

SURFACE PLASMON PROPERTIES ON THE TYPICAL METALS Ag AND Au DESCRIBED IN L4 MODEL

N. MAHI et B. BOUHAFS

*Laboratoire de Physique Théorique (LPT), Faculté des Sciences, Université Aboubekr Belkaïd –
Tlemcen, B.P. 230, 13000 Tlemcen, Algeria*

E-mail: mahidoc2@gmail.com

ABSTRACT: By means of an analytical model (called L4) for the dielectric response of silver and gold we investigate properties of the surface plasmon-polaritons (SPPs). These resonant modes are of central interest in the field of plasmonics. In this work, we show the discrepancy between the familiar Drude model and the L4 for Ag and Au in the investigation of the SPP properties. We focus our interest to study different length scales which are important for SPPs in the 180-2000 nm range. The surface plasmon-polaritons are known for their ability to probe bio-molecular fluorescence and they open the way to develop sub-wavelength optics. So, the use of the above models for the permittivity of metals leads to make an evident precision on the surface wave.

KEYWORDS: surface plasmon-polaritons, sub-wavelength optics, optical coupling

Introduction

Au début du vingtième siècle, Wood (1902) observe des anomalies dans les efficacités des ordres de diffraction de réseaux métalliques. Ces anomalies sont dues, on le saura plus tard, au couplage d'une onde propagatrice incidente avec une onde de surface, conduisant à un phénomène d'absorption résonante. C'est à la fin des années 50 que Ritchie (1957) découvre les ondes de surfaces. L'étude de celles-ci connaît alors un essor important pour finalement ralentir au milieu des années 80 (Raether 1988). Comme nous allons le voir dans le chapitre 1, ces ondes sont liées à des résonances du matériau. Dans les métaux par exemple, les électrons libres peuvent osciller de manière collective. Dans des cristaux contenant des atomes d'électronégativités différentes - matériaux polaires - il existe aussi des modes particuliers de vibration qui font osciller les charges portées par les atomes. Ces oscillations résonantes de densité de charge sont couplées à une onde électromagnétique appelée plasmon polariton ou phonon polariton suivant l'origine microscopique de cette onde : si l'on est dans un métal ou dans un matériau polaire respectivement. Une interface séparant le vide ou l'air d'un tel matériau possède elle aussi des résonances de ce type, pour lesquelles l'onde électromagnétique associée reste confinée à l'interface et se propage le long de celle-ci. Du fait de la résonance, le champ électromagnétique est donc exalté le long de la surface : cette onde est un plasmon polariton de surface ou un phonon polariton de surface.

1. Plasmons de surface

Les plasmon Surface (SP), sont des ondes transverses magnétiques (TM), et électromagnétiques qui se propagent le long de l'interface d'un métal (or, argent ...) et un diélectrique. Les ondes SP se propagent parallèlement à l'interface de manière exponentielle et sont atténuées dans la direction normale à la fois dans le métal et le diélectrique. L'excitation optique des ondes SP a été démontrée par Otto [1] l'aide d'une réflexion totale frustrée. Kretschmann [2] a montré que l'onde SP pourraient être excités dans un film métallique mince évaporée sur une base d'un cylindre totalement réfléchissant moitié de quartz. Depuis, la réflexion interne totale atténuée (ATR) a été largement utilisée pour étudier

les ondes non rayonnante SP sur surfaces métalliques. L'onde SP peut être décrite comme une oscillation collective de la densité d'électrons à l'interface de métal et de diélectrique [3].

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

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

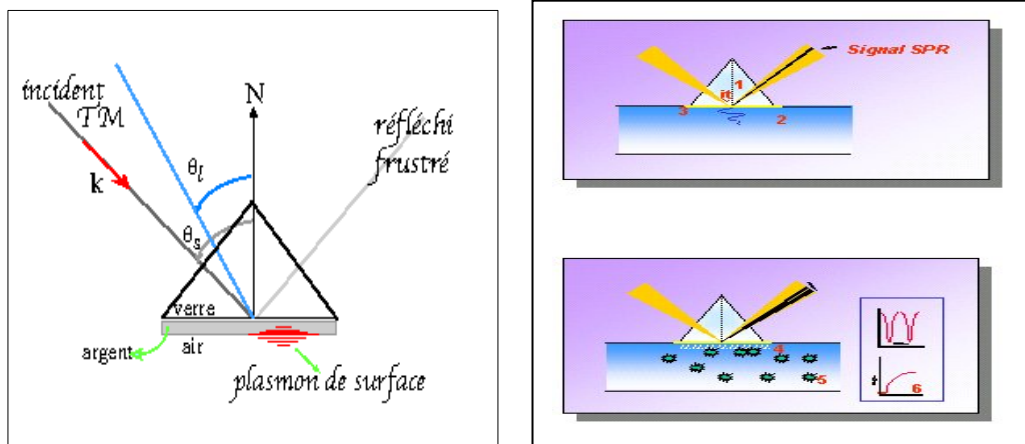


Figure 1

2. Résonance plasmon de surface

La résonance des plasmons de surface (ou surface plasmon resonance en anglais) est un phénomène physique connu comme une méthode de spectroscopie générale, basée sur l'excitation optique des modes de surface plasmons dans un métal qui possède des électrons libres (Au, Ag...), qui permet de mesurer des changements de l'indice de réfraction à la surface des films métalliques. Ceci est utilisé pour caractériser des surfaces des métaux [4]. Ce phénomène se produit lorsqu'un faisceau de lumière incident de p-polarisé d'une longueur d'onde donnée frappe la surface à un angle donné par un prisme. La résonance de plasmons de surface résulte de l'excitation, par une onde évanescente, d'un mode d'oscillation collective d'électrons libres à la surface d'une couche mince métallique. La structure la plus simple permettant l'excitation des plasmons de surface par une onde lumineuse est le dispositif ATR (Attenuated Total Reflection). La condition de résonance dépend de l'angle d'incidence, longueur d'onde du faisceau lumineux, et les fonctions diélectriques à la fois du métal ainsi que la diélectrique. Si la longueur d'onde est maintenue constante et l'angle d'incidence est varié, alors la forte baisse apparaît sous un angle particulier, et la méthode est appelée interrogatoire angulaire. Dans une autre méthode, appelée longueur d'onde spectrale ou interrogatoire, l'angle du faisceau incident est maintenue constante et la longueur d'onde est varié. Dans cette méthode, la résonance se produit à une longueur d'onde particulière. Le paramètre de résonance (angle ou la longueur d'onde) dépend de l'indice de réfraction du

milieu diélectrique. Changement de variations de l'indice de réfraction change la valeur du paramètre de résonance. Pour exciter des plasmons de surface, généralement, un prisme est utilisé. Les films de métal servant à l'automne SPR sous l'appellation chimique des métaux nobles. Selon cette définition, tous les métaux nobles peut être utilisé pour propager les PS. Une définition physique de métaux nobles, indique que le métal doit avoir un d-sous-couches qui est complètement plein. Cette explication serait de limiter les métaux nobles à l'argent, l'or et le cuivre. Par conséquent, les métaux les plus couramment utilisés sont l'or et l'argent (à l'occasion de cuivre). Les films argentiques produisent les pics les plus fortes dans les spectres SPR lorsqu'ils sont utilisés comme le métal interface[5], mais sa réactivité a limité son utilisation . L'or est le plus stable des deux et présente un pic raisonnablement forte SPR. La chimie de surface de l'or est également tout à fait souhaitable, permettant une saisie facile des molécules dans les capteurs systems [6], il est très peu réactif et très facile à structurer en couche mince et utiliser dans 99% des cas.

3.Plasmons polaritons

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

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

Le mode SPP peut se propager le long de la surface du métal avec une constante de propagation plus large ($k_{spp} > k_0\sqrt{\epsilon_d}$). Cela signifie une réduction de longueur d'onde ainsi qu'une propagation plus petits vitesse de l'onde électromagnétique. Compte tenu de l'absorption du métal, cependant, la longueur de propagation du mode de SPP est finie. Un calcul détaillé montre que la longueur de propagation de l'énergie peut être exprimée comme $L_{spp} \approx \epsilon_m^2/k_0\epsilon_m''\epsilon_d^{3/2}$ où ϵ'_m et ϵ''_m sont, respectivement, la partie réel et imaginaire de la permittivité du métal. Dans le visible et le proche infrarouge, L_{spp} est de plusieurs centaines de micromètres [7].

4.Description spectroscopique du matériau sur la fonction diélectrique

4.1.Modèle de Drude

Le modèle de Drude de la conduction électrique a été proposé en 1900 par Paul Drude pour expliquer les propriétés de transport des électrons dans les matériaux (surtout les métaux). Le modèle, qui est une application de la théorie cinétique. Il caractérise l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière, décrit les courbes de dispersions pour les métaux, et donne la constante diélectrique d'un métal .

Dans ce modèle, le métal est assimilé à un réseau ionique baigné dans un nuage d'électrons libres. Le comportement d'un électron est supposé celui d'une particule de masse m et de

charge $-e$. Sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} d'une induction magnétique \vec{B} , l'équation du mouvement de l'électron peut s'écrire sous la forme :

$$m \frac{\partial^2 \vec{x}}{\partial t^2} + m\Gamma \frac{\partial \vec{x}}{\partial t} + e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) = 0 \quad (1)$$

avec \vec{x} et \vec{v} sont respectivement les vecteurs position et vitesse de l'électron. Γ représente un terme d'amortissement, il est inversement proportionnel au temps de relaxation. En pratique dans la gamme optique, la force de Laplace $-e(\vec{v} \wedge \vec{B}) = 0$ est négligeable devant la force électrique, le rapport $\frac{v}{c}$. De ce fait, une solution

harmonique du mouvement de l'électron peut s'écrire sous la forme $\vec{x} = \vec{x}_0 \exp(-i\omega t)$ solution résultant pour un champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$

la fonction diélectrique relative de Drude :

$$\epsilon_D(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 - i\omega\Gamma_D)} \quad (2)$$

avec $\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{m \epsilon_0}}$ est la fréquence plasma des électrons, ϵ_0 représente la permittivité du vide et ϵ_∞ désigne la permittivité relative du métal à des fréquences infinies. Pour les métaux décrits par le modèle de Drude, ϵ_∞ est généralement approximé à 1.

4.1.2 Modèle de Drude-Lorentz

En plus des électrons de conduction, le modèle de Drude Lorentz tient compte des électrons de valence. La transition des électrons des bandes pleines vers les états de la bande de conduction peut influencer considérablement la réponse optique. Dans les métaux alcalins, ces transitions apparaissent à des fréquences élevées et n'apportent qu'une faible correction à la fonction diélectrique dans le domaine optique. Ces métaux sont bien décrits par le modèle de Drude. Par contre, dans les métaux nobles une correction doit être apportée à la fonction diélectrique. Elle est due aux transitions entre les bandes d et la bande de conduction s-p. La contribution des électrons de valence à la fonction diélectrique est décrite par le modèle de Lorentz. A la fonction diélectrique Drude est rajouté un terme Lorentzien suivant la relation ci-dessous :

$$\epsilon_{DL}(\omega) = \epsilon_D(\omega) + \epsilon_L(\omega) \quad (3)$$

L'estimation de $\epsilon_L(\omega)$ considère que les électrons de valence sont des oscillateurs harmoniques amortis et forcés. Dans le cas d'un seul oscillateur de Lorentz, $\epsilon_L(\omega)$ est donné par l'équation :

$$\epsilon_L(\omega) = \frac{\Delta\epsilon \Omega_L^2}{(\Omega_L^2 - \omega^2 - i\Gamma_L \omega)} \quad (4)$$

Γ_L et Ω_L désignent respectivement le coefficient de frottement et la constante de rappel de l'oscillateur et $\Delta\epsilon$ est la force d'oscillateur.

Finalement la fonction diélectrique Drude-Lorentz dans le cas d'un seul oscillateur s'écrit :

$$\epsilon_{DL}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 - i\omega\Gamma_D)} - \frac{\Delta\epsilon\Omega_L^2}{(\Omega_L^2 - \omega^2 - i\Gamma_L\omega)} \quad (5)$$

5.Applications

On peut notamment utiliser la résonance plasmon de surface dans des détecteurs biologiques immunitaires. Une surface du métal (Ag ou Au) est fonctionnalisée avec des anticorps et la liaison d'antigènes sur ces derniers pourra être détectée avec ce procédé.

Les avantages de ce système en tant que capteur biologique sont les suivants:

1. Pas besoin d'utiliser de marqueurs fluorescents ou radioactifs. Le temps de préparation de la détection est donc réduit.
2. L'analyse elle-même est aussi très rapide et peut donc être réalisée en temps réel.
3. La flexibilité du système est grande car il peut s'adapter à la détection de n'importe quelle analyte.

Références

- [1] E. Kretschmann et H. Raether, Zeitschrift Naturforsch 23a, 2135 (1968).
- [2] E. Kretschmann, Z. Phys. 241, 313 (1971).
- [3] H. Raether, "Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons", (Springer, New York, 1980).
- [4] Prof. Dr. Harald Brune "An improved surface plasmons resonance imaging apparatus", rev. sci. instr. 70(4), April 1999.
- [5] Homola, J.; Yee, S. S.; Gauglitz, G. Sens. Actuators, B. 1999, 54, 3-15.
- [6] Odom, T. W.; Nehl, C. L. ACS Nano. 2008, 2, 612-616
- [7] Cheng-Ping Huang , and Yong-Yuan Zhu, "Plasmonics: Manipulating Light at the Subwavelength Scale", vol. 2007, Article ID. 30946, pp. 1-13, 2007.