

Nanosources exaltées pour la spectroscopie non-linéaire en champ proche optique

Julien Laverdant

▶ To cite this version:

Julien Laverdant. Nanosources exaltées pour la spectroscopie non-linéaire en champ proche optique. Physique [physics]. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2007. Français. NNT: . tel-00192189

HAL Id: tel-00192189 https://theses.hal.science/tel-00192189

Submitted on 27 Nov 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés. Présentée par

Julien Laverdant

Sujet de thèse :

Nanosources exaltées pour la spectroscopie non-linéaire en champ proche optique

Soutenue le 26 septembre 2007

Composition du jury

Présidente :

Rapporteurs :

Frédérique de Fornel

Anne Débarre

Rémi Carminati

Examinateurs :

Stéphanie Buil Richard Dusseaux Xavier Quélin

Remerciements

\mathfrak{A} la mémoire de mon \mathcal{P} ère Bernard LAVERDANT

Tout d'abord, je tiens à remercier très chaleureusement mes encadrants Stéphanie Buil et Xavier Quélin pour m'avoir fait confiance et m'avoir fait entrer dans le monde de la recherche de façon agréable. Tout le travail que nous avons accompli ensemble se résume dans ce mémoire.

Xavier, tes Tds de Méca-Quantique et de lasers resteront dans mes mémoires. Tu m'as fait découvrir la recherche avec "ta" manip Z-Scan au LMDH, j'ai vu que nos enseignements universitaires pouvaient servir à un métier, ou tout du moins à comprendre "quelques" phénomènes physiques. Je t'en remercie très sincèrement. C'est toi qui m'a fait découvrir la lettre O du LMOV! Le résultat se trouve dans cette thèse, merci de ta confiance.

Merci à toi Stéphanie pour les heures de manip, j'ai beaucoup apprécié les nombreuses discussions autour du SNOM à essayer de comprendre pourquoi ces fibres ne transmettent pas ... Je crois que ma première conférence internationale, que nous avons faite ensemble, restera gravée à jamais dans ma mémoire.

Je remercie le jury d'avoir accepté de juger ce travail de trois ans. Toute ma gratitude à Anne Débarre pour avoir accepté d'être la présidente de mon jury de thèse, ainsi qu'à Frédérique de Fornel et Rémi Carminati d'avoir eu la lourde tâche de rapporteur. J'adresse également mes remerciements sincères à Richard Dusseaux d'avoir examiné mes travaux. Merci pour les discussions ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail : j'en suis très honoré.

4 Remerciements

Merci à tous ceux qui m'ont fait confiance au cours de ces trois (voir quatre) années. Au tandem Bruno-Michel qui sont toujours prêts à rendre service, votre bon humeur du matin me manquera. Merci Michel pour ta gentillesse et pour ta présence, ton système D est incomparable! Bruno, quant à toi, bon courage pour ta fin de thèse, tu vois la sortie du tunnel...

Merci à vous deux Elena et Niels, pour votre franchise et présence, nous n'avons pas eu souvent l'occasion (ou trop peu) de discuter mais à chaque fois, c'était avec plaisir. Merci à Hamid Kachkachi. Nous avons trop peu discuté (de mon point de vue), mais ta vision m'a permis de voir les résultats autrement, ce qui m'a permis d'avancer quand j'étais bloqué : donc, merci.

A tous les jeunes thésards du laboratoires : Hervé, Wafaa, Aurelian (mon cher collocataire), merci pour les nombreuses discussions et doutes des thésards ! bon courage pour la suite. Une mention spéciale pour Radu, nous avons eu l'occasion de mieux nous connaître quand je préparais un oral pour une conférence. Tes conseils ont été judicieux et même si nos points de vue sont différents, nous avons appris à nous poser encore plus de question sur nos résultats de recherche. Merci, et j'espère que dans le futur, nous aurons l'occasion de nous revoir.

Enfin merci à mes proches, vous avez été d'un grand soutient moral. Merci à toi maman de m'avoir soutenu, épaulé et toujours être présente quand j'en ai besoin, merci du fond du coeur!

Table des matières

Introduction	. 5
--------------	-----

partie I. Propriétés morphologiques et optiques des structures granulaires métalliques

1.	Pro	priétés optiques des métaux : plasmonique	11
	1.1	Fonction diélectrique des métaux	12
	1.2	Plasmon de surface : propagation et résonance	14
		1.2.1 Plasmon-polariton de surface à l'interface métal-diélectrique	14
		1.2.2 Résonance d'une nanoparticule : effet de la taille et de la forme	16
		1.2.3 Modification de la fréquence de résonance par une faible rugosité	19
		1.2.4 Bilan	21
	1.3	Résonances dans les structures aléatoires	22
		1.3.1 Méthode des milieux effectifs	22
		1.3.2 Approche de Shalaev-Sarychev et al	24
		1.3.3 Approximation des dipôles discrets	26
	1.4	Conclusion du chapitre	27
2.	Fab	prication et caractérisations des surfaces métalliques	29
	2.1	Fabrications des films granulaires	29
	2.2	Morphologie en fonction de la concentration	31
		2.2.1 La transition de percolation	31
		2.2.2 Facteur de remplissage et résistivité électrique	32
		2.2.3 Dimension fractale	33
	2.3	Courbes spectrophotométriques des structures métalliques	35
	2.4	Etudes par Microscopie à Force Atomique	39

2 Table des matières

	2.4.1 Distribution des hauteurs	40
	2.4.2 Autocorrélation des hauteurs : modèle gaussien, longueur de corrélation .	40
	2.4.3 Lien entre la longueur de corrélation, la rugosité et l'épaisseur massique .	44
	2.4.4 Modèle gaussien oscillant	45
2.5	Conclusion	47

partie II. Imagerie en champ proche optique de la localisation des champs électromagnétiques

3.	Mi	croscopie optique de champ proche et dispositif expérimental	51
	3.1	Principe de la microscopie en champ proche optique à ouverture	52
		3.1.1 Le dépassement du critère de Rayleigh	52
		3.1.2 Effet tunnel optique : expérience de Newton	54
		3.1.3 Les différents modes optiques	55
		3.1.4 Asservissement électronique	56
	3.2	Formation des images en optique de champ proche	57
		3.2.1 Modèle théorique de l'intensité diffusée en champ proche	58
		3.2.2 Modulation de l'intensité par un asservis sement électronique de type	
		"Shearforce"	59
	3.3	Montage expérimental	59
	3.4	Traitements des images	61
		3.4.1 Traitement numérique des images AFM	62
		3.4.2 Normalisation des images optiques	63
	3.5	Rendements et exemples des différents processus	64
		3.5.1Etude d'un échantillon test : Influence de la longueur d'onde et compa-	
		raison avec le calcul numérique	64
	3.6	Conclusion	67
4.	Etı	ide de la localisation des champs électromagnétiques et statistiques du	
	pre	mier ordre	69
	4.1	Introduction et présentation des résultats théoriques	70
	4.2	Surfaces semicontinues d'or proches du seuil de percolation	73
		4.2.1 Dépendance en longueur d'onde / densité	74

	4.2.2 Influence de la polarisation sur la localisation des hot-spots				
	4.2.3 Localisation des hot-spots	81			
	4.2.4 Histogrammes des intensités : définition d'une intensité de référence	82			
	4.2.5 Méthode par bloc de l'analyse de la PDF	84			
4.3	Couches granulaires d'argent				
	4.3.1 Différences entre les nanostructures d'or et d'argent	87			
	4.3.2 Champ proche optique pour différentes longueurs d'onde et facteurs de				
	remplissage	88			
	4.3.3 Bilan des courbes statistiques	91			
4.4	Bilan du chapitre	93			

partie III. Corrélations des champs diffusés et exaltés

5.	Dif	iffusion par la rugosité de surface : autocorrélation du "speckle" 97				
	5.1	Observation en champ lointain et intérêt de l'autocorrélation				
		5.1.1 Image de "speckle" en champ lointain				
		5.1.2 Structure de la fonction d'autocorrélation				
	5.2	Résultats expérimentaux en champ proche optique102				
	5.3	Autocorrélations optiques simulées à partir d'une fonction de corrélation de				
		surface gaussienne				
		5.3.1 Modèle perturbatif				
		5.3.2 Transition champ proche - champ lointain				
		5.3.3 Anisotropie en champ proche				
		5.3.4 Lien entre les longueurs de corrélations topographiques et optiques, in-				
		fluence de la distance sonde-échantillon110				
		5.3.5 Bilan				
	5.4	Simulations en utilisant un profil de surface mesuré et comparaison avec les				
		résultats expérimentaux112				
		5.4.1 Modèle numérique				
		5.4.2 Influence de la hauteur et facteur d'anisotropie de la fonction d'autocor-				
		rélation				
	5.5	Conclusion du chapitre				

4	Table	des	matières
---	-------	----------------------	----------

6.	Sta	tatistiques des modes de résonances1			
	6.1	Transition entre régime diffusif et régime résonant			
	6.2	Corrélation moyenne			
		6.2.1 Corrélation à distance constante, rayon de corrélation			
		6.2.2 Evolution en fonction de la longueur d'onde			
		6.2.3 Ecrantage			
	6.3	Influence de la direction de polarisation incidente			
		6.3.1 Autocorrélations			
		6.3.2 Corrélations moyennes de polarisation : évolution en angle			
	6.4	Lien entre la concentration en métal, la longueur d'onde et la longueur de			
		corrélation			
	6.5	Conclusion			

partie IV. Conclusion et perspectives

Annexe A : Compléments sur les lois de probabilités PDF
Annexe B : Quelques propriétés mathématiques et physiques relatives à la fonction de corrélation
Annexe C : Expressions analytiques des filtres intervenant dans les calculs perturbatifs du champ diffusé
Annexe D : Expressions des corrélations entre les champs diffusés et fluctuants résonants
Annexe E : Fabrication et caractérisation des pointes SNOM
Références

Introduction

Un des axes de recherche développé ces dernières années est de pouvoir accéder au signal de fluorescence, ou aux réponses non-linéaires d'une molécule (ou d'un objet) unique [1][2]. Chaque molécule unique possède une signature spectroscopique spécifique. Malheureusement, ces signatures ont de très faibles rendements.

Pour augmenter le rendement de ces processus, une possibilité est d'utiliser des structures qui confinent l'énergie [3]. Ainsi, de nombreuses structures métalliques, permettant de concentrer l'énergie sur des zones nanométriques appelées points chauds, sont intensivement étudiées [4]. Nous pouvons citer les structures ordonnées ou périodiques [5][6], et les structures hétérogènes présentant une dimension fractale [7]. Ces propriétés de confinement du champ électromagnétique sont, par exemple, utilisées pour exciter localement les réponses de vibration Raman [8]. En 1974, Fleischmann mis en évidence l'effet SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) [9] de molécules, qui augmente considérablement le rendement de ce phénomène. Ces méthodes spectroscopiques nous informent sur la nature des liaisons chimiques entre les divers constituants de la molécule [10].

Pour faire l'étude expérimentale de ces points chauds, plusieurs méthodes sont possibles. Une méthode consiste à utiliser une molécule comme révélateur des exaltations générées par la surface métallique [10]. La molécule est alors utilisée comme sonde locale en surface. Une autre possibilité consiste à analyser ces zones par microscopie optique de champ proche permettant de cartographier les champs électromagnétiques en surface [11].

Après avoir mis en évidence les mots clefs de ce sujet, nous allons présenter le contexte de cette thèse. Pour accéder aux réponses de ces molécules, nous voulons utiliser des structures métalliques semi-continues. Sous une excitation résonante avec les électrons de la surface, les champs électromagnétiques se localisent sur quelques dizaines de nanomètres. Pour ces films, les résonances, liées aux plasmons de surface, se produisent sur une très large gamme spectrale [7]. Ces films ont été étudiés théoriquement par V. M. Shalaev et A. K. Sarychev [12]. Leurs études ont révélé la présence de fortes exaltations, de 3 ou 4 ordre de grandeurs

6 Introduction

par rapport au champ incident, à la surface de ces films. Les premières expériences de S. Grésillon en champ proche, ont mis en évidence expérimentalement la présence de zones fortement exaltées [13]. Puis les premières cartographies de la réponse non-linéaire ont été obtenues en microscopie confocale [14].

Nous souhaitons utiliser les champs **exaltés** sur ces films, comme **nanosources** de lumière permettant ainsi l'exaltation des réponses non-linéaires d'objets déposés sur ces structures métalliques [3]. L'utilisation d'un microscope de **champ proche optique** [15] permettra alors de faire des études de **spectroscopies non-linéaires** (Génération de Seconde Harmonique et spectroscopie Raman) d'un objet unique [16]. Avant de faire ces études non-linéaires délicates, nous nous proposons de faire l'étude de ces points chauds en champ proche.

C'est ainsi que le thème central des travaux de cette thèse est l'étude en champ proche optique de structures granulaires métalliques [17]. Les études que nous présentons sont réparties en trois grandes parties.

Dans la première partie, les échantillons que nous étudions seront présentés. Au chapitre 1, nous rappellerons les propriétés optiques des métaux. Nous insisterons sur les propriétés de résonance plasmon dans le cas de nanoparticules métalliques. Nous utiliserons ces rappels pour expliquer les propriétés optiques de nos échantillons. Au cours du chapitre 2, les films granulaires seront présentés. Après avoir expliqué le processus de fabrication, nous présenterons la morphologie des films obtenus en fonction de la quantité de métal déposé. Les échantillons seront caractérisés optiquement en champ lointain par spectrophotométrie. Nous présenterons l'évolution des spectres en fonction de la morphologie des films et nous verrons une particularité de ces films dans le spectre d'absorption pour une concentration spécifique. Puisque les propriétés optiques sont liées aux propriétés de surface, nous ferons une étude statistique de la morphologie des films en utilisant des images topographiques obtenues par microscopie à force atomique.

Dans la seconde partie de cette thèse, la localisation des champs électromagnétiques en surface sera étudiée. Les expériences seront faites en utilisant un microscope optique de champ proche (SNOM). Le chapitre 3 présentera le principe de fonctionnement du SNOM d'un point de vue expérimental. Un modèle perturbatif sera explicité afin de simuler la formation des images en champ proche optique. Ce modèle sera utilisé principalement dans le chapitre 5. Le montage expérimental ainsi que quelques exemples seront montrés. Au cours du chapitre 4, les résultats obtenus en SNOM sur les échantillons semicontinus métalliques seront présentés. Les phénomènes d'exaltation des champs électromagnétiques en surface seront mis en évidence expérimentalement. L'influence de la longueur d'onde, de la polarisation de l'onde incidente ainsi que de la concentration en métal seront explicités. Expérimentalement, quand les modes de résonances plasmon ne sont pas excitées, seule la diffusion de surface est observée dans les images SNOM. Nous verrons que lorsque les résonances sont excitées, les images optiques présentent des points chauds sur lesquels se superpose la diffusion de surface.

Dans une troisième partie, nous étudierons statistiquement les images SNOM obtenues au chapitre 4 dans le but de comprendre l'influence de la diffusion sur les images des exaltations de l'intensité. Dans le chapitre 5, nous analyserons la diffusion de surface seule. En utilisant la fonction d'autocorrélation, nous montrerons le lien entre la polarisation de l'onde incidente et la diffusion de surface. Nous simulerons les images optiques pour valider les résultats expérimentaux. Puis, nous ferons le lien entre les propriétés topographiques et optiques de nos échantillons. Finallement, dans le chapitre 6, nous étudierons statistiquement les images SNOM des points chauds. Nous montrerons comment la fonction de corrélation révèle la transition en longueur d'onde entre le régime diffusif et le régime résonant. L'influence de la polarisation sera étudiée et comparée au cas de la diffusion seule. Enfin, nous ferons le lien entre la concentration métallique et la longueur de corrélation optique.

Première partie

Propriétés morphologiques et optiques des structures granulaires métalliques

Sommaire

1.1	Fonction diélectrique des métaux 12					
1.2	Plasmon de surface : propagation et résonance 14					
	1.2.1	Plasmon-polariton de surface à l'interface métal-diélectrique	14			
	1.2.2	Résonance d'une nanoparticule : effet de la taille et de la forme	16			
	1.2.3	Modification de la fréquence de résonance par une faible rugosité	19			
	1.2.4	Bilan	21			
1.3	Résor	aances dans les structures aléatoires	22			
	1.3.1	Méthode des milieux effectifs	22			
	1.3.2	Approche de Shalaev-Sarychev et al	24			
	1.3.3	Approximation des dipôles discrets	26			
1.4	Concl	usion du chapitre	27			

Lorsque l'on éclaire un métal par une onde lumineuse à différentes longueurs d'onde, nous nous appercevons que l'onde est transmise à partir d'une certaine longueur d'onde. Généralement cette transition se situe dans la limite Ultra-Violet / Visible ou dans le Visible [18]. Cette transition dont les propriétés optiques apparaissent dans l'expression de la constante diélectrique, correspond à une résonance des électrons en volume : c'est la résonance de plasmon de volume [19]. Dans le cas des surfaces, les oscillations collectives de charges sont appellées plasmons de surface. Pour décrire la résonance plasmon dans ce cas, il faut distinguer le cas des surfaces planes du cas des particules de taille sub-longueur d'onde.

Dans le cas d'une surface plane, l'onde associée au plasmon peut se propager sur des distances de quelques microns. Cette propriété a donné lieu à l'étude et la fabrication de structure guidantes planaires pour l'optoélectronique [20][21][22].

D'autre part, pour les particules métalliques, le plasmon est responsable de l'apparition d'un pic d'absorption. A ce plasmon est associé un phénomène de localisation de l'énergie autour de la nanoparticule. Cette résonance dépend fortement de la taille et de la forme de la nanoparticule. C'est ainsi que des structures plus complexes [23][24][25][27] telles que

les tamis de photons [28], les structures colloïdales [29] et les films semi-continus [30] sont élaborées et étudiées. Les points où l'intensité lumineuse se localise sont appelés points chauds. Ce type de nanostructure permet de générer des champs locaux très intenses qui peuvent être utilisés comme nanosources photoniques pour exalter par exemple, les réponses non-linéaires [31] ou la diffusion Raman de molécules individuelles [32]. Dans cette thèse, nous nous intéresserons aux propriétés optiques des films semicontinus.

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans une première partie, nous rappellerons le modèle de Drude qui permet de décrire les propriétés optiques des métaux. Puis, nous considérerons le cas d'une interface plane entre un milieu métallique et un milieu diélectrique. Nous verrons qu'il existe une fréquence de résonance qui permet le couplage entre l'onde incidente et le plasmon de surface. Le cas d'une nanoparticule sera ensuite traité. Dans ce cas, il existe une résonance plasmon entraînant une exaltation du champ électromagnétique. Nous verrons l'influence de la taille et de la forme de la particule métallique sur la fréquence de résonance. Enfin, dans la troisième partie, nous traiterons des phénomènes de résonances et d'exaltations dans le cas de structures aléatoires qui seront le centre de cette thèse.

1.1 Fonction diélectrique des métaux

Les propriétés optiques des métaux sont généralement décrites par la constante diélectrique. La fonction diélectrique d'un métal s'écrit comme la somme de deux termes provenant de la contribution des électrons libres et de la contribution des électrons liés des couches atomiques peu profondes qui seront comprises dans les transitions interbandes. La contribution des électrons libres est donnée par le modèle de Drude [19].

Le modèle de Drude est fondé sur l'équation de l'électron libre, ne subissant pas de force de rappel. L'équation donnant la position \mathbf{r} de l'électron autour de sa position d'équilibre est donnée par :

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = -e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \qquad (1.1)$$

où m_e est la masse effective de l'électron (proche de la masse réelle de l'électron), e la charge élémentaire, $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ le champ électrique appliqué et γ la constante de relaxation. En résolvant l'équation (1.1), nous obtenons l'équation du déplacement en fonction du temps et nous en déduisons le moment dipolaire électrique défini par $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$. La polarisation électronique \mathbf{P} est alors la densité de moments dipolaires par unité de volume : $\mathbf{P} = n\mathbf{p}$ (*n* représente la densité de dipôles par unité de volume). La constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du milieu est reliée à la polarisation par : $\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon(\omega) - 1)\mathbf{E}$. La fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ du modèle de Drude pour un métal est alors :

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i\frac{\gamma\omega_P^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)},$$
(1.2)

où la pulsation plasma ω_P est définit par :

$$\omega_P^2 = \frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0}.\tag{1.3}$$

Pour une pulsation proche de la pulsation plasma, la partie réelle de la constante diélectrique s'annule. Pour cette pulsation, il y a oscillation cohérente du gaz d'électrons libres.



Fig. 1.1. (a) Schéma simplifié de la structure de bande des métaux nobles : énergie E_e en fonction du vecteur d'onde k (bande de conduction parabolique, d'énergie $E_e = \hbar^2 k^2 / 2m_e$, pleine jusqu'à l'énergie de Fermi E_F ; bande d pleine, peu dispersée). Les flèches indiquent les transitions intrabandes ($\hbar\omega$) et interbandes ($\hbar\Omega_{ib}$). (b) Représentation des transitions interbandes et intrabandes par rapport aux positions des niveaux électroniques.

Dans les métaux réels, en plus de la contribution des électrons libres, nous devons tenir compte des transitions interbandes. Dans le cas des métaux nobles, nous ne pouvons pas ignorer leur contribution et elles sont dues principalement aux transitions entre les bandes det la bande de conduction s - p (figure 1.1). Dans le cas de l'or et du cuivre, ces transitions ont lieu dans le visible alors que pour l'argent par exemple, les transitions interbandes ont lieu dans l'UltraViolet et influencent fortement la constante diélectrique dans le visible. La constante diélectrique de l'équation (1.2) est modifiée et devient :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{Drude}(\omega) + \delta\varepsilon_{ib}(\omega), \qquad (1.4)$$

où $\delta \varepsilon_{ib}(\omega)$ contient la contribution des transitions interbandes.

Le tableau 2.1 donne la constante diélectrique en fonction de la longueur d'onde pour quelques métaux [19].

λ		$0.4\mu{ m m}$	$0.5\mu{ m m}$	$0.6\mu{ m m}$	$0.7\mu{ m m}$	$0.8\mu{ m m}$	$1.0\mu{ m m}$
Al	ε'	-19.642	-30.613	-42.051	-46.598	-45.742	-82.526
	ε''	3.56	7.434	13.7	21.7	28.059	37.033
Ag	ε'	-3.72	-8.234	-14.059	-21.339	-29.694	-46.314
	ε''	0.289	0.287	0.45	0.693	0.981	3.405
Au	ε'	-	-2.68	-8.353	-14.743	-21.638	-36.498
	ε''	-	3.091	1.159	1.007	1.387	2.164

(Tableau 2.1. Constantes dielectriques de quelques metaux.)

1.2 Plasmon de surface : propagation et résonance

1.2.1 Plasmon-polariton de surface à l'interface métal-diélectrique

Les charges électroniques à l'interface entre un métal et un autre milieu (métallique ou diélectrique) peuvent être amenées à fluctuer de manière cohérente. Nous allons voir qu'il existe une onde qui correspond à une oscillation cohérente en phase du nuage électronique, appellée plasmon de surface. Nous considérons une interface plane entre un métal de constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ pour les z < 0 et un milieu extérieur z > 0 de constante $\varepsilon_>$ positive et réelle comme l'indique la figure 1.2.



Fig. 1.2. Interface entre un milieu métallique de constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et le milieu diélectrique supérieur de constante diélectrique $\varepsilon_{>}$.

Le champ électrique est décrit par :

1.2 Plasmon de surface : propagation et résonance 15

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(k_x x + k_z z - \omega t)]. \tag{1.6}$$

En utilisant la relation de continuité du déplacement électrique à l'interface et en utilisant la relation de conservation du vecteur d'onde, nous obtenons la relation de dispersion de la composante x du vecteur d'onde [19] :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon(\omega)\varepsilon_{>}}{\varepsilon(\omega) + \varepsilon_{>}} \right)^{1/2}.$$
(1.7)

Puisque nous avons deux milieux différents, les ondes dans les deux milieux voient des constantes diélectriques différentes. Nous devons donc distinguer les vecteurs d'onde suivant z dans chaque milieu. Nous obtenons les composantes du vecteur d'onde k_{iz} , suivant la direction z dans le milieu i, par la relation de conservation du vecteur d'onde : $k_x^2 + k_{iz}^2 = \varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c}\right)^2$. En remplaçant la composante x du vecteur d'onde, nous voyons que les composantes k_{iz} sont imaginaires. L'onde que nous décrivons est une onde évanescente à décroissance exponentielle suivant la direction z perpendiculaire à l'interface. De plus, la relation (1.7) diverge pour une fréquence ω_{SP} définie par

$$\operatorname{Re}\{\varepsilon(\omega_{SP})\} + \varepsilon_{>} = 0. \tag{1.8}$$

Cette relation ne peut être vérifiée que si la partie réelle de $\varepsilon(\omega)$ est négative, ce qui est le cas des métaux dans le domaine du visible. En remplaçant la constante diélectrique du métal par la formule de Drude (équation (1.2)), la fréquence de résonance est :

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_P}{\sqrt{1 + \varepsilon_>}},\tag{1.9}$$

en négligeant les termes correspondant aux transitions interbandes.



Fig. 1.3. Lignes de champ électrique (tirets discontinus) correspondant à la propagation d'un plasmon. Décroissance exponentielle de l'amplitude du champ dans la direction de propagation x (en pointillés).

Puisque le vecteur d'onde k_x est complexe, nous pouvons le réécrire : $k_x = k'_x + i\kappa$. La partie réelle décrit la structure propagative tandis que la partie imaginaire traduit une

décroissance exponentielle de l'amplitude du champ électrique. L'intensité étant le module au carré du champ, elle est donc proportionnelle à $\exp(-2\kappa x)$. L'onde associée au plasmon de surface se propage sur l'interface et l'énergie de cette onde s'atténue sur une distance L_x donnée par :

$$L_x = (2\kappa)^{-1}. (1.10)$$

Une analyse similaire peut être faite dans la direction perpendiculaire à l'interface z dans chacun des deux milieux. A l'interface, il peut exister une onde évanescente dans le milieu diélectrique et dans le métal, présentant des caractéristiques différentes puisque leur constante diélectrique respective est différente. Dans la direction z dans le plan de l'interface, la distance d'atténuation L_z^i est :

$$L_z^i = (2 \operatorname{Im}\{k_{iz}\})^{-1}.$$
(1.11)

Par exemple [19], pour l'argent à $\lambda = 500$ nm, $L_x = 22 \,\mu$ m. Pour $\lambda = 600$ nm, $L_z^{ag} = 24$ nm et $L_z^{air} = 390$ nm.

1.2.2 Résonance d'une nanoparticule : effet de la taille et de la forme

Nous allons maintenant analyser la résonance plasmon pour une nanoparticule. Dans un premier temps, nous allons considérer le cas simple d'une particule sphérique. Puis dans un second temps, nous décrirons l'influence de la forme dans le cas d'ellipsoïdes.

Résonance d'une particule sphérique dans le vide.

Considérons une particule sphérique soumise à un champ électrique \mathbf{E}_0 . L'action du champ polarise la particule sphérique considérée. Celle-ci acquiert une polarisation macroscopique **P**. Le champ total diffusé \mathbf{E}_S par la particule sphérique, de taille sub-longueur d'onde (limite électrostatique [33]), s'écrit

$$\mathbf{E}_S = \mathbf{E}_0 - \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0}.\tag{1.12}$$

Le champ diffusé se réécrit alors sous la forme :

$$\mathbf{E}_{S} = \frac{3\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 2} \mathbf{E}_{0}.$$
 (1.13)

Il existe donc une pulsation de résonance quand $\operatorname{Re}\{\varepsilon(\omega = \Omega_R)\} + 2 = 0$ et $\operatorname{Im}\{\varepsilon(\omega = \Omega_R)\} \to 0$, pour laquelle le champ diverge. Dans le cas d'une nanoparticule sphérique et en utilisant l'équation (1.4), la pulsation de résonance Ω_R est :

1.2 Plasmon de surface : propagation et résonance 17

$$\Omega_R = \frac{\omega_P}{\sqrt{3 + \delta\varepsilon_{ib}(\Omega_R)}}.$$
(1.14)

Les résonances font intervenir les électrons libres et les électrons liés des bandes profondes. Pour les métaux nobles, les contributions interbandes sont responsables d'un décalage de la fréquence plasmon par rapport à celle d'un gaz d'électrons libres. C'est ainsi que l'on explique la différence de la fréquence de résonance entre les particules d'or et d'argent. Pour l'or, la longueur d'onde de résonance est 510 nm tandis que pour l'argent, elle est de 390 nm.

Nous remarquons avec l'équation (1.13) que l'amplitude du champ diffusé peut diverger pour cette pulsation de résonance. Cette divergence implique que le champ diffusé est plus fort que le champ incident : on parle de phénomène d'**exaltation**.

Par exemple [19], pour une particule d'argent : $\operatorname{Re}\{\varepsilon\} = -2$ pour $\lambda = 350$ nm et $\operatorname{Im}\{\varepsilon\} = 0.28$, nous voyons que $\operatorname{Im}\{\varepsilon\} << |\operatorname{Re}\{\varepsilon\}|$. Ainsi le facteur d'exaltation du champ est : $\left|\frac{E_S}{E_0}\right| \simeq \frac{3|\operatorname{Re}\{\varepsilon\}|}{\operatorname{Im}\{\varepsilon\}} \simeq 20$. Nous en déduisons que l'intensité locale autour d'une particule pour cette longueur d'onde de résonance est 400 fois plus importante que l'intensité moyenne appliquée.

Influence de la forme : les ellipsoides.

Considérons une nanoparticule métallique de constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ dans un milieu diélectrique de constante ε_d . La particule, soumise à un champ électrique **E**, acquiert un moment dipolaire **p** donné par :

$$\mathbf{p} = \overleftarrow{\alpha} \mathbf{E},\tag{1.15}$$

où $\overleftarrow{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité. La polarisation de volume **P** crée alors à son tour un champ électrique dépolarisant \mathbf{E}_D puisqu'opposé au champ inducteur d'équation :

$$\mathbf{E}_D = -\frac{\overleftarrow{L}}{\varepsilon_0} \mathbf{P}.$$
 (1.16)

Les coefficients du tenseur de dépolarisation \overleftrightarrow{L} dépendent bien évidement de la forme et de la taille du grain considéré [33]. Dans le cas où seuls les électrons libres sont pris en compte et en ne considérant qu'une approche classique (sans utiliser la théorie du confinement électronique), seul le rapport des différentes dimensions de l'objet est important. Dans le cas d'une sphère, le coefficient de dépolarisation s'écrit :

$$\overleftarrow{L} = \frac{1}{3} \overleftarrow{I}. \tag{1.17}$$

 \overleftrightarrow{I} étant le tenseur unité et l'on peut retrouver les formules précédentes (équation (1.14)). Dans le cas d'une ellipsoïde d'équation (exprimée dans ses axes propres) :

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1,$$
(1.18)

les coefficients de dépolarisation suivant les trois axes : L_a , L_b et L_c sont :

$$L_{\zeta} = \frac{abc}{2} \int_{0}^{+\infty} \frac{dq}{(\zeta^2 + q^2)f(q)},$$
(1.19)

où $\zeta = \{a, b, c\}$ et

$$f(q) = \sqrt{(a^2 + q)(b^2 + q)(c^2 + q)}.$$
(1.20)

$$L_a + L_b + L_c = 1. (1.21)$$

Dans le cas où a < b < c, nous avons $L_a > L_b > L_c$. Les éléments du tenseur de polarisabilité de l'ellipsoïde sont exprimés par :

$$\alpha_{\zeta} = 4\pi abc \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_d}{3[\varepsilon_d + (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_d)L_{\zeta}]}.$$
(1.22)

Remarquons que pour une sphère $L_{\zeta} = 1/3$, nous retrouvons bien la polarisabilité donnée par la formule de Clausius-Mosotti. Pour la fréquence de résonance, la polarisabilité diverge. Les pulsations de résonance sont alors données par :

$$\frac{\varepsilon(\omega_R^{\zeta})}{\varepsilon_d} = 1 - \frac{1}{L_{\zeta}}.$$
(1.23)

Chaque axe de l'ellispoïde a donc sa propre pulsation de résonance. Les fréquences de résonance ω_R^{ζ} s'expriment par la relation :

$$\omega_R^{\zeta} = \frac{L_{\zeta}}{\varepsilon_d - L_{\zeta}(\varepsilon_d - \varepsilon^{ib})} \omega_P^2.$$
(1.24)

Nous vérifions aisément que pour $L_{\zeta} = 1/3$, nous retrouvons la pulsation de résonance donnée par l'équation (1.14) en prenant $\varepsilon_d = 1$.

Dans le cas le plus général, il peut exister trois fréquences de résonance distinctes suivant chaque axe. Ainsi, en contrôlant la direction de la polarisation incidente, nous pouvons sélectionner la fréquence de résonance. Nous prendrons pour exemple une particule d'or [34], pour a = 1.612 et b = c = a/2(doublement dégénéré), avec $\varepsilon^{ib} = 8.5$, $\varepsilon_d = 2.25$ et la densité électronique de l'or $n = 5.88.10^{22} \text{ cm}^{-3}$, nous obtenons les longueurs d'onde de résonance définie par $\lambda = 2\pi c/\omega$. Les valeurs obtenues sont $\lambda_a = 586.5 \text{ nm}$ et $\lambda_b = 457.5 \text{ nm}$. Nous remarquons avec ces valeurs numériques que plus un axe est étiré, plus sa longueur d'onde de résonance tend vers les grandes longueurs d'onde [35].

1.2.3 Modification de la fréquence de résonance par une faible rugosité

Nous venons de voir les propriétés des résonances plasmons dans le cas d'une surface plane et d'une nanoparticule métallique. Dans la suite, nous allons voir quelle est la modification de la fréquence de résonance dans le cas d'une surface métallique faiblement rugueuse. Nous présentons les résultats des calculs menés par A. A. Maradudin [36][37][38].

Considérons une surface de profil z = S(r) dont la moyenne est :

$$\langle S(r) \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L S(r) dr = 0,$$
 (1.25)

et de fonction d'autocorrélation gaussienne :

$$\langle S(r)S(r') \rangle = \sigma^2 \exp\left[-\left(\frac{r-r'}{a}\right)^2\right].$$
 (1.26)

a est la longueur de corrélation transverse. La taille moyenne d'une aspérité de la surface est de 2a. La rugosité de la surface σ est définie par :

$$\sigma^2 = < S^2(r) > . (1.27)$$



Fig. 1.4. Schéma du problème considéré : une surface faiblement rugueuse de profil z = S(r) dont la moyenne est nulle.

Supposons que la pulsation propre pour une surface plane soit ω_{SP} . La présence d'une faible rugosité fait apparaître des pulsations de résonance associées aux composantes de Fourier $k_{//}$ des positions r. L'expression de ces résonances est :

$$\omega_{\pm}^{2}(\xi) = \omega_{SP}^{2} [1 \mp \frac{\sigma}{a} \sqrt{2} f(\xi)], \qquad (1.28)$$

avec $\xi = k_{//a}$. La fonction $f(\xi)$ provient des phénomènes de diffraction et est reliée à des fonctions de Bessel modifiées [37].

Il apparaît que la fréquence de résonance de la surface plane est modifiée par une fonction dont l'amplitude est le rapport entre la rugosité et la longueur de corrélation. De nouvelles fréquences apparaissent.

Puisque la moyenne du profil de surface est nulle, la majorité des valeurs de la hauteur sont comprises dans l'intervalle $S(r) \in [-\sigma; \sigma]$. La courbe de dispersion du plasmon se sépare alors en deux branches. Sur les courbes de la figure 1.5 sont représentés les graphiques des fonctions $\omega_{\pm}(\xi)$.



Fig. 1.5. Influence d'une faible rugosité de surface sur la fréquence de résonance ω_{SP} pour une surface plane. Les courbes correspondent aux équations du texte. Les paramètres choisis sont une rugosité de $\sigma = 2.5$ nm et une longueur de corrélation a = 15 nm.

Rappelons que pour obtenir le couplage entre l'onde incidente et le plasmon de surface, il faut que le vecteur d'onde dans le plan $k_{//}$ (composantes de Fourier des positions r) soit le même que l'onde évanescente de surface [19]. Sur les courbes de $\omega_{\pm}(\xi)$, nous remarquons que pour les grands vecteurs d'onde la fréquence de résonance tend vers la fréquence de la surface plane. Nous observons le même comportement pour un vecteur d'onde nul. Ces deux cas correspondent à des défauts très petits ou très grands devant la taille moyenne des grains 2a (longueur de corrélation topographique).

Nous remarquons que pour les régimes intermédiaires, il existe pour chaque fréquence $k_{//}$ deux fréquences de résonance. Nous remarquons que la séparation maximale des fréquences de résonance s'obtient pour $\xi = 1.4$. En supposant que $k_{//} = 2\pi/X$ où X est la période : nous déduisons que $X \simeq 4a$ ($X \simeq 60$ nm). Puisque la taille du grain est de 2a, nous en déduisons que la longueur d'onde du plasmon de surface est d'environ deux fois la taille moyenne du grain.

1.2.4 Bilan

- L'onde électromagnétique associée au plasmon est une onde évanescente. Dans le cas d'une surface plane, l'énergie associée à cette onde décroit sur une distance qui est 2 à 3 ordres de grandeurs plus petite dans la direction perpendiculaire que dans le plan de l'interface.
- 2. Dans le cas des nanoparticules, il existe des modes de résonance de plasmon de surface qui entrainent une concentration d'énergie. Le rapport entre l'amplitude du champ électromagnétique local et celui du champ incident est donné par le rapport : |Re{ε(ω)}| / Im{ε(ω)}. Les fréquences de résonance dépendent de la taille et de la forme de la nanoparticule métallique. Enfin, la forme de la nanoparticule lève la dégénerescence, c'est à dire qu'il peut exister jusqu'à trois fréquences de résonance pour une nanoparticule métallique (suivant chacun de ces axes).
- 3. Dans le cas d'une surface de faible rugosité moyenne, la courbe de dispersion du plasmon se sépare en deux branches. Les valeurs des fréquences de résonance sont reliées au ratio entre la rugosité de la surface σ et la longueur de corrélation a de la topographie. La propagation d'une onde de plasmon de surface s'obtient pour une petite gamme de fréquences $\omega = \omega_{SP}(1 \pm \frac{1}{2} \frac{\sigma}{a})$ où ω_{SP} est la fréquence de résonance de la surface plane.

1.3 Résonances dans les structures aléatoires

Précédemment, nous avons présenté le cas de surfaces planes ou légèrement rugueuses et le cas des nanoparticules. Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux surfaces composées d'une distribution aléatoire de nanoparticules métalliques. Ces milieux inhomogènes présentent des propriétés optiques particulières qui dépendent des forts contrastes entre les différents matériaux qui les composent. La concentration en métal de la surface joue un rôle fondamental.

Il existe plusieurs façons d'aborder cette problématique. Historiquement, des modèles de milieux effectifs ont été développés pour rendre compte des propriétés particulières d'absorption de ces structures. Deux modèles ont été élaborés pour les faibles et les fortes concentrations : le modèle de Maxwell-Garnett et le modèle de Bruggeman respectivement. A partir de ces deux modèles, nous pouvons calculer les fréquences de résonance pour les deux régimes présentés. Cependant ces deux modèles ne permettent pas de décrire un régime de concentration intermédiaire, ni de calculer le champ électromagnétique en surface.

Les modèles de V. M. Shalaev et de A. K. Sarychev ainsi que le modèle des dipôles discrets permettent de calculer la distribution des champs électromagnétiques locaux mais ne permettent pas de calculer les fréquences de résonances.

1.3.1 Méthode des milieux effectifs

Les méthodes des milieux effectifs consistent à trouver un système homogène équivalent au système étudié. Nous allons présenter succinctement les modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman.

Pour ces deux modèles, nous allons utiliser les notations suivantes : les constantes diélectriques ε_{eff} , ε_m et ε_d concernent les milieux effectifs, métallique et diélectrique respectivement. Les concentrations volumiques (ou surfaciques) sont p et 1 - p pour le métal et le diélectrique respectivement. Les modèles présentés ne sont valables que pour des sphères métalliques [33][39].

Modèle de Maxwell-Garnett. Le modèle de Maxwell-Garnett n'est valable que dans le cas de sphères de petite taille très éloignées les unes des autres et les interactions entre les particules ne sont pas prises en compte. Dans ce cas, le remplissage de la surface p doit être faible : p < 10%. En utilisant la formule de Clausius-Mosotti donnant la polarisabilité d'une

sphère métallique dans un milieu diélectrique (par exemple), en considérant que les nanoparticules métalliques sont très éloignés (on ne considère alors qu'une inclusion métallique de fraction surfacique p), et en remplaçant la constante diélectrique du vide ε_0 par celle du diélectrique ε_d , il est possible d'établir la formule suivante :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_d}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_d} = p \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d}.$$
(1.29)

Si nous inversons cette formule pour en déduire la constante effective, nous obtenons :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_d \frac{\varepsilon_m (1+2p) + 2\varepsilon_d (1-p)}{\varepsilon_m (1-p) + \varepsilon_d (2+p)}.$$
(1.30)

La fréquence plasmon $\omega_{plasmon}$ se déduit de la divergence de la constante effective par :

$$(1-p)\operatorname{Re}\{\varepsilon_m(\omega_{plasmon})\} + (2+p)\varepsilon_d(\omega_{plasmon}) = 0.$$
(1.31)

Remarquons que lorsque $p \ll 1$ (quelques grains isolés), nous retrouvons la relation donnant la résonance d'un grain : Re{ $\varepsilon_m(\omega_{plasmon})$ } = $-2\varepsilon_d(\omega_{plasmon})$. Ce modèle prédit correctement la position de la longueur d'onde de résonance pour les faibles concentrations de métal : lorsque p < 10%.

Modèle de Bruggeman. Le modèle de Bruggeman est issu de la théorie de champ moyen. Le milieu inhomogène est remplacé par un milieu homogène de constante effective ε_{eff} contenant deux inclusions : une inclusion métalique (ε_m , p) et une inclusion diélectrique (ε_d , 1-p). Contrairement au modèle de Maxwell-Garnett qui ne tenait compte que d'inclusions métalliques, le modèle de Bruggeman rajoute les inclusions diélectriques et de ce fait surestime la portée des interactions. La relation (1.29) devient :

$$p\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - p)\frac{\varepsilon_d - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_d + 2\varepsilon_{eff}} = 0.$$
(1.32)

De cette équation, nous pouvons en déduire ε_{eff} . En résolvant comme précédemment la divergence de ε_{eff} , nous obtenons la pulsation de résonance $\omega_{plasmon}$.

Bilan. Ces modèles basés sur les milieux effectifs ne donnent des résultats acceptables que pour les faibles concentrations (p < 0.1) dans le cas de la théorie de Maxwell Garnett et dans les cas de faibles et fortes concentrations $p \notin [0.1; 0.9]$ dans le cas du modèle de Bruggeman.

1.3.2 Approche de Shalaev-Sarychev et al.

V.M. Shalaev a développé un modèle permettant de calculer la distribution locale du champ électromagnétique sur des films semi-continus métalliques [40][41]. Pour cela, ces films seront considérés comme des structures 2D, c'est à dire que le problème sera traité à deux dimensions. Cette approximation n'est valable que si l'épaisseur de peau δ dans le métal définie par :

$$\delta = \frac{c}{\omega \operatorname{Im}\{n(\omega)\}},\tag{1.33}$$

est beaucoup plus grande que l'épaisseur moyenne de l'échantillon.

Afin de calculer les champs locaux, il faut tenir compte de la structure à l'échelle nanométrique des films semi-continus. Pour cela, l'échantillon est discrétisé en zones métalliques et diélectriques. Le modèle élaboré tient compte des interactions entre les nanoparticules métalliques, interactions qui seront supposées de type dipolaire. Le premier modèle proposé est fondé sur le calcul de la densité locale de courant $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ induit par le champ électrique local $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. Cette densité est alors donnée par

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}),\tag{1.34}$$

où σ est la conductivité locale de l'échantillon. La conductivité se déduit de la constante diélectrique ε par :

$$\sigma(r) = -i\frac{\omega}{4\pi}\varepsilon. \tag{1.35}$$

Le milieu métallique est caractérisé par une constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et le milieu environnant par ε_d . La loi de conservation de la densité de courant s'exprime par :

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{0}. \tag{1.36}$$

Le champ électrique local se décompose en un champ incident \mathbf{E}_0 et un champ fluctuant $\mathbf{E}_f(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_f(\mathbf{r}). \tag{1.37}$$

En électrostatique, le champ électrique fluctuant \mathbf{E}_f est relié au potentiel local $\phi(\mathbf{r})$ par :

1.3 Résonances dans les structures aléatoires 25

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{r}) = -\boldsymbol{\nabla}\phi(\mathbf{r}). \tag{1.38}$$

En injectant les différentes formules dans l'équation de conservation de la densité de courant, nous obtenons l'équation donnant les potentiels locaux :

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \{\sigma(\mathbf{r})[\mathbf{E}_0 - \boldsymbol{\nabla}\phi(\mathbf{r})]\} = \mathbf{0}$$
(1.39)

Il suffit de résoudre cette équation localement pour obtenir les potentiels locaux et donc de déduire les champs fluctuants. Pour calculer les potentiels $\phi(\mathbf{r})$ locaux, il faut résoudre l'équation du type :

$$H\phi = F. \tag{1.40}$$

 ϕ est le vecteur des potentiels locaux situés sur les N sites de l'échantillon discrétisé. Les N composantes du vecteur F sont $F_i = \sum_j \varepsilon_{ij} E_{ij}$.

Si l'on décompose le hamiltonien H de taille N×N en une partie réelle et une partie imaginaire, sous la forme : H = H' + iH'', il a été montré que la partie réelle est le hamiltonien de Kirchhoff marquant la transition d'Anderson (ou transition de percolation). A cet hamiltonien s'ajoute une partie imaginaire provenant des pertes du système. Le facteur de perte κ d'un métal est donné par : $\kappa = \frac{\text{Im}\{\varepsilon(\omega)\}}{|\varepsilon(\omega)|}$.



Fig. 1.6. Distribution de l'intensité locale normalisée par rapport à l'intensité incidente sur une surface semicontinue d'argent pour une concentration correspondant au seuil de percolation. Les grandeurs optiques choisies sont $\operatorname{Re}\{\varepsilon(\omega)\} = -\varepsilon_d$ et $\lambda = 480$ nm. L'amplitude du champ appliqué est de : $|\mathbf{E}_0| = 1$. Tiré de la référence [40]

Les résultats obtenus, dont un exemple est présenté figure 1.6, montrent que les champs fluctuants se localisent. Ces zones sont appelées points chauds ou "hot spots" avec des

exaltations de l'ordre de 10⁴. Ces résultats obtenus sur la localisation des pics d'exaltation rappellent les travaux de P. W. Anderson [42] sur la localisation des spins ou des électrons dans des matrices aléatoires.

1.3.3 Approximation des dipôles discrets

Un second modèle plus rigoureux consiste à calculer le rayonnement électromagnétique par une assemblée de dipôles en interaction [27][43]. Ce modèle nécessite des ordinateurs puissants et permet de calculer les distributions de champs dans des milieux épais. La première étape consiste à décomposer chaque amas de l'échantillon en N monomères de rayon a beaucoup plus petit que la longueur d'onde excitatrice λ (approximation quasi-statique) comme le présente la figure 1.7.



Fig. 1.7. Etape de discrétisation d'un objet réel. Tiré de la référence [39]

Supposons que l'onde incidente \mathbf{E}_{inc} d'amplitude \mathbf{E}_0 soit plane :

$$\left|\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r},t)\right\rangle = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}\left|\mathbf{E}_{0}\right\rangle.$$
(1.41)

Nous attribuons à chaque monomère un moment dipolaire p_i et la même polarisabilité α_0 . Les moments dipolaires sont donnés par :

$$|\mathbf{p}_i\rangle = \alpha_0[|\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}_i)\rangle + \sum_{j\neq i}^N \widehat{G}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) |\mathbf{p}_j\rangle].$$
(1.42)

où \widehat{G} est le tenseur de Green d'interaction dipolaire. On peut inverser cette équation sous la forme suivante :

$$\left(\alpha_0^{-1}\widehat{I} - \widehat{G}\right) \left|\mathbf{p}\right\rangle = \left|\mathbf{E}_{inc}\right\rangle,\tag{1.43}$$

qui est une équation aux valeurs propres. Les champ locaux s'obtiennent en calculant l'émission des dipôles.

Les résultats ont montré que dans le cas des échantillons granulaires métalliques, les exaltations sont plus sensibles aux contributions à courtes portées, les contributions à plus longues portées jouant un rôle de champ moyen [34][39].

Lors de la discrétisation, le modèle suppose que tous les grains de la surface ont la même hauteur moyenne. De ce fait, la "rugosité" est négligée puisque chaque monomère possède la même polarisabilité et donc le même rayon moyen.



Fig. 1.8. Simulation de la distribution de l'intensité locale en utilisant la méthode des dipôles discrets pour $\lambda = 640$ nm. La surface granulaire d'or est remplie à 60%. L'intensité locale I est normalisée par rapport à l'intensité de l'onde incidente I_0 . Tiré de la référence [34]

La figure 1.8 présente un exemple de simulation obtenue par le modèle des dipôles discrets. Comme pour le modèle précédent, nous observons des intensités locales exaltées de 3 ordres de grandeurs par rapport à l'intensité incidente.

1.4 Conclusion du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons dans un premier temps rappelé et explicité les différentes propriétés de structures métalliques simples : surface, nanoparticule et surface faiblement rugueuse. Nous avons précisé qu'à chaque mode plasmon est associée une onde évanescente. Dans le cas d'une surface, l'onde évanescente peut se propager dans le plan de

l'interface sur une distance de quelques microns. Pour une nanoparticule métallique, l'excitation résonante du plasmon entraîne une exaltation locale du champ électromagnétique.

Ensuite, les différents modèles pour l'étude des structures aléatoires ont été présentés. Le modèle de la DDA (Approximation des Dipôles Discrets) consiste à discrétiser chaque amas de la surface en N dipôles, puis un calcul d'interaction dipolaire est appliqué pour calculer les champs en surface. Un autre modèle développé par V. M. Shalaev consiste à calculer les réponses électroniques via la densité de courant en surface. Ce modèle fait apparaître un hamiltonien qui est la somme de deux hamiltoniens : l'hamiltonien de Kirchhoff (localisation d'Anderson) et un hamiltonien lié aux pertes du métal. Les résultats montrent que dans le cas des surfaces aléatoires, les champs électromagnétiques en surface sont très intenses.

Nous avons présenté deux résultats obtenus par chacun de ces modèles. Nous remarquons sur ces résultats que les amplitudes de variation de l'intensité lumineuse locale sont de 3 ou 4 ordres de grandeurs supérieurs à l'intensité incidente. Les deux modèles présentent quelques différences. Dans le cas du modèle de la DDA, les pics d'intensité calculés sont moins intenses et plus nombreux. Le modèle de la DDA est plus proche de la réalité puisqu'il tient compte de l'épaisseur des échantillons. Enfin, il a été aussi démontré que ces intensités très fortes se localisent sur des zones sub-longueur d'onde [30].

Ces propriétés optiques particulières des structures aléatoires vont être le centre de cette thèse. Dans le chapitre suivant, nous allons présenter les techniques de fabrication et de caractérisation des films aléatoires semi-continus, constitués d'une distribution planaire de grains métalliques sur un substrat isolant. Les différentes notions vues dans ce premier chapitre vont nous servir à analyser les comportements optiques particuliers de ces échantillons.

2. Fabrication et caractérisations des surfaces métalliques

Sommaire

2.1	Fabrications des films granulaires 2		29
2.2	Morphologie en fonction de la concentration		31
	2.2.1	La transition de percolation	31
	2.2.2	Facteur de remplissage et résistivité électrique	32
	2.2.3	Dimension fractale	33
2.3	Courbes spectrophotométriques des structures métalliques 35		35
2.4	Etudes par Microscopie à Force Atomique 33		39
	2.4.1	Distribution des hauteurs	40
	2.4.2	Autocorrélation des hauteurs : modèle gaussien, longueur de corrélation	40
	2.4.3	Lien entre la longueur de corrélation, la rugosité et l'épaisseur massique	44
	2.4.4	Modèle gaussien oscillant	45
2.5	Conc	lusion	47

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la fabrication et à la caractérisation des couches semi-continues métalliques [44]. Ces films sont constitués par une distribution planaire aléatoire de grains métalliques sur un substrat de quartz.

Les films granulaires d'or sont fabriqués par évaporation thermique. La morphologie des surfaces, en fonction de la concentration, sera analysée par des études en Microscopie Electronique en Transmission (MET) et par Microscopie à Force Atomique (AFM). L'analyse des échantillons élaborés s'appuiera sur l'utilisation de la fonction d'autocorrélation qui nous permettra de relier les différents paramètres caractéristiques de la surface. Pour finir, nous étudierons les propriétés optiques macroscopiques obtenues par spectrophotométrie.

2.1 Fabrications des films granulaires

Les couches granulaires d'or sont fabriquées par évaporation thermique sous ultravide. Le bâti d'évaporation est présenté sur le schéma de la figure 2.1. Il est constitué d'une enceinte,

30 2. Fabrication et caractérisations des surfaces métalliques



Fig. 2.1. Schéma du bâti ultra-vide utilisé pour élaborer les couches granulaires d'or.

de pompes primaire et secondaire ainsi que d'une armoire électronique de commande [45]. Le métal, sous forme de lopins, se trouve initialement dans un creuset. En faisant circuler un courant électrique, dont le réglage permet d'ajuster la vitesse de dépôt du métal, on provoque l'échauffement du creuset par effet Joule.

Le bâti est dans un premier temps étuvé pour permettre le dégazage des éléments intrusifs. Ensuite, à l'aide d'un premier groupe de pompes zéolithes, le vide primaire est atteint (10^{-3} mbar). Puis une pompe ionique permet d'atteindre l'ultra-vide : 10^{-10} mbar (1 mbar = 750×10^{-3} torr).

Quand l'ultra-vide est obtenu, le creuset est chauffé. Au moment où la température du métal atteint la température de fusion, le métal s'évapore et la quantité de métal déposé est contrôlée par une microbalance à quartz. En connaissant la surface du quartz et en mesurant l'épaisseur d'une couche continue, nous pouvons en déduire la vitesse de dépôt à l'aide du temps de dépôt. Les vitesses de dépôts utilisées sont autour de 0.017 nm/s.

Le quartz oscillant possède une fréquence de résonance libre. Quand le métal se dépose, le décalage de fréquence observé est relié à l'épaisseur massique de l'échantillon. Pour avoir une estimation précise de l'épaisseur massique, il faut faire un dépôt d'une surface continue d'or et mesurer son épaisseur. Ainsi, nous obtenons la relation entre l'épaisseur et le décalage en fréquence du quartz. L'épaisseur massique $e_{massique}$ est l'épaisseur qu'aurait l'échantillon s'il était continu. Si nous supposons que l'échantillon a pour côté L_x et L_y et que chaque point de l'échantillon a pour hauteur e(x, y), alors nous pouvons formuler l'expression de l'épaisseur massique par l'équation :

$$\int e(x,y)dxdy = e_{massique}L_xL_y.$$
(2.1)

L'état de surface des substrats est très important. Chaque petit défaut est autant de sites de nucléation pour l'or et est donc susceptible de modifier le processus de croissance de la couche. C'est pour cela que les substrats (de taille : $1.5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 22 \text{ mm}$) sont nettoyés précautionneusement.

2.2 Morphologie en fonction de la concentration

2.2.1 La transition de percolation

La figure 2.2 présente une série de clichés de MET en fonction de la quantité d'or déposée.



Fig. 2.2. Clichés de Microscopie Electronique $(360 \times 500 \text{ nm}^2)$ en Transmission de surfaces granulaires d'or pour différentes concentrations en or. Les épaisseurs massiques sont indiquées et pour l'épaisseur de 8 nm, un lien de percolation à été tracé en vert.

Le premier cliché, d'épaisseur massique 1.3 nm, révèle des particules d'or quasi-sphériques isolées les unes des autres. Le diamètre moyen de ces grains est d'environ 8 nm. Nous remar-
32 2. Fabrication et caractérisations des surfaces métalliques

quons que la distance inter-grains ne présente pas de grande dispersion, c'est-à-dire qu'elle est presque constante. Quand la concentration augmente, nous observons l'apparition de structures plus grosses : les particules ont coalescé pour faire apparaître des amas (ou clusters). Nous voyons que la distance inter-amas est plus grande que pour le cliché précédent. Lors du dépôt les particules d'or évaporées vont se déposer et se déplacer sur la surface afin de minimiser leur énergie. Plusieurs processus peuvent se produire. Nous pouvons citer les processus d'agrégation et de diffusion. Les particules d'or peuvent se déposer sur un site libre et migrer pour s'agréger sur un amas. Au contraire, les particules d'or précédement agrégées peuvent se déplacer le long de l'amas. La croissance de ces couches peut être simulée par un potentiel du type Rosato-Guillopé-Legrand [54] qui contient comme le potentiel de Lennard-Jones un terme attractif, quand les atomes sont éloignés, et un terme répulsif à courte distance.

En continuant le dépôt, les structures formées deviennent tortueuses et forment des ramifications, jusqu'à former un premier lien continu d'un bout à l'autre du cliché. Ce lien continu marque la transition de percolation : transition de phase du second ordre, entre un état isolant et l'état conducteur. Au voisinage de cette transition, les grandeurs physiques telles que la taille des amas présentent des lois d'échelles.

A grande concentration, les zones non couvertes se remplissent et la surface tend vers une surface continue.

2.2.2 Facteur de remplissage et résistivité électrique

Puisque la mesure de l'épaisseur massique nécessite une calibration régulière et précise, il est possible de déterminer la quantité de métal déposée par le facteur de remplissage p. Prenons un cliché de Microscopie Electronique en Transmission, en numérisant celui-ci, nous pouvons attribuer une valeur binaire à chaque site afin de préciser si celui-ci est occupé par le métal ou non. Notons S_i la surface d'un site occupé par le métal. Le facteur de remplissage p est alors le rapport de la surface couverte par le métal sur la surface totale du substrat S:

$$p = \frac{\sum_{i} S_i}{S}.$$
(2.2)

Nous présentons sur la figure 2.3, des résultats de [53] donnant le facteur de remplissage en fonction du temps de dépôt. Sur la courbe expérimentale donnant l'évolution du facteur de remplissage en fonction du temps de dépôt, nous remarquons que le facteur de remplissage peut être approximé par une relation linéaire avec le temps de dépôt. Cette analyse n'est

valable que dans la gamme $p \in [0.3; 0.7]$. La quantité de métal évaporé se dépose alors dans le plan de l'échantillon, la croissance verticale est négligée.

Comme l'épaisseur massique est une fonction linéaire au cours du temps, nous en déduisons qu'il existe une relation linéaire entre l'épaisseur massique et p dans cette gamme.



Fig. 2.3. Facteur de remplissage p en fonction de la résistance mesurée au cours du dépôt (figure de gauche). Sur la courbe de droite est tracé le facteur p en fonction du temps. τ est un paramètre dépendant de la surface des particules déposées, de la vitesse de dépôt et d'un facteur numérique dépendant de la forme de la particule déposée. τ représente le temps de dépôt nécessaire pour atteindre le seuil de percolation. Tiré de la référence [53].

Nous avons précédemment présenté la morphologie des surfaces déposées pour différentes concentrations d'or. Pendant le dépôt, nous mesurons la résistivité électrique des surfaces déposées. Pour les faibles concentrations d'or, les nanoparticules d'or sont éloignées, aucun courant électrique ne peut circuler dans l'échantillon : la résistivité est donc très grande. A grande concentration, l'échantillon est continu, la résistivité est donc faible. La transition de percolation marquant le passage d'un échantillon isolant à conducteur, est accompagnée d'une chute brutale de la résistivité. Le seuil de percolation théorique se situe à $p_c = 0.5$. En réalité cette valeur théorique n'est jamais obtenue compte tenu de la taille finie des échantillons. Expérimentalement, le seuil de percolation se situe vers $p_c = 0.65$ [45][48]. La figure 2.3 présente ces résultats.

2.2.3 Dimension fractale

Nous avons énoncé que, proche du seuil de percolation, les échantillons présentent un caractère fractal et que les grandeurs physiques présentent des comportements d'échelle. Afin de préciser ces propos, considérons un échantillon de concentration fixée. Supposons

34 2. Fabrication et caractérisations des surfaces métalliques

de plus, que nous avons le cliché de Microscopie Electronique en Transmission préalablement numérisé. Il est alors possible de calculer la surface ainsi que le périmètre de chaque amas métallique qui compose la surface. Dans le cas d'échantillons de faibles et de fortes concentrations, la valeur du périmètre \wp d'un amas est reliée à sa surface S par

$$\wp \propto S^{1/2}.\tag{2.3}$$

Cette loi est valable pour les géométries euclidiennes [44]. Dans le cas d'une concentration proche du seuil de percolation, celle-ci peut être caractérisée par la dimension fractale D_f [54] :

$$\wp \propto S^{D_f/2}.\tag{2.4}$$

La figure 2.4 présente le périmètre des amas en fonction de leur surface. Ce résultat a été obtenu en simulant le processus de croissance d'une couche d'or proche du seuil de percolation [54].



Fig. 2.4. Périmètre des amas d'or en fonction de leur surface pour un facteur de remplissage d'environ p = 0.59. La pente précisée sur chaque ajustement représente la valeur de l'exposant de la surface, soit 0.5 pour les petites surface et $D_f/2$ pour les plus grosses surfaces. Figure tirée de [54].

La courbe présente deux régimes. Pour les amas d'or de petite taille, le périmètre suit la même loi en fonction de la surface, identiquement pour des échantillons de faibles ou de fortes concentrations. En revanche, à partir d'une certaine surface, cette loi se modifie et nous en déduisons la dimension fractale : $D_f = 1.88$. Cet effet correspond aux amas constitués de ramifications tortueuses. La transition, entre ces deux régimes, apparaît pour un certain périmètre et une certaine surface. Ce couple de valeurs caractérise les dimensions de l'amas qui sert de référence dans les lois d'échelles.

Ces résultats obtenus numériquement [54] sont les mêmes que la dimension fractale obtenue expérimentalement. Ce qui a permis de valider le modèle numérique de croissance des films d'or [44].

2.3 Courbes spectrophotométriques des structures métalliques

Nous allons présenter les propriétés optiques macroscopiques des films semi-continus métalliques. Les échantillons sont analysés par spectrophotométrie sur une gamme de longueurs d'onde allant du proche Ultra-Violet (250 nm) jusque dans le proche Infra-Rouge (2500 nm) par pas de 3 nm [45][46]. Les résultats sont présentés pour six différents échantillons d'or et à chaque courbe spectrophotométrique est associé son cliché MET (Fig.2.5 et Fig.2.6). La mesure de la transmission $T(\lambda)$ et de la réflexion $R(\lambda)$ permet de déterminer l'absorption $A(\lambda)$ de la couche granulaire par la relation : $A(\lambda) = 1 - (R(\lambda) + T(\lambda))$. Ces mesures font apparaître des variations très différentes suivant la concentration en métal. Ces variations sont directement reliées au changement de la structure de la couche et au comportement de la constante diélectrique effective. Nous remarquons, dans la zone dominée par la contribution intrabande ($\lambda < 510$ nm), que les comportements optiques sont très similaires pour les différentes concentrations.

Les graphiques présentant R, T et A en fonction de la concentration présentent des changements très significatifs. A basse concentration en métal (1.3 nm et 4.2 nm), l'échantillon est constitué de grains métalliques de forme sphérique. La concentration métallique étant faible, la transmission est importante et la réflexion faible. La courbe d'absorption présente un pic aux alentours de 550 nm dû à la résonance plasmon du grain. Nous remarquons que la longueur d'onde de ce maximum d'absorption est décalée par rapport à la longueur d'onde de résonance d'un grain unique (environ 510 nm). Ce décalage est la conséquence de l'interaction de chaque grain avec son environnement local. La largeur de ce pic est due à la dispersion en taille des grains. Plus la concentration augmente (épaisseur de 4.2 nm et 6.7 nm) et plus ce pic d'absorption s'élargit et tend vers un plateau qui s'étend dans l'InfraRouge. La réflexion et la transmission dans l'InfraRouge augmentent et diminuent respectivement.

36 2. Fabrication et caractérisations des surfaces métalliques



Fig. 2.5. Clichés de Microscopie Electronique en Transmission $(500 \times 360 \text{ nm}^2)$ de surfaces granulaires d'or pour trois épaisseurs d'or (1.3 nm, 4.2 nm, 6.7 nm). Le métal est représenté en noir et le substrat en blanc. A droite, sont tracées les courbes spectrophotométriques associées à chaque cliché MET.

Pour un régime intermédiaire (8 nm et 10.6 nm), la structure présente une géométrie très ramifiée. Les grains d'or ont coalescé et forment des clusters. Ces clusters sont de tailles très variées. Les trois courbes, pour $e_m = 8$ nm, présentent des plateaux allant du visible jusque dans l'IR. L'absorption commence vers la résonance du grain, vue à basses concentrations,



Fig. 2.6. Clichés de Microscopie Electronique en Transmission $(500 \times 360 \text{ nm}^2)$ de surfaces granulaires d'or pour trois épaisseurs d'or (8 nm, 10.6 nm, 19.8 nm). Le métal est représenté en noir et le substrat en blanc. A droite, sont tracées les courbes spectrophotométriques associées à chaque cliché MET.

et s'étend dans l'IR. La grande distribution des tailles et des formes des amas est à l'origine de cette extension du spectre d'absorption. Cette forte absorption, dénommée absorption "anormale", est une signature de la transition de percolation marquant l'apparition du premier lien continu et la transition isolant-conducteur. Notons que l'amplitude de l'absorption est aussi maximum à $e_m = 8$ nm et vaut 33%. Cette forte valeur de l'absorption est très différente des comportements optiques de chacun des milieux, pris séparément, qui composent l'échantillon. C'est pour cela que les modèles des milieux effectifs ne sont plus valables pour ces concentrations (voir chapitre 1).

Pour des concentrations élevées (19.8 nm), l'échantillon présente le comportement d'une surface métallique continue. Le pic d'absorption, vu pour des faibles concentrations, a disparu. La courbe de réflexion augmente en allant vers l'IR, la transmission quant à elle diminue.

A titre compararatif, nous présentons les courbes spectrophotométriques pour une structure d'argent pour une concentration proche du seuil de percolation (Fig.2.7). Nous remarquons les mêmes propriétés que pour l'or près de la percolation [47], à savoir que les trois courbes présentent des plateaux allant du Visible jusque dans le proche Infra-Rouge. L'amplitude de l'absorption est supérieure à celle de l'or proche de la percolation et vaut 43%.



Fig. 2.7. Courbes spectrophotométriques d'une surface semi-continue d'argent au niveau du seuil de percolation d'épaisseur massique 7.5 nm.

Les résultats obtenus par spectrophotométrie montrent une relation directe entre la morphologie des échantillons et leurs caractéristiques linéaires optiques. Ainsi, nous avons cherché à caractériser plus en détails les propriétés de surface avant de faire des études optiques plus précises.

2.4 Etudes par Microscopie à Force Atomique

Dans cette section, nous allons utiliser les résultats obtenus par AFM (Atomic Force Microscope ou Microscope à Force Atomique) pour obtenir des informations sur la morphologie des surfaces pour différentes quantités de métal déposé. Nous allons étudier la topographie des échantillons granulaires d'or en fonction de la concentration métallique. Ces résultats nous permettront d'analyser statistiquement la distribution des grains d'or et d'en déduire la longueur de corrélation pour chaque concentration.

Le principe de l'AFM consiste à approcher une pointe fixée à un levier de la surface. Quand la pointe se rapproche de la surface, elle ressent des forces de type Van der Waals et répulsives. Un faisceau laser, se réfléchissant sur le dos du levier, permet de mesurer ses déformations sous l'effet des forces d'interactions. Le déplacement de la pointe et de l'échantillon se font par des tubes piezoélectriques.

Plusieurs modes de fonctionnement existent, nous avons utilisé le mode "tapping" qui est un mode résonant non-linéaire qui intervient lorsque la pointe vibre très près de la surface [49].

Pour chaque cartographie de l'échantillon, nous obtenons le profil de surface S(r), où rreprésente les coordonnées d'un point sur la carte. La rugosité du profil de surface S(r) (de moyenne nulle) peut être définie de deux façons différentes, généralement notées R_a et R_q :

$$R_{a} = \frac{1}{N} \int_{r} |S(r)| \, dr, \qquad (2.5)$$

où N représente le nombre de points de l'image. R_a représente la moyenne de la valeur absolue du profil de surface S(r). Nous prendrons plutôt la définition suivante de la rugosité :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \int_r S^2(r) dr} = \sigma.$$
(2.6)

Dans la suite de cette thèse, la rugosité sera notée σ . Nous prendrons cette définition puisque σ est l'écart type des hauteurs, elle donne une idée des fluctuations du profil de surface.

Pour compléter l'analyse de la rugosité en fonction de la concentration, nous allons nous intéresser aux fluctuations relatives de S(r) dans le plan de l'échantillon. σ ne nous donne qu'une valeur moyenne des écarts des hauteurs mais ne nous donne auncune information sur la distribution des grains d'or dans le plan. La fonction qui répond à ces questions est la fonction d'autocorrélation des hauteurs mesurées. Dans un premier temps, nous présentons les histogrammes des hauteurs mesurées. Puis, nous nous attacherons à comprendre l'analyse des résultats AFM par la fonction d'autocorrélation. Nous donnerons des définitions précises et les résultats seront présentés pour six échantillons de concentrations différentes. Enfin, nous essayerons de trouver des relations entre les différentes grandeurs physiques déduites.

2.4.1 Distribution des hauteurs

La figure 2.8 présente la topographie d'un échantillon d'or d'épaisseur massique de 1 nm. Nous avons calculé l'histogramme des valeurs de hauteurs z.



Fig. 2.8. Image AFM $(500 \times 500 \text{ nm}^2)$ d'une nanostructure d'or d'épaisseur massique 1 nm. A partir des données de cette image, nous avons calculé l'histogramme des hauteurs P(z) présenté en échelle linéaire et logarithmique.

Les grains d'or sont moins discernables sur l'image AFM que sur les clichés MET présentés précédemment. L'image AFM résulte d'une convolution entre le profil réel et l'apex de la pointe. Nous remarquons que la courbe des distributions est symétrique autour de z = 0 nm, la moyenne des hauteurs est donc nulle. La dispersion des hauteurs est relativement faible $(\pm 2 \text{ nm})$.

2.4.2 Autocorrélation des hauteurs : modèle gaussien, longueur de corrélation

On peut définir la Fonction d'AutoCorrélation (ACF) du profil de surface qui donne aussi accès aux fluctuations du système. Nous calculons pour chaque cartographie obtenue par AFM, la fonction g(u, v) donnée par :

$$g(u,v) = \frac{\langle S(x,y)S(x+u,y+v) \rangle}{\langle S(x,y) \rangle \langle S(x+u,y+v) \rangle}.$$
(2.7)

Les moyennes $\langle \rangle$ se font sur tous les points x, y de l'image. L'autocorrélation est alors donnée par :

$$C(u, v) = g(u, v) - 1.$$
(2.8)

Les figures 2.9 et 2.10 présentent les résultats obtenus. Nous voyons que les cartes g(u, v)sont isotropes. Ainsi les courbes C(R) ont été moyennées à rayon constant $(R = \sqrt{u^2 + v^2})$. Ces courbes peuvent être ajustées par des fonctions gaussiennes G(R). La largeur du pic central est dénommée longueur de corrélation topographique ξ :

$$G(R) = \exp\left[-\left(\frac{R}{\xi}\right)^2\right].$$
(2.9)

La longueur de corrélation donne la distance maximum entre deux points appartenant au même amas. Dans le cas d'un grain unique, la longueur de corrélation est le rayon du grain [50].

A basse concentration (épaisseur massique de 1 nm), les grains ont des formes sphériques ayant pour diamètre la dizaine de nanomètres. La représentation 3D de l'ACF du profil de surface est à symétrie centrale, ce qui démontre l'isotropie de la surface. La courbe tracée en représentation polaire présente une forme gaussienne dont la longueur de corrélation est de 4 nm. A faible concentration, la longueur de corrélation peut être assimilée au rayon moyen des grains. La longueur déduite de l'ACF correspond au rayon moyen que l'on peut calculer sur l'image AFM.

La courbe C(R) représente un grain modèle. Lorsque C(R) prend une valeur négative, le point de coordonnée R sort du grain modèle. Puisque R est la différence entre deux points de coordonnées r et r + R, C(R) < 0 signifie que soit :

- 1. la hauteur de l'un de ces points est au dessus de $\langle S(x,y) \rangle$ et l'autre en dessous,
- 2. les deux points ont des hauteurs plus petites que la hauteur moyenne de la surface.

Pour les basses concentrations, les grains sont suffisament espacés pour que C(R) < 0corresponde à la zone intergrain. La largeur de la partie négative est plus petite (4 nm) que le diamètre du grain moyen (10 nm). Nous pouvons confirmer ce raisonnement en regardant l'image AFM correspondante : le diamètre des grains est en moyenne plus grand que la distance inter-grain.

En augmentant la concentration, la largeur de la fonction d'autocorrélation augmente. La taille des grains augmente puisqu'ils forment des amas. Quand la surface devient presque



Fig. 2.9. Images AFM (500nm×500nm) associées à leurs courbes d'autocorrélation à 2D g(u, v) (analysée sur 100nm) et polaire normalisée C(R) pour trois épaisseurs massiques (1nm, 4nm et 6nm). En rouge, nous avons tracé un ajustement gaussien.

plane, la longueur de corrélation devient très grande. En théorie, pour une surface parfaitement plane, ξ doit diverger. Nous observons que ξ ne diverge pas pour deux raisons : d'une part, il existe toujours une faible rugosité et d'autre part, les images AFM sont de taille finie.

Le minimum de C(R) pour les épaisseurs massiques de 4 nm et plus, ne correspond plus à la distance inter-grains. En effet, les grains composant la surface ne peuvent plus être assimilés à des sphères et donc la partie centrale de C(R) ne correspond plus à un grain



Fig. 2.10. Images AFM (500nm×500nm) associées à leurs courbes d'autocorrélation à 2D g(u, v) (analysée sur 100nm) et polaire normalisée C(R) pour trois épaisseurs massiques (8nm, 10nm et 20nm). En rouge, nous avons tracé un ajustement gaussien.

modèle. Néanmoins, g(u, v) est toujours isotrope. Cela signifie qu'il n'y a pas de direction privilégiée pour l'étirement des amas d'or.

Puisque la fonction de corrélation prend en compte les distributions des hauteurs, nous verrons comment la longueur de corrélation est reliée à la rugosité.

2.4.3 Lien entre la longueur de corrélation, la rugosité et l'épaisseur massique

Nous venons d'exposer et de décrire les résultats de la fonction d'autocorrélation des images AFM. Pour voir des comportements statistiques, nous avons cherché à trouver des relations entre la longueur de corrélation, la rugosité ainsi qu'avec l'épaisseur massique. Dans le cas d'échantillons continus et épais, il a été montré que la rugosité augmente linéairement avec l'épaisseur massique [51]. Nous allons voir que cette relation valable pour les milieux épais, est différente à faible concentration.

Pour chacune des topographies AFM, nous calculons la rugosité σ et déduisons de l'ajustement gaussien, la longueur de corrélation ξ . Les courbes de la figure 2.11 montrent le lien entre la rugosité et la longueur de corrélation ainsi que le comportement de l'épaisseur massique en fonction de la longueur de corrélation.



Fig. 2.11. Courbes de la rugosité σ et de l'épaisseur massique en fonction de la longueur de corrélation ξ . La courbe $\sigma(\xi)$ est ajustée par une fonction quadratique et la courbe de l'épaisseur massique en fonction de la longueur de corrélation est ajustée par une droite.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, quand la concentration métallique augmente, la longueur de corrélation augmente toujours : la relation entre l'épaisseur massique et ξ est linéaire.

L'évolution de ξ en fonction de σ est différente. A basse concentration, la rugosité est faible. Quand la quantité de métal augmente, la rugosité devient plus importante. Il arrive ensuite une concentration pour laquelle les zones non couvertes de métal se remplissent. La rugosité diminue. Enfin, pour les grandes concentrations, la surface est continue et la rugosité est minimum.

2.4.4 Modèle gaussien oscillant

L'analyse précédente n'exploite pas toutes les données que l'on peut extraire de l'ACF du profil de surface. Nous n'avons utilisé que la longueur de corrélation qui est la décroissance à 1/e du pic central de l'ACF. Nous avons vu que C(R) présente des valeurs négatives. Ces valeurs négatives ne peuvent pas être décrites par un ajustement gaussien.

Puisque la distribution des grains d'or en surface est aléatoire, nous pouvons décomposer la fonction de corrélation sur une base de fonction périodique. Ainsi, nous pouvons modifier le modèle gaussien en le modulant par une fonction oscillante [52]. De manière simpliste, nous prendrons un ajustement de type :

$$f(R) = \cos(\frac{2\pi}{\underline{R}}R)\exp\left[-\left(\frac{R}{L}\right)^2\right],\tag{2.10}$$

où L représente la décroissance de l'enveloppe gaussienne (à ne pas confondre avec la longueur de corrélation qui définie la décroissance à 1/e de la fonction). Cette nouvelle longueur, nous indique la longueur maximum sur laquelle les corrélations s'étendent. L peut être appelée longueur de coupure.

Le paramètre <u>R</u> décrit la "pseudo" périodicité de la fonction. Cette période nous donne la distance moyenne entre deux mêmes valeurs de hauteurs consécutives. Par exemple, dans le cas d'une surface périodique, <u>R</u> serait la période.

Etant donné que L est l'extension spatiale de la fonction enveloppe, elle dépend très fortement de la valeur minimum de la fonction de corrélation et donc dépend de <u>R</u>. Nos surfaces sont corrélées sur des distances très petites. Nous nous attendons donc à ce que Lsoit un peu plus grande que la longueur de corrélation ξ .

La figure 2.12 présente le résultat obtenu sur la fonction de corrélation polaire pour une épaisseur massique de 6 nm. Nous avons appliqué ce nouvel ajustement sur tous les échantillons présentés sur les figures 2.9 et 2.10. Pour les épaisseurs massiques plus petites que 8 nm, nous avons utilisé les courbes C(R) présentées. Pour les épaisseurs massiques plus grandes, nous avons calculé la fonction de corrélation g(u, v) sur des tailles plus grandes. Les nouveaux paramètres <u>R</u> et L ainsi obtenus, sont tracés en fonction de l'épaisseur massique.



Fig. 2.12. Fonction de corrélation de surface à gauche avec l'ajustement (--), présenté dans le texte, pour une épaisseur massique de 6 nm. A droite, résumé des grandeurs caractéristiques <u>R</u> ("pseudo"période) et L (longueur de décroissance) des ajustements en fonction de l'épaisseur massique. La courbe <u>R</u> est ajustée par une fonction linéaire (en rouge) et L est ajustée par une fonction racine.

Comme le montre la courbe d'autocorrélation, le nouvel ajustement nous permet de superposer la courbe expérimentale avec l'ajustement pour les valeurs des distances proches du minimum de C(R). La courbe en échelle logarithmique démontre le bon accord de la décroissance.

Quand la concentration augmente, les grains d'or en surface forment des amas métalliques de plus en plus gros. La longueur de décroissance de l'enveloppe L ainsi que la "pseudo" période <u>R</u> augmentent. En augmentant la concentration, l'extension spatiale des corrélations augmente, la longueur de coupure L est de plus en plus grande. A partir des courbes de la figure 2.11 et 2.12, nous remarquons que L est légèrement supérieure à ξ . La plupart des valeurs importantes des corrélations sont contenues dans le pic central. La distribution des corrélations dans le plan ainsi que la distribution des hauteurs sont isotropes. Le processus de dépôt n'introduit pas de périodicité prononcée, la valeur du minimum de C(R) est faible. Dans le cas contraire, nous aurions : $L >> \xi$.

Comme nous l'avons énoncé précédement, <u>R</u> est la distance moyenne entre deux mêmes hauteurs, consécutives. On peut supposer que <u>R</u> est la somme de 2ξ et d'une distance ς qui correspond à la largeur de la partie négative de C(R). ς est la distance moyenne entre deux points de coordonnées r et $r + \varsigma$ dont les hauteurs sont en dessous de $\langle S(r) \rangle$. Pour les basses concentrations en or, ς correspond à la distance inter-grains. Puisque ξ est linéaire avec l'épaisseur massique, l'ajustement linéaire, que nous avons fait sur <u>R</u>, signifie que la largeur du creux ς évolue linéairement avec ξ .

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la morphologie des films granulaires métalliques en fonction de la quantité de métal recouvrant la surface. Nous avons mené deux études. Premièrement, nous avons fait le lien entre la morphologie de la surface et les propriétés optiques macroscopiques. Dans une seconde étude, nous avons cherché à comprendre les propriétés statistiques des profils de surface en fonction de la concentration.

Une étude par AFM des topographies des échantillons, a précisé le lien existant entre les différentes grandeurs statistiques telles que la rugosité, l'épaisseur massique ainsi que la longueur de corrélation. Nous avons vu qu'en présence d'une faible rugosité de surface, il existe des variations significatives de la longueur de corrélation topographique ξ . Nous verrons, dans le chapitre 5, le lien entre ξ et les propriétés optiques de la surface.

Les courbes spectrophotométriques nous ont renseigné sur les propriétés optiques particulières de nos échantillons en fonction de la concentration métallique. A basse concentration, l'absorption présente une résonance associée aux grains quasi-sphériques avec une légère dispersion. Pour les grandes concentrations, le comportement typique d'une surface métallique continue est observé. Les propriétés optiques particulières sont obtenues pour un concentration au voisinage de la percolation. Au voisinage de cette transition, l'absorption présente un plateau de résonance allant du visible jusque dans l'Infra-Rouge. Cette propriété est une caractéristique de la grande diversité des tailles et des formes des grains métalliques.

Dans la suite de cette thèse, nous analyserons les propriétés optiques de ces échantillons à l'échelle nanométrique. Nous avons vu au premier chapitre, qu'associée à la résonance plasmon, il existe une onde évanescente. Pour faire des études plus précises, il faut pouvoir détecter ces ondes de surface. Leur observation n'a été possible qu'avec l'évolution de la technologie des instruments optiques. Les microscopies optiques en champ proche sont des microscopies capables de capter les ondes évanescentes et donc de faire de l'imagerie à l'échelle nanométrique dans le domaine du visible. C'est ainsi que dans la seconde partie de cette thèse, nous étudierons en champ proche optique les propriétés de nos échantillons.

Deuxième partie

Imagerie en champ proche optique de la localisation des champs électromagnétiques

3. Microscopie optique de champ proche et dispositif expérimental

Sommaire

3.1	\mathbf{Princ}	ipe de la microscopie en champ proche optique à ouverture	52
	3.1.1	Le dépassement du critère de Rayleigh	52
	3.1.2	Effet tunnel optique : expérience de Newton	54
	3.1.3	Les différents modes optiques	55
	3.1.4	Asservissement électronique	56
3.2	Form	ation des images en optique de champ proche	57
	3.2.1	Modèle théorique de l'intensité diffusée en champ proche	58
	3.2.2	Modulation de l'intensité par un asservissement électronique de type "Shearforce"	59
3.3	Mont	age expérimental	59
3.4	Traite	ements des images	61
3.4	Traite 3.4.1	ements des images Traitement numérique des images AFM	61 62
3.4	Traite 3.4.1 3.4.2	ements des images Traitement numérique des images AFM Normalisation des images optiques	61 62 63
3.4 3.5	Traite 3.4.1 3.4.2 Rend	ements des images Traitement numérique des images AFM Normalisation des images optiques ements et exemples des différents processus	61626364
3.4 3.5	Traite 3.4.1 3.4.2 Rend 3.5.1	ements des images Traitement numérique des images AFM Normalisation des images optiques ements et exemples des différents processus Etude d'un échantillon test : Influence de la longueur d'onde et comparaison avec	61626364
3.4 3.5	Traite 3.4.1 3.4.2 Rend 3.5.1	ements des images Traitement numérique des images AFM Normalisation des images optiques ements et exemples des différents processus Etude d'un échantillon test : Influence de la longueur d'onde et comparaison avec le calcul numérique	 61 62 63 64
3.4 3.5 3.6	Traite 3.4.1 3.4.2 Rend 3.5.1	ements des images Traitement numérique des images AFM Normalisation des images optiques ements et exemples des différents processus Etude d'un échantillon test : Influence de la longueur d'onde et comparaison avec le calcul numérique usion	 61 62 63 64 64 67

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés optiques des films semicontinus métalliques aux échelles nanométriques. Nous avons vu au chapitre 1, lors de la présentation des modèles théoriques, que lorsqu'il y a excitation des plasmons de surface sur une surface aléatoire, la lumière se localise. Cette localisation de l'énergie électromagnétique a pour conséquence une exaltation des champs électromagnétiques en surface. Les zones où l'intensité est exaltée sont appelées points chauds. Nous allons étudier ces points chauds en fonction de la longueur d'onde ainsi que de la polarisation de l'onde incidente.

Pour récupérer l'information à l'échelle nanométrique, nous utiliserons un SNOM ("Scanning Near-field Optical Microscope"). Ce microscope appartient à la famille des microscopes à sonde locale. Les SPMs ("Scanning Probe Microscope") sont apparus il y a une vingtaine d'années. Il existe principalement trois types de microscopes. Le STM ("Scanning Tunneling

52 3. Microscopie optique de champ proche et dispositif expérimental

Microscope") a été inventé en 1982 par G. Binning et H. Rohrer. L'invention, la réalisation et l'interprétation des résultats leur valut le prix Nobel de Physique en 1986. Le STM permet de cartographier la densité d'état électronique d'un échantillon conducteur. L'AFM ("Atomic Force Microscope") est apparu quelques années après le STM et permet d'obtenir la topographie de n'importe quel type d'échantillon. Enfin, le SNOM permet de faire la cartographie de l'intensité lumineuse sur la surface d'un échantillon [55]. L'utilisation de tous ces microscopes repose sur le positionnement d'une sonde dans le champ proche de l'échantillon (typiquement quelques nanomètres). Ces microscopes sont des systèmes à balayage, et nécessitent de ce fait un asservissement de type électronique pour contrôler la distance entre la sonde et l'échantillon.

Les résultats de cette thèse ont été obtenus avec un SNOM à ouverture (la sonde utilisée est une fibre optique) commercialisé par la société Veeco (Aurora 2). L'asservissement électronique se fait sur les forces de cisaillement [56][57][58].

La structure de ce chapitre est la suivante. Dans un premier temps, le principe de la microscopie optique en champ proche sera rappelée. Dans la seconde section, nous présenterons le principe théorique de la formation des images. Dans la section 3, le montage expérimental sera présenté. Enfin dans les deux dernières parties, le traitement des images et quelques exemples expérimentaux seront présentés.

3.1 Principe de la microscopie en champ proche optique à ouverture

3.1.1 Le dépassement du critère de Rayleigh

La résolution de tout système optique est limité par le phénomène de diffraction [59]. Dans le cas d'un microscope optique classique, l'onde incidente éclaire l'objet et la lumière est collectée par un système optique que l'on peut réduire à un objectif et un occulaire. Par exemple, dans le cas de la figure suivante (Fig.3.1), le vecteur d'onde sortant noté k_x peut prendre des valeurs comprises dans l'intervalle $k_x \in [-k \sin \theta; k \sin \theta]$, où θ et k sont respectivement l'angle et le vecteur d'onde en sortie de l'échantillon.

Les variations spatiales du vecteur d'onde sont alors $\Delta k_x = 2k \sin \theta$. D'après la relation d'incertitude $\Delta x \Delta k_x = 2\pi$, nous obtenons ainsi le critère de Rayleigh pour le microscope :



Fig. 3.1. Schéma de principe d'un microscope optique conventionnel constitué d'un objectif et d'un occulaire.

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2n_0 \sin \theta},\tag{3.1}$$

où $n_0 \sin \theta$ représente l'Ouverture Numérique de l'objectif du microscope. Pour améliorer la résolution latérale (plan d'axe x sur la Fig.3.1), un filtrage spatial peut être fait à l'aide d'un trou de confocalité situé dans le plan de Fourier de l'objectif : c'est le microscope confocal. La résolution est toujours limitée par le critère de Rayleigh puisque l'image se fait à partir d'ondes propagatives.

Pour généraliser le critère de résolution, un développement en ondes planes [57] permet de comprendre comment les différents types d'ondes permettent d'atteindre des résolutions différentes [60]. L'équation de propagation d'une onde monochromatique, dans un problème à deux dimensions, peut être approchée par l'équation d'Helmholtz scalaire :

$$\Delta E(x,z) + \frac{\omega^2}{c^2} E(x,z) = 0.$$
(3.2)

Si nous prenons la transformée de Fourier de cette équation suivant la direction x, nous pouvons déduire la relation de conservation du vecteur d'onde :

$$k_x^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2}.$$
 (3.3)

Le vecteur d'onde k_x correspond aux fréquences spatiales de l'échantillon. Par la relation d'incertitude : $\Delta x \Delta k_x = 2\pi$, le vecteur d'onde suivant la direction de propagation k_z est alors solution de l'équation :

$$k_z^2 = (2\pi)^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\Delta x^2}\right).$$
(3.4)

Dans le cas où le vecteur d'onde k_z est réel, l'onde plane est propagative. La résolution est alors : $\Delta x > \lambda$.

54 3. Microscopie optique de champ proche et dispositif expérimental

Par contre, pour atteindre des résolutions meilleures $\Delta x \ll \lambda$, il faut pouvoir collecter les ondes non propagatives évanescentes $k_z = i |k_z|$. Dans les cas extrêmes, nous obtenons $\Delta k_z = i \frac{2\pi}{\Delta x}$. L'onde étant de type $e^{ik_z z}$, en l'écrivant sous la forme $e^{-z/\delta}$, nous obtenons la limite de résolution en champ proche optique :

$$\delta = \frac{\Delta x}{2\pi}.\tag{3.5}$$

 δ représente la "longueur" de décroissance de l'onde évanescente. Par exemple, pour obtenir une résolution de 50 nm, il faut collecter les ondes évanescentes à environ 10 nm de la surface.

On comprend ainsi que la propagation en espace libre joue le rôle de filtre spatial des basses fréquences.

3.1.2 Effet tunnel optique : expérience de Newton

Nous avons vu d'après la relation de conservation du vecteur d'onde (Equation 3.4) que la limite z_0 qui sépare le champ proche et le champ lointain est

$$z_0 = \frac{\lambda}{2\pi}.\tag{3.6}$$

Considérons une onde provenant d'un milieu d'indice optique n_1 , incidente sur une interface entre deux milieux d'indice n_1 et n_2 tel que le milieu 1 soit plus réfringent que le milieu 2. Nous savons d'après la loi de la réfraction de Descartes qu'il existe un angle critique θ_c tel que dans le milieu 2 aucune onde propagative ne puisse exister. L'angle limite est donné par

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1}.\tag{3.7}$$

Au delà de cet angle, une onde évanescente est créée à l'interface. La décroissance de cette onde est de l'ordre de z_0 .

L'expérience de Newton consiste à générer une onde évanescente par réflexion totale, et par retour inverse de la lumière, utiliser un élément diffractif pour reconstituer une onde propagative. Un schéma typique de cette expérience est présenté par la figure 3.2. Un faisceau incident est totalement réfléchi sur la face arrière d'un prisme. Si l'on rapproche un second prisme d'une distance $e < \lambda/2\pi$ alors l'onde peut traverser l'ensemble des deux prismes. Puisque cette distance e dépend de la longueur d'onde, il est donc possible de filtrer les basses longueurs d'onde.



Fig. 3.2. Schéma de l'expérience de Newton.

Par exemple dans le cas de la figure proposée, si e = 85 nm et que nous prenons un faisceau bleu $\lambda = 490 \text{ nm}$ et rouge $\lambda = 600 \text{ nm}$ alors le faisceau bleu sera réfléchi et le rouge transmis : on parle d'effet tunnel optique.

Un microscope de champ proche optique fonctionne sur un principe similaire. Le deuxième prisme de l'expérience de Newton, qui sert à rendre l'onde évanescente propagative, est remplacé par une sonde nanométrique.

3.1.3 Les différents modes optiques

Le microscope optique de champ proche à ouverture utilise une fibre optique d'ouverture nanométrique. Cette fibre peut servir soit à collecter les ondes évanescentes en surface, soit à illuminer l'échantillon dans le champ proche. Les différentes configurations expérimentales du SNOM à ouverture sont présentées sur la figure 3.3.

Dans le cas du PSTM (Photon Scanning Tunneling Microscope ou Microscope à Effet Tunnel Photonique) schématisé figure 3.3 (a), une onde évanescente, créée en réflexion totale par l'intermédiaire d'un prisme, éclaire l'échantillon en transmission. L'onde d'intensité exponentiellement décroissante, est perturbée par la surface de l'échantillon. La sonde vient localement collecter le champ perturbé.

Dans le cas du SNOM, la fibre peut être utilisée pour collecter les ondes évanescentes dans le champ proche soit en transmission (figure 3.3 (b)) ou soit en réflexion (figure 3.3 (c)).

La fibre SNOM peut servir aussi à illuminer l'échantillon. Elle joue alors le rôle de nanosource et le signal optique est collecté par un objectif de microscope en champ lointain en transmission (figure 3.3 (d)) ou en réflexion (figure 3.3 (e)).

Seul le mode PSTM n'est pas accessible à notre configuration expérimentale. Les modes illuminations sont plus simples d'utilisation, puisque la source lumineuse, issue d'un laser,

56 3. Microscopie optique de champ proche et dispositif expérimental



Fig. 3.3. Modes optiques des montages SNOM à régulation Shear-Force. (a) Mode PSTM en collection. (b) Mode collection / transmission. (c) Mode collection / reflexion. (d) Mode illumination / transmission. (e) Mode illumination / réflexion.

est directement injectée dans la fibre. La position de l'objectif se fait aisément. Ce mode possède un inconvénient : le contrôle de la polarisation. En revanche, en mode collection la polarisation incidente est contrôlée classiquement à l'aide de polariseurs. Mais dans ce cas, l'injection dans la fibre est délicate.

3.1.4 Asservissement électronique

Comme tous les microscopes à balayage, il faut un contrôle précis du positionnement de la sonde au voisinage immédiat de la surface. De manière générale, il est possible d'asservir soit sur l'intensité détectée ou sur les forces d'interaction entre la sonde et l'échantillon. Nous allons nous concentrer sur le principe d'asservissement qui nous concerne, basé sur la détection des forces de cisaillement (Shear-force ou force de friction) [57]. Cet asservissement permet de réguler une distance sonde-échantillon constante comme l'indique la figure 3.4. La distance de régulation dans notre cas est d'environ 10 nm. 3.2 Formation des images en optique de champ proche 57



Fig. 3.4. Régulation de la distance sonde-échantillon en mode distance constante par régulation Shear-Force.

Pour détecter ces forces de cisaillement, le "capteur" privilégié est le diapason en quartz. La fibre optique est collée sur l'un des bras du diapason.

Un courant électrique est appliqué au diapason pour le mettre en vibration. Une tension proportionnelle au fléchissement des bras est alors lue aux bornes du diapason. Quand la pointe se rapproche de la surface, les forces de cisaillement augmentent, diminuant ainsi le fléchissement des poutres. La tension lue diminue. Cette modification génère un signal d'erreur qui est comparé à une consigne préalablement fixée. Le signal d'erreur (qui est la différence entre le signal mesuré et la consigne) commande le système d'ajustement de la distance sonde-échantillon. Les tubes piezoélectriques assurent les déplacements faibles entre la sonde et l'échantilon [61].

Les diapasons en quartz possèdent des facteurs de qualité mécanique très élevés, ce qui les rend très sensibles à la détection des faibles forces de cisaillements lorsqu'ils sont excités à leur fréquence de résonance (entre la dizaine et la centaine de kHz).

3.2 Formation des images en optique de champ proche

Les sections pécédentes ont montré le principe expérimental du microscope optique de champ proche. Dans le but de compléter cette description, nous allons présenter le principe de la formation des images. Nous expliciterons le modèle que nous allons utiliser pour calculer la diffusion de la lumière par une surface faiblement rugueuse. Puis, nous verrons, théoriquement, l'influence de l'asservissement électronique sur l'intensité détectée.

3.2.1 Modèle théorique de l'intensité diffusée en champ proche

Pour comprendre comment se forment les images en champ proche et pour analyser l'influence de la pointe, nous allons nous intéresser à l'intensité diffusée par la rugosité d'un échantillon [60]. On appelle diffusion le phénomène de diffraction dans le cas où l'objet présente une structure stochastique. Considérons une onde plane électromagnétique incidente sur un échantillon rugueux. La constante diélectrique du milieu extérieur est ε_1 et la constante diélectrique de l'échantillon est ε_3 . Le champ transmis peut se séparer en une composante



Fig. 3.5. Shéma du cas calculé. Le profil de surface est noté $S(\mathbf{r})$, la constante diélectrique du milieu supérieur est ε_1 et la constante de l'échantillon est ε_3 .

spéculaire (par le coefficient de transmission de Fresnel T) et en une composante diffuse (champ diffracté par la rugosité de la surface). En utilisant un modèle de type onde plane, le champ transmis, dans le cas d'un éclairage cohérent en incidence normale, au dessus de la surface s'écrit :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_{//},z) = T\mathbf{e}_{inc} + \frac{k_0^2}{4\pi^2} (\varepsilon_3 - \varepsilon_1) T \int \overleftarrow{G}(\mathbf{k}_{//}) \mathbf{e}_{inc} \widetilde{S}(\mathbf{k}_{//}) e^{i\gamma_1(\mathbf{k}_{//})z} \exp(i\mathbf{k}_{//}\cdot\mathbf{r}_{//}) d\mathbf{k}_{//}.$$
 (3.8)

Les fréquences spatiales de la surface sont notées $\mathbf{k}_{//}$. Le champ est calculé à l'altitude z et l'état de polarisation intervient dans la projection du tenseur de Green \overleftrightarrow{G} sur le champ incident \mathbf{e}_{inc} . L'expression exacte du tenseur de Green sera donnée en annexe. Le profil de la surface intervient par le biais de sa transformée de Fourier $\widetilde{S}(\mathbf{k}_{//})$.

L'expression de l'intensité sera supposée comme étant le module au carré du champ :

$$I(\mathbf{r}_{//}, z) = |\mathbf{E}(\mathbf{r}_{//}, z)|^{2} \simeq |\mathbf{E}_{0}(\mathbf{r}_{//}, z)|^{2} + 2\operatorname{Re}\{\mathbf{E}_{0}^{*} \cdot \mathbf{E}_{f}\}.$$
(3.9)

Le champ spéculaire est \mathbf{E}_0 et le champ diffusé est \mathbf{E}_f . Notons qu'en champ proche, les petites structures de la surface vont générer des ondes évanescentes (contenues dans le terme \mathbf{E}_f) qui vont être responsables d'une modulation de l'intensité. Dans cette dernière expression, nous avons supposé que l'échantillon diffusait faiblement : ce modèle a été validé dans le cas où le rapport de la rugosité σ sur la longueur d'onde λ est de quelques pourcents :

$$\frac{\sigma}{\lambda} < 5\%. \tag{3.10}$$

Pour les longueurs d'onde qui nous intéressent, environ 500 nm, cette expression est validée pour $\sigma < 25$ nm.

3.2.2 Modulation de l'intensité par un asservissement électronique de type "Shearforce"

Dans le cas d'un asservissement électronique du type Shear-Force, ce qui est notre cas, il se peut que la modulation de l'intensité ne vienne pas de la composante diffuse du champ mais du terme speculaire [73][74]. Dans le cas d'une modulation en z, l'intensité peut être développée par :

$$I(\mathbf{r}_{//}, z) = I^{(0)}(\mathbf{r}_{//}, z_0) + \frac{dI^{(0)}}{dz}(z_0)\Delta z + I^{(1)}(\mathbf{r}_{//}, z_0).$$
(3.11)

Le plan moyen se situe à la côte z_0 et la sonde est modulée autour du plan moyen qui se traduit par l'écart Δz . L'intensité $I^{(0)}$ est le terme spéculaire (intensité moyenne transmise) et $I^{(1)}$ est la composante diffuse. Cette expression n'est valable que pour le modèle perturbatif, pour lequel le terme $\frac{dI^{(1)}}{dz}$ a été négligé.

Nous remarquons que cette modulation n'est présente, via le terme en $\frac{dI^{(0)}}{dz}$, que dans le cas où le champ spéculaire est décroissant suivant z. Ceci n'est possible que dans le cas d'une expérience de réflexion totale, dans ce cas le terme spéculaire est une onde évanescente. Dans la configuration de nos expériences, nous avons toujours travaillé en incidence normale. Ainsi, il ne peut pas y avoir de modulation de l'intensité par l'asservissement du Shear-Force.

3.3 Montage expérimental

Le schéma du montage expérimental est présenté figure 3.6. Le dispositif contient un laser Argon-Krypton (Ar / Kr) continu disposant de plusieurs raies spectrales dans le visible et d'un laser Titane-Saphir accordable de 700 nm à $1 \,\mu$ m, impulsionnel : 120 fs cadencé à 76 MHz. Différents éléments optiques sont présents pour contrôler l'état de polarisation, la



Fig. 3.6. Schéma du montage expérimental utilisé. Nous avons utilisé les notations suivantes. FD : Filtre de Densité, RP : Rotateur de Polarisation, P1 et P2 : Polariseurs. Enfin le symbole \sim signifie que l'élément est placé sur une monture à bascule.

puissance des lasers ainsi que des filtres permettant de "purifier" spectralement l'émission des lasers.

Le microscope peut fonctionner suivant l'une des quatres possibilités présentées précédemment : Transmission ou Reflexion en mode Illumination ou Collection. Les pointes SNOM que nous avons utilisées, sont des fibres commerciales fabriquées par étirage à chaud (Veeco) qui sont métallisées et dont l'ouverture est d'environ 50 nm. Les fibres sont collées sur des diapasons présentés figure 3.7. Le diapason est fixé sur une plaque en cuivre qui permet de faire le contact électrique et de positionner la fibre optique. La fibre est collée à la fois sur la partie en cuivre et à l'extrémité du diapason. Les diapasons vendus ont une fréquence de résonance d'environ 95 kHz.



Fig. 3.7. A gauche, plaquette commerciale $(10 \text{ mm} \times 6 \text{ mm})$ sur laquelle est placé un diapason en quartz. A droite, plaquette avec une fibre SNOM collée.

Le signal peut être détecté par deux Photomultiplicateurs dont l'un fonctionne en mode comptage de photon. Le module noté PM compteur correspond à un Tube PhotoMultiplicateur (PMT) avec un module de comptage de photons : Hamamatsu H7421, refroidi 40° en dessous de la température ambiante, dont le rendement quantique est de l'ordre de 30% dans la gamme [400; 670] nm. Le bruit intrinsèque du détecteur est estimé à 30 coups/s. Un ou plusieurs filtres peuvent être placés devant les détecteurs.

La dernière partie du montage concerne le spectromètre à réseau. Celui-ci peut être utilisé soit en champ proche, soit en champ lointain selon l'entrée choisie. En champ lointain, l'échantillon est placé dans la "macro chambre" et l'on peut travailler en réflexion ou transmission. Dans la configuration champ proche, l'entrée du spectromètre concernée consiste en un jeu de lentilles permettant d'adapter l'ouverture numérique de la fibre SNOM à la focale du spectromètre.

3.4 Traitements des images

Dans cette section, nous présentons les traitements que nous effectuons sur les images topographiques et optiques obtenues avec le microscope en champ proche optique. 62 3. Microscopie optique de champ proche et dispositif expérimental

3.4.1 Traitement numérique des images AFM

Dans le cas de la topographie, le traitement consiste à modifier chaque point de l'image en retranchant la pente (traitement obligatoire). Afin de mettre en évidence le contraste, l'image peut aussi être saturée. Ces traitements sur les images de type "AFM" sont toujours les mêmes. En effet, même si la distance entre la sonde et l'échantillon reste constante, il se peut que l'image de surface présente une pente comme l'indique le schéma de la figure 3.8.



Fig. 3.8. Schéma de la trajectoire de la sonde à distance constante : dans le cas ou l'échantillon est penché (à gauche, avec un angle θ) et dans le cas ou l'échantillon est disposé plan par rapport au sol (à droite).

La figure 3.9 présente la même image topographique ayant subie des traitements différents. La première image est l'image brute, dans la seconde, deux pentes ont été retirées suivant deux directions perpendiculaires.



Fig. 3.9. Trois images topographiques sur un échantillon d'or près de la percolation. A gauche, une image non traitée. Au centre, une image dont la pente a été supprimée.

Ce traitement sera systématiquement appliqué aux images présentées dans la suite de ce manuscrit.

3.4.2 Normalisation des images optiques

Dans le cas des images optiques, l'échelle de variations du signal, mesuré par le détecteur, est renormalisée comme indiqué figure 3.10.

Dans le cas de l'image optique, nous devons prendre en compte le comportement de la fibre optique d'ouverture sub-longueur d'onde en fonction de λ , du système de détection et du mode d'imagerie. Théoriquement, il a été démontré que la transmission d'une fibre optique SNOM d'ouverture sub-longueur d'onde est donnée par :

$$T(\lambda) \propto \left(\frac{a}{\lambda}\right)^4,$$
 (3.12)

où a est la taille de l'ouverture et λ est la longueur d'onde utilisée [67].



Fig. 3.10. Deux images optiques $(2 \mu m \times 2 \mu m)$ sur un échantillon test à $\lambda = 514$ nm obtenues en transmission. En haut, deux images brutes et en bas, deux images renormalisées. Les images (a) et (a') sont obtenues en mode illumination et les images (b) et (b') en mode collection.

Deux figures (Fig.3.10) sont présentées pour une même longueur d'onde sur le même échantillon dans des conditions différentes (mode illumination et collection). Cet échantillon 64 3. Microscopie optique de champ proche et dispositif expérimental

est un échantillon test, constitué de plots d'aluminium, dont la rugosité est de l'ordre de $5 \,\mathrm{nm}$.

D'après les modèles de formation des images en champ proche optique, nous savons que les modes collection et illumination sont équivalents [60]. Les variations des intensités mesurées dans chacune de ces configurations doivent être similaires [75].

Les images visualisées, sur la figure 3.10, sont similaires, les variations de signal doivent donc être équivalentes. La quantité de lumière mesurée (figure (a) et (b)) n'est pas la même (problème de réglage, puissance incidente différente...), il faut donc trouver une méthode de normalisation.

Nous voyons, sur la figure 3.10, que le rapport entre la valeur maximum et minimum mesuré est comparable (aux alentours de 3.7). La méthode de renormalisation, que nous avons choisie, est la suivante : les échelles sont divisées par la valeur minimum. Finallement, les échelles varient de 1 à 3.7 en moyenne sur les images présentées. En faisant cette simple division, nous nous affranchissons de la réponse des appareils de mesure ainsi que de la transmission de la fibre optique.

3.5 Rendements et exemples des différents processus

Dans cette dernière partie du chapitre, nous montrons quelques résultats obtenus sur cet échantillon test qui est constitué de plots d'aluminium afin d'analyser l'influence de la longueur d'onde. Pour illustrer le modèle numérique de la formation des images, nous ferons un calcul de l'intensité diffusée par l'échantillon test pour différentes polarisations incidentes. Enfin, nous présenterons quelques images qui sont en réalité des artefacts et nous verrons quel critère nous permet de les distinguer d'images réelles.

3.5.1 Etude d'un échantillon test : Influence de la longueur d'onde et comparaison avec le calcul numérique

Dans un premier temps, l'échantillon test va nous permettre d'analyser la réponse en longueur d'onde de la diffusion mesurée par notre microscope. Il faut noter que cette analyse est importante pour la suite car nous verrons que le films granulaires présentent de la diffusion classique de surface en plus de la localisation de la lumière. Voici deux images obtenues pour deux longueurs d'onde différentes sur la même zone topographique de l'échantillon en mode illumination.



Fig. 3.11. Cartographies topographiques (images du haut) et optiques (images du bas) de $2 \mu m \times 2 \mu m$ en champ proche en mode illumination/transmission pour deux longueurs d'onde incidentes : $\lambda = 514 \text{ nm}$ et 647 nm.

Nous remarquons sur la figure 3.11 que les images optiques en champ proche sont de contraste opposé à la topographie avec une résolution différente. En faisant un développement limité de l'expression donnant l'intensité diffusée, nous pouvons montrer que l'intensité diffusée $I_{Diffusée}$ est :

$$I_{Diffusée} \propto \sigma / \lambda.$$
 (3.13)

Dans le cas de cet échantillon test, les variations d'intensité ΔI (intensités maximum sur les images optiques renormalisées), lues sur la figure 3.11, sont : $\Delta I(514 \text{ nm}) = 3.757$ et $\Delta I(647 \text{ nm}) = 2.724$, d'où un ratio de $\Delta I(514 \text{ nm})/\Delta I(647 \text{ nm}) = 1.38$, qui est proche du ratio des longueurs d'onde : 647/514 = 1.26. Le comportement en longueur d'onde lié à la diffusion est donc bien retrouvé ici, la fibre métallisée ne modifie donc pas le comportement optique en fonction de la longueur d'onde.

66 3. Microscopie optique de champ proche et dispositif expérimental

Dans une section précédente, nous avons donné l'équation (3.8) qui permet de calculer le champ diffusé par une surface faiblement rugueuse. En utilisant le profil de surface mesuré par le SNOM, nous pouvons donc calculer l'intensité diffusée par l'échantillon test. Pour illustrer ce premier résultat **numérique**, nous avons simulé l'intensité pour trois polarisations linéaires et pour une polarisation circulaire. Les calculs numériques sont obtenus dans les conditions suivantes : la hauteur de la pointe est de 10 nm, l'indice optique de l'aluminium à été pris en compte pour $\lambda = 500$ nm. Enfin, pour illustrer les effets de polarisation, 4 images optiques sont présentées, dans le mode collection/transmission, sur la figure 3.12, pour 4 états de polarisation incidente.



Fig. 3.12. Simulation numérique de l'intensité diffusée par un échantillon test $(2 \times 2 \,\mu\text{m}^2)$. Le profil de surface utilisé est présenté en haut à gauche, pour 4 polarisations indiquées sur chaque image.

Nous remarquons que nous retrouvons bien un profil optique dont le contraste est opposé à celui de la topographie. Dans le cas de la polarisation circulaire, l'image optique est très proche (opposée) de la topographie.

Dans les cas de polarisations linéaires, nous voyons que l'image optique est étirée dans la direction de la polarisation incidente[60].

Sur les images expérimentales (figure 3.11), nous n'observons pas d'étirement. Ceci semble cohérent avec le fait que la polarisation en sortie de fibre SNOM n'est plus linéaire. En faisant des analyses expérimentales de la direction de la polarisation en sortie de fibre, nous avons observé que lorsque la polarisation injectée dans la fibre est linéaire, la polarisation est elliptique en sortie.

3.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté le principe de la microscopie optique de champ proche. Après avoir rappelé le critère de Rayleigh, nous avons vu que ce sont les ondes évanescentes qui sont responsables de la formation des images en champ proche. Puis, nous avons détaillé les différentes parties expérimentales. Les différents types de configurations optiques ont été montrés. Le montage expérimental utilisé pour tous les résultats de cette thèse a été présenté.

Enfin, pour comprendre la formation des images, nous avons présenté un modèle perturbatif. Ce modèle nous permet de calculer le champ diffusé à partir d'un profil de surface mesuré. Quelques résultats, obtenus sur un échantillon test, ont permis de comparer simulation numérique et résultat expérimental.

Dans le chapitre suivant, nous allons utiliser le SNOM présenté, pour faire l'étude des films semicontinus métalliques.
Sommaire

4.1	Intro	Introduction et présentation des résultats théoriques 7	
4.2	Surfaces semicontinues d'or proches du seuil de percolation		73
	4.2.1	Dépendance en longueur d'onde / densité	74
	4.2.2	Influence de la polarisation sur la localisation des hot-spots	78
	4.2.3	Localisation des hot-spots	81
	4.2.4	Histogrammes des intensités : définition d'une intensité de référence	82
	4.2.5	Méthode par bloc de l'analyse de la PDF	84
4.3	Couch	nes granulaires d'argent	86
	4.3.1	Différences entre les nanostructures d'or et d'argent	87
	4.3.2	Champ proche optique pour différentes longueurs d'onde et facteurs de remplissage	88
	4.3.3	Bilan des courbes statistiques	91
4.4	Bilan	du chapitre	93

Les films semicontinus métalliques présentent de fortes absorptions qui ont été caractérisées dans le cas de l'or dans le chapitre 2. Ces échantillons sont le centre de nombreuses études linéaires et non-linéaires. D'après les modèles précédemment explicités, l'interaction de la lumière avec les grains métalliques qui composent la surface, induit des phénomènes de résonances plasmons. Dans le cas d'une surface composée de grains métalliques dispersés aléatoirement, ces résonances sont responsables d'une localisation des champs électromagnétiques en surface. Il en résulte un effet d'exaltation de l'intensité lumineuse en surface sur des zones sub-longueur d'onde.

Les échantillons étudiés ont déjà montré leur intérêt dans des expériences de Diffusion Raman Exaltée de Surface [77]. Une étude de l'intensité du signal Raman, en fonction de la quantité de métal déposé (en fonction du facteur de remplissage p), a été faite pour des monocouches moléculaires déposées sur ces surfaces. Il a été montré que le signal était plus important pour une concentration légèrement inférieure au seuil de percolation (p_c), pour un facteur de remplissage $p = p_c - 0.1$. Cependant, les champs exaltés en surface étant

évanescents, il est donc impossible d'avoir directement accès à la localisation des champs par des méthodes champ lointain.

Seule la microscopie optique de champ proche donne un accès direct à la répartition de l'intensité lumineuse en surface. De plus, une bonne résolution optique est nécessaire pour localiser la position des exaltations et pour comprendre l'influence de la longueur d'onde et de la polarisation. Les premières études en champ proche de ces échantillons furent réalisées en SNOM sans ouverture [79][80]. Ces premières études ont été faites pour différentes longueurs d'onde et plusieurs polarisations dans le lointain visible / proche InfraRouge. D'autres études, en mode PSTM, ont permis des analyses statistiques de ces exaltations et certaines caractéristiques propres des phénomènes d'exaltations ont été montrées et peuvent servir de référence [81][82].

Dans ce quatrième chapitre, nous allons dans un premier temps rappeler les différents comportements attendus et prédits par la théorie. Puis, nos films métalliques seront étudiés grâce à un montage de type SNOM à ouverture fonctionnant en transmission. Nous montrerons la mise en évidence de ces points chauds par cette technique, ainsi que l'influence de la longueur d'onde et de la polarisation incidentes. A partir de ces résultats, des analyses statistiques seront faites pour déduire des comportements typiques qui permettront de déduire le facteur d'exaltation. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des films d'argent pour plusieurs concentrations d'argent et, de même que pour l'or, nous verrons l'influence de la longueur d'onde et l'évolution des courbes statistiques sera présentée.

4.1 Introduction et présentation des résultats théoriques

Avant de présenter les résultats que nous avons obtenus, nous rappellons ici les résultats principaux obtenus numériquement à partir des différents modèles et présentons les phénomènes physiques qui ont lieu sur la surface de ces nanostructures. Le premier modèle élaboré par V. M. Shalaev et A. K. Sarychev, et décrit au chapitre 1, consiste à partir de l'équation de conservation de la densité de courant afin d'obtenir les potentiels fluctuants locaux. L'équation majeure qu'il faut résoudre est une équation aux valeurs propres du type $H\phi = \mathcal{F}\phi$, le hamiltonien H étant défini par les constantes diélectriques du métal ε_m et du milieu diélectrique environant ε_d . Les éléments diagonnaux sont $H_{ii} = \sum_j \varepsilon_{ij}$ et les éléments hors diagonnaux sont $H_{ij} = -\varepsilon_{ij}$. Le hamiltonien peut se réécrire $H = H' + i\kappa H''$ où le facteur de perte est : $\kappa = \text{Im}\{\varepsilon_m\}/|\text{Re}\{\varepsilon_m\}|$. Il est important de noter que la partie réelle de cet hamiltonien H' est le hamiltonien d'Anderson et donc correspond au problème de localisation d'Anderson [84]. Celui-ci suppose que tous les modes de plasmons de surface sont localisés : l'énergie se concentre en certains points précis de la surface et la durée de vie du mode est infinie. Or ces prédictions ne prennent pas en compte les pertes du métal qui sont contenues dans la partie imaginaire de l'hamiltonien. Ces pertes sont responsables d'une délocalisation partielle de certains modes. La coexistence de ces modes localisés et délocalisés a suscité quelques études par M. I. Stockman [85][86] et V. M. Shalaev [87][88][89].

Si nous nous intéressons aux propriétés statistiques des zones d'exaltations appellées "points chauds" ou "hot spots", une théorie scalaire de renormalisation peut être appliquée. Celle-ci permet d'estimer les fluctuations des champs dans les nanostrutures métalliques, au seuil de percolation, dans le cas d'un fort contraste entre les constantes diélectriques : $|\varepsilon_m| >> \varepsilon_d$ [90]. Les exaltations se localisent sur des zones de taille ξ_A (longueur d'Anderson)[91]. Pour chaque longueur d'onde, il existe une taille L_R telle que la zone définie par L_R entre en résonance avec la longueur d'onde excitatrice. La longueur de résonance L_R correspond à la taille moyenne des groupes de pics d'exaltation (voir figure 4.1). Au seuil de percolation, la longueur de résonance est :

$$L_R = a \sqrt{\frac{|\varepsilon_m|}{\varepsilon_d}},\tag{4.1}$$

où a représente la taille moyenne d'un grain. Il a été montré que le comportement du facteur d'exaltation η suit la loi :

$$\eta = \left| \frac{E_m}{E_0} \right| \sim \frac{\left| \operatorname{Re} \{ \varepsilon_m \} \right|^{3/2}}{\operatorname{Im} \{ \varepsilon_m \}}.$$
(4.2)

Remarquons que ce comportement est similaire à celui vu au chapitre 2 concernant une nanoparticule métallique unique. La distance moyenne ξ_e entre deux zones de résonance est donnée par :

$$\xi_e \sim a \frac{|\text{Re}\{\varepsilon_m\}|}{\sqrt{\text{Im}\{\varepsilon_m\}}}.$$
(4.3)

Cette distance représente la distance moyenne entre les groupes de pics d'exaltation. Quand la longueur d'onde augmente, le ratio de la partie réelle sur partie imaginaire de la constante diélectrique augmente. Alors, le facteur d'exaltation η et la distance moyenne ξ_e entre les

pics augmentent [91]. La figure 4.1 schématise les grandeurs présentées pour la méthode de renormalisation.



Fig. 4.1. Schéma de la renormalisation. Transition entre la résonance du grain $\operatorname{Re}\{\varepsilon_m\} = -\varepsilon_d$ et les multiples résonances $\operatorname{Re}\{\varepsilon_m\} << -\varepsilon_d$. ξ_A représente la longueur d'Anderson du grain. Schéma refait à partir de [80].

Les calculs numériques menés permettent de calculer la distribution des champs électromagnétiques en surface. Pour comprendre les propriétés de ces points chauds, il est utile de présenter deux méthodes classiques de l'analyse de ces zones sub-longueur d'onde :

1. Nous pouvons étudier le facteur d'exaltation moyen G (Calculé par V. M. Shalaev [84]) sur la surface (à ne pas confondre avec la valeur maximum des exaltations). Celui-ci est défini par $G = \langle |E(r)|^2 \rangle / E_0^2$, E_0 correspond au champ incident.



Fig. 4.2. Facteur d'exaltation théorique moyen $G = \langle |\mathbf{E}(r)|^2 \rangle / |\mathbf{E}_0|^2$ en fonction de la concentration p pour un film semicontinu d'argent pour trois longueurs d'onde différentes. Tiré de [84].

Les moyennes $\langle \rangle$ se font sur tous les points de la zone étudiée. Les courbes obtenues, à partir de résultats numériques, sont présentées par la figure 4.2 pour une surface d'argent. Le seuil de percolation a été fixé à $p_c = 0.5$. Nous remarquons que dans le visible $(\lambda = 0.5 \,\mu\text{m})$, pour une large gamme de concentration $|p - p_c| \sim 0.45$, nous trouvons des facteurs d'exaltations non négligeables de l'ordre de $G \simeq 90$. Quand la longueur d'onde augmente, le nombre d'amas métalliques susceptible d'entrer en résonance devient plus faible. Nous remarquons que les facteurs d'exaltation moyennés augmentent avec la longueur d'onde. Le **facteur moyen** G augmente faiblement, les exaltations sont donc plus importantes et moins nombreuses.

2. Une autre méthode d'analyse consiste à étudier les histogrammes d'intensité grâce à la PDF (Fonction de la Distribution de Probabilité ou Probability Distribution Function). La PDF nous renseigne sur les différents poids statistiques des coefficients d'exaltation. Celle-ci permet de visualiser les différents comportements optiques de ces échantillons en fonction de la longueur d'onde. Les différents poids statistiques des facteurs d'exaltation influencent la forme de la PDF. Plus la longueur d'onde augmente, plus nos échantillons présentent des exaltations importantes. Ainsi, la PDF devient de plus en plus assymétrique. Théoriquement, la forme de la PDF doit tendre vers une loi de type LogNormale [83] dont la décroissance pour les grandes valeurs d'intensité est une caractéristique des facteurs d'exaltation [82].

4.2 Surfaces semicontinues d'or proches du seuil de percolation

Nous allons maintenant analyser en champ proche optique les échantillons semicontinus d'or. Comme précisé au chapitre précédent, seul le mode collection est utilisé de manière à contrôler l'état de la polarisation incidente sur l'échantillon. Nous étudions une surface



Fig. 4.3. Image topographique d'une surface semicontinue d'or proche du seuil de percolation. Le facteur de remplissage est d'environ $p \simeq 59\%$.

d'or dont le facteur de remplissage, calculé à partir d'un cliché MET de la surface, est de

p = 0.59. Cette concentration se situe légèrement en dessous du seuil de percolation dont le facteur de remplissage est estimé à $p_c = 0.65$. La figure 4.3 montre une image topographique de la surface de l'échantillon obtenue par l'asservissement en Shear-Force du SNOM.

Nous remarquons que la hauteur maximum des amas est de 20.76 nm. Notons que la moyenne du profil de surface n'est pas nulle. Le diamètre moyen des amas est estimé à une vingtaine de nanomètres (voir chapitre 2). La rugosité calculée à partir de ce profil de surface est de $\sigma \simeq 2$ nm.

4.2.1 Dépendance en longueur d'onde / densité

Dans un premier temps, nous avons observé les exaltations de l'intensité lumineuse en surface. Nous allons imager les points chauds en fonction de la longueur d'onde incidente.

Les propriétés d'absorption de ces échantillons d'or ont été illustrées dans le chapitre 2. Les longueurs d'onde utilisées sont $\lambda = \{514, 568, 647\}$ nm, issues d'un laser Ar / Kr. La figure 4.4 présente l'absorption du film d'or étudié.



Fig. 4.4. Absorption d'une couche semicontinue d'or proche du seuil de percolation. Nous avons représenté la position des longueurs d'onde utilisées (+) : $\lambda = 647$ nm (croix rouge), $\lambda = 568$ nm (croix orange) et $\lambda = 514$ nm (croix verte).

D'après cette courbe, nous nous attendons à n'avoir qu'un phénomène de diffusion par la rugosité de surface pour 514 nm, celle-ci n'appartenant pas à la zone d'absorption liée aux plasmons, et pour les deux autres longueurs d'onde à avoir des exaltations des champs électromagnétiques.

Il faut donc distinguer les variations d'intensité liées purement à la diffusion de surface et celles liées aux exaltations résultant des plasmons. Nous précisons dans un premier temps, la

densité du nombre de points diffusants ainsi que le nombre de pics d'exaltation en fonction de la longueur d'onde. Puis, les résultats expérimentaux seront présentés.

A. Densité du nombre de centres diffuseurs et de points chauds en fonction de la longueur d'onde

Le nombre de points diffusants indépendants $N_{speckle}$ dans une zone éclairée en transmission est donné par la formule :

$$N_{speckle} = \frac{2\pi W}{\lambda^2},\tag{4.4}$$

où W est l'aire de la zone éclairée [92][93]. Plus la longueur d'onde augmente, plus le nombre de points diminue et donc le phénomène de diffusion tend vers zéro.

Quand nous allons imager les exaltations du champ électromagnétique en surface, nous voulons savoir comment évolue le nombre de points chauds ainsi que les facteurs d'exaltation sur la zone imagée. La grandeur importante est alors la distance inter-pics ξ_e puisque celle-ci est inversement proportionnelle au nombre de pics d'exaltation $N_{hot-spots}$.

$$N_{hot-spots} \propto \xi_e^{-1} \sim \frac{\sqrt{\mathrm{Im}\{\varepsilon_m\}}}{|\mathrm{Re}\{\varepsilon_m\}|}.$$
(4.5)

En utilisant un modèle de Drude simple, nous en déduisons le comportement asymptotique (aux grandes longueurs d'onde) du nombre de pics :

$$N_{hot-spots} \sim \sqrt{\frac{\gamma}{\omega_P^2}}\omega,$$
(4.6)

 γ est la constante de relaxation, ω_P est la pulsation plasma.

Le facteur d'exaltation η des champs électromagnétiques en surface, établi par V. M. Shalaev, est donné par :

$$\eta \sim \frac{\left[\operatorname{Re}(\varepsilon_m)\right]^{3/2}}{\operatorname{Im}(\varepsilon_m)}.$$
(4.7)

Comme pour la densité de points chauds, nous pouvons déduire le comportement asymptotique pour les grandes longueurs d'onde :

$$\eta \sim \frac{\omega_P}{\gamma} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\omega}{\omega_P} \right)^2 \right\}.$$
(4.8)

A partir de ces lois, nous déduisons qu'en augmentant la longueur d'onde, le nombre de points chauds diminuent et les facteurs d'exaltation augmentent .

B. Résultats expérimentaux

La figure 4.5 présente les résultats obtenus en champ proche optique pour les trois longueurs d'onde {514, 568, 647} nm sur la même zone topographique de $1 \,\mu m \times 1 \,\mu m$ présentée sur l'image 4.5 [94]. Les images sont présentées sous forme d'une carte 2D pour visualiser la résolution ainsi que la répartition lumineuse. Ces images sont présentées de la valeur minimum jusqu'à la valeur maximum de l'intensité mesurée pour chaque expérience. Ces trois mesures ont été obtenues consécutivement. Chaque carte est composée de 90000 points de mesure.



Fig. 4.5. Images topographique (en haut à gauche) et optiques $(1 \ \mu m \times 1 \ \mu m)$ obtenues en champ proche pour trois longeurs d'onde : $\lambda = 514 \text{ nm}, 568 \text{ nm}$ et 647 nm.

Nous observons que la répartition de l'intensité lumineuse est très différente d'une carte à l'autre. A 514 nm, d'après les courbes spectrophotométriques (figure 2.6 page 37 et figure 4.4), l'absorption est minimum. Les variations obtenues sont dues à la diffusion et sont donc faibles : moins de 1.6 d'amplitude mesurée. Nous pouvons comparer cette carte de diffusion à l'image topographique de la figure 4.5 et l'on remarque que le contraste optique est l'inverse de celui de la topographie. Lors du chapitre 3, nous avons expliqué la formation des images optiques en champ proche. Nous avons vu que l'intensité diffusée $I_{Diffusée}$ par un échantillon de rugosité moyenne σ , telle que $\sigma/\lambda < 5\%$, est : $I_{Diffusée} \propto \sigma/\lambda$. Le comportement en longueur d'onde a été validé expérimentalement pour un échantillon test de rugosité 5 nm. D'après l'image SNOM de la figure 3.11 (page 65), à $\lambda = 514$ nm, le maximum de l'intensité diffusée par l'échantillon test est de 3.757. Comparons les intensités diffusées par l'échantillon test et par l'échantillon d'or à $\lambda = 514$ nm. Le rapport des intensités est de $3.757/1.569 \simeq 2.39$ et le rapport des rugosités : 5/2 = 2.5, confirment et valident donc l'expression de l'intensité diffusée. Nous avons donc la possibilité de calculer l'intensité diffusée sur l'échantillon d'or pour différentes longueurs d'onde.

En augmentant la longueur d'onde, la lumière se localise en certains points entre les grains et les variations de l'intensité sont plus importantes. A 568 nm, nous observons que la diffusion de surface est toujours présente, nous retrouvons les contours des amas d'or. Cependant des zones d'intensité plus forte apparaissent et la répartition de l'intensité lumineuse est moins uniforme que précédemment. L'amplitude de variation de l'intensité est plus importante et vaut environ 4.7. Nous remarquons une séparation nette entre des zones de fortes amplitudes et des zones de variations plus faibles.

Finalement, la dernière image faite à 647 nm, présente les plus fortes variations : environ 7.3. La diffusion est encore présente mais semble plus faible. D'autre part, nous remarquons une absence totale de lumière sur des zones plus larges que la taille des amas d'or, ce qui proviendrait d'interférences destructives entre la diffusion et les champs exaltés. Cette remarque sera appronfondie par une étude statistique au chapitre 6. Une forte zone d'exaltation est située au centre de l'image. Les points lumineux ont des formes particulières et semblent entourer les amas d'or (nous détaillerons plus cette remarque dans une prochaine sous-partie).

Cette étude a montré que pour les films semicontinus d'or, nous avons accès à la diffusion par la rugosité de surface pour $\lambda = 514$ nm. Quand λ augmente, les variations de l'intensité lumineuse en surface augmente. Les points chauds observés sont situés entre les grains d'or et leur position dépend de la longueur d'onde utilisée.

4.2.2 Influence de la polarisation sur la localisation des hot-spots

Pour comprendre le comportement des points chauds en fonction de la polarisation, nous sommes restés sur la même zone topographique et avons cartographié l'intensité pour trois polarisations linéaires sur une zone de $1 \,\mu m \times 1 \,\mu m$ pour $\lambda = 647 \, nm$ (figure 4.6).



Fig. 4.6. Images SNOM topographiques et optiques $(1 \ \mu m \times 1 \ \mu m)$ obtenues à 647 nm pour trois polarisations croisées sur la même zone topographique pour un échantillon d'or proche du seuil de percolation. La polarisation incidente est donnée par une flèche entourée.

Les images topographiques ainsi que les images optiques associées en 2D et en 3D sont présentées pour trois directions de polarisation croisées à 45° les unes des autres. Les images 3D sont écrantées pour ne laisser apparaître que les pics d'exaltation les plus importants. Les deux images optiques du bas ont les mêmes échelles. D'autre part, l'échelle de l'image présentant les plus fortes exaltations, commence à la valeur maximum des deux autres images afin de visualiser les pics d'intensité les plus importantes parmi ces trois images. Les images topographiques présentent une légère dérive due à l'asservissement électronique des cales piezoélectriques.

Les amplitudes ne sont pas strictement identiques et nous observons que la surface recouverte par les zones d'exaltations fortes ne sont pas les mêmes suivant la polarisation. Pour la première polarisation, les pics d'exaltation sont plus fins, moins nombreux et plus intenses.

En comparant les images optiques et topographiques, nous remarquons deux types de points chauds. Certaines zones sembles invariantes en polarisation, les 3 pics au centre de la première image sont présents sur les deux autres images pour des polarisations différentes. En regardant la zone topographique associée, nous ne remarquons pas de forme particulière des amas d'or. D'autres zones sont fortement dépendantes vis à vis de la polarisation : par exemple la zone située en bas à droite pour la troisième polarisation. Cette zone est inexistante pour la première polarisation et semble apparaître pour la deuxième polarisation. En repérant la zone topographique correspondante, nous faisons la même remarque, à savoir que la forme des grains n'est pas particulièrement marquée.

Malheureusement, nous n'avons pas d'analyse en polarisation circulaire sur cette même zone et les études ont été poursuivies sur la zone présentée figure 4.7.



Fig. 4.7. Topographie $(2 \mu m \times 2 \mu m)$ obtenue en SNOM pendant l'acquisition de l'image optique de la figure 4.8 pour la polarisation circulaire droite. Le carré noir représente la même zone que sur l'image 4.8.

Une analyse optique en polarisation circulaire (figure 4.8) a quand même été réalisée sur une autre zone topographique (image 4.7). Puisqu'il y a toujours un décalage des topographies, nous repérons la même zone sur les figures 4.7 et 4.8 par un carré sur les images. Ce carré repère une zone où l'intensité optique est très forte (voir figure 4.8).



Fig. 4.8. Cartographies optiques en champ proche obtenues avec une polarisation circulaire droite (images du haut) et gauche (images en bas) sur un échantillon d'or pour p = 0.59. Les carrés représentent la zone topographique commune aux images 2D, de même pour la flèche et les images 3D.

Nous avons choisi de représenter les images optiques en 2D (pour distinguer les positions relatives des intensités) et 3D (pour mieux apprécier les amplitudes les plus importantes). Nous pouvons faire les mêmes observations que pour les polarisations linéaires : les champs fortement exaltés se situent entre les grains d'or (voir par exemple la zone encadrée) et certains pics ne bougent pas avec la polarisation. En revanche, les images 3D prouvent que les amplitudes relatives entre les pics sont différentes. Nous remarquons que la zone encadrée où l'intenité locale est très forte (zone indépendante en polarisation), correspond à une zone non recouverte de métal entourée par de gros amas (figure 4.7).

Cette dernière remarque peut être faite pour la série de résultats en polarisation linéaire de la figure 4.6. Certains pics qui semblent invariants en polarisation sont situés près de gros amas dont la forme est plus circulaire.

4.2.3 Localisation des hot-spots

Pour faire une analyse plus précise de la position des exaltations des champs en surface par rapport à la topographie, nous avons fait le traitement d'image suivant. Les images optiques sont écrantées pour ne laisser que les zones les plus exaltées, et nous avons superposé cette image sur l'image de la topographie. La topographie est représentée en noir et blanc comme sur les images MET. L'or est en noir et le diélectrique en blanc. La figure 4.9 présente le résultat de cette superposition pour deux longueurs d'onde et deux polarisations croisées.



Fig. 4.9. Superposition des exaltations les plus importantes (en rouge) sur la topographie associée (noir et blanc) sur une image de $1 \times 1 \,\mu m^2$. Un carré vert est dessiné afin de repérer la même zone de la surface sur chaque image. Les résultats sont obtenus sur un échantillon d'or, les grains d'or sont en noir et le diélectrique en blanc (même convention que les images MET du chapitre 1).

Nous avons repéré la même zone topographique par un carré vert, les intensités les plus importantes sont de couleur rouge. A 647 nm la zone exaltée en dessous du carré vert est la même pour les deux polarisations mais n'est pas présente pour $\lambda = 568$ nm. Il en est de même pour toutes les zones. Les zones résonantes sont donc plus sensibles en longueur d'onde qu'en polarisation.

Une analyse similaire avait été faite dans la référence [79], cette analyse consistait à faire de la spectroscopie en un point en faisant varier la longueur d'onde d'excitation de 700 nm à 770 nm. La largeur spectrale des pics d'exaltation avait été estimée à 10 nm. Deux courbes spectrales ont été tracées en deux points distants de 100 nm. Ces deux courbes sont différentes, ce qui a permis de démontrer une fois de plus que les phénomènes observés étaient dus à la localisation des champs en des zones sub-longueur d'onde.

Les études menées par S. Ducourtieux [95], ont démontré expérimentalement qu'un balayage d'environ 70 nm en longueur d'onde est suffisant pour décire l'apparition et la disparition d'une résonance en une zone donnée de la surface. Ses études ont été faites avec un laser Ti : Saphir dont la longueur d'onde variait de 720 nm à 790 nm par pas de 10 nm.

4.2.4 Histogrammes des intensités : définition d'une intensité de référence

Pour caractériser les facteurs d'exaltation et pour quantifier les résultats obtenus, nous avons réalisé les histogrammes d'intensité. Les cartographies faites nous donnent la distribution de l'intensité dans le plan I(x, y). Pour obtenir de meilleurs statistiques, nous avons fait des images avec un grand nombres de points (160000) sur des grandes tailles d'images $(5 \times 5 \,\mu\text{m}^2)$. Les images optiques et les PDFs ("Probability Distribution Function") sont présentées pour trois longueurs d'onde. La figure 4.10 présente les résultats obtenus. Les images présentées sont faites successivement, sur la même zone topographique.

Nous retrouvons les mêmes caratéristiques sur les images présentées, à savoir de faibles variations de l'intensité lumineuse à 514 nm due à la diffusion et quand nous augmentons la longueur d'onde, des variations de l'intensité de plus en plus grandes.

Puisque la distribution des hauteurs des grains métalliques sur la surface est aléatoire, la distribution de l'intensité diffuse est elle aussi aléatoire. Celle-ci doit être une loi Normale dans le cas d'un échantillon de faible rugosité (modèle perturbatif) [82]. La PDF calculée est bien une forme gaussienne centrée sur 1.35. Cette valeur correspond à la moyenne de l'intensité diffusée par la rugosité de surface. Quand nous augmentons la longueur d'onde,



Fig. 4.10. Images optiques $(5 \times 5 \,\mu\text{m}^2)$ et Densité de Probabilités associée obtenue en champ proche optique pour $\lambda = 514 \,\text{nm}, 568 \,\text{nm}$ et $647 \,\text{nm}$ sur un échantillon d'or (p = 0.59). La droite tracée pour $\lambda = 568 \,\text{nm}$ et $647 \,\text{nm}$ représente un ajustement exponentiel pour les grandes valeurs de l'intensité.

la distribution des intensités est modifiée et tend vers une loi LogNormale [82]. Cette loi (voir Annexe A) peut être approximée par une exponentielle, pour les plus grandes valeurs de l'intensité, dont la décroissance est une signature de fortes exaltations [83].

Nous pouvons définir le facteur d'exaltation comme le rapport entre l'intensité en surface et l'intensité incidente [91]. Une autre manière de définir le facteur d'exaltation consiste à considérer l'intensité diffusée par la surface comme intensité de référence. La diffusion moyenne par la surface est de 1.35 à 514 nm, cette intensité moyenne sera alors l'intensité de référence : $I_0 = 1.35$ pour cette même longueur d'onde. Nous avons validé précédemment que l'intensité de surface est inversement proportionnelle à la longueur d'onde. Pour obtenir les facteurs d'exaltation η , nous divisons donc l'intensité mesurée par l'intensité moyenne diffusée, en tenant compte de la longueur d'onde. C'est ainsi que nous avons obtenu les histogrammes des facteurs d'exaltation de l'intensité.

Finalement, nous présentons figure 4.11, un résultat obtenu avec le laser Ti :Saphir pour $\lambda = 720 \text{ nm}$ sur une image de 5 × 5 μ m². Cette image a été obtenue sur une zone différente des images précédentes.



Fig. 4.11. Image optique SNOM $(5 \times 5 \,\mu\text{m}^2)$ et PDF obtenue avec le laser Ti :S sur une couche d'or proche du seuil de percolation pour $\lambda = 720 \,\text{nm}$.

Sur cette figure, les variations de signal sont nettement plus importantes que pour les longueurs d'onde précédentes. Nous avons, comme énoncé précédemment, calculé l'intensité diffusée en utilisant la valeur de la longueur d'onde.

L'utilisation de la distribution des valeurs de l'intensité PDF nous a permis de déterminer une valeur de référence I_0 . Une autre méthode a été proposée pour déterminer I_0 , qui consiste a faire une analyse par bloc, la comparaison entre la méthode que nous proposons et celle donnée par S. Bozhevolnyi [82] est étudiée dans la section suivante. Néanmoins, le lien précis entre la décroissance exponentielle de la PDF et le facteur d'exaltation est toujours une inconnue. Une autre étude sera explicitée pour les surfaces d'argent en fonction de la concentration.

4.2.5 Méthode par bloc de l'analyse de la PDF

Dans cette sous partie, nous allons comparer l'analyse de la densité de probabilité que nous avons utilisé précédemment avec la méthode proposée par S. Bozhevolnyi [82] pour définir une intensité de référence. Expérimentalement, obtenir l'intensité de l'onde incidente est difficile, ainsi l'intensité de référence utilisée est l'intensité diffusée par la surface.



Fig. 4.12. Trois séries de résultats obtenues par SNOM en mode Collection / Transmission sur des échantillons granulaires d'or au niveau du seuil de percolation. De haut en bas : pour $\lambda = 514$ nm, 568 nm et 647 nm. Pour chaque longueur d'onde, nous avons évalué la PDF (Distribution des Probabilités) et nous avons calculé l'intensité de référence $\langle I \rangle_{calculée}$ par la méthode explicitée dans cette annexe en fonction de la taille du bloc a.

S. Bozhevolnyi et V. Coello [82] ont proposé une méthode pour identifier I_0 . Cette méthode consiste à faire plusieurs acquisitions de données par SNOM, de découper dans les images une matrice de côté a. Ensuite, il faut déplacer ce bloc sur toute la matrice initiale. Finallement pour chaque position du bloc découpé, nous calculons la moyenne et la référence sera définie comme la plus petite moyenne obtenue. Dans cette même référence, les auteurs ont défini la taille du bloc correspondant à la limite de résolution de l'image. Cette valeur étant difficile à évaluer, nous présentons la "valeur de référence" $\langle I \rangle_{calculée}$ obtenue en fonction de la taille du bloc a. La figure 4.12 présente les résultats obtenus à partir d'images de $4 \,\mu m \times 4 \,\mu m$ comportant 400 pixels de côté et obtenues sur la même zone topographique. Si la taille du bloc a vaut 1 pixel, alors la moyenne minimum obtenue est la valeur minimum de la matrice initiale, à savoir 1. A contrario, lorsque la taille a vaut la taille de la matrice initiale, il n'y a qu'une moyenne obtenue qui correspond à la valeur moyenne de la matrice. Cette valeur correspond à peu de chose près à la valeur la plus probable de la PDF.

La résolution du microscope, correspondant à une taille minimum observée optiquement, est estimée entre 50 nm et 70 nm. Sachant que 400pixels correspondent à une taille de 4 μ m, nous déduisons que la résolution de l'appareil est de 5 à 7 pixels. Pour ces tailles de pixel, la valeur de référence calculée est alors $\langle I \rangle_{calculée} = \{1.02, 1.12, 1.20\}$ pour respectivement $\lambda = \{514, 568, 647\}$ nm. Nous remarquons que cette valeur de référence augmente donc avec la longueur d'onde. Notons que cette évolution est contraire à une loi de diffusion en $1/\lambda$.

Afin de conclure cette comparaison, nous pouvons faire un point comparatif entre cette méthode proposée et la méthode que nous avons proposée précédemment. Statistiquement, lorsque l'échantillon granulaire est illuminé hors résonance ($\lambda = 514$ nm pour l'or au niveau du seuil de percolation), le seul phénomène physique est la diffusion par la rugosité de surface (environ 2 nm). Puisque la rugosité est faible, les variations de l'intensité diffusée sont petites (environ 1.6). Nous avons observé que pour un échantillon d'or et un échantillon test, que l'intensité diffusée à longueur d'onde constante est proportionnelle à la rugosité de surface. D'autrepart, en utilisant les résultats sur un échantillon test, nous avons observé que l'intensité diffusée suit bien une loi en $1/\lambda$.

Nous avons donc choisi de prendre l'intensité de référence comme étant la moyenne de l'intensité diffusée à $\lambda = 514$ nm pour une rugosité $\sigma = 2$ nm. Celle-ci vaut alors : $I_D = 1.3$. Pour toutes les variations de λ et σ , nous utiliserons la loi de l'intensité diffusée $I_D \propto \sigma/\lambda$.

Dans la méthode proposée par Bozhevolnyi [82], nous remarquons que pour $\lambda = 514$ nm, la valeur de référence est $I_D = 1.02$. Nous pouvons conclure que cette technique proposée pour normaliser les images SNOM sous estime la diffusion et donc surestime le facteur d'exaltation de champ.

4.3 Couches granulaires d'argent

Dans cette dernière partie, nous allons étudier les films semicontinus d'argent. De part leurs propriétés optiques, les films d'argent possèdent des facteurs d'exaltation plus importants que pour l'or. Cette propriété vient du fait que $|\text{Re}(\varepsilon)|$ est plus importante pour l'argent que pour l'or à longueur d'onde égale (voir chapitre 1). Les études que nous allons présenter ont été réalisées pour différentes concentrations en argent et pour trois longueurs d'onde incidentes. Après avoir mis en évidence l'aspect morphologique ainsi que les caractéristiques optiques en champ lointain, nous montrerons les images optiques obtenues. Enfin, comme pour l'or nous analyserons l'évolution des PDFs en fonction de λ et de la concentration.

4.3.1 Différences entre les nanostructures d'or et d'argent

Les nanostructures d'argent présentent les mêmes morphologies que l'or. Les conditions de dépôt sont différentes, les échantillons d'or sont fabriqués dans un bâti d'évaporation thermique tandis que les surfaces semi-continues d'argent sont élaborées dans un bâti de pulvérisation cathodique. Les surfaces d'argent ne sont pas protégées et une fois le dépôt fini, la couche peut être étudiée à l'air libre pendant deux jours environ. Après ce temps, une couche d'oxyde d'argent apparaît, la morphologie de la surface se modifie ainsi que les propriétés optiques. La figure 4.13 montre deux surfaces d'or et d'argent pour une concentration proche du seuil de percolation, ainsi que leur courbe d'absorption respective. Le seuil de percolation pour les films d'argent se situe vers $p_c \simeq 0.60$.



Fig. 4.13. Images topographiques (a) d'une couche d'or et (b) d'un échantillon d'argent proches du seuil de percolation obtenues par l'asservissement du SNOM. (c) Courbes d'absorption associées aux deux échantillons présentés.

Les structures d'argent sont plus petites que les amas d'or en moyenne, ce qui provient probablement des conditions différentes de dépôt. Les vitesses de dépôt sont de 0.017 nm/set 0.03 nm/s pour l'or et l'argent respectivement. Les substrats utilisés sont les mêmes et leur nettoyage suit le même protocole que celui présenté au chapitre 2. D'après l'image "shear-force", la rugosité calculée pour la couche d'argent est de $\sigma = 2 \text{ nm}$.

Les courbes d'absorption présentent le plateau de résonance (voir chapitre 2) attendu pour une structure proche du seuil de percolation. Nous remarquons que le minimum d'absorption vers 320 nm pour l'argent est inaccessible spectralement dans nos conditions expérimentales. Précisons qu'à basse concentration, le pic d'absorption se situe autour de 490 nm. La figure 4.14 est présentée comme point de repère pour les études SNOM que nous allons montrer.



Fig. 4.14. Courbes d'absorption des surfaces d'argent en fonction de la concentration en argent.

Les propriétés qui nous intéressent sont les suivantes. Le maximum d'absorption évolue d'un pic centré à 490 nm (p = 0.36), 500 nm (p = 0.44) et 530 nm (p = 0.52) vers un plateau s'étendant jusque dans l'InfraRouge (p = 0.60).

4.3.2 Champ proche optique pour différentes longueurs d'onde et facteurs de remplissage

Les études menées sur les films d'argent ont été obtenues dans les mêmes conditions que pour les échantillons d'or. De plus, nous avons effectué cette étude pour quatre facteurs de remplissage $p = \{0.36, 0.44, 0.52, 0.60\}$.Nous avons réitéré les expériences pour les longueurs d'onde du laser Ar / Kr : $\lambda = \{514, 568, 647\}$ nm. Contrairement à l'or, aucune longueur d'onde du laser Ar/Kr ne permet d'être en dehors de la zone de résonance plasmon.

Les images optiques de la figure 4.15 ont été faites et sont présentées pour deux longueurs d'onde $\lambda = 514$ nm et 647 nm.



Fig. 4.15. Images optiques SNOM de $1 \times 1 \,\mu\text{m}^2$ de surfaces semicontinues pour différentes concentrations p et pour deux longueurs d'onde.

Pour $\lambda = 514$ nm, le plasmon associé aux amas de plus petites tailles est excité. Nous savons que la résonance due aux grains métalliques est toujours présente : la condition de résonance étant $|\text{Re}\{\varepsilon_m\}| \ge \varepsilon_d$, l'égalité est satisfaite dans le cas d'un grain sphérique. D'après les courbes d'absorption de la figure 4.14, pour $\lambda = 514$ nm, l'échantillon est toujours résonant quelque soit la concentration. La résonance pour 514 nm est donc présente pour toutes les concentrations présentées. Les images de la figure 4.15 illustrent ces remarques. Nous ne notons pas de grandes évolutions de la structure des images, l'évolution des intensités est faible.

L'intensité moyenne de chaque image est supérieure à l'intensité diffusée par la surface. En effet nous avons vu dans le cas de l'or que la diffusion était d'un facteur $I_0 = 1.35$ pour $\lambda = 514$ nm. Le rapport des rugosités des surfaces d'argent et d'or mesurées en SNOM est de 0.93, nous supposerons que l'intensité diffusée par l'échantillon d'argent à 514 nm est de

1.25. Les variations à 514 nm sont donc bien supérieures à l'intensité moyenne diffusée. Nous remarquons que ces intensités sont proches des valeurs obtenues pour $\lambda = 568$ nm pour l'or.

Pour $\lambda = 647$ nm, pour la première concentration (p = 0.36), nous sommes dans la pente descendante du pic d'absorption lié aux résonances plasmons. En augmentant la concentration, l'excitation devient de plus en plus résonante. Les cartographies optiques présentent une évolution, dans la distribution et dans les valeurs d'intensité, en fonction de la concentration. Plus on se rapproche du seuil de percolation (tout en restant légèrement en dessous), plus les résonances et donc les exaltations sont intenses.

La figure 4.16 présente la courbe d'évolution de l'intensité maximum observée sur chacune des images SNOM en fonction de la concentration pour $\lambda = 514,568$ et 647 nm.



Fig. 4.16. Variations de l'intensité I_{Max} obtenues sur les images SNOM sur des surfaces semi-continues d'argent en fonction de la concentration pour $\lambda = 514$ nm, 568 nm et 647 nm.

Nous pouvons comparer cette courbe avec la courbe de la figure 4.2, obtenue numériquement par V. M. Shalaev, qui montre l'évolution du facteur d'exaltation moyen en fonction du facteur de remplissage et de la longueur d'onde. Nous retrouvons des comportements similaires pour l'intensité mesurée en fonction de la concentration pour les différentes longueurs d'onde. Nous ne pouvons pas comparer plus en détails nos résultats avec ces résultats numériques obtenus au niveau de la surface.

Pour $\lambda = 514$ nm, l'échantillon est toujours résonant. Cette longueur d'onde correspond à la résonance des petits amas sphériques. Aucune réelle évolution n'est observable. Il semble que proche du seuil de percolation, l'intensité est maximum.

En augmentant la longueur d'onde, les exaltations sont beaucoup plus importantes pour une concentration proche du seuil de percolation. Nous avons retrouvé ce comportement expérimentalement. L'intensité maximum sur chaque image augmente très fortement quand la concentration d'argent se rapproche du seuil de percolation.

4.3.3 Bilan des courbes statistiques

D'après les résultats précédents, l'excitation pour $\lambda = 514$ nm, donne des variations d'intensité faibles. Nous sommes donc dans un régime faiblement résonant [82]. En revanche pour $\lambda = 568$ nm et $\lambda = 647$ nm, l'excitation est faiblement résonante pour les basses concentrations et devient de plus en plus forte en augmentant la concentration. Nous allons analyser les histrogrammes d'intensités pour visualiser ces différents régimes de résonances. Les PDFs sont déduits des images SNOM présentées figure 4.17 en fonction de la concentration pour $\lambda = 514$ nm et 647 nm. Le facteur d'exaltation en intensité est obtenu en prenant comme référence l'intensité diffuse $I_{Diffusée}$ pour $\lambda = 514$ nm, soit $I_{Diffusée} = 1.35$.



Fig. 4.17. Statistiques PDF des intensités calculées à partir des données SNOM pour plusieurs concentrations en argent et longueurs d'onde.

Pour 514 nm, les PDFs ne présentent pas de grandes évolutions, le facteur maximum des exaltations est compris entre 1.6 et 3.5. Nous sommes dans un régime faiblement résonant. Puisque l'excitation est faiblement résonante, nous sommes dans un régime de transition

avec une distribution intermédiaire entre une loi Normale correspondant à la diffusion et une loi LogNormale correspondant à un régime résonnant. Les lois obtenues et présentées sur la figure 4.17 sont en bon accord avec les résultats présentés par S. I. Bozhevolnyi [82] (figure 4.18).



Fig. 4.18. Densités de probabilité PDF obtenues sur des échantillons granulaires métalliques : dans un régime de diffusion seule (\blacksquare) et dans un régime faiblement résonant (\bullet). Figure tirée de la référence [82].

Les lois de distribution présentées à 514 nm sont plus symétriques que celles obtenues à 647 nm. La symétrie des courbes diminuent de plus en plus avec la concentration. En effet, plus la concentration augmente plus l'excitation devient fortement résonante à 647 nm et donc les distributions des intensités sont modifiées pour tendre vers une loi LogNormale.

Pour chaque courbes statistiques, nous avons ajusté la PDF par une loi exponentielle f(I)pour les grandes valeurs des intensités :

$$f(I) = \exp(-\alpha I). \tag{4.9}$$

Les valeurs des coefficients α sont des signatures des facteurs d'exaltations [81][82]. Néanmoins, l'évolution ainsi que la relation physique avec la concentration et la longueur d'onde n'ont jamais été explicitées. Ainsi pour comprendre ces relations, nous avons tracé les courbes $\alpha(p, \lambda)$ sur la figure 4.19.

Ces graphiques, donnant le coefficient $\alpha(p, \lambda)$, montrent la "vitesse" avec laquelle le système rentre dans un régime fortement résonant. L'évolution dans le régime faiblement résonant est le plus lent, en effet les résonances à 514 nm sont similaires quelques soient les concentrations. Plus la longueur d'onde augmente et plus la pente de $\alpha(p)$ est grande. Il serait très intéressant de faire ces études avec beaucoup plus de concentrations et de longueurs



Fig. 4.19. Evolution du coefficient d'ajustement α en fonction du facteur de remplissage et de la longueur d'onde pour des films semicontinus d'argent.

d'onde, ce qui est *a priori* plus facile d'un point de vue numérique qu'expérimental. Un tel résultat peut être utile pour comprendre comment la pointe modifie ou non les exaltations des champs électromagnétiques mesurés en surface : est-ce que l'influence de la pointe évolue avec la morphologie de la surface ?

4.4 Bilan du chapitre

Les résultats expérimentaux, obtenus en microscopie optique de champ proche, confirment la présence d'exaltations du champ électromagnétique sur la surface de films semi-continus métalliques. Les exaltations sont localisées en des points chauds qui se situent entre les grains métalliques.

Dans le cas de nos structures aléatoires, les images SNOM montrent que ces exaltations ne sont observables qu'à partir d'une certaine longueur d'onde. En dessous de celle-ci, seule la diffusion due à la rugosité de surface est observée. A l'opposé, lorsque les résonances sont excitées, nous observons les phénomènes d'exaltation mais aussi toujours la diffusion de surface. De plus, en augmentant la longueur d'onde, la diffusion, toujours présente, tend à disparaître et les exaltations deviennent plus fortes. Ces résultats peuvent être analysés par la Distribution des Probabilités (PDF) des intensités. Cet histogramme, qui en présence de diffusion est une loi normale, tend vers une loi lognormale en présence d'exaltations. La décroissance de la lognormale devient de plus en plus lente quand la longueur d'onde augmente, signifiant ainsi que les intensités sont de plus en plus importantes.

Une analyse en polarisation a aussi été menée. L'influence de la polarisation n'est pas très bien expliquée, la majorité des études montrent des cartes de la distribution d'intensité en fonction de la polarisation mais sans réelle analyse. De plus les résultats obtenus, majoritairement en optique non linéaire, sont contradictoires [78][80][82]. D'une part, certaines expériences montrent que les zones d'exaltations sont invariantes en polarisation et d'autres études montrent le contraire [96][97]. Nos études montrent effectivement qu'il y a une compétition entre certaines zones qui semblent ne pas dépendre de la polarisation et d'autres zones qui en dépendent. Nous avons observé que les zones invariantes ont toujours des intensités importantes quelque soit la direction de polarisation. Ces comportements sont aussi très dépendants de la longueur d'onde. La présence de la diffusion de surface semble être liée à ces comportements en polarisation.

Enfin, dans la dernière partie que nous avons traitée, nous avons présenté des résultats similaires sur des couches d'argent pour plusieurs concentrations. Pour une concentration proche du seuil de percolation, les échantillons d'argent possèdent des facteurs d'exaltation plus importants que pour l'or. Ceci est attendu puisque la valeur absolue de la constante diélectrique de l'argent est plus grande que celle de l'or à longueur d'onde constante. L'évolution des intensités observées sur les structures d'argent en fonction de la longueur d'onde et de la concentration a été présentée. Nos résultats sont en accord avec les théories [91]. Pour une longueur d'onde proche de la résonance du grain, quelque soit la concentration, nous sommes toujours dans le même régime de résonance. Les courbes PDFs présentent peu d'évolution, leurs allures sont toujours symétriques. Pour une longueur d'onde plus grande, quand la concentration augmente (pour atteindre le seuil percolation), les excitations deviennent de plus en plus résonantes : les intensités augmentent donc. Nous observons une évolution des PDFs qui deviennent de plus en plus dissymétriques.

Troisième partie

Corrélations des champs diffusés et exaltés

5. Diffusion par la rugosité de surface : autocorrélation du "speckle"

Sommaire

5.1	Observation en champ lointain et intérêt de l'autocorrélation 98		
	5.1.1	Image de "speckle" en champ lointain	
	5.1.2	Structure de la fonction d'autocorrélation	
5.2	Résultats expérimentaux en champ proche optique 102		
5.3	Autocorrélations optiques simulées à partir d'une fonction de corrélation de		
	surface gaussienne 105		
	5.3.1	Modèle perturbatif	
	5.3.2	Transition champ proche - champ lointain	
	5.3.3	Anisotropie en champ proche	
	5.3.4	Lien entre les longueurs de corrélations topographiques et optiques, influence de	
		la distance sonde-échantillon	
	5.3.5	Bilan	
5.4	Simulations en utilisant un profil de surface mesuré et comparaison avec les		
	résultats expérimentaux 1		
	5.4.1	Modèle numérique	
	5.4.2	Influence de la hauteur et facteur d'anisotropie de la fonction d'autocorrélation112	
5.5	Conclusion du chapitre 117		

Nous avons vu au chapitre 4 que les résultats expérimentaux en SNOM sur les structures granulaires d'or peuvent présenter un comportement optique lié à la diffusion de surface quand les modes de résonances plasmons ne sont pas excités. D'autre part, quand ces modes plasmons sont excités, des exaltations localisées apparaissent superposées à une image de diffusion. Afin de comprendre les propriétés statistiques des images contenant des exaltations du champ électromagnétique, nous nous intéressons dans un premier temps à la diffusion de surface appellée "speckle". Nos structures étant aléatoires, nous allons chercher des grandeurs caractéristiques contenant des informations sur la distribution de l'intensité lumineuse.

Dans ce chapitre, nous allons présenter dans un premier temps les propriétés statistiques en champ lointain du "speckle". Nous en verrons la structure typique et nous montrerons

98 5. Diffusion par la rugosité de surface : autocorrélation du "speckle"

en quoi la fonction d'autocorrélation (ACF) optique est intéressante. Nous verrons le lien, entre la taille des grains composant la surface et la largeur de l'ACF, qui sera explicitée par une analyse de Fourier [99]. Dans une seconde partie, les résultats obtenus expérimentalement seront présentés. L'ACF de l'intensité diffusée, mesurée en champ proche, présente une anisotropie liée à la direction de la polarisation incidente. Nous verrons que les modèles présentés en champ lointain ne permettent pas d'expliquer les résultats expérimentaux. Pour comprendre nos résultats, nous avons calculé numériquement l'ACF de l'intensité en champ proche. Dans la troisième partie, nous utiliserons une surface de corrélation gaussienne (voir chapitre 2) pour obtenir des comportements typiques. Nous verrons que ce modèle ne permet pas de retrouver la même ACF de l'intensité que celle obtenue expérimentalement. Néanmoins, nous préciserons l'influence de l'état de polarisation sur l'ACF et nous verrons le lien entre les longueurs de corrélation topographique et optique. Enfin, dans la dernière partie, nous calculerons l'ACF de l'intensité à partir de l'intensité simulée. Celle-ci sera obtenue en utilisant un profil topographique réel mesuré. Nous comparerons les résultats expérimentaux et simulés.

5.1 Observation en champ lointain et intérêt de l'autocorrélation

5.1.1 Image de "speckle" en champ lointain

Avant de nous intéresser à notre problème en champ proche, nous allons détailler les propriétés optiques de la diffusion par un milieu stochastique, et nous montrerons en quoi l'étude de la fonction d'autocorrélation est pertinente.

Nous nous intéressons au problème de la diffusion de la lumière par un milieu aléatoire. Cette diffusion multiple de la lumière dépend des propriétés statistiques de l'hétérogéneité du milieu. On appelle figure de "speckle", la projection de l'intensité transmise (ou réfléchie) par un tel milieu sur un plan d'observation. Une telle figure est obtenue, par exemple, en éclairant un mur par un laser.

Ce phénomène se rencontre fréquemment en optique, dans les problèmes d'imagerie de surfaces rugueuses éclairées par un laser, dans la propagation de la lumière à travers l'atmosphère ainsi que dans le problème de bruit modal dans les fibres optiques [99].

99

Une figure typique de speckle obtenue en champ lointain en transmission est présentée figure 5.1. Sur cette figure, nous remarquons une structure aléatoire composée de points lumineux et sombres. Statistiquement, nous voyons que les points très lumineux ont des tailles équivalentes. Ceux-ci sont dénommés centres diffuseurs.



Fig. 5.1. Image de Speckle en champ lointain obtenue en éclairant avec un laser He-Ne un objet fractal. La dimension de l'image est d'environ 50 mm. Tiré de [98].

A partir d'une telle image, il est difficile de trouver des comportements typiques. Il est donc nécessaire, pour étudier une image de "speckle", d'introduire des méthodes statistiques afin de déterminer la taille des centres diffuseurs et d'analyser les variations du signal optique.

La grandeur que nous allons considérer est le champ transmis par une surface aléatoire. Cette surface est composée par exemple de grains dispersés aléatoirement. Nous avons vu au chapitre 2 que la morphologie de la surface peut être décrite par le profil de surface S. La statistique du premier ordre de S nous donne accès à la valeur moyenne de la hauteur. Nous avons vu que pour avoir des informations dans le plan de la surface, il est utile d'analyser les statistiques d'ordre 2 qui nous donnent la rugosité de surface ainsi que l'autocorrélation de la surface. Nous pouvons faire les mêmes remarques sur les propriétés optiques.

5.1.2 Structure de la fonction d'autocorrélation

Nous allons nous intéresser à la formation d'une image par un éclairage cohérent dans le cas de l'imagerie de Fourier [99]. Notre but ici est de voir quel est l'effet de la taille des grains diffuseurs sur la figure de "speckle". Considérons le montage d'imagerie de la figure 5.2.

Dans cette expérience, nous voulons faire l'image d'un objet par un montage de Fourier constitué ici d'une lentille. La dimension spatiale de la lentille est limitée par une pupille



Fig. 5.2. Montage d'imagerie de Fourier du speckle.

 p_0 qui représente la réponse impulsionnelle du système d'imagerie (ici l'ensemble pupillediffuseur). De plus, nous avons supposé que la lentille possède de petites aspérités en surface. Leurs propriétés statistiques (tailles moyennes des aspérités, rugosité ...) sont décrites par le coefficient de transmission $t_d(\rho)$, du diffuseur, en chaque point de coordonnée ρ [99] (chapitre 8, section 2). Ces considérations nous permettent de séparer la contribution des aspérités et la fonction de réponse du système d'imagerie. Le coefficient de transmission du champ, à travers le diffuseur, se sépare alors en 2 termes : une transmission moyenne t_0 et une partie variable $d(\rho)$ de moyenne nulle :

$$t_d(\boldsymbol{\rho}) = t_0 + d(\boldsymbol{\rho}). \tag{5.1}$$

 $d(\boldsymbol{\rho})$ est la partie fluctuante (contenant la phase du champ) communément appellée "*résidu* diffus". La réponse totale du système $p(\rho)$, en un point de coordonnée ρ quelconque, est : $p(\rho) = p_0(\rho)t_d(\boldsymbol{\rho}).$

Pour obtenir les informations sur la taille des grains du diffuseur, nous avons besoin de l'autocorrélation du diffuseur : $\Gamma_{dd} = \langle d^*(\boldsymbol{\rho})d(\boldsymbol{\rho} + \Delta \boldsymbol{\rho}) \rangle$. * signifie le complexe conjugué et la moyenne $\langle \rangle$ est faite sur tous les points de coordonnées ρ .

Dans le système d'imagerie considéré, nous observons sur l'écran la transformée de Fourier de la réponse du système : $\tilde{p}(\frac{\mathbf{r}'}{\lambda z_0})$. \mathbf{r}' représente la position sur l'écran (variables de Fourier des coordonnées $\boldsymbol{\rho}$) et z_0 est la distance entre la lentille et l'écran d'observation

L'autocorrélation de la réponse totale du système pupille-diffuseur sur l'écran est : $\Gamma_{\widetilde{p}\widetilde{p}}(\mathbf{r}'_1,\mathbf{r}'_2) = \langle \widetilde{p}^*(\frac{\mathbf{r}'-\mathbf{r}'_1}{\lambda z_0})\widetilde{p}(\frac{\mathbf{r}'-\mathbf{r}'_2}{\lambda z_0}) \rangle$, ~ représente la transformée de Fourier et la moyenne <> est faite sur \mathbf{r}' qui sont les coordonnées dans le plan de l'écran. Nous admettrons (voir la référence [99]), que sur l'écran, nous avons :

$$\Gamma_{\widetilde{p}\widetilde{p}}(\mathbf{r}_1',\mathbf{r}_2') = \widetilde{p}_0(\frac{\mathbf{r}_1'-\mathbf{r}_2'}{\lambda z_0})\widetilde{\Gamma}_{dd}(\frac{\mathbf{r}_1'}{\lambda z_0}),\tag{5.2}$$

La fonction d'autocorrélation, de la réponse du système, calculée dans le plan de l'écran est le produit de la transformée de Fourier de la pupille \tilde{p}_0 par la transformée de Fourier du diffuseur $\tilde{\Gamma}_{dd}$.

Nous savons d'après le théorème de **Wiener-Kintchine**, que la fonction d'autocorrélation et la densité spectrale de puissance forment une paire de Fourier. Ainsi, la fonction d'autocorrélation $\Gamma_{\tilde{p}\tilde{p}}$ du système total contient l'information sur la répartition de l'énergie diffusée. A partir de ces éléments de théorie, nous pouvons décrire une fonction d'autocorrélation typique de la diffusion par un système aléatoire, présentée sur la figure 5.3.



Fig. 5.3. Figure typique de la fonction d'autocorrélation dans le cas d'une structure aléatoire. D'après [99].

Dans un système d'imagerie classique, la pupille p_0 représente la réponse de l'appareil. A partir de l'équation (5.2), la fonction d'autocorrélation contient la tâche de diffraction de la pupille \tilde{p}_0 et un terme lentement variable $\tilde{\Gamma}_{dd}$ (la taille des grains diffuseurs est beaucoup plus petite que la longueur d'onde), le spectre de la partie diffuse du diffuseur.

Au chapitre 2, nous avons vu que la largeur de la fonction de corrélation de la surface, correspond à la taille moyenne des grains. On admettra alors que la largeur du lob central de $\Gamma_{\tilde{p}\tilde{p}}$ représente la taille moyenne des "grains de speckle". Le "halo diffus" (voir figure 5.3) représente les fluctuations optiques du diffuseur. La largeur de ce halo nous donne la taille moyenne sur laquelle s'étend le "speckle".

5.2 Résultats expérimentaux en champ proche optique

Le modèle précédent, nous a permis de voir en quoi l'étude de la fonction d'autocorrélation, de la réponse du "speckle", est pertinente. Dans cette partie, nous allons maintenant utiliser les fonctions d'autocorrélation (ACF), pour révéler les grandeurs statistiques de l'intensité diffusée par nos structures semi-continues.

Nous utiliserons les résultats présentés au chapitre 4. Nous savons donc, pour les structures granulaires d'or proches du seuil de percolation, que les images SNOM faites à $\lambda = 514$ nm ne sont dues qu'à la diffusion. Nous allons donc utiliser ces images par analyser le phénomène de diffusion seule.

La fonction d'autocorrélation est calculée à partir des données optiques expérimentales. A chaque point de l'image est associée une intensité I(x, y). La fonction d'autocorrélation est calculée par la formule suivante : $C(\Delta x, \Delta y) = \langle \delta I(x, y) \delta I(x + \Delta x, y + \Delta y) \rangle$ où $\delta I(x, y) = [I(x, y) - \langle I(x, y) \rangle] / \langle I(x, y) \rangle$. $\langle \rangle$ représente la moyenne spatiale sur la distribution de points de la matrice. Cette définition est strictement la même que celle utilisée au chapitre 2.

La figure 5.4 présente un résultat d'analyse du speckle en champ proche. L'échantillon d'or granulaire est illuminé en champ lointain, en transmission à $\lambda = 514$ nm. La polarisation incidente est linéaire et est indiquée par une flèche. Sur cette figure, nous avons présenté la zone topographique ainsi que la cartographie optique obtenues en SNOM, de taille $2 \times 2 \,\mu \text{m}^2$. A partir de la carte des intensités, nous avons calculé la fonction de corrélation, que nous avons normalisée, en 2D et 3D.

L'image optique de champ proche (mode Transmission/Collection) de la figure 5.4 est semblable à une image typique de Speckle illustrée par la figure 5.1. Nous avons une distribution aléatoire de points lumineux, ces centres diffuseurs semblent avoir une taille de quelques dizaines de nanomètres. L'image optique semble être légèrement étirée dans la direction verticale.

La fonction d'autocorrélation de l'intensité présente une anisotropie dont l'axe principal est parallèle à la direction de la polarisation incidente. La partie centrale de la fonction de





Fig. 5.4. Images topographique et optique en SNOM $(2 \times 2 \,\mu m^2)$ en mode Transmission / Collection d'une surface semi-continue d'or proche du seuil de percolation. Les figures du bas présentent les cartes de corrélation 2D et 3D associées à l'image optique. La direction de la polarisation incidente est précisée par une flèche.

corrélation est beaucoup plus étirée dans la direction parallèle au champ incident. Dans la direction perpendiculaire, la partie centrale est plus petite et la structure est périodique. L'image en 3D des corrélations, nous permet de voir que l'amplitude de ces oscillations est beaucoup plus faible que le pic central.

Au chapitre 2, nous avons vu que les fonctions de corrélation des profils de surface sont isotropes. Ainsi, la forme particulière de la fonction de corrélation optique n'est pas un artefact et est donc due à un phénomène de diffusion. Nous avons vu dans la partie précédente que la fonction de corrélation d'une figure de "speckle" est limitée par le système d'imagerie (réponse impulsionnelle du microscope) ainsi que par la taille des grains diffuseurs.

Ainsi, la fonction de corrélation de l'intensité observée est limitée par la longueur d'onde, la résolution du SNOM ainsi que par la longueur de corrélation ξ du profil de surface.

Pour comprendre plus précisément et pour pouvoir déduire les valeurs des différentes longueurs, nous avons tracé sur la figure 5.5 la fonction de corrélation associée à la figure 5.4 suivant les deux axes principaux. Deux courbes ont été tracées, respectivement dans la direction parallèle au champ incident $C(\Delta y)$ et dans la direction perpendiculaire $C(\Delta x)$.


Fig. 5.5. Courbes de corrélation déduites à partir de la carte d'autocorrélation de la figure 5.4 dans les deux directions : $C(\Delta y)$ parallèlement au champ incident et $C(\Delta x)$ dans la direction perpendiculaire.

Ces courbes illustrent les remarques précendentes. Il faut définir deux longueurs de corrélation, dans chacune des directions, que nous noterons $L_c^{\Delta x}$ et $L_c^{\Delta y}$ (largeur à mi-hauteur) pour les courbes $C(\Delta x)$ et $C(\Delta y)$ respectivement. La largeur à mi hauteur des courbes nous donne : $L_c^{\Delta x} \simeq 33$ nm et $L_c^{\Delta y} \simeq 50$ nm. La période de $C(\Delta x)$ est d'environ 140 nm.

Il existe de nombreux modèles analytiques en champ lointain du speckle [100][101][102].

Ces modèles expliquent la structure oscillante de la fonction d'autocorrélation. Les oscillations provienent de la périodicité spatiale de l'onde incidente. La décroissance de la fonction d'autocorrélation est limitée par la résolution en champ lointain. Ainsi la périodicité et la longueur de corrélation sont égales à la longueur d'onde. Nos résultats expérimentaux montrent que la longueur de corrélation ainsi que la période des oscillations sont très sub-longueur d'onde. Les modèles de champ lointain ne permetent pas de valider les valeurs expérimentales.

De plus, la structure de l'ACF de l'intensité diffusée en champ proche est anisotrope. Les deux directions Δx et Δy présentent des comportements différents. $C(\Delta x)$ présente une décroissance rapide avec des oscillations. Dans la direction Δy , la courbe des corrélations est proche d'une fonction exponentielle pour les distances inférieures à 150 nm.

Les modèles champs lointains sont des modèles scalaires et aucune anisotropie existe. Il est donc impossible d'utiliser ces modèles pour ajuster nos courbes de champ proche.

Pour comprendre plus en détail l'origine de cette anisotropie ainsi que pour voir l'influence des propriétés de surface sur celle-ci, nous avons utilisé des modèles adaptés au champ proche. Dans un premier temps, nous prendrons un modèle utilisant une fonction de corrélation de surface gaussienne. Dans un second temps, nous utiliserons le profil de surface déduite de l'expérience.

5.3 Autocorrélations optiques simulées à partir d'une fonction de corrélation de surface gaussienne

Nous venons de voir que la fonction d'autocorrélation (ACF) de l'intensité n'est pas bien décrite par des modèles de champ lointain. Ces modèles font des approximations (modèles scalaires, en champ lointain, limite du faible désordre, diffusion faible ...) [100] et donnent en moyenne le comportement de l'ACF. En champ proche, il faut tenir compte des ondes évanescentes pour comprendre le comportement optique local de l'échantillon. Dans cette partie, nous utilisons un modèle qui donne l'expression de l'ACF optique en fonction de l'ACF de la topographie [106].

Nous allons dans un premier temps expliciter le modèle utilisé. Ce modèle sera ensuite utilisé pour déduire la longueur de corrélation optique L_c . Puisqu'en champ proche la distance d'observation z joue le rôle de filtre spatial, nous allons préciser son influence sur l'ACF. C'est pour cela que la seconde partie explicitera la transition en fonction de z entre le champ proche et le champ lointain. Puisque les modèles de champ lointain ne tiennent pas compte de l'état de polarisation, cette transition sera étudiée pour une polarisation circulaire. Enfin, nous changerons l'état de polarisation et prendrons une polarisation linéaire. Nous verrons que nous retrouvons bien l'anisotropie de l'ACF en champ proche et nous définirons deux longueurs de corrélation optique L_c . Pour finir, nous étudierons le lien entre les longueurs de corrélation optique et topographique pour plusieurs distances entre la pointe et l'échantillon.

5.3.1 Modèle perturbatif

Nous allons utiliser un modèle numérique qui relie la fonction de corrélation du profil de surface et l'autocorrélation de l'intensité diffusée. L'autocorrélation du profil de surface a été présentée au chapitre 2 et nous avons vu que, dans un premier temps, elle peut être approximée par une fonction gaussienne.

Plusieurs expériences et modèles numériques ont montré [104][105] qu'en champ proche optique, les comportements prédits par les modèles en champ lointain ne sont plus valables. Nous avons vu expérimentalement que la fonction d'autocorrélation optique présente une longueur de corrélation (la largeur du pic central) beaucoup plus petite que la longueur d'onde utilisée. De plus, des effets de polarisation, dus à la présence d'ondes évanescentes, 106 5. Diffusion par la rugosité de surface : autocorrélation du "speckle"

ont été présentés. La distance d'observation z est donc un nouveau paramètre de la fonction de corrélation.

Il a été montré [106] qu'il existe une relation entre la fonction d'autocorrélation de la surface $\Gamma_{SS}(R) = \langle S(r)S(r+R) \rangle_r$ et de l'intensité $\Gamma_{II}(R)$. Considérons une surface de rugosité $\sigma = \sqrt{\langle S(r)^2 \rangle_r}$ et de moyenne nulle $\langle S(r) \rangle_r = 0$. La répartition d'intensité en chaque point r de la surface est exprimée par $I(r) = I^{(0)} + I^{(1)}(r)$ où $I^{(0)}$ est le terme spéculaire constant et $I^{(1)}$ est le terme diffus contenant les variations spatiales dues aux ondes évanescentes (voir l'équation (3.8) du chapitre 3).

D'après la référence [106], il a été montré que l'expression perturbative de l'ACF de l'intensité prend la forme suivante :

$$\Gamma_{II}(\mathbf{u},z) = \left[I^{(0)}\right]^2 + \sigma^2 \int H(\mathbf{k}_{//},z) \widetilde{\Gamma}_{SS}(\mathbf{k}_{//}) \exp(i\mathbf{k}_{//}\cdot\mathbf{u}) d\mathbf{k}_{//}, \tag{5.3}$$

où le filtre optique $H(\mathbf{k}_{//}, z_0)$ est donné dans l'article [106] (l'expression exacte sera donnée en Annexe). $H(\mathbf{k}_{//}, z)$ est une fonction de transfert qui contient les différentes contributions optiques. Cette fonction est reliée au tenseur de Green pour une interface [107] et contient la dépendance de la polarisation, de la longueur d'onde ainsi que l'influence de la distance z du plan d'observation. En d'autre terme, le filtre $H(\mathbf{k}_{//}, z_0)$ contient toutes les informations optiques sur le mode d'illumination de l'échantillon.

Nous voyons qu'en champ proche optique, les statistiques de l'intensité sont très fortement reliées aux propriétés statistiques de la surface par le terme $\tilde{\Gamma}_{SS}(\mathbf{k}_{//})$. Nous avons vu au chapitre 2, que l'autocorrélation du profil de surface peut être approximée par une gaussienne :

$$\Gamma_{SS}(\Delta x, \Delta y) = \langle S(x, y)S(x + \Delta x, y + \Delta y) \rangle = \exp(-(\Delta x^2 + \Delta y^2)/\xi^2), \quad (5.4)$$

où ξ est la longueur de corrélation de la topographie. Ainsi, nous pouvons facilement faire varier la longueur de corrélation topographique. Nous pouvons donc voir l'évolution des propriétés optiques en fonction de la taille des grains composant la surface. Les résultats obtenus par ce calcul sont présentés dans la partie suivante.

5.3.2 Transition champ proche - champ lointain

Nous avons vu au chapitre 3, que la distance entre la sonde et l'échantillon joue le rôle de filtre spatial de l'intensité détectée. Nous nous attendons donc à ce que la fonction d'autocorrélation dépende fortement de la distance d'observation.

Pour comprendre comment évolue la fonction d'autocorrélation optique avec la distance d'observation, nous l'avons calculé à partir des équations (5.3) et (5.4). Les paramètres utilisés sont : une polarisation incidente circulaire en incidence normale, en transmission pour $\lambda = 500$ nm. L'objet est supposé de taille sub-longueur d'onde : $\xi = 20$ nm. L'indice optique utilisé est celui de l'or n = 0.84 + 1.84i. Les résultats sont présentés sur la figure 5.6.



Fig. 5.6. Figure d'autocorrélation pour une polarisation incidente circulaire pour trois hauteurs $z = \lambda/100$, $\lambda/10$ et λ pour une longueur d'onde $\lambda = 500$ nm et un indice de n = 0.84 + 1.84i. La longueur de corrélation topographique est $\xi = 20$ nm. La dernière courbe (en champ lointain) est ajustée par une fonction $\sin(k_0 \Delta R)/k_0 \Delta R$.

108 5. Diffusion par la rugosité de surface : autocorrélation du "speckle"

L'influence de la distance z entre le plan d'observation et l'échantillon est très critique comme pour la formation des images [108]. Il faut noter que les échelles sont différentes en fonction de la hauteur. Nous avons pris cette représentation, pour pouvoir comparer l'évolution de la fonction d'autocorrélation, avec l'évolution de la réponse impulsionnelle de l'intensité $f(\mathbf{k}_{//}, 0, z_0)$ de la référence [108] (figure 8 page 164).

Pour mieux apprécier l'évolution de la partie centrale de la fonction d'autocorrélation, nous avons superposé les courbes sur la figure 5.7.



Fig. 5.7. Evolution de la fonction d'autocorrélation pour une polarisation circulaire pour plusieurs hauteurs.

La largeur du pic central, qui définit la longueur de corrélation, augmente avec la hauteur. Nous remarquons que pour $z = \lambda/10$, celle-ci est saturée. En champ proche, $z < \lambda/10$, la longueur de corrélation est très sub-longueur d'onde. Dans le cas présent, la longueur de corrélation vaut $L_c = 60$ nm pour une hauteur de $z = \lambda/100$.

En revanche, en champ lointain, L_c est limitée par la longueur d'onde. La largeur du lob central de l'ACF est limitée par le critère de Rayleigh, soit : $2L_c = \lambda/2$ et vaut $L_c \simeq 125$ nm. Nous remarquons que la structure oscillante a pour période λ et que la forme de l'ACF représente une onde sphérique. En champ lointain, l'objet peut être considéré comme un objet ponctuel ($\xi = 20$ nm) et la fonction d'autocorrélation représente l'onde rayonnée, en champ lointain, par un dipôle.

5.3.3 Anisotropie en champ proche

Nous venons de présenter l'évolution de l'ACF de l'intensité diffusée en fonction de la hauteur. Nous allons présenter l'influence de la polarisation linéaire. Pour nous affranchir des effets de filtrage, nous avons calculé l'ACF, par l'équation (5.3), très près de la surface.

Nous avons vu, dans les résultats expérimentaux, qu'en champ proche optique, la fonction d'autocorrélation (ACF) est anisotrope pour une polarisation linéaire. La démonstration de l'anisotropie de l'ACF en optique de champ proche, a été montrée numériquement dans le cas d'une surface aléatoire diélectrique [105].

Nous allons voir que pour un profil de surface d'autocorrélation gaussienne (profil qui ne peut pas exister réellement), avec une polarisation linéaire incidente, le profil de l'ACF optique est anisotrope. Le résultat de la figure 5.8 illustre un calcul fait pour les paramètres suivants : $\lambda = 500$ nm, n = 0.84 + 1.84i (indice de l'or à $\lambda = 500$ nm), z = 1 nm et $\xi = 15$ nm.



Fig. 5.8. Fonction d'autocorrélation pour une polarisation linéaire indiquée pour z = 1 nm, $\xi = 15$ nm, $\lambda = 500$ nm et n = 0.84 + 1.84i. (a) : courbe tracée dans la direction du champ incident. (b) : courbe tracée perpendiculairement. En pointillés, sont tracés des ajustements exponentiels.

L'anisotropie de l'ACF de l'intensité est très prononcée. D'après les courbes tracées dans la direction du champ $C(\Delta x)$ et perpendiculairement $C(\Delta y)$, nous déduisons deux longueurs de corrélation pour ces 2 directions respectivement : $L_c^x = 80$ nm et $L_c^y = 30$ nm. On constate que le ratio de ces deux longueurs, caractérisant l'anisotropie, est d'environ 2.6.

Pour ces deux courbes, nous avons présenté des lois exponentielles en pointillés. Nous remarquons que la courbe $C(\Delta x)$ est très bien ajustée. Pour $C(\Delta y)$, l'ajustement exponentiel est assez bon pour les courtes distances telles que $\Delta y < 70$ nm.

Ce modèle numérique montre qu'effectivement la fonction d'autocorrélation est **anisotrope** dans le cas d'une polarisation linéaire. En revanche, les **oscillations sub-longueur d'onde** que nous avons observées expérimentalement sont inexistantes sur ces résultats numériques. Dans la section suivante, nous allons présenter les courbes d'évolution de la longueur de corrélation en fonction de la distance d'observation et voir si l'on peut retrouver des valeurs proches des valeurs expérimentales.

5.3.4 Lien entre les longueurs de corrélations topographiques et optiques, influence de la distance sonde-échantillon

Pour avoir une vue d'ensemble des propriétés d'anisotropie de la diffusion aléatoire par le profil de surface, les corrélation spatiales des intensités transmises ont été calculées en fonction de la longueur de corrélation topographique ξ , pour plusieurs altitudes d'observation z. Les calculs ont été menés pour une surface d'or de corrélation gaussienne à $\lambda = 500$ nm, la polarisation incidente est linéaire comme dans la section précédente. Les courbes de la figure 5.9 présentent les résultats obtenus.



Fig. 5.9. Evolution des longueurs de corrélations optiques L_c en fonction de la longueur de corrélation topographique ξ pour plusieurs distances d'observation z dans le cas d'une polarisation linéaire. $\lambda = 500$ nm, n = 0.84 + 1.84i. (a) : dans la direction parallèle à la direction du champ incident. (b) : dans la direction perpendiculaire.

Nous voyons sur la figure 5.9 que la longueur de corrélation L_c (longueur de décroissance de la fonction de corrélation à mi-hauteur) est toujours plus grande dans la direction parallèle à la polarisation incidente (courbe (b)).

L'évolution de la longueur de corrélation optique L_c en fonction de ξ est linéaire pour les faibles hauteurs z < 50 nm. Le rapport entre L_c dans les deux directions est d'environ 2.6. Nous voyons que plus la distance d'observation augmente et plus les longueurs de corrélations L_c sont grandes. Nous nous appercevons que L_c sature plus vite dans la direction parallèle que perpendiculaire.

D'après les résultats de la littérature [104][105], nous savons qu'en champ lointain tel que $z \ge \lambda/2$, l'anisotropie vue en champ proche n'est plus présente et la longeur de corrélation est supérieure à la résolution optique en champ lointain $L_c > \lambda/2$.

Nous venons de présenter l'évolution de L_c en fonction de ξ pour différentes hauteurs. Essayons de voir si les valeurs obtenues sont proches de l'expérience. Expérimentalement, nous savons que la hauteur de la pointe est d'environ z = 10 nm et que la longueur de corrélation du profil de surface est de $\xi = 15$ nm. D'après les courbes que nous vennons de tracer $L_c = 70$ nm et 180 nm dans les deux directions. Expérimentalement, nous avons obtenu $L_c = 33$ nm et 50 nm respectivement. Les valeurs ne concordent pas et le facteur d'anisotropie (rapport des deux longueurs) n'est pas le même : 2.6 (numériquement) contre 1.5 (expérimentalement). Ces différences, sont-elles dues aux limites du modèle perturbatif ou de la corrélation de surface gaussienne? Nous essaierons de répondre à cette question dans la partie suivante.

5.3.5 Bilan

Nous venons d'étudier les comportements en champ proche optique de la diffusion de "speckle" par la fonction d'autocorrélation. Les résultats numériques ont été obtenus avec un modèle de Fourier reliant l'autocorrélation topographique et optique. Pour obtenir des évolutions typiques, nous avons choisi de prendre une corrélation de surface gaussienne (pour voir le lien direct entre ξ et L_c), en sachant que dans la réalité (voir le chapitre 2) elle ne peut pas exister.

En champ proche, l'intensité est corrélée sur une distance L_c sub-longueur d'onde et est limitée par la longueur de corrélation topographique. A contrario, en champ lointain, L_c est limitée par le critère de Rayleigh et donc par la longueur d'onde.

De plus, en champ proche, l'intensité diffusée est très directionnelle. Une des conséquences directe est une forte anisotropie de l'ACF dont l'axe principal est parallèle à la direction de polarisation.

Néanmoins, en comparant les résultats de cette section aux résultats expérimentaux, nous voyons que le profil de corrélation gaussien de la surface lisse la fonction d'autocorrélation optique. La sous-structure périodique de l'ACF de l'intensité, observée expérimentalement, n'est pas présente sur les résultats simulés. Les ordres de grandeurs, obtenus par ce modèle gaussien, sont aussi très différents des résultats expérimentaux.

Dans la partie suivante, nous allons améliorer la concordance entre les résultats numériques et expérimentaux. Pour cela, nous calculerons directement l'intensité diffusée par le profil de surface mesuré. Nous calculerons alors, l'ACF de l'intensité à partir de l'intensité simulée.

5.4 Simulations en utilisant un profil de surface mesuré et comparaison avec les résultats expérimentaux

5.4.1 Modèle numérique

Nous allons maintenant calculer l'intensité en champ proche au moyen des méthodes perturbatives (précédement présentées au chapitre 3). Nous allons utiliser le profil de surface S(r) mesuré en chaque point r, par l'asservissement électronique du SNOM. L'intensité est calculée à partir du champ diffusé en transmission :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_{//},z) = T\mathbf{e}_{inc} + \frac{k_0^2}{4\pi^2} (n_3^2 - n_1^2) T \int \overleftarrow{G}(\mathbf{k}_{//}) \mathbf{e}_{inc} \widetilde{S}(\mathbf{k}_{//}) e^{i\gamma_1(\mathbf{k}_{//})z} \exp(i\mathbf{k}_{//}\cdot\mathbf{r}_{//}) d\mathbf{k}_{//}, \quad (5.5)$$

où T est le coefficient de transmission de Fresnel, \mathbf{e}_{inc} le champ incident. Les indices 1 et 3 représentent, respectivement, le milieu extérieur et le milieu constituant le matériau étudié. Les fréquences spatiales de la surface sont notées $\mathbf{k}_{//}$. Le champ est calculé à l'altitude z et l'état de polarisation intervient dans la projection du tenseur de Green \overleftarrow{G} sur le champ incident \mathbf{e}_{inc} . L'expression exacte du tenseur de Green est donnée en Annexe. Le profil de la surface intervient par le biais de sa transformée de Fourier $\widetilde{S}(\mathbf{k}_{//})$. Finalement, $\gamma_1(\mathbf{k}_{//}) = [(n_1k_0)^2 - k_{//}^2]^{1/2}$.

Dans un premier temps, nous calculons l'intensité diffusée par la surface et nous montrerons la dépendance de l'intensité et de ses corrélations en fonction de la distance d'observation.

5.4.2 Influence de la hauteur et facteur d'anisotropie de la fonction d'autocorrélation

Le profil de surface mesuré simultanément par le microscope optique de champ proche, régulé en shearforce, est utilisé pour simuler la distribution de l'intensité à différentes hauteurs. Les résultats sont présentés sur la figure 5.10. La polarisation de l'onde incidente est linéaire et est indiquée sur les images.



Fig. 5.10. Profil de surface mesuré en SNOM S(r) et cartographie optique simulée à partir de S(r) pour trois hauteurs différentes z = 1 nm, 10 nm et 100 nm sur des zones de $1 \times 1 \mu \text{m}^2$. A droite, les fonctions d'autocorrélation de la surface et des intensités sont présentées sur des tailles de $500 \times 500 \text{ nm}^2$. Les constantes numériques sont les suivantes : la polarisation est linéaire (indiquée par des flèches), l'indice optique est $n_3 = 0.9 + 2i$ à $\lambda = 520 \text{ nm}$.

Afin d'analyser les résultats, nous avons calculé pour chaque carte optique et topographique, les fonctions d'autocorrélation. La fonction de corrélation topographique a été présentée à titre comparatif. Notons que celle-ci est isotrope.

114 5. Diffusion par la rugosité de surface : autocorrélation du "speckle"

Cette fois, avec ce modèle, nous observons bien les oscillations de la fonction de corrélation dans la direction perpendiculaire en plus de l'anisotropie.

Nous remarquons que plus la distance d'observation est grande, plus l'image optique est lissée et nous perdons les informations de la surface. Les variations de l'intensité deviennent de plus en plus grossières et pour z = 100 nm, le profil de diffusion a complètement disparu. Les variations de l'intensité diminuent de plus en plus avec la hauteur. Nous retrouvons bien que la hauteur filtre spatialement les ondes évanescentes.

La fonction de corrélation optique exhibe les comportements de l'intensité. A faible hauteur, celle-ci présente une structure étirée dans la direction de la polarisation. Nous remarquons que dans la direction perpendiculaire, l'ACF de l'intensité oscille avec une période sub-longueur d'onde. Plus la hauteur augmente, plus les courbes d'autocorrélation perdent leur anisotropie. La structure oscillante est lissée de plus en plus avec z. Finalement, pour z = 100 nm, la fonction d'autocorrélation est isotrope et les oscillations ont disparues.

Pour chacune des cartes de corrélation optique, les courbes ont été tracées, dans la direction de la polarisation et perpendiculairement, sur la figure 5.11. Nous avons calculé la



Fig. 5.11. Evolution de l'intensité diffusée $\Delta I_{normalisée}$, ajustée par une loi exponentielle et evolution des courbes d'autocorrélation en fonction de la hauteur. Le champ incident est polarisé dans la direction Δy . Courbes obtenues à partir des résultats de la figure 5.10.

variation, par rapport à la valeur moyenne $\langle \rangle$ sur chaque carte, de l'intensité en fonction de z, calculée par :

$$\Delta I = I_{\max}(z) - \langle I \rangle , \qquad (5.6)$$

où $I_{\max}(z)$ est la plus grande valeur de l'intensité, pour une carte calculée à la hauteur z. Sur la figure 5.11, nous avons représenté la variation de l'intensité que nous avons normalisée par rapport à la variation de l'intensité à la plus petite altitude calculée (ici, z = 1 nm). Nous remarquons que la variation de l'intensité diffusée par nos échantillon est très bien ajustée par une loi exponentielle dont la largeur à 1/e est de $37 \,\mathrm{nm}$.

Plus la hauteur augmente et plus la fonction d'autocorrélation devient grossière. Quand la distance d'observation est très petite (z = 1 nm), la structure oscillante (de pseudo-période 100 nm) est présente et l'amplitude des oscillations est non négligeable. Nous définissons le rapport d'anisotropie κ comme le rapport des longueurs de corrélation dans les deux directions. $\kappa = 2.5$ quand z = 1 nm. L'anisotropie de la fonction d'autocorrélation est donc très forte.

Quand la distance z augmente, la structure oscillante disparaît et l'anisotropie de la fonction d'autocorrélation en intensité devient de moins en moins importante : $\kappa = 1.8$ et 1.1 pour z = 10 nm et 100 nm respectivement.

Nous avons refait le même calcul que précédemment et avons tracé l'évolution de κ en fonction de z qui est présentée figure 5.12.



Fig. 5.12. Evolution du facteur d'anisotropie κ de la fonction d'autocorrélation en fonction de la hauteur d'observation z.

Comme énoncé précédemment, l'anisotropie de l'ACF de l'intensité diminue avec la distance d'observation. Nous remarquons qu'à partir de 20 - 30 nm, $\kappa < 1.1$ et donc la fonction d'autocorrélation a perdu son anisotropie. La courbe décroît très rapidement jusqu'à une dizaine de nanomètres. Pour le facteur expérimental obtenu, de valeur $\kappa = 1.5$, nous déduisons de cette courbe que la distance d'observation semble se situer aux alentours de z = 11 nm. Cette valeur semble acceptable comme distance entre la sonde et l'échantillon.

116 5. Diffusion par la rugosité de surface : autocorrélation du "speckle"

Pour le même facteur d'anisotropie $\kappa \simeq 1.5$, nous mesurons respectivement, dans la direction parallèle et perpendiculaire à la polarisation : (97 nm, 64 nm) numériquement et (50 nm, 33 nm) expérimentalement. Les valeurs numériques des longueurs de corrélation ne correspondent pas aux valeurs expérimentales.

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire qu'à partir du profil de surface, nous sommes bien arrivés à calculer l'intensité diffusée par celle-ci. Les fonctions d'autocorrélation de l'intensité calculée, présentent en champ proche une anisotropie. En plus de cette anisotropie, les corrélations de l'intensité présentent des oscillations.

Nous avons tracé l'évolution du facteur d'anisotropie en fonction de la hauteur. Cela nous a permis de voir que nous retrouvons la même valeur du facteur d'anisotropie, entre l'expérience et les simulations, pour z = 11 nm.

Cependant, les valeurs absolues des corrélations expérimentales et théoriques sont différentes entre celles obtenues à partir des intensités mesurées et simulées. De plus les oscillations de l'ACF pour z = 11 nm sont beaucoup plus faibles sur les simulations. En changeant les paramètres numériques, nous avons constaté que ces oscillations dépendent fortement du contraste de la constante diélectrique ($\varepsilon = n^2$) à travers le terme d'amplitude devant l'intégrale de l'équation (5.5). Ce constraste intervient aussi dans le tenseur de Green à l'interface entre le matériau et l'air. De plus, nous avons tenu compte de l'hétérogénéité du milieu par une constante diélectrique effective constante. La constante diélectrique effective est calculée par :

$$\varepsilon_{effective} = p\varepsilon_{or} + (1 - p)\varepsilon_M, \tag{5.7}$$

où p est le facteur de remplissage (p = 59% pour les échantillons analysés) et ε_{or} et ε_M sont respectivement, les constantes diélectriques de l'or et du milieu environnant. En réalité, il faudrait intégrer les variations locales de la constante diélectrique de l'échantillon [108] : le contraste local entre l'interface métal-air et l'interface substrat-air augmenterait, les oscillations de l'ACF optique seraient toujours présentes pour z = 10 nm, la longueur de corrélation serait plus petite puisque l'onde serait plus confinée dans les zones non métalliques de l'échantillon.

Ainsi, le modèle perturbatif nous a permis de confirmer les résultats expérimentaux sur l'ACF de l'intensité diffusée mais n'explique pas (exactement) les valeurs obtenues expérimentalement. Néanmoins, les ordres de grandeurs entre les résultats numériques et expérimentaux sont les mêmes.

5.5 Conclusion du chapitre

En champ proche optique, la diffusion aléatoire par la rugosité de la surface dépend fortement de la distance entre la sonde et l'échantillon, de la polarisation ainsi que de la longueur de corrélation topographique ξ . Comme pour l'intensité diffusée, la distance d'observation joue le rôle de filtre spatial. La longueur de corrélation optique est définie comme la largeur à mi-hauteur de la fonction d'autocorrélation et celle-ci représente l'extention spatiale de l'énergie. En champ lointain, la longueur de corrélation est limitée par le critère de Rayleigh, tandis qu'en champ proche elle dépend de la longueur de corrélation topographique ξ ainsi que de la distance d'observation.

Nous avons vu que dans le cas d'une polarisation linéaire, l'intensité s'infiltre entre les grains en suivant la direction de la polarisation incidente. Ainsi, les corrélations optiques présentent une anisotropie dont l'axe principal est la direction de la polarisation. Ces premières remarques ont été validées par les résultats expérimentaux. L'anisotropie de l'ACF de l'intensité est observée et une structure oscillante apparaît.

Pour valider l'ACF de l'intensité diffusée obtenue expérimentalement, nous avons utilisé deux approches différentes. Dans un premier temps, nous avons pris une surface théorique d'autocorrélation gaussienne. Ce modèle est une première approximation de la fonction d'autocorrélation de surfaces réelles vues au chapitre 2. Ce modèle permet la description de l'évolution de la longueur de corrélation optique en fonction de la longueur de corrélation topographique. Ce modèle permet de retrouver l'anisotropie des corrélations optiques en champ proche. Néanmoins, des oscillations sont observées dans la structure de l'ACF de l'intensité obtenue expérimentalement, qui ne sont pas décrites par le modèle gaussien. De plus les valeurs numériques obtenues ne correspondent pas aux valeurs expérimentales.

Pour obtenir des résultats cohérents avec les courbes expérimentales, nous avons décidé de calculer l'intensité diffusée à partir des profils de surface. Nous avons calculé l'intensité diffusée en champ proche et, à partir de celle-ci, la fonction d'autocorrélation. Comme pour le modèle précédent, nous retrouvons l'anisotropie de polarisation. De plus à très courtes

118 5. Diffusion par la rugosité de surface : autocorrélation du "speckle"

distances, des oscillations sont observées. Puis, nous avons tracé le comportement du facteur d'anisotropie κ en fonction de la hauteur. En comparant ces résultats numériques et les résultats expérimentaux, nous avons un bon accord entre le facteur d'anisotropie et la distance pointe-échantillon. Cependant, les valeurs numériques des longueurs de corrélations et de la période des oscillations ne sont pas en bon accord.

6. Statistiques des modes de résonances

Sommaire

6.1	Transition entre régime diffusif et régime résonant 120	
6.2	Corrélation moyenne 123	
	6.2.1	Corrélation à distance constante, rayon de corrélation
	6.2.2	Evolution en fonction de la longueur d'onde125
	6.2.3	Ecrantage
6.3	Influence de la direction de polarisation incidente 131	
	6.3.1	Autocorrélations
	6.3.2	Corrélations moyennes de polarisation : évolution en angle
6.4	Lien entre la concentration en métal, la longueur d'onde et la longueur de	
corré		lation
6.5	Conclusion 144	

Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'il existe plusieurs régimes d'interaction entre l'onde électromagnétique incidente et la surface des films semi-continus. Prenons le cas particulier d'un film d'or proche du seuil de percolation. Dans le chapitre 4, deux régimes en fonction de la longueur d'onde excitatrice λ ont été précisés : un régime diffusif relié aux propriétés statistiques de la surface et un autre régime pour lequel l'onde incidente excite des modes de résonances de plasmon de surface. Les résultats en microscopie optique de champ proche ont montré que la diffusion observée en transmission est de contraste opposé au profil de surface. En revanche, lorsque les résonances sont excitées, l'intensité se localise et est exaltée en des points chauds. Dans ce régime, nous avons observé que la diffusion de surface est toujours présente. Il existe donc un "mélange" entre les propriétés de diffusion et d'exaltation.

Dans ce dernier chapitre, nous allons étudier statistiquement les phénomènes d'exaltation des champs électromagnétiques à la surface de nos échantillons. Comme au chapitre précédent, les corrélations optiques seront étudiées. La fonction d'autocorrélation (ACF) est un indicateur de la nature de l'interaction entre l'onde incidente et le milieu aléatoire métallique.

120 6. Statistiques des modes de résonances

Dans le cas où seule la rugosité de surface intervient (ACF du "speckle" : chapitre 5), les propriétés de polarisation ainsi que l'influence de la taille des grains métalliques ont été clairement mises en évidence dans l'ACF de l'intensité. Ces propriétés ont été bien identifiées. Cependant, peu de choses sont connues sur le lien entre l'ACF optique et les phénomènes d'exaltation de l'intensité sur les films métalliques [109][110].

La fonction d'autocorrélation en intensité contient des informations très riches [111][112]. Nous avons vu, sur nos échantillons, que plus la longueur d'onde incidente augmente, plus les exaltations sont importantes et les points chauds sont distants les uns des autres. Quelle va être alors l'influence de la longueur d'onde sur la forme de l'ACF? Théoriquement, quand ces modes de résonances sont excités, on peut définir la longueur de localisation comme étant la taille d'une zone exaltée. Cette longueur n'étant pas atteinte expérimentalement (voir chapitre 4), quelle va être alors la longueur de corrélation optique L_c ? [110]

Nous allons essayer de répondre à quelques unes de ces questions dans ce chapitre. Dans les trois premières parties, nous analyserons un échantillon d'or proche du seuil de percolation. Dans la première partie, nous partirons des résultats du chapitre 5 sur la diffusion et nous montrerons l'évolution de la fonction d'autocorrélation en fonction de la longueur d'onde. Puis, dans la seconde partie, nous définirons une ACF invariante avec la polarisation. Nous présenterons l'évolution moyenne des courbes en fonction de la longueur d'onde. Dans une troisième partie, nous analyserons l'influence de la direction de la polarisation incidente notée θ . Nous étendrons l'analyse des corrélations spatiales $C(\Delta R)$ à une analyse des corrélations de polarisations $C(\Delta \theta)$. Enfin, dans la dernière partie, nous ferons une analyse de l'évolution de l'ACF pour des films d'argent en fonction de la longueur d'onde et de la concentration en métal.

6.1 Transition entre régime diffusif et régime résonant

Dans cette première partie, nous allons préciser le comportement des corrélations des exaltations avec la longueur d'onde. Puisque nous savons que la diffusion de surface est toujours présente dans les images optiques, nous essayerons de séparer les différentes contributions. Ainsi dans cette partie, nous allons analyser la transition entre le régime purement diffusif et le régime résonant. Nous nous appuierons sur l'étude de la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée, faite au chapitre 5.

Considérons l'échantillon d'or analysé au chapitre 4 pour une concentration d'or proche du seuil de percolation. Nous allons analyser les cartographies optiques obtenues en SNOM pour les trois longueurs d'onde : $\lambda = \{514, 568, 647\}$ nm. Nous allons rappeler les résultats principaux obtenus au chapitre 4. Nous savons que pour $\lambda = 514$ nm, les résonances plasmons ne sont pas excitées, seule la diffusion est présente. Pour $\lambda = 568$ nm, les exaltations sont présentes mais de faible amplitude. La diffusion de surface est encore très présente. Finalement, pour $\lambda = 647$ nm, les facteurs d'exaltations sont plus importants et la diffusion plus faible.

La fonction d'autocorrélation en intensité $C(\Delta x, \Delta y)$ est calculée, à partir des données SNOM, par : $C(\Delta x, \Delta y) = \langle \delta I(x, y) \delta I(x + \Delta x, y + \Delta y) \rangle$ avec $\delta I(x, y) = [I(x, y) - \langle I(x, y) \rangle]/\langle I(x, y) \rangle$. Les moyennes spatiales $\langle \rangle$ sont faites sur toutes les positions x et y de l'image optique initiale.

La figure 6.1 montre les fonctions d'autocorrélation obtenues à partir d'images optiques expérimentales de $5 \times 5 \,\mu\text{m}^2$. Les cartographies des corrélations sont présentées pour une polarisation linéaire incidente fixée suivant la direction Δy . Nous avons tracé les courbes de corrélations normalisées, pour deux directions perpendiculaires.

Nous allons analyser cette figure par longueur d'onde et faire des comparaisons avec le régime diffusif (pour $\lambda = 514$ nm).

A $\lambda = 514$ nm, seule la diffusion de surface est présente. Nous retrouvons les résultats obtenus et détaillés sur l'autocorrélation de l'intensité diffusée, au chapitre 5. L'ACF présente une anisotropie dont l'un des axes est le même que celui de la polarisation incidente. La cartographie à 2D est étirée suivant Δy . L'extension du lob central de l'ACF est la longueur de corrélation optique L_c . A cause de l'anisotropie, nous avons deux longueurs de corrélation $L_c^{\Delta x}$ et $L_c^{\Delta y}$ suivant chaque direction. Nous avons (voir chapitre 5) défini un facteur d'anisotropie κ comme étant le rapport de ces deux longueurs. D'après la largeur à mi-hauteur des courbes $C(\Delta x)$ et $C(\Delta y)$, nous obtenons : $\kappa = 1.33$. La dernière caractéristique de la diffusion en champ proche est la présence d'oscillations sub-longueur d'onde, dans la direction perpendiculaire à la polarisation.



Fig. 6.1. Fonctions d'autocorrélation $(2.5 \times 2.5 \,\mu\text{m}^2)$ obtenues sur la même zone topographique en utilisant la même pointe pour trois longueurs d'onde différentes. La surface étudiée est un échantillon d'or proche du seuil de percolation p = 0.59. Pour chaque carte $C(\Delta x, \Delta y)$, les corrélations sont tracées dans la direction parallèle au champ incident (suivant Δy) et dans la direction perpendiculaire (suivant Δx).

Pour caractériser l'influence de la longueur d'onde, deux autres images SNOM supplémentaires ont été obtenues successivement, sur la même zone topographique de l'échantillon. La direction de la polarisation est maintenue constante.

En augmentant la longueur d'onde, pour $\lambda = 647$ nm, les facteurs d'exaltation sont beaucoup plus importants et la diffusion de surface n'est présente qu'en certaines zones des images (voir chapitre 4). On note sur la carte des corrélations que la structure de l'image est plus grossière, les petites fluctuations ont disparues. La tâche centrale n'est plus étirée parallèlement à la direction du champ incident, mais dans une direction inclinée par rapport à la polarisation. Le ratio des longueurs de corrélation $L_c^{\Delta x}$ et $L_c^{\Delta y}$ est de 1.09. Tandis que dans les deux axes d'anisotropie, le ratio des deux axes de la tâche centrale est de 1.17.

Nous savons, d'après les images SNOM du chapitre 4, que pour $\lambda = 568$ nm la diffusion de surface est encore présente et que les exaltations des champs en surface font leur apparition. D'après la carte des corrélations, la tâche centrale présente toujours une anisotropie dont l'axe principal est parallèle à la direction du champ incident. Le facteur d'anisotropie $\kappa = L_c^{\Delta y}/L_c^{\Delta x} = 1.5$. Nous remarquons que celui-ci est légèrement supérieur au facteur d'anisotropie de la diffusion seule. Des oscillations sont toujours présentes (voir carte 2D) mais, elles ont tourné de 45°. Nous notons aussi que la dimension de la tâche centrale est plus grosse qu'à 514 nm.

Nous pouvons donc énoncer deux points. Premièrement, en augmentant la longueur d'onde, la taille du pic central de la fonction d'autocorrélation est plus grande. Ainsi la longueur de corrélation augmente avec la longueur d'onde. L'énergie se répartie en moyenne sur des zones plus étendues. Cette conclusion peut paraître surprenante puisque la diffusion se répartie sur une taille de 50 nm et que les exaltations sont localisées sur des distances de la dizaine de nanomètres. On s'attendrait donc à ce que la longueur de corrélation des exaltations ne soit pas beaucoup plus grande que la longueur de corrélation de la diffusion seule. D'autre part, dans les régimes fortement résonants, l'anisotropie des corrélations n'est plus parallèle à la direction de la polarisation de l'onde incidente.

6.2 Corrélation moyenne

6.2.1 Corrélation à distance constante, rayon de corrélation

Nous venons de voir dans la partie précédente qu'en augmentant la longueur d'onde la fonction d'autocorrélation s'élargit. Nous montrerons qu'en coordonnées polaires, la forme gaussienne de l'ACF de l'intensité est une signature de fortes exaltations. De plus, quand les résonances sont de plus en plus fortes, la fonction de corrélation change de direction. Nous avons observé expérimentalement (et nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce chapitre) que cette direction est aussi dépendante de la direction de la polarisation incidente.

Ainsi pour chaque carte, il est difficile d'isoler un paramètre qui ne dépend que de la longueur d'onde. Nous allons voir qu'il est possible de définir un rayon moyen de corrélation R_c . Cela revient à définir un disque de surface πR_c^2 qui pourrait correspondre à la surface sur laquelle se répartit l'énergie.

Sur la figure 6.2, nous présentons deux cartographies de l'autocorrélation de l'intensité pour $\lambda = 647$ nm pour deux polarisations croisées. Les cartes représentent la fonction $g(\Delta x, \Delta y)$ dont la définition mathématique est : $g(\Delta x, \Delta y) = \frac{\langle I(x,y)I(x+\Delta x,y+\Delta y)\rangle}{\langle I(x+\Delta x,y+\Delta y)\rangle}$. (même définition qu'au chapitre 2).



Fig. 6.2. Fonctions d'autocorrélation $g(\Delta x, \Delta y)$ calculées sur les images optiques pour $\lambda = 647 \text{ nm}$ pour deux polarisation croisées. La fonction C(R) est calculée à distance constante à partir des cartes de $g(\Delta x, \Delta y)$ présentées.

Pour les deux cartes de corrélations $g(\Delta x, \Delta y)$, nous avons calculé et tracé la fonction de corrélation C(R) dont la définition est :

$$C(R) = \langle [g(\Delta x, \Delta y) - 1] \rangle_{R = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2} = constante} .$$
(6.1)

Cette fonction est moyennée à distance R constante.

Nous remarquons que les deux cartes de corrélation sont très différentes. Néanmoins, en calculant C(R) nous obtenons deux courbes presque identiques. Ces deux courbes sont bien ajustées par la même fonction gaussienne. La largeur à mi-hauteur, qui définie le rayon de corrélation R_c , est la même et vaut $R_c = 90$ nm. En réitérant cette analyse pour plusieurs images SNOM, nous avons calculé l'erreur moyenne pour plusieurs longueurs d'onde et polarisations : $\Delta R_c \simeq 7$ nm.

Nous venons de voir que pour deux polarisations différentes, à longueur d'onde fixe, le rayon de corrélation est identique. En utilisant cette définition, nous allons analyser l'évolution de la fonction d'autocorrélation, en longueur d'onde, à distance constante.

6.2.2 Evolution en fonction de la longueur d'onde

Nous venons de voir que pour deux polarisations différentes, la moyenne de la longueur de corrélation dans toutes les directions est constante. Pour voir l'évolution des courbes d'autocorrélation (ACF) de l'intensité et pour s'affranchir des effets de polarisation, nous avons calculé l'ACF à distance constante. Les courbes sont tracées et représentées sur la figure 6.3 pour les trois longueurs d'onde. A partir de chacune de ces courbes, nous calculons le rayon de corrélation moyen R_c .



Fig. 6.3. Evolution de la fonction de corrélation C(R) en fonction de la longueur d'onde. $R = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$.

126 6. Statistiques des modes de résonances

D'après les courbes polaires, nous pouvons définir le rayon de corrélation R_c comme la largeur à 1/2 de ces courbes. Nous déduisons de ces courbes que $R_c = \{35, 65, 90\}$ nm pour respectivement $\lambda = \{514, 568, 647\}$ nm.

Nous remarquons que quand λ augmente la forme de C(R) change. Les courbes en échelles logarithmiques permettent de mieux apprécier cette évolution. Nous remarquons que pour $\lambda = 514$ nm, l'autocorrélation à distance constante C(R) peut être approximée par une fonction exponentielle. Cette courbe se modifie au fur et à mesure que l'on augmente la longueur d'onde et pour $\lambda = 647$ nm, C(R) peut être ajustée par une fonction gaussiennne. Pour un régime intermédiaire à $\lambda = 568$ nm, la courbe C(R) se situe entre les deux autres. La transition en longueur d'onde se traduit donc par un changement de forme de la fonction d'autocorrélation moyenne.

La transition entre le régime diffusif et le régime résonant se traduit par une augmentation du rayon de corrélation optique, ainsi que par une modification de la forme des corrélations en représentation polaire C(R), passant d'une décroissance exponentielle (à $\lambda = 514$ nm) en moyenne à une gaussienne (à $\lambda = 647$ nm).

6.2.3 Ecrantage

A. Motivation et procédure

Nous avons énoncé précédemment, que la longueur de corrélation était plus grande qu'attendue. La fonction d'autocorrélation (ACF) représente l'extension spatiale de l'énergie. Dans le régime des résonances, nous nous attendions à avoir l'enveloppe des points chauds limitée par la résolution du SNOM, or la dimension de l'ACF est beaucoup plus grande qu'attendue.

Afin de comprendre l'origine de cette longueur de corrélation, nous allons répondre à la question : quelle est la partie de l'image SNOM qui contribue le plus dans les cartes des corrélations?

Considérons un échantillon d'or proche du seuil de percolation. Nous en faisons une image SNOM à $\lambda = 647$ nm en mode transmission / collection. L'image présente des zones exaltées et la diffusion de surface est toujours visible sur l'image. Nous pouvons supposer que lors de la formation d'une image, nous avons trois contributions : l'intensité diffusée, une intensité fluctuante (exaltation) et un terme d'interférence. Pour voir quelle est l'influence de ces différentes contributions, nous avons "écranté" l'image par paliers. Nous avons défini une valeur de coupure notée E, telle que toutes les valeurs dont l'intensité est inférieure à Esoient mises à 0.

Dans la sous-partie suivante, nous allons présenter un exemple pour $\lambda = 647$ nm. Nous ferons l'analyse de l'évolution des courbes de corrélations C(R) pour $\lambda = 514$ nm et 647 nm pour différents écrantages.

B. Comparaison en longueur d'onde

Un exemple est présenté sur la figure 6.4. Nous avons pris E = 0% et 80% qui correspondent à une image brute et une image dont seules les 20% des valeurs les plus intenses sont gardées. Nous avons présenté à la fois la cartographie de l'intensité I(x, y) et la carte des corrélations $C(\Delta x, \Delta y)$ correspondante.



Fig. 6.4. Images optiques de $1 \,\mu\text{m}^2$ et fonctions d'autocorrélations calculées ($500 \times 500 \,\text{nm}^2$). Résultats obtenus pour un écrantage E de 0% et de 80%. Les images optiques sont obtenues expérimentalement en SNOM sur un échantillon d'or (p = 0.59).

Pour l'image brute, pour E = 0%, la fonction de corrélation est très étirée dans une certaine direction. Cette direction correspond à la partie centrale de l'image SNOM I(x, y).

128 6. Statistiques des modes de résonances

En écrantant l'image de E = 80%, seuls les pics de fortes intensités sont présents. Statistiquement, il ne reste qu'environ 1000 points sur les 90000 points initiaux. Puisque ces pics sont indépendants, la fonction de corrélation représente donc la forme de ces pics.

En comparant la carte des corrélations pour E = 80% avec la carte des corrélations brutes, nous remarquons que ces zones sont très petites et sont "noyées" dans le fond qui est beaucoup plus large. Dans une carte de corrélation, ce ne sont donc pas les zones exaltées qui sont directement responsables de l'élargissement de la fonction de corrélation. Nous avons réitéré le même processus pour différentes valeurs de E. Pour chaque valeur de E, la courbe d'autocorrélation à distance constante C(R) a été tracée. La figure 6.5 présente les résultats ainsi obtenus. Toujours dans le but de préciser les différences entre les régimes diffusif et résonant, nous avons mené cette étude pour $\lambda = 514$ nm et 647 nm.



Fig. 6.5. Fonctions de corrélation calculées à distance constante à partir des cartes de la figure 6.4 pour plusieurs écrantages E présentés en pourcentage pour $\lambda = 647$ nm (exaltation). Nous avons suivi la même démarche pour les images SNOM à $\lambda = 514$ nm (diffusion).

Pour $\lambda = 514$ nm, nous observons que la courbe se modifie dès les premières valeurs de E.

Pour E = 40%, une modification est déjà apparue. La courbe de C(R) décroît plus vite pour E = 40% que pour 0%. En écrantant, nous avons supprimé des poids statistiques importants pour le calcul de la fonction d'autocorrélation.

Il semble y avoir peu de modification pour E = 40% et 60%. Les intensités comprises dans cet intervalle ont donc les mêmes poids statistiques. Elles ont donc les mêmes influences sur la forme de C(R).

Pour la dernière valeur, E = 80%, seules les quelques intensités les plus importantes restent. La largeur à mi-hauteur est de 9 nm.

Sur la courbe, pour $\lambda = 647$ nm, nous remarquons que, pour les valeurs de *E* comprises entre 0% et 40%, la fonction de corrélation est peu modifiée. Le rayon de corrélation reste à peu près constant. Toutes les intensités comprises dans cette gamme, ont des poids statistiques équivalents et faibles. Nous en déduisons que les intensités inférieures à 40% du maximum ne contribue pas majoritairement à la fonction d'autocorrélation.

Un changement significatif apparaît à partir de E = 60%. La courbe de C(R) est fortement modifiée. Nous avons supprimé des intensités qui contribuent beaucoup à la forme de C(R).

Enfin, pour les valeurs telles que E > 60%, la courbe est de plus en plus modifiée et décroît de plus en plus vite. Comme nous l'avons dit pour l'autre longueur d'onde, il ne reste plus que quelques zones lumineuses éparpillées sur la surface. La fonction de corrélation décroit donc très vite. Pour E = 80%, la largeur à 1/2 de C(R) est de 8 nm. Cette valeur est très proche de celle obtenue à $\lambda = 514$ nm (pour E = 80%), ce qui ne nous permet pas de conclure sur la signification physique de la forme de C(R).

Nous en déduisons que les intensités comprises entre 40% et 60% du maximum contribue majoritairement à la forme de l'ACF de l'intensité dans le régime des exaltations à $\lambda = 647$ nm.

Nous avons donc vu, dans cette sous-partie, que le régime diffusif et le régime des exaltations présentent des comportements différents. Dans le régime diffusif, les intensités inférieures à 60% du maximum ont une grande influence sur la forme de la fonction d'autocorrélation.

En revanche, lorsque les résonances sont excitées, les intensités comprises entre 40% et 60% de l'intensité maximum ont le plus d'influence sur la forme de C(R). Ce ne sont donc

pas les pics d'exaltations très intenses qui sont responsables de la forme de l'ACF. De plus, dans ce régime, la diffusion de surface représente au maximum 15% de l'intensité maximum, ce n'est donc pas elle qui est responsable de la forme de C(R). Nous en déduisons donc que la modification de l'ACF, dans le régime résonant, provient d'un mélange entre la diffusion et les exaltations.

Ce mélange, que nous appellerons interférences entre la diffusion et les exaltations, est visible sous forme de gros amas lumineux sur les images optiques. Ce sont donc ces zones d'interférences qui sont responsables de l'élargissement de la fonction d'autocorrélation.

Cette conclusion est en bon accord avec l'analyse des PDFs faite au chapitre 4. Nous avons vu, dans le cas des résonances, que les PDFs sont dissymétriques. Les poids statistiques sont plus importants pour les valeurs d'intensité comprises entre 40% et 60% de l'intensité maximum. Ce sont bien les valeurs des intensités comprises dans cet intervalle qui contribuent le plus dans l'ACF.

C. Origine de l'extension spatiale du rayon de corrélation dans le régime des exaltations

L'explication que nous venons de fournir a été faite à partir d'une analyse numérique des données. Nous allons voir que l'explication donnée, est en bon accord avec un modèle simple, dans lequel nous séparons les différentes contributions des champs en surface.

Supposons que les champs exaltés \mathbf{E}_f et les champs diffusés \mathbf{E}_{diffus} puissent être séparables. Le champ total \mathbf{E}_{total} peut s'écrire alors :

$$\mathbf{E}_{total}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{diffus}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_f(\mathbf{r}). \tag{6.2}$$

L'intensité I_{total} en tout point **r** de la surface est donc :

$$I_{total}(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}_{diffus}(\mathbf{r})|^2 + |\mathbf{E}_f(\mathbf{r})|^2 + 2\operatorname{Re}\{\mathbf{E}_{diffus}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_f(\mathbf{r})\},\tag{6.3}$$

* représente le complexe conjugué. Pour simplifier les expressions mathématiques, nous introduisons les notations suivantes : $I_D(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}_{diffus}(\mathbf{r})|^2$ pour l'intensité diffusée, $I_f(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}_f(\mathbf{r})|^2$ pour l'intensité des exaltations et enfin $I_{Df}(\mathbf{r}) = 2 \operatorname{Re}\{\mathbf{E}_{diffus}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}_f(\mathbf{r})\}$ pour le terme d'interférence. La fonction d'autocorrélation de l'intensité totale C(R) peut alors se séparer en 3 termes qui dépendent de la distance d'observation z:

$$C(R) = C_D(R) + C_f(R) + C_{Df}(R).$$
(6.4)

 $C_D(R)$, $C_f(R)$, $C_{Df}(R)$ sont respectivement, l'autocorrélation de l'intensité diffusée, des exaltations et du terme d'interférence. En supposant que les points chauds sont indépendants, $C_f(R)$ représente alors la forme des pics d'exaltations.

Au chapitre 5, nous avons étudié $C_D(R)$, et nous avons vu que son extention spatiale présente un lob central de taille supérieure à 33 nm. Sur les images SNOM, les exaltations importantes sont plus rares et possèdent une extention spatiale plus petite que l'intensité diffusée [113]. Donc, sur les images SNOM, la contribution des points chauds est plus faible statistiquement que la diffusion. Ainsi, l'autocorrélation des pics d'exaltation $C_f(R)$ est négligeable par rapport à la fonction d'autocorrélation de la diffusion $C_D(R)$.

L'autocorrélation de l'intensité totale se simplifie par :

$$C(R) \simeq C_D(R) + C_{Df}(R). \tag{6.5}$$

Nous savons que la largeur de la fonction d'autocorrélation de la diffusion, dans le cas d'une surface faiblement rugueuse, évolue linéairement avec la longueur d'onde [118]. Or nos résultats ont montré que le rayon de corrélation de la diffusion est de $R_c(\lambda = 514 \text{ nm}) = 35 \text{ nm}$. Dans le cas des exaltations, $R_c(\lambda = 647 \text{ nm}) = 90 \text{ nm}$. Le rapport de ces deux rayons est de 2.6 tandis que le rapport des longueurs d'onde est de 1.3.

Cette différence ne peut pas s'expliquer par l'évolution de la diffusion. Nous en avons donc déduit que le terme d'interférence $C_{Df}(R)$ doit être responsable de l'extention spatiale de la fonction d'autocorrélation dans le régime des exaltations.

6.3 Influence de la direction de polarisation incidente

Dans le chapitre 4, nous avons mis en évidence les phénomènes d'exaltation des intensités lumineuses en surface et nous avons analysé leur comportement en fonction de la polarisation. Ensuite, nous avons analysé la diffusion de surface par la rugosité grâce à la fonction d'autocorrélation. Celle-ci nous a permis de relier les grandeurs statistiques de la topographie avec la réponse optique. Lors de cette analyse, une forte dépendance en polarisation a été démontrée. Nous voulons savoir maintenant s'il est possible, dans le cas d'exaltations, de déterminer une dépendance particulière en polarisation.

Nous avons abordé cette analyse en polarisation de deux manières différentes. La fonction d'autocorrélation sera analysée pour différentes polarisations, nous verrons si la carte de l'autocorrélation possède une direction privilégiée ou non.

132 6. Statistiques des modes de résonances

Une autre possibilité consiste à connaître les corrélations entre deux images de polarisation différente. Nous répondrons à la question : "si la polarisation tourne de $\Delta\theta$ comment, en moyenne, évoluent les corrélations?"

6.3.1 Autocorrélations

A. Comportements et observations

Dans cette première partie, nous analysons l'influence de la direction de la polarisation sur les images SNOM quand les résonances plasmons sont excitées. Nous allons présenter des cartes de corrélations pour différentes polarisations afin de déterminer une relation directe entre la direction de la polarisation et la forme de la fonction d'autocorrélation.

Dans un premier temps, nous analysons deux séries d'images sur la même zone topographique d'un échantillon d'or près du seuil de percolation. La figure 6.6 a été obtenue pour $\lambda = 568 \text{ nm}$ pour deux polarisations croisées, tandis que la figure 6.7 présente les mêmes résultats à $\lambda = 647 \text{ nm}$. Pour ces deux images, nous avons calculé la fonction d'autocorrélation $g(\Delta x, \Delta y)$.

Les fonctions d'autocorrélation présentent des différences que ce soit en longueur d'onde ou en fonction de la polarisation. Pour $\lambda = 568$ nm, nous voyons que pour les deux polarisations, les cartes de corrélations ont des formes très différentes et ces différences semblent avoir un lien avec l'amplitude des exaltations. L'une des deux cartes de corrélations est très étirée dans une direction proche de la polarisation (carte du bas de la figure 6.6) et pour cette même carte, l'amplitude de l'intensité est plus faible. Les exaltations sont donc plus faibles et la présence de la diffusion est importante. Nous observons aussi que l'amplitude de $g(\Delta x, \Delta y)$ est plus petite que pour l'autre direction de polarisation. La fonction d'autocorrélation est donc plus proche de l'ACF observée dans le cas de la diffusion. Dans le cas de l'image du haut, les exaltations sont plus fortes (variation de 1 à 4.7 du signal optique) et la forme de l'ACF s'écarte de celle de la diffusion.

Pour $\lambda = 647$ nm, nous observons des comportements similaires à ceux observés à 568 nm. La carte du bas de la figure 6.7 est étirée dans une direction très proche de la direction de polarisation. Pour la direction de la polarisation croisée (carte du haut de la figure 6.7), l'ACF a tourné mais pas de 90°. La carte de $g(\Delta x, \Delta y)$, qui est étirée dans la direction la plus proche de la polarisation, correspond à la carte SNOM présentant une variation d'intensité plus faible.



Fig. 6.6. Images SNOM $(1 \times 1 \,\mu\text{m}^2)$ obtenues pour $\lambda = 568 \,\text{nm}$. Les deux images ont été obtenues sur la même zone topographique. Pour chaque image optique, nous avons calculé la carte des corrélations $g(\Delta x, \Delta y)$. La direction de la polarisation incidente est indiquée par une flèche sur les cartographies des corrélations.



Fig. 6.7. Images SNOM $(1 \times 1 \,\mu\text{m}^2)$ obtenues pour $\lambda = 647 \,\text{nm}$. Les deux images ont été obtenues sur la même zone topographique (même zone que pour l'image précédente à $\lambda = 568 \,\text{nm}$). Pour chaque image optique, nous avons calculé la carte des corrélations $g(\Delta x, \Delta y)$. La direction de la polarisation incidente est indiquée par une flèche sur les cartographies des corrélations.

134 6. Statistiques des modes de résonances

Nous venons de voir qu'il semble difficile de trouver une relation directe entre la forme de l'ACF de l'intensité et les exaltations. Il semble que lorsque les exaltations sont plus faibles, la diffusion est alors plus forte et la direction de polarisation étire l'ACF.

La direction de la polarisation influence donc fortement la fonction d'autocorrélation. Nous avons fait une analyse plus approfondie pour $\lambda = 647$ nm, pour une série en polarisation par pas de 45°. La figure 6.8 présente les images pour un cycle complet de polarisation.



Fig. 6.8. Evolution de la forme de la fonction d'autocorrélation à $\lambda = 647$ nm pour un cycle complet de polarisation dont le pas est de 45°.

Pour la première polarisation, la tâche centrale est étirée parallèlement à la direction de polarisation. En tournant la polarisation, la tâche centrale perd son anisotropie et devient circulaire pour la polarisation indiquée 135°. Pour la polarisation 180°, la carte de $g(\Delta x, \Delta y)$ n'est pas strictement identique à celle pour 0°. Nous avons précédemment évoqué la raison. Ceci est due à la dérive des cales piezoélectriques. Malgré cette différence, la carte est étirée dans la même direction. Nous constatons donc que la carte des corrélations est très dépendante de la polarisation mais qu'il est difficile de trouver un lien direct entre les deux.

Une autre information semble intéressante : la valeur du maximum de $g(\Delta x, \Delta y)$. En effet, nous remarquons une évolution de cette valeur avec la polarisation. De plus pour les

polarisations 0° et 180°, la valeur maximum est la même. Dans la sous partie suivante, nous allons analyser la signification physique de ce paramètre.

B. Evolution de la variance normalisée de l'intensité

Dans la partie précédente, nous avons montré qu'il n'y a pas de relation directe entre la forme de la fonction d'autocorrélation et la direction de la polarisation incidente. Nous avons vu que, pour un même état de polarisation, la valeur centrale des corrélations est la même.

La seule grandeur qui semble être interprétable avec la polarisation est la valeur maximum de $g(\Delta x, \Delta y)$, soit g(0, 0). Cette valeur est en réalité la *variance* normalisée de l'intensité :

$$var = \frac{\langle I^2(x,y) \rangle}{\langle I(x,y) \rangle^2} - 1 = g(0,0) - 1.$$
(6.6)

Les moyennes spatiales $\langle \rangle$ se font sur l'intensité mesurée I(x, y) en chaque point de l'image. Cette grandeur est une caractéristique importante des variations de l'intensité.

La variance est liée aux amplitudes des intensités. C'est pour cela que les fluctuations de l'intensité sont décrites par leur variance normalisée [114]. A partir des courbes de la figure 6.8, nous avons déduit les variances de l'intensité. L'évolution de la variance en fonction de la polarisation, pour $\lambda = 647$ nm sur une même zone topographique, est présentée sur la figure 6.9.



Fig. 6.9. Evolution de la variance *var* et de l'écart type $var^{1/2} = \sqrt{var}$ de l'intensité en fonction de l'angle de polarisation.

La courbe de la variance normalisée oscille avec une période 180°. Les variances prennent des valeurs comprises entre 0.12 et 0.18 dont le maximum se situe aux alentours de 135° et 315°. La direction de la polarisation influence donc sur les fluctuations de l'intensité. C'est à dire qu'il existe une polarisation qui maximise (ou minimise) le facteur d'exaltation. Nous remarquons que le pas de 45° que nous avons choisi est trop grossier et ne permet pas de déterminer la largeur à mi-hauteur des pics des variances. Nous pouvons seulement dire que cette largeur à mi-hauteur est plus petite que 45°.

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que les cartes d'autocorrélation ont clairement révélé l'influence de la polarisation sur les points chauds. Cependant, il n'a pas été possible d'identifier, sur ces cartes, un lien simple direct entre les deux. D'un autre côté, la variance normalisée, qui est la valeur maximum des corrélations, nous a permis d'identifier le comportement des facteurs d'exaltations en fonction de la polarisation. Nous avons montré qu'il existe bien aussi une réelle influence de la polarisation sur l'amplitude des exaltations. La périodicité de la variance prouve que les expériences faites sont reproductibles et donc qu'elles ne sont pas des artefacts.

Dans la partie suivante, nous ferons une analyse différente qui nous présentera une évolution des corrélations, qui sera moyennée sur les angles de polarisation.

6.3.2 Corrélations moyennes de polarisation : évolution en angle

A. Définition et motivation

Nous venons de voir l'influence de la direction de polarisation sur l'allure et les valeurs de la fonction d'autocorrélation. L'information que nous avons cherché est une relation directe entre la direction de polarisation θ et l'allure de $g(\Delta x, \Delta y)$. Ces études ont été menées à partir d'une publication de Mark. I. Stockman [112]. Dans cet article, il est question de l'analyse des propriétés statistiques de la SHG (Génération du Second Harmonique) générée par des surfaces métalliques aléatoires. Pour analyser les résultats numériques, les auteurs ont défini une corrélation de polarisation C_{pola} . Dans cette fonction, la direction de la polarisation θ est directement introduite dans la définition de C_{pola} . Dans notre cas, il n'est pas possible d'introduire une telle fonction. Nous avons vu, dans la section précédente qu'il n'est pas possible de trouver de relation entre la direction de la polarisation et la fonction d'autocorrélation. Ainsi, nous avons voulu savoir comment les corrélations évoluent si la direction de la polarisation a tourné d'un angle $\Delta \theta$.

Nous allons calculer une fonction de corrélation entre différentes images SNOM sur une même zone topographique en fonction de la polarisation. Contrairement à tous les calculs de corrélations que nous avons menés précédemment, ici nous introduisons, dans la fonction même, la direction de la polarisation. Une cartographie optique faite pour un angle incident de polarisation θ sera notée : $I(x, y, \theta)$ pour un point de coordonnée (x, y). Il est alors possible de calculer la fonction d'autocorrélation partielle :

$$\Gamma(\Delta x, \Delta y, \theta) = \langle I(x, y, \theta) I(x + \Delta x, y + \Delta y, \theta) \rangle, \qquad (6.7)$$

moyennée sur toute les coordonnées (x, y) de l'image. Notons que θ est constant et n'est pas moyenné. Cette fonction est la fonction d'autocorrélation non normalisée, que nous avons utilisée dans cette thèse.

Il est aussi possible de calculer les corrélations partielles entre deux images, obtenues pour deux angles de polarisations θ_1 et θ_2 :

$$\Gamma(\Delta x, \Delta y, \theta_2 - \theta_1) = < I(x, y, \theta_1)I(x + \Delta x, y + \Delta y, \theta_2) > .$$
(6.8)

La moyenne se fait, aussi dans ce cas, sur les points (x, y) des images.

En analysant cette dernière fonction, nous avons décidé de faire les mêmes calculs mais en faisant aussi des moyennes sur les angles de polarisation. Ainsi, nous définissons la fonction de corrélation de la polarisation :

$$C(\Delta x, \Delta y, \Delta \theta) = \frac{\langle I(x, y, \theta) I(x + \Delta x, y + \Delta y, \theta + \Delta \theta) \rangle}{\langle I(x, y, \theta) \rangle \langle I(x + \Delta x, y + \Delta y, \theta + \Delta \theta) \rangle}.$$
(6.9)

Cette définition est la même que précédement, mais nous y avons ajouté les angles de polarisation θ . Les moyennes $\langle \rangle$ se font sur les variables spatiales (x, y) et sur la direction de polarisation θ .

B. Principe du calcul

Pour comprendre comment est calculé $C(\Delta x, \Delta y, \Delta \theta)$, prenons deux exemples :

138 6. Statistiques des modes de résonances

- 1. Pour $\Delta \theta = 0$, en remplaçant dans l'expression (6.9), nous retrouvons la fonction d'autocorrélation. Puisque la moyenne se fait aussi sur les angles de polarisation θ , $C(\Delta x, \Delta y, \Delta \theta = 0)$ représente donc la moyenne de toutes les fonctions d'autocorrélation, sur toutes les images pour différentes polarisation.
- 2. Prenons par exemple, Δθ = 90°. Dans un premier temps, nous calculons les corrélations entre 2 images dont la différence de polarisation est de 90°. Nous faisons alors ce calcul sur tous les couples d'images que nous avons acquis pour deux polarisations croisées. Finallement, C(Δx, Δy, Δθ = 90) représente la moyenne des corrélations entre 2 images dont l'écart en polarisation est de 90°.

C. Résultats

Pour calculer le tenseur $C(\Delta x, \Delta y, \Delta \theta)$ d'ordre 3, nous devons faire des moyennes sur les angles de polarisation. Cette analyse nous demande de faire une série de cartographies optiques pour différentes polarisations sur la même zone topographique. Nous reprenons les résultats SNOM que nous avons utilisés pour les résultats de la figure 6.9. Nous avons donc accès à 9 directions de polarisation par pas de 45°. A partir de ces données expérimentales, nous avons calculé le tenseur $C(\Delta x, \Delta y, \Delta \theta)$. Le résultat obtenu est présenté sur la figure 6.10. La taille des images SNOM est de $5 \times 5 \,\mu\text{m}^2$ et chaque carte de corrélation a une taille de $2.5 \times 2.5 \,\mu\text{m}^2$.

Ce résultat présente la carte des corrélations en polarisation $C(\Delta x, \Delta y, \Delta \theta)$. La représentation 3D de ce tenseur présente plusieurs étages. A chaque étage correspond un $\Delta \theta$ indiqué sur la figure par une échelle de couleurs. $\Delta \theta$ varie de 0° à 315° et chaque palier possède une taille de $2.5 \times 2.5 \,\mu\text{m}^2$.

Analysons le premier palier pour $\Delta \theta = 0^{\circ}$. Quand nous avons précisé le principe de calcul de ce tenseur, nous avons pris l'exemple de $\Delta \theta = 0^{\circ}$, et nous avons dit que $C(\Delta x, \Delta y, 0)$ représente la fonction moyenne d'autocorrélation. Comme toutes les fonctions d'autocorrélation, celle-ci est maximum en son centre. Quand l'écart en polarisation $\Delta \theta$ augmente, nous avons une structure oscillante de période 180°. Les minima s'obtiennent pour $\Delta \theta_{\min} = 90^{\circ}$ et 270°, et les maxima pour $\Delta \theta_{\max} = 0^{\circ}$ et 180°. Ainsi les images SNOM sont corrélées au maximum pour $\Delta \theta = 0^{\circ}$ et 180°. Nous remarquons que pour les écarts $\Delta \theta = 90^{\circ}$ et 270°, la fonction $C(\Delta x, \Delta y, \Delta \theta)$ passe par des minima. Nous en déduisons donc, que les images



Fig. 6.10. Tenseur des corrélations moyennes en polarisation $C(\Delta x, \Delta y, \Delta \theta)$. Chaque palier (de taille $2.5 \times 2.5 \,\mu\text{m}^2$) correspond à un certain $\Delta \theta$ indiqué sur l'échelle de couleurs. Ce tenseur à été obtenu à partir de 9 images SNOM pour $\lambda = 647 \,\text{nm}$.

SNOM sont moins corrélées, en moyenne, pour deux polarisations différentes de 90° et 270°. Nous ne pouvons pas dire que les images sont décorrélées puisque cela reviendrait à dire qu'elles sont **strictement** indépendantes au sens mathématique : ce qui n'est pas le cas.

La hauteur de chaque palier, nous indique la valeur moyenne des corrélations entre 2 images SNOM séparées de $\Delta\theta$. Pour quantifier plus facilement les écarts en polarisation, nous avons tracé le profil de ce tenseur pour $\Delta x = 0$. L'image 6.11 présente la courbe $C(0, \Delta y, \Delta \theta)$.

A partir de cette courbe nous pouvons connaître les écarts en polarisation. Nous prenons comme référence, le palier pour $\Delta \theta = 0^{\circ}$, qui correspond à l'autocorrélation moyennée sur toutes les images en polarisation. Nous nous intéressons aux écarts maximum entre les images.

D'après la courbe 6.11, les minima s'obtiennent pour $\Delta \theta = 90^{\circ}$ et 270°. L'écart relatif, pour la hauteur des paliers, entre $\Delta \theta = 0^{\circ}$ et 90° est de (1.1 - 0.9)/(1.1 + 0.9) = 10%.


Fig. 6.11. Courbe de corrélation qui est obtenue à partir de la figure 6.10 et qui est tracée suivant Δy . L'échelle de Δy est en pixel. La conversion est : $100 pixels = 2.5 \mu m$.

Nous déduisons donc qu'en moyenne, si 2 images SNOM sont faites pour deux polarisations croisées, nous avons 10% d'écart entre la fonction d'autocorrélation moyenne ($\Delta \theta = 0^{\circ}$) et les corrélations entre deux images pour deux polarisations croisées ($\Delta \theta = 90^{\circ}$). Nous pouvons donc dire qu'en moyenne, 10% des images pour deux polarisations perpendiculaires sont différentes. Ce résultat est en accord avec les observations. Nous avons vu au chapitre 4 (Voir par exemple la figure 4.6 page 78), pour des polarisations croisées,que les images possèdent de nombreuses zones identiques et qu'une petite partie des images semble présenter des différences. La fonction $C(\Delta x, \Delta y, \Delta \theta)$, que nous venons de définir, valide cette observation et permet de quantifier la partie de l'image dépendant de la polarisation.

6.4 Lien entre la concentration en métal, la longueur d'onde et la longueur de corrélation

Nous venons de présenter l'influence de la longueur d'onde ainsi que de la polarisation sur un échantillon d'or proche du seuil de percolation. Le dernier paramètre que nous pouvons contrôler est la quantité de métal déposé. Pour analyser l'influence de la concentration sur les études statistiques de l'intensité, nous avons utilisé les données SNOM obtenues sur les couches d'argent présentées au chapitre 4. Les images optiques en champ proche sont obtenues pour quatre concentrations différentes et pour trois longueurs d'onde : 514,568 et 647 nm. Pour ces longueurs d'onde, les résonances plasmons sont toujours excitées. Pour chaque cartographie de l'intensité, nous avons calculé la fonction d'autocorrélation.

Pour nous affranchir des effets de polarisations (voir la deuxième partie de ce chapitre), nous avons calculé la fonction de corrélation à distance constante. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.12. Nous avons présenté sur cette figure une image SNOM dont nous avons calculé la fonction de corrélation ainsi que l'autocorrélation à distance constante C(R). A partir de toutes les images SNOM obtenues, nous avons déduit le rayon de corrélation R_c (largeur à mi-hauteur de C(R)) ainsi que la variance de l'intensité normalisée, définie par l'équation (6.6).



Fig. 6.12. Image SNOM de $1 \times 1 \mu m^2$ obtenue pour une couche d'argent pour $\lambda = 647 \text{ nm}$. Le facteur de remplissage est p = 0.52. A droite de celle-ci : fonction d'autocorrélation $g(\Delta x, \Delta y)$ de l'intensité, calculée à partir de l'image SNOM présentée. En bas à gauche, fonction de corrélation calculée à distance constante C(R) à partir de l'image SNOM. En bas à droite, le rayon de corrélation est tracé en fonction du facteur de remplissage p ainsi que la variance normalisée de l'intensité var(I) pour plusieurs longueurs d'onde : (\blacktriangle) à 647 nm, (\bullet) à 568 nm, (\blacksquare) à 514 nm.

142 6. Statistiques des modes de résonances

La fonction de corrélation possède une forme similaire à celle calculée pour l'échantillon d'or proche du seuil de percolation à $\lambda = 647$ nm. La fonction C(R) est proche d'une gaussienne, significative de fortes exaltations. Pour chaque concentration (repérée par leur facteur de remplissage p), nous avons calculé et tracé C(R).

Nous savons que la largeur du lob central de C(R) nous informe sur la répartition spatiale de l'énergie. Ainsi, la largeur a mi-hauteur de C(R), notée R_c , a été extraite de chaque courbe. La figure présentée, montre l'évolution de R_c en fonction du facteur de remplissage p. Nous avons mis en parallèle une autre courbe représentant la variance normalisée de l'intensité mesurée en surface. La variance nous renseigne sur les fluctuations de l'intensité mesurée (voir section précédente). Pour plus de clarté, nous analysons chacune de ces courbes dans deux sous parties différentes.

A. Evolution de la variance normalisée de l'intensité

La première remarque que nous pouvons faire concerne le facteur de remplissage p = 0.44. Pour celui-ci, la variance est la même quelque soit la longueur d'onde. Nous voyons que les différentes courbes, en longueur d'onde, se croisent en ce point. Il semble donc exister une transition pour ce facteur de remplissage [114].



Fig. 6.13. Courbes d'absorption des échantillons d'argent étudiés. Les tirets précisent les longueurs d'onde $\lambda = 514 \text{ nm}, 568 \text{ nm}$ et 647 nm.

Au chapitre 4, nous avons vu que quelque soit la concentration d'argent étudiée, à $\lambda = 514$ nm, les échantillons sont dans des régimes faiblement résonants. De plus, les variations d'intensité sont très proches pour les différentes concentrations. Par conséquent, la variance de l'intensité peut être considérée comme constante à 514 nm.

Les courbes spectrophotométriques de la figure 6.13 montrent qu'à faible concentration (p < 0.44), pour 568 nm et 647 nm, l'échantillon est moins résonant qu'à 514 nm. Ainsi les exaltations, et par conséquent les variances de l'intensité, sont plus faibles. En augmentant la concentration, pour ces deux longueurs d'onde, les résonances sont de plus en plus fortes. Les variances de l'intensité seront donc plus fortes [114].

Le changement de régime, qui correspond à l'apparition du plateau de résonance dans la courbe d'absorption, se situe vers p = 0.44. Nous passons d'un régime où les exaltations sont faibles pour une petite gamme de longueurs d'onde, à un régime résonant qui dépend fortement de la longueur d'onde.

B. Evolution du rayon de corrélation

Comme pour la variance normalisée de l'intensité, nous remarquons que le rayon de corrélation R_c marque une transition. Celui-ci passe par un minimum, pour chaque longueur d'onde, aux alentours de p = 0.44.

Pour $\lambda = 514$ nm, nous avons vu au chapitre 4 que les images SNOM ne présentent pas beaucoup d'évolution puisque l'échantillon se trouve dans un régime faiblement résonant. L'énergie se répartit alors d'une manière similaire pour les différentes concentrations. Ainsi, nous observons une faible évolution de R_c en fonction de p.

Quand nous augmentons la longueur d'onde, pour 568 nm et 647 nm, la courbe de R_c en fonction de p passe par un minimum, pour p = 0.44 [111]. A basse concentration, les longueurs d'onde ne sont plus au maximum du pic d'absorption. A cette concentration, et à ces longueurs d'onde, c'est la diffusion qui domine. Le rayon de corrélation augmente donc avec la longueur d'onde. Les faibles différences entre R_c pour $\lambda = 568$ nm et 647 nm sont comprises dans les erreurs statistiques : $\Delta R_c \simeq 10$ nm.

Pour les concentrations proches du seuil de percolation (autour de p = 0.60), nous observons le même comportement que pour les échantillons d'or. Plus la longueur d'onde augmente, plus l'énergie se répartie sur des zones de tailles plus grandes. L'évolution du rayon de corrélation présente la même transition que la variance de l'intensité. Cette transition marque le passage d'un régime faiblement résonant à un régime fortement résonant dépendant de la longueur d'onde [111][114].

6.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé les corrélations des exaltations de l'intensité lumineuse en surface. Une première étude a été réalisée sur un échantillon d'or proche du seuil de percolation. Pour cette concentration, l'influence de la **longueur d'onde** et de la **polarisation** incidentes a été étudiée. Puis, des études en fonction de la **concentration** ont été menées sur des échantillons d'argent.

Pour un échantillon d'or semicontinu de facteur de remplissage p = 0.59, l'analyse de la fonction d'autocorrélation (ACF), en fonction de la **longeur d'onde**, a permis de préciser le passage du régime diffusif au régime des exaltations. Dans le régime diffusif, nous avons montré au chapitre 5 que l'ACF possède un axe d'anisotropie parallèle à la direction de polarisation incidente. Quand les résonances sont excitées, l'ACF peut prendre différentes formes selon l'état de polarisation.

Pour s'affranchir de l'influence de la polarisation, nous avons calculé l'autocorrélation C(R) à distance constante. Le rayon de corrélation R_c déduit, augmente significativement avec la longueur d'onde. De plus la forme de C(R) est exponentielle hors résonance et C(R) est gaussienne pour les régimes fortement résonants. La forte augmentation de R_c est attribuée au terme d'interférences entre le champ diffusé et les champs fluctuants. Un simple modèle analytique a confirmé que l'ACF est modifiée par le terme d'interférences. Ce n'est donc pas la longueur de localisation des points chauds qui est responsable des valeurs de R_c .

Après avoir analysé l'influence de la longueur d'onde, nous avons cherché à voir l'influence de la direction de la **polarisation** incidente. Deux études ont été menées. Nous avons obtenu expérimentalement, des images SNOM sur la même zone de l'échantillon d'or pour différentes directions de polarisation.

Dans une première étude, nous avons cherché à connaître le rapport entre la direction de la polarisation et l'ACF. Contrairement au phénomène de diffusion, nous ne pouvons pas déterminer une relation directe entre la forme de l'ACF $g(\Delta x, \Delta y)$ et la direction de la polarisation. Néanmoins, la valeur maximum de $g(\Delta x, \Delta y)$ correspond aux fluctuations de l'intensité. Ces fluctuations dépendent de la direction de la polarisation et nous avons montré qu'il existe une polarisation précise qui maximise les fluctuations de l'intensité.

Notre seconde étude en polarisation consiste à analyser les corrélations entre les différentes images pour des polarisations différentes. Pour prendre en compte la direction de la polarisation, nous avons calculé la fonction de corrélation en polarisation $C(\Delta x, \Delta y, \Delta \theta)$. Cette fonction nous renseigne sur les corrélations moyennes entre deux images obtenues pour deux polarisations θ et $\theta + \Delta \theta$. Le résultat a démontré que pour deux images optiques faites pour deux polarisations croisées ($\Delta \theta = 90^{\circ}$), les corrélations entre ces deux images sont minima. Nous avons quantifié l'écart relatif, pour $\Delta \theta = 90^{\circ}$, et nous avons obtenu 10%. Nous avons vu au chapitre 4, qu'il existe des points chauds qui sont invariants en polarisation. Nous pouvons ajouter qu'environ 10% des images varient pour deux polarisations perpendiculaires.

Dans les trois premières parties de ce chapitre, nous avons étudié un échantillon pour une **concentration** donnée. Pour voir l'influence de celle-ci, dans la dernière partie, nous avons étudié l'ACF en fonction du facteur de remplissage p pour trois longueurs d'onde. A partir des fonctions d'autocorrélation, le rayons de corrélation moyens R_c ainsi que les variances normalisées de l'intensité ont été déduits. Nous avons observé que pour une certaine concentration $p \simeq 0.44$, un changement de régime. Cette concentration marque la transition entre un régime faiblement résonant et un régime où les exaltations sont de plus en plus fortes en augmentant la longueur d'onde.

Quatrième partie

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques locales des échantillons granulaires métalliques. Les études, que nous avons menées, ont été réparties dans trois parties.

La première partie a été consacrée aux propriétés optiques classiques en champ lointain et à la morphologie des échantillons granulaires. Nous avons montré que, proche du seuil de percolation, les résonances plasmons sont excitées pour une large gamme de longueurs d'onde allant du Visible jusque dans l'InfraRouge. Puis dans la seconde partie, nous avons présenté le principe de la microscopie optique de champ proche (SNOM) et cartographié la répartition de l'intensité sur la surface de nos échantillons. Enfin, dans la dernière partie, nous avons analysé statistiquement les données obtenues en SNOM.

Les résultats SNOM, que nous avons obtenus sur les films semi-continus, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus à l'ESPCI [119][120] avec un SNOM sans ouverture, et les résultats numériques et expérimentaux obtenus par le groupe de V.M. Shalaev [121] en PSTM avec une sonde non métallisée. Les points chauds sont localisés entre les amas métalliques, les facteurs d'exaltation augmentent avec la longueur d'onde et ces facteurs sont plus importants pour les films d'argent que pour les échantillons d'or. De plus, nos résultats ont montré que la diffusion de surface est toujours présente quand les résonances plasmons sont excitées.

Le dispositif expérimental nous a permis de localiser précisément la position des points chauds. Ce qui nous a permis de faire une analyse statistique précise du comportement statistique des zones exaltées en fonction de la longueur d'onde et de la polarisation. De premiers résultats en polarisation ont été réalisés expérimentalement en polarisation circulaire [120] et numériquement en polarisation linéaire [122], mais aucune analyse statistique précise n'a été faite. De plus l'influence de la pointe métallisée sur la position des points chauds n'a pas été analysée. Pour essayer d'apporter quelques réponses, nous avons fait des études statistiques de la distribution des intensités (PDF) et analysé la fonction d'autocorrélation de l'intensité.

Les premières analyses statistiques de la PDF en SNOM, ont été obtenues par S. Bozhevolnyi [123] sur différents types de nanostructures métalliques. Dans le chapitre 4, nous en avons fait une analyse systématique, pour définir les facteurs d'exaltations [124] par rapport à l'intensité moyenne diffusée. Dans le cas de la diffusion de surface, la PDF présente une forme symétrique étroite autour d'une valeur moyenne. Nous avons utilisé cette valeur moyenne de l'intensité diffusée comme intensité de référence pour obtenir les facteurs d'exaltation. Quand les résonances plasmons sont excitées, la PDF devient dissymétrique et tend vers loi lognormale. Cette modification est caractérisée par une décroissance exponentielle pour les fortes valeurs des exaltations.

Pour comprendre l'influence de la diffusion dans nos images expérimentales, nous avons utilisé la fonction d'autocorrélation. Celle-ci n'a été étudiée, sur les films semi-continus métalliques, que pour démontrer la coexistence entre des modes localisés et délocalisés [125]. Nous avons utilisé cette fonction statistique dans le but de "séparer" la contribution de la diffusion sur les images présentant les exaltations, mais aussi de comprendre l'influence de la direction de la polarisation. Ainsi, nous avons séparé l'étude en deux chapitres.

Dans le chapitre 5, nous avons étudié la diffusion seule par nos structures métalliques. La forte anisotropie de l'autocorrélation de l'intensité (ACF) diffusée a été prédite numériquement [126] sur des surfaces aléatoires diélectriques, mais n'a pas été vérifiée expérimentalement. Seul V. Emiliani [127] a montré expérimentalement, sur des grains diélectriques de 200nm de diamètre, que la fonction d'autocorrélation donne des informations intéressantes sur l'intensité diffusée en champ proche.

Les analyses statistiques de la diffusion, sur nos échantillons, à partir des données expérimentales, ont montré qu'avec une pointe métallisée, nous observons le caractère anisotrope de l'intensité diffusée en champ proche. Ces résultats expérimentaux ont été confortés par des simulations numériques. En analysant numériquement l'influence de la distance d'observation, nous avons montré que cette anisotropie est due aux ondes évanescentes qui contiennent l'information optique. Comme pour l'intensité, la distance d'observation filtre spatialement les variations de l'ACF. En champ lointain, cette anisotropie disparaît.

Puis nous avons analysé les images des exaltations. Trois études ont été réalisées. Pour faire les liens avec les propriétés de la diffusion, nous avons présenté **la transition en longueur d'onde** de l'ACF. En augmentant la longueur d'onde, l'ACF s'élargie et l'anisotropie de la fonction a tourné, ce qui est due à la présence des exaltations. En moyenne, la fonction d'autocorrélation est une exponentielle dans le régime diffusif et devient une gaussienne dans le régime résonant. Nous attribuons cette modification aux interférences entre le champ diffusé et les exaltations. Puis nous avons analysé l'**influence de la polarisation** sur l'ACF. Quand nous tournons la polarisation, la fonction d'autocorrélation des intensités est modifiée. Aucune relation simple n'a été déduite entre l'ACF et la direction de la polarisation. Néanmoins, en tournant celle-ci, nous avons vérifié la périodicité de l'ACF avec la direction de la polarisation. De plus, nous avons montré qu'en moyenne les corrélations, entre les différentes images en polarisation, sont très semblables. Nous avons bien vérifié que les images SNOM sont les moins corrélées pour deux polarisations croisées à 90°. Enfin, nous avons fait une analyse en fonction du **facteur de remplissage**. Cette analyse a aussi été faite par V. M. Shalaev [125] en PSTM avec une sonde non métallisée, pour montrer la coexistence entre des modes localisés et délocalisés indépendamment de la longueur d'onde. Notre analyse repose sur une meilleure résolution optique mais a été réalisée en incidence normale. Nous avons observé une transition entre un régime faiblement résonant et un régime ou les exaltations sont de plus en plus fortes en augmentant la longueur d'onde. Avec notre résolution optique, nous avons montré que cette transition dépend de la longueur d'onde.

Les différents résultats obtenus sont prometteurs pour la compréhension et l'utilisation, comme nanosources exaltées, des fortes intensités, localisées sur une dizaine de nanomètres, observées en champ proche. Les études statistiques des exaltations, que nous avons entreprises, doivent être plus précisément exploitées. Il faudrait examiner le comportement des corrélations pour les plus grandes longueurs d'onde en allant vers l'InfraRouge. Le poids statistique de la diffusion devrait diminuer et la fonction d'autocorrélation devrait tendre vers la forme des pics d'exaltations, si la résolution optique le permet. De plus, pour les grandes longueurs d'onde, nous aurions plus facilement accès au comportement des points chauds en fonction de la polarisation. L'arrivée prochaine d'un détecteur devrait permettre de poursuivre ces études dans l'InfraRouge. Lors de nos études en polarisation linéaire, nous n'avons pas réussi à obtenir une relation entre la forme de la fonction d'autocorrélation et la direction de la polarisation. Néanmoins, nous avons montré une évolution des statistiques. Pour compléter nos analyses, une étude de l'influence de la polarisation circulaire est nécessaire. Dans le régime intermédiaire entre la diffusion et les fortes résonances (études faites sur les échantillons d'or pour $\lambda = 568$ nm), qu'elle serait l'influence d'une polarisation circulaire : privilégierait-elle la diffusion ou les exaltations?

D'autre part, lors de la mise en place des expériences présentées dans cette thèse, nous avons établi un protocole pour fabriquer (par attaque chimique) et caractériser optiquement les pointes SNOM. Les premières fibres réalisées, ont des coefficients de transmission bien meilleurs que les fibres que nous avons utilisées dans cette thèse. Néanmoins, leur résolution optique est nettement moins bonne. Ces pointes sont fabriquées dans le but de cartographier les pics d'exaltations de la réponse non-linéaire du deuxième ordre sur nos films. L'utilisation de deux détecteurs en parallèle, nous permettrait d'obtenir la cartographie de la réponse linéaire et non-linéaire. Cette étude pourrait préciser les corrélations entre les zones exaltées des réponses optiques linéaires et non-linéaires.

Finalement, en utilisant leurs propriétés optiques spécifiques, les films semicontinus métalliques sont aussi de bons candidats pour les études optiques à l'échelle nanométrique d'objet unique. De premiers résultats ont montré la possibilité, dans notre configuration expérimentale, d'analyser la photoluminescence de nanoparticules semiconductrices déposées sur une surface de verre. Ces nanoparticules seront ensuite déposées sur nos films métalliques. Ainsi nous pourrons voir comment le couplage des champs très forts générés par nos films, qui joueraient le rôle de **nanosources exaltées**, modifie l'émission des nanoparticules déposées. L'étude de la durée de vie ainsi que de l'exaltation (ou inhibition) de la photoluminescence, permettrait d'analyser ce couplage.

Cinquième partie

Annexes

Annexe A : Compléments sur les lois de probabilités PDF

Dans cette annexe, nous présentons une analyse de la statistique du premier ordre PDF ("Probability Density Function") de la distribution de l'intensité mesurée en SNOM. Cette statistique est un histogramme des valeurs de l'intensité. La forme de la PDF nous renseigne sur la repartition de l'intensité lumineuse [128][129]. Dans le cas où la répartition est aléatoire, la PDF doit tendre vers une loi normale d'amplitude A, de moyenne $\langle I \rangle$ et de variance σ_I . L'expression analytique de cette loi est :

$$PDF_{Normale}(I) = \frac{A}{\sigma_I \sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2\frac{(I - \langle I \rangle)^2}{\sigma_I^2}\right].$$
 (A.1)

Dans le cas des phénomènes d'exaltations du champ électromagnétique, lors de l'excitation résonante de plasmon de surface, les fortes valeurs de l'intensité en surface modifie cette loi normale pour tendre vers une lognormale [130], dont l'expression est :

$$PDF_{LogNormale}(I) = \frac{A}{\sigma_I \sqrt{2\pi I}} \exp\left[-\frac{\left(\ln I - \ln < I >\right)^2}{2\sigma_I^2}\right].$$
 (A.2)

La distribution LogNormale peut être approximée par une loi exponentielle décroissante



Fig. A.1. Courbes des lois statistiques normales et lognormales de la densité de probabilité PDF de la variable I. Pour les deux courbes, nous avons pris la même valeur moyenne $\langle I \rangle = 25$. Nous avons tracé en pointillés bleus l'approximation de la loi lognormale par une exponentielle.

pour les grandes valeurs de l'intensité dont la décroissance dépend de diverses paramètres

156 Annexe A

physiques tels que la longueur d'onde, la rugosité de la surface, la polarisation de l'onde incidente ...

Annexe B : Quelques propriétés mathématiques et physiques relatives à la fonction de corrélation

Comme nous l'avons vu au cours de cette thèse, la fonction d'autocorrélation sert de révélateur d'information. Dans cette seconde annexe, les propriétés mathématiques de la fonction d'autocorrélation sont explicitées. Le but est de mettre en avant les différentes propriétés de cette fonction pour mieux comprendre son importance [131].

B.1 : Propriétés mathématiques

B.1.1 : Définitions des fonctions calculées

La fonction d'autocorrélation est calculée pour une fonction à une dimension f(x) par la définition suivante :

$$C_f(u) = \langle \delta f(x) \delta f(x+u) \rangle, \qquad (B. 1)$$

où <> dénote la moyenne sur la variable x. Les variations relatives de la fonction $\delta f(x)$ sont données par :

$$\delta f(x) = \frac{f(x) - \langle f(x) \rangle}{\langle f(x) \rangle}.$$
 (B. 2)

En faisant, le calcul, nous pouvons réécrire la fonction d'autocorrélation par :

$$C_f(u) = \frac{\langle f(x)f(x+u) \rangle - \langle f(x) \rangle \langle f(x+u) \rangle}{\langle f(x) \rangle \langle f(x+u) \rangle}.$$
 (B. 3)

Notons que si l'on analyse la forme de C(0), nous remarquons que l'expression obtenue est celle de la variance normalisée par rapport à la valeur moyenne de l'intensité au carré.

L'expression des corrélations en deux dimensions est :

$$C_f(u,v) = g_f(u,v) - 1,$$
 (B. 4)

où la fonction $g_f(u, v)$ est donnée par :

$$g_f(u,v) = \frac{\langle f(x,y)f(x+u,y+v) \rangle}{\langle f(x,y) \rangle \langle f(x+u,y+v) \rangle}.$$
(B. 5)

Numériquement, nous calculons en premier $g_f(u, v)$ donnée par l'équation B. 5. Les courbes 1D sont calculées par l'équation B. 4 normalisée par rapport au point d'origine $C_f(0,0)$, ce qui revient à dire qu'un point est forcément corrélé avec lui-même.

Dans plusieurs cas, nous calculerons la fonction de corrélation $C_f(u, v)$ en coordonnées polaires notée $C_f(R)$ où R représente la distance au point central telle que :

$$R^2 = u^2 + v^2. (B. 6)$$

En polaire, l'autocorrélation à distance constante est calculée par :

$$C_f(R) = \langle C_f(u,v) \rangle_{R=cste} . \tag{B. 7}$$

Cette dernière fonction sera calculée pour éliminer les défauts éventuels des corrélations ou pour s'affranchir des effets de polarisation comme nous l'avons vu dans les chapitres 2 et 6.

B.1.2 : Propriétés de similarités et exemples

D'après le théorème de Cauchy-Schwartz [131], nous pouvons démontrer que :

$$C_f(u,v) \lesssim C_f(0,0). \tag{B. 8}$$

De plus, la fonction de corrélation possède les propriétés de périodicité. Si la fonction f est bipériodique de périodes X et Y (suivant les axes x et y respectivement) telle que :

$$f(x + X, y + Y) = f(x, y),$$
 (B. 9)

alors :

$$C_f(u+X, v+Y) = C_f(u, v).$$
 (B. 10)

Ces deux propriétés peuvent être réunies sous la forme suivante :

$$C_f(u,v) \begin{cases} < C_f(0,0) \\ = C_f(0,0) \text{ si } f \text{ est périodique et } (u,v) = (pX,nY), \end{cases}$$
(B. 11)

où (p, n) sont des entiers naturels.

Afin de visualiser ces propriétés, nous avons calculé la fonction de corrélation pour des distributions périodiques telles que des lignes d'or disposées paralèlement ainsi que sur un réseau à deux dimensions de plots d'or (Figure B.1). Les images initales ont été obtenues sur des longueurs de $2 \,\mu m \times 2 \,\mu m$ par le SNOM, les corrélations sont calculées pour des tailles de $1 \,\mu m \times 1 \,\mu m$ et présentées en 2D et tracées suivant les deux axes principaux x et y.



Fig. B.1. Images de lignes d'or (en haut à gauche) et du réseau de plots d'or (en bas à gauche) obtenues par microscopie en champ proche SNOM $(2 \,\mu m \times 2 \,\mu m)$. Au centre, fonctions de corrélations g(u, v) obtenues et à droite $(1 \,\mu m \times 1 \,\mu m)$ corrélations normalisées par C(0, 0) pour les deux directions u et v.

Nous remarquons sur ces exemples (Figure B.1), que nous retrouvons la périodicité de la structure. Dans le cas des lignes d'or, la fonction de corrélation C(x, 0) présente la périodicité, la fonction est maximum en (0, 0) et malgré la périodicité de la structure, nous voyons que C(u, 0) < C(0, 0). Nous voyons que l'image analysée n'est pas strictement périodique, nous notons quelques aspérités sur les lignes de plus les contours de ces lignes ne sont pas bien nets. Dans l'autre direction C(0, v), aucune periodicité nette n'est observée, la fonction est presque maximum partout, ce qui signifie que la hauteur est presque constante. Nous pouvons faire les mêmes remarques pour le réseau de plots d'or.

B.2 : Calcul numérique de la distribution des corrélations sur une matrice 2D

Nous allons montrer comment nous calculons numériquement la fonction intermédiaire suivante :

$$g_f(u,v) = \frac{\langle f(x,y)f(x+u,y+v) \rangle}{\langle f(x,y) \rangle \langle f(x+u,y+v) \rangle}.$$
(B. 18)

160 Annexe B

Les moyennes $\langle \rangle$ se font sur la matrice de données (x, y) obtenue soit par l'AFM, soit par le SNOM. Les matrices obtenues ont une largeur appellée *résolution*. Typiquement, les images AFM ont une taille de 512 × 512 pixels et les images SNOM : 300×300 pixels ou 400×400 pixels suivant la précision voulue : $(x, y) \in [0; résolution]^2$ où $résolution \in \{300, 400, 512\}$.

Le choix du nombre de points est important car il détermine le nombre de points sur la courbe des corrélations mais aussi le nombre de moyennes effectuées.

Le principal problème numérique est le problème des bords. Deux possibilités s'offrent à nous : soit nous utilisons des conditions périodiques, soit nous nous limitons à la taille fixée par la matrice de lecture initiale. Les valeurs des couples (x, y) et (u, v) dépendent alors de ces deux méthodes.



Fig. B.2. Fonctions d'autocorrélations calculées en utrilisant des conditions périodiques pour une image optique de $1 \mu m$ de large de 300 pixels (en haut à gauche). La fonction de corrélation g(u, v) (en haut à droite) est représentée pour la même largeur qe l'image optique. Les deux graphiques du bas représentent C(u, 0) et C(0, v) respectivement.

Dans le cas des conditions périodiques, il suffit de dupliquer la matrice initale de telle sorte que les valeurs (x + u, y + v) soient définies : f(x+résolution, y+résolution) = f(x, y). Le problème majeur de cette méthode est l'apparition d'une symétrie des résultats comme le montre la figure B.2. Nous remarquons tout d'abord sur la figure B.2 que la carte des corrélations présente une périodicité très prononcée. A titre d'exemple, nous pouvons noter que les quatre bords de l'image sont identiques. Les fonctions à une dimension C(u, 0) et C(0, v) présentent aussi ces périodicités : symétrie autour de 150pixels (*résolution*/2). Nous sommes alors amennés à nous poser la question suivante : perdons-nous de l'information? Comme nous ne pouvons avoir de réponse à cette question et pour une plus grande justesse des résultats, la méthode suivante sera préférée.

Dans l'autre méthode, pour éviter de sortir de la matrice initiale, il faut que x + u < résolution et y + v < résolution (Equation B. 5). Le nombre de valeurs de u et de v sont identiques (de même pour x et y).

Pour éviter cela, nous découpons dans la matrice initiale une matrice de largeur a. Les moyennes $\langle \rangle$ nécessaires sont alors faites pour les valeurs x, y < a. Les valeurs maximum pour les variables de corrélations sont telles que u, v < L où L = résolution - a comme l'indique la figure suivante.



Fig. B.3. Principe de la méthode de découpage pour le calcul de la fonction de corrélation.

Dans la plupart des calculs, nous avons pris $L = a = r\acute{e}solution/2$. Nous avons donc analysé la moitié des images.

Annexe C : Expressions analytiques des filtres intervenant dans les calculs perturbatifs du champ diffusé

Les résultats des calculs que nous avons présentés aux chapitres 3 et 5 ont été obtenus avec une méthode perturbative (Schématisée par la figure C.1). Dans cette annexe, nous explicitons les expressions analytiques nécessaires pour calculer le champ diffusé, l'intensité diffusée et la fonction d'autocorrélation optique. Les papiers de références pour cette annexe sont : [132][133][134].



Fig. C.1. Schéma représentant la méthode perturbative. L'échantillon est éclairé par une onde plane en incidence normale, chaque point de la surface rayonne alors à son tour. Ce schéma est équivalent à une interface entre deux plans convoluée par le profil de surface.

C.1 : Introduction à la méthode perturbative

Le développement en onde plane dans un milieu i s'écrit :

$$\mathbf{E}_{i}(\mathbf{r}_{//}, z) = \int \widetilde{\mathbf{E}}_{i}(\mathbf{k}_{//}, z = 0) \exp\left[i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//} + i\gamma_{i}(\mathbf{k}_{//})z\right] d\mathbf{k}_{//}, \tag{C.1}$$

où les vecteurs d'onde de surface $\mathbf{k}_{//}$ sont :

$$\mathbf{k}_{//} = (k_x, k_y). \tag{C.2}$$

Le vecteur d'onde suivant la direction de propagation se déduit du développement de Rayleigh (conservation du vecteur d'onde) par :

$$\gamma_i(\mathbf{k}_{//}) = \left[(n_i k_0)^2 - \left| \mathbf{k}_{//} \right|^2 \right]^{1/2}.$$
 (C.3)

164 Annexe C

Le vecteur d'onde incident est : $k_0 = 2\pi/\lambda$. La méthode perturbative consiste à développer l'onde en un polynôme d'ordre 1 de paramètre σ/λ . La rugosité de surface σ est calculée par :

$$\sigma^2 = \langle S(x,y)^2 \rangle - \langle S(x,y) \rangle^2 .$$
 (C.4)

<> représente la moyenne spatiale sur toutes les coordonées (x, y).

La méthode perturbative est validée dans le cas où $\sigma/\lambda < 5\%$, ce qui sera toujours notre cas.

C.2 : Tenseur de Green à une interface

Nous allons expliciter le tenseur de Green dans le cas d'une interface plane séparant deux milieux notés 1 et 3. L'onde vient du milieu 3 (métal ou diélectrique) et est transmise dans le milieu 1 (air, $n_1 = 1$). Le coefficient de transmission de Fresnel, en champ lointain, s'écrit :

$$T(0) = \frac{2\gamma_3(0)}{\gamma_1(0) + \gamma_3(0)} = \frac{2n_3}{n_1 + n_3}.$$
 (C.6)

Pour définir le tenseur de Green local de rayonnement, nous avons besoin de connaître les coefficients de Fresnel localement, en fonction du vecteur d'onde de surface par :

$$[t_{31}^s] = \frac{2\gamma_3(\mathbf{k}_{//})}{\gamma_1(\mathbf{k}_{//}) + \gamma_3(\mathbf{k}_{//})}.$$
 (C.7)

Finalement, le tenseur de Green pour une interface entre deux milieux notés 1 et 3 s'exprime par :

$$\overleftrightarrow{g}(\mathbf{k}_{//}, z, 0) = \frac{i}{2\gamma_3(\mathbf{k}_{//})} \left(\widehat{\mathbf{s}} \left[t_{31}^s\right] \widehat{\mathbf{s}}\right) \exp\left[i\gamma_1(\mathbf{k}_{//})z\right], \tag{C.8}$$

où \hat{s} est le vecteur défini par $\hat{\mathbf{s}} = \frac{\mathbf{k}_{//}}{|\mathbf{k}_{//}|} \times \hat{\mathbf{z}}.$

C.3 : Expression du champ diffusé et opérateur $\overleftarrow{\mathtt{L}}$

Le champ diffusé s'écrit en méthode perturbative :

$$\mathbf{E}_{diffuse}(\mathbf{r}_{//}, z_0) = T(0)\mathbf{e}_{inc} + \int \overleftrightarrow{L}(\mathbf{k}_{//}, 0) \cdot \mathbf{e}_{inc}\widetilde{S}(-\mathbf{k}_{//}) \exp\left[i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//} + i\gamma_1(\mathbf{k}_{//})z_0\right] d\mathbf{k}_{//}$$
(C.9)

Le terme d'ordre 0 est simplement le champ transmis et le premier ordre (terme intégral) correspond à la modification par la rugosité de surface. L'opérateur linéaire \overleftarrow{L} est donné par :

Annexe C 165

$$\overleftrightarrow{L}(\mathbf{k}_{//},0) = \frac{k_0^2}{4\pi^2} (n_3^2 - n_1^2) \overleftrightarrow{g}(\mathbf{k}_{//},z,0) T(0) \exp\left[-i\gamma_1(\mathbf{k}_{//})z\right]$$
(C.10)

Notons que l'opérateur \overleftarrow{L} ne dépend pas de z puisque \overleftarrow{g} dépend de z en exp $[i\gamma_1(\mathbf{k}_{//})z]$.

C.4 : Expression du filtre de l'intensité diffusée

L'intensité est calculée par : $I_{diffusée}(r_{//}, z_0) = |\mathbf{E}_{diffusé}(\mathbf{r}_{//}, z_0)|^2 \simeq I_0 + I(\mathbf{r}_{//}, z_0)$ où l'intensité perturbative $I(\mathbf{r}_{//}, z_0)$ est donnée par :

$$I(\mathbf{r}_{//}, z_0) = \frac{1}{2\pi^2} \int \operatorname{Re}\left\{f(\mathbf{k}_{//}, 0, z_0)\right\} \widetilde{S}(\mathbf{k}_{//}) \exp\left[-i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{r}_{//}\right] d\mathbf{k}_{//}.$$
 (C.11)

L'intensité transmise moyenne est $I_0 = |T(0)\mathbf{e}_{inc}|^2$. Le filtre $f(\mathbf{k}_{//}, 0, z_0)$ pour l'intensité a pour expression :

$$f(\mathbf{k}_{//}, 0, z_0) = 4\pi^2 T^*(0) \mathbf{e}_{inc}^* \overleftrightarrow{L}(\mathbf{k}_{//}, 0) \mathbf{e}_{inc} \exp[i(\gamma_1(\mathbf{k}_{//}) - \gamma_1^*(0))z_0].$$
(C.12)

Notons que l'influence de la direction de la polarisation se fait via le terme $\mathbf{e}_{inc}^* \overleftarrow{L}(\mathbf{k}_{//}, 0)\mathbf{e}_{inc}$.

C.5 : Expression du filtre de la fonction d'autocorrélation

Le lien entre les corrélations de surface et optiques est explicité dans l'article [135]. La fonction d'autocorrélation de l'intensité perturbative est calculée en utilisant l'expression :

$$\left\langle I(\mathbf{r}_{//}, z_0) I(\mathbf{r}_{//} + \mathbf{u}, z_0) \right\rangle = 2\sigma^2 \int \operatorname{Re}\left\{ F(\mathbf{k}_{//}, 0, z_0) \right\} \left| \widetilde{S}(\mathbf{k}_{//}) \right|^2 \exp\left[i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{u} \right] d\mathbf{k}_{//}. \quad (C.13)$$

Où $\left|\widetilde{S}(\mathbf{k}_{//})\right|^2$ représente la densité spectrale de la surface (transformée de Fourier de la fonction de corrélation). Le filtre pour la fonction de corrélation en intensité s'exprime :

$$F(\mathbf{k}_{//}, 0, z_0) = \begin{bmatrix} T^*(0)\mathbf{e}_{inc}^* \overleftrightarrow{L}(-\mathbf{k}_{//}, 0)\mathbf{e}_{inc} \end{bmatrix} \exp\left[i\gamma_1(-\mathbf{k}_{//})z_0\right]$$
(C.14)
$$\{T(0)\mathbf{e}_{inc}^* \overleftrightarrow{L}^*(-\mathbf{k}_{//}, 0)\mathbf{e}_{inc}^* \exp\left[-2\operatorname{Im}\gamma_1(0)z_0 - i\gamma_1^*(-\mathbf{k}_{//})z_0\right] + T^*(0)\mathbf{e}_{inc}^* \overleftrightarrow{L}(\mathbf{k}_{//}, 0)\mathbf{e}_{inc} \exp\left[-2i\gamma_1^*(0)z_0 + i\gamma_1(\mathbf{k}_{//})z_0\right] \}.$$

De même que pour l'expression de l'intensité, la polarisation incidente intervient dans la double projection : $\mathbf{e}_{inc}^* \overleftrightarrow{L} \mathbf{e}_{inc}$.

Annexe D : Expressions des corrélations entre les champs diffusés et fluctuants résonants

Dans cette annexe, nous donnons le résultat d'un calcul analytique concernant l'interaction entre la diffusion de surface et les exaltations. Cette annexe concerne le chapitre 6 et plus particulièrement le paragraphe 6.2.3.C.

Nous utilisons les résultats sur les champs électromagnétiques fluctuants décrits théoriquement par les théories des milieux 2D métal-diélectrique [136]. Quand les modes propres de résonance de plasmon sont excités, les champs électromagnétiques se localisent et sont exaltés. Ces champs sont appellés champs fluctuants \mathbf{E}_f et peuvent être mis sous la forme générale suivante :

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_m(\lambda)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m). \tag{D.1}$$

Nous avons appellé $\mathbf{E}_m(\lambda)$ l'amplitude de ces champs fluctuants et $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$ l'envelloppe de chacun de ces champs centrés sur la position \mathbf{r}_m . Notons que $\mathbf{E}_m(\lambda)$ et \mathbf{r}_m dépendent de la longueur d'onde et de la polarisation de l'onde incidente. Nous supposerons que le champ total est alors la superposition de la diffusion de surface $\mathbf{E}_t(\mathbf{r})$ (donnée par l'équation (C.9)) et des champs exaltés $\mathbf{E}_f(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{E}_{Tot}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_t(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_f(\mathbf{r}). \tag{D.2}$$

L'intensité étant $I = |\mathbf{E}_{Tot}(\mathbf{r})|^2$, la fonction de corrélation partielle $c(\mathbf{u}) = \langle I(\mathbf{r})I(\mathbf{r}+\mathbf{u}) \rangle$ est calculée. Afin de simplifier les calculs, nous utilisons deux hypothèses importantes :

- 1. La moyenne des champs fluctuants sur l'échantillon est nulle : $\langle \mathbf{E}_f(\mathbf{r}) \rangle = 0$ [136].
- 2. Les champs fluctuants sont localisés sur des zones plus petites que la taille moyenne des clusters d'or comme l'indique la figure D.1.

Avec ces deux hypothèses, l'expression, des corrélations simplifiées, finale s'écrit comme la superposition de trois termes :

$$c(\mathbf{u}) = c_{I_t}(\mathbf{u}) + c_{I_f}(\mathbf{u}) + c_{E_t E_f}(\mathbf{u}).$$
(D.3)



Fig. D.1. Localisation des intensités lumineuses les plus forte (en bleues) sur la surface d'or (en jaune) près de la percolation : superposition de deux images (topographique et optique) expérimentales obtenues par SNOM à $\lambda = 647 \text{ nm}.$

L'expression des corrélations des champs transmis $c_{I_f}(u)$ a été calculée précédement (équation (C.13)). Les corrélations des champs fluctuants $c_{I_f}(u)$ sont calculées par :

$$c_{I_f}(\mathbf{u}) = |\mathbf{E}_m(\lambda)|^4 < |\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)|^2 |\delta(\mathbf{r} + \mathbf{u} - \mathbf{r}_m)|^2 > , \qquad (D.4)$$

et les termes $c_{E_tE_f}(u)$ croisées (d'interférences) par :

$$c_{E_t E_f}(\mathbf{u}) = (K + K(\mathbf{u})) < |\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)|^2 > .$$
(D.5)

Le terme K, constant par rapport à u, est déterminé par :

$$K = 4 |T(0)|^{2} |\mathbf{e}_{inc}|^{2} |\mathbf{E}_{m}(\lambda)|^{2}$$

$$+ 2 \operatorname{Re}\{[T(0)^{2} + 2\sigma T(0) \int \overleftarrow{L}(\mathbf{k}_{//}, 0)\widetilde{S}(-\mathbf{k}_{//}) \exp[i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{r}_{m} + i\gamma_{1}(\mathbf{k}_{//})z_{0}]d\mathbf{k}_{//}]\mathbf{e}_{inc}^{2}\mathbf{E}_{m}^{*2}(\lambda)\}$$

$$+ 4\sigma \operatorname{Re}\{T(0)^{*} \int \overleftarrow{L}(\mathbf{k}_{//}, 0)\widetilde{S}(-\mathbf{k}_{//}) \exp[i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{r}_{m} + i\gamma_{1}(\mathbf{k}_{//})z_{0}]d\mathbf{k}_{//}\} |\mathbf{e}_{inc}|^{2} |\mathbf{E}_{m}(\lambda)|^{2}.$$
(D.6)

L'amplitude de l'onde incidente est $|\mathbf{e}_{inc}|$. Ce terme ne constitue aucune variation en u, il ne contribue donc pas à la forme de la fonction de corrélation et ne fait qu'un décalage constant de toute la courbe. Le terme dépendant de u qui contribue cette fois-ci s'écrit :

$$K(\mathbf{u}) = 4\sigma |\mathbf{e}_{inc}|^2 |\mathbf{E}_m(\lambda)|^2$$
(D.7)

$$\operatorname{Re}\{T(0)^* \int \overleftarrow{L}(\mathbf{k}_{//}, 0)\widetilde{S}(-\mathbf{k}_{//}) \cos(\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{u}) \exp[i\mathbf{k}_{//} \cdot \mathbf{r}_m + i\gamma_1(\mathbf{k}_{//})z_0]d\mathbf{k}_{//}\}.$$

Dans cette expression, nous remarquons que le terme d'interférence $K(\mathbf{u})$ est proportionnel à la rugosité σ ainsi qu'à l'intensité de la diffusion de surface et à l'intensité des champs exaltés.

Annexe E : Fabrication et caractérisation des pointes SNOM

Comme nous l'avons vu dans les différents chapitres de cette thèse, la fibre optique joue le rôle le plus important en SNOM. Nous allons nous y intéresser dans cette annexe : nous présentons les méthodes de fabrication et nous caractériserons les différentes fibres.

Il existe principalement deux procédés de fabrication des fibres optiques pour les microscopies de champ proche optique : l'étirage à chaud et l'attaque chimique [137][138]. Ces méthodes permettent d'obtenir des diamètres ouvertures a allant de 50 nm à 200 nm. La différence entre ces deux méthodes est l'angle d'ouverture α (figure E.1(a)) qui est plus grand pour une fibre fabriquée par attaque chimique.



Fig. E.1. (a) Schéma d'une fibre optique SNOM de diamètre d'overture a caratérisée par un angle d'ouverture α.
(b) Principe de caratérisation de l'émission angulaire. La distance entre la fibre et le détecteur est d'environ 2 cm.

La méthode par attaque chimique est la plus simple à mettre en oeuvre [139][140]. La fibre optique est plongée dans une solution d'acide fluorhydrique HF concentrée recouverte d'un solvant organique jouant le rôle de protection.

La méthode d'étirage à chaud consiste [141] à focaliser un laser (CO_2 en général) sur la partie dénudée de la fibre optique. Un système de poulies applique une tension à la fibre. La fibre s'amincit alors sous l'effet du chauffage par laser. Pour sa reproductibilité, cette méthode est préférée à la méthode par attaque chimique par les industriels.

170 Annexe E

Nous allons donner les caractéristiques des fibres SNOM telles que la puissance transmise, la propagation des modes en fonction de l'angle du cône de la fibre et de la taille de l'ouverture. Puis nous présenterons quelques analyses : comparaison de l'émission angulaire des fibres (dont le schéma est présenté figure E.1(b)) et comparaison en champ proche optique. En règle générale, l'émission angulaire est formée d'anneaux dont la symétrie nous renseigne sur la qualité de la pointe.

Toutes les fibres optiques que nous présentons (commerciales et fabriquées) ont un diamètre de coeur de $3\,\mu$ m et de gaine $125\,\mu$ m. Celle-ci sont monomodes à $633\,\text{nm}$.

E.1 : Aperçu des différentes caractéristiques des fibres SNOM

A. Drezet a calculé lors de sa thèse l'émission d'une pointe métallisée de type conique [142][143]. Il a montré que la puissance totale transmise P par la pointe, en modélisant celle-ci comme une antenne quasi-dipolaire, est :

$$P = \frac{5c}{96k^2} (k\frac{a}{2})^6 E(0)^2.$$
 (E. 1)

E(0) représente le champ électrique au centre de l'ouverture. Le vecteur d'onde est $k = 2\pi/\lambda$. D'après cette formule, la pointe se comporte comme un dipôle et nous retrouvons le comportement typique en λ^{-4} .



Fig. E.2. Dépendance de la densité d'énergie (coefficient de transmission) de fibres fabriquées par étirage à chaud en fonction : a) du diamètre d'ouverture a pour plusieurs angles de cône, b) de la longeur d'étirage L pour différentes ouverture a_e . Figures tirées de [144].

Une approche théorique interressante, a été faite par B. Knoll qui a montré le lien entre le rayon de coupure a_c (en dessous duquel les modes ne propagent plus librement, $a_c = \lambda/3$ dans le cas de la silice) du guide d'onde métallique et la transmission en utilisant une approche perturbative [144]. Quelques résultats sont présentés sur la figure E.2, qui montrent la transmission des fibres en fonction du diamètre d'ouverture a et en fonction de l'angle α .

Il a été vérifié expérimentalement qu'une fibre SNOM qui a été étirée transmet moins de lumière qu'une fibre attaquée chimiquement. Le procédé d'étirage ne permet pas de conserver le coeur de la fibre optique jusqu'à l'extrémité de la sonde. La pointe attaquée chimiquement possède un angle d'ouverture plus grand et dans ce cas, le coeur est conservé jusqu'à l'extrémité [138]. Ce résultat est observable sur les graphiques de la figure E.2.

Les coefficients moyens de transmissions des fibres que nous avons mesurés, pour $\lambda = 514 \text{ nm}$, sont donnés par le tableau E.1. La transmission T est donnée en logarithme en base 10.

Procédé	étirage	étirage	étirage	HF 48%
a	50-80nm	100nm-150nm	50nm-80nm	Inférieur à 100nm
Métallisation (Al)	oui	oui	non	non
Log T	-9	-7	-5;-4	-3;-2

(Tableau E.1. Mesure du coefficient de transmission de fibres SNOM (λ =514nm).)

Nous voyons que les valeurs obtenues théoriquement, présenté sur la figure E.2, sont proches des valeurs que nous avons obtenues expérimentalement. Puisque les sondes sont utilisées dans des expériences très diverses, telles que de la cartographie de luminescence (ou fluorescence), de l'optique non linéaire (principalement de la génération de seconde harmonique), ils existent de nombreuses études expérimentales et théoriques sur les réponses spectrales des fibres et dans les modes de propagation d'impulsions lasers. A titre indicatifs, nous pouvons citer quelques exemples :

- 1. Les sondes fréquemment utilisées sont faites en silice. Nous pouvons trouver dans la référence [145], la réponse spectrale (Diffusion Raman) des fibres optiques en silice. Cette étude compare la réponse de la silice pure et la réponse de fibre optique pour quelques raies d'un laser argon.
- 2. Il a été montré numériquement que des impulsions femtosecondes se propagent sans déformation dans le cas de pointes métallisées avec de l'aluminium, contrairement à la métallisation en argent qui génère une onde plasmon qui déforme l'impulsion [146].

172 Annexe E

3. Enfin, la SHG (Génération de Seconde Harmonique ou Second Harmonic Generation) par les sondes métalliques a été caractérisée. Il a été montré dans le cas d'une pointe en or que, sous l'excitation d'impulsions femtosecondes, la sonde génère de la SHG [147].

Nous venons de voir quelques caractéristiques des fibres. Nous allons maintenant caractériser optiquement différentes fibres. Expérimentalement, nous ferons une analyse du spectre angulaire des fibres SNOM pour une longueur d'onde de 514 nm. Nous comparerons aussi leur résolution optique en champ proche.

E.2 : Pointes commerciales fabriquées par étirage à chaud

Nous avons choisi de présenter l'émission angulaire de fibres commerciales vendues pour une ouverture de 50-80 nm. Les résultats obtenus pour deux fibres, dont l'une est métallisée avec de l'aluminium, sont présentés. Le dépôt d'aluminium est d'environ 100 nm. Pour rappel, l'épaisseur de peau de l'aluminium est de moins de 10 nm dans le domaine du visible.



Fig. E.3. Emission angulaire de fibres SNOM commerciales, fabriquées par étirage, d'ouverture 50 - 80 nm. (a) Fibre non métallisée. (b) Fibre métallisée avec 100 nm d'aluminium. La puissance est normalisée à 1.

Nous pouvons remarquer sur la figure E.3 que les spectres angulaires des deux fibres sont très différents. La fibre non métallisée possède un spectre très large d'environ 60°. En revanche, le spectre angulaire de la fibre métallisée présente deux "pics" situés vers -40° et autour de 0°. Précisons que l'angle de référence est dans le prolongement de l'axe de la fibre. A priori, la sonde qui possède un large cône d'émission sera de moins bonne résolution car le champ en bout de pointe sera moins confiné.

Afin de compléter cette analyse angulaire, nous présentons trois images optiques en champ proche pour déduire la résolution optique. La figure E.4 présente trois images optiques faites sur une structure granulaire d'or. La structure topographique, que nous n'avons pas présentée, est similaire pour chaque image. Les trois images ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (mode collection / transmission) pour une pointe métallisée d'ouverture 50 nm et 150 nm, la dernière image a été obtenue avec une fibre non métallisée d'ouverture 50 nm.



Fig. E.4. Image optique en champ proche $(2 \times 2 \mu m^2)$ d'une structure granulaire d'or à $\lambda = 568$ nm en mode collection / transmission avec une pointe (commerciale fabriquée par étirage) : (a) d'ouverture 50 nm métallisée avec de l'aluminium, (b) d'ouverture 150 nm métallisée avec de l'aluminium et (c) d'ouverture 50 nm non métallisée.

Nous remarquons que les structures observées sur les trois images sont très différentes avec une résolution qui dépend clairement de la fibre utilisée. Les fibres métallisées quelque soit leur diamètre d'ouverture présentent une meilleure résolution que la fibre non métallisée. Nous pouvons estimer la résolution des images Δ comme étant le plus petit objet visualisé : nous prendrons la largeur à mi-hauteur. Une estimation de Δ est : $\Delta \approx 50$ nm, 150 nm et 500 nm pour les fibres (respectivement) métallisées de 50 nm, 150 nm et 50 nm non métallisée.

Nous confirmons qu'une sonde métallisée possède un spectre d'émission plus fin et de ce fait, possède une meilleure résolution qu'une fibre non métallisée. Nous allons maintenant nous intéresser aux pointes que nous fabriquons par attaque chimique.

E.3 : Pointes attaquées chimiquement

Les fibres SNOM que nous avons fabriquées ont été réalisées avec une solution de HF concentrée à 48%. Le solvant organique organique utilisé est le p-xylène. La fibre est dans un premier temps dégainée et nettoyée avec de l'eau distillée et de l'acétone. Puis celle-ci est plongée dans du dichlorométhane afin de dissoudre la gaine. La fibre optique est ensuite plongée dans l'acide et pour finir elle est nettoyée avec de l'eau distillée et de l'acétone. Les

174 Annexe E

sondes sont caractérisées visuellement sous microscope. Nous avons essayé plusieurs temps d'attaque et le temps retenu (dans nos conditions expérimentales) est d'envrion 40 min.



Fig. E.5. Cliché de Microscopie Electronique à Balayage d'une fibre optique attaquée chimiquement pendant 40 min dans une solution de HF concentrée à 48%. L'angle d'ouverture de la fibre α vaut environ 40°. Spectre angulaire (à droite) de la fibre avec un ajustement gaussien en rouge (dont la largeur à 1/e est 38°). La puissance est normalisée à 1.

Nous présentons figure E.5 le résultat obtenu pour l'émission angulaire. Nous remarquons que le spectre angulaire est beaucoup plus centré que ne le sont les fibres commerciales. Nous avons tracé un ajustement gaussien sur la partie centrale du spectre dont la largeur à 1/eest de 38°. La largeur de l'émission est d'environ 30°. Le cliché de Microscopie Electronique à Balayage nous permet de caractériser l'angle d'ouverture de la sonde fabriquée mais la résolution ne nous permet pas de voir directement l'ouverture de la fibre. Nous remarquons que la fibre n'est pas lisse mais possède quelques craquelures ainsi que certaines aspérités sur les bords. L'angle d'ouverture est estimé à 40°.



Fig. E.6. Image topographique (à gauche) et optique (à droite) en champ proche $(2 \times 2 \,\mu m^2)$ d'un échantillon test : plots d'aluminium par une fibre optique attaquée chimiquement 40 min dans du HF 48%. La longueur d'onde utilisé est $\lambda = 514$ nm.

De même que pour les fibres commerciales étirées, une caractérisation en champ proche (après les avoir collées sur diapason) a été réalisée. Dans le cas de la figure E.6, nous avons utilisé un échantillon constitué de plots d'aluminium.

Nous observons sur l'image optique que la résolution est d'environ 250 nm. Nous pouvons faire une première analyse en comparant ce résultat et le résultat obtenu dans la section précédente avec la fibre non métallisée. Il semblerait que, dans le cas d'une pointe diélectrique, l'angle d'ouverture α de la fibre influence la résolution : plus l'angle est grand (attaque chimique), meilleure est la résolution optique.
Références

- 1. M. Lahmani, C. Dupas et P. Houdy, *Les nanosciences Nanotechnologies et nanophysique*, Editions Belin (2004)
- 2. Images de la physique 2005, Centre National de la Recherche Scientifique
- 3. V.A. Markel and T.F. George, *Optics of Nanostructured Materials*, Wiley Inter-Science (2001)
- H. Raether, Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1988)
- 5. T.W. Ebbessen et al., Nature **391**, 1998, 667.
- 6. T.W. Ebbessen et al., Phys.Rev.Lett **92**, 10 7401
- 7. V.M. Shalaev, Optical Porperties of Nanostructured Random Media, Springer (2002)
- 8. C.V. Raman et K.S. Krishnan, Nature **121**, 1928, 3048
- 9. M. Fleischmann et al., Chem. Phys. Lett 26, 1974, 163
- 10. Thèse de C. Julien, Fluorescence et Diffusion Raman Exaltée de Surface (SERS) de molécules individuelles, Université Paris XI (2004)
- 11. D. Courjon et C. Bainier, Le champ proche optique Théorie et application, Springer (2001)
- 12. A. K. Sarychev et al., Phys. Rev. B. **60**, 16389 (1999)
- 13. S. Gresillon et al., Phys. Rev. Lett. 82, 4520 (1999)
- 14. C. Anceau et al., Opt. Lett. 28, 713 (2003)
- ^{15.} Thèse de N. Landraud, Nanostructuration optique de films sol-gel photochromiques par microscopie en champ proche, Ecole Polytechnique (2002)
- 16. Thèse de C. Anceau, Réponse non-linéaire locale de monocouches moléculaires ordonnées et effets d'exaltations sur des structures métalliques granulaires, sondés par microscopie à 2 photons, Université de Versailles Saint Quentin (2002)
- 17. S. Kawata, Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Springer (2001)

Références du chapitre 1

- 18. C. Kittel, Physique de l'état solide, 5^{ième} édition, Dunod Université (1983)
- H. Raether, Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1988)
- 20. R. Rokitski et al., Phys. Rev. Lett **95**, 177401 (2005)

- 178 Références
- 21. E. Devaux et al., Appl. Phys. Lett. 83, 4936 (2003)
- 22. J.-C. Weeber et al., Appl. Phys. Lett 87, 221101 (2005)
- 23. M. Lahmani, C. Dupas et P. Houdy, Les nanosciences Nanotechnologies et nanophysique, Editions Belin (2004)
- 24. M. Lahmani, C. Bréchignac et P. Houdy, Les nanosciences 2. Nanomatériaux et nanochimie, Editions Belin (2006)
- ^{25.} A. V. Zayats et al., Physics Report **408** (2005) 131-314
- 26. C. Guillon et al., Nano Lett. 7, 138 (2007)
- 27. V. A. Markel and T.F. George, *Optics of Nanostructured Materials*, Wiley Inter-Science (2001)
- 28. T. W. Ebbessen et al., Nature **391**, 667 (1998)
- ^{29.} V. A. Markel et al., Phys. Rev. B **53**, 2425 (1996)
- ^{30.} V. M. Shalaev, Optical Porperties of Nanostructured Random Media, Springer (2002)
- 31. V. M. Shalaev, Non linear optics of Random Media, Springer (2000)
- 32. K. Kneipp et al., Phys. Rev. Lett. 84, 3470 (2000)
- 33. S. Bertier, *Optique des milieux composites*, Polytechnica (1993)
- 34. Thèse de J. Aubineau, Modélisation de couches minces métalliques fractales et calculs d'exaltation de champs électromagnétiques, Université de Versailles Saint Quentin (2005)
- 35. S. Kawata, Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons, Springer (2001)
- 36. G.A. Farias and A. A. Maradudin, Phys. Rev. B 28, 5675 (1983)
- 37. T. S. Rahman and A. A. Maradudin, Phys. Rev. B 21, 2137 (1979)
- 38. A. R. McGurn and A. A. Maradudin, Phys. Rev. B 39, 13160 (1989)
- 39. Thèse de S. Liberman, Etude optique des nanocomposites comportant des grains métalliques : exaltation de champ, propriétés linéaires et non linéaires, Université de Versailles Saint Quentin (1999)
- 40. V. M. Shalaev and A. K. Sarychev, Phys. Rev. B 57, 13265 (1998)
- 41. A.K. Sarychev et al., Phys. Rev B 60, 16389 (1999)
- 42. P. W. Anderson, Physical Review **109**, 1492 (1958)
- 43. M. I. Stockman et al., Phys. Rev. B 53, 2183 (1996)

Références du chapitre 2_

- 44. Thèse de Doctorat de P. Gadenne, *Croissance de couches minces d'or*, Université de Pierre et Marie Curie (Paris 6, 1986)
- 45. P. Gadenne et al., J. Appl. Phys. 66, 3019 (1989)
- 46. Y. Yagil et al., Phys. Rev. B 46, 2503 (1992)
- 47. V. M. Shalaev, Optical Properties of Nanostructured Random Media, Springer (2002)

- 48. C. H. Shek et al., Thin Solid Films **300**, 1 (1997)
- 49. R. Garcia and R. Perez, Surf. Sci. Rep. 47, 197 (2002)
- ⁵⁰ Y. Zhang and S. Sundararajan, Appl. Phys. Lett. 88, 141903 (2006)
- 51. G. Rasigni et al., Phys. Rev. B. 25, 2315 (1982)
- ⁵² O. I. Yordanov and K. Ivanova, Surface Science **331**, 1043 (1995)
- 53. K. Seal et al., Phys. Rev. B. 67, 035318 (2003)
- 54. Thèse de J. Aubineau, Modélisation de couches minces métalliques fractales et calculs d'exaltation de champs électromagnétiques, Université de Versailles Saint Quentin (2005)

_Références du chapitre 3____

- 55. D. W. Pohl et al., Appl. Phys. Lett 44, 651 (1984)
- ^{56.} D.Courjon and C. Bainier, Rep. Prog. Phys. **57**, 989 (1994)
- 57. D. Courjon et C. Bainier, Le champ proche optique Théorie et application, Springer (2001)
- ^{58.} M. Ohtsu and H. Hori, *Near-Field Nano-Optics*, Kluwer Academic / Plenum Publushers (1999)
- 59. G. Bruhat, *Optique*, 6^{*ième*} édition, Masson (1992)
- 60. J.-J. Greffet and R. Carminati, Prog. Surf. Science. 56, 133 (1997)
- 61. K. Karrai and R. D. Grober, Appl. Phys. Lett. 66, 1842 (1995)
- 62. Thèse de N. Landraud, Nanostructuration optique de films sol-gel photochromiques par microscopie en champ proche, Ecole Polytechnique (2002)
- 63. R. Stöckle et al., Appl. Phys. Lett. **75**, 160 (1999)
- 64. P. Hoffmann et al., Ultramicroscopy. **61**, 165 (1995)
- 65. T. Pagnot and C. Pierali, Optics. Comm. **132**, 161 (1996)
- 66. Thèse de A. Drezet, Le champ proche optique et la détection de nano-objets moléculaires individuels, Université Joesph Fourier - Grenoble 1 (2002)
- 67. A. Drezet et al., Phys. Rev. E 65, 046611 (2002)
- 68. B. Knoll and F. Keilmann, Optics. Comm **162**, 177 (1999)
- 69. G.-L. Lan et al., Journal of Raman Spectroscopy 11, 416 (1981)
- 70. A. Pack et al., Ultramicroscopy **92**, 251 (2002)
- 71. A. Bouhelier et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 013903
- 72. A. A. Maradudin et D. L. Mills, Phys. Rev. B. 11, 1392 (1974)
- 73. R. Carminati et al., J. Appl. Phys. 82, 501 (1997)
- 74. B. Hecht et al., J. Appl. Phys. 81, 2492 (1997)
- 75. E. R. Méndez et al., Optics. Comm **142**, 7 (1997)
- 76. F. de. Fornel et al. Opt. Lett. **19**, 1082 (1994)

_____Références du chapitre 4_____

- 77. P. Gadenne et al., Physica A **241**, 161 (1997)
- 78. C. Anceau et al., Opt. Lett. 28, 713 (2003)
- 79. S. Gresillon et al., Phys. Rev. Lett. 82, 4520 (1999)
- 80. S. Ducourtieux et al., Phys. Rev. B 64, 165403 (2001)
- 81. K. Seal et al., Phys. Rev. B. 67, 035318 (2003)
- 82. S. Bozhevolnyi and V. Coello, Phys. Rev. B 64, 115414 (2001)
- 83. D. Genov et al., Phys. Rev. E 67, 056611 (2003)
- 84. A. K. Sarychev et al., Phys. Rev. B. 60, 16389 (1999)
- 85. M. I. Stockman et al., Phys. Rev. Lett. 87, 167401 (2001)
- 86. M. I. Stockman et al., Phys. Rev. Lett. 92, 057402 (2004)
- 87. D. A. Genov et al., Phys. Rev. B 72, 113102 (2005)
- 88. K. Seal et al., Phys. Rev. Lett **94**, 226101 (2005)
- 89. K. Seal et al., Phys. Rev. Lett **97**, 206103 (2006)
- ^{90.} V.A. Markel and T.F. George, *Optics of Nanostructured Materials*, Wiley Inter-Science (2001)
- 91. A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, Phys. Rep **335**, 275 (2000)
- 92. S. Feng et al., Phys. Rev. Lett. **61**, 834 (1988)
- 93. M. P. van Albada et al., Phys. Rev. Lett. **64**, 2787 (1990)
- 94. S. Buil et al., J. Appl. Phys. **100**, 063530 (2006)
- 95. Thèse de S. Ducourtieux, Microscopie optique de champ proche sans ouverture : développement d'un instrument et application à l'étude de nanostructure, Université Paris 6 (2001)
- 96. S. I. Bozhevolnyi et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 197403
- 97. J. Beerman and S. I. Bozhevolnyi, Laser Phys. Lett. 1, No. 12, 592-597 (2004)

Références du chapitre 5_____

- 98. J. Uozumi et al., Optics Comm **156**, 350 (1998)
- 99. J. W. Goodman, statistical optics, Wiley (2000)
- 100. E. Akkermans et G. Montambaux, *Physique mésoscopique des électrons* et des photons, EDP Sciences (2004)
- 101. B. Shapiro, Phys. Rev. Lett. 57, 2168 (1986)
- 102. I. Freund and D. Eliyahu, Phys. Rev. A. 45, 6133 (1991)
- 103. V. Emiliani et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 250801 (2003)
- 104. A. Apostol and A. Dogariu, Phys. Rev. Lett. **91**, 093901 (2003)
- 105. C. Liu and S-H. Park, Opt. Lett. **30**, 1602 (2005)
- 106. J. J. Greffet and R. Carminati, Ultramicroscopy **61**, 43 (1995)
- 107. A. A. Maradudin and D. L. Mills, Phys. Rev. B. 11, 1392 (1975)

- ^{108.} J.-J. Greffet and R. Carminati, Prog. Surf. Science. **56**, 133 (1997) Références du chapitre 6_____
- 109. A. R. McGurn and A. A. Maradudin, Phys. Rev. B. **39**, 13160 (1989)
- 110. P. Yao et al., Phys. Rev. B. 75, 205111 (2007)
- 111. K. Seal et al., Phys. Rev. Lett. 94, 226101 (2005)
- 112. M. I. Stockman et al., Phys. Rev. Lett. 92, 057402 (2004)
- 113. A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, Phys. Rep **335**, 275 (2000)
- 114. K. Seal et al., Phys. Rev. Lett. 97, 206103 (2006)
- 115. M. I. Stockman et al., Phys. Rev. Lett. 87, 167401 (2001)
- 116. D. A. Genov et al., Phys. Rev. B. **75**, 201403(R) (2007)
- 117. D. A. Genov et al., Phys. Rev. B. **72**, 113102 (2005)
- 118. E. Akkermans et G. Montambaux, *Physique mésoscopique des électrons* et des photons, EDP Sciences (2004)

Références de la conclusion

- 119. S. Gresillon et al., Phys. Rev. Lett. 82, 4520 (1999)
- 120. S. Ducourtieux et al., Phys. Rev. B 64, 165403 (2001)
- 121. K. Seal et al., Phys. Rev. B. 67, 035318 (2003)
- 122. Thèse de J. Aubineau, Modélisation de couches minces métalliques fractales et calculs d'exaltation de champs électromagnétiques, Université de Versailles Saint Quentin (2005)
- 123. S. Bozhevolnyi and V. Coello, Phys. Rev. B 64, 115414 (2001)
- 124. S. Buil et al., J. Appl. Phys. **100**, 063530 (2006)
- 125. K. Seal et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 226101 (2005)
- 126. C. Liu and S-H. Park, Opt. Lett. **30**, 1602 (2005)
- 127. V. Emiliani et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 250801 (2003)

Références des annexes

- 128. J. A. Sanchez-Gil and J.V. Garcia-Ramos, Chem. Phys. Lett. 367, 361 (2003)
- 129. J. A. Sanchez-Gil and J.V. Garcia-Ramos, J. Chem. Phys. 108, 317 (1997)
- 130. S. Bozhevolnyi and V. Coello, Phys. Rev. B 64, 115414 (2001)
- 131. J. W. Goodman, statistical optics, Wiley (2000)
- 132. A. A. Maradudin and D. L. Mills, Phys. Rev. B. 11, 1392 (1975)
- 133. J. E. Sipe, J. Opt. Soc. Am. B. 4, 481 (1986)
- 134. Thèse de J-P. Mulet, Modélisation du rayonnement thermique par une approche électromagnétique. Rôle des ondes de surface dans le transfert d'énergie aux courtes échelles et dans les forces de Casimir, Université Paris XI (2003)

- 182 Références
- 135. J. J. Greffet and R. Carminati, Ultramicroscopy **61**, 43 (1995)
- 136. A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, Phys. Rep **335**, 275 (2000)
- 137. D. Courjon et C. Bainier, Le champ proche optique Théorie et application, Springer (2001)
- 138. Thèse de N. Landraud, Nanostructuration optique de films sol-gel photochromiques par microscopie en champ proche, Ecole Polytechnique (2002)
- 139. R. Stöckle et al., Appl. Phys. Lett. **75**, 160 (1999)
- 140. P. Hoffmann et al., Ultramicroscopy. **61**, 165 (1995)
- 141. T. Pagnot and C. Pierali, Optics. Comm. **132**, 161 (1996)
- ^{142.} Thèse de A. Drezet, *Le champ proche optique et la détection de nano-objets* moléculaires individuels, Université Joesph Fourier - Grenoble 1 (2002)
- 143. A. Drezet et al., Phys. Rev. E 65, 046611 (2002)
- 144. B. Knoll and F. Keilmann, Optics. Comm **162**, 177 (1999)
- 145. G.-L. Lan et al., Journal of Raman Spectroscopy 11, 416 (1981)
- 146. A. Pack et al., Ultramicroscopy **92**, 251 (2002)
- 147. A. Bouhelier et al., Phys. Rev. Lett. **90**, 013903