat Mater*, vol. 9, pp. 205-213.
- [19] J. Hetterich, G. Bastian, N. A. Gippius, S. G. Tikhodeev, G. von Plessen, and U. Lemmer, "Optimized design of plasmonic MSM photodetector," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 43, pp. 855-9, 2007.
- [20] K. Kneipp, M. Moskovits, and H. Kneipp, *Surface-enhanced raman scattering : physics and applications*. Berlin; New York: Springer, 2006.
- [21] S. Nie and S. R. Emory, "Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering," *Science*, vol. 275, pp. 1102-1106, 1997.
- [22] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 54, pp. 3-15, 1999.
- [23] H. A. Bethe, "Theory of Diffraction by Small Holes," *Physical Review*, vol. 66, p. 163, 1944.
- [24] H. F. Ghaemi, T. Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, and H. J. Lezec, "Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes," *Physical Review B*, vol. 58, p. 6779, 1998.
- [25] H. Liu and P. Lalanne, "Microscopic theory of the extraordinary optical transmission," *Nature*, vol. 452, pp. 728-731, 2008.
- [26] F. J. Garcia-Vidal, L. Martin-Moreno, T. W. Ebbesen, and L. Kuipers, "Light passing through subwavelength apertures," *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, p. 729, 2010.
- [27] J. Parsons, E. Hendry, C. P. Burrows, B. Augu  , J. R. Sambles, and W. L. Barnes, "Localized surface-plasmon resonances in periodic nondiffracting metallic nanoparticle and nanohole arrays," *Physical Review B*, vol. 79, p. 073412, 2009.
- [28] R. Gordon, A. G. Brolo, D. Sinton, and K. L. Kavanagh, "Resonant optical transmission through hole-arrays in metal films: physics and applications," *Laser & Photonics Reviews*, vol. 9999, p. NA, 2009.
- [29] J. Salvi, M. Roussey, F. I. Baida, M. P. Bernal, A. Mussot, T. Sylvestre, H. Maillotte, D. Van Labeke, A. Perentes, I. Utke, C. Sandu, P. Hoffmann, and B. Dwir, "Annular aperture arrays: study in the visible region of the electromagnetic spectrum," *Opt. Lett.*, vol. 30, pp. 1611-1613, 2005.
- [30] J. H. Kim and P. J. Moyer, "Transmission characteristics of metallic equilateral triangular nanohole arrays," *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 121106-3, 2006.
- [31] K. J. K. Koerkamp, S. Enoch, F. B. Segerink, N. F. van Hulst, and L. Kuipers, "Strong Influence of Hole Shape on Extraordinary Transmission through Periodic Arrays of Subwavelength Holes," *Physical Review Letters*, vol. 92, p. 183901, 2004.

- [32] A. Krishnan, T. Thio, T. J. Kim, H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, P. A. Wolff, J. Pendry, L. Martin-Moreno, and F. J. Garcia-Vidal, "Evanescently coupled resonance in surface plasmon enhanced transmission," *Optics Communications*, vol. 200, pp. 1-7, 2001.
- [33] A. Degiron and T. W. Ebbesen, "The role of localized surface plasmon modes in the enhanced transmission of periodic subwavelength apertures," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 7, p. S90, 2005.
- [34] F. J. García-Vidal and L. Martín-Moreno, "Transmission and focusing of light in one-dimensional periodically nanostructured metals," *Physical Review B*, vol. 66, p. 155412, 2002.
- [35] A. V. Kabashin and P. I. Nikitin, "Interferometer based on a surface-plasmon resonance for sensor applications," *Quantum Electronics*, vol. 27, p. 653, 1997.
- [36] S. Patskovsky, M. Maisonneuve, M. Meunier, and A. V. Kabashin, "Mechanical modulation method for ultrasensitive phase measurements in photonics biosensing," *Optics Express*, vol. 16, pp. 21305-21314, Dec 2008.
- [37] F. Eftekhari, R. Gordon, J. Ferreira, A. G. Brolo, and D. Sinton, "Polarization-dependent sensing of a self-assembled monolayer using biaxial nanohole arrays," *Applied Physics Letters*, vol. 92, pp. 253103-3, 2008.
- [38] Biacore. (2011). *biacore life sciences*. Available: <http://www.biacore.com>
- [39] IBIS. (2011). *IBIS Technologies*. Available: <http://www.ibis-spr.nl>
- [40] Genoptics. (2011). *Genoptics bio interactions*. Available: <http://www.genoptics-spr.com/>
- [41] A. P. Blanchard-Dionne, L. Guyot, S. Patskovsky, R. Gordon, and M. Meunier, "Intensity based surface plasmon resonance sensor using a nanohole rectangular array," *Opt. Express*, vol. 19, pp. 15041-15046.
- [42] D. Meschede, *Optics, Light and Lasers the Practical Approach to Modern Aspects of Photonics and Laser Physics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [43] E. Hecht, *Optics*. Reading, Mass.: Addison-Wesley, 2002.
- [44] A. G. Brolo, R. Gordon, B. Leathem, and K. L. Kavanagh, "Surface plasmon sensor based on the enhanced light transmission through arrays of nanoholes in gold films," *Langmuir*, vol. 20, pp. 4813-4815, Jun 2004.
- [45] G. M. Hwang, L. Pang, E. H. Mullen, and Y. Fainman, "Plasmonic Sensing of Biological Analytes Through Nanoholes," *Ieee Sensors Journal*, vol. 8, pp. 2074-2079, Nov-Dec 2008.
- [46] B. Gelloz, T. Nakagawa, and N. Koshida, "Enhancement of the quantum efficiency and stability of electroluminescence from porous silicon by anodic passivation," *Applied Physics Letters*, vol. 73, pp. 2021-2023, 1998.
- [47] K. D. Hirschman, L. Tsybeskov, S. P. Duttagupta, and P. M. Fauchet, "Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits," *Nature*, vol. 384, pp. 338-341, 1996.
- [48] B. G. Streetman, *Solid state electronic devices*: Prentice-Hall, 1980.

- [49] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*: Wiley-Interscience, 2007.
- [50] S. Y. Chou, C. Keimel, and J. Gu, "Ultrafast and direct imprint of nanostructures in silicon," *Nature*, vol. 417, pp. 835-837, 2002.
- [51] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution," *Science*, vol. 272, pp. 85-87, April 5, 1996 1996.
- [52] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C. A. Mirkin, "'Dip-Pen' Nanolithography," *Science*, vol. 283, pp. 661-663, January 29, 1999 1999.
- [53] H. Zhang, N. A. Amro, S. Disawal, R. Elghanian, R. Shile, and J. Fragala, "High-Throughput Dip-Pen-Nanolithography-Based Fabrication of Si Nanostructures," *Small*, vol. 3, pp. 81-85, 2007.
- [54] H. Norde, "A modified forward I-V plot for Schottky diodes with high series resistance," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, p. 5052, 1979.
- [55] C. D. Lien, F. C. T. So, and M. A. Nicolet, "An improved forward I-V method for nonideal Schottky diodes with high series resistance," *Electron Devices, IEEE Transactions on*, vol. 31, pp. 1502-1503, 1984.
- [56] P. L. C.-H. F. Jon, "Precision laser-based concentration and refractive index measurement of liquids," *Microscale Thermophysical Engineering*, vol. 2, pp. 261-272, 2011/10/11 1998.
- [57] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Photodetection with Active Optical Antennas," *Science*, vol. 332, pp. 702-704, May 6, 2011 2011.
- [58] I. H. Song, Y. A. Peter, and M. Meunier, "Smoothing dry-etched microstructure sidewalls using focused ion beam milling for optical applications," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, pp. 1593-1597, Aug 2007.
- [59] M. Born, E. Wolf, and A. B. Bhatia, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*: Cambridge University Press, 1999.
- [60] S. Patskovsky, M. Meunier, and A. V. Kabashin, "Phase-sensitive silicon-based total internal reflection sensor," *Optics Express*, vol. 15, p. 6 pp., 2007.
- [61] R. T. Howe and C. G. Sodini, *Microelectronics: an integrated approach*: Prentice Hall, 1997.

## ANNEXE A : MICROCAPTEUR EN SILICIUM À BASE DE RÉFLEXION TOTALE INTERNE

Le thème général de ce travail de maîtrise s'est focalisé sur des dispositifs qui ont pour but final d'aboutir à des capteurs intégrables, et ainsi pouvoir réaliser industriellement des appareils portatifs fonctionnant sur le principe de capteur SPR. Une idée sur laquelle nous avons passé du temps a été l'étude de faisabilité de capteurs SPR miniatures sur silicium, afin de montrer leur faisabilité. Nous allons exposer succinctement le travail réalisé dans cette optique, et nous montrerons les pistes à suivre pour possiblement aboutir à un système miniature intégrable en silicium, pour une détection biologique SPR.

### Architecture proposé sur silicium en vue d'une intégration du capteur.

Le point de départ de cette étude a été la fabrication d'échantillons, sur un substrat de silicium, qui permettront d'avoir un couplage photon-plasmon à l'aide d'un prisme. Le couplage par prisme est recherché ici, car il permet d'avoir une grande sensibilité, il est tout de même beaucoup plus compris et contrôlé que le couplage par nanostructures. Des travaux antérieurs au laboratoire ont permis de fabriquer quelques échantillons sur silicium, avec un prisme gravé dans le substrat par un procédé DRIE (*Deep Reactive Ion Etching*), procédé permettant d'avoir des structures profondes (centaine de micromètres). Nous en donnons une illustration sur la figure A-1 :

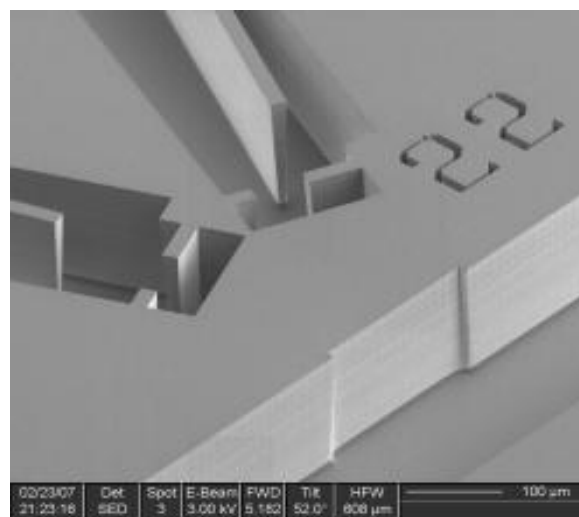


Figure A-1 : Microprisme gravé sur substrat de silicium

La profondeur des structures gravées est de  $100\mu\text{m}$ , et elles comprennent comme nous pouvons le voir sur la figure A-1 des encoches en entrée et sortie du prisme, qui serviront à encastrer des fibres optiques pour l'acheminement et la récupération de la lumière utile au couplage photon-plasmon. Mais le procédé de fabrication DRIE consiste en une gravure par étapes successives, laissant alors au niveau des parois verticales des irrégularités de surface, aussi appelé « scalloping », assez nuisibles dès lors que l'on envoie de la lumière dessus. Une étape de lissage au FIB [58] est alors réalisée sur les surfaces d'entrée, de sortie, et de couplage du prisme, pour diminuer au mieux la diffraction de la lumière sur ces aspérités. Ces irrégularités sur les parois verticales et le lissage des parois par FIB est illustré sur la figure A-2 :

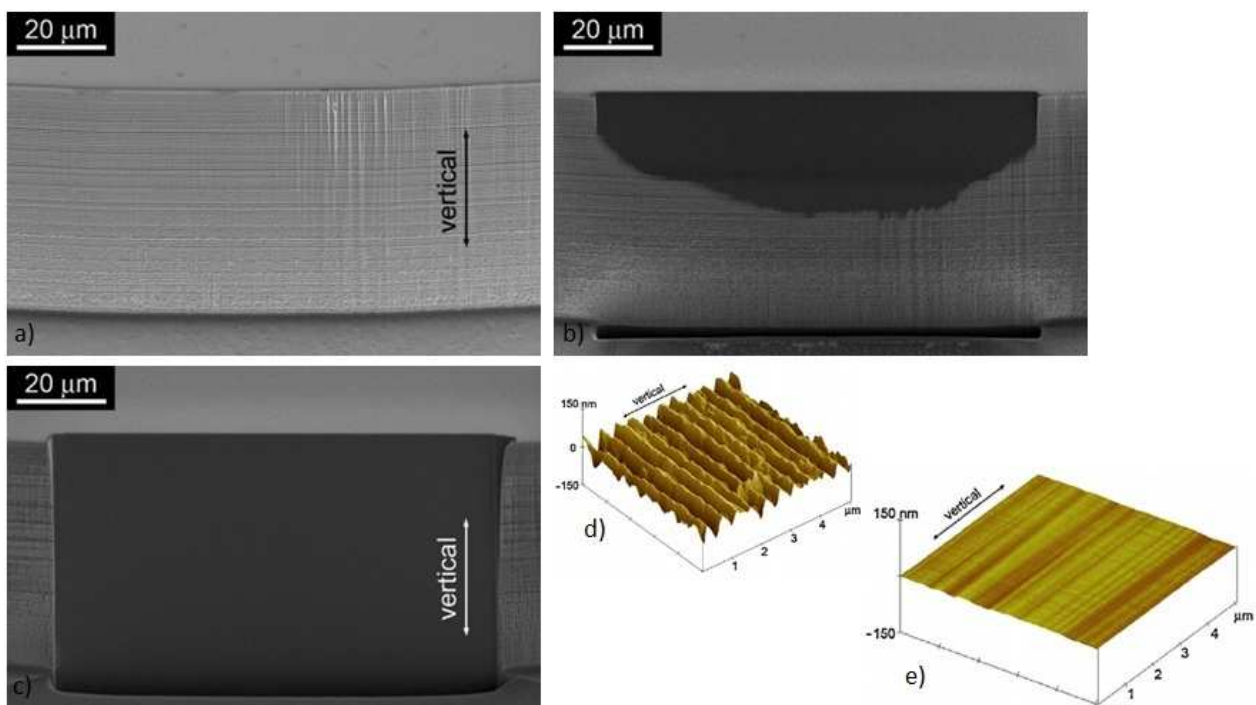


Figure A-2 : Lissage vertical de microstructure après une étape de DRIE. a) paroi verticale après DRIE, b) paroi verticale pendant le lissage par FIB, c) paroi verticale après lissage, d) profil 3D par AFM de la paroi verticale après DRIE, e) profil 3D par AFM après lissage par le FIB (images tirées de [58]).

Comme cette microstructure est faite pour des applications optiques, le lissage des parois verticales est nécessaire pour limiter le plus possible la diffraction de la lumière. Le FIB permet alors de réduire grandement la rugosité, comme le montre le profil AFM (*Atomic Force Microscopy*, microscopie à force atomique) sur la figure A-2.e.

La surface de couplage du prisme se situe sur la paroi d'un canal, également gravé dans le silicium, qui permettra l'acheminement par un système microfluidique, des substances à tester.

Nous obtenons au final un microprisme, fabriqué sur silicium, qui peut théoriquement servir à des applications SPR. Le choix des angles d'incidence est expliqué dans la section suivante.

### **Phénomènes optiques de détection et montage expérimental**

L'idée initiale du montage est de réaliser un capteur SPR, il faut donc déposer une couche métallique sur la surface de couplage du prisme. Nous avons tout d'abord travaillé sans or, en exploitant les propriétés de la réflexion totale interne de la lumière incidente sur la surface de couplage du silicium. En effet, en réflexion totale interne, il existe une onde évanescente se propageant le long de l'interface, et cette onde évanescente est sensible à tout changement d'indice de réfraction du diélectrique, comme dans le cas d'un système SPR planaire.

Pour expliciter de façon analytique les coefficients de réflexion à cette interface silicium/diélectrique, ainsi que la différence de phase entre les différentes polarisations, nous introduisons le formalisme de Fresnel. Cette théorie s'applique à résoudre les équations de Maxwell pour une onde monochromatique incidente sur une interface entre deux ou plusieurs milieux, pour déterminer les champs transmis et réfléchis à cette interface. Elle suppose l'interface entre les diélectriques infinie, et elle permet d'obtenir les coefficients de réflexion et transmission des champs, en fonction de la polarisation, de l'angle d'incidence, de la longueur d'onde, des indices de réfraction des milieux, ... On peut alors par mesure des champs réfléchis remonter aux indices de réfraction expérimentalement. La situation générale avec orientation du plan et les différentes polarisations est donnée sur la figure A-3 :



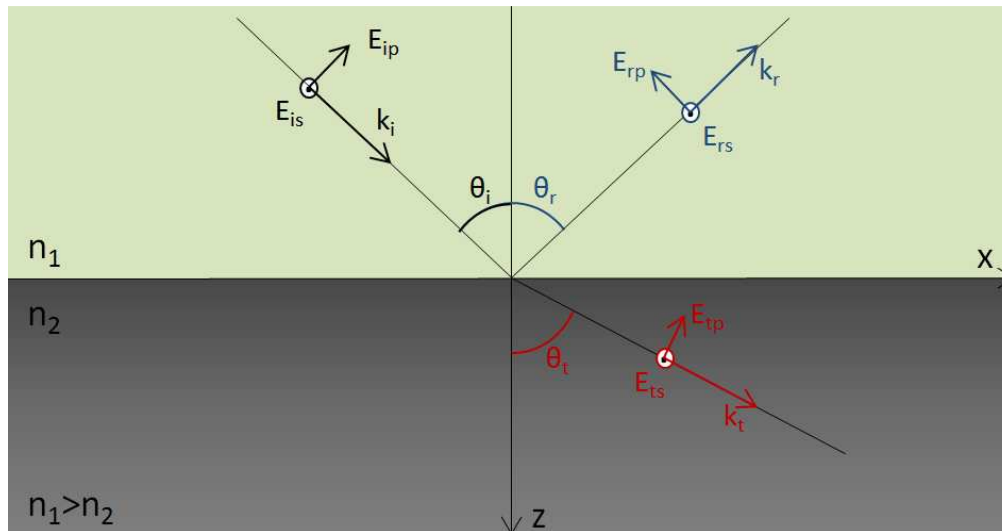


Figure A-3 : Orientation du plan pour le calcul des champs réfléchis et transmis à l'interface entre 2 diélectriques.

Dans notre cas, la lumière passe d'un milieu optiquement dense à un milieu moins dense, il existe donc un angle d'incidence critique pour lequel toute la lumière incidente se retrouve réfléchi, il n'y a plus d'onde réfractée. L'angle d'incidence critique  $\theta_c$  est défini par :

$$\theta_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) = \arcsin\left(\frac{1}{n}\right) \text{ avec } n = \frac{n_1}{n_2}$$

C'est ce cas qui nous intéresse, puisque dans cette configuration, toute l'énergie lumineuse est réfléchi, mais il existe toujours dans le second diélectrique un champ évanescent, sensible aux variations de l'indice de réfraction. On peut observer expérimentalement ces variations d'indice de réfraction en suivant la différence de phase entre les polarisations s et p réfléchies. Cette différence de phase  $\delta = \delta_s - \delta_p$  dépend directement de l'indice de réfraction  $n_2$ , elle s'exprime, lorsque  $\theta_i > \theta_c$ , par la relation ci-dessous [59]:

$$\tan\left(\frac{\delta}{2}\right) = \frac{\sqrt{n^2 \sin^2 \theta_i - 1}}{n \sin \theta_i \tan \theta_i}$$

La figure A-4 donne la variation de cette différence de phase pour des prismes de silicium, et de verre (BK7 et SF11), et pour des milieux d'indice 1,33 (eau) et 1,4.

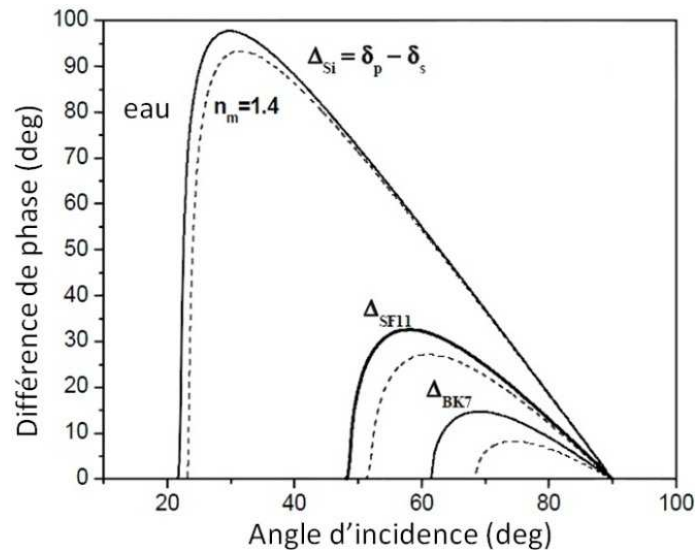


Figure A-4 : Différence de phase entre polarisation s et p, pour 3 prismes différents, et des milieux d'indice 1,33 (traits pleins) et 1,4 (pointillés).

La figure illustre l'avantage de travailler avec le silicium, le saut de phase est alors beaucoup plus grand, la sensibilité n'en sera que meilleure. Une étude plus poussée montre également une plage dynamique très suffisante pour la détection biologique [60]. Enfin, elle permet de déterminer l'angle d'incidence optimal, où le saut de phase est le plus grand, en se plaçant à un angle d'incidence juste après la réflexion totale.

Comme nous voulons obtenir un dispositif miniature, nous allons fixer l'angle d'incidence et nous allons implémenter une modulation de la lumière qui nous permettra ensuite de remonter à la différence de phase, et ainsi nous pouvons suivre l'évolution de l'indice de réfraction.

### **Polarimétrie et montage à sensibilité de phase**

La polarimétrie est une méthode de modulation de la lumière qui va nous permettre facilement et efficacement de récupérer avec un signal électronique la différence de phase introduite par une réflexion totale interne entre deux diélectriques. La figure A-5 donne le schéma de principe du montage expérimental :

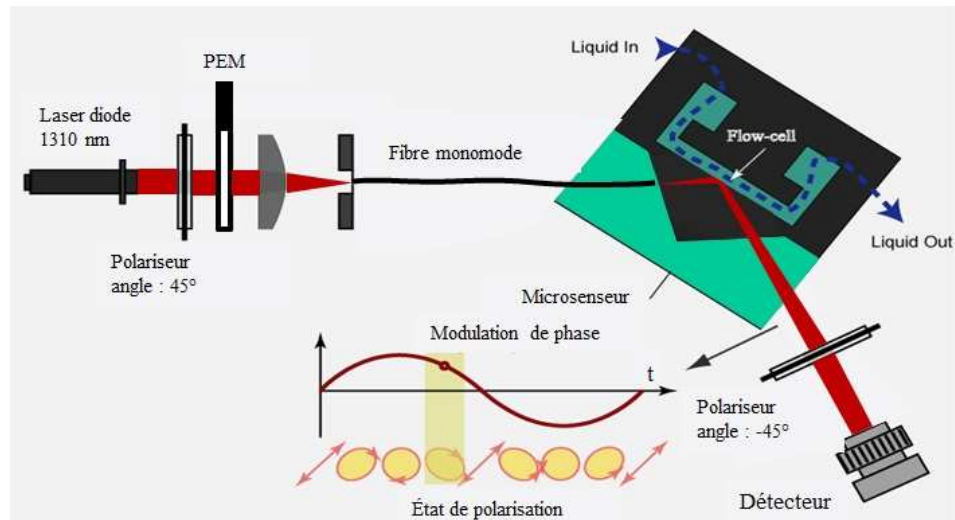


Figure A-5 : Montage polarimétrique pour une mesure de différence de phase.

La lumière incidente est issue d'une diode laser infrarouge, fonctionnant à 1310nm. La modulation lumineuse s'effectue grâce à un modulateur photoélastique, placé entre deux polariseurs croisés. Entre ses deux polariseurs croisés est également placé le prisme dans lequel va se produire la réflexion totale interne. Pour acheminer le signal lumineux dans le microprisme gravé sur silicium, nous utilisons une fibre monomode, dont l'extrémité est fixée sur notre échantillon en entrée du prisme. Un détecteur après le second polariseur délivre un signal électrique, dont les harmoniques vont nous renseigner sur la différence de phase entre les polarisations s et p. L'analyse de la modulation et le signal récupéré s'obtiennent grâce au formalisme des matrices de Jones. Nous reprenons les matrices de Jones vues au chapitre 2, équation (2-3), pour le modulateur et pour le polariseur, et le champ électrique arrivant sur le détecteur est alors :

$$E = J_P J_{PEM} E_{TIR} \text{ avec } E_{TIR} = \begin{pmatrix} e^{i\phi+\delta} \\ e^{i\phi} \end{pmatrix}$$

Ici  $\delta$  représente la différence de phase introduite par la réflexion totale interne. Le signal électrique  $S$  récupéré sur le détecteur est proportionnel à l'intensité lumineuse qu'il reçoit, on a donc en sortie du détecteur :

$$S \propto 1 - \cos(M_{PEM} \sin(\omega t) + \delta)$$

Grâce maintenant à un amplificateur synchrone, nous pouvons récupérer les harmoniques de ce signal. Analytiquement, les amplitudes des deux premières harmoniques  $F_1$  et  $F_2$  peuvent s'exprimer, après transformation de Fourier de ce signal périodique, par les relations suivantes :

$$F_1 \propto 2J_1(M_{PEM}) \cos \delta$$

$$F_2 \propto 2J_2(M_{PEM}) \sin \delta$$

$J_1$  et  $J_2$  sont les fonctions de Bessel d'ordre 1 et 2. Ainsi, les harmoniques nous permettent de remonter à la différence de phase introduite par la réflexion totale interne dans le prisme. Cette méthode est intéressante puisqu'elle permet d'utiliser la sensibilité de phase, qui grâce à un grand saut de phase, offre une très bonne sensibilité. Elle est aussi assez simple à implémenter, et l'analyse des signaux électriques en sortie est facile à réaliser.

### **Résultats préliminaires, optimisation**

Afin de déterminer la sensibilité du montage, il nous faut changer l'indice de réfraction au voisinage de la surface du prisme où se passe la réflexion totale interne. Nous utilisons donc deux gaz, de l'argon et de l'azote, ayant une différence d'indice de  $2 \times 10^{-5}$ . Nous avons dans un premier temps réalisé le montage avec un prisme de silicium standard, d'angle au sommet de  $150^\circ$ , que nous montons sur un support tournant, et nous plaçons le tout dans le montage expérimental proposé précédemment. Nous avons alors obtenu un signal pour le changement de phase donné sur la figure A-6 :

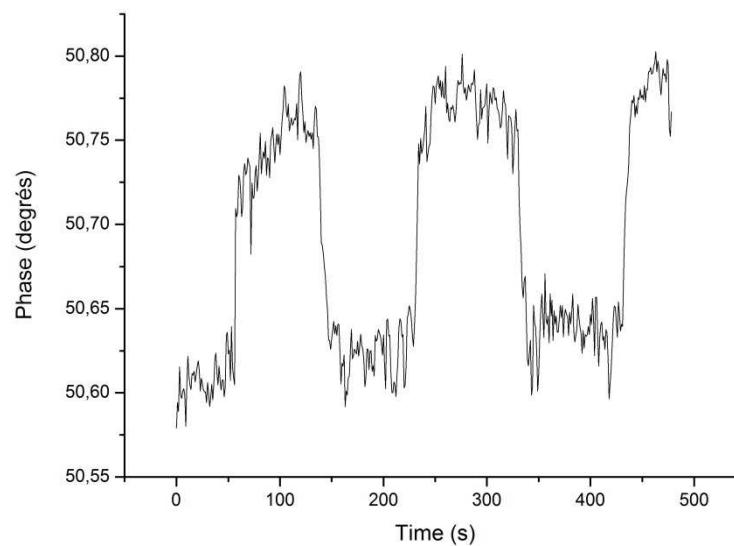


Figure A-6 : Réponse du système polarimétrique à un changement de gaz (Azote-Argon).

Nous pouvons observer une claire distinction entre les paliers pour chacun des gaz, indiquant une résolution de l'ordre de  $10^{-5} - 10^{-6}$  RIU. Un capteur SPR basé sur le même principe donnera alors des résolutions encore plus élevées, puisque le saut de phase lors de la résonance SPR est encore plus important.

L'étape suivante fut de réaliser les mêmes tests de sensibilité avec le microprisme de silicium gravé. Mais plusieurs problèmes se sont imposés à nous. Premièrement, les échantillons gravés sur silicium doivent avoir un angle d'incidence qui doit être très légèrement au-dessus de l'angle critique pour avoir un saut de phase le plus grand possible. La gravure des échantillons peut alors être assez imprécise pour que l'angle d'incidence ne soit pas optimal. Nous avons essayé grâce au FIB de corriger quelque peu cette incertitude sur l'angle, mais alors le rayon réfléchi ne ressort plus exactement là où il devrait, par la face de sortie du microprisme. Pour les tests de résolution, les gaz utilisés sont acheminés vers la surface sensible du prisme par des tuyaux, dont l'ouverture reste grande comparée aux dimensions du prisme et des gravures. Donc l'arrivée des gaz peut changer, même très légèrement la position de la fibre d'entrée, résultant en un changement du signal électrique récupéré mais qui ne correspond pas nécessairement à un changement d'indice. Enfin, la lumière en sortie de la fibre diverge, même si l'ouverture numérique des fibres utilisées reste faible, donc la surface sensible du prisme est illuminée par plusieurs angles d'incidence, réduisant beaucoup les capacités de détection du montage.

Pour résoudre ces problèmes, nous pouvons proposer plusieurs pistes. La première idée est de travailler non plus avec des gaz, mais avec des liquides. Ceci permettrait de s'affranchir des effets de pression, mais cela implique la conception d'un système microfluidique à intégrer ensuite sur notre échantillon. Au niveau de la lumière incidente, il faudrait être capable de focaliser la lumière sortant de la fibre pour qu'au niveau de la surface sensible du prisme, nous ayons un faisceau quasiment parallèle, assurant ainsi un angle unique d'éclairement. Nous pourrions penser à graver dans le silicium des lentilles pour focaliser la lumière, ou alors il peut être envisagé de réaliser une lentille à la sortie de la fibre, en courbant son extrémité, grâce à une source de chaleur. Cette dernière option reste néanmoins difficile à contrôler.

Ce travail offre donc beaucoup de possibilités pour un senseur miniaturisable et avec une très grande sensibilité, mais il reste aussi plusieurs problèmes de conception à surmonter.

## **ANNEXE B : ÉTUDE ET OUTILS THÉORIQUE POUR L'ANALYSE D'UNE DIODE MOS**

Cette annexe s'attache à expliciter le fonctionnement théorique d'une diode MOS, ainsi que les différents paramètres mesurables qui serviront ensuite à remonter à ses caractéristiques électroniques.

Afin de comprendre le fonctionnement d'une diode MOS, nous allons tout d'abord étudier un modèle idéal d'une telle structure. Le modèle idéal repose sur 3 hypothèses :

- La différence entre les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur est nulle, ce qui veut dire que pour une tension appliquée nulle, les bandes électroniques dans le semi-conducteur sont plates. On appelle cette tension la tension de bande plate. Ceci veut aussi dire que lors du contact entre métal, oxyde et semi-conducteur, il n'y a aucun courant passant dans la structure.
- Les seules charges pouvant apparaître dans la structure se retrouvent dans le semi-conducteur, et à la surface du métal en contact avec l'isolant, donc aucune charge dans la couche isolante.
- La résistivité de la couche isolante est supposée infinie, pour ne pas avoir de courant sous une tension continue, donc les porteurs de charge ne peuvent se déplacer que dans le semi-conducteur et le métal.

Ces hypothèses sont une approximation de la réalité, nous discuterons après l'étude quantitative de cette structure des différents effets de charge qui apparaissent dans le cas non-idéal. Pour chaque régime seront explicités la capacité et la localisation des charges dans la structure. Nous donnons sur la figure B-1 le diagramme de bandes électroniques de la structure pour fixer les coordonnées spatiales, et les potentiels importants pour le reste de l'étude :

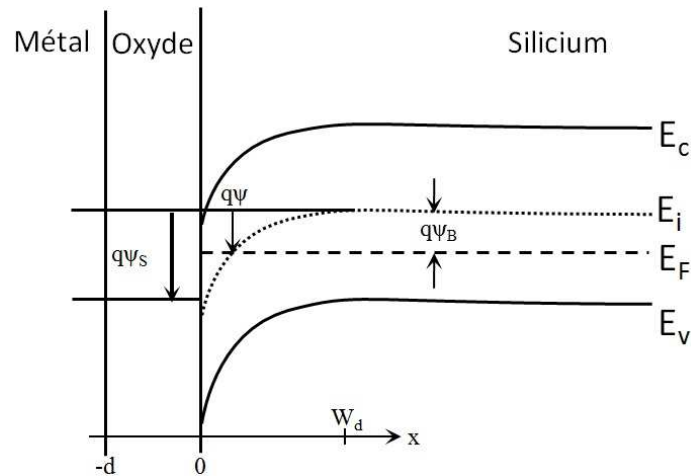


Figure B-1 : Diagramme de bandes électroniques de la diode MOS idéale.

### Description quantitative des charges, Capacité de la structure dans les différents régimes.

Dépendamment de la tension appliquée sur la diode, on peut distinguer 3 différents régimes de fonctionnement, qui vont influencer directement sur la capacité de la structure, mais aussi sur les phénomènes de transport de charges dans la diode. On donne sur la figure B-2 les diagrammes de bandes électroniques pour chacun de ces régimes :

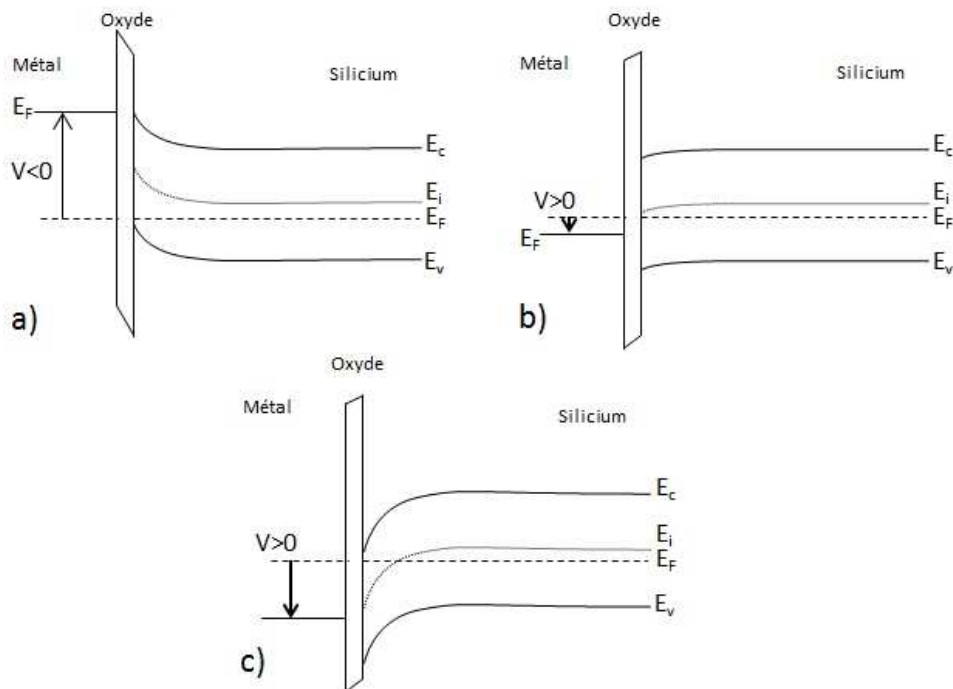


Figure B-2 : Diagramme de bande électronique dans la diode dans les différents régimes de fonctionnement. a) régime d'accumulation, b) régime de déplétion, c) régime d'inversion.

### Régime d'accumulation :

Lorsque la tension appliquée sur la structure est positive (figure B-2.a), les trous dans le semi-conducteur viennent s'accumuler à la surface de l'oxyde, et la structure se résume à une simple capacité, d'épaisseur  $d$ , l'épaisseur de l'oxyde. La capacité par unité de surface de l'ensemble est alors simplement :

$$C = C_{ox} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{d} \quad (\text{B-1})$$

La connaissance de cette capacité dans ce régime de fonctionnement donne rapidement l'épaisseur de la couche d'oxyde de la structure, connaissant la constante diélectrique de l'oxyde.

### Régime de déplétion :

Lorsque la tension devient positive, en fait supérieure à la tension de bande plate (figure B-2.b), les électrons, porteurs minoritaires, viennent s'accumuler petit à petit à l'interface avec l'oxyde, ce qui résulte en une courbure des bandes électroniques dans le silicium. Il se crée alors une zone de charge d'espace, d'épaisseur  $W_d$ . En faisant l'hypothèse de déplétion totale dans cette zone [48], qui suppose que comme il y a très peu de porteurs de charge dans cette zone, on ne prend en compte que les charges fixes correspondant au dopage du silicium, on peut alors tracer la répartition des charges par unité de surface dans la structure, montrée sur la figure B-3 :

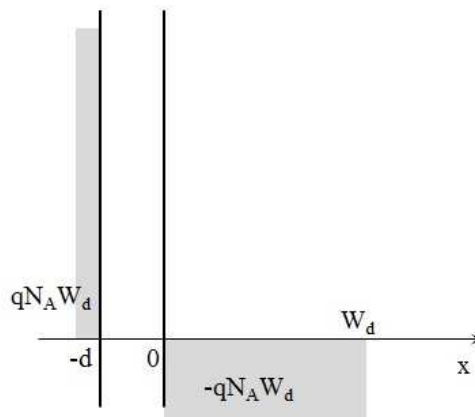


Figure B-3 : Répartition des charges par unité de surface, régime de déplétion

Nous cherchons ensuite le potentiel dans le silicium, pour pouvoir remonter à la capacité que cette zone de déplétion entraîne. Le point de départ pour le potentiel est l'équation de poisson, avec comme condition aux limites le potentiel et le champ électrique nul à l'infini, qui



reste nul jusqu'à  $x=W_d$ , puisqu'il y a neutralité de charge dans le silicium en dehors de la zone de déplétion :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-qN_A}{\varepsilon_0\varepsilon_s} \quad (\text{B-2})$$

La résolution du problème donne alors :

$$\psi = \psi_s \left(1 - \frac{x}{W_d}\right)^2 \quad \text{avec} \quad \psi_s = \frac{qN_A W_d^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_s} \quad (\text{B-3})$$

Nous obtenons ainsi la courbure des bandes électroniques dans le silicium. L'analyse dynamique de la structure donne alors la capacité de la structure totale en fonction de la tension d'alimentation [61]:

$$C = \frac{C_{ox}}{\sqrt{1 + \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{ox}^2}{qN_A\varepsilon_s d^2} V}} \quad (\text{B-4})$$

Cette relation illustre le lien entre la capacité de la structure et la tension appliquée, et notamment le fait que le graphe  $1/C^2-V$  donne une droite, dont la pente dépend principalement du dopage du silicium, offrant ainsi une méthode simple et efficace pour déterminer le niveau de dopage du silicium.

### **Régime d'inversion :**

Pour une certaine tension de seuil, la concentration d'électrons à l'interface entre le diélectrique et le semi-conducteur devient supérieure à la concentration de trous (figure B-2.c), entraînant une inversion de la population de porteurs dans cette région. À mesure que la tension augmente, les électrons viennent s'accumuler sur une très fine couche dans le silicium, donc la zone de déplétion garde une longueur constante  $W_{d, \max}$ . L'expression de  $W_{d, \max}$  s'obtient en remarquant qu'à la limite du régime d'inversion, qui est définie comme le point où la concentration d'électrons surpasse celle des trous à la surface du silicium,  $\psi_s = 2\psi_B$ . On obtient alors la longueur maximale de la zone de déplétion :

$$W_{d,max} = \sqrt{\frac{4\varepsilon_0\varepsilon_s\psi_B}{qN_A}} \quad (\text{B-5})$$

Si on regarde la capacité dans ce régime, il faut distinguer 2 cas de figures en fonction du protocole de mesure :

- Soit la tension alternative est à basse fréquence, dans ce cas-là, les électrons ont le temps de suivre l'évolution de la tension et ont le temps de compenser les charges dans le métal en venant s'accumuler à la surface de l'oxyde. La zone de déplétion ne joue donc aucun rôle dans la capacité de l'ensemble, la seule capacité à prendre en compte est celle de l'oxyde.
- Soit la tension d'alimentation est à plus haute fréquence (typiquement au-delà de 500Hz), et alors les électrons n'ont plus le temps de venir s'accumuler au niveau de l'oxyde pendant une période de la tension alternative d'alimentation, et il apparaît deux capacités en série, une pour l'oxyde et une pour la zone de déplétion. Pour compenser les charges dans le métal, la zone de déplétion va avoir une longueur variable, tout en restant une variation très petite par rapport à sa longueur maximale.

Ces deux cas sont illustrés sur la figure B-4, qui montre la distribution des charges dans le régime d'inversion, la variation des charges dans le métal et le semi-conducteur due à la tension alternative, en séparant les cas à haute et basse fréquence. La connaissance de la capacité dans le régime d'inversion permet aussi de remonter au dopage du silicium.

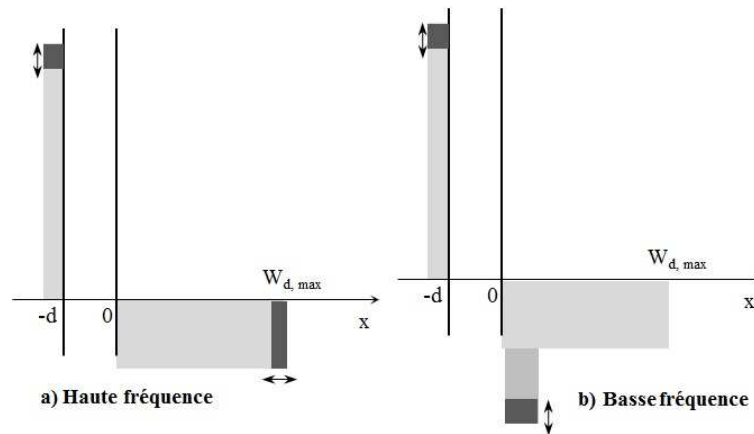


Figure B-4 : Distribution et variation des charges dans le régime d'inversion, pour une tension alternative haute ou basse fréquence.

Un dernier effet qui peut être observé est l'apparition d'un régime d'inversion profonde. Lorsque la tension continue appliquée passe trop rapidement de valeurs négatives à des valeurs supérieures, la fine couche d'inversion n'a pas le temps de se former, ce qui est compensé au niveau du semiconducteur par une largeur de zone de charge d'espace qui continue d'augmenter. La capacité ainsi observée n'atteint pas de minimum, et continuera de diminuer avec la tension appliquée, jusqu'au claquage du semiconducteur.

Finalement, les 3 régimes de fonctionnement peuvent être regroupés et identifiés dans le tracé de la courbe Capacité – Tension (Courbe C-V), comme le montre la figure B-5 :

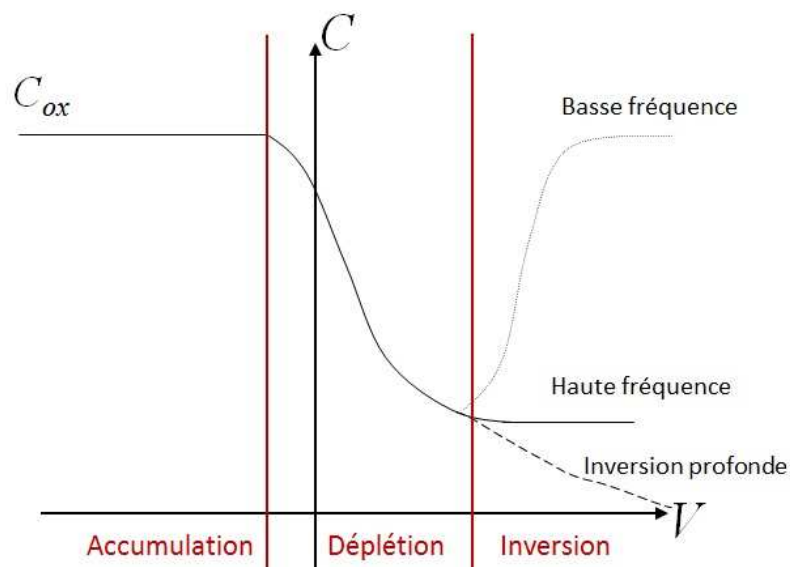


Figure B-5 : Courbe C-V théorique pour une structure MOS idéale sur silicium dopé P.

### Caractéristique d'une diode MOS réelle

L'étude précédente est valable lorsque la diode est considérée comme idéale, mais dans la réalité, il apparaît plusieurs effets de charge qui font que le comportement de la diode diffère du modèle idéal.

Premièrement la différence des travaux de sortie pour le métal et le semi-conducteur est en général non nulle, ce qui fait que les tensions de bande plate, les tensions de seuil pour l'inversion sont déplacées en fonction de cette différence de travail de sortie. Graphiquement, nous pouvons l'observer par une translation de la courbe C-V horizontalement.

D'autre part, il peut exister dans la couche isolante des charges, fixes ou mobiles, et des pièges à porteurs de charge, illustré sur la figure B-6, et que l'on peut catégoriser en 4 sortes :

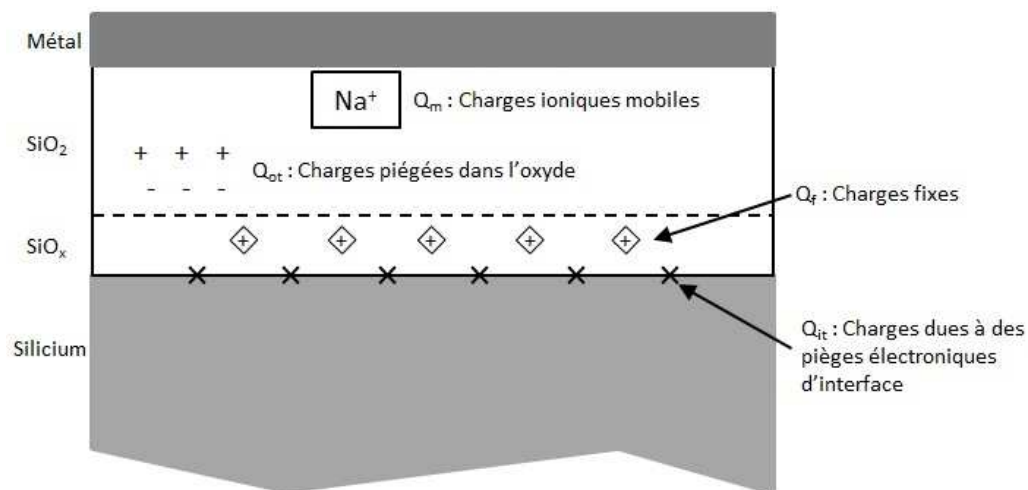


Figure B-6 : Description des charges présentes dans l'oxyde.

Les charges fixes dans l'oxyde ( $Q_f$  et  $Q_{ot}$ ) peuvent provenir d'impuretés, ou de défaut de la structure de l'oxyde, ce qui permet donc à des charges de se loger fixement dans l'oxyde. Leur principale conséquence est de faire écran au champ électrique appliqué à travers la tension d'alimentation. Ainsi plus les charges sont proches du métal, moins elles n'auront d'influence sur le comportement capacitif, mais si elles sont trop proches du semi-conducteur, alors une grande partie du champ sera écranté, et donc les tensions remarquables (tension de seuil, de bande plate, ...) seront grandement déplacées sur la courbe C-V.

Les pièges électroniques à la surface entre oxyde et silicium ( $Q_{it}$ ) sont dus à la brisure de la structure cristalline à cette interface. Ce sont en fait des niveaux d'énergie, répartis dans la bande

interdite du silicium, et qui peuvent être de type donneur ou accepteur selon leur niveau d'énergie. Comme la tension alternative fait varier le potentiel de Fermi au niveau de l'oxyde, certains états deviennent occupés ou libres, changeant ainsi localement et temporairement la distribution de charge dans l'oxyde. Graphiquement, ils rendent le changement de capacité en fonction de la tension moins abrupte.

Les charges mobiles dans l'oxyde ( $Q_m$ ), souvent des ions sodium pour le dioxyde de silicium, vont également introduire une translation de la courbe, comme pour des charges fixes, mais leurs effets sont surtout marqués lorsqu'on applique une rampe positive puis négative à la structure, un effet d'hystérésis va alors apparaître. Les charges, selon leur signe, sont attirées vers le métal ou le semi-conducteur, et subissent la force inverse lors d'une rampe de tension opposée, d'où l'hystérésis. Pour s'en affranchir, un très bon contrôle des conditions de formation de l'oxyde (un taux d'impuretés dans l'air environnant très faible, une oxydation très pure, etc...) est nécessaire.

Ces différents effets sont illustrés sur la figure B-7, qui montre l'influence de chacune de ces charges dans l'oxyde :

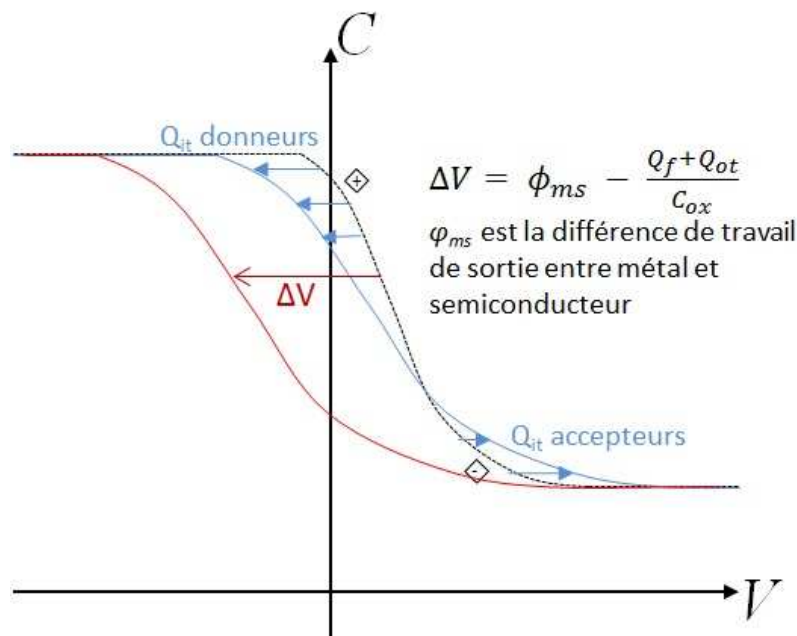


Figure B-7 : Effets des charges dans l'oxyde sur la courbe C-V d'une diode idéale.

On obtient donc une courbe théorique de la capacité de l'ensemble, qui permet ensuite de caractériser expérimentalement la structure en réalisant ces mesures.

### **Phénomène de transport de charges**

La caractéristique C-V d'une diode permet de déterminer ses propriétés physiques, il faut ensuite trouver le point de fonctionnement de la diode pour la faire fonctionner en tant que photodétecteur. Pour se faire, il faut regarder sa caractéristique courant-tension, qui se rapproche d'une exponentielle comme dans le cas d'une simple diode PN ou Schottky, mais les mécanismes de transfert de charge dans l'oxyde sont différents. Notre substrat étant dopé P, nous aurons une allure de courbe donnée par la figure 2-6 du chapitre 2. La tension sur la diode devra être positive, afin d'avoir la diode polarisée en inverse et ainsi le courant produit par la lumière transmise à travers la structure modulera le courant de fuite de la diode. De plus la diode étant en régime d'inversion, le champ dans la zone de charge, que l'on peut observer avec la courbure des bandes électroniques dans le silicium, assure un temps de réponse rapide en happant les porteurs de charge générés dans le silicium. Si la diode était polarisée en direct, alors le photocourant ne serait pas observable, d'autant plus que la diode serait en régime d'accumulation, donc le temps de réponse de la diode en serait grandement réduit (pas de zone de charge d'espace avec champ électrique pour envoyer les porteurs de charges en dehors de la diode).

Les phénomènes de courant à travers l'oxyde sont principalement de deux natures différentes, en fonction de l'oxyde et de sa qualité :

- Courant de Fowler-Nordheim [48]: comme la couche d'oxyde est très épaisse dans notre cas, le courant tunnel direct à travers tout l'isolant est trop faible pour avoir une quelconque influence. Mais à cause de la différence de potentiel appliquée sur l'oxyde, les bandes de conduction et de valence viennent s'incliner, et les porteurs ne voient plus la totalité de l'épaisseur d'oxyde comme barrière de potentiel, donc un courant tunnel apparaît. Cela se produit pour des oxydes épais ou des champs électriques intenses dans l'isolant [48, 49]. Nous illustrons sur la figure B-8 ce phénomène, et l'équation B-6 donne l'expression du courant tunnel de Fowler-Nordheim, de façon simplifiée et qui dépend principalement du champ électrique dans l'oxyde :

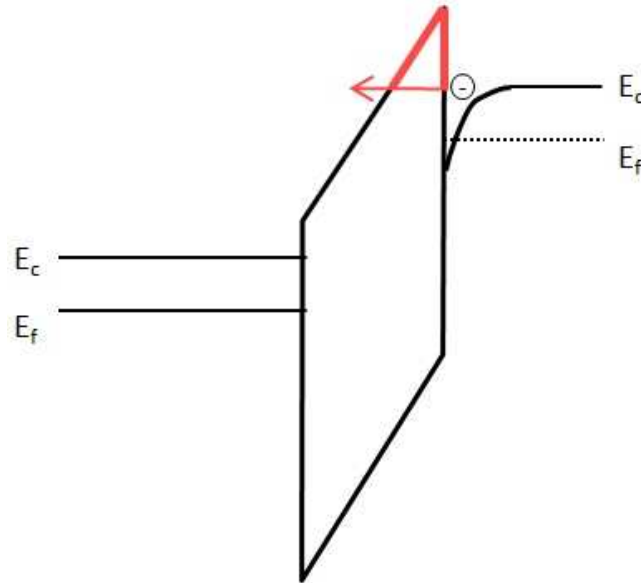


Figure B-8 : Courant tunnel de Fowler-Nordheim, pour une diode MOS polarisée en régime d'inversion.

$$J_{F-N} \propto E_{ox}^2 \exp\left(-\frac{B}{E_{ox}}\right) \quad (\text{B-6})$$

B : constante dépendant de  $\phi_B$ , et de la masse effective des porteurs de charge.

- Émission de Poole-Frenkel [49]: Le courant tunnel de Fowler-Nordheim apparaît couramment dans des oxydes où les porteurs de charge peuvent se déplacer assez librement, comme dans l'oxyde de silicium. Pour d'autres couches isolantes, surtout pour le nitrure de silicium, il existe beaucoup plus de failles dans la structure atomique de la couche. Ces défauts se comportent comme des pièges électroniques, emprisonnant les porteurs de charge passant à proximité. Un courant à travers une telle couche mince est alors une suite d'absorptions et de réémissions de porteurs de charge par ces défauts dans la couche isolante. C'est un second phénomène limitant le courant, dont on peut donner une expression en fonction encore une fois du champ électrique dans l'oxyde :

$$J_{P-F} \propto E_{ox} \exp\left(-\sqrt{\frac{qE_{ox}}{\pi\epsilon_{ox}\epsilon_0}}\right) \quad (\text{B-7})$$

Dépendamment de la couche isolante, de ses défauts de fabrication, nous aurons donc un phénomène de courant limitant le transport de charge dans l'ensemble de la structure, mais un traitement approprié des courbes I-V de la diode devra nous permettre de déterminer lequel de ces deux mécanismes limite le courant de notre diode.