HAL
open science

Sondes actives à base d'un nanocristal semiconducteur unique pour l'optique en champ proche: concept et réalisation

Nicolas Chevalier

To cite this version:

Nicolas Chevalier. Sondes actives à base d'un nanocristal semiconducteur unique pour l'optique en champ proche: concept et réalisation. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00009221

HAL Id: tel-00009221

https://theses.hal.science/tel-00009221v1

Submitted on 10 May 2005

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.

Université Joseph Fourier – Grenoble 1

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1
Spécialité : physique

présentée et soutenue publiquement par

Nicolas CHEVALIER

le 25 mars 2005

Sondes actives à base d'un nanocristal semiconducteur unique pour l'optique en champ proche : concept et réalisation

Composition du jury

Président :	Benoît Boulanger
Rapporteurs :	Yannick de Wilde Gilles Lerondel
Examinateurs :	Daniel Courjon Frédéric Chandezon
Directeur de thèse :	Serge Huant

Laboratoire de Spectrométrie Physique – CNRS UMR 5588

Mis en page avec la classe thloria.

A ma femme,
A mes parents,
A ma grand mère †*...*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du groupe Nano-Optique et Systèmes Electroactifs (NOSE) au Laboratoire de Spectrométrie Physique et en collaboration avec le Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC) du CEA-Grenoble dans le cadre d'un projet appelé "Source de Lumière Nanométrique" (SoLuNa).

Merci à Benoît Boulanger, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude envers Yannick De Wilde et Gilles Lerondel pour avoir accepté de juger ce travail. Que Daniel Courjon et Frédéric Chandezon s'assurent de toute ma reconnaissance pour m'avoir fait le plaisir de participer au jury.

Mon travail de thèse a été effectué sous la direction de Serge Huant que je tiens à remercier très chaleureusement pour le sujet de recherche exaltant qu'il m'a proposé et la qualité de son encadrement. Ses encouragements et sa disponibilité m'ont permis de faire avancer le projet SoLuNa qui s'est révélé au fil du temps plus ardu que prévu. Pendant ces années, j'ai appris à son contact à développer deux qualités qui me semble désormais primordiables pour un expérimentateur : l'optimisme et la persévérance et je t'en sais gré. Sois également assuré de toute ma reconnaissance pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans des conditions plus que confortables.

Lors de ma première année de thèse, j'ai eu la chance de travailler avec Mickael Brun qui a su avec patience et ténacité m'initier à la microscopie optique en champ proche. Cette année m'a été très profitable et ton soutien psychologique ;-) par la suite m'a permis de surmonter ces années sans trop de mal. Je tiens à t'exprimer ici mes plus sincères remerciements. Comment également ne pas remercier comme il se doit l'intrépidité (c'est un peu fort mais ca le vaut bien !) de Jean Francois Motte, le fameux Jeff, qui aura été sans conteste pendant cette thèse la *quatrième* main qui m'a si souvent manqué.

Je voudrais également remercier l'ensemble des membres de l'équipe NOSE pour la bonne ambiance générale qui a rendu ces années de thèse très plaisantes : merci donc à Jorg Woehl, Thierry Ouisse, Sabine Szunerits, Olivier Stefan (encore merci pour les fioles), Yann Kervella et Jean Claude Vial. Merci également aux thésards, post-doc et stagiaires avec lesquels j'ai passé d'agréables moments : Michael Nasse (pour moi aussi ce fut un plaisir de partager le bureau avec toi, merci aussi pour ces longues discussions qui se sont avérées dans bien des cas très enrichissantes), Aurélien Drezet (dit Herr Dreizehn), Martin Stark (aujourd'hui c'est jeudi et jeudi on parle allemand), Frederico José Rodrigues Martins (on prononce "Fredericouuu"), Pascale Verant, Bogdan Bercu, Florian Habrard, Anisha Gokarna, Dimitri Charrier, Xiaoliu Liu et le petit dernier Yannick Sonnefraud à qui je confie le soin de pérenniser la manipe. Je te souhaite une bonne continuation et je t'encourage à commander une centaine de FET pour la suite de ta thèse.

Que les collaborateurs du projet "SoLuNa" trouvent dans ces quelques lignes l'expression de toute ma gratitude. Je remercie Joël Bleuse, Peter Reiss ainsi que Frédéric Chandezon pour leur sympathie et leurs précieux encouragements dans les moments difficiles. Bon courage à toi Sophie pour cette fameuse étape de rédaction et merci à Claudia Querner de m'avoir dépanné dans les situations urgentes.

A défaut d'être exhaustif, voici une liste de personnes qui ont participé de près ou de loin à rendre agréable cette thèse. Ils sont assurés ici de toute ma bienveillance : Maxime Richard (dit Max la menace), Hervé Boukari, Christophe Couteau, Barham Houchmandzadehd (merci pour m'avoir prété ton microscope), Michel Bouriau (merci aussi pour le microsocope), Dominique Block (merci pour tes remarques lors de la répétition de ma soutenance), Fabrice Donatini, Jacek Kasprzak, Irène Wang, Philippe Renaud-Goud, Isabelle Colombier et j'en oublie certainement... J'ai ici également une pensée toute particulière pour un homme d'exception, Robert Romestain, qui nous a brusquement quitté.

Pour refermer cette page de remerciements, il est une personne que je tiens tout particulièrement à honorer tant son soutien immuable au cours de cette thèse m'a été d'une aide précieuse. Séverine, je t'exprime ici ma plus sincère reconnaissance.

Ete apprinti avint d'ete maite, ch'est eune regle dins tous chez metiers

Etre apprenti avant d'être maître, c'est une règle dans tous les métiers.

Table des matières

Remerciements **iii**

Table des figures **ix**

Liste des tableaux **xii**

Introduction **1**

Chapitre 1 L'optique en champ proche : généralités et sondes actives **5**

1.1 La résolution en microscopie optique classique 6
1.1.1 Limite de résolution : critère de Rayleigh 6
1.1.2 Le dépassement de cette limite 7
1.2 La microscopie optique en champ proche 11
1.2.1 Le champ proche optique : pourquoi ? 11
1.2.2 Les différentes configurations de NSOM 14
1.3 Concept de la sonde active 16
1.3.1 Introduction 16
1.3.2 Contexte international 17
1.3.3 Sonde active à base d'une seule nanoparticule semiconductrice 19

Chapitre 2 Les nanoparticules semiconductrices **21**

2.1 Structure électronique des nanoparticules semiconductrices 22
2.1.1 D'un semiconducteur massif 22
2.1.2 ... à une boîte quantique : l'effet de confinement 24
2.1.3 Les nanocristaux 26

2.1.4 Les "nanorods" 29
2.2 Fabrication des nanoparticules 30
2.2.1 Introduction 30
2.2.2 Synthèse en phase liquide 31
2.2.3 Caractérisations optiques 35
2.2.4 Caractérisations structurales 38
2.3 Propriétés optiques d'une nanoparticule individuelle de CdSe 41
2.3.1 Diffusion spectrale 41
2.3.2 Clignotement 42

Chapitre 3 Etudes temporelles et spectrales de nanoparticules semi-conductrices 47

3.1 Microscopie confocale 48
3.1.1 Quelques rappels 48
3.1.2 Le dispositif expérimental 49
3.1.3 Préparation des échantillons 52
3.2 Résultats 53
3.2.1 L'imagerie 53
3.2.2 Analyse temporelle 58
3.2.3 Analyse spectrale 64

Chapitre 4 La pointe optique 69

4.1 Elaboration des pointes optiques 69
4.1.1 Généralités sur les fibres optiques 69
4.1.2 Fabrication des pointes optiques 72
4.1.3 Métallisation 79
4.2 Caractérisations 82
4.2.1 Présentation 82
4.2.2 Résultats 86

Chapitre 5 Sondes actives à base d'une nanoparticule semiconductrice : concept et réalisation **93**

5.1 Choix de la fibre optique 94
5.1.1 Fluorescence de la fibre monomode 515 nm F-SA 94
5.1.2 Fibre multimode UV 96
5.1.3 Emission temporelle en champ lointain 99
5.2 Réalisation de la sonde active 100
5.2.1 Introduction 100
5.2.2 Sonde active à base de nanoparticules semiconductrices 100
5.2.3 Protocole expérimental 102
5.2.4 Analyse du dépôt de PMMA sur la pointe optique par MEB . 102
5.3 Dispositif expérimental de caractérisation 104
5.3.1 Montage expérimental 104
5.3.2 Choix du mode de collection 106
5.4 Propriétés optiques de la sonde active 107
5.4.1 Influence de la concentration 107
5.4.2 Etude d'une sonde active "faiblement" concentrée 109
5.4.3 Etude d'une sonde active "fortement" concentrée 113
5.4.4 Amélioration du protocole expérimental 117

Conclusion et perspectives **123**

Annexe A Développement d'un microscope dual confocal-NSOM en transmission **127**

A.1 Motivations 127
A.2 Microscope en mode confocal (CSM) 130
A.2.1 Mise en œuvre 130
A.2.2 Calibration du scanner 133
A.3 Le microscope NSOM en mode transmission 135
A.3.1 Présentation du montage 135
A.3.2 Le capteur de forces de friction : le diapason 138
A.3.3 Système d'asservissement 140
A.4 Résultats préliminaires 143

A.4.1 Observation de nano–objets fluorescents en microscopie CSM . 143
A.4.2 Microscopie NSOM en mode topographie 146

Bibliographie **149**

Table des figures

1.1 Figure de diffraction par une pupille circulaire de deux sources ponctuelles 7
1.2 Représentation schématique de la diffraction par une fente 10
1.3 Principe de fonctionnement d'un microscope optique en champ proche 12
1.4 Configurations possibles des microscopes optiques en champ proche à ouverture 15
1.5 Configurations possibles des microscopes optiques en champ proche sans ouverture 16
1.6 Concept de la sonde active fluorescente 17

2.1 Représentation simplifiée des limites de bandes pour un semi-conducteur 23
2.2 Confinements possibles dans les semiconducteurs : puits, fil et boîte quantiques 25
2.3 Représentation de la structure électronique d'un nanocristal enconfinement fort 27
2.4 Représentation schématique d'un nanocristal et d'un nanorod 30
2.5 Principe de la synthèse par précurseurs inorganiques de nanoparticules 33
2.6 Absorption et photoluminescence d'une solution colloïdale de nanoparticules 36
2.7 Evolution des spectres de photoluminescence au cours de la synthèse de nanocristaux de CdSe 37
2.8 Evolution du rendement quantique de fluorescence en fonction de l'épaisseur de la coquille 38
2.9 Images de nanoparticules de CdSe par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) 39
2.10 Histogramme de dispersion de taille de nanoparticules de CdSe 40
2.11 Diffusion spectrale 42
2.12 Observation du clignotement de nanoparticules de CdSe 43
2.13 Processus d'ionisation et de neutralisation d'un nanocristal 44

3.1 Principe de fonctionnement d'un microscope confocal à balayage (CSM) 49
3.2 Schéma descriptif de notre microscope confocal 51
3.3 Quatre images successives de photoluminescence de nanocristaux individuels (CdSe/ZnSe) par CSM 54

3.4 Images de photoluminescence de nanorods individuels (CdSe/ZnS) par CSM 56
3.5 Images de photoluminescence de nanorods individuels (CdSe/ZnS) résolues en polarisation 57
3.6 Evolution temporelle de l'intensité émise par un nanocristal de CdSe/ZnSe et génération de la densité de probabilité de distribution des états on et off 59
3.7 Densités de probabilité de distribution des durées on et off pour les nanocristaux de CdSe/ZnSe 61
3.8 Densités de probabilité de distribution des durées on et off pour les nanorods de CdSe/ZnS 62
3.9 Spectres de photoluminescence de nanocristaux de CdSe/ZnSe individuels 65
3.10 Spectre de photoluminescence de nanorods de CdSe/ZnS individuels . 66
3.11 Effet du photoblanchiment sur un nanorod de CdSe/ZnS 67

4.1 Schéma d'une fibre optique 70
4.2 Etireuse de fibre optique 73
4.3 Formation d'une pointe optique par attaque chimique simple 75
4.4 Formation d'une pointe optique par attaque chimique avec gaine . . . 76
4.5 Procédure d'attaque chimique chez nous 78
4.6 Technique d'évaporation par ombrage 80
4.7 Image MEB d'une pointe optique réalisée par fusion étirage 82
4.8 Schéma représentant le montage goniométrique 83
4.9 Profils goniométriques d'une "bonne" et d'une "mauvaise" pointe optique 84
4.10 Images MEB de pointes optiques réalisées par fusion étirage et par attaque chimique simple 87
4.11 Images MEB de pointes optiques réalisées par attaque chimique : simple et avec gaine 88
4.12 Images MEB de l'état de surface de pointes optiques réalisées par attaque chimique : simple et avec gaine 90
4.13 Influence de l'épaisseur de MgF_2 déposé avant la métallisation sur la largeur à mi-hauteur du profil angulaire d'émission d'une pointe optique 91

5.1 Autofluorescence émise par la fibre optique monomode 515 *nm* F-SA et évolution en fonction de la longeur d'onde d'excitation 95
5.2 Comparaison de l'autofluorescence émise par la fibre monomode 515 *nm* F-SA et par la fibre multimode UV 97
5.3 Comparaison de l'autofluorescence émise par la fibre multimode UV avant et après métallisation de la gaine optique 98
5.4 Emission temporelle en champ lointain d'une pointe optique UV métallisée 99
5.5 Principe de réalisation de la sonde active fluorescente à base de nanoparticules semiconductrices de CdSe 103

5.6 Dispositif expérimental de caractérisation de la sonde active fluorescente 105
5.7 Spectres de photoluminescence d'une sonde active fluorescente en mode "réflexion" et en mode "transmission" 106
5.8 Spectres de photoluminescence émise par une sonde active à base de nanorods (CdSe/ZnS) en fonction de la concentration 108
5.9 Analyse spectrale d'une sonde active "faiblement" concentrée à base de nanocristaux de CdSe/ZnSe 110
5.10 Evolution temporelle de l'intensité d'une sonde active "faiblement" concentrée à base de nanocristaux de CdSe/ZnSe 111
5.11 Analyse spectrale d'une sonde active "faiblement" concentrée à base de nanorods de CdSe/ZnS 114
5.12 Evolution temporelle de l'intensité d'une sonde active "faiblement" concentrée à base de nanorods de CdSe/ZnS 115
5.13 Analyse spectrale d'une sonde active "fortement" concentrée à base de nanocristaux de CdSe/ZnSe 116

A.1 Principe de microscope NSOM en mode réflexion 129
A.2 Mise en œuvre du microscope inversé en mode confocal 132
A.3 Images optiques en réflexion de calibration du cube piézoélectrique . . 134
A.4 Présentation du microscope NSOM en mode transmission 136
A.5 Photos du diapason et de l'ergot à différentes étapes de préparation . 138
A.6 Schéma du diapason piézoélectrique 139
A.7 Résonances caractéristiques d'un diapason et d'un ensemble diapason-pointe 140
A.8 Dépendance en z de la force de friction agissant sur la pointe optique 141
A.9 Approche de la pointe vers la surface de l'échantillon 143
A.10 Images confocales de billes de latex fluorescentes 144
A.11 Images de photoluminescence de nanorods de CdSe/ZnS 145
A.12 Topographie SNOM de structures périodiques 147

Liste des tableaux

3.1 Valeurs moyennes et déviations standard des exposants m_{on} et m_{off} pour les nanocristaux et les nanorods de CdSe 64

4.1 Caractéristiques des fibres utilisées pour la réalisation de pointes optiques 71

4.2 Valeurs moyennes de l'ouverture angulaire des pointes optiques réalisées par fusion étirage et par voie chimique 87

A.1 Sensibilité du cube piézoélectrique pour différentes tailles de balayage 133

Introduction

Les domaines de pointe comme la transmission à haut débit, le traitement rapide de l'information ou le stockage massif imposent aujourd'hui de traiter avec des dimensions nanométriques. Cette densification passe inévitablement par la miniaturisation et l'un des risques ainsi pris est d'atteindre des limites intrinsèques, où pour des raisons fondamentales le dispositif devenu trop petit change de mode de fonctionnement et, au pire ne fonctionne plus. Les lois physiques mises en jeu à cette échelle ne sont pas toujours une simple extrapolation de celles connues à l'échelle macroscopique. Les effets quantiques deviennent prépondérants et l'étude de ces phénomènes quantiques demande une instrumentation spécifique dédiée.

Dans les années 80, une avancée majeure a été réalisé dans ce domaine avec l'invention du microscope à effet tunnel (STM). Ce microscope a permis en effet à l'époque d'observer la matière à l'échelle atomique directement dans l'espace réel. Cette fabuleuse invention introduit ainsi le concept de l'observation locale d'une partie d'un échantillon à l'aide d'une sonde et confirme la faisabilité de l'observation directe à l'échelle atomique. Le microscope à force atomique (AFM) et le microsocope optique en champ proche (NSOM) sont ensuite venus s'ajouter au STM pour sonder localement les propriétés élémentaires de la matière. Toutes ces techniques, encore appelées microscopes de proximité (SPM), mettent à profit une interaction entre une pointe très fine et la surface d'un échantillon. Cette interaction peut-être très variée : la surface peut transmettre à la pointe une force, de la lumière, du courant électrique, de la chaleur, ... Le point crucial est que cette interaction soit à très courte portée, car celle-ci, combinée à la taille de la pointe, détermine la résolution. A l'heure actuelle, ces microscopes SPM contribuent grandement au développement des nanosciences et sont des outils très précieux dans l'étude des surfaces de matériaux : topographie de surface, propriétés électroniques et vibrationnelles, croissance de films, mesure d'adhésion, propriétés diélectriques et magnétiques, détection de charges localisées, manipulation moléculaire, et bien d'autres phénomènes agissant à l'échelle submicronique.

Dans le cas du microscope optique en champ proche, c'est une idée ancienne proposée dès 1928 par Synge[1], qui a vu le jour dans le but de dépasser la limite de résolution de la microscopie optique traditionnelle. Synge prédisait qu'il serait possible de réaliser une imagerie optique à des dimensions sub-longueurs d'onde en

[1]Référence [Syn28].

utilisant une source de lumière nanométrique approchée à proximité immédiate de la surface à sonder. En effet, puisque la diffraction en cours de propagation brouille l'information émise par l'objet, on va mesurer cette information dans la zone à faible distance de l'objet, où la diffraction n'a pas encore agi pour élargir le faisceau lumineux, mais plutôt pour lui donner de grandes composantes radiales du vecteur d'onde. C'est la zone dite de champ proche. Il faudra cependant attendre 1984 pour voir apparaître le premier microscope NSOM car les techniques que requiérent ce microscope n'étaient pas disponibles à l'époque de Synge (balayage micrométrique, source de lumière de taille nanométrique et asservissement). Cependant, depuis son invention, cette microscopie est utilisée dans un grand nombre d'applications. Le confinement et la "manipulation" de la lumière à une échelle sub-longueur d'onde permettent d'étudier les propriétés spectroscopiques de nano-objets telles que les molécules individuelles, les nanostructures semiconductrices, les structures photoniques guidées, ...

C'est dans le cadre de la microscopie NSOM que s'inscrit ce travail de thèse et plus précisément le concept de sondes actives fluorescentes. Les pointes optiques traditionnellement utilisées pour le NSOM "à ouverture" ont des caractéristiques géométriques qui limitent la résolution spatiale, mais aussi la sensibilité et/ou le rapport signal sur bruit de l'instrumentation associée. Il est actuellement impossible d'atteindre des résolutions de quelques nanomètres, régime où une "nouvelle optique" est attendue, et souvent difficile, même à des résolutions plus "communes" de 50 nm, de détecter des signaux exploitables dans le cas de phénomènes à faible rendement (fluorescence de nano-objets individuels par exemple). Pour disposer d'une source de lumière véritablement ponctuelle, un concept prometteur consiste à générer directement la lumière dans un volume à la dimension souhaitée. Nous proposons, dans le but d'améliorer considérablement les performances du NSOM, la fonctionnalisation de sondes NSOM par greffage à leur extrémité de nano-objets fluorescents. Les spécifications de ces nouvelles sondes actives doivent permettre d'atteindre des résolutions " optiques " meilleures que 10 nm et, ainsi, d'offrir au NSOM les performances nécessaires et suffisantes pour en faire une technique puissante d'analyse et de recherche nano-optiques. Le plan utilisé pour ce manuscrit est le suivant :

- Le premier chapitre rappelle les raisons fondamentales de la limite classique de résolution en optique et donne les principes de la microscopie NSOM qui permettent de franchir cette limite. Ce chapitre introduit ensuite le concept de la sonde active fluorescente à base d'une nanoparticule semiconductrice avant de situer le contexte international et les applications potentielles.

- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des nanoparticules semiconductrices de CdSe utilisées pour la réalisation de la sonde active fluorescente. Après une brève introduction sur le confinement des porteurs de charge, ce chapitre décrit la synthèse, les caractéristiques géométriques ainsi que les

propriétés de photoluminescence de ces nanoparticules.

- Le troisième chapitre porte sur l'étude temporelle de l'émission des nanoparticules semiconductrices de CdSe par microscopie confocale. Cette étude est nécessaire pour la réalisation de sondes actives décrite au chapitre 5.

- Le quatrième chapitre s'attache à présenter la fabrication et la caractérisation de pointes optiques spécifiques. Ces pointes optiques servent en effet de support "macroscopique" à la sonde active fluorescente et une attention toute particulière au procédé de fabrication d'un tel support s'est avérée primordiale afin d'assurer la reproductibilité de ses caractéristiques.

- Dans le dernier chapitre, le lecteur pourra apprécier à leur juste mesure les différentes exigences auxquelles il a fallu se plier pour réaliser une sonde active fluorescente à base d'une nanoparticule semiconductrice de CdSe. Ce chapitre décrit le protocole expérimental mis en place ainsi que les moyens développés pour caractériser finement les propriétés d'émission de la sonde active.

- Enfin, nous exposons dans l'annexe, le développement en cours d'un microscope dual confocal-NSOM en transmission nécessaire à la continuité de ce travail notamment en ce qui concerne l'application de la sonde active. Cette annexe présente les résultats préliminaires obtenus.

Chapitre 1

L'optique en champ proche : généralités et sondes actives

Sommaire

1.1 La résolution en microscopie optique classique 6

1.1.1 Limite de résolution : critère de Rayleigh 6

1.1.2 Le dépassement de cette limite 7

1.2 La microscopie optique en champ proche 11

1.2.1 Le champ proche optique : pourquoi ? 11

1.2.2 Les différentes configurations de NSOM 14

1.3 Concept de la sonde active 16

1.3.1 Introduction 16

1.3.2 Contexte international 17

1.3.3 Sonde active à base d'une seule nanoparticule semiconductrice 19

La microscopie optique traditionnelle est aujourd'hui une technique parfaitement maîtrisée qui joue un rôle fondamental dans de nombreuses démarches scientifiques. Même si le principe de base n'a pas beaucoup évolué, les avancées majeures dans le traitement et l'analyse des images optiques et l'amélioration des outils de détection (caméra vidéo, photodiode à avalanche, ...) permettent aux microscopistes d'acquérir efficacement et rapidement un grand nombre d'informations physiques sur des échantillons de tous types : céramiques piézoélectriques, cellules vivantes, et bien d'autres. Très largement utilisé de nos jours, cet outil participe au développement des sciences et de la technologie. Malheureusement, cette technique dont les limites fondamentales sont imposées par la nature ondulatoire de la lumière, est dans l'incapacité de résoudre des objets dont les dimensions sont typiquement inférieures à la demi-longueur d'onde. Avec l'émergence des nanotechnologies, l'étude d'objets de taille nanométrique est devenue un enjeu majeur. Le développement dans les années 80 des microscopes de proximité répond désormais à cette attente en fournissant des images capables d'obtenir la résolution atomique. Dans le domaine de l'optique, c'est le microscope optique en champ proche, couramment désigné par l'acronyme

NSOM de l'anglais Scanning Near-field Optical Microscope, qui permet d'obtenir des résolutions optiques bien inférieures à la longueur d'onde.

Dans ce chapitre d'introduction à la microscopie optique en champ proche, nous commençons par rappeler la limite de résolution de la microscopie optique classique. A l'aide d'un modèle simple, nous montrons d'où provient cette limite et surtout comment la franchir. Nous présentons ensuite la résolution optique qu'offre la microscopie NSOM et nous finissons en introduisant le concept de sondes actives fluorescentes qui est le thème central de cette thèse.

1.1 La résolution en microscopie optique classique

La résolution en microscopie est un terme général couramment employé pour décrire, soit la distance minimale (réelle ou angulaire) visible entre deux éléments qui apparaissent distincts par un instrument d'observation, soit la plus petite taille d'un détail de l'objet observé par un instrument. Précisons ici que cette notion de résolution est toujours attachée à un appareil donné. Ces définitions montrent la relativité de la notion de résolution. En effet, à quelle condition considère-t-on que deux objets sont séparés dans une image ? Quand considère-t-on qu'un objet n'est plus visible ? Pour répondre à ces questions, on définit un critère de résolution.

1.1.1 Limite de résolution : critère de Rayleigh

En microscopie optique classique, c'est le phénomène de diffraction, lié à la nature ondulatoire de la lumière et à sa propagation, qui est à l'origine de la limite en résolution latérale. Cette limite fondamentale s'exprime par le critère de résolution de Rayleigh :

$$\Delta r = 0.61 \frac{\lambda}{NA} \tag{1.1}$$

où λ est la longueur d'onde de la source. L'ouverture numérique $NA = n \sin\theta$ caractérise le demi-angle maximal θ sous lequel l'objet immergé dans un milieu d'indice n peut-être observé par l'objectif. Cette expression uniquement valable en lumière incohérente et pour des pupilles circulaires, donne une résolution limite de 320 nm pour une longueur d'onde de 500 nm et une ouverture numérique de 0.95 (θ=71.9 $^\circ$ et n=1 pour l'air).

Ce critère fait intervenir le calcul de la diffraction par une pupille circulaire. Si on considère deux objets sources, de même intensité, placés dans le plan focal d'un système centré imageur, alors leur image respective est la figure de diffraction de Fraunhofer de la pupille d'entrée du système, c'est à dire une tâche d'Airy dans le cas d'une pupille circulaire. Le critère de Rayleigh stipule que ces deux points images sont séparés par l'intrument si la distance d qui les sépare est au moins égale à la distance Δr faisant coïncider le maximum central de la première tâche de diffraction avec le premier minimum de la seconde tache (figure 1.1.c). On résume souvent le

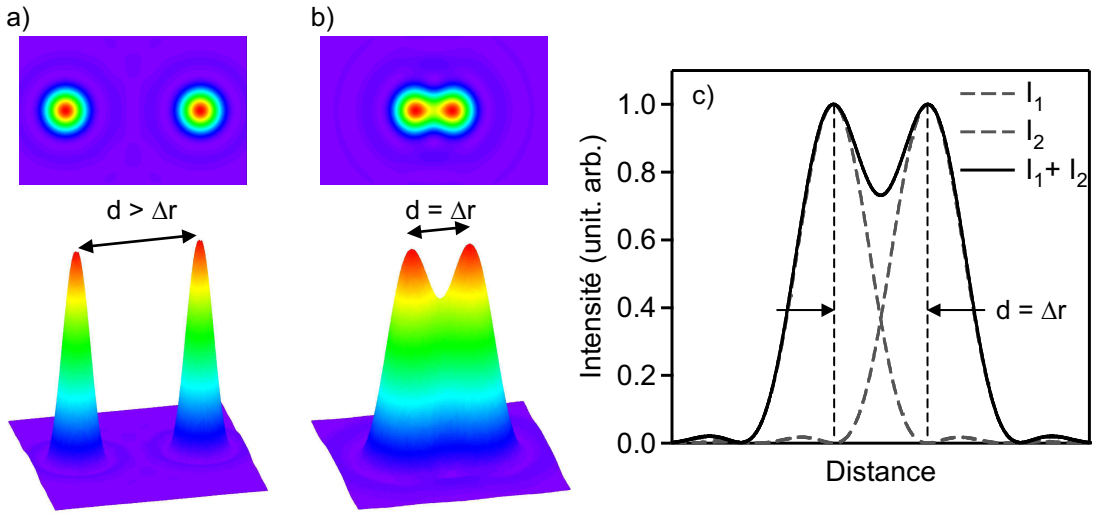

FIG. 1.1 – *Figure de diffraction par une pupille circulaire de deux sources ponctuelles dans le cas a) où la distance d les séparant est supérieure à la limite de résolution Δr d'un microscope, et dans le cas b) où la distance d est égale au critère de Rayleigh Δr. c) Profil d'intensité lorsque $d = \Delta r$. Le maximum central de la première tache (I_1) de diffraction coïncide avec le premier minimum de la seconde tache (I_2).*

critère de Rayleigh en disant qu'il est impossible de distinguer deux objets images si la distance qui les sépare est inférieure à une distance de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde λ de la lumière utilisée.

Les conséquences expérimentales du critère de Rayleigh pour la microscopie traditionnelle sont claires. Pour accroître le pouvoir résolvant des microscopes, il faut réduire la longueur d'onde d'excitation (UV, rayons X, flux d'électrons) et/ou augmenter l'ouverture numérique de l'objectif tout en contrôlant l'indice du milieu d'observation (travail en immersion : huile, eau, ...). Malgré tout, la microscopie optique traditionnelle se heurte à cette limite physique fondamentale.

1.1.2 Le dépassement de cette limite

Afin de comprendre pourquoi la microscopie optique traditionnelle est limitée en résolution et comment cette limite peut-être franchie, considérons la propagation dans le vide d'une onde électromagnétique monochromatique à la pulsation ω issue du demi espace $z < 0$ et se propageant dans le sens des z positifs. A partir du champ supposé connu en $z = 0$, nous cherchons à déterminer le champ $\mathbf{E}(x, y, z, t)$ dans tout le demi-espace $z > 0$, que l'on note :

$$\mathbf{E}(x, y, z, t) = \mathbf{E}(x, y, z) \exp(-i\omega t). \tag{1.2}$$

Ce champ est solution des équations de Maxwell dont nous tirons l'équation d'Helmoltz [Jac75] :

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0, \tag{1.3}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide. On introduit la décomposition de Fourier bidimensionnelle de ce champ dans un plan $z = cte > 0$, ce qui nous permet de relier les composantes x et y aux fréquences spatiales α et β du champ :

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int\int \tilde{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, z) \exp[i(\alpha x + \beta y)] d\alpha d\beta. \tag{1.4}$$

Ce champ vérifie l'équation 1.3 de propagation, par conséquent on obtient :

$$\frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, z)}{\partial z^2} + \gamma^2 \tilde{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, z) = 0, \tag{1.5}$$

avec :

$$\gamma^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \alpha^2 - \beta^2, \tag{1.6}$$

qui admet une solution générale de la forme :

$$\tilde{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, z) = A(\alpha, \beta) \exp(i\gamma z) + B(\alpha, \beta) \exp(-i\gamma z) \tag{1.7}$$

Afin que son énergie ne diverge pas, le champ doit rester borné lors de sa propagation dans la direction des z croissants. Par conséquent, le terme $B(\alpha, \beta)$ doit être nul. De plus en $z = 0$, le champ $\mathbf{E}(x, y, 0)$ est supposé connu, donc $A(\alpha, \beta) = \tilde{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, 0)$. En reportant cette transformée de Fourier dans l'équation 1.4, le champ électrique dans le demi-espace $z > 0$ s'écrit alors :

$$\mathbf{E}(x, y, z) = \int\int \tilde{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, 0) \exp[i(\alpha x + \beta y + \gamma z)] d\alpha d\beta. \tag{1.8}$$

Cette solution représente le champ comme étant une superposition d'ondes planes d'amplitude $\tilde{\mathbf{E}}(\alpha, \beta, 0)$ et de vecteur d'onde

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix}. \tag{1.9}$$

Ainsi la propagation de l'onde dans le demi-espace $z > 0$ est conditionnée par la valeur et la nature de chaque fréquence spatiale α et β du plan $z = 0$. Or γ est lui-même une fonction des fréquences spatiales associées à l'objet (équation 1.6). Par conséquent, deux cas se présentent :

- γ *est réel* : dans ce cas de figure, les fréquences spatiales α et β vérifient la relation :
$$\alpha^2 + \beta^2 \leq \frac{\omega^2}{c^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2. \tag{1.10}$$
Les ondes planes associées au champ $\mathbf{E}(x, y, z)$ représentent des ondes radiatives se propageant vers les z croissants. Ces ondes sont détectables loin de l'échantillon à des distances grandes devant la longueur d'onde. On parle de champ propagatif ou bien d'ondes progressives.

- γ *est imaginaire pur* : à l'inverse, ce cas correspond à des fréquences spatiales α et β vérifiant :
$$\alpha^2 + \beta^2 > \frac{\omega^2}{c^2} = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2. \tag{1.11}$$
On considère alors les hautes fréquences spatiales. L'expression du champ électrique $\mathbf{E}(x, y, z)$(équation 1.8) fait apparaître un terme $\exp(-|\gamma|z)$. Nous avons alors affaire à des ondes dites évanescentes qui restent confinées à la surface du plan $z = 0$ et ne peuvent être détectées au-delà d'une longueur typique, égale à γ^{-1}. Cette longueur détermine une zone où les ondes évanescentes dominent : c'est la zone de champ proche optique. Au-delà de cette zone, le champ est constitué uniquement d'ondes propagatives : c'est la zone de champ lointain.

En résumé, lorsqu'un objet est éclairé, il génère par diffraction deux types d'ondes : des ondes progressives associées aux fréquences spatiales de l'objet inférieures à $2\pi/\lambda$, et des ondes évanescentes associées aux fréquences spatiales de l'objet supérieures à $2\pi/\lambda$. Ces dernières sont les seules à contenir des informations de hautes fréquences spatiales, qui correspondent aux détails fins de l'objet, mais leur atténuation exponentielle en z fait qu'elles ne peuvent être détectées en champ lointain. Ainsi la propagation agit comme un filtre passe-bas qui interdit à toutes les ondes de grandes fréquences spatiales contenues dans le champ $\mathbf{E}(x, y, z)$ de se propager.

Le développement ci-dessus ne fait intervenir aucune approximation et reste donc très général. Afin d'illustrer la présence d'ondes évanescentes dans le champ diffracté par un objet, nous présentons sur la figure 1.2 l'exemple de la diffraction par une fente unidimensionnelle de dimension variable a infiniment longue suivant l'axe Oy ($\beta = 0$). Cette dernière est éclairée à incidence normale en transmission par une onde plane monochromatique de longueur d'onde λ. Selon la taille de la fente deux cas de figure se présentent :

- *premier cas ($a \geq \lambda/2$)* : pour des valeurs de a très grandes devant la longueur d'onde (figure 1.2.a), la lumière n'est pas déviée par la fente. En revanche, l'onde est de plus en plus diffractée au fur et à mesure que la fente se ferme

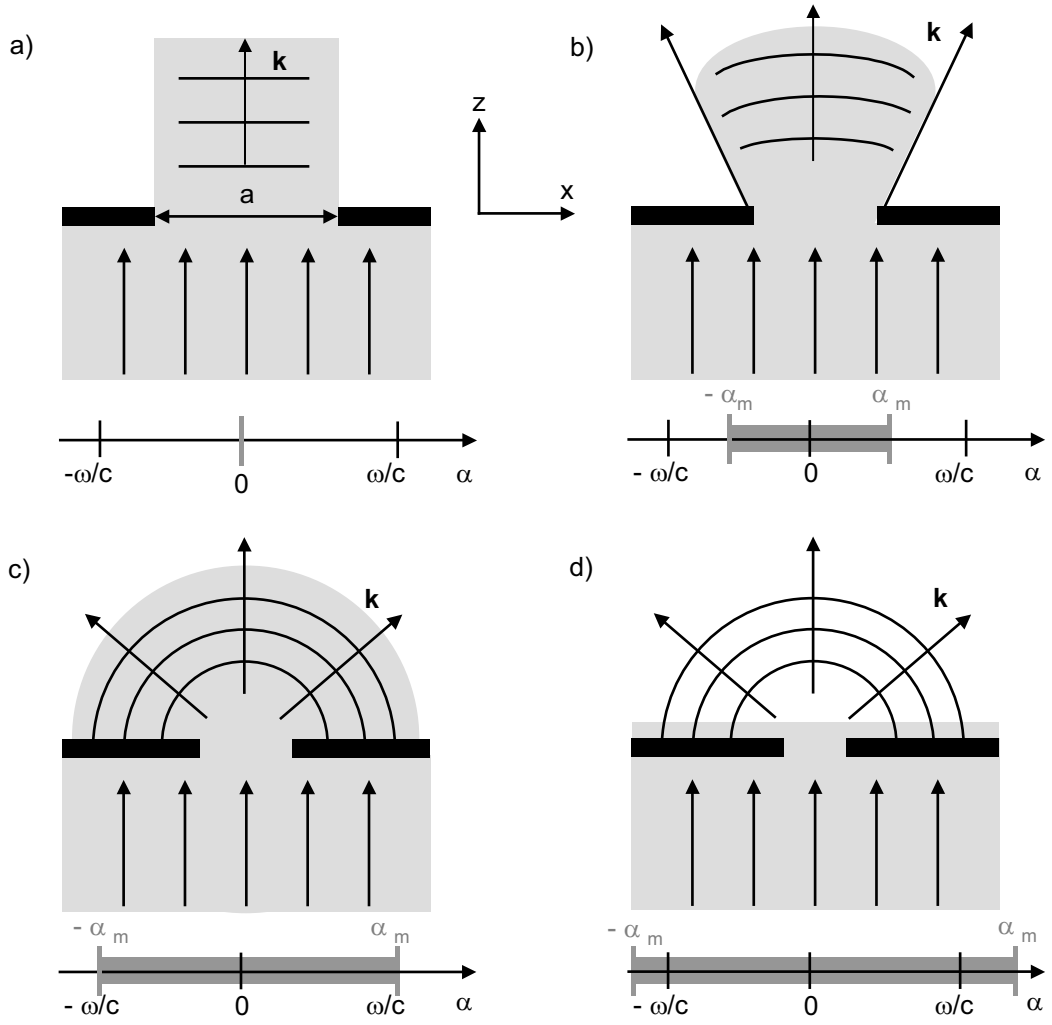

FIG. 1.2 – *Représentation schématique de la diffraction par une fente unidimensionnelle de largeur variable a. Le vecteur d'onde* $\boldsymbol{k}$ *est le vecteur de l'onde diffractée* ($\|\boldsymbol{k}\| = \omega/c = 2\pi/\lambda$). *L'intervalle des valeurs de* α ($-\alpha_m$,$+\alpha_m$) *est représenté sous chaque figure.*
a) La fente est largement ouverte et ne donne pas de déviation du faisceau incident ($\alpha = 0$).
b) Lorsque la fente se ferme, le faisceau est dévié, donnant lieu à une composante α *non nulle du vecteur d'onde de l'onde transmise.*
c) La fente atteint une largeur égale à $\lambda/2$. *L'onde diffractée occupe alors tout l'espace supérieur et* $\alpha_m = (\omega/c)$.
d) En fermant encore la fente, l'onde diffractée contient des ondes évanescentes confinées à la surface de la fente ($\alpha_m > (\omega/c)$).

(figure 1.2.b). C'est la situation que l'on rencontre en microscopie optique traditionnelle. L'objectif est capable de détecter uniquement les ondes dont la direction de propagation (composante α du vecteur d'onde) est acceptée par l'ouverture numérique $NA = n \sin\theta$, soit :

$$\frac{\alpha}{\|\mathbf{k}\|} \leq NA \qquad \text{soit} \qquad \alpha \leq \frac{2\pi NA}{\lambda}. \tag{1.12}$$

Cette formulation est très proche de celle du critère de Rayleigh (equation 1.1), décrivant la limite de résolution d'un système imageur. Lorsque $\alpha = (\omega/c)$ *i.e.* $a = \lambda/2$ (figure 1.2.c), l'onde diffractée envahit complètement le demi-espace $z > 0$.

– *deuxième cas ($a < \lambda/2$)* : au-delà de cette limite, α continue de croître en prenant des valeurs supérieures à ω/c, ce qui a pour effet de rendre γ imaginaire pur et, donc, de rendre évanescentes les ondes qui sont sensibles à des tailles de fentes inférieures à la longueur d'onde.

La résolution de la microscopie optique classique est donc imposée par la diffraction qui constitue une barrière physique infranchissable. Les objectifs de microscope détectent la lumière issue de l'échantillon au mieux, à quelques dizaines de microns de celui-ci. Par conséquent, les ondes qui parviennent à l'objectif sont de nature progressives et ne peuvent contenir des informations dont la fréquence spatiale est inférieure à $2\pi/\lambda$. Le recours aux ondes évanescentes est la seule possibilité existante pour obtenir des informations de plus grandes fréquences spatiales et donc obtenir une meilleure résolution. C'est la raison pour laquelle la microscopie optique en champ proche (NSOM) est une microscopie exploitant les ondes évanescentes.

1.2 La microscopie optique en champ proche

1.2.1 Le champ proche optique : pourquoi ?

Lorsqu'un objet est éclairé par une onde électromagnétique, le champ diffracté par l'objet contient toujours des ondes propagatives associées aux larges détails de l'objet (champ lointain) et des ondes évanescentes associées aux détails fins de l'objet (champ proche optique). L'amplitude de ces dernières décroît rapidement avec la distance à l'objet. Le microscope optique en champ proche se propose d'aller dans la zone de champ proche optique afin de collecter ces détails fins correspondants aux hautes fréquences spatiales du champ diffracté. Quel que soit le dispositif utilisé, il comprend l'objet à étudier et un petit élément diffractif (pointe) placés à quelques nanomètres l'un de l'autre. L'interaction électromagnétique entre ces deux éléments matériels provoque une conversion des ondes évanescentes en ondes propagatives (phénomène de frustration optique) et permet leur détection. Le principe de fonctionnement d'un NSOM est décrit sur la figure 1.3. Trois idées fondamentales sont à retenir :

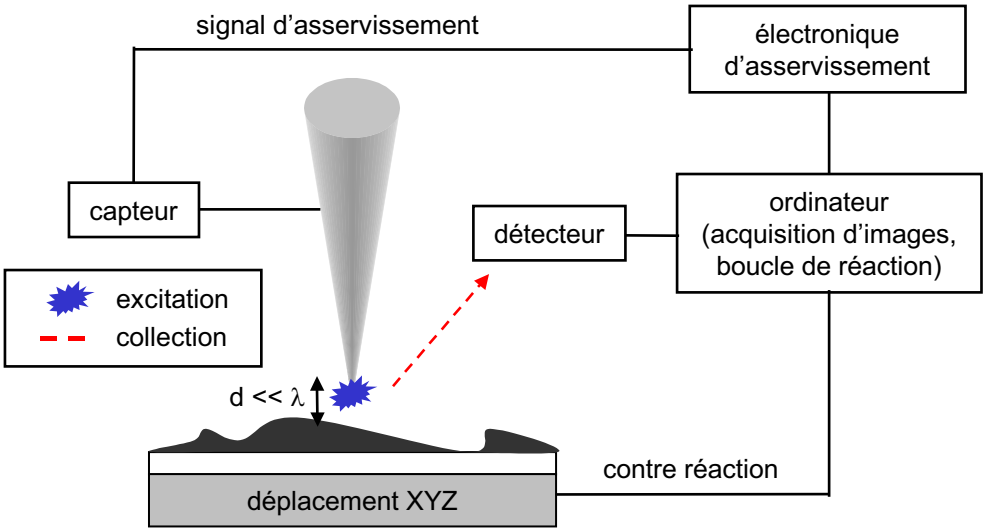

FIG. 1.3 – *Principe de fonctionnement d'un microscope optique en champ proche (voir description dans le texte).*

- *la pointe* : la résolution dépend des caractéristiques de la pointe. Plus la pointe est de petite dimension, plus elle permet une résolution des fréquences spatiales élevées. Cette notion est discutée dans le paragraphe suivant pour les NSOM à ouverture et sans ouverture.

- *la distance pointe-échantillon* : plus la pointe est proche de l'objet, typiquement 10 à 20 nm, plus elle interagit avec les ondes évanescentes, reliées à des détails fins. Cette phase requiert la présence d'un capteur, pour évaluer en temps réel la distance pointe-échantillon, et d'une boucle de contre-réaction pour maintenir constante cette distance pendant l'acquisition de l'image.

- *acquisition d'une image* : la pointe et l'objet sont déplacés l'un par rapport à l'autre pour former une image. Il faut disposer d'un système de détection optique et balayer la zone à analyser pour reconstituer l'image optique point par point.

Cette architecture de base est similaire à tous les microscopes de proximité : STM, AFM et NSOM. En 1981, le microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope) inventé par Binnig *et al.* voit le jour [Bin82]. Une introduction au STM se trouve dans la référence [Che93]. Le STM utilise une pointe métallique approchée d'un échantillon (métallique ou semi-conducteur) jusqu'à établissement d'un courant tunnel entre eux. La dépendance rapide du courant tunnel avec la distance entre les deux métaux permet de réaliser une image topographique de la surface dont la

résolution est fonction de la taille de la pointe, c'est-à-dire de l'ordre de la taille d'un atome. Il est donc possible de "voir" les atomes un par un avec un appareil fonctionnant sur ce principe. Cependant, le STM possède une limitation intrinsèque : le signal détecté utilisé pour faire une image est un courant électronique et, de ce fait, on ne peut visualiser que les surfaces conductrices de métaux et de matériaux semi-conducteurs.

Le microscope à force atomique (Atomic Force Microscope) a été développé en 1986 par Binnig *et al.* [Bin86]. Ce système utilise un principe physique différent de celui du microscope STM. Il repose sur la mesure des interactions entre les atomes. Ces interactions sont la résultante des forces attractives et répulsives qui agissent entre les atomes. Les forces attractives, dites forces de Van der Waals, décroissent rapidement à quelques nanomètres et les forces répulsives s'exercent quand les atomes entrent "en contact". Quand la pointe[2], solidaire d'un levier, parcourt la surface à étudier, des interactions ont lieu entre les atomes de la pointe et du substrat. La dépendance des interactions vis à vis de la distance pointe-substrat permet de distinguer deux modes de travail : le mode statique, appelé mode "contact", pour lequel l'interaction est fortement répulsive, et le mode dynamique, où l'on distingue un mode "non-contact", où l'interaction est faiblement attractive, et un mode plus complexe de "contact intermittent" (mode "tapping" en anglais), intermédiaire des deux précédents. Dans le mode "contact", la pointe est placée au "contact" de l'échantillon et un système de rétroaction maintient constante la distance (et donc la force d'interaction) pointe-substrat en mesurant la déflexion du levier[3]. La résolution topographique correspond essentiellement à la dimension du sommet de la pointe (on parle de rayon de courbure typiquement d'une dizaine de nanomètres). Cette technique de "contact" peut dans certains cas endommager l'échantillon. Dans ce cas, on travaille en mode dynamique : la pointe oscille à la fréquence propre de résonance du levier ($\simeq 100\ kHz$). En mode "non-contact", l'amplitude d'oscillation de la pointe est faible et lorsque la pointe s'approche de la surface, la force attractive de Van der Waals entre la pointe et la surface agit sur le levier et modifie à la fois l'amplitude et la phase des oscillations. Une boucle d'asservissement sur la phase ou sur l'amplitude des oscillations permet de maintenir constante la distance pointe-substrat. En mode "tapping", l'amplitude des oscillations est plus élevée et la pointe touche de manière transitoire la surface. Le microscope AFM concerne tous les types de matériaux, qu'ils soient isolants, conducteurs ou semiconducteurs. Le lecteur intéressé trouvera une description détaillée ainsi que les progrès récents de l'AFM dans la référence [Gie03].

La première réalisation d'un microscope NSOM a vu le jour en 1984 par Pohl *et al.* [Poh84]. Le microscope NSOM s'apparente à un microscope AFM hybride auquel on a adjoint une partie optique. En effet, le mode d'asservissement de la pointe sur

[2]La pointe est généralement en nitrure de silicium (Si_3N_4).

[3]La déflexion du levier est mesurée à l'aide d'un faisceau laser réfléchi par un miroir solidaire du levier.

l'échantillon est en partie similaire. La pointe est forcée à osciller, soit parallèlement à la surface de l'objet (mode "shear force"), soit perpendiculairement à celui-ci. Dans le premier cas , la proximité de la surface et les forces de friction qui en résultent provoquent un amortissement de cette oscillation à mesure que la pointe s'approche de la surface, et le système de rétroaction maintient constant cet amortissement. Ce mode de fonctionnement sera amplement détaillé dans l'annexe A. Le second mode de fonctionnement s'apparente au mode "tapping" d'un AFM classique, où la modulation verticale de la position de la pointe rend celle-ci sensible au gradient du potentiel d'interaction pointe-échantillon. Bien entendu, la spécificité première du microscope NSOM est qu'il est un microscope optique, ce que nous proposons de commenter plus en détails dans le paragraphe suivant.

1.2.2 Les différentes configurations de NSOM

Depuis sa création en 1984, de nombreuses configurations de microscope NSOM ont été essayées et adoptées. Il ne s'agit pas ici d'en faire un inventaire complet mais seulement de montrer les principaux choix existants. Le lecteur intéressé peut se reporter aux références suivantes qui donnent un bon aperçu de la situation actuelle : [Dun99, Hec00, Cou01]. Malgré tout, deux points essentiels sont à retenir. Le premier est que toutes les configurations NSOM suivent la même idée générale : placer dans la zone de champ proche optique de l'échantillon une sonde de taille sub-longueur d'onde qui peut-être utilisée soit comme source soit comme collecteur de lumière. Le second est que deux grandes familles de NSOM coexistent : le NSOM à ouverture et le NSOM sans ouverture.

NSOM à ouverture

Comme son nom l'indique, cette famille de NSOM fait appel à une nano-ouverture qui peut-être utilisée pour éclairer localement l'échantillon comme l'avait suggéré Synge en 1928 [Syn28], et/ou pour détecter localement les ondes évanescentes confinées à sa surface. Généralement, ce type de sonde est réalisé à l'aide d'une fibre optique étirée puis métallisée de manière à obtenir en son extrémité une ouverture sub-longueur d'onde (typiquement 70 à 100 nm). La résolution optique est donc imposée par les dimensions de cette ouverture. Le point faible de ce type de pointe reste sa fabrication, largement détaillée dans le chapitre 4, et son extrême fragilité.

On distingue deux configurations qui dépendent de la façon dont l'échantillon est illuminé et dont la détection est effectuée : le mode nano-illumination et le mode nano-collection. Dans le mode nano-illumination, la sonde fait office de source de lumière et la collection se fait soit en réflexion ou en transmission (figure 1.4.a), soit par la sonde elle-même (figure 1.4.b). Dans le mode nano-collection, la sonde joue le rôle de collecteur de lumière et l'excitation en champ lointain est réalisée soit en réflexion ou en transmission (figure 1.4.c), soit par éclairage en réflexion totale interne à l'aide d'un prisme (figure 1.4.d).

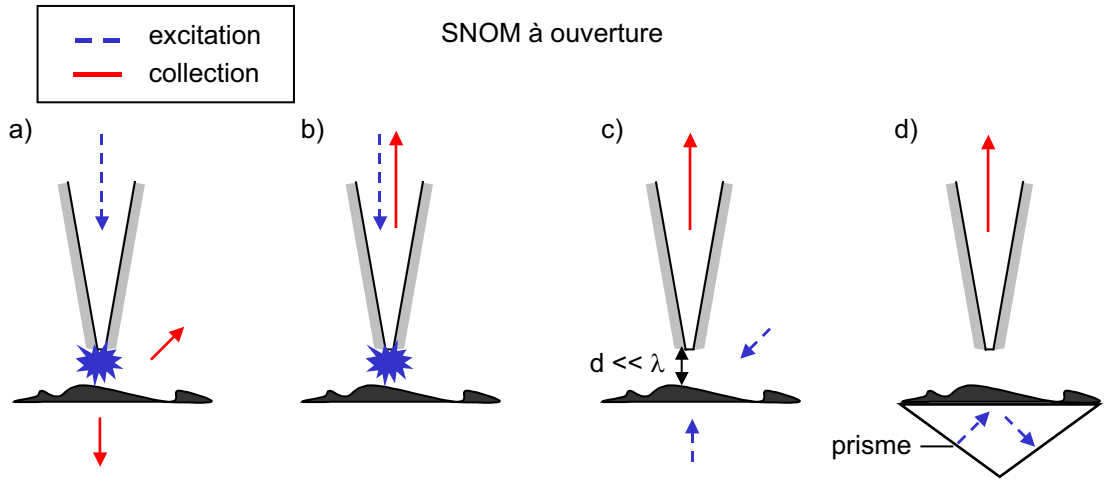

FIG. 1.4 – *Configurations possibles des microscopes optiques en champ proche à ouverture. a-b) Mode nano-illumination : la sonde fait office de source de lumière et la collection se fait soit en réflexion ou en transmission soit par la sonde elle-même. c-d) Mode nano-collection : la sonde joue le rôle de collecteur de lumière et l'excitation en champ lointain est réalisée soit en réflexion ou en transmission soit par éclairage en réflexion totale interne à l'aide d'un prisme.*

Les configurations de NSOM à ouverture ont l'avantage principal de confiner spatialement, soit la zone éclairée, soit la zone de collection du champ à détecter, minimisant les sources de bruit liées à la diffusion des zones adjacentes. Cet avantage permet d'étudier à l'échelle sub-longueur d'onde de nombreux phénomènes et propriétés optiques.

NSOM sans ouverture

Pour cette famille de NSOM, le concept de détection est quelque peu différent car il fait appel à une pointe homogène chimiquement[4] constituée d'un matériau diélectrique, semiconducteur ou métallique. Dans ce cas, le rôle de la pointe est de perturber très localement le champ évanescent afin de le diffuser en champ lointain. A ce sujet, on assimile souvent l'extrémité de la pointe à une particule diffusante qui diffracte le champ proche évanescent sous forme d'ondes propagatives détectables en champ lointain. La résolution n'est donc limitée que par la dimension de cette particule autrement dit son rayon de courbure (typiquement 30 à 40 nm).

L'utilisation de ces pointes requiert donc un système d'illumination en champ lointain annexe qui peut une fois encore être soit en transmission (figure 1.5.a-b), soit en réflexion (figure 1.5.c). Les ondes propagatives diffusées sont détectées en réflexion et/ou en transmission. Dans le cas d'une excitation par ondes évanescentes,

[4]Au contraire des pointes à ouverture composées d'un matériau diélectrique recouvert d'un métal.

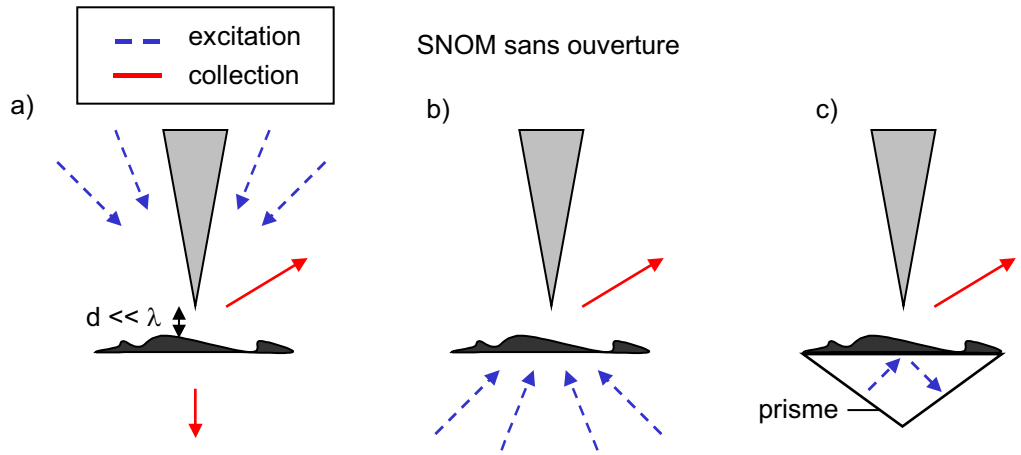

FIG. 1.5 – *Configurations possibles des microscopes optiques en champ proche sans ouverture. a) La lumière d'excitation est focalisée en réflexion à l'extrémité de la sonde. La détection des ondes évanescentes diffusées se fait en réflexion ou en transmission. b) Ce cas est similaire au cas a) sauf que la lumière d'excitation est focalisée en transmission. c) Excitation par ondes évanescentes à l'aide d'un prisme et collection en réflexion.*

l'échantillon est éclairé en réflexion totale interne à l'aide d'un prisme (figure 1.5.c) et la collection se fait en réflexion.

Cette famille de NSOM sans ouverture a connu une grande expansion ces dernières années notamment avec l'utilisation de sondes semiconductrices et métalliques. La très bonne résolution et la large variété de sondes disponibles (en terme de géométrie : conique, tétrahédrale, hyperbolique, ...) sont autant d'avantages qu'apporte cette famille de sondes pour de nombreuses applications (exaltation de champ, Raman, ...). Citons par exemple les travaux de Novotny *et al.* qui ont étudié les modes de vibration localisés (imagerie Raman) le long de nanotubes de carbone individuels avec une résolution spatiale de 10-20 nm [Har03, And05]. Cependant dans certains cas, l'interprétation des résultats semble complexe et les dispositifs existants soulèvent encore des interrogations quant à l'origine des contrastes dans les images obtenues.

1.3 Concept de la sonde active

1.3.1 Introduction

La classique pointe optique étirée et métallisée est la sonde la plus répandue en microscopie NSOM à ouverture. Toutefois, la résolution spatiale qu'elle offre est limitée en pratique à la taille de l'ouverture sub-longueur d'onde, soit au mieux 50

nm. D'un point de vue plus fondamental, la longueur de pénétration[5] de la lumière dans le manteau métallique de la pointe donne une limite de l'ordre de 20 nm sur la taille minimum de l'ouverture. De nombreuses études par microscopie NSOM à ouverture ont déja permis d'étudier de nombreux phénomènes optiques à l'échelle sub-longueur d'onde (typiquement 50 nm). La question qui se pose est de savoir s'il est possible d'aller sonder ces phénomènes optiques sur une échelle encore plus petite, typiquement de l'ordre du nanomètre. Autrement dit est-il possible de concevoir une source de lumière quasi-ponctuelle ?

Pour répondre à cette question, un concept prometteur apparu il y a une quinzaine d'années, consiste à améliorer considérablement les performances de la sonde NSOM en la fonctionnalisant par greffage à son extrémité d'un nano-objet fluorescent (molécule organique, nanoparticule semiconductrice, ...) comme le montre le schéma de principe de la figure 1.6. En mettant à profit la fluorescence émise par ces objets, cette sonde active devrait permettre d'obtenir un gain substantiel en résolution spatiale de l'ordre de grandeur de la taille de l'objet (soit quelques nanomètres) et donc d'offrir au NSOM les performances nécessaires et suffisantes pour en faire une technique puissante d'analyse à l'échelle de l'optique nanométrique.

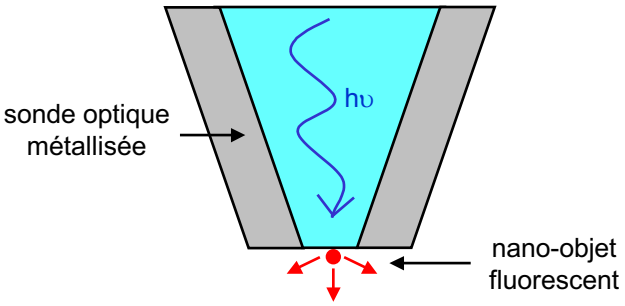

FIG. 1.6 – *Concept de la sonde active fluorescente. Une sonde optique NSOM est fonctionnalisée par greffage à son extrémité d'un nano-objet fluorescent.*

1.3.2 Contexte international

De nombreuses réalisations de sondes actives fluorescentes ont été réalisées depuis que le concept a vu le jour. Il ne s'agit pas ici de faire un inventaire complet mais seulement de présenter les avancées majeures. Précisons ici que le but premier consiste à fonctionnaliser une sonde NSOM à l'aide d'un nano-objet unique fluorescent en vue d'obtenir une résolution ultime.

[5]Cette longueur de pénétration correspond à l'épaisseur de peau du métal, soit environ 7 nm pour l'aluminium à 633 nm.

Tout d'abord, il convient de mentionner les travaux précurseurs de *Kopelman et al.* qui, dès 1990, ont développé différentes sources de lumière de dimension allant jusqu'à 40 nm en rapportant divers cristaux organiques et inorganiques fluorescents en bout de pointe optique [Lie90, Kop94]. Dans ce cas, c'est la fluorescence du cristal tout entier qui faisait office de source de lumière fonctionnant alors à température ambiante.

En 2000, une première avancée majeure en nano-optique à l'aide d'une sonde active a été réalisé par Michaelis *et al.* qui ont entrepris une imagerie NSOM à la résolution de 180 nm avec une molécule unique servant de source d'illumination quasi-ponctuelle opérant à basse température (1.4 K)[Mic00]. Ces auteurs ont réussi à "coller" sur une pointe optique un microcristal de para-terphényl dopé avec un fluorophore (terrylène) dont la fluorescence est utilisée comme source de lumière en imagerie optique. Le chromophore unique est sélectionné par excitation de sa fluorescence. Il s'agit d'une réalisation remarquable reconnue comme étant une avancée majeure en optique du champ proche. Malgré tout, on peut noter quelques limitations : le caractère photoinstable du fluorophore organique (photoblanchiment), le fonctionnement à basse température uniquement et la résolution finalement modeste due à la taille du microcristal (4 μm) et, donc à la distance vraisemblablement grande entre le fluorophore sélectionné et la surface imagée.

Ce même groupe a réussi à contourner en partie certains de ces inconvénients en utilisant des nanoparticules de diamant [Kuh01]. Dans ce cas, la luminescence de centres colorés (des complexes azote-lacune N-V) permet d'élaborer une source de lumière non accordable, mais stable fonctionnant à température ambiante. Toutefois, la meilleure résolution obtenue se situant à 300 nm apparaît très modeste, et il semble très difficile d'obtenir mieux avec ce système dans la mesure où le contrôle de la taille des cristaux n'est pas du tout maîtrisé. De plus, la concentration en centre N-V ne permet pas d'utiliser des cristaux de diamètres inférieurs à 50 nm, ce qui fixe une résolution ultime de cet ordre de grandeur. Dans le même ordre d'idée, Aigouy *et al.* ont développé une technique d'imagerie locale utilisant une microparticule de verre ($\simeq$ 300 nm) dopée de terres rares (erbium/ytterbium) comme sonde active [Aig03]. Cette sonde, qui opère à température ambiante avec une très bonne photostabilité, a permis de détecter la lumière diffractée par des trous submicroniques de 250 nm dans un échantillon de chrome avec une résolution d'environ 300 nm. Des travaux sont en cours de réalisation pour réduire la taille des particules de verre par usinage à l'aide d'un faisceau focalisé d'ions (FIB).

Récemment, Shubeita *et al.* ont fait un pas supplémentaire vers la sonde active idéale : une fine couche de polymère coloré par un grand nombre (entre 1000 et 10000) de nanocristaux de CdSe a été déposée sur des pointes optiques métallisées [Shu03]. Ces sondes actives ont été utilisées à température ambiante pour de l'imagerie NSOM par transfert résonnant d'énergie de fluorescence (FRET) de chromophores uniques. Une résolution optique de 90 nm a été atteinte.

1.3.3 Sonde active à base d'une seule nanoparticule semiconductrice

Les différents travaux décrits précédemment souffrent de certaines limitations comme le fonctionnement à basse température ou la résolution finalement modeste due à la taille et/ou au nombre des nano-objets greffés. Forts de cette analyse, nous avons choisi de tirer parti des avantages de chaque technique décrite plus haut pour réaliser une sonde active fluorescente à base de nano-objets individuels, la sonde idéale devant utiliser un seul nano-objet. Les nanoparticules semiconductrices de CdSe se sont avérées être les nano-objets idéaux pour parvenir à notre fin. Ces nanoparticules de CdSe, dont les propriétés optiques sont décrites dans le chapitre suivant, possèdent plusieurs avantages : une dimension naturelle très réduite comprise entre 2 et 6 nm, une fluorescence à température ambiante accordable (par la taille) dans le visible entre 500 et 650 nm et une très bonne photostabilité comparée aux molécules organiques.

La disponibilité d'une telle nano-source ouvre ainsi la perspective d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de quelques nanomètres pour l'imagerie optique NSOM. Les motivations ne sont pas uniquement inspirées par la quête d'un exploit technologique mais trouvent également des intérêts pour des problématiques innovantes en optique du champ proche. Par exemple, les règles de sélection dipolaires électriques pour des objets isolés du type boîte quantique devraient être profondément modifiées par des contributions multipolaires à ultra-haute résolution spatiale [Zur02, Zuri02]. Ceci est particulièrement pertinent lorsque cette résolution approche les rayons de Bohr excitoniques des matériaux semi-conducteurs supports (env. 5 nm dans CdTe) [Mau99]. De plus, une source de lumière ponctuelle " attachée " à une sonde NSOM à ouverture est considérée du point de vue théorique comme l'outil idéal pour imager tous les détails de la densité locale d'états (LDOS) photoniques, qui est la propriété la plus fondamentale du champ proche d'une surface [Der03]. Imager et manipuler cette LDOS à l'échelle nanométrique revêt une importance certaine dans la conception de composants nano-photoniques tout intégrés. Enfin, de vastes perpectives sont également envisageables dans le domaine très prometteur des sources à photon unique qui sont pressenties pour intervenir dans des applications émergentes en cryptographie quantique ou traitement quantique de l'information [But00, Bev02].

Chapitre 2

Les nanoparticules semiconductrices

Sommaire

2.1 Structure électronique des nanoparticules semiconductrices 22

2.1.1 D'un semiconducteur massif 22

2.1.2 ... à une boîte quantique : l'effet de confinement 24

2.1.3 Les nanocristaux 26

2.1.4 Les "nanorods" 29

2.2 Fabrication des nanoparticules 30

2.2.1 Introduction 30

2.2.2 Synthèse en phase liquide 31

2.2.3 Caractérisations optiques 35

2.2.4 Caractérisations structurales 38

2.3 Propriétés optiques d'une nanoparticule individuelle de CdSe 41

2.3.1 Diffusion spectrale 41

2.3.2 Clignotement 42

La structure électronique d'une boîte quantique semiconductrice est différente de celle d'un semiconducteur massif pour la raison principale que les porteurs de charges sont confinés. Nous présentons l'évolution de cette structure avec la taille pour deux types de nanoparticules : les nanocristaux et les "nanorods", dont le procédé de fabrication ainsi que les caractérisations optiques et structurales sont ensuite présentés dans la deuxième partie. Enfin, nous décrivons dans la dernière partie deux propriétés optiques intrinsèques d'une nanoparticule individuelle : la diffusion spectrale et le clignotement.

2.1 Structure électronique des nanoparticules semiconductrices

Le but de cette partie consiste à introduire qualitativement la structure électronique d'une nanoparticule semiconductrice. Après quelques rappels sur la structure de bande d'un semiconducteur massif, nous montrerons la nature discrète des niveaux d'énergie pour une boîte quantique. Notre propos n'est pas de refaire la théorie des semiconducteurs mais d'en rappeler des éléments essentiels comme la dépendance du gap d'énergie d'une nanoparticule avec sa taille.

2.1.1 D'un semiconducteur massif ...

La structure électronique d'un semiconducteur massif présente une décomposition des énergies accessibles aux électrons sous forme de bandes. L'existence de ces bandes s'explique facilement lorsque l'on prend en compte sa nature cristalline [Kit56]. Une représentation simple consiste à schématiser un semiconducteur par une bande de valence et une bande de conduction séparées par une bande interdite E_g (figure 2.1.a) aussi appelée gap du semiconducteur. Lorsque le semiconducteur est soumis à une excitation optique ($E > E_g$), un électron est excité depuis la bande de valence vers la bande de conduction laissant ainsi un état vacant, appelé trou[6] dans la bande de valence. La paire électron-trou, plus communément appelée exciton, interagit par attraction électrostatique :

$$V_c = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}, \tag{2.1}$$

où $\mathbf{r}_e$ et $\mathbf{r}_h$ désignent respectivement la position de l'électron et du trou, et ε la constante diélectrique du semiconducteur. Afin de tenir compte du potentiel cristallin que voit l'exciton, la masse de l'électron (resp. le trou) est représentée par *une masse effective*[7] m_e^* (resp m_h^*). L'interaction entre le trou et l'électron peut alors être décrite par l'Hamiltonien :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}, \tag{2.2}$$

où $\mathbf{r}_e$ et $\mathbf{r}_h$ désigne la position de l'électron et du trou. Cet Hamiltonien est en tout point similaire à l'Hamiltonien défini pour l'atome d'hydrogène [Coh73], dans lequel la masse de l'électron m_e est substituée par la masse effective m_e^* et la masse du proton m_p par la masse effective du trou m_h^*. En introduisant la position relative $\mathbf{r}$ de l'électron et du trou et la position $\mathbf{R}$ du centre de masse , définies par :

$$\mathbf{r} = |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|, \qquad \mathbf{R} = \frac{m_e^*\mathbf{r}_e + m_h^*\mathbf{r}_h}{m_e^* + m_h^*}, \tag{2.3}$$

[6] Un trou réagit comme si il était porteur d'une charge $+e$.

[7] La masse effective représente une fraction de la masse m_e de l'électron au repos. Exemple : pour le CdSe, $m_e^* = 0.13m_e$ et $m_h^* = 0.45m_e$.

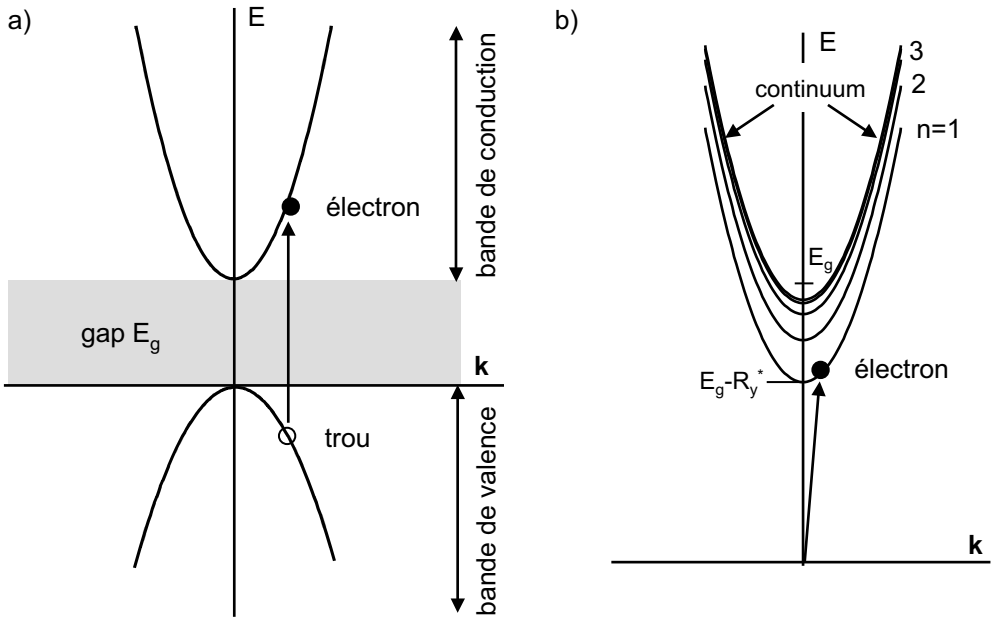

FIG. 2.1 – *a) Représentation simplifiée des limites de bande pour un semi-conducteur à transition directe. b) Spectre d'énergie de l'exciton et représentation de l'absorption d'un photon créant un exciton dans son niveau fondamental (n=1)*

et en utilisant la masse totale M et la masse réduite μ du système :

$$M = m_e^* + m_h^*, \qquad \mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}, \tag{2.4}$$

l'Hamiltonien 2.5 s'écrit alors :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\mathbf{r}}, \tag{2.5}$$

Le premier terme correspond à l'Hamiltonien d'une particule libre de masse M et décrit l'énergie cinétique associée à l'exciton, tandis que le deuxième et le troisième terme représentent l'Hamiltonien d'une particule de masse μ soumise à un potentiel coulombien et donnent les états d'énergie internes permis entre l'électron et le trou. Par analogie avec l'atome d'hydrogène, on caractérise l'exciton par son *rayon de Bohr effectif* a_B :

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_0\varepsilon\hbar^2}{\mu e^2} = \varepsilon\frac{m_e}{\mu}a_B^H, \tag{2.6}$$

avec a_B^H le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène (0.529 Å), et par son *énergie de Rydberg effective* R_y^* :

$$R_y^* = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon a_B} = \frac{\mu}{m_e\epsilon^2}R_y^{H*}, \tag{2.7}$$

avec R_y^{H*} l'énergie Rydberg de l'atome d'hydrogène (13.6 eV). La masse réduite μ étant plus petite que la masse de l'électron m_e et la constante diélectrique plus élevée

que celle du vide, le rayon de Bohr de l'exciton est plus grand que celui de l'atome d'hydrogène, et inversement l'énergie Rydberg est significativement plus faible. Dans le cas du CdSe, le rayon de Bohr vaut 56 Å et l'énergie Rydberg vaut 14 meV.

La résolution de l'Hamiltonien (équation 2.5) donne les états d'énergie de l'exciton par la relation de dispersion :

$$E_n^{3D}(\mathbf{k}) = E_g - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar^2|\mathbf{k}|^2}{2M}, \tag{2.8}$$

avec $\mathbf{k} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$ le vecteur d'onde de l'exciton. Cette équation comprend le gap du semiconducteur E_g, l'énergie de liaison de l'exciton

$$E_{e-h} = \frac{R_y^*}{n^2}, \tag{2.9}$$

et le terme d'énergie cinétique de l'exciton lié au mouvement de son centre de masse. Le spectre d'énergie de l'exciton dans un semiconducteur massif se compose donc de sous-bandes (figure 2.1.b), comprises dans la bande interdite E_g, qui tendent à former un continuum lorsque n augmente.

2.1.2 ... à une boîte quantique : l'effet de confinement

Lorsque la dimension L d'un semiconducteur est très grande devant le rayon de Bohr de l'exciton ($L >> a_B$, figure 2.2.a), le semiconducteur est dit massif et nous avons brièvement décrit les propriétés de l'exciton dans le paragraphe précédent. Nous allons maintenant décrire les effets liés au confinement qui apparaissent lorsqu'un semiconducteur est structuré dans une, deux ou trois directions à une échelle de l'ordre du rayon de Bohr a_B ($\sim$ quelques nanomètres). Le développement des techniques d'épitaxie (EJM)[8] permet la réalisation de structures confinées diverses et variées. Un confinement sous la forme d'une couche fine (appelée puits quantique, figure 2.2.b), d'un ruban (appelé fil quantique, figure 2.2.c) ou d'une boîte (appelée boîte quantique, figure 2.2.d) est réalisé la plupart du temps en insérant ces formes dans un semiconducteur de plus grand gap. Une question se pose alors : quelle est l'influence du confinement sur la structure électronique du semiconducteur ?

Le confinement entraîne des effets quantiques et les états d'énergie sont la somme d'une contribution prenant des valeurs discrètes suivant les directions de confinement et d'un continuum suivant les degrés de liberté subsistants. Prenons l'exemple d'une structure bidimensionnelle insérée dans un puits de potentiel infini (figure 2.2.b), la quantification de l'énergie suivant la direction de confinement est donnée par la relation[9] :

$$E_n^{conf} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2Ml_z^2}n^2, \tag{2.10}$$

[8] Epitaxie par Jets Moléculaires.

[9] Il s'agit de calculer les états d'énergie d'une particule placée dans un puits de potentiel à barrière infinie, voir [Coh73] pages 269-279.

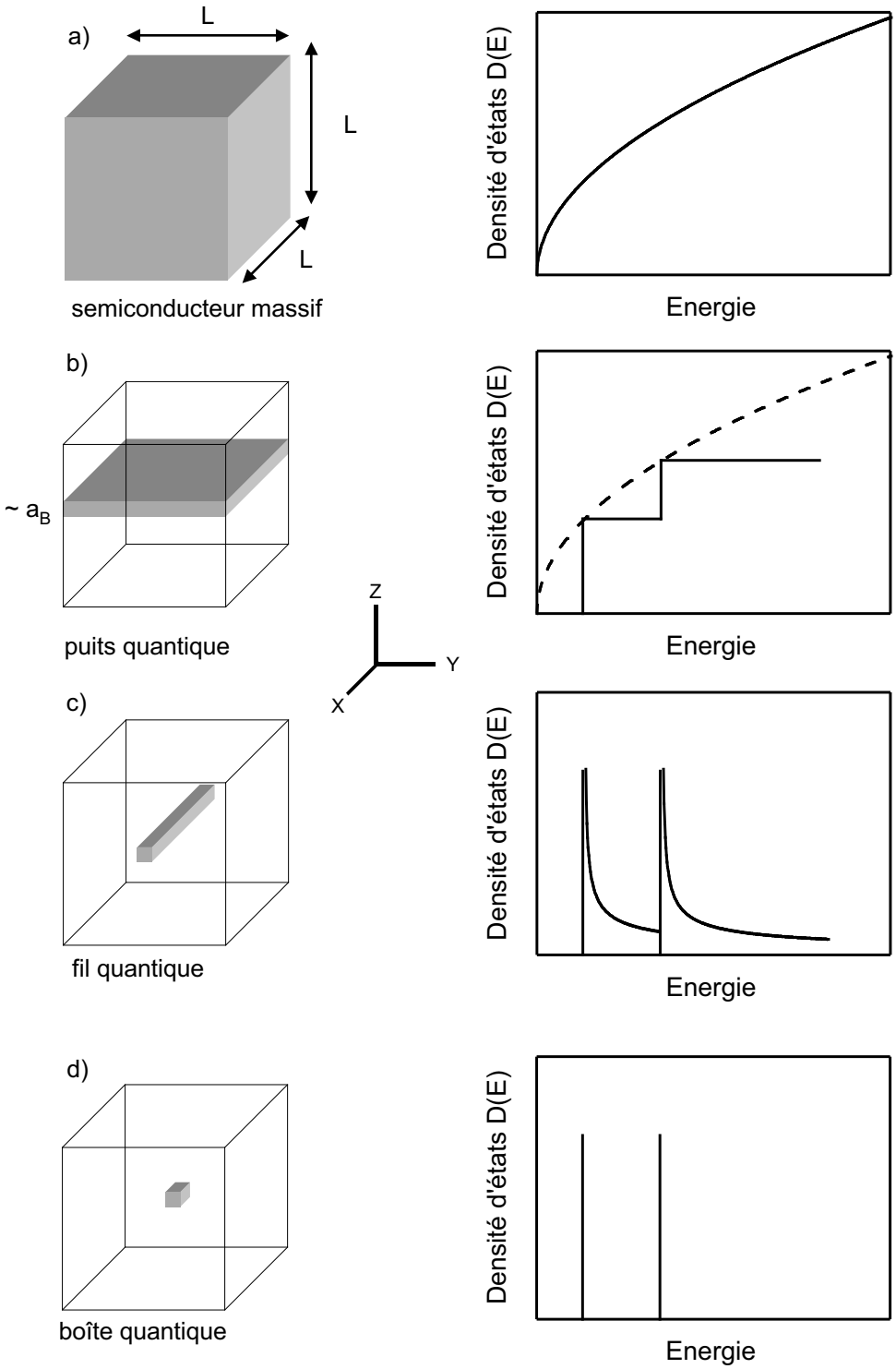

FIG. 2.2 – *Représentation des différentes possibilités de confinement dans un semiconducteur et de la densité d'états électroniques associée. a) Schéma d'un semiconducteur massif représenté par une boîte cubique ($L >> a_B$). b) Puits quantique : confinement suivant la direction z. c) Fil quantique : confinement suivant la direction y et z. d) Boîte quantique : confinement dans les trois directions de l'espace.*

avec l_z l'épaisseur du semiconducteur suivant la direction z et n prenant des valeurs discrètes entières. L'énergie totale d'une telle structure s'écrit alors :

$$E^{2D}(\mathbf{k}) = E_g + E_n^{conf} + \frac{\hbar^2}{2M}(k_x^2 + k_y^2), \tag{2.11}$$

ce qui revient à dire que les porteurs de charge (électrons et trous) sont confinés suivant la direction z, mais qu'ils ont un mouvement illimité suivant les directions x et y.

Dans le cas d'une boîte quantique, les porteurs de charges sont confinés dans les trois directions de l'espace. Les états d'énergie de l'exciton sont donc discrets et ils peuvent s'écrire d'une manière tout à fait générale :

$$E_{n,m,l}^{0D} = E_g + E_{n,m,l}^{conf}, \tag{2.12}$$

n, m, l désignant des indices permettant de décrire le confinement dans chaque direction. L'énergie liée au confinement $E_{n,m,l}^{conf}$ dépend bien évidemment de la géométrie de la structure. Selon certaines hypothèses (barrière de potentiel infinie, forme de la boîte connue, ...), il est possible d'évaluer ces niveaux d'énergie en plus ou moins bon accord avec l'expérience.

2.1.3 Les nanocristaux

Nous allons maintenant considérer le cas d'une boîte quantique à *symétrie sphérique*. Ce type de structure est plus connu sous le nom de nanocristaux semiconducteurs ayant une taille de l'ordre de quelques nanomètres. Ils sont réalisés par synthèse chimique, ce que nous détaillerons dans la deuxième partie de ce chapitre. La figure 2.3.a illustre le cas d'un nanocristal semiconducteur composé d'un cœur de CdSe recouvert d'une coquille de ZnSe réalisant le confinement (la coquille possède un gap plus élevé que celui du cœur). Il s'agit, dans cette partie, de présenter de manière qualitative l'évolution des niveaux d'énergie accessibles à l'exciton en fonction de sa taille (rayon a). Les expressions présentées dans la suite de ce paragraphe, valables pour n'importe quel nanocristal semiconducteur (III-V, II-VI, ...), sont déduites de deux cas limites appelés confinement faible et confinement fort, idée proposée par Efros *et al.* [Efr82].

Confinement faible ($a >> a_B$)

L'interaction coulombienne de l'exciton domine sur les effets quantiques du confinement. En partant de l'énergie d'un exciton dans un semiconducteur massif (équation 2.8), il suffit de remplacer le terme d'énergie cinétique par un terme quantifiant l'énergie d'une particule dans une boîte sphérique. L'énergie d'un exciton s'exprime alors sous la forme [Gap98] :

$$E_{n,m,l} = E_g - \frac{R_y^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{m,l}^2}{2Ma^2}, \tag{2.13}$$

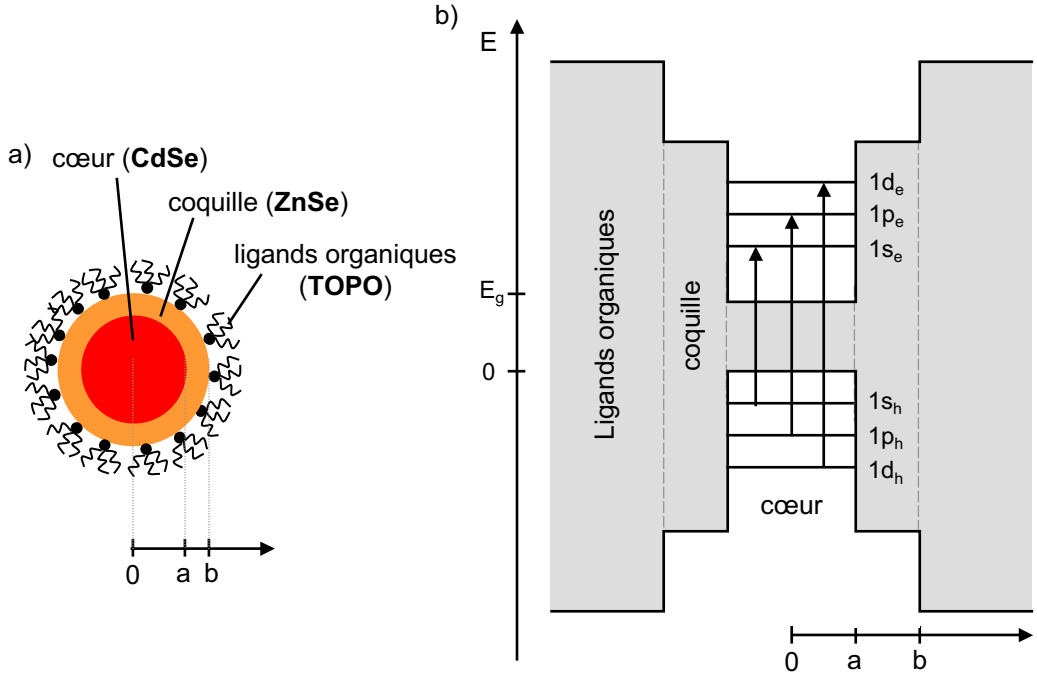

FIG. 2.3 – *a) Représentation schématique d'un nanocristal composé d'un cœur, d'une coquille et d'une couche de ligands organiques. b) Représentation des niveaux d'énergie d'un nanocristal en confinement fort dans le cas où l'interaction électrostatique de la paire électron-trou est négligée. La transition fondamentale (exciton) est représentée par la transition* $1s_e1s_h$ *aussi notée* $1s_e1s_{3/2}$.

où $\chi_{m,l}$ représente les zéros de la fonction de Bessel sphérique d'ordre l. Les états d'énergie d'un exciton sont donc caractérisés par un nombre quantique n désignant les états internes (notés 1S, 2S, 2P, 3S, 3P, 3D, ...) provenant de l'interaction électrostatique de la paire électron-trou et par deux nombres quantiques m et l décrivant les états du mouvement du centre de masse de l'exciton (1s, 1p, 1d, ..., 2s, 2p, 2d, ...) en présence d'une barrière de potentiel. L'état fondamental possède une énergie ($n = 1, m = 1, l = 0$) :

$$E_{1S1s} = E_g - R_y^* + \frac{\hbar^2\pi^2}{2Ma^2}, \tag{2.14}$$

qui en utilisant l'équation 2.6 et 2.7 s'écrit aussi sous la forme :

$$E_{1S1s} = E_g - R_y^* \left[1 - \frac{\mu}{M}\left(\frac{\pi a_B}{a}\right)^2\right]. \tag{2.15}$$

On en déduit ainsi l'énergie minimale E_g^{eff} nécessaire à la création d'un exciton en fonction du rayon a de la boîte quantique :

$$E_g^{eff} = E_g + \frac{\mu}{M}\left(\frac{\pi a_B}{a}\right)^2 R_y^*. \tag{2.16}$$

Cette relation met ici en évidence une propriété intrinsèque au confinement : le gap effectif E_g^{eff} du nanocristal augmente lorsque sa taille diminue.

Confinement fort ($a << a_B$)

Dans ce cas de figure, les effets quantiques de confinement sont prépondérants sur les effets d'interaction coulombienne de la paire électron-trou. En première approximation, l'électron et le trou peuvent être considérés comme deux particules libres non corrélées de masse effective m_e^*, m_h^*. Les états d'énergie se décomposent alors en une somme d'énergie cinétique associée à chaque particule :

$$E_{m,l} = E_g + \frac{\hbar^2\chi_{m,l}^2}{2m_e^* a^2} + \frac{\hbar^2\chi_{m,l}^2}{2m_h^* a^2} = E_g + \frac{\hbar^2\chi_{m,l}^2}{2\mu a^2}. \tag{2.17}$$

La figure 2.3.b illustre ces états d'énergie. L'électron et le trou forment une série d'états discrets comparables à ceux d'une particule de masse réduite μ dans une boîte sphérique. Cependant, il ne faut pas oublier que l'électron et le trou sont confinés dans un espace plus petit que l'extension spatiale de l'exciton. Par conséquent, il faut tenir compte à la fois de l'interaction coulombienne de la paire électron-trou comme un élément perturbatif, mais aussi du potentiel lié au confinement. Plusieurs auteurs ont traité ce problème suivant différentes approches [Bru84, Bru86, Kay86, Sch86] et ils ont montré que le gap effectif E_g^{eff} du nanocristal (transition $1s_e1s_h$, aussi notée $1S_e1S_{3/2}$) peut s'écrire :

$$E_g^{eff} = E_{1S_e1S_{3/2}} = E_g + \pi^2\left(\frac{a_B}{a}\right)^2 R_y^* - 1.786\left(\frac{a_B}{a}\right) R_y^* - 0.248R_y^*, \tag{2.18}$$

avec a_B le rayon de Bohr et R_y^* l'énergie Rydberg définis par les équations 2.6 et 2.7. Cette équation met une nouvelle fois en évidence l'augmentation du gap effectif E_g lorsque la taille du nanocristal diminue. Précisons ici que les nanocristaux de CdSe se trouvent dans de ce régime de confinement ($a < a_B = 56$ Å).

Cas intermédiaire ($a \simeq a_B$)

Le fait que la taille du nanocristal soit proche du rayon de Bohr n'implique ni de discontinuité ni d'autres effets physiques que ceux décrits précédemment. La présentation de l'effet de taille quantique en terme de confinements faible et fort permet d'arriver à des expressions analytiques relativement simples. Pour le cas intermédiaire, il s'agit de résoudre de manière numérique l'équation de Schrödinger, ce que se sont attachés à faire plusieurs auteurs [Kay88, Hu90, Pol91]. Les relations simplifiées 2.16 et 2.18 du gap effectif E_g^{eff} s'avèrent être une bonne approximation pour $a < a_B$ et $a > 4a_B$. Une description plus appropriée pour $2a_B < a < 4a_B$ est obtenue en utilisant la relation [Kay88] :

$$E_g^{eff} = E_g - R_y^* + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2M(a - \eta(\sigma) a_B)^2} \tag{2.19}$$

où $\eta(\sigma)$ est une constante numérique calculée à partir du rapport $\sigma = m_h^*/m_e^*$ des masses effectives du trou et de l'électron. Dans le cas du CdSe[10], $\sigma = 3.46$ et η est proche de l'unité.

2.1.4 Les "nanorods"

Le contrôle de la forme d'un nanocristal lors de sa synthèse permet d'obtenir des hétérostructures variées. Un exemple que nous présentons maintenant est celui du *nano-"rod"* : il s'agit d'une structure confinée cylindrique, comparable à un fil quantique, de rayon a (quelques nanomètres) et de longueur $l > a$ (de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres). On définit à ce propos le rapport d'aspect du nanorod par le rapport de sa longueur avec son diamètre. Ceci en fait un objet intéressant à étudier car il permet de suivre l'évolution des états d'énergie lorsque l'on passe d'un confinement $0D$ (nanocristal) à un confinement quasi-$1D$ (nanorod). Outre le fait que le rapport d'aspect est variable, plusieurs études expérimentales ont montré que la structure électronique d'un nanorod est différente suivant la nature du semiconducteur utilisé (voir par exemple InAs[Ste04], CdSe[Mil04], ZnO[Gu04]). Dans le cas des nanorods de CdSe, le confinement est faible suivant l'axe du nanorod ($l > a_B$) tandis que le confinement est fort pour l'axe radial ($a < a_B$). Katz *et al.* ont montré que la structure électronique est principalement dominée par ce confinement fort indépendamment de la longueur [Kat02]. En première approximation, l'équation 2.18 peut-être corrigée pour exprimer le gap effectif E_g^{eff} d'un nanorod :

$$E_g^{eff} = E_g + \pi^2 \left(\frac{a_B}{a}\right)^2 R_y^* - 1.786 \left(\frac{a_B}{\sqrt[3]{a^2 a_B}}\right) R_y^* \tag{2.20}$$

avec a_B le rayon de Bohr et R_y^* l'énergie Rydberg définis par les équations 2.6 et 2.7.

[10] $m_h^* = 0.45\ m_e$ et $m_e^* = 0.13\ m_e$.

2.2 Fabrication des nanoparticules

2.2.1 Introduction

A une époque où les nanotechnologies sont en plein essor, les nanoparticules semiconductrices y trouvent une place tout à fait légitime. L'étude de leurs propriétés fondamentales et leurs applications potentielles suscitent un réel intérêt au sein de la communauté scientifique des nanosciences. Ces cristaux sont préparés par voie chimique sous forme colloïdale et sont constitués de matériaux semiconducteurs purs (Si) ou composés de type II-VI (CdSe, CdTe, ...), III-V (GaAs, InAs, ...). La mise en œuvre de techniques de synthèse chimique performantes permet d'obtenir des nanoparticules dont la taille est finement contrôlée à l'échelle du nanomètre. La figure 2.4 montre la représentation schématique de la forme d'un nanocristal et d'un nanorod. Ils sont constitués d'un cœur semiconducteur de taille nanométrique, contenant un nombre limité d'atomes allant de quelques dizaines à plusieurs dizaines de milliers. Ce cœur est généralement recouvert d'une couche semiconductrice appelée coquille, de gap plus élevé afin d'améliorer le confinement des porteurs de charge. La surface externe est recouverte de ligands organiques qui permettent la stabilisation sous forme colloïdale. Par ailleurs, ces ligands jouent le rôle d'interface avec le milieu environnant et conditionnent l'affinité de la nanoparticule avec différents milieux (hydrophilie, hydrophobie, ...) [Ger01, Wu03]. Ils peuvent également porter une fonctionnalité chimique qui permet de greffer la nanoparticule à d'autres molécules, biomolécules, polymères ou nano-objets [Han01, Cha02, Gue04]. Sous éclairage UV, ces nanoparticules émettent une lumière de fluorescence dont la couleur est fonction de la taille du cœur, conséquence directe du confinement (équations 2.18 et 2.20). La raie de photoluminescence est ainsi ajustable dans le domaine du visible (nanoparticules de CdSe, CdTe) et dans le domaine de l'infrarouge proche (PbSe), avec des rendements quantiques de fluorescence pouvant atteindre 85%.

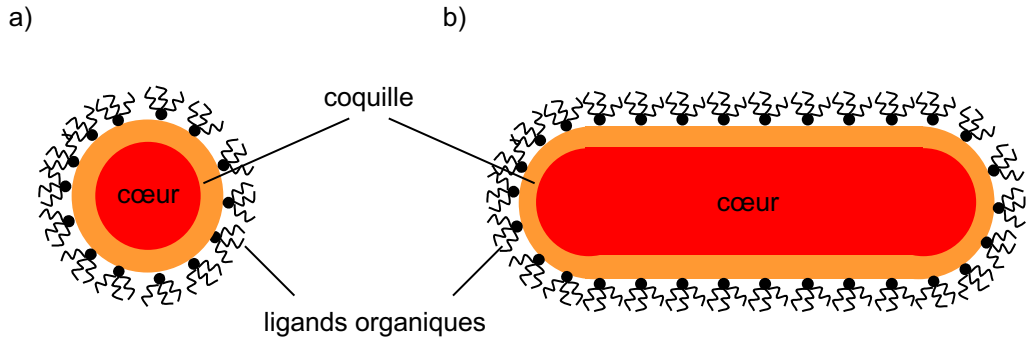

FIG. 2.4 – *Représentation schématique d'un nanocristal (a) et d'un nanorod (b), composés d'une coquille facultative et d'un cœur semiconducteurs et dont la surface est recouverte de ligands organiques.*

Cette dépendance en taille des propriétés physiques des nanoparticules fait leur intérêt et est mise à profit dans un certain nombre d'applications. En biologie, les nanocristaux sont utilisés pour le marquage fluorescent d'objets tels que des cellules, par exemple, *in vitro* ou *in vivo* [Mic01, Dub02, Wu03]. Plus récemment, un groupe de recherche a même montré la possibilité d'utiliser les nanocristaux pour suivre le mouvement d'objets biologiques uniques [Dah03]. En optoélectronique, l'utilisation de nanorods de CdSe pour la réalisation de cellules photovoltaïques donne des résultats prometteurs [Huy02]. Par ailleurs, l'ajustement de la couleur de fluorescence en fait un atout pour les diodes électroluminescentes [Coe02]. De plus, les nanoparticules semiconductrices sont pressenties pour diverses autres applications dans des domaines tels que la cryptographie quantique pour la réalisation de sources à photons uniques [Mich00], la spintronique [Kle97, Ouy03] ou tout simplement l'optique pour le développement de matériaux actifs [Han01, Eis02, Zho04]. Enfin, précisons que la réalisation de sondes actives fluorescentes à bases de nanoparticules semiconductrices individuelles de CdSe constitue en soi une application.

2.2.2 Synthèse en phase liquide

La préparation d'une solution colloïdale de nanoparticules se fait par synthèse chimique en phase liquide. Ce type de synthèse se classe selon deux grandes catégories [Chan04] :

- *synthèse à température ambiante.* Les nanoparticules sont précipitées en milieu aqueux, soit en présence de stabilisants, soit dans des micelles inverses :
  - dans le premier cas, les nanoparticules sont formées dans une solution aqueuse homogène contenant les réactifs appropriés et les ligands ou polymères stabilisants [Spa87]. Ces derniers se lient à la surface de la nanoparticule et la stabilisent en produisant un encombrement stérique et/ou une répulsion électrostatique.
  - dans le deuxième cas, la synthèse est réalisée dans un système composé d'eau, d'huile et de surfactant. Le surfactant est une molécule amphiphile qui possède une partie polaire (hydrophile) et une partie apolaire (hydrophobe). Pour des raisons thermodynamiques, les molécules de surfactant s'assemblent en solution pour former des agrégats appelés micelles inverses : il s'agit de goutelettes d'eau emprisonnées par le surfactant dans de l'huile, qui font office de microréacteurs pour la synthèse de nanoparticules. Aucun ligand n'est nécessaire pour éviter l'agglomération des particules car les surfactants et l'huile forment une carapace de protection pour chaque nanoparticule [Pil85, Lia86].

  Ces deux méthodes utilisent une approche expérimentale simple mais elles présentent néanmoins un inconvénient : la dispersion de taille des nanoparticules dépasse généralement 15 %. Les références suivantes donnent une liste non-exhaustive de nanoparticules réalisées en présence de stabilisants [Nan00, Nik01, Hig02] et en micelles inverses [Ing99, Qui00, Yan03].

- *synthèse à haute température.* Elle se réalise en milieu non aqueux et se base sur la séparation dans le temps de la nucléation et de la croissance des nanoparticules [Lam50]. On utilise soit des précurseurs organométalliques (synthèse organométallique) soit des complexes de précurseurs inorganiques (synthèse par précurseurs inorganiques).
  - dans le premier cas, la nucléation se fait par l'injection rapide des réactifs (un précurseur organométallique et un précurseur chalcogène approprié) dans un solvant coordinant à haute température. La concentration de précurseurs dans le milieu réactif augmente alors au-dessus du seuil de nucléation (sursaturation). La nucléation réduit immédiatement la sursaturation et, par la suite, aucun germe ne se forme. Dans le cas de figure idéale, tous les germes de cristaux sont formés au même moment et subissent une croissance identique jusqu'à ce que les précurseurs de la solution soient consommés. A ce stade de la réaction, il est possible d'effectuer des injections successives de précurseurs pour augmenter la taille moyenne des nanoparticules [Mur93].
  - dans le deuxième cas, le principe est identique à la synthèse organométallique, à la différence que les précurseurs utilisés sont des composés inorganiques tels que des oxydes ou des sels de métaux [Pen01].

  Ces deux types de synthèse offrent de multiples possibilités puisqu'il existe une grande variété de systèmes précurseurs/solvants coordinants, dont les interactions peuvent être modulées pour obtenir les meilleures conditions de synthèse. L'utilisation de précurseurs organométalliques pyrophoriques reste un désavantage, car leur manipulation et leur extrême réactivité à l'air restreignent la préparation de grande quantité. Cependant, la dispersion de taille des nanoparticules n'excède pas 10%. Les références suivantes donnent une liste non-exhaustive de nanoparticules réalisées par synthèse organométallique [Hin98, Shi01, Tal01] et par synthèse par précurseurs inorganiques [Qu01, Bat02, Rei04].

Synthèse par précurseurs inorganiques de nanoparticules de CdSe

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé des nanoparticules semiconductrices de type II-VI : des nanocristaux de CdSe recouverts d'une coquille de ZnSe (CdSe/ZnSe) et des nanorods de CdSe recouverts d'une coquille de ZnS (CdSe/ZnS). La préparation des solutions colloïdales de nanoparticules est réalisée par P. Reiss au Service des Interfaces et Matériaux Moléculaires et Macromoléculaires (SI3M-UMR SprAM 5819 CEA-CNRS-UJF)) du Département de la Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (DRFMC) au CEA de Grenoble. Les nanocristaux ont été réalisés par synthèse par précurseurs inorganiques [Rei02] : l'oxyde de cadmium (CdO) et la poudre de sélénium sont utilisés comme précurseurs. Le principe de la synthèse est schématisé sur la figure 2.5.a. Le CdO est d'abord mélangé à un complexant, l'acide dodécylphosphonique (DDPA). Ce mélange est mis en solution dans de l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) et de l'hexadecylamine (HDA) sous flux d'argon, le tout chauffé à une température de 260-280°C. A cette tempéra-

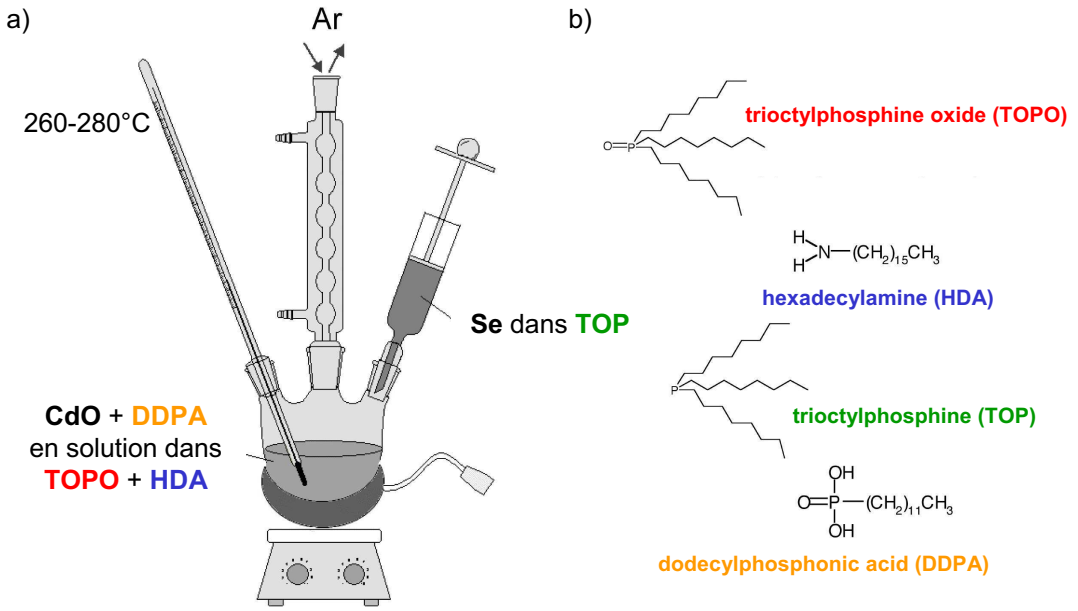

FIG. 2.5 – *a) Principe de la synthèse de nanocristaux par précurseurs inorganiques. b) Représentation chimique des molécules utilisées au cours de la synthèse.*

ture, le DDPA complexe les molécules de CdO, et le cadmium forme une liaison avec l'oxygène présent à l'extrémité du TOPO. Par ailleurs, la poudre de sélénium est mise en solution dans du trioctylphosphine (TOP), permettant au sélénium de créer une liaison avec le phosphore. Rappelons ici que la synthèse se produit en deux étapes : une phase de nucléation suivie d'une phase de croissance. La première phase se produit lorsque la solution de sélénium dans TOP est injectée rapidement dans le ballon chauffé. La concentration de précurseurs dans le milieu réactif augmente alors au-dessus du seuil de nucléation (sursaturation), ce qui a pour effet de créer instantanément des germes de CdSe. La nucléation réduit alors la concentration des précurseurs qui descend sous le seuil de nucléation empêchant la formation de nouveaux germes. A cet instant, la phase de croissance des germes de CdSe commence par consommation des précurseurs restant en solution. Les atomes des éléments semiconducteurs (Cd, Se) s'ajoutent aux germes en remplaçant les molécules de TOP et de TOPO. Le temps de synthèse détermine la taille des nanocristaux (typiquement de 5 à 60 *min*). S'il devient très grand, il se produit une autre phase appelée phase de maturation d'Ostwald [Ost01] : les petites particules vont se dissoudre et la matière va se déposer sur les particules plus grandes. Ainsi le nombre total de nanocristaux diminue tandis que leur taille moyenne augmente. Cependant, cette phase de maturation conduit à des dispersions de taille de 15 à 20%. Il est donc nécessaire d'arrêter la synthèse avant ce stade pour obtenir une dispersion de taille plus faible (8 à 10%). Une fois la réaction terminée, la phase de purification permet d'obtenir une poudre séchée, qui peut ensuite être mise en solution dans de nombreux solvants organiques (toluène, chloroforme, ...).

Pour ce qui est de la synthèse de nanorods de CdSe, c'est la concentration initiale de monomères présents dans la solution qui détermine la forme de la nanoparticule. A faible concentration, les conditions de croissance favorisent la formation de particules sphériques. Inversement, à forte concentration, la vitesse de croissance de chaque face cristalline est différente, ce qui conduit à une croissance anisotrope. Expérimentalement, les vitesses de croissance relatives peuvent être contrôlées en faisant varier la proportion de DDPA dans le TOPO, ce qui permet de former des nanorods [Man00, Pen03].

Synthèse de la coquille

La présence d'une coquille semiconductrice recouvrant le cœur de la nanoparticule améliore de façon significative ses propriétes optiques comme par exemple le rendement quantique. Le sulfure de zinc ZnS a été abondamment étudié, car il possède un alignement de bande favorable avec le CdSe [Ble04]. Néanmoins, l'utilisation de semiconducteurs de gap plus élevé est envisageable et le séléniure de zinc (ZnSe) s'avère être un bon candidat. La principale raison de ce choix est que le désaccord de maille[11] relatif au CdSe est plus faible pour le ZnSe (0.07 %) que pour le ZnS (0.11 %), ce qui diminue la formation de défauts structuraux à la surface du cœur lors de la croissance, principale cause de l'existence de centres de recombinaison non radiatifs. Dans notre cas, le cœur des nanocristaux et des nanorods est respectivement recouvert d'une à deux monocouches de ZnSe et de ZnS. La croissance de la coquille autour du cœur est similaire à la méthode de préparation par précurseurs inorganiques. Les précurseurs utilisés sont le stéarate de zinc ($Zn(C_{17}H_{35}COOH)_2$), le sulfure de bis(triméthylsilyl) ($(Me_3Si)_2S$) et la poudre de sélenium. L'injection des précurseurs dans le milieu contenant les nanoparticules se fait de manière lente à une température beaucoup plus basse (160 à 220°C). Ces dispositions sont nécessaires pour favoriser un dépôt épitaxial des composants de la coquille sur le cœur et pour éviter toute nucléation de germe (ZnS ou ZnSe). Au final, une à deux monocouches sont déposées.

Importance des ligands organiques

Une fois la synthèse terminée, la nanoparticule cœur/coquille présente à sa surface des ligands organiques (figure 2.4). Ceux-ci facilitent la mise en solution des nanoparticules dans plusieurs solvants organiques (toluène, heptane, chloroforme, ...) et empêchent l'agglomération. D'autre part, ces ligands peuvent être échangés pour fonctionnaliser les nanoparticules en vue de diverses applications (passage d'un état hydrophobe à un état hydrophile, greffage sur des macromolécules, ...). Dans notre cas, les ligands de surface (molécules de TOPO) sont substitués par des ligands contenant une fonction carbodithioate ($-C(S)S^-$), car ils ont prouvé une meilleure

[11] En déposant un semiconducteur de maille élémentaire a_c sur un autre semiconducteur de maille élémentaire a_s, le désaccord de maille vaut $\frac{a_s - a_c}{a_s}$. Pour éviter une relaxation des contraintes trop rapide, le désaccord de maille doit être le plus faible possible.

stabilité dans le temps face à la photodégradation. Le lecteur intéressé trouvera une description approfondie des ligands dans la référence [Que04].

2.2.3 Caractérisations optiques

La spectroscopie d'absorption et de photoluminescence ainsi que la mesure du rendement quantique sont autant de techniques classiques permettant d'analyser la qualité des nanoparticules synthétisées.

Absorption–photoluminescence

L'absorption UV–visible et la photoluminescence de solutions colloïdales de nanoparticules fournissent des informations relatives au gap effectif des nanoparticules ainsi qu'à la dispersion de taille. Le confinement quantique entraîne une augmentation du gap effectif E_g^{eff} d'une nanoparticule lorsque sa taille diminue (équation 2.18), ce qui a pour effet de déplacer le seuil d'absorption $\lambda_g = hc/E_g^{eff}$ vers les longueurs d'onde plus petites. La figure 2.6.a montre les spectres d'absorption de trois solutions colloïdales de nanocristaux de tailles différentes (2.8 nm, 3.8 nm, 5 nm). Au-delà du seuil, aussi appelé pic excitonique, les spectres présentent une succession de pics correspondants aux différents états excités dont la résolution dépend de la dispersion en taille des nanoparticules. La couleur d'une solution colloïdale de nanoparticules observée en lumière visible est déterminée par ce spectre d'absorption comme l'illustre la figure 2.6.c.

Le spectre de photoluminescence présente lui une raie fine et symétrique qui, comme le pic excitonique, se décale selon la taille des nanocristaux (figure 2.6.b). En théorie, cette fluorescence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale au gap effectif E_g^{eff} par recombinaison de la paire électron-trou, l'excès d'énergie du photon excitateur étant dissipé sous forme de phonons (figure 2.6.e). Dans la réalité, la raie de photoluminescence se trouve décalée de quelques nanomètres du pic exitonique vers les grandes longueurs d'ondes (encart figure 2.6.a). On appelle ce phénomène le *décalage de Stokes*. Pour l'expliquer, il faut revenir à la transition fondamentale $1S_e1S_{3/2}$ du premier état excité. La résolution de l'Hamiltonien d'une paire électron-trou en tenant compte des perturbations (interaction d'échange électron-trou, structure cristalline et ellipticité du nanocristal) montre que cette transition présente en réalité une structure fine composée de cinq états excitoniques (figure 2.6.e) [Efr96, Nir99] : trois sont radiatifs ($0^U, 1^U, 1^L$ appelés états brillants) et deux sont interdits ($0^L, |F|$ appelés états noirs). En confinement fort, les deux plus haut états d'énergie ($0^U, 1^U$) possèdent toute la force d'oscillateur et par conséquent, le pic excitonique est déterminé par la position de ces deux états. Le pic de photoluminescence est quant à lui déterminé par la position de l'état radiatif de plus faible énergie (1^L). Le *décalage de Stokes* correspond donc à la différence d'énergie de ces états, qui est inversement proportionnelle à la taille des nanoparticules.

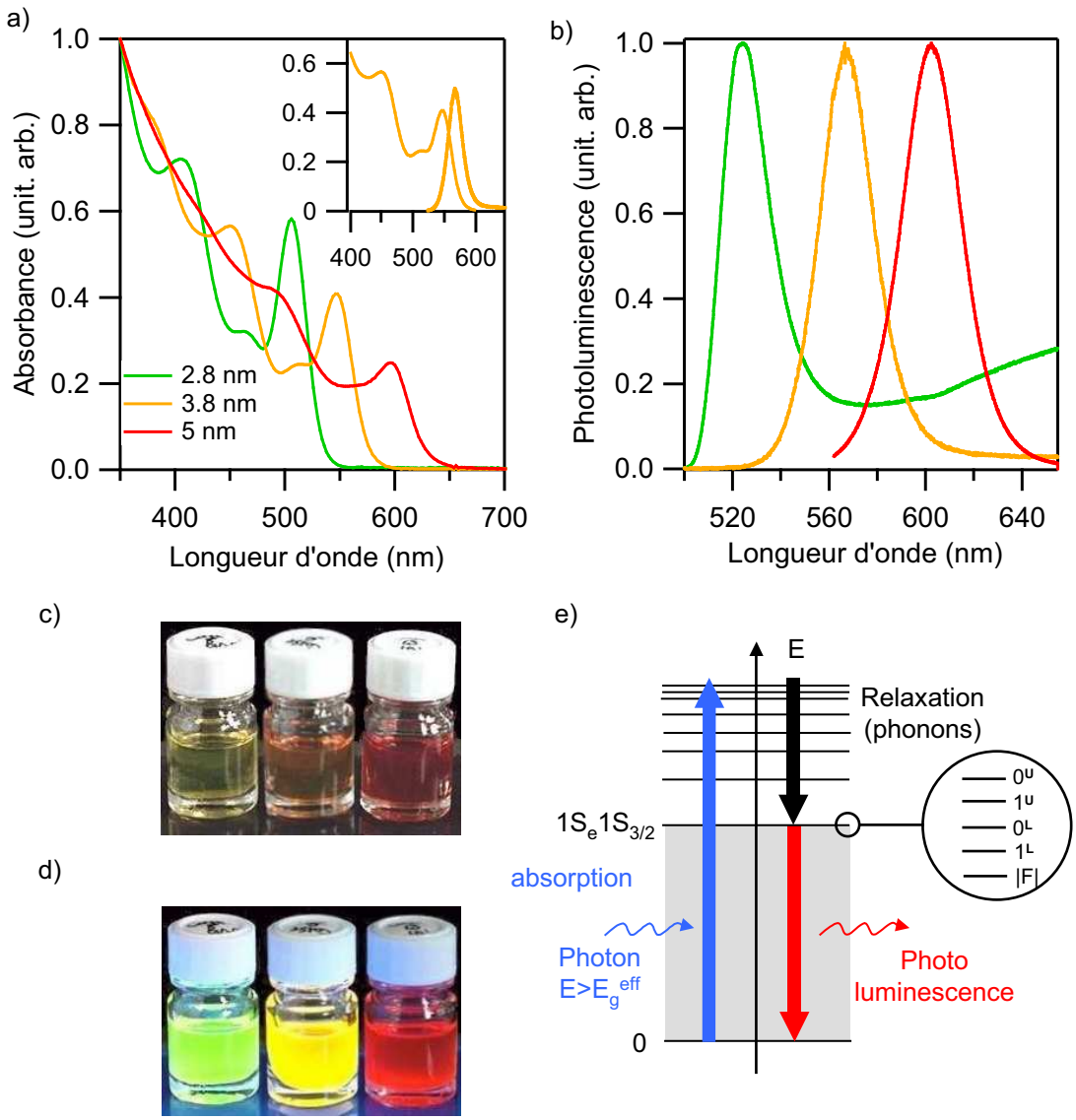

FIG. 2.6 – *a) Spectres d'absorption de solutions colloïdales de nanocristaux de CdSe de tailles différentes : 2.8 nm (vert), 3.8 nm (orange) et 5 nm (rouge). Encart : visualisation du décalage de Stokes pour la solution de nanocristaux de taille 3.8 nm. b) Spectres de photoluminescence associés aux trois solutions colloïdales. c) Absorption de chaque solution sous éclairage visible. d) Photoluminescence de chaque solution sous éclairage UV. e) Représentation de la structure fine du premier état exité $1S_e1S_{3/2}$ composé de trois états brillants $(0^U, 1^U, 1^L)$ et de deux états noirs $(0^L, |F|)$. Les spectres d'absorption et d'émission ont été réalisés par P. Reiss et J. Bleuse (DRFMC/CEA grenoble).*

La largeur à mi-hauteur de la raie de photoluminescence est une bonne indication sur la dispersion de taille des nanoparticules. Comme le montre la figure 2.7, l'utilisation d'une solution de TOPO pure produit des nanoparticules ayant une raie de photoluminescence dont la largeur à mi-hauteur (donc la dispersion de taille) augmente avec le temps de synthèse. Pour pallier ce problème, l'ajout d'HDA à la solution de TOPO (figure 2.5) permet de garder une largeur à mi-hauteur n'excédant pas 30 *nm* au cours de la synthèse [Rei02]. L'émission d'une solution de nanoparticules est donc très sélective en couleur sous éclairage UV (figure 2.6.d).

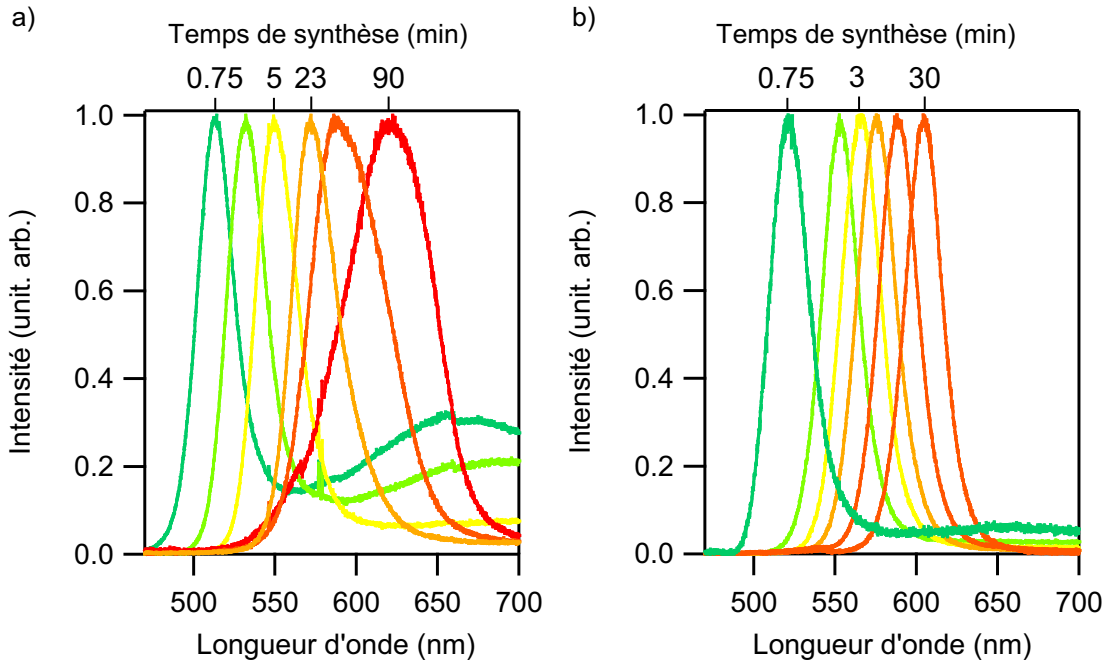

FIG. 2.7 – *Evolution des spectres de photoluminescence au cours de la synthèse de nanocristaux de CdSe. a) Dans une solution de TOPO pure , la largeur à mi-hauteur des raies et donc la dispersion en taille des nanocristaux augmente avec le temps de synthèse. b) La présence d'HDA dans la solution de TOPO maintient constante la dispersion de taille. Cette figure est extraite de la référence [Rei02].*

Rendement quantique

La mesure du rendement quantique de fluorescence des nanoparticules est une donnée essentielle pour évaluer le traitement de surface réalisé sur les nanoparticules. Ce rendement se définit comme étant la probabilité d'émission d'un photon par fluorescence après absorption d'un photon d'énergie supérieure. Dans le cas de nanoparticules sans coquille, ce rendement n'excède pas 10%. En effet, la surface du cœur est recouverte d'une couche de ligands organiques qui ne concerne au plus que 40 à 60% de la surface. Il reste donc de nombreuses liaisons pendantes, qui agissent comme des pièges favorisant les centres de recombinaison non-radiative, ce qui limite le rendement quantique. La croissance d'une coquille semiconductrice recouvrant le

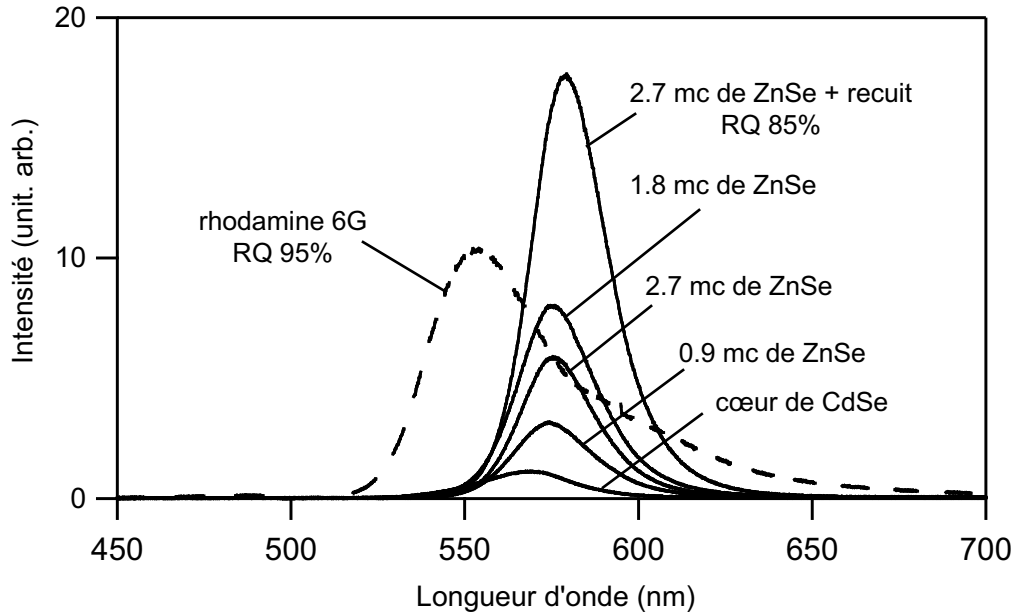

FIG. 2.8 – *Evolution du spectre de photoluminescence en fonction du nombre de monocouches de ZnSe déposées. Après recuit des nanocristaux recouverts de 2.7 monocouches, le rendement quantique (RQ) atteint les 85% comparables au rendement quantique de la rhodamine 6G (95%). Cette figure est extraite de la référence [Rei02].*

cœur des nanoparticules passive toutes les liaisons pendantes et constitue une barrière tunnel entre les porteurs du cœur et la surface extérieure.

La figure 2.8 compare la photoluminescence émise par plusieurs solutions colloïdales de nanocristaux de concentrations identiques dont on a fait varier l'épaisseur de la coquille (ZnSe). Dans un premier temps, le rendement quantique augmente avec le nombre de monocouches (mc) déposées avant de diminuer (2.7 mc), ce qui est lié au fait que les défauts structuraux se forment lorsque l'épaisseur déposée est trop grande. Par simple recuit, la coquille s'homogénéise (pour 2.7 mc) et le rendement quantique atteint 85%. Il est comparable au rendement quantique de la rhodamine 6G (95%), molécule organique couramment utilisée comme marqueur fluorescent.

2.2.4 Caractérisations structurales

La diffraction X aux grands angles (WAXS)[12] et la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM)[13] sont deux outils fondamentaux adaptés à l'étude de matériaux à l'échelle nanométrique. En effet, ils permettent de déterminer la forme, la taille, la structure cristalline des nanoparticules synthétisées ainsi que leur dispersion en taille. Pour la diffraction X, les nanoparticules sont analysées

[12] Wide Angle X-ray Scattering.
[13] High Resolution Transmission Electron Microscopy.

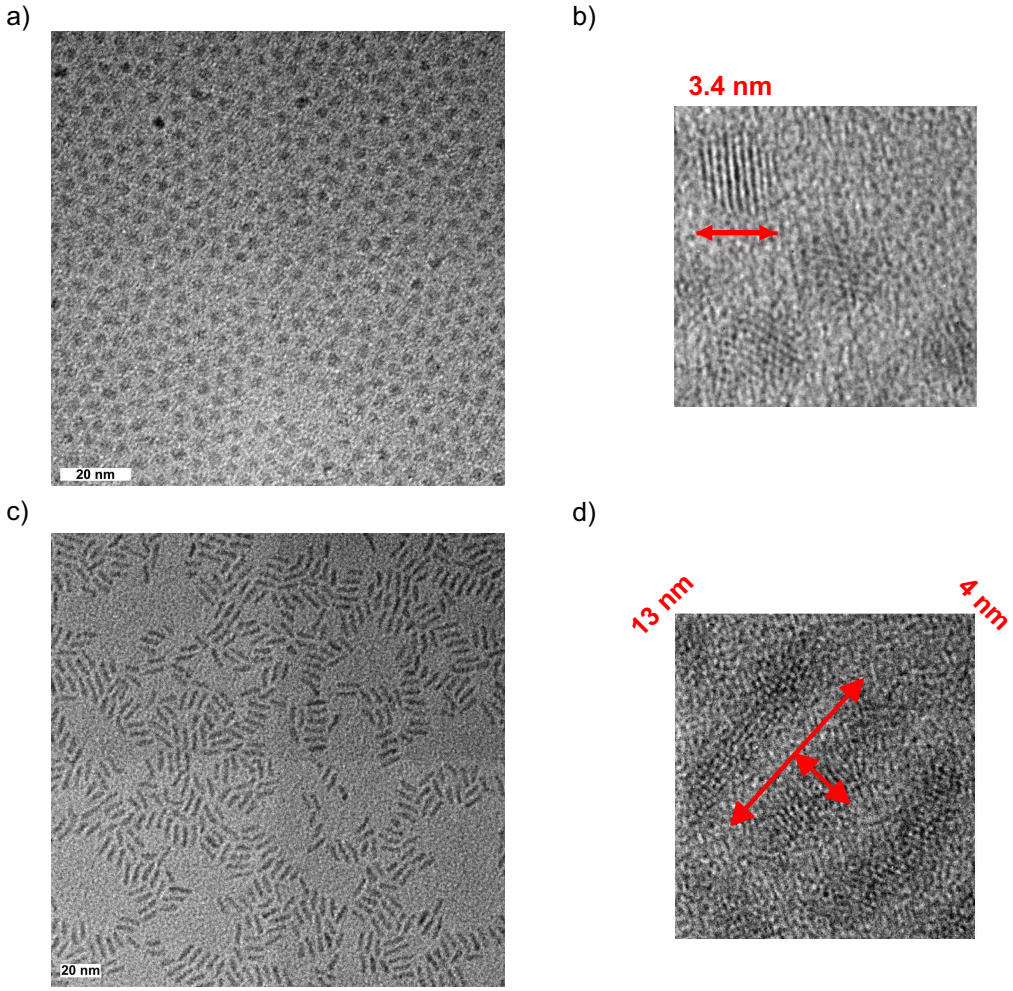

FIG. 2.9 – *Images de nanocristaux (a) et de nanorods (c) de CdSe par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). L'image b) présente 3 nanocristaux de forme légèrement oblate ayant une taille moyenne de 3.4 nm. d) Nanorods de CdSe présentant un rapport d'aspect de 3.25. Les franges visibles sur chaque objet sont caractéristiques de la structure wurtzite. Ces images ont été réalisées par F. Chandezon (DRFMC/CEA Grenoble).*

sous forme de poudre tandis que pour le HRTEM, une goutte de solution colloïdale est déposée sur une grille de microscopie en carbone.

La figure 2.9 montre les images typiques obtenues par HRTEM de nanocristaux et de nanorods de CdSe. Les franges visibles sur chaque nano-objet (figure 2.9.b et d) correspondent aux plans cristallins. Une étude plus détaillée permet de montrer que les particules ont principalement une structure hexagonale. L'étude structurale par diffraction X montre d'ailleurs que le cœur des nanoparticules de CdSe présente une structure cristalline majoritairement de type wurtzite. Les nanocristaux de CdSe ont une forme sphérique, légèrement oblate suivant l'axe de symétrie hexagonale (axe c) de leur structure cristalline (figure 2.9.b). Les nanorods ont une forme allongée suivant l'axe c avec un rapport d'aspect de 3.25 (figure 2.9.d). Le calcul de la dispersion de taille se fait en mesurant la taille d'un grand nombre de nanoparticules. La figure 2.10 présente un histogramme de répartition des diamètres obtenus sur un ensemble de 94 nanocristaux. L'ajustement gaussien confirme que la dispersion de taille n'excède pas 4% pour cet échantillon. Par ailleurs, cette faible dispersion de taille permet aux nanocristaux de s'assembler selon un réseau structuré comme le montre l'encart de la figure 2.10.

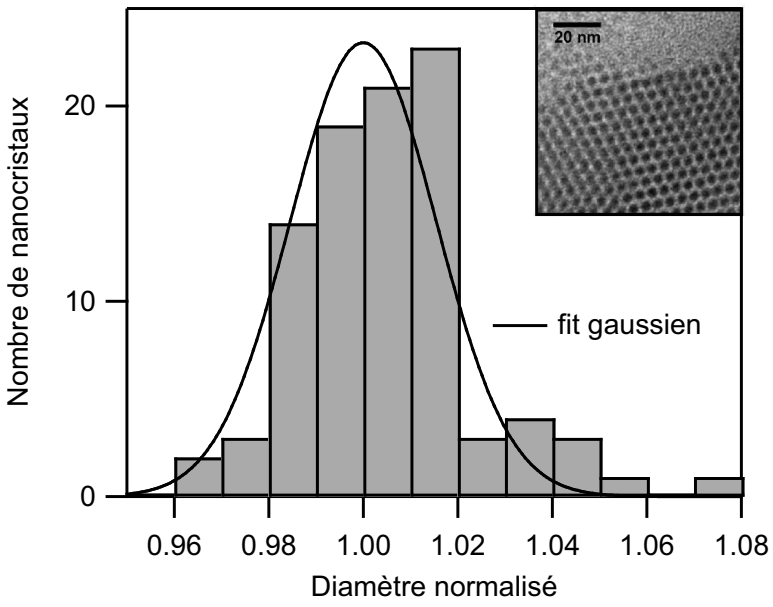

FIG. 2.10 – *Histogramme de répartition des diamètres mesurés sur un ensemble de 94 nanocristaux. Le diamètre est normalisé par sa valeur moyenne. Dans le cas présenté, la dispersion de taille n'excède pas 4% comme le confirme le fit gausssien. Cette figure est extraite de la référence [Rei03].*

2.3 Propriétés optiques d'une nanoparticule individuelle de CdSe

Les premiers travaux de spectroscopie de nanoparticules individuelles de CdSe ont été réalisés par l'équipe de Bawendi *et al.* [Emp96, Empe96]. Le progrès des techniques d'analyse à basse température et à température ambiante (microscopie de fluorescence, spectroscopie pompe-sonde) permet d'étudier la polarisation, la diffusion spectrale, l'effet Stark et le clignotement d'objets individuels. Ces études spectroscopiques affinent la compréhension des phénomènes physiques qui entrent en jeu dans le processus de la photoluminescence. Les défauts structuraux présents à la surface du cœur des nanoparticules sont à l'origine des centres de recombinaison non radiative des porteurs de charge. De nombreux groupes de recherche s'attachent ainsi à améliorer l'état de surface (croissance d'une double coquille, nouveaux ligands, encapsulation des nanoparticules, ...) pour atténuer l'effet de ces centres. Nous allons décrire dans cette partie deux phénomènes observables sur les nanoparticules uniques qui nous seront très utiles pour la suite de nos recherches : la diffusion spectrale et le clignotement.

2.3.1 Diffusion spectrale

Bawendi *et al.* ont étudié la fluorescence de nanocristaux individuels de CdSe par microscopie de fluorescence à basse température (10 K). Lors de cette étude spectroscopique, ils ont mis en évidence que les raies de photoluminescence de nanocristaux individuels sont aléatoirement différentes. Ce phénomène physique appelé *diffusion spectrale* agit sur la forme (position, largeur à mi-hauteur) des spectres obtenus. La diffusion spectrale est extrêmement sensible aux paramètres de l'expérience comme l'intensité d'excitation et le temps d'intégration. Cet effet est semblable à ce qui peut être vu lors de la spectroscopie de molécules uniques [Ber87, Tra94, Koe96, Gev97] : la forme du spectre est liée au déplacement rapide de la raie de photoluminescence sur une échelle de temps beaucoup plus courte que le temps d'intégration ($\simeq 100$ ms). Ce déplacement est le résultat du changement local de l'environnement qui interagit avec la molécule pour modifier son émission. Dans ce cas, le spectre d'une molécule individuelle est déterminé par la dynamique de l'environnement local et non par la physique intrinsèque de la molécule.

De manière similaire, Bawendi *et al.* ont montré que les spectres de photoluminescence de nanocristaux uniques sont dominés par la diffusion spectrale. A une échelle de temps très court ($\simeq 100$ ms), la largeur à mi-hauteur de la raie de photoluminescence augmente avec l'intensité d'excitation [Emp96]. Sur des échelles de temps allant de la seconde à la minute, la position de la raie de photoluminescence se déplace de manière réversible en énergie, sur une plage d'environ 80 meV ($\simeq 20$ nm). La figure 2.11 montre une succession de spectres d'un nanocristal individuel intégrés 60 s sur une durée de 16 min. Deux raies apparaissent sur chaque spectre : la plus intense correspond à la photoluminescence (zero phonon line) et l'autre à la

raie phonon LO. On constate un couplage aux phonons plus important lorsque le spectre se décale vers les énergies plus faibles. Cet effet est semblable à ce qui a été observé lors d'études spectroscopiques sous champ électrique (effet Stark) [Emp99], ce qui suggère que la modification du champ électrique locale de la nanoparticule est à l'origine de la diffusion spectrale. Les phonons émis lorsque l'électron retombe dans le premier état excité ($1S_e1S_{3/2}$), se couplent directement à l'environnement local de la nanoparticule. Ce couplage favorise le mouvement des charges piégées à la surface du cœur, qui entraîne une modification locale du champ électrique.

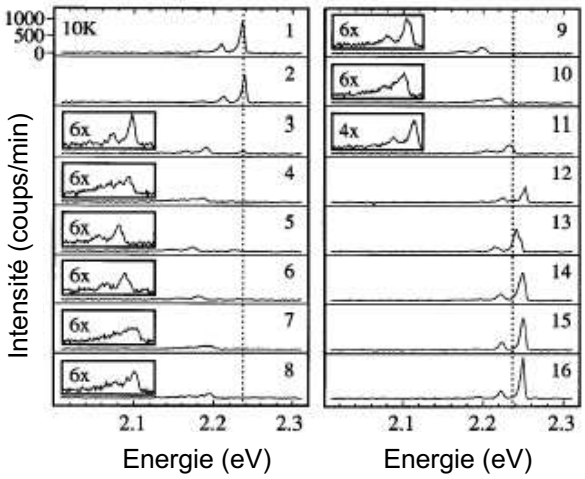

FIG. 2.11 – *Influence de la diffusion spectrale sur le spectre de photoluminescence. 16 spectres de photoluminescence consécutifs intégrés 60 s sur un nanocristal (3.9 nm) avec une excitation de 2.5 kW/cm^2 sont présentés. Cette figure est extraite de la référence* [Emp96].

2.3.2 Clignotement

La photoluminescence émise par une nanoparticule unique présente un aspect tout à fait particulier appelé clignotement[14]. Ce clignotement se traduit par la succession de périodes d'émission de fluorescence (état appelé *on*) et de non-émission (état appelé *off*) sous excitation continue. La figure 2.12 illustre ce phénomène en présentant une succession d'images de photoluminescence de nanorods de CdSe/ZnS. On y voit clairement apparaître le comportement intermittent de la fluorescence : par exemple, l'émission du nanorod entouré d'un cercle en trait plein est dans un état *off* sur les images a,b,d et dans un état *on* sur les images c,e,f. Ce comportement intermittent s'observe aussi bien à basse température qu'à température ambiante, et ce dans des environnements variés (polymère, verre, milieu biologique, ...). De manière générale, le caractère intermittent de la photoluminescence est un phénomène physique récurrent des objets de taille nanométrique. On le retrouve sur de nom-

[14] *blinking* en anglais.

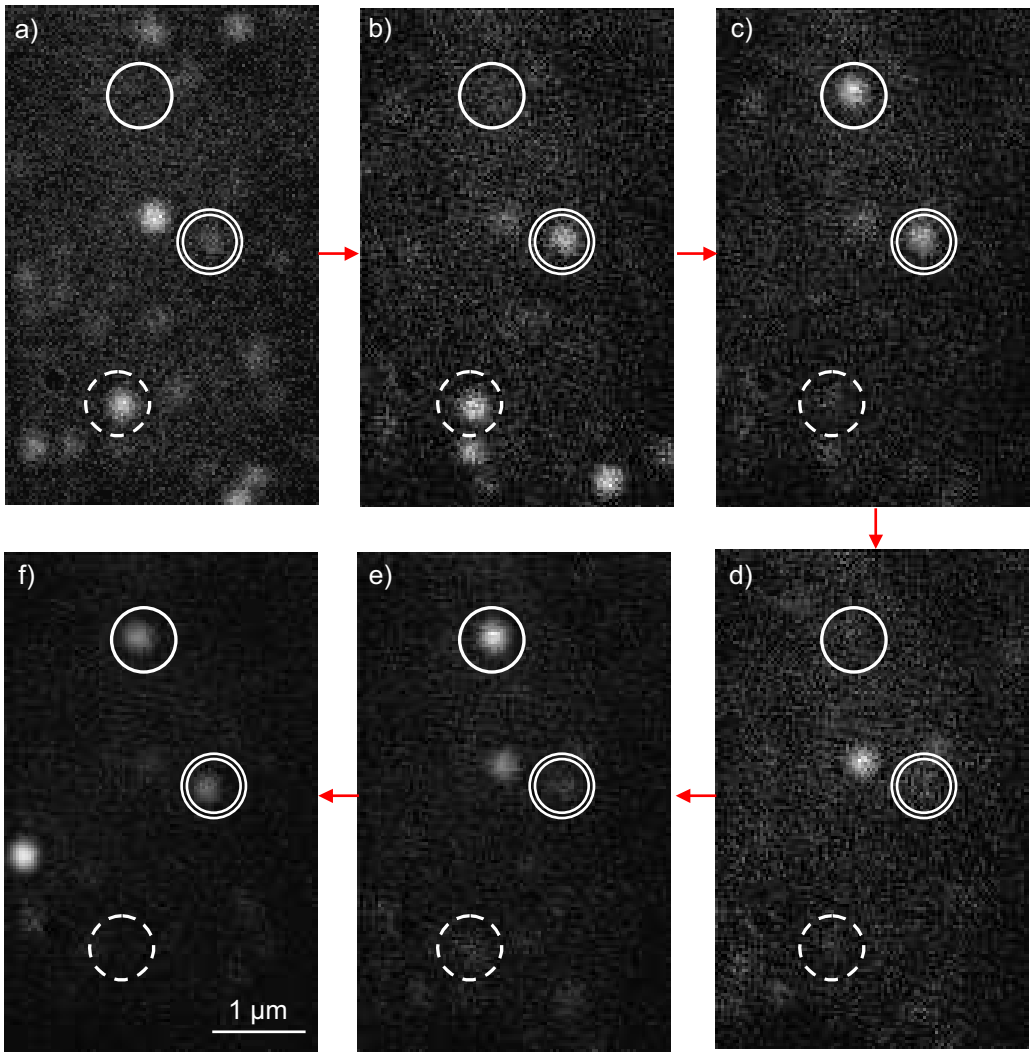

FIG. 2.12 – *Observation du clignotement de la photoluminescence de nanoparticules de CdSe sur une caméra CCD refroidie. Les images sont extraites d'une série de 20 images successives intégrées 60s. En suivant l'intensité comprise dans chaque cercle, de l'image a) à l'image f), on voit très clairement apparaître le caractère intermittent de la photoluminescence. Ces images ont été prises avec le microscope confocal-NSOM développé à la fin de cette thèse : voir annexe A.*

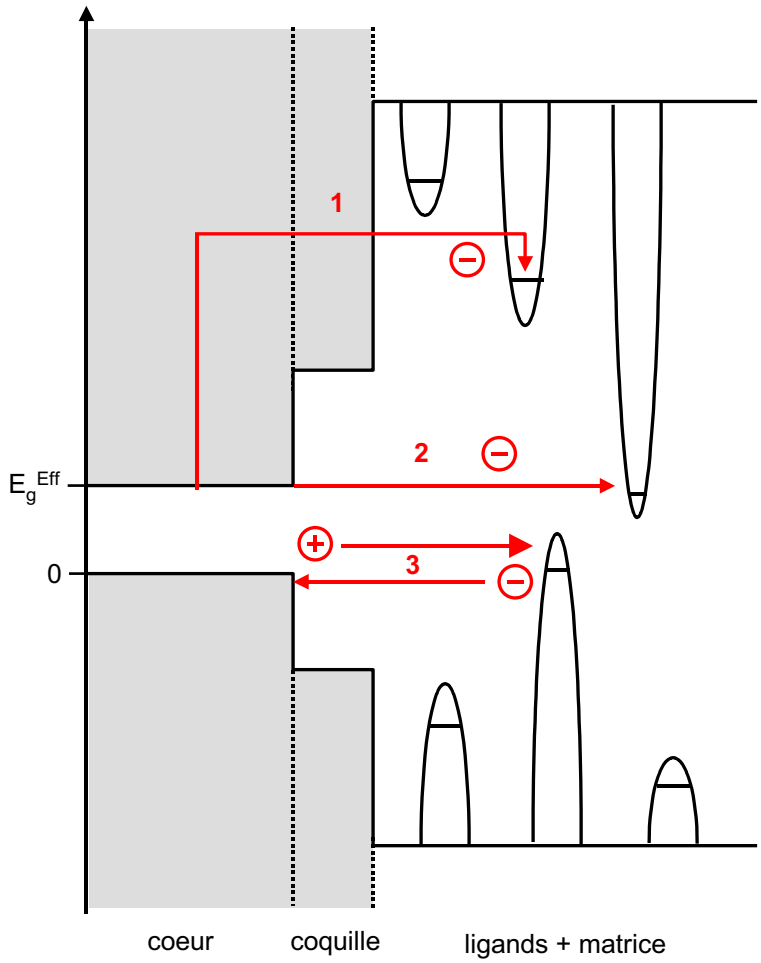

FIG. 2.13 – *Diagramme de bandes d'énergie d'un nanocristal cœur/coquille entouré de pièges accepteurs et donneurs. Les processus possibles d'ionisation et de neutralisation sont représentés par les flèches. Processus 1 : éjection d'un électron par effet Auger. Processus 2 : éjection d'un électron par effet tunnel. Processus 3 : retour d'un électron ou éjection d'un trou par effet tunnel.*

breux nano-objets individuels : molécules [Dic97], polymères fluorescents [Van97], nanocristaux [Kun01, Cic04], nanotubes de carbone [Hto04].

Il fut observé pour la première fois sur les nanocristaux de CdSe dans l'équipe de Brus *et al.* en 1996 [Nir96], qui suggèrent alors que l'état *on* correspond à un nanocristal neutre et l'état *off* à un nanocristal ionisé. Le caractère intermittent *on-off* de la photoluminescence provient donc d'une succession d'évènements de neutralisation et d'ionisation du nanocristal. Cette hypothèse présuppose l'existence de pièges présents à la surface extérieure du nanocristal. La figure 2.13 représente le diagramme d'énergie d'un nanocristal recouvert d'une coquille, avec la présence de pièges pour les électrons et les trous dans l'environnement extérieur au nanocristal (ligands organiques et matrice). Le passage d'un état allumé à un état éteint (***on*** $\rightarrow$ ***off***) survient dès qu'un porteur de charge est éjecté du nanocristal par ionisation. Il semble vraisemblable que ce soit l'électron qui est éjecté car il a une masse effective plus faible que celle du trou. Des études par microscopie à force électrique (EFM) confirment cette hypothèse en montrant que sous excitation continue, le nanocristal se charge positivement (charge $+e$) [Kra99, Kra01]. Chaque nouvelle paire électron-trou générée dans le nanocristal ionisé constitue un système à trois particules. Le transfert de l'énergie de l'exciton à la charge restante (trou) par interaction coulombienne est prédit comme étant plus rapide ($\simeq$ 100 ps) que la recombinaison radiative de l'exciton (10 ns - 1 μs), et par conséquent le nanocristal n'émet pas de photon [Efr97, Shim01]. L'effet Auger (processus 1) et l'effet tunnel (processus 2) sont les deux types de mécanismes d'ionisation principalement proposés. Dans le premier cas, le nanocristal contient au minimum deux paires électron-trou et sous l'effet de l'interaction coulombienne, l'énergie de recombinaison d'une paire est totalement cédée à l'électron de la seconde paire qui, par conséquent, est éjecté hors du cœur [Nir96, Ban99]. L'expérience montre également qu'à basse température (10 K) le clignotement diminue, mais persiste. L'ionisation est donc possible par effet tunnel (processus 2) de l'électron vers un piège présent à l'extérieur du nanocristal [Kun00, Shim01, Kuno01]. L'impact de ces deux mécanismes d'ionisation dépend de la densité d'excitation utilisée. A faible excitation (typiquement une paire électron-trou présente dans le nanocristal), l'effet tunnel est la seule possibilité offerte à un électron d'être éjecté, tandis qu'à plus forte excitation, la présence de plusieurs paires électron-trou favorise l'ionisation par effet Auger. Le retour à un état allumé (***off*** $\rightarrow$ ***on***) nécessite la neutralisation du nanocristal. Cette neutralité intervient lorsqu'un électron provenant d'un ensemble de pièges entourant le nanocristal revient dans le nanocristal (processus 3). La possibilité qu'un trou soit éjecté du nanocristal est une éventualité qui n'est pas écartée. L'effet tunnel est le mécanisme prépondérant attribué au retour de la neutralité du nanocristal.

Expérimentalement, l'intensité de photoluminescence d'une nanoparticule individuelle est mesurée au cours du temps[15]. Chaque période *on* et *off* est associée à

[15]Des exemples de mesures de l'évolution temporelle de l'intensité émise par une nanoparticule semiconductrice de CdSe sont présentés dans la section 3.2.2 page 58.

un temps τ_{on} et τ_{off}, qui se répartissent sur une échelle de temps allant de la μs à plusieurs minutes selon une probabilité décrite par une loi de puissance :

$$P(\tau_{on/off}) \propto \frac{1}{(\tau_{on/off})^{m_{on/off}}} \tag{2.21}$$

avec $m^{on/off}$ un exposant compris entre 1 et 2. Pour expliquer cette statistique, le modèle d'Arrhenius et le modèle de l'effet tunnel ont supposé la présence d'un ensemble de pièges statiques répartis selon une densité exponentielle $\rho(l) \propto \exp^{-l/\delta}$ autour du nanocristal [Kun03]. Lors de la neutralisation ($off \rightarrow on$), le couplage tunnel $\gamma_d \propto exp^{-l/\varepsilon}$ des pièges (processus 3) au cœur fluctue alors d'un piège à l'autre selon sa distance l au cœur, ε étant la longueur tunnel caractéristique de l'électron dans le piège. Les états éteints sont alors distribués suivant une loi de puissance $P(\tau_{off}) \propto 1/(\tau_{off})^{m_{off}}$ avec $m^{off} = 1 + \varepsilon/\delta$. Cette distribution proviendrait du fait que les pièges sont distribués sur une épaisseur comparable à la longueur tunnel des porteurs qu'ils absorbent. Lors du processus d'ionisation ($on \rightarrow off$), la probabilité de fuite des électrons est constante, phénomène lié au fait que le couplage γ_a des électrons à l'ensemble de pièges statiques est la somme de toutes les transitions individuelles possibles γ_a^i et dans ce cas, la statistique de distribution des états on est mono-exponentielle. Or l'expérience montre que les états on sont aussi distribués selon une statistique en loi de puissance, ce qui remet en question l'hypothèse de la présence de pièges statiques autour du nanocristal. Les pièges couplés par effet tunnel au nanocristal auraient donc nécessairement un comportement dynamique lié à l'environnement du nanocristal [Kuno01, Kun03]. La forte corrélation entre la diffusion spectrale et le caractère intermittent de la photoluminescence, mise en évidence par Bawendi *et al.*, confirme cette hypothèse [Neu00]. Cette corrélation indique que l'environnement électrostatique du nanocristal est continuellement modifié par le piégeage de l'électron hors du cœur.

Chapitre 3

Etudes temporelles et spectrales de nanoparticules semiconductrices

Sommaire

3.1 Microscopie confocale 48

3.1.1 Quelques rappels 48

3.1.2 Le dispositif expérimental 49

3.1.3 Préparation des échantillons 52

3.2 Résultats 53

3.2.1 L'imagerie 53

3.2.2 Analyse temporelle 58

3.2.3 Analyse spectrale 64

Dans le cadre de cette thèse, nous cherchons à réaliser une sonde active fluorescente à base de nanoparticules semiconductrices de CdSe individuelles, ce qui implique de bien connaître les propriétés optiques d'un tel émetteur. A ce sujet, nous présentons dans ce chapitre une étude de la photoluminescence émise par des nanoparticules semiconductrices de CdSe isolées dans un environnement conventionnel. La microscopie confocale se révèle être un outil parfaitement adapté à notre étude, notamment pour sonder la photostabilité des objets, le clignotement de leur photoluminescence, leur polarisation ... L'ensemble de ces observations nous servira de référence très utile dans le chapitre 5 lors de la caractérisation de la sonde active fluorescente.

Après quelques brefs rappels sur la microscopie confocale à balayage, nous décrivons le dispositif expérimental utilisé lors de cette étude ainsi que la préparation des échantillons. Dans la deuxième partie, nous présentons les résultats des analyses spectrale et temporelle de l'intensité émise par les nanocristaux de CdSe/ZnSe et les nanorods de CdSe/ZnS isolés.

3.1 Microscopie confocale

3.1.1 Quelques rappels

Le microscope confocal à balayage (CSM)[16] fut proposé et breveté en 1957 par Marvin Minsky [Min57]. Il s'agit d'un dispositif particulier de microscope optique qui permet de localiser des objets individuels fluorescents avec une résolution de quelques centaines de nanomètres. L'utilisation d'un tel microscope est un apport considérable pour l'étude des propriétés optiques d'objets uniques de taille nanométrique. En microscopie classique, un des problèmes rencontrés est la présence d'un bruit de fond important lié à l'épaisseur de l'objet observé, ce qui a pour effet de diminuer le contraste. Bien que la mise au point se fasse sur un plan focal précis, l'échantillon est illuminé en champ large (une centaine de microns) par un faisceau de lumière d'intensité homogène et l'image observée est entachée par la superposition d'un signal optique parasite issu des plans situés au-dessus et au-dessous du plan focal. Le but de la microscopie confocale est de réduire au maximum ce signal parasite pour augmenter le contraste.

Le principe de fonctionnement d'un CSM en mode épi-illumination est décrit sur la figure 3.1. Il se compose de plusieurs éléments : un diaphragme[17] d'entrée et un diaphragme de sortie, une pellicule séparatrice (un miroir semi-transparent ou un miroir dichroïque) pour séparer l'excitation de la fluorescence émise par l'échantillon, une source de lumière monochromatique, un objectif, un détecteur (photomultiplicateur, photodiode à avalanche) et un échantillon composé d'objets fluorescents. Le premier diaphragme crée une source ponctuelle d'excitation (point A sur la figure 3.1) qui illumine l'échantillon à analyser, le diamètre du spot étant déterminé par la taille du diaphragme utilisé. Le second diaphragme sert de filtre spatial pour ne détecter que la lumière émise par la zone illuminée (point A sur la figure 3.1). Pour satisfaire cette condition, le diaphragme de sortie doit être conjugué avec le diaphragme d'entrée : c'est le principe de fonctionnement d'un microscope confocal. Ainsi, toute lumière émise en dehors de la zone illuminée de l'échantillon (point B et C sur la figure 3.1) est rejetée par le diaphragme de sortie (point B' et C' sur la figure 3.1).

La sélection spatiale s'opère dans les trois directions de l'espace avec une résolution limitée par la diffraction des éléments optiques qui composent le système (critère de Rayleigh). Ainsi, la résolution latérale d_{min} et la profondeur de champ z_{min} (résolution le long de l'axe optique) sont définies respectivement par les relations :

$$d_{min} = 0.61\frac{\lambda}{NA}, \qquad z_{min} = \frac{2\lambda n}{NA^2} \tag{3.1}$$

où NA représente l'ouverture numérique de l'objectif, λ la longueur d'onde utilisée et n l'indice de réfraction. Cette sélection spatiale fournit donc une information très

[16] Confocal Scanning Microscope.
[17] *pinhole* en anglais.

locale de l'échantillon, et c'est dans ce sens que le microscope confocal est un microscope à balayage : l'image est construite point par point dans le plan xy par balayage soit de l'échantillon soit du spot d'excitation (sans perdre l'alignement confocal). Le déplacement de l'échantillon suivant z permet également la construction d'images tridimensionnelles en saisissant différents plans optiques dans l'épaisseur de l'objet. Le contraste[18] des images que l'on obtient est supérieur au contraste obtenu par microscopie conventionnelle, ce qui provient du fait que la sélection spatiale du diaphragme de sortie limite la détection de lumière parasite issue du milieu environnant.

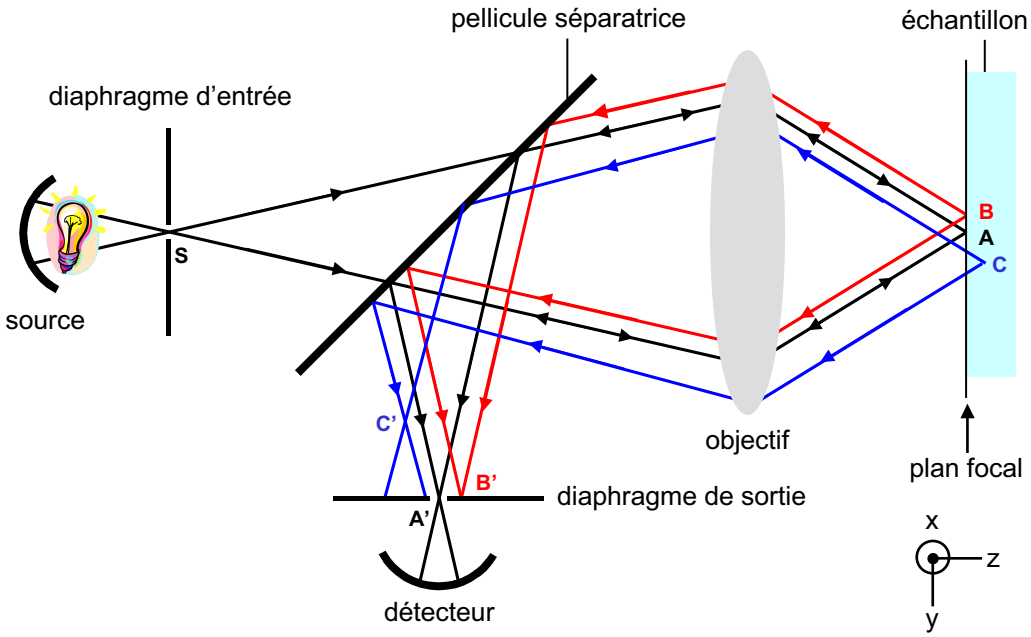

FIG. 3.1 – *Schéma descriptif du microscope confocal en mode épi-illumination breveté en 1957 par Marvin Minsky. La source S crée une source de lumière illuminant l'échantillon (point A). Le principe du microscope confocal consiste à conjuguer le diaphragme de sortie avec le diaphragme d'entrée. Ainsi, seule la lumière émise dans la zone illuminée (point A) est détectée (point A'), tandis que la lumière parasite (points B et C) émise à côté de cette zone est rejetée (points B' et C').*

3.1.2 Le dispositif expérimental

Le microscope confocal utilisé pour l'étude de nos nanoparticules individuelles est un microscope hybride conçu au laboratoire par Michael Nasse pour l'étude de molécules organiques individuelles dans une gamme de température pouvant aller de 4 K à 300 K et le cas échéant sous atmosphère contrôlée (vide, argon, ...)[Nas04]. Dans le cadre de cette étude, les nanoparticules semiconductrices de CdSe ont été

[18] Rapport signal sur bruit.

étudiées dans des conditions de température et de pression ambiantes. Le montage est schématisé sur la figure 3.2.

Les nanoparticules semiconductrices sont excitées avec la raie 458 nm d'un laser Argon polarisé linéairement (modèle Innova 90, Coherent). La direction de polarisation est ajustable à l'aide d'une lame demi-onde positionnée à la sortie du laser. Le faisceau laser est injecté dans une fibre monomode (F-SA 515 nm, diamètre du cœur = 3.3 μm, NA=0.1, Newport), qui fait office de *pinhole d'entrée*. La lumière est collimatée à l'aide d'une lentille achromatique de focale 30 mm et un filtre laser passe-bande (458 $nm \pm 4.4$ nm, Coherent) permet de supprimer la fluorescence parasite issue de la fibre. Un miroir dichroïque adapté à notre étude (modèle : z 457 DCLP, Chroma Technology Corp.) dirige 90% du faisceau (diamètre $\simeq 7$ mm) sur l'objectif. La faible partie transmise est envoyée sur une photodiode (modèle : BPW34, Farnell) pour visualiser les fluctations possibles de l'intensité du laser. La position du faisceau sur la pupille de l'objectif est ajustée à l'aide d'une unité de déplacement x, y sur laquelle est montée la fibre monomode. L'objectif à immersion d'huile (Zeiss Fluar $\times$100, NA=1.3) focalise le faisceau sur l'échantillon et excite les nanoparticules semiconductrices incluses dans une matrice de poly(méthyl méthacrylate) (PMMA), comme l'illustre l'encart en bas à gauche de la figure 3.2. Le diamètre d_{exc} du spot d'excitation est évalué par la relation :

$$d_{exc} = \frac{f_{objectif}}{f_{lentille}} d_{monomode} \tag{3.2}$$

où $f_{objectif}$, $f_{lentille}$ sont respectivement la distance focale de l'objectif[19] et de la lentille utilisée pour collimater le faisceau et $d_{monomode}$ le diamètre du cœur de la fibre monomode. On a donc un spot d'excitation de diamètre $d_{exc} = 3.3\ \mu m \times (1.645\ mm/30\ mm) = 0.18\ \mu m$, comparable à la taille de spot minimum $d_{min} = 0.21\ \mu m$ déterminée par la relation 1.1 dans le cadre de la limite de diffraction.

La fluorescence émise par les nanoparticules est collectée puis collimatée par le même objectif. Environ 10% de ce signal sont réfléchis par une pellicule séparatrice puis focalisés sur une caméra CCD (modèle VCM 3612/00, 512$\times$582 pixels, Philips). La distance lentille-CCD est réglée de manière à ce que le plan focal de l'objectif soit conjugué avec le plan de la CCD. Le spot de fluorescence observé permet en temps réel de positionner l'échantillon dans le plan focal de l'objectif. Le signal de fluorescence transmis par la pellicule séparatrice passe à travers le miroir dichroïque et le filtre passe-bande de collection (modèle HQ 582$nm \pm 45nm$, Chroma Technology Corp.) pour supprimer le faisceau d'excitation (densité optique de 6). Un cube séparateur polarisant sépare le signal de fluorescence en deux composantes de polarisation perpendiculaire S (parallèle) et P (perpendiculaire). Chaque signal est focalisé par une lentille achromatique de focale 125 mm pour être injecté dans une fibre multimode (modèle AS50/125IRA, diamètre du cœur=50 μm, NA=0.1), qui

[19] La distance focale de l'objectif est calculée d'après les données du constructeur : $f_{objectif} = \frac{164.5mm}{\times 100} = 1.645mm$.

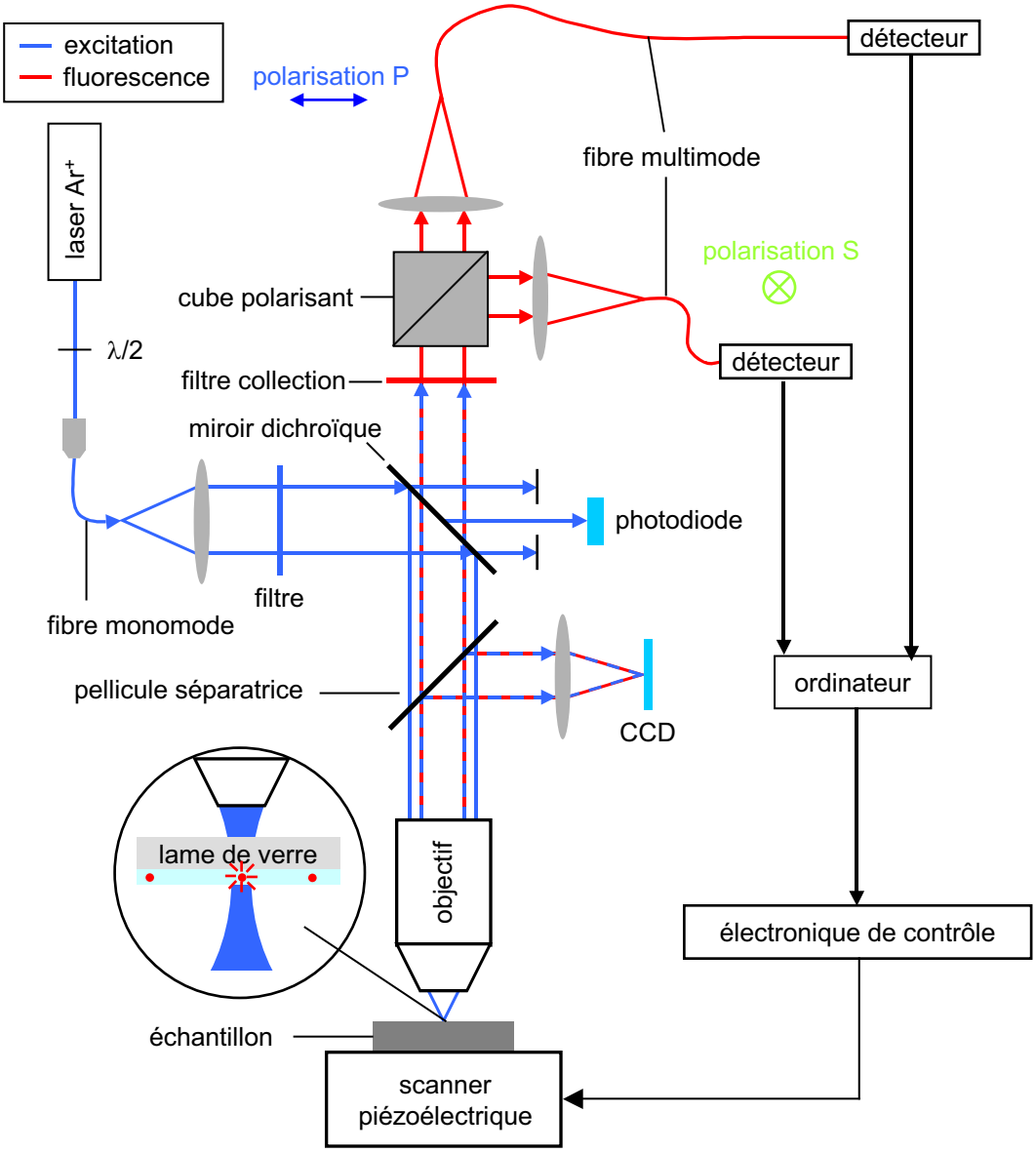

FIG. 3.2 – *Schéma descriptif du microscope confocal développé par Michael Nasse et utilisé pour l'étude de nanoparticules semiconductrices. Le chemin optique parcouru par l'excitation laser (en bleu) et par la fluorescence (en rouge) est détaillé dans le texte. Les fibres optiques monomode et multimode font respectivement office de pinhole d'entrée et de sortie, condition nécessaire à la réalisation d'un microscope confocal. L'encart en bas à gauche représente un zoom de la partie se situant sous l'objectif : une lame de verre, sur laquelle est déposée une couche de polymère (PMMA) incluant les nanoparticules semiconductrices, est placée dans le plan focal de l'objectif.*

fait office de *pinhole de sortie*. La taille du spot de collection d_{col} est évaluée, comme pour le spot d'excitation, par la relation :

$$d_{col} = \frac{f_{objectif}}{f_{lentille}} d_{multimode}, \tag{3.3}$$

soit $d_{col} = 0.66\mu m$. Tout comme la fibre monomode, les fibres multimodes sont chacune montées sur une unité de déplacement x, y, pour pouvoir superposer finement les tâches de collection sur la zone excitée de l'échantillon. Chaque fibre multimode est connectée soit à une photodiode à avalanche (APD, modèle SPMC-AQR-16-FC, Perkin Elmer) soit à un spectromètre (modèle Spectra pro 500i, Acton Research Corporation). Un ordinateur couplé à une électronique de contrôle (modèle SPM1000, RHK system) gère à la fois l'acquisition des données envoyées par chaque APD et le balayage de l'échantillon. A cet effet, l'échantillon est monté sur un tube scanner piézoélectrique (modèle EBL3, Staveley Sensors) lui-même monté sur un système composé de trois moteurs inertiels (Attocube) qui assurent le déplacement grossier de l'échantillon.

3.1.3 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons de nanoparticules semiconductrices est une étape simple si l'on respecte quelques contraintes. Tout d'abord, la densité surfacique de nanoparticules doit tenir compte de la limite de résolution de l'instrument (donnée par la limite de diffraction), afin de pouvoir observer la photoluminescence de nanoparticules à l'échelle individuelle. De plus, les nanoparticules sont sensibles aux réactions d'oxydation [Sar01]. Pour limiter au maximum cet effet, on les protège de l'atmosphère ambiante en les insérant dans une matrice polymère.

La préparation des échantillons se fait en quatre étapes :

- *préparation du substrat* : cette première étape consiste à nettoyer une lamelle couvre objet (épaisseur $\simeq 170\ \mu m$, verre BK7) pour enlever toutes les impuretés présentes à la surface, qui sont susceptibles de fournir un signal parasite lors de l'expérience. La lamelle de verre est plongée dans une solution d'isopropanol chaud (60°C), l'ensemble étant mis dans un bain à ultrasons. Elle est ensuite essuyée à l'aide d'un papier optique et une simple observation à la lumière ambiante permet de visualiser la propreté. Dans le cas contraire, on recommence cette étape jusqu'à l'obtention de lames "propres".

- *préparation des solutions* : plusieurs solutions de polymères contenant diverses concentrations de nanoparticules semiconductrices sont préparées. Dans un premier temps, la solution mère de nanocristaux (CdSe/ZnSe), stockés dans le toluène ($C_6H_5 - CH_3$), est diluée plusieurs fois, afin d'ajuster la densité surfacique de nanocristaux, qui sont déposés sur le substrat. Dans un deuxième

temps, le polymère , du PMMA (masse moléculaire : 800000, Fluka), est dissout dans le toluène (1 à 2 % en masse). Chaque solution diluée de nanocristaux est ensuite mélangée à la solution de PMMA dans un rapport 1 : 10, puis passée au bain à ultrasons pour homogénéiser le mélange. La préparation des solutions de nanorods (CdSe/ZnS), stockés dans le chloroforme, est identique à celle des solutions de nanocristaux, à la différence que le PMMA est dissout dans le chloroforme.

- *dépôt de couche mince* : les solutions contenant le PMMA et les nanoparticules sont déposées à la tournette (modèle CT-62, Karl Suss) sur une lamelle de verre. Une fois la goutte déposée (50 μL), le solvant s'évapore pour ne laisser qu'une couche de PMMA (épaisseur : 100 nm ± 10 %) contenant les nanoparticules semiconductrices. Une vitesse de rotation de 5000 tr/min, une accélération initiale de 2500 $tr/min.s$ et un temps de dépôt de 120 s sont les paramètres utilisés pour le dépôt.

- *visualisation de la dispersion* : chaque échantillon est observé à l'aide d'un microscope optique de fluorescence muni d'un objectif à fort grossissement (× 100) et de grande ouverture numérique (NA = 1.3). L'observation en champ large et à l'œil nu permet d'évaluer la densité surfacique de nanoparticules : typiquement une concentration de 5 à 10 émetteurs sur une surface de 10 μm^2.

Les nanoparticules semiconductrices ainsi préparées sont immobiles et stables sur une durée de plusieurs mois, si on les protège de la lumière ambiante.

3.2 Résultats

Nous présentons dans ce paragraphe les différentes observations réalisées avec le microscope confocal à balayage décrit précédemment sur les nanocristaux et les nanorods de CdSe individuels. Avant de parler des analyses spectrale et temporelle de la photoluminescence émise par une nanoparticule, nous introduisons l'imagerie de photoluminescence faite par CSM.

3.2.1 L'imagerie

La lamelle sur laquelle les nanoparticules semiconductrices sont déposées est placée au plan focal de l'objectif (Zeiss Fluar ×100, NA=1.3) comme le montre l'encart de la figure 3.2. Elles sont excitées à 457.9 nm et la photoluminescence est collectée sur une bande spectrale allant de 540 à 620 nm par une APD en mode comptage de photons. Les images de photoluminescence sont acquises en balayant la lamelle à travers le spot d'excitation focalisé par l'objectif. L'observation de la photoluminescence émise par une seule nanoparticule semiconductrice de CdSe s'effectue de

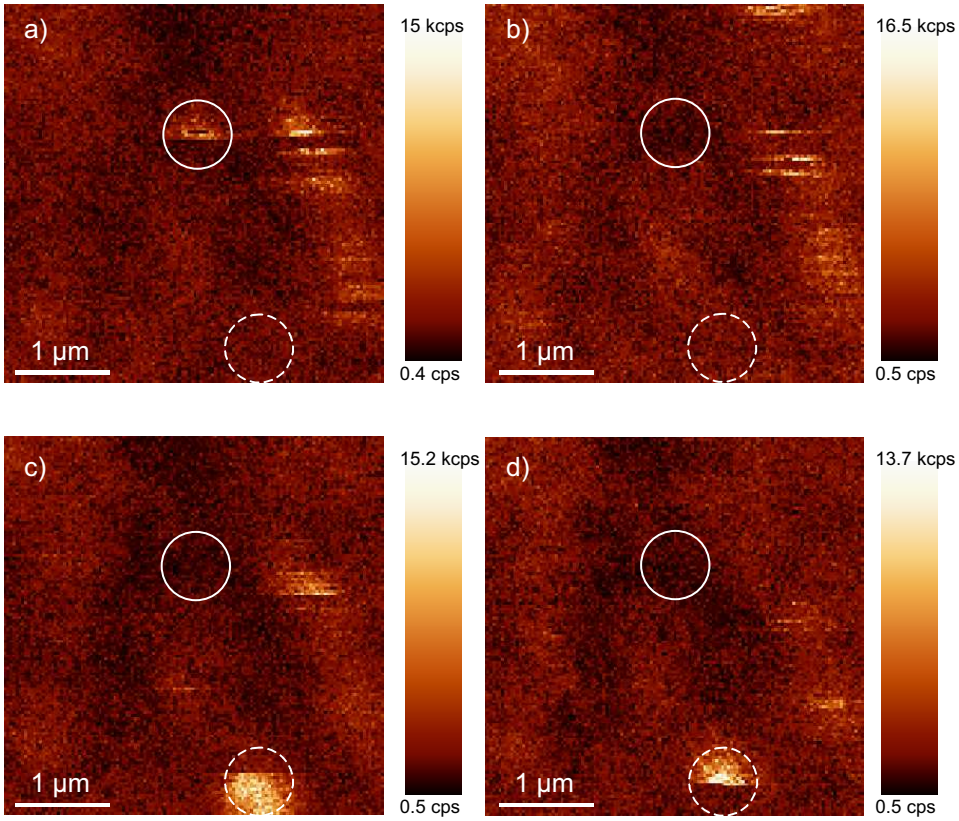

FIG. 3.3 – *Images de photoluminescence par CSM de nanocristaux individuels (CdSe/ZnSe). Ici, quatre images successives de 4×4 μm^2 de la même région sont présentées (a → d). Les paramètres utilisés sont : 128×128 pixels, 2 ms d'intégration par pixel, excitation à 457.9 nm et collection de la fluorescence entre 540 et 620 nm. Le balayage est effectué de droite à gauche et de haut en bas. La densité d'excitation vaut approximativement 25 W/cm^2. Les "rayures" présentes sur chaque spot de photoluminescence sont la signature du caractère intermittent de la photoluminescence d'un nanocristal. En suivant le spot compris dans chaque cercle, on constate que le clignotement est observable sur une échelle de temps plus grande.*

manière confortable avec un bon contraste. En effet, la simulation numérique[20] du diagramme de rayonnement d'une nanoparticule insérée dans une matrice de PMMA montre que 86% des photons de fluorescence sont émis dans le milieu d'indice fort (lamelle de verre + couche de PMMA) et seulement 14% dans le milieu d'indice faible (air). L'objectif à immersion d'huile (huile à immersion Zeiss 518N, n=1.518) dont l'ouverture totale $2\theta_{max}$ avoisine 118°, collecte donc un peu plus de 70% de l'intensité rayonnée par une nanoparticule.

La figure 3.3 montre quatre images successives de photoluminescence de nanocristaux individuels cœur/coquille (CdSe/ZnSe) réalisées par CSM. Contrairement à la figure 2.12[21] présentée dans le chapitre 2, chaque spot de photoluminescence présente des "rayures", qui sont une conséquence du balayage de l'échantillon sous le spot d'excitation et qui se produisent à cause du caractère intermittent de la photoluminescence du nanocristal pendant l'acquisition de l'image ($\simeq$ 30 s). Chaque image contient donc une information temporelle de l'émission d'un nanocristal. De plus, on observe en suivant le spot compris dans chaque cercle, de l'image a) à l'image d) que l'extinction de la photoluminescence (état off) peut se produire sur une échelle de temps de la minute. Cette observation est confirmée par l'analyse temporelle de l'émission d'un nanocristal individuel, que nous présentons dans le paragraphe suivant.

Les mêmes observations ont également été réalisées avec les nanorods cœur/coquille (CdSe/ZnS). La figure 3.4 montre plusieurs images typiques obtenues dans les mêmes conditions expérimentales que pour les nanocristaux de CdSe/ZnSe. Le caractère intermittent de la photoluminescence est à nouveau présent sur chaque spot sous forme de "rayures".

Polarisation des nanoparticules de CdSe

L'utilisation du cube polarisant présent dans le microscope confocal (figure 3.2) permet d'observer simultanément la polarisation (canaux S et P) de la photoluminescence émise par les nanoparticules semiconductrices de CdSe. Les observations présentées dans cette partie restent qualitatives, car le caractère intermittent de la photoluminescence d'une image à l'autre empêche de réaliser une statistique fiable. De plus, nous nous sommes principalement intéressés aux nanorods de CdSe/ZnS, car les nanocristaux de CdSe/ZnSe se comportent essentiellement comme des dipôles 2D dont l'émission est très peu polarisée. A température ambiante, l'énergie

[20]Une nanoparticule semiconductrice se comporte comme un dipôle dégénéré 2D contenu dans un plan perpendiculaire à l'axe de symétrie c de la structure hexagonale de leur cœur (axe c)[Efr96]. La simulation numérique, réalisée par Brokmann *et al.*[Bro04], montre que l'émission d'un émetteur 2D placé à la distance d ($0<d<100$ nm) d'une interface air-verre est majoritaire dans le milieu d'indice fort et indépendante à 5% de l'orientation du dipôle.

[21]Les images successives de la figure 2.12 sont acquises avec une caméra CCD refroidie. Chaque spot de photoluminescence présente une forme circulaire.

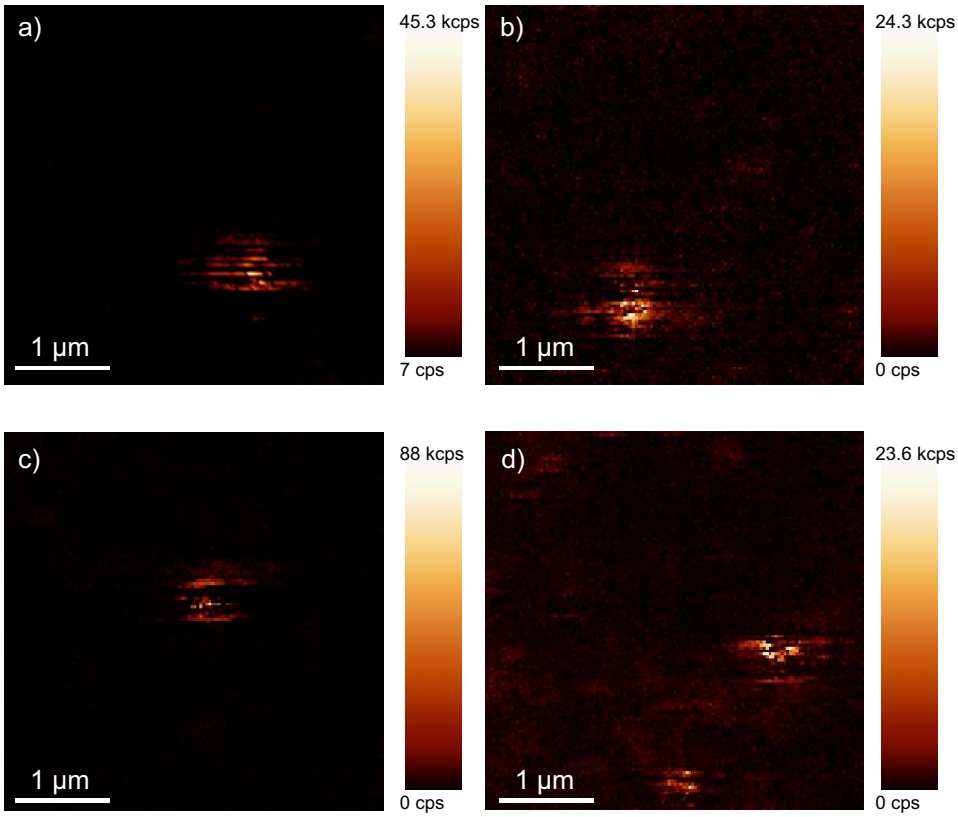

FIG. 3.4 – *Images de photoluminescence par CSM de nanorods individuels (CdSe/ZnS). Les paramètres utilisés sont : 4×4 µm^2, 128×128 pixels, 3 ms (images a et b) et 2 ms (images c et d) d'intégration par pixel, excitation à 457.9 nm et collection de la fluorescence entre 540 et 620 nm. Le balayage est effectué de droite à gauche et de haut en bas. La densité d'excitation vaut respectivement 120 W/cm^2 pour les images a et b et 100 W/cm^2 pour les images c et d. Les "rayures" présentes sur chaque spot de photoluminescence sont la signature du caractère intermittent de la photoluminescence d'un nanorod.*

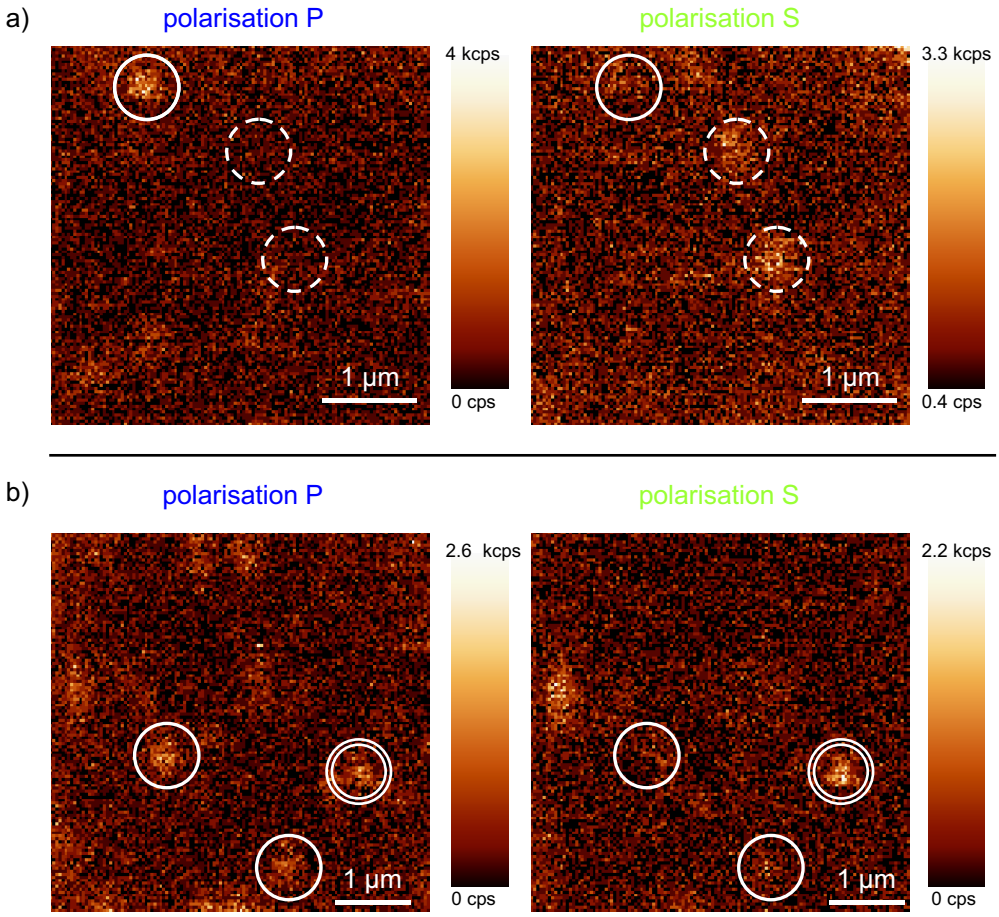

FIG. 3.5 – *Images de photoluminescence de nanorods individuels (CdSe/ZnS) par CSM résolue en polarisation. Chaque paire d'images est acquise simultanément. Le cube polarisant sépare la photoluminescence en deux composantes de polarisation perpendiculaire, P et S. Les paramètres utilisés sont : a) 4×4 µm², 128×128 pixels, 3 ms d'intégration par pixel, d ≃ 120 W/cm² et b) 5×5 µm², 128×128 pixels, 5 ms d'intégration par pixel, d ≃ 105 W/cm². Le balayage est effectué de gauche à droite et de haut en bas. Les cercles en trait plein montrent les nanorods dont l'émission est principalement visible sur le canal P, tandis que les cercles en trait pointillé montrent les nanorods dont l'émission est principalement visible sur le canal S. Le cas intermédiaire, où l'émission est répartie autant sur le canal P que le canal S, est représenté par un cercle en double trait.*

thermique de la paire électron-trou est suffisante pour exciter les trois états optiquement actifs autorisés ($0^U, 1^L$ et 1^U) présents dans la structure fine de la transition $1S_e1S_{3/2}$. Dans l'approche de la masse effective, la théorie prédit qu'il existe deux orientations possibles pour les dipôles de transition [Efr96]. Le premier, qui correspond à l'état 0^U, est un dipôle linéaire d'axe "brillant"[22] orienté suivant l'axe de symétrie de la structure hexagonale (axe c) du nanocristal. Ceci implique que les photons émis sont polarisés rectilignement ($\simeq 20\%$). Le second, qui correspond aux états 1^L et 1^U, est un dipôle 2D dégénéré contenu dans un plan perpendiculaire à l'axe c du nanocristal, ce qui donne un axe "sombre"[23] orienté suivant l'axe c, ce qui implique que les photons émis ne sont pas polarisés ($\simeq 80\%$). Empedocles *et al.* ont mis en évidence ce caractère dégénéré de l'émission des nanocristaux à basse température [Em99], et récemment Chung *et al.* l'ont confirmé à température ambiante [Chu03].

Contrairement aux nanocristaux de CdSe/ZnSe, les nanorods de CdSe/ZnS se comportent essentiellement comme des dipôles linéaires orientés suivant l'axe c, dont l'émission est polarisée linéairement. Hu *et al.* ont montré expérimentalement que cette émission polarisée se produit dès que le rapport d'aspect dépasse 2 [Hu01]. Le degré de polarisation ρ défini par :

$$\rho = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max}} \tag{3.4}$$

vaut dans ce cas 70% et atteint quasiment 100% pour des rapports d'aspect de forme plus grands. En ce qui nous concerne, les nanorods de CdSe/ZnS utilisés lors de notre étude ont un rapport d'aspect de 3.25 et les images de photoluminescence présentées sur la figure 3.5 confirment la polarisation linéaire de l'émission. Chaque paire d'images, correspondante aux deux composantes S et P, est acquise simultanément. Les cercles en trait plein et en trait pointillé indiquent que les nanorods sont orientés respectivement selon la polarisation P et S. Le cercle en double trait correspond probablement à un nanorod orienté avec un angle intermédiaire.

Les nanorods de CdSe ont donc l'avantage d'avoir une émission polarisée contrairement aux nanocristaux de CdSe. La réalisation d'une sonde active à base de nanorods de CdSe/ZnS individuels offre ainsi la possibilité d'avoir une nano-source de lumière polarisée.

3.2.2 Analyse temporelle

Nous présentons dans ce paragraphe l'analyse temporelle de la photoluminescence émise par les nanoparticules semiconductrices uniques de CdSe. Une nanoparticule unique, préalablement repérée par imagerie, est placée sous le spot d'excitation, afin de relever son intensité en fonction du temps à l'aide d'une APD en

[22] "Bright axis" en anglais.
[23] "Dark axis" en anglais.

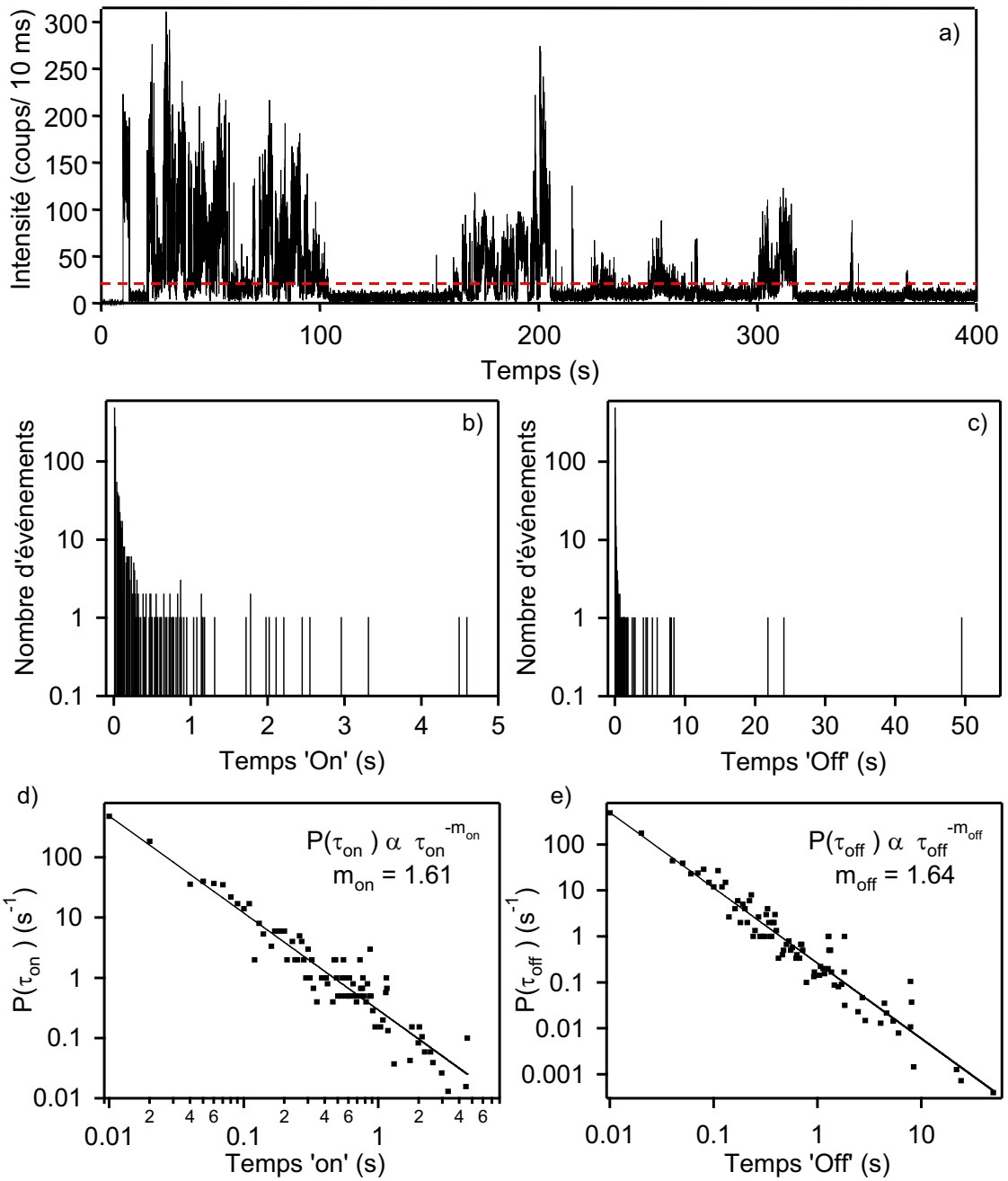

FIG. 3.6 – *a) Evolution temporelle de l'intensité émise par un nanocristal de CdSe/ZnSe sous excitation continue (458 nm, d= 25 W/cm^2) avec une résolution temporelle de 10 ms. La ligne en pointillés représente le seuil $S_{on/off}$ à partir duquel on détermine les durées d'allumage $\tau_{on}^{(i)}$ et d'extinction $\tau_{off}^{(i)}$ du nanocristal. b,c) Histogrammes de répartition des durées d'allumage $\tau_{on}^{(i)}$ et d'extinction $\tau_{off}^{(i)}$ du nanocristal. d,e) Densités de probabilité $P(\tau_{on})$ et $P(\tau_{off})$ de distribution des durées d'allumage τ_{on} et des durées d'extinction τ_{off}. L'ajustement linéaire correspond à une loi de puissance avec un exposant m_{on} et m_{off} respectivement pour les temps on et off.*

mode comptage de photons. La figure 3.6.a montre l'évolution temporelle de l'intensité émise par un nanocristal de CdSe/ZnSe sous excitation continue (458 nm, 90 W/cm^2) à température ambiante sur une durée de 400 s avec une résolution temporelle de 10 ms. Cette trace temporelle confirme les observations faites en imagerie en montrant que la photoluminescence du nanocristal commute entre deux états : un état allumé (état on) pendant lequel le nanocristal émet et un état éteint (état off) où aucun photon n'est émis, sur des durées pouvant atteindre plusieurs dizaines de secondes. Ce caractère intermittent de la photoluminescence peut soulever quelques problèmes pour certaines applications mais nous montrerons dans le chapitre 5 que nous avons su retourner ce désagrément en avantage pour caractériser nos sondes actives à base de nanoparticules individuelles de CdSe.

La densité de probabilité de distribution des durées d'allumage τ_{on} et des durées d'extinction τ_{off} est déterminée à partir des traces temporelles. Comme nous l'avons mentionné dans la section 2.3.2 page 45, cette densité de probabilité suit une loi de puissance de la forme :

$$P(\tau_{on}) \propto \frac{1}{(\tau_{on})^{m_{on}}} \qquad \text{et} \qquad P(\tau_{off}) \propto \frac{1}{(\tau_{off})^{m_{off}}} \tag{3.5}$$

respectivement pour les états on et off, avec m_{on} et m_{off} deux exposants dont la valeur est comprise entre 1 et 2.

Pour accéder à la densité de probabilité $P(\tau_{on/off})$, l'évolution temporelle de l'intensité d'un nanocristal est décomposée en une suite d'états allumés et éteints de durées respectives $\tau_{on}^{(i)}$ et $\tau_{off}^{(i)}$. Nous illustrons ici cette démarche sur la trace temporelle de la figure 3.6.a. Pour distinguer un état on d'un état off, on définit un seuil d'intensité $S_{on/off}$:

$$S_{on/off} =< I_{fond} > +6\sigma_{fond} \tag{3.6}$$

avec $< I_{fond} >$ la valeur moyenne du fond correspondant à l'intensité détectée lorsque le nanocristal est éteint et σ_{fond} la déviation standard associée à cette moyenne[24]. Sur la figure 3.6.a, la valeur moyenne $< I_{fond} >$ est calculée entre l'instant t=106 s et l'instant t=154 s et le seuil $S_{on/off}$ ($21.2 = 5.6 + 6 \times 2.6$) est représenté par une ligne en pointillés. Si l'intensité excède ce seuil, le nanocristal est considéré dans un état on, sinon il est dans un état off. L'histoire du clignotement d'un nanocristal se réduit alors simplement à une suite de la forme : $\{\tau_{on}^{(1)}, \tau_{off}^{(1)}, \tau_{on}^{(2)}, \tau_{off}^{(2)}, \ldots\}$. Une procédure spécialement conçue sur Igor[25] comptabilise le nombre d'événements associés à chaque durée τ_{on} et τ_{off} et génère l'histogramme de répartition correspondant : figure 3.6.b pour les états on et figure 3.6.c pour les états off. La densité de probabilité $P(\tau_{on})$ et $P(\tau_{off})$ de distribution des durées d'allumage τ_{on} et des durées d'extinction τ_{off} s'obtient en pondérant chaque point de l'histogramme par la valeur moyenne du temps séparant ce point de ses plus proches voisins, comme l'illustre les

[24] On choisit d'ajouter six fois la déviation standard à l'intensité de fond $< I_{fond} >$ pour discriminer l'intensité correspondant à un état off de l'intensité correspondant à un état on [Kuno01].

[25] Logiciel de traitement de données, version 5.01.

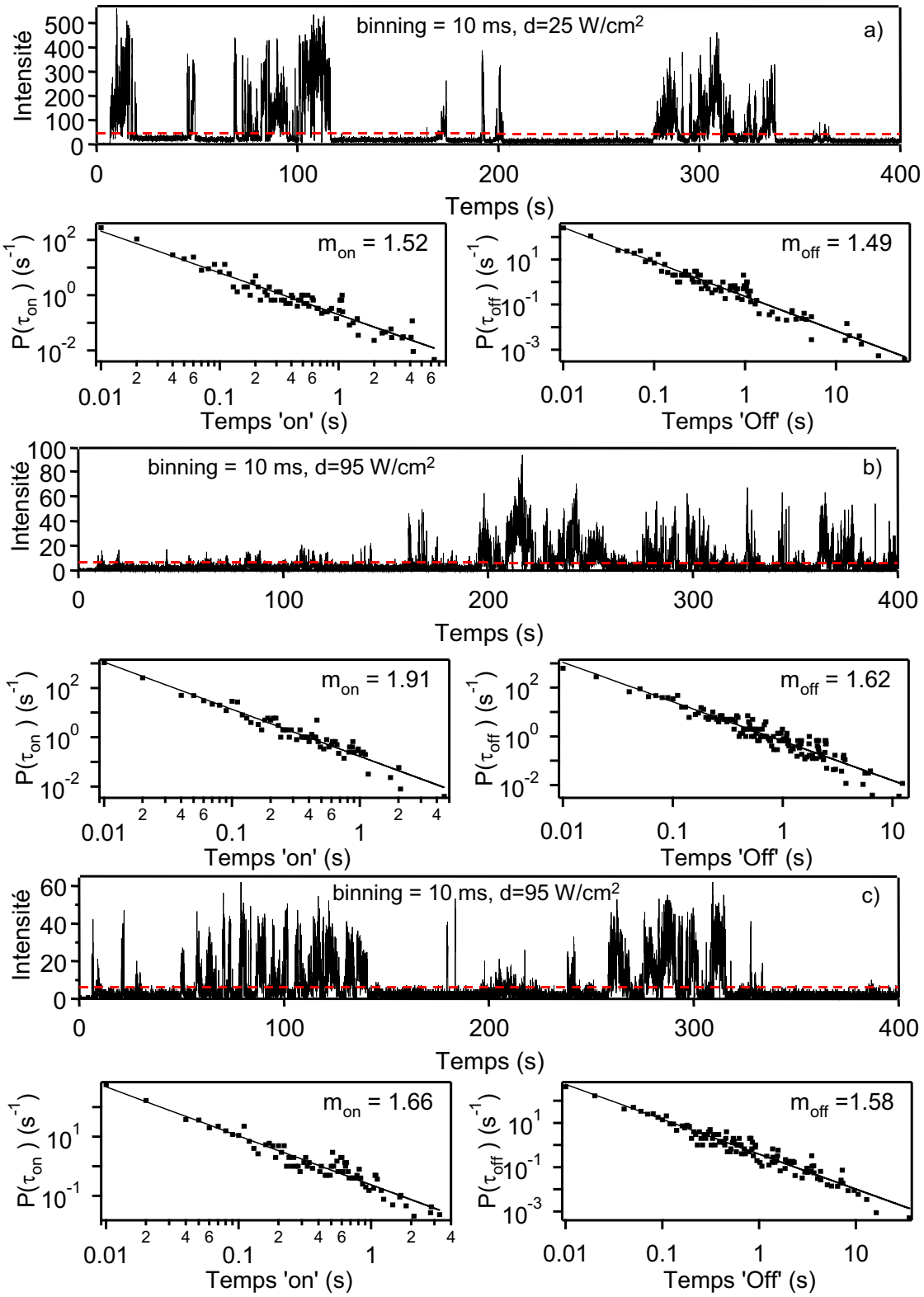

FIG. 3.7 – *Evolutions temporelles de l'intensité émise par trois nanocristaux différents de CdSe/ZnSe sous excitation continue avec une résolution temporelle de 10 ms. Chaque trace temporelle est associée aux densités de probabilité $P(\tau_{on})$ et $P(\tau_{off})$ de distribution des durées d'allumage τ_{on} et des durées d'extinction τ_{off}.*

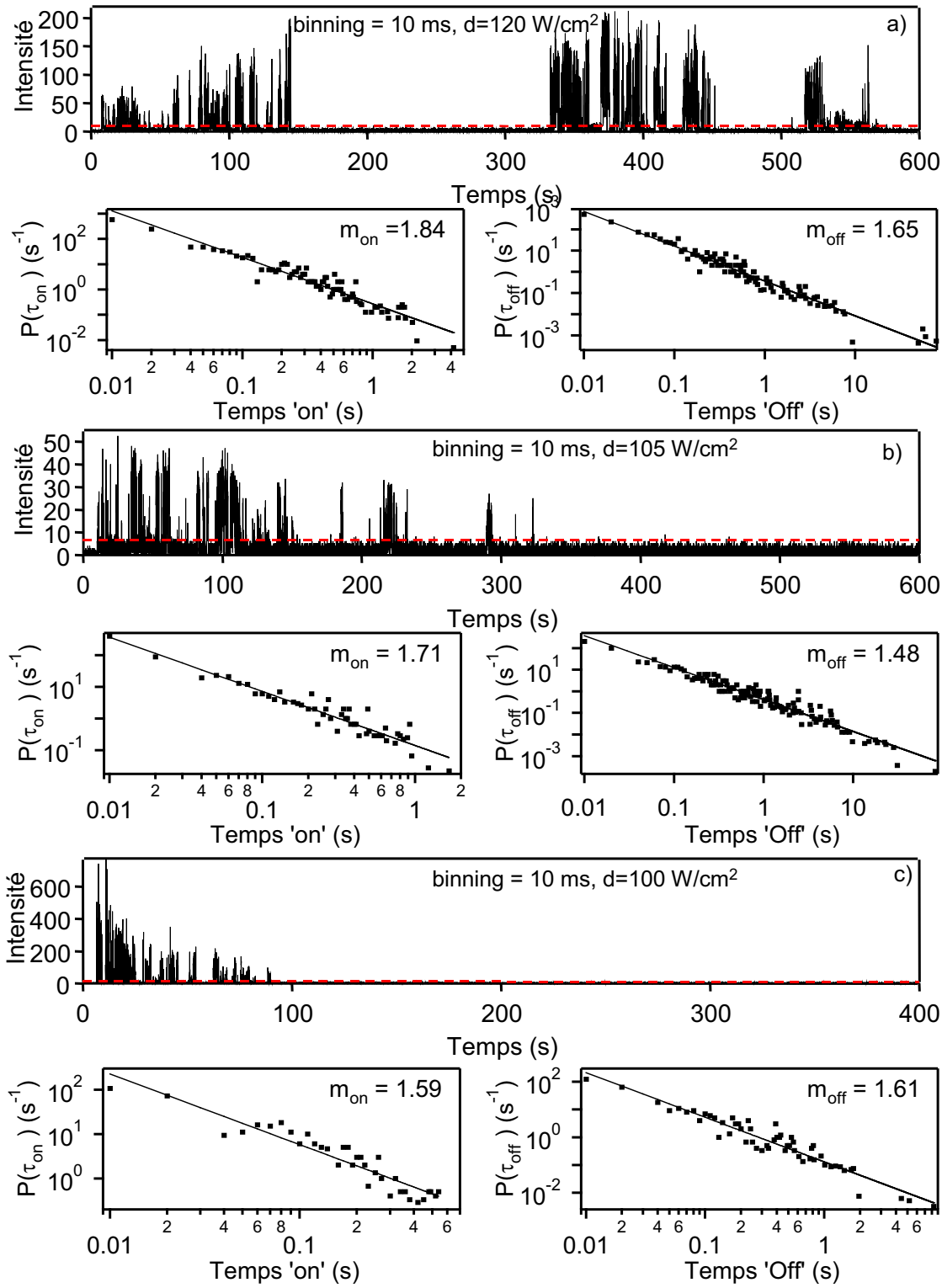

FIG. 3.8 – *Evolutions temporelles de l'intensité émise par trois nanorods différents de CdSe/ZnS sous excitation continue avec une résolution temporelle de 10 ms. Chaque trace temporelle est associée aux densités de probabilité $P(\tau_{on})$ et $P(\tau_{off})$ de distribution des durées d'allumage τ_{on} et des durées d'extinction τ_{off}.*

figures 3.6.d et e. Cette pondération a un effet négligeable pour les temps courts[26] où il y a quasiment plusieurs événements pour chaque valeur de temps. Aux temps longs[27], la densité d'événements est faible et cette pondération permet de s'affranchir de ce qu'on appelle la "troncature de mesure"[28] et représente une bonne estimation de la densité de probabilité pour les temps longs. Un ajustement utilisant l'équation $P(\tau) \propto \tau^{-m}$ fournit les deux exposants m_{on}=1.60 et m_{off}=1.63, respectivement pour les états on et off.

Cette loi de puissance est commune à tous les types de nanoparticules semiconductrices (CdSe, CdTe, InP, ...), ce qui suggère un mécanisme général à l'origine du clignotement, indépendamment de la taille et de la composition de la particule. La figure 3.7 montre l'évolution temporelle de l'intensité associée aux densités de probabilité des états on et off pour trois nanocristaux différents de CdSe/ZnSe . Pareillement, la figure 3.8 illustre le cas de trois nanorods de CdSe/ZnS. Les valeurs des exposants m_{on} et m_{off} sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature [Shi01, Kuno01, Kun03]. On constate que la valeur moyenne des exposants m_{on} est plus élevée que celle des exposants m_{off} comme le montre le tableau 3.1. Pour comprendre cette différence, il faut distinguer ce qui se passe aux temps courts et aux temps longs. Aux temps courts, le nombre d'évènements mesurés est assez grand pour affirmer que les durées d'allumage et d'extinction suivent des distributions en loi de puissance décrites par les équations 3.5. Aux temps longs, le nombre d'évènements se fait rare et le phénomène de troncature de mesure intervient. Comme nous l'avons mentionné précédemment, on s'affranchit de ce phénomène en pondérant chaque point. Cependant, l'expérience montre que les états allumés sont affectés par un effet de troncature physique au-delà d'une certaine durée τ_c (quelques centaines de ms)[Shi01]. Cette durée est d'autant plus courte que la puissance d'excitation est élevée et dépend également de la température, de l'épaisseur de la coquille et de la matrice contenant les émetteurs. Au delà de cette durée, $P(\tau_{on})$ décroît plus rapidement que $1/\tau^2$.

Dans notre cas, nous ne tenons pas compte de cette décroissance plus rapide lors de l'ajustement ce qui se traduit par un exposant m_{on} plus élevé que l'exposant m_{off}. Cette troncature a également pour effet d'augmenter la dispersion des exposants m_{on} comme le montre le tableau 3.1. Cette dispersion provient aussi du fait que le nombre d'événements pour réaliser l'histogramme de distribution des durées d'extinction et d'allumage n'est pas assez grand ($\simeq$ 1000 par histogramme) et qu'en plus, le nombre d'événements pour des temps longs est très faible, ce qui a pour conséquence de créer une incertitude sur les exposants lors de l'ajustement en loi de puissance. La solution consiste à mesurer l'évolution temporelle de l'intensité sur plusieurs dizaines de minutes pour augmenter le nombre d'événements ($\simeq$ 10000) et ainsi diminuer

[26] On désigne par temps courts les temps comparables à la résolution temporelle de l'acquisition.
[27] On désigne par temps longs les temps comparables à la durée d'acquisition soit 400 à 600 s.
[28] La troncature de mesure traduit le fait qu'il est impossible de mesurer un nombre conséquent d'évènements à des temps comparables aux temps d'acquisition.

l'incertitude issue de l'ajustement, comme l'ont montré Kuno et al. [Kuno01].

Nanoparticules	$<m_{on}>$	$\sigma(m_{on})$	$<m_{off}>$	$\sigma(m_{off})$
nanocristaux (CdSe/ZnSe)	1.70	0.2	1.56	0.07
nanorods (CdSe/ZnS)	1.71	0.13	1.58	0.09

TAB. 3.1 – *Valeurs moyennes ($<m_{on}>$, $<m_{off}>$) et déviations standard ($\sigma(m_{on})$, $\sigma(m_{off})$) des exposants m_{on} et m_{off} pour les nanocristaux et les nanorods de CdSe présentées respectivement sur les figures 3.7 et 3.8.*

3.2.3 Analyse spectrale

La bonne photostabilité et le rendement quantique relativement important des nanoparticules semiconductrices de CdSe permettent de collecter suffisamment de photons pour obtenir le spectre de photoluminescence d'un émetteur unique. Comme nous le montrerons dans le chapitre 5, cette analyse spectrale se révélera être une nouvelle fois très utile lors de la caractérisation des sondes actives réalisées à base de nanoparticules semiconductrices uniques. Une nanoparticule unique, préalablement repérée par imagerie, est placée sous le spot d'excitation, pour collecter sa photoluminescence sur un spectromètre équipé d'une CCD refroidie.

La figure 3.9 montre les spectres normalisés de photoluminescence de nanocristaux individuels de CdSe/ZnSe repérés par un cercle en trait plein sur l'image par CSM correspondante. Chaque spectre est ajusté par une gaussienne[29] qui détermine la position (λ) et la largeur à mi-hauteur ($\Delta\lambda$) de la raie. De la même manière, la figure 3.10 présente un spectre de photoluminescence d'un nanorod de CdSe/ZnS. Dans les deux cas, les nanoparticules de CdSe ont un spectre de forme gaussienne dont la largeur à mi-hauteur (typiquement 20 nm) est plus faible que celle d'une solution de nanoparticules. Pour s'en convaincre, le spectre de photoluminescence de la solution de nanocristaux (resp. nanorods) est ajouté à chaque spectre individuel de nanocristaux (resp. nanorods). La largeur à mi-hauteur de 34.4 nm pour les nanocristaux et de 38.1 pour les nanorods reflète la dispersion de taille des nanoparticules en solution (voir section 2.2.3 page 35) tandis que la largeur à mi-hauteur des spectres de nanoparticules de CdSe individuelles provient essentiellement des phonons (température ambiante) et de la diffusion spectrale (temps d'intégration de 5 min, voir section 2.3.1 page 41).

[29] Le spectre de photoluminescence est mieux ajusté par une gaussienne que par une lorentzienne. Cela vient du fait que le spectre de photoluminescence est réalisé à température ambiante sur un temps d'intégration relativement long.

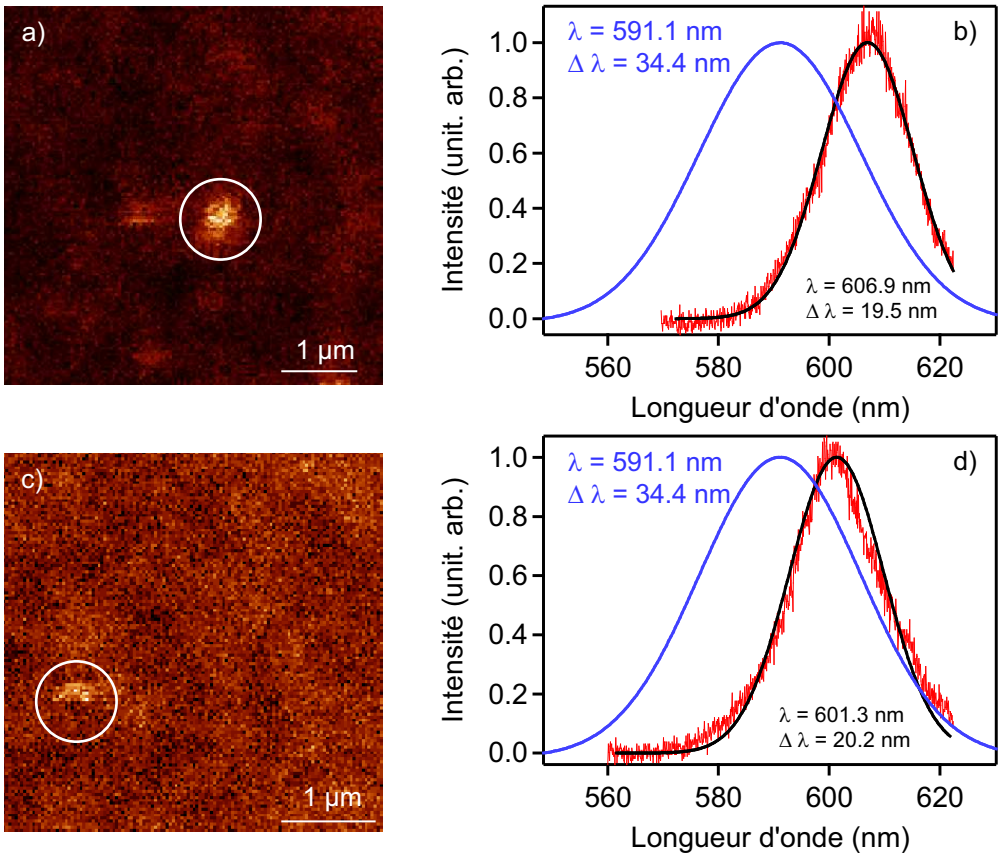

FIG. 3.9 – *Spectres normalisés de photoluminescence de nanocristaux de CdSe/ZnSe individuels repérés par un cercle en trait plein sur l'image de photoluminescence par CSM. Les paramètres utilisés sont : temps d'intégration de 5 min et densité d'excitation de 25 W/cm^2. Chaque spectre est ajusté par une gaussienne dont la position (λ) et la largeur à mi-hauteur ($\Delta\lambda$) sont repérées sur la figure. En comparaison, le spectre normalisé de la solution de nanocristaux de CdSe/ZnSe est ajouté aux spectres individuels.*

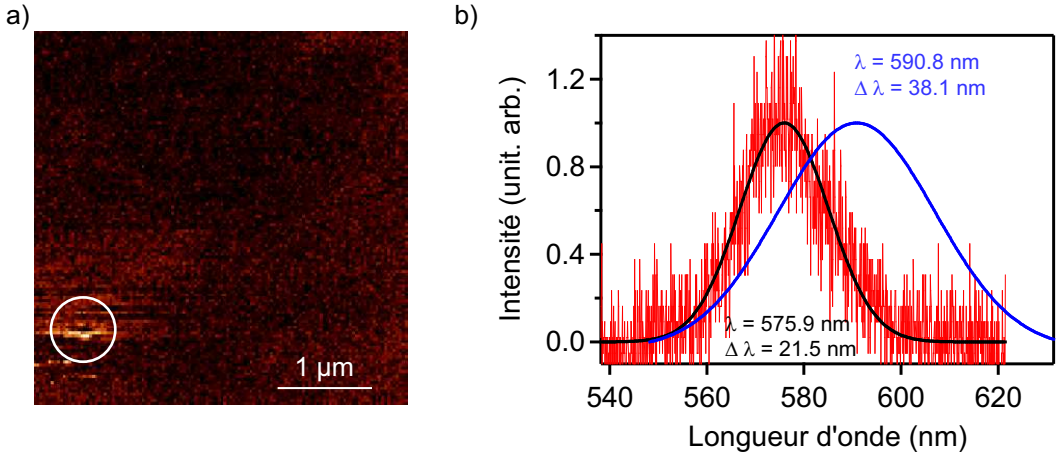

FIG. 3.10 – *Spectre normalisé de photoluminescence d'un nanorod de CdSe/ZnS individuel repéré par un cercle en trait plein sur l'image de photoluminescence par CSM. Les paramètres utilisés sont : temps d'intégration de 5 min et densité d'excitation de 100 W/cm^2. Le spectre est ajusté par une gaussienne dont la position (λ) et la largeur à mi-hauteur ($\Delta\lambda$) sont repérées sur la figure. En comparaison, le spectre normalisé de la solution de nanorods de CdSe/ZnS est ajouté au spectre individuel.*

L'analyse spectrale permet de mettre en évidence la photooxydation progressive de nanoparticules de CdSe individuelles. La figure 3.11 illustre ce phénomène avec un nanorod de CdSe/ZnS à température ambiante sous excitation continue (458 nm), dont trois spectres successifs (a-c) de photoluminescence sont ajustés par une gaussienne. On voit apparaître sur la figure 3.11.d, représentant les approximations gaussiennes normalisées, un décalage du spectre vers le bleu ($\simeq$ 7.6 nm) au fur et à mesure que le temps s'écoule ($\simeq$ 20 min). Ce décalage s'explique par la photooxydation du cœur du nanorod comme l'illustre la figure 3.11.e. Sous excitation continue, l'oxygène présent dans l'air ambiant diffuse pour former du $CdSeO_x$ à l'interface cœur/coquille ce qui a pour effet de diminuer les dimensions effectives du cœur et donc d'augmenter le gap effectif du nanorod (décalage vers le bleu). L'issue finale de la photooxydation est le photoblanchiment de la nanoparticule, qui dans ce cas n'émet plus de photons. Une solution possible pour pallier ce problème consiste à limiter la présence d'oxygène en travaillant sous flux de gaz neutre comme l'argon ou l'azote. Le lecteur intéressé trouvera une étude complète réalisée par Sark *et al.* dans la référence [Sar01].

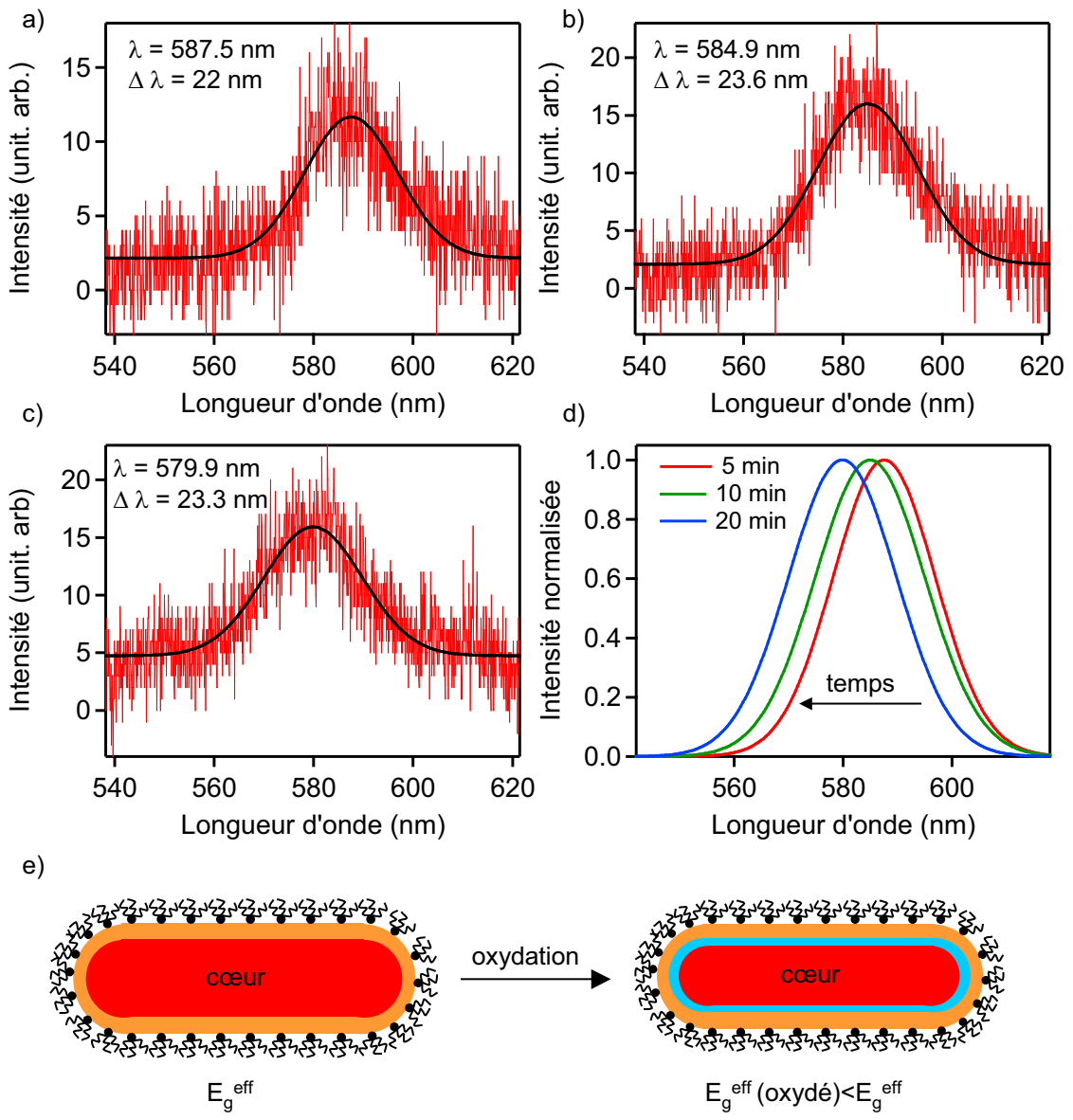

FIG. 3.11 – *a-c) Spectres successifs de photoluminescence d'un nanorod de CdSe/ZnS. Les paramètres utilisés sont : temps d'intégration de 5 min (a,b) et 10 min (c), densité d'excitation : 25 W/cm^2. Chaque spectre est ajusté par une gaussienne dont la position (λ) et la largeur à mi-hauteur (Δλ) sont repérées sur chaque figure. La figure (d) montre les gaussiennes normalisées associées aux spectres a-c. Un décalage vers le bleu est observable au fur et à mesure que l'objet est éclairé, conséquence de l'oxydation du cœur du nanorod. e) Schéma expliquant l'effet de photoblanchiment du nanorod : sous excitation continue, le cœur du nanorod s'oxyde ce qui a pour effet de diminuer son gap effectif.*

Chapitre 4

La pointe optique

Sommaire

4.1 Elaboration des pointes optiques 69

4.1.1 Généralités sur les fibres optiques 69

4.1.2 Fabrication des pointes optiques 72

4.1.3 Métallisation 79

4.2 Caractérisations 82

4.2.1 Présentation 82

4.2.2 Résultats 86

La pointe optique constitue l'élément essentiel d'un NSOM à ouverture permettant la plupart du temps d'éclairer ou d'observer un échantillon proche de sa surface à travers une ouverture de dimension sub-longueur d'onde. Dans notre cas, cette pointe optique représente le support macroscopique de notre sonde active à base de nanoparticules semiconductrices individuelles. Une attention toute particulière au procédé de fabrication d'un tel support est donc nécessaire afin d'assurer la reproductibilité de ses caractéristiques : forme, diamètre de l'ouverture, transmission lumineuse ...

Nous présentons dans un premier temps la réalisation proprement dite d'une pointe optique à ouverture sub-longueur d'onde qui se compose de deux étapes : fabrication de la pointe et métallisation. Ces étapes ont constitué une part importante de mon travail de thèse. Dans un deuxième temps, nous montrons les différentes caractérisations réalisées pour établir avec précision la qualité de la sonde obtenue.

4.1 Elaboration des pointes optiques

4.1.1 Généralités sur les fibres optiques

Une fibre optique est un guide d'onde à géométrie cylindrique, composé de trois zones concentriques comme représenté sur la figure 4.1. Le cœur et la gaine optique,

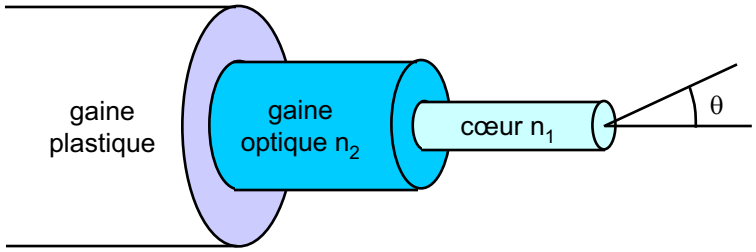

FIG. 4.1 – *Schéma d'une fibre optique composée de trois éléments : le cœur de la fibre (indice de réfraction n_1), la gaine optique (indice de réfraction n_2) et la gaine mécanique.*

dont le principal constituant est la silice (SiO_2), possèdent respectivement un indice de réfraction n_1 et n_2, satisfaisant la condition $n_1 > n_2$. Cette condition est obtenue en incluant dans le cœur et/ou dans la gaine optique des dopants : le Germanium (Ge) pour le cœur, le Fluor (F), le pentoxide de Phospore (P_2O_5) ou l'oxyde de Bore (B_2O_3) pour la gaine optique [Ain82]. L'indice du cœur étant toujours supérieur à l'indice de la gaine optique, il permet le confinement de la lumière et assure son guidage par réflexion totale interne à l'interface cœur-gaine optique. Le profil d'indice du cœur peut-être soit constant, on parle alors de fibre à saut d'indice, soit variable, on parle alors de fibre à gradient d'indice. L'ensemble cœur-gaine optique est recouvert d'une couche protectrice en acrylate, appelée gaine mécanique, qui assure la flexibilité de la fibre optique.

Les guides optiques, d'une manière générale, peuvent être divisés en deux grands groupes : les guides monomodes, qui par définition ne propagent qu'un seul mode et les guides multimodes, qui propagent plusieurs modes. La propagation des modes dépend d'un paramètre appelé la fréquence normalisée :

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} r \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \tag{4.1}$$

avec λ la longueur d'onde, r le rayon du cœur et n_1, n_2 respectivement l'indice de réfraction du cœur et de la gaine optique. Pour $V < 2.405$ (premier zéro de la fonction de Bessel : $J_0(x)=0$ pour $x=2.405$), seul le mode fondamental LP_{01}[30] se propage dans la fibre. Il s'agit alors d'une fibre monomode, conçue pour une longueur d'onde spécifique λ_s (on parle par exemple de fibre monomode à 515 nm, tolérance : λ_s - 50 nm, λ_s + 150 nm). Le mode fondamental a une polarisation linéaire et un profil d'intensité de forme gaussienne. Si la longueur d'onde injectée dans la fibre est

[30] La lumière guidée dans le cœur de la fibre se décompose en modes propres transverses et orthogonaux notés LP_{mn} (LP : linearly polarized) où m et n sont deux entiers caractérisant le mode. Lorsque $V < 2.405$, seul le mode fondamental LP_{01} de forme gaussienne se propage dans le cœur de la fibre.

plus grande que la longueur spécifique λ_s, le mode fondamental se propage toujours mais une fraction de la distribution d'intensité est perdue dans la gaine optique. A l'inverse, si la longueur d'onde injectée est plus petite que la longueur d'onde spécifique λ_s, le paramètre V augmente et la propagation des modes supérieurs devient possible : la fibre devient multimode. Le calcul du nombre de modes guidés dans la fibre est délicat mais une bonne approximation peut être déduite de la relation :

$$M \simeq \frac{V^2}{2} \tag{4.2}$$

qui est valable lorsque V est grand, et d'autant plus juste que l'écart d'indice $\Delta n = n_1 - n_2$ est faible.

Une dernière caractéristique importante de la fibre optique est l'ouverture numérique NA défini par la relation :

$$NA = n_0 \sin\theta = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \tag{4.3}$$

avec n_0 l'indice de réfraction du milieu dans lequel se trouve la fibre, θ l'angle maximal d'incidence par rapport à l'axe de la fibre au-delà duquel la lumière n'est pas guidée. Une représentation simple consiste à imaginer qu'une fibre optique émet de la lumière dans un cône d'ouverture 2θ et inversement, toute lumière focalisée dans ce cône sera injectée dans la fibre.

Au cours de cette thèse, deux types de fibres à saut d'indice ont été utilisées pour la réalisation de pointes optiques : une fibre monomode à 515 nm (F-SA 515 nm, Newport) et une fibre multimode (AS10/125UVA, Fibertech). Les principales caractéristiques sont données dans le tableau 4.1. L'utilité de la fibre multimode spécialement conçue pour travailler dans l'ultra violet s'est imposée pour diminuer l'autofluorescence. Cet aspect sera détaillé dans le chapitre suivant.

Fibre	Diamètre de cœur (μm) ± 2%	Diamètre de gaine optique (μm) ± 2%	Diamètre de gaine mécanique (μm) ± 3%	Ouverture numérique NA
monomode 515 nm	3.4	125	250	0.11
multimode UV	10	125	250	0.10

TAB. 4.1 – *Caractéristiques des fibres utilisées pour la réalisation de pointes optiques.*

Injecter la lumière dans une fibre

L'injection de la lumière dans une fibre optique est un processus bien contrôlé qui se fait en deux étapes. Tout d'abord, il faut cliver la fibre optique afin d'obtenir une surface lisse et perpendiculaire à l'axe de la fibre. Cette opération se réalise à l'aide d'une cliveuse dédiée. La deuxième étape consiste à focaliser la lumière sur le cœur de la fibre, en satisfaisant deux conditions. Premièrement, la tâche de focalisation

ne doit pas avoir un rayon plus élevé que celui du cœur de la fibre. Deuxièmement, le faisceau focalisé doit avoir une ouverture numérique égale ou inférieure à celle de la fibre. Si l'une et/ou l'autre de ces conditions n'est pas totalement remplie, une fraction de la lumière incidente n'est pas guidée ce qui a pour effet de diminuer l'efficacité de l'injection.

Nous avons réalisé l'injection de la lumière en focalisant le faisceau laser (raies de l'Argon-Krypton Spectra Physics, raie de l'Hélium-Néon) sur la fibre optique au moyen d'un objectif de microscope ($\times 10$, NA=0.25, Prior). Un déplacement xyz (Gold series Modèle MDE 122 Elliot Martock Flexure Stage Injecter) permet d'ajuster la position du cœur de la fibre au waist du faisceau focalisé avec une précision de 0.1 μm. En faisant le rapport de l'intensité de la lumière mesurée à la sortie de la fibre optique et à l'entrée de l'objectif, on a ainsi une idée quantitative de l'efficacité du couplage de la lumière dans la fibre optique. Pour la fibre monomode F-SA 515nm, cette efficacité se situe dans une gamme de 65-70% tandis que pour la multimode, elle est de 80 à 85%.

4.1.2 Fabrication des pointes optiques

La réalisation de pointes optiques à ouverture sub-longueur d'onde pour la microscopie en champ proche doit satisfaire plusieurs exigences spécifiques : optique, mécanique, chimique et thermique, qui dépendent du domaine d'application. La plupart du temps, ces exigences obligent les utilisateurs à fabriquer leurs propres pointes optiques. Deux techniques de fabrication sont couramment utilisées : par étirage séquentiel à chaud (fusion-étirage), technique existante depuis plusieurs années au sein de notre laboratoire, et par voie chimique, technique qui a été développée au cours de cette thèse.

Fabrication par fusion étirage

Les toutes premières réalisations de pointes optiques utilisées en microscopie ont été réalisées à l'aide de ce procédé de fabrication, qui utilise une technologie mise au point par les biologistes pour étirer leurs micropipettes. Historiquement, Betzig s'en inspira pour réaliser une pointe optique avec une micropipette étirée [Bet87]. Trois ans plus tard, il renouvelle l'expérience mais cette fois-ci avec une fibre optique [Bet91]. C'est un procédé qui a été adopté au sein de notre groupe de recherche sur la fibre optique monomode F-SA 515 nm . Il met en œuvre une étireuse de micropipette commerciale (Modèle P2000, Sutter Instrument Co.) modifiée pour l'étirement de fibres optiques, dont le principe est décrit sur la figure 4.2 [Cou01][31].

Avant de commencer la procédure d'étirage, l'utilisateur règle les paramètres d'utilisation. Chacun de ces paramètres a une influence sur la forme de la pointe obtenue. En voici la liste, avec leurs valeurs les plus couramment utilisées :

[31] Une description détaillée est présentée pages 154-159.

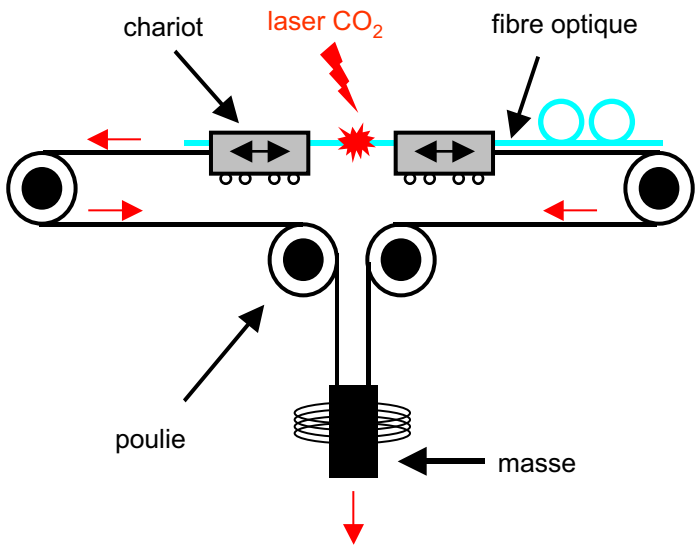

FIG. 4.2 – *Etireuse de fibre optique*

- Heat = 256 : la puissance de chauffe du laser,
- Velocity = 18 : la vitesse relative des deux rails à partir desquels on exerce la traction,
- Pull = 60 : la force de cette traction,
- Delay = 126 : le délai entre l'extinction du laser et le moment où l'attraction de la masse est effectuée,
- Filament = 0 : relatif à la géométrie du faisceau et à sa vitesse de balayage sur la fibre.

La fibre optique est ensuite soigneusement dénudée (la gaine mécanique est retirée à l'aide d'une dénudeuse de fibre) puis nettoyée avec du méthanol (CH_3OH) pour éliminer tous les résidus de gaine plastique. La fibre est positionnée dans un guide calibré sur deux chariots pouvant se déplacer horizontalement. Un système de mors permet de tenir la fibre optique dans le rail. L'ensemble est maintenu sous tension grâce à une masse reliée aux chariots par un système de poulies. Un laser CO_2, focalisé sur la partie dénudée, chauffe localement la fibre optique pour la faire fondre (Heat), puis lorsque la vitesse relative des deux chariots atteint une valeur prédéfinie (Velocity) par l'utilisateur, une traction (Pull) est exercée sur la fibre en entraînant violemment la masse vers le bas. La fibre s'étire donc jusqu'au point de rupture où elle casse perpendiculairement à son axe. La pointe optique ainsi obtenue possède en son extrémité un méplat dont la taille est contrôlée par les paramètres décrits précédemment, en particulier les paramètres Heat et Pull. Après chaque étirage, l'étireuse affiche le temps écoulé entre l'application de la force de traction et l'instant de la rupture. Un temps de 0.14-0.15 s permet d'obtenir un méplat dont la taille est très reproductible. Ce méplat constitue, après l'étape de métallisation, l'ouverture optique de la pointe ($\simeq 100\ nm$). La forme ainsi que l'angle au sommet de la pointe

optique seront discutés quantitativement en détails dans la deuxième partie de ce chapitre.

Fabrication par attaque chimique

La fabrication de pointes par attaque chimique présente des avantages que n'a pas la technique de fusion-étirage. La fabrication est relativement facile à mettre en œuvre et peu coûteuse. De plus, comme nous le verrons plus tard, le rendement lumineux de la pointe optique ainsi obtenue est plus élevé, du fait que le cœur de la fibre est présent jusqu'à l'extrémité. Le principe est assez simple : la silice (SiO_2), principal constituant de la fibre optique, est dissoute dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) à 40% suivant la réaction chimique [Mon93] :

$$SiO_2(s) + 6HF(l) \rightarrow 2H_2O(l) + H_2SiF_6(aq). \tag{4.4}$$

Au final, on obtient une fibre optique dont l'extrémité présente un cône dont on cherche à maîtriser l'angle. Lorsque l'on parle de pointes realisées par attaque chimique, il faut distinguer les pointes faites par attaque simple des pointes faites par attaque avec gaine. Voici les principales caractéristiques de ces deux formes d'attaque :

- **Attaque simple :** le principe est décrit sur la figure 4.3. La fibre optique est plongée dans l'acide fluorhydrique jusqu'à dissolution complète de la partie immergée. Dès l'immersion, un ménisque présent entre l'acide et la fibre se forme dont la hauteur h_0 est proportionnelle au diamètre d_0 de la fibre (figure 4.3 a). Au fur et à mesure que l'attaque se produit, le diamètre de la fibre optique décroît ce qui a pour effet de diminuer la hauteur du ménisque (figure 4.3 b). Lorsque ce diamètre atteint une valeur nulle, l'attaque est terminée et on obtient une forme conique (figure 4.3 c). Les vapeurs de l'acide fluorhydrique étant corrosives, une couche de liquide organique non miscible (huile de silicone, huile de parafine,...) est très souvent déposée à la surface du bain d'acide évitant la dégradation de l'état de surface de la pointe se trouvant au-dessus du ménisque. La concentration de l'acide fluorhydrique, la température du bain, le type de fibre utilisée ainsi que la nature de la couche organique déposée à la surface du bain déterminent la valeur de l'angle du cône en bout de pointe ainsi que son état de surface. En combinant à la fois une attaque chimique statique et dynamique (la pointe est déplacée au cours de l'attaque), Lazarev *et al.* ont montré qu'il est possible d'obtenir un angle de 40° au sommet de la pointe [Laz03].

- **Attaque avec gaine** : la forme conique des pointes réalisées par attaque chimique simple est très sensible aux conditions expérimentales : changements de température, vibrations, ...Dans la plupart des cas, la pointe est asymétrique

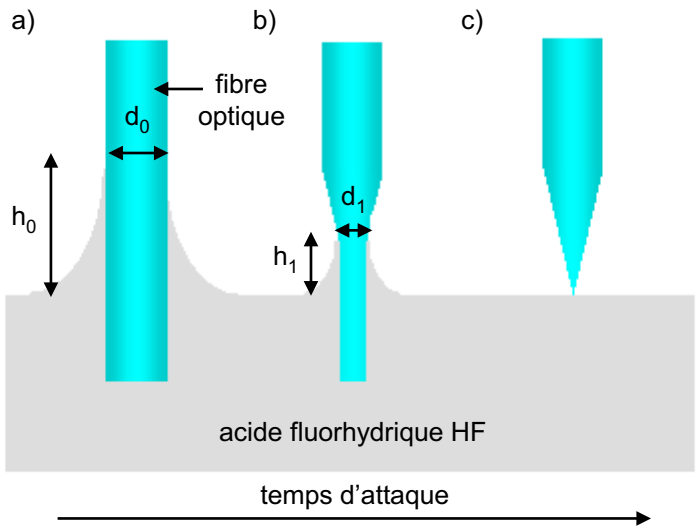

FIG. 4.3 – *Formation d'une pointe optique par attaque chimique simple. Les différentes étapes sont décrites dans le texte.*

et son état de surface est généralement inhomogène et rugueux. Ceci a pour conséquence d'avoir une ouverture optique obtenue après l'étape de métallisation difficilement contrôlable et reproductible. Pour contourner ce problème, un procédé d'attaque chimique avec gaine (*tube etching*) a été proposé simultanément par Stöckle *et al.* [Sto99] et Lambelet *et al.* [Lam98]. Il consiste à laisser la gaine mécanique de la fibre optique lors de l'attaque. Suivant la porosité de la gaine mécanique, deux cas de figure se présentent :

- la gaine mécanique recouvrant la fibre optique est imperméable à l'acide fluorhydrique (figure 4.4 a). Dans ce cas, la formation de la pointe débute sur la partie clivée de la fibre (étape 1). Des mouvements de convection se créent alors le long de la fibre ce qui a pour conséquence de "nettoyer" la surface de la pointe des éventuels produits issus de l'attaque. La forme conique de la pointe est maintenue tant que la fibre reste à l'intérieur de la gaine mécanique (étape 2-4).

- inversement si la gaine mécanique est plus ou moins perméable à l'acide fluorhydique (figure 4.4 b), le diamètre de la fibre optique diminue progressivement par la diffusion de l'acide fluorhydrique à travers la gaine mécanique. La forme conique se réalise au niveau de l'interface entre l'acide et la couche organique (étape 2), ce qui est probablement dû à un gradient dans la diffusion latérale le long de la pointe dans la région du ménisque. Après réduction progressive du diamètre de la fibre optique (étape 3), une forme conique est obtenue au-dessus de l'interface (étape 4). A ce stade de l'attaque, la formation de la pointe est liée au même mécanisme que dans le

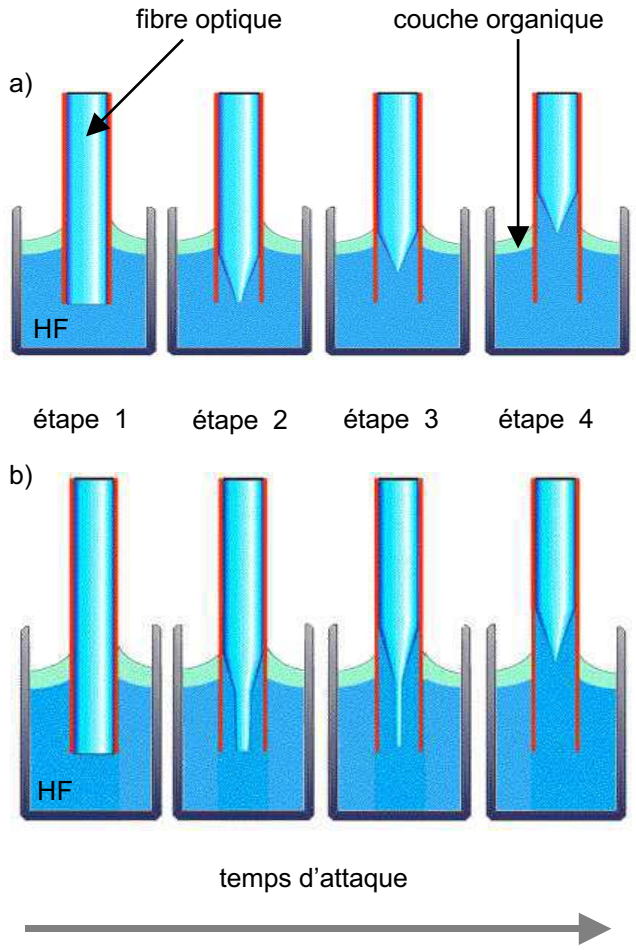

FIG. 4.4 – *Formation d'une pointe optique par tube etching suivant la porosité de la gaine mécanique : a) imperméable à l'HF et b) perméable à l'HF. Les différentes étapes sont détaillées dans le texte.* [Sto99]

cas d'une gaine mécanique imperméable.

Deux heures d'attaque chimique (pour une concentration d'HF de 40 % et à température ambiante) suffisent en moyenne pour réaliser une pointe optique. La réaction chimique est stoppée en plongeant la fibre dans de l'eau distillée pendant 30 minutes. L'angle du cône de la pointe optique et l'état de surface ne dépendent pas du temps d'attaque [Sto99]. Les paramètres qui permettent de faire varier cet angle sont : la concentration de l'acide fluorhydrique[32], la température de la réaction et le type de fibre optique utilisée. La dernière étape de l'attaque consiste à retirer la gaine plastique en la diluant avec un solvant organique (acétone C_3H_6O, toluène C_7H_8), ou encore en la brûlant avec une source de gaz naturel comme le propane (moins de résidus de carbone) ou enfin en la dénudant mécaniquement.

Nous avons choisi de développer nos propres sondes optiques par attaque chimique avec gaine selon le protocole suivant. Les différentes étapes de réalisation (attaque chimique, métallisation et caractérisation) ont été réalisées avec Jean-François Motte. L'acide fluorhydrique étant un composé dangereux, sa manipulation se déroule sous une hotte ventilée à l'aide de gants spéciaux. Voici les différentes étapes (figure 4.5) qui composent la réalisation de nos sondes optiques, valables pour la fibre monomode F-SA 515 nm et la fibre multimode UV :

- *mesure de l'épaisseur d'huile à l'aide d'une première attaque témoin* (figure 4.5 a) : cette étape consiste à mesurer l'épaisseur d'huile e_{huile} déposée à la surface du bain d'acide, donnée qui nous est utile pour l'une des étapes suivantes. On verse 50 ml d'acide fluorhydrique à 40%[33](Fluka) dans un bécher en téflon, puis on ajoute 16 ml d'huile de silicone (polydimethylsiloxane, SDS). A l'aide d'une platine de translation verticale (précision 10 μm) et d'une loupe, on amène une fibre optique dénudée de façon à mettre la gaine plastique à l'interface huile de silicone-air. Il se produit alors une attaque chimique simple, qui s'arrête lorsque l'extrémité de la pointe est à l'interface acide-huile de silicone. La distance (mesurée à l'aide d'une binoculaire) séparant l'extrémité de la pointe et la partie basse de la gaine plastique correspond directement à l'épaisseur d'huile. On vérifie que le fait de toujours déposer la même quantité d'huile de silicone montre que l'épaisseur varie peu d'une attaque à l'autre : $e_{huile} = 8.8$ $mm \pm 2$ %.

- *préparation des fibres optiques* (figure 4.5 b) : la fibre optique est partiellement dénudée afin d'obtenir une longueur de gaine plastique d'environ 7 mm, ce qui

[32]Plus on diminue la concentration de l'acide, plus le temps d'attaque augmente.

[33]L'acide dont nous disposons est un acide de concentration égale à 50%, on procède donc à une dilution d'un facteur 5/4.

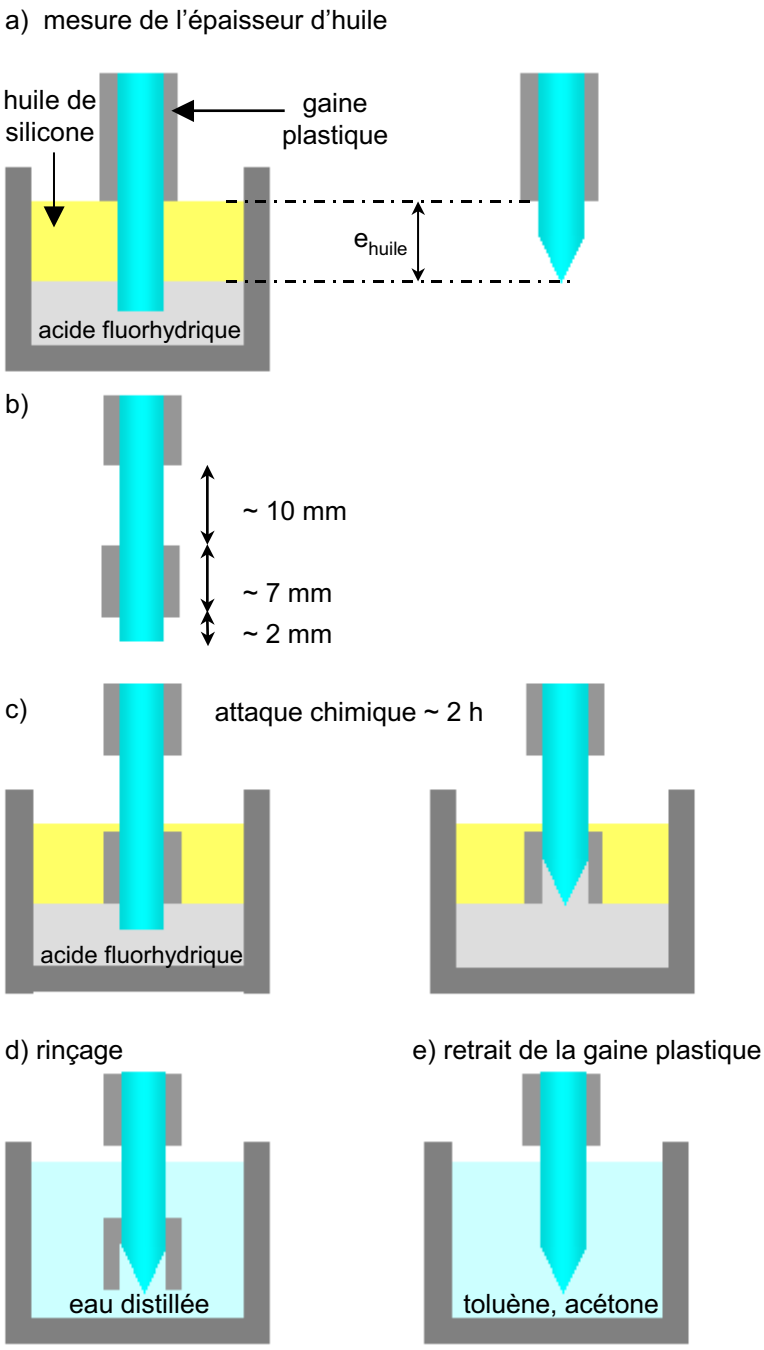

FIG. 4.5 – *Procédure de réalisation de nos sondes optiques. a) mesure de l'épaisseur d'huile de silicone e_{huile}, b) dénudage de la fibre optique, c) attaque chimique avec gaine, d) rinçage à l'eau distillée, e) retrait de la gaine plastique.*

facilite son retrait à la fin de l'attaque. Elle est ensuite soigneusement nettoyée au méthanol pour enlever tout résidu de gaine plastique.

- *attaque chimique avec gaine* (figure 4.5 c) : toujours à l'aide de la loupe et de la platine de translation verticale, la gaine plastique est amenée à l'interface huile de silicone-air. Connaissant l'épaisseur d'huile, il suffit de descendre la fibre optique de cette distance pour positionner la gaine plastique à l'interface acide-huile de silicone. L'attaque chimique commence alors pour une durée d'environ deux heures à température ambiante. Le fait de ne pas immerger la gaine plastique dans l'acide est un choix que nous avons fait pour prévenir toute diffusion de l'acide.

- *rinçage* (figure 4.5 d) : au bout de deux heures, la fibre est trempée dans de l'eau distillée pendant 30 *min* pour stopper toute réaction chimique et pour la nettoyer des résidus de l'attaque et de l'huile de silicone.

- *retrait de la gaine plastique* (figure 4.5 d) : la gaine plastique est dissoute par immersion successive dans le toluène et l'acétone. Cette étape dure environ une demi-heure.

La procédure est appliquée simultanément sur un lot de six fibres. Après les avoir préparées (figure 4.5 b), elles sont placées sur un support de manière à ce que chaque partie basse de la gaine plastique soit dans le même plan. La gaine plastique de chacune des fibres touche alors l'interface acide-huile de silicone en même temps. L'acide fluorhydrique est utilisé pour deux voire trois attaques dans un délai de quatre jours afin d'éviter qu'il ne se détitre.

4.1.3 Métallisation

La métallisation des pointes est une étape au moins aussi importante que leur fabrication. Elle a pour fonction de guider la lumière jusqu'à l'extrémité de la pointe en interdisant toute fuite latérale. On utilise pour cela une technique d'évaporation par ombrage illustrée sur la figure 4.6. La pointe, animée d'un mouvement de rotation (60 tr/min) suivant son axe, est inclinée d'un angle θ de manière à ce que la partie tronquée du cône (aussi appelée méplat) se trouve dans l'ombre du flux métallique. Il est alors facile de comprendre que seule la partie latérale du cône est métallisée laissant ainsi apparaître une ouverture. Cette technique d'évaporation s'adapte parfaitement bien pour les fibres réalisées par fusion étirage, qui possèdent naturellement un méplat issu de leur fabrication. A l'inverse, les pointes optiques réalisées par attaque chimique possèdent un cône non tronqué ce qui rend difficile la formation d'une ouverture à leur extrémité. Plusieurs méthodes existent pour contourner ce problème, comme l'ont montré par exemple, Frey *et al.* qui ont totalement recouvert la pointe d'or (métal "mou") pour créer une ouverture sub-longueur

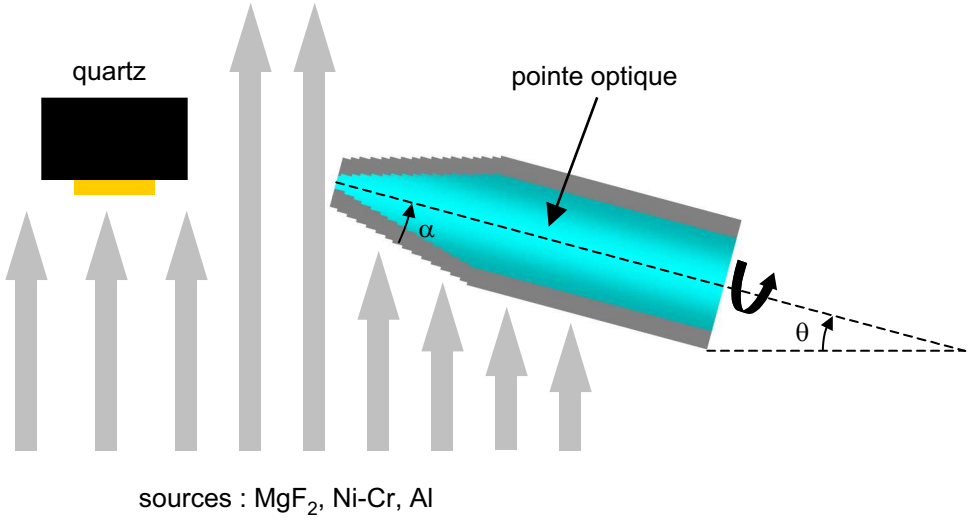

FIG. 4.6 – *Schéma du principe d'évaporation par ombrage.*

d'onde par contact sur une lame de verre [Fre02]. L'usinage de la pointe, préalablement métallisée, par faisceau ionique focalisé (FIB : "Focused Ion Beam") constitue une autre méthode intéressante mais relativement onéreuse [Vee98]. La lithographie [Oht95] et l'électrolyte solide [Mul97] sont également deux voies chimiques permettant de réaliser une ouverture voulue à l'extrémité d'une pointe optique recouverte de métal.

En ce qui nous concerne, nous avons mis au point une nouvelle méthode fiable et peu coûteuse, suggérée par K. Karrai (Munich) pour réaliser l'ouverture optique sub-longueur d'onde à l'extrémité de la pointe. Cette méthode consiste à réaliser de manière artificielle un méplat avant l'étape de métallisation proprement dite. Pour ce faire, on dépose une couche d'un matériau ayant des propriétés optiques voisines de la silice (transparence, indice de réfraction), ce qui a pour effet de "grossir" l'extrémité de la pointe et donc de pouvoir ensuite métalliser par ombrage. Le matériau choisi est le Fluorure de Magnésium (MgF_2) : son indice de réfraction est proche de celui de la silice ($n = 1.5$) et son point de fusion ($T_f = 1255^{\circ}C$) permet de le déposer par évaporation. L'influence de l'épaisseur déposée sur les propriétés optiques et mécaniques de la pointe optique sera discutée dans la partie suivante de ce chapitre.

Les différents dépôts sur la fibre amincie sont réalisés par évaporation thermique sous vide (effet Joule). Pour la métallisation, la plupart des métaux peuvent être utilisés (Al, Ag, Au, Cr, Pt, ...) mais l'aluminium a été choisi car il possède un coefficient d'absorption élevé ($\alpha \simeq 10^6\ cm^{-1}$) variant peu dans le domaine du visible et il est assez facile à évaporer. Voici les paramètres importants qui permettent la réussite d'un bon dépôt[34] en admettant la présence d'un méplat en bout de pointe :

[34]Pour une énumération détaillée, le lecteur peut se référer à [Val95].

- *l'angle d'inclinaison θ de de la pointe* (figure 4.6). Si l'angle d'inclinaison est trop petit, l'aluminium recouvre l'extrémité de la pointe et elle est optiquement "bouchée". Si au contraire l'angle est trop élevé, la couche d'aluminium au voisinage de l'ouverture devient trop irrégulière. Un angle θ égal à 15° assure un ombrage idéal et permet de conserver une partie non métallisée.

- *un bon vide.* La qualité du vide est essentielle pour obtenir un faisceau de vapeur directionnel ce qui permet de réaliser l'ombrage. Une pompe à diffusion d'huile permet d'atteindre un vide d'environ $\sim 10^{-6}$ $mbar$.

- *la vitesse du dépôt.* La vitesse d'évaporation doit être relativement grande pour éviter la formation de grains.

- *une grande propreté du substrat.* Le délai entre la fin de l'attaque chimique (ou de la fusion étirage) et le dépôt est minimisé afin d'éviter tout dépôt de particules par adhérence électrostatique.

Les dépôts ($MgF_2, Ni-Cr, Al$) sont réalisés sur un lot de six fibres, montées sur un support adapté. Lorsque le vide est atteint, chaque creuset contenant la source à déposer est successivement chauffé jusqu'à évaporation par le passage d'un courant pouvant atteindre 100 A. Les mesures de la quantité de matériau déposé et de la vitesse de dépôt sont faites grâce à un moniteur d'épaisseur (balance piézo électrique en quartz, modèle XTC/2, Inficon) schématisé sur la figure 4.6. L'épaisseur réelle (e_r) déposée sur la pointe est reliée à l'épaisseur affichée sur le moniteur (e_m) par la relation de proportionnalité suivante :

$$\frac{e_r}{e_m} = \frac{cos(\theta + \alpha)}{\pi} \tag{4.5}$$

avec θ l'angle d'inclinaison de la pointe par rapport au flux et α le demi-angle de l'ouverture angulaire de la pointe (figure 4.6). Voici les caractéristiques des trois matériaux déposés successivement :

- *le fluorure de magnésium* (MgF_2). 1 cm^3 de cristaux de MgF_2 mis dans un creuset en molybdène, est déposé à la vitesse moyenne de 7 nm/s. Rappelons ici que le MgF_2 permet la réalisation d'une ouverture optique sub-longueur d'onde, plus ou moins ajustable par la quantité déposée comme nous le montrerons par la suite.

- *le nickel-chrome*($Ni-Cr$). 1 cm^3 de poudre de $Ni-Cr$ (50 :50, 99.9%, Balzers Materials) mis dans un creuset en tungstène, est déposé à la vitesse moyenne de 0.2 nm/s, pour obtenir une couche d'environ 2 nm sur la pointe. L'expérience prouve que le $Ni-Cr$ assure une meilleure adhérence de l'aluminium.

– *l'aluminium*(Al). 2,08 g d'aluminium (26 granules calibrés de 80 mg chacun, 99.999%, Cerac) mis dans un creuset en tungstène, sont déposés à la vitesse moyenne de 7 nm/s pour obtenir une épaisseur comprise entre 100 et 120 nm. Avec une épaisseur de peau de l'ordre de 10 nm pour l'aluminium, l'épaisseur déposée (10 à 12 fois plus grande) assure un excellent confinement de la lumière jusqu'à l'extrémité de la pointe.

4.2 Caractérisations

4.2.1 Présentation

L'imagerie par Microscopie Electronique à Balayage

L'étude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)[35] permet d'étudier la qualité des pointes obtenues avant ou après l'étape de métallisation. La forme de la pointe (angle au sommet, aspect général), son état de surface et la taille de l'ouverture optique à l'extrémité de la pointe sont autant d'informations qualitatives recueillies. La figure 4.7 présente par exemple la forme très effilée d'une pointe optique réalisée par la technique de fusion étirage. Lorsque la pointe n'est pas métallisée, on utilise un mode d'imagerie sous atmosphère contrôlée (ESEM) pour éviter les effets de charge. Par contre lorsqu'elle est métallisée, on travaille sous vide secondaire ("high vacuum"). On travaille soit en électrons secondaires soit en électrons rétrodiffusés. En pratique, cette méthode n'est appliquée que sur quelques pointes, contrairement à la méthode suivante.

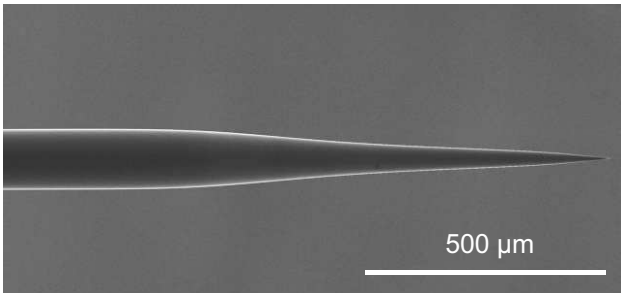

FIG. 4.7 – *Image MEB d'une pointe optique réalisée par fusion étirage.*

[35]Microscope Electronique à Balayage Quanta 200, FEI Compagny.

Caractérisation goniométrique en champ lointain

La mesure de l'intensité lumineuse émise par une pointe est une méthode de caractérisation systématique, qui nous renseigne à la fois sur la qualité de la métallisation mais aussi sur la taille de l'ouverture sub-longueur d'onde présente à l'extrémité de la pointe. La figure 4.8 décrit le principe d'acquisition du profil angulaire d'émission en champ lointain de la pointe optique. Il consiste à placer une pointe optique couplée à un laser (He-Ne, $\lambda = 632.8\ nm$) dans un montage goniométrique isolé de toute perturbation lumineuse. Une photodiode montée sur le bras du goniomètre tourne autour de la pointe à l'aide d'un moteur pas à pas (1.9°/pas). Une détection synchrone couplée à un hâcheur de lumière extrait le signal de la photodiode de manière à tracer l'intensité émise par la pointe dans le plan horizontal en fonction de l'angle θ (la référence de l'angle θ etant prise suivant l'axe de la pointe).

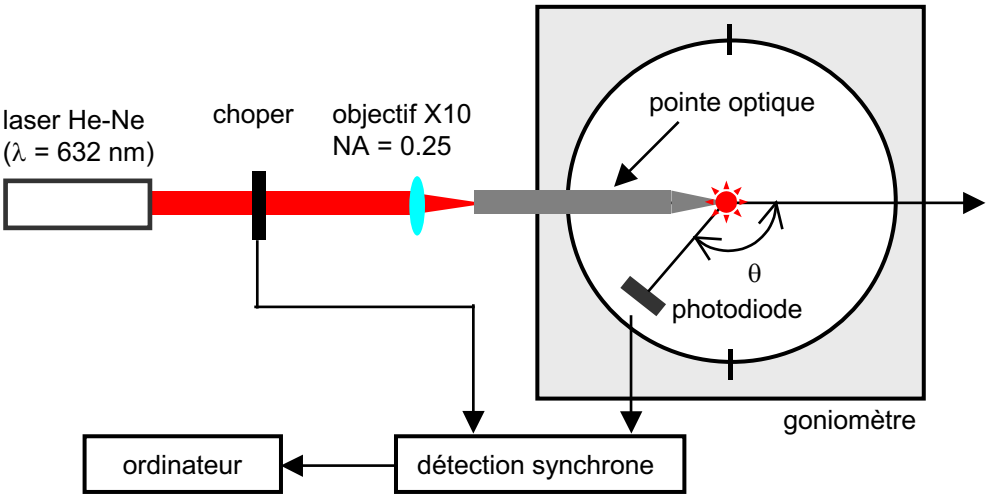

FIG. 4.8 – *Principe de caractérisation en champ lointain du profil d'émission d'une pointe.*

Le profil d'émission en champ lointain permet dans un premier temps de sélectionner une "bonne" pointe d'une "mauvaise" pointe. Lorsque la métallisation n'est pas réussie, la pointe optique possède de multiples fuites ce qui implique un profil d'émission irrégulier (figure 4.9 a). Une des raisons pour l'expliquer est que les multiples sources présentes à l'extrémité de la pointe interfèrent entre elles pour donner ce profil irrégulier. En présence d'une "bonne" pointe (figure 4.9 b), l'expérience montre que le profil est relativement lisse. La dépendance du profil d'émission avec la taille de l'ouverture optique a été étudiée par Obermüller et Karrai [Obe95], qui ont relié de façon systématique la largeur à mi-hauteur (FWHM) du profil d'émission à la taille de l'ouverture optique mesurée par MEB. Cette étude a montré que cette largeur à mi-hauteur est proportionnelle à la taille de l'ouverture lorsque celle-ci est supérieure à 100 nm. Plus l'ouverture augmente, plus la largeur à mi-hauteur du

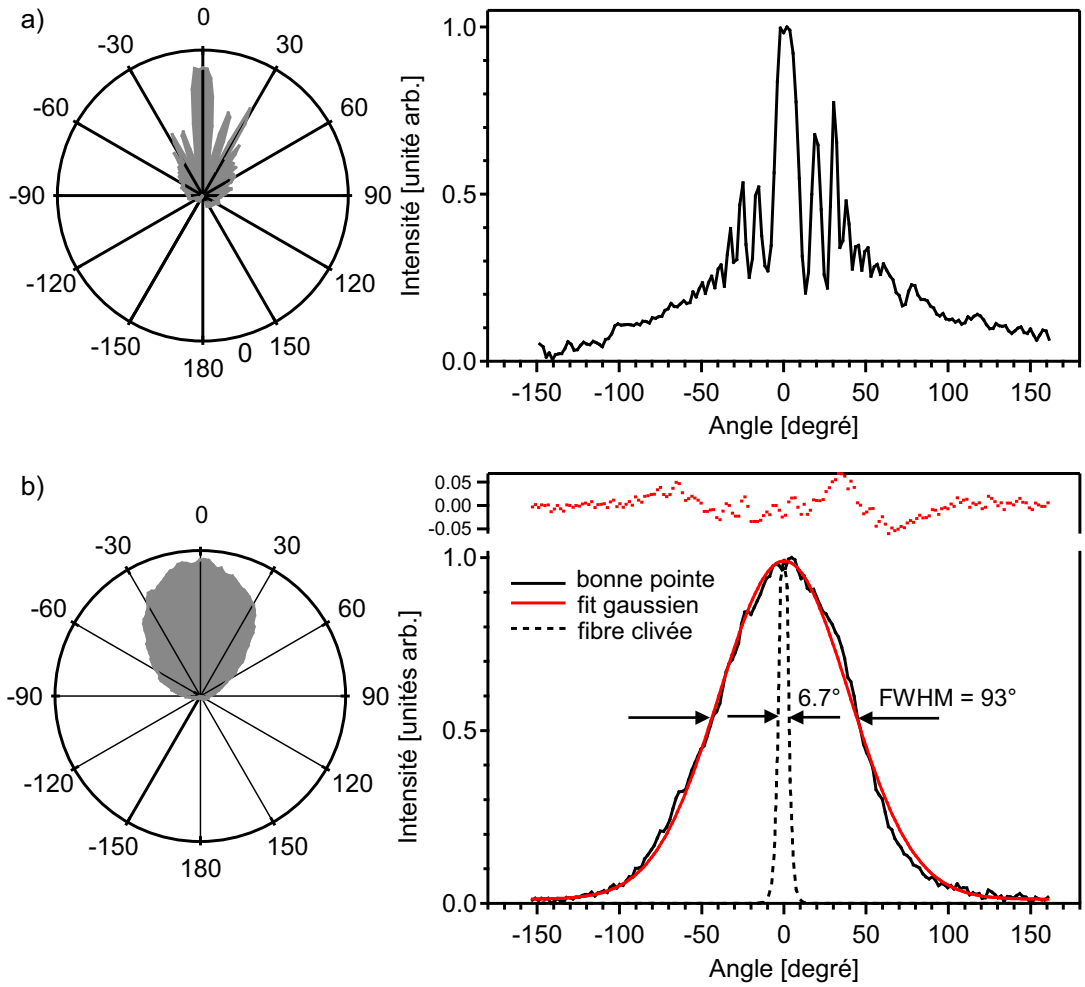

FIG. 4.9 – *Profils angulaires d'émission de pointes optiques en représentation polaire (gauche) et en représentation normale (droite). a) Profil irrégulier d'émission d'une "mauvaise" pointe. b) Profil lisse d'émission d'une "bonne" pointe comparée au profil d'émission d'une fibre clivée.*

profil diminue. La figure 4.9 b illustre ceci pour une fibre clivée (ouverture = 3.2 μm, FWHM = 6.7°) et pour une pointe optique (ouverture $\simeq$ 150 nm, FWHM = 93°).

Par ailleurs, Obermüller *et al.* ont observé une anisotropie de l'émission de la pointe suivant la direction de polarisation lorsque la taille de l'ouverture optique est inférieure à 100 nm[36] [Obe95]. Effectivement, en faisant tourner la polarisation du laser, les auteurs ont montré que la polarisation incidente est conservée dans le profil d'émission avec une précision dépassant 97 %. Cependant, il s'avère que les profils d'émission angulaires présentent une différence pour les deux cas de polarisation. Dans le cas d'une polarisation P (la polarisation du laser est parallèle au plan d'analyse), une forte rétroémission de la lumière est observée pour les grands angles ($|\theta|$>90°). Cette rétroémission n'est pas observée pour une polarisation S (la polarisation du laser est perpendiculaire au plan d'analyse).

En première approximation, la source constituée par l'ouverture sub-longueur d'onde peut être considérée comme un ensemble de deux dipôles, magnétique $\mathbf{M}_{eff}$ et électrique $\mathbf{P}_{eff}$ orthogonaux situés dans le plan de l'ouverture et obéissant à la relation :

$$\mathbf{M}_{eff} = 2\mathbf{z} \times \mathbf{P}_{eff} \tag{4.6}$$

où $\mathbf{z}$ est le vecteur unitaire parallèle à l'axe de la pointe et $\mathbf{P}_{eff}$ est choisi parallèle à la polarisation incidente. L'intensité d'émission angulaire s'exprime suivant la polarisation S ou P sous la forme :

$$I(\theta)_S = \left(\frac{2cos\theta + 1}{3}\right)^2 \tag{4.7}$$

$$I(\theta)_P = \left(\frac{cos\theta + 2}{3}\right)^2 \tag{4.8}$$

Ces formules analytiques sont une bonne approximation pour des diamètres d'ouverture supérieurs à 60 nm. Pour les diamètres inférieurs, le lecteur intéressé trouvera d'autres modèles résolus numériquement dans les références [Dre01, Shi00].

La transmission lumineuse des pointes est une autre caractéristique essentielle car elle permet d'estimer la densité de puissance disponible à l'extrémité de la pointe. La mesure est effectuée grâce à un mesureur de puissance (modèle 13PDC001, Melles Griot) composé d'une sphère intégratrice. La quasi-totalité de la lumière émise par la pointe optique est donc mesurée ce qui permet d'estimer la transmission. Pour les pointes fabriquées par fusion-étirage, les transmissions sont de l'ordre de 10^{-4} tandis que pour les pointes fabriquées par attaque chimique, la transmission est comprise dans une gamme allant de 10^{-3} à 10^{-2}, et excède parfois 10^{-2}.

[36] L'expérience a été réalisée en plaçant un polariseur à l'entrée de la pointe optique et un analyseur entre la pointe et la photodiode.

4.2.2 Résultats

Formes et aspects des pointes optiques

L'analyse par MEB des pointes optiques permet à la fois d'observer la forme générale caractéristique de la pointe optique mais aussi de vérifier la reproductibilité du procédé de fabrication. Sauf indication, toutes les images MEB présentées dans ce paragraphe sont réalisées sur des pointes optiques non métallisées. La figure 4.10 présente la forme caractéristique des pointes optiques obtenues par fusion étirage et par attaque chimique simple pour la fibre monomode 515 nm F-SA :

- *fusion étirage* (figure 4.10.a-b) : la pointe optique possède une partie effilée qui s'étend sur environ 1 mm. L'ouverture angulaire moyenne des pointes avoisine $7^{\circ} \pm 5$ % (tableau 4.2). Un premier amincissement de forme parabolique (partie A) est suivi d'une diminution de la vitesse d'amincissement se traduisant par une fermeture de l'angle (partie B). Cette section de fibre, caractérisée par un angle d'ouverture presque nul, est suivie d'un dernier amincissement parabolique à l'extrémité duquel se trouve le méplat (partie C). La forme générale de la pointe optique dépend peu des paramètres d'étirage décrits dans la section 4.1.2 page 72. En revanche, ils ont une influence plus importante sur la taille du méplat (figure 4.10.b). Plus la puissance de chauffe (Heat) et plus la force de traction (Pull) sont élevées, plus le diamètre du méplat est petit. Le méplat vu de coté sur la figure 4.10.b présente un diamètre d'environ 400 nm (aluminium inclus).

- *attaque chimique simple* (figure 4.10.c-d) : la pointe optique est réalisée par attaque chimique simple dans l'acide fluorhydrique (40 %) à température ambiante (voir section 4.1.2 page 74). Elle possède une partie effilée plus petite (environ 250 μm) qu'une pointe optique réalisée par fusion étirage. Par conséquent, l'ouverture angulaire moyenne des pointes avoisine $31^{\circ} \pm 5$ % (tableau 4.2). De plus, la fabrication d'une pointe optique par attaque chimique empêche la formation d'un méplat en bout de pointe comme l'illustre la figure 4.10.d.

L'ouverture angulaire d'une fibre optique réalisée par attaque chimique est nettement plus grande que celle d'une pointe optique faite par fusion étirage (tableau 4.2). De plus, la fabrication de pointes par attaque chimique préserve le cœur de la fibre optique jusqu'à son extrémité. Tous ces éléments font qu'après la métallisation, la transmission lumineuse des pointes optiques faites par attaque chimique est nettement plus élevée que celle des pointes faites par fusion étirage. Pour cette raison, nous avons choisi de développer au cours de cette thèse la fabrication de nos pointes optiques par attaque chimique.

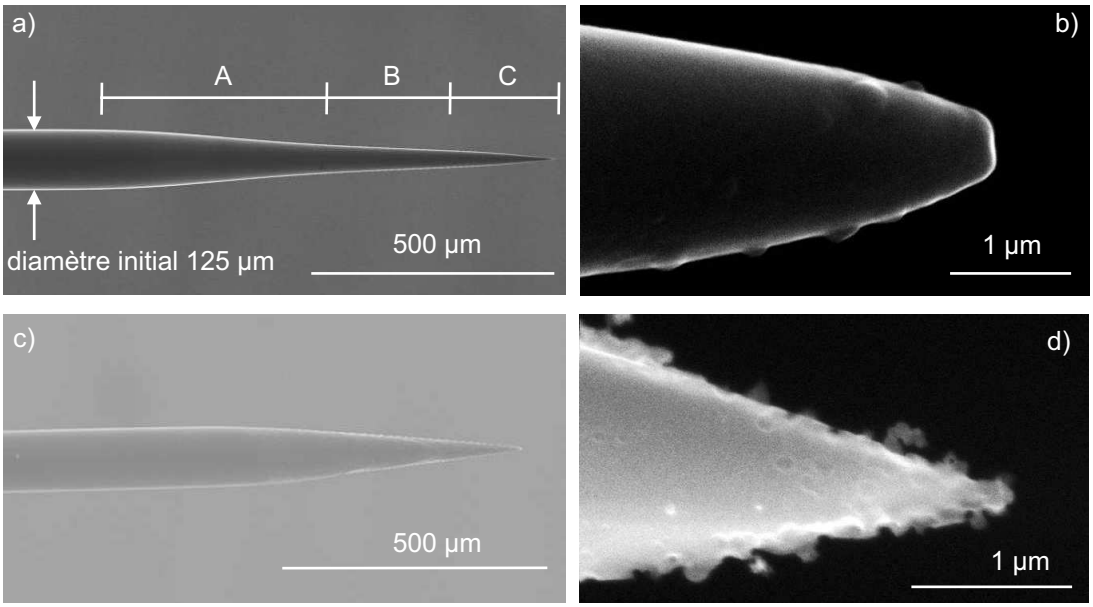

FIG. 4.10 – *Images MEB de pointes optiques non métallisées (sauf image b) réalisées par fusion étirage (a) et par attaque chimique simple (c). Ces pointes optiques sont réalisées à partir de la fibre optique monomode 515 nm F-SA. Un zoom réalisé au bout de chaque pointe est présenté sur les figures (b) et (d). Les formes caractéristiques observables sont décrites dans le texte. La pointe optique de l'image d) présente quelques poussières accumulées lors de la préparation au MEB.*

Fibre	fusion-étirage	attaque simple	attaque avec gaine
monomode 515 F-SA	$7^\circ \pm 5\%$	$31^\circ \pm 5\%$	$19.5 \pm 16\%$
multimode UV	$7^\circ \pm 10\%$	$28^\circ \pm 5\%$	$16^\circ \pm 6\%$

TAB. 4.2 – *Valeurs moyennes de l'ouverture angulaire des pointes optiques réalisées par les différentes méthodes de fabrication : fusion étirage, attaque simple et attaque avec gaine. Ces valeurs sont données pour les deux types de fibre utilisées : la fibre monomode 515 F-SA et la fibre multimode UV.*

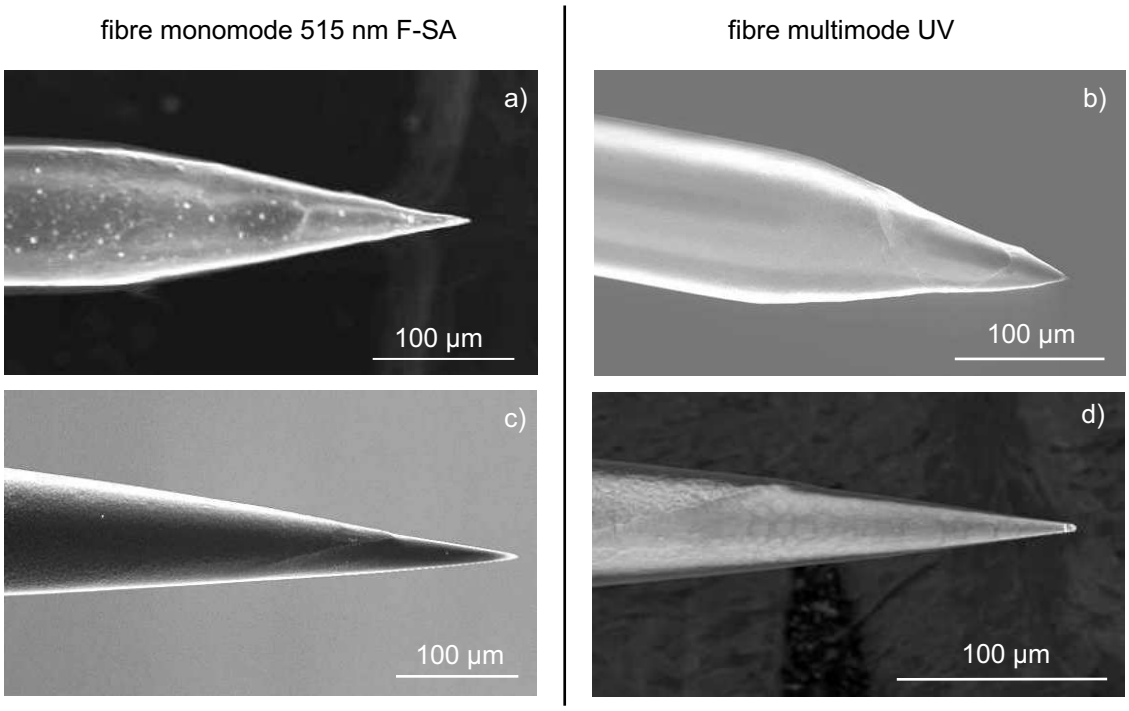

FIG. 4.11 – *Images MEB présentant la forme caractéristique des pointes optiques non métallisées obtenues par attaque chimique simple (a-b) et par attaque chimique avec gaine (c-d) pour les deux types de fibre utilisées : fibre monomode 515 nm F-SA et fibre multimode UV. Les conditions expérimentales sont identiques dans chaque cas : température ambiante et huile de silicone utilisée.*

La figure 4.11 présente la forme caractéristique des pointes optiques obtenues par les deux techniques d'attaque chimique, simple et avec gaine, pour les deux types de fibre, la fibre monomode 515 *nm* F-SA et la fibre multimode UV. Dans notre cas, le type de fibre utilisée affecte très peu la forme caractéristique que l'on obtient. Chaque pointe est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales : attaque chimique dans l'acide fluorhydrique (40 %) à température ambiante avec une couche d'huile de silicone. Voici les principales observations relevées :

- *attaque chimique simple* (figure 4.11.a-b) : la partie effilée des pointes optiques s'étend sur 250 μm. L'ouverture angulaire moyenne des pointes est très similaire pour les deux types de fibre (tableau 4.2) : 31° ± 5 % pour la fibre monomode 515 *nm* F-SA et 28° ± 5 % pour la fibre multimode UV. Les pointes optiques obtenues par attaque chimique simple sont de moins bonne qualité que celles obtenues par attaque chimique avec gaine. En effet, on constate que la forme du cône est beaucoup plus irrégulière pour les pointes faites par attaque chimique simple. Cette irrégularité provient du fait que la formation de la pointe est sensible aux perturbations extérieures (vibrations mécaniques, variation de température durant l'attaque, ...)

- *attaque chimique avec gaine* (figure 4.11.c-d) : les pointes optiques possèdent une partie effilée plus grande (environ 450 μm) qu'une pointe optique réalisée par attaque chimique simple. Par conséquent, l'ouverture angulaire moyenne des pointes est plus faible mais reste comparable pour les deux types de fibre (tableau 4.2) : 19.5° ± 16 % pour la fibre monomode 515 *nm* F-SA et 16° ± 6 % pour la fibre multimode UV. La gaine plastique, dans laquelle se produit l'attaque chimique, fait office de cylindre protecteur contre les perturbations extérieures lors de la formation de la pointe. La forme obtenue est homogène et régulière.

Etats de surface des pointes optiques

La figure 4.12 présente l'état de surface des pointes optiques obtenues pour les deux types d'attaque chimique (simple et avec gaine). L'état de surface détermine la qualité des dépôts successifs (MgF_2, Ni-Cr et Al) réalisés lors de l'étape de métallisation (section 4.1.3 page 79). Si la surface de la pointe optique est trop rugueuse, le dépôt est de mauvaise qualité et conduit à la formation d'une couche d'aluminium présentant des trous. La pointe optique métallisée présente alors des fuites de lumière latérales parasites. Dans notre cas, l'état de surface des pointes optiques présente un aspect en forme de "peau d'orange", visiblement plus atténué pour les pointes optiques faites par attaque chimique avec gaine (figure 4.12.c-d). La caractérisation

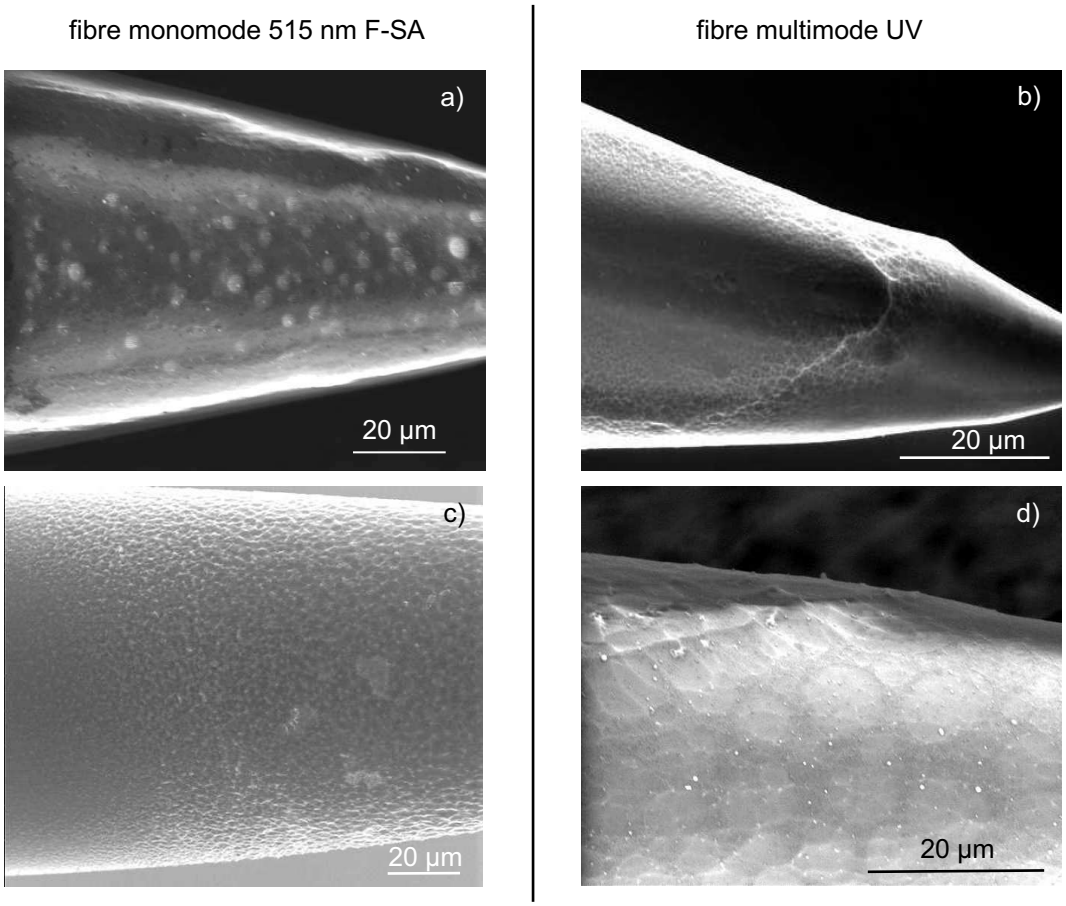

FIG. 4.12 – *Images MEB présentant l'état de surface des pointes optiques obtenues par attaque chimique simple (a-b) et par attaque chimique avec gaine (c-d) pour les deux types de fibre utilisées : fibre monomode 515 nm F-SA et fibre multimode UV. Les conditions expérimentales sont identiques dans chaque cas : température ambiante et huile de silicone utilisée.*

optique faite après la métallisation (section 4.2.1 page 83) montre qu'en moyenne 60 % des pointes optiques sont de "bonnes" pointes.

La fabrication des pointes optiques par attaque chimique avec gaine à partir des deux types de fibre a montré au cours de cette thèse sa reproductibilité, ce qui nous a permis de fabriquer les sondes actives fluorescentes (chapitre 5).

Influence de l'épaisseur de MgF_2 déposée

Les pointes optiques fabriquées par attaque chimique présentent un petit désavantage : l'extrémité de la pointe optique est trop "pointue" (figure 4.10.d), ce qui rend difficile la formation d'une ouverture sub-longueur d'onde par métallisation. Pour pallier ce problème, nous réalisons un méplat artifiel avant la métallisation en déposant une couche de Fluorure de Magnésium (MgF_2)[37]. Ce dépôt a pour effet de "grossir" l'extrémité de la pointe ce qui rend ensuite possible la métallisation par ombrage.

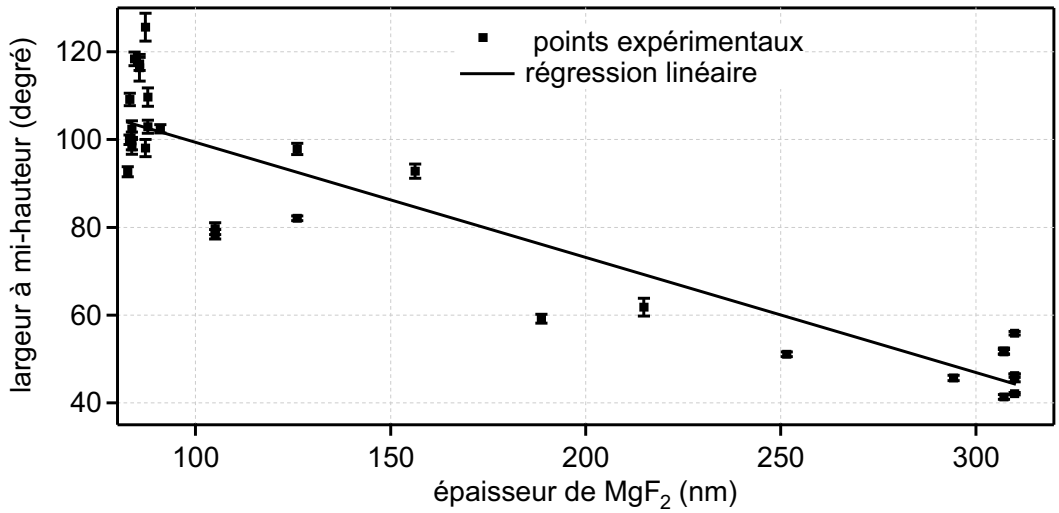

FIG. 4.13 – *Influence de l'épaisseur de MgF_2 déposée avant la métallisation sur la largeur à mi-hauteur du profil angulaire d'émission d'une pointe optique. Les pointes optiques présentant ces résultats sont réalisées par attaque chimique avec gaine. Les points expérimentaux sont ajustés par une droite d'équation y=ax+b (a=-0.26 et b= 125.6).*

L'épaisseur de MgF_2 déposée a une influence sur le profil d'émisson angulaire de la pointe optique (section 4.2.1 page 83). Pour illuster cela, la figure 4.13 présente la largeur à mi-hauteur de ce profil pour une épaisseur comprise entre 80 et 310 *nm*. Cette largeur à mi-hauteur suit en plus ou moins bon accord un profil linéaire en

[37]Cette méthode nous a été suggéré par K. Karraï (Munich).

fonction de l'épaisseur de MgF_2 déposée. Obermüller *et al.* ont montré que pour des ouvertures sub-longueur d'onde supérieures à 100 nm, la largeur à mi-hauteur du profil d'émission angulaire est proportionnelle au diamètre de l'ouverture [Obe95]. Cela prouve donc dans notre cas qu'il est possible de contrôler le diamètre de l'ouverture sub-longueur par l'épaisseur de MgF_2 que l'on dépose. Des travaux en cours de réalisation sont en train de confirmer cette analyse, et par la même occasion d'effectuer une calibration plus fine, en reliant la largeur à mi-hauteur du profil d'émission angulaire avec le diamètre de l'ouverture mesurée par imagerie MEB. Dans le cadre de la réalisation des sondes actives fluorescentes, la pointe optique est recouverte d'une épaisseur de MgF_2 comprise entre 80 et 90 nm, ce qui donne une ouverture d'environ 150 nanomètres.

Chapitre 5

Sondes actives à base d'une nanoparticule semiconductrice : concept et réalisation

Sommaire

5.1 Choix de la fibre optique 94
5.1.1 Fluorescence de la fibre monomode 515 nm F-SA 94
5.1.2 Fibre multimode UV 96
5.1.3 Emission temporelle en champ lointain 99
5.2 Réalisation de la sonde active 100
5.2.1 Introduction 100
5.2.2 Sonde active à base de nanoparticules semiconductrices . 100
5.2.3 Protocole expérimental 102
5.2.4 Analyse du dépôt de PMMA sur la pointe optique par MEB 102
5.3 Dispositif expérimental de caractérisation 104
5.3.1 Montage expérimental 104
5.3.2 Choix du mode de collection 106
5.4 Propriétés optiques de la sonde active 107
5.4.1 Influence de la concentration 107
5.4.2 Etude d'une sonde active "faiblement" concentrée 109
5.4.3 Etude d'une sonde active "fortement" concentrée 113
5.4.4 Amélioration du protocole expérimental 117

La microscopie optique en champ proche (NSOM) permet de sonder optiquement à une échelle sub-longueur d'onde les propriétés physico-chimiques des surfaces. Dans le cadre du NSOM à ouverture, la fibre optique classique effilée métallisée est la sonde traditionnelement utilisée. Toutefois, la taille de l'ouverture optique limite la résolution spatiale disponible, soit au mieux 50 nm, voire 30 nm dans des cas très spécifiques [Nab02, Mat03]. Pour outrepasser cette limite, un concept prometteur consiste à fonctionnaliser une sonde NSOM à température ambiante, par greffage

à leur extrémité de nano-objets fluorescents (molécules, cristaux organiques, nanoparticules semiconductrices, ...). La mise au point d'une telle source devrait donner accès à des études optiques et spectroscopiques offrant une résolution spatiale déterminée par la taille du nano-objet et offrir à la microscopie NSOM les performances nécessaires et suffisantes pour en faire une technique puissante d'analyse et de recherche nano-optiques.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons élaboré un concept et mis au point un protocole expérimental pour la réalisation de sondes actives fluorescentes à base de nanoparticules de CdSe individuelles. Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes étapes que nous avons franchies pour obtenir nos sondes actives : choix de la pointe substrat, "greffage" en bout de pointe d'un nombre infime de nanoparticules semiconductrices et enfin caractérisation spectrale et temporelle de la sonde active. Ces différentes phases ont pris une part importante dans ce travail de thèse afin de rendre reproductible le procédé.

5.1 Choix de la fibre optique

La détection d'objets fluorescents nanométriques individuels (molécules organiques, nanoparticules semiconductrices, ...) par microscopie de fluorescence nécessite de prendre plusieurs précautions si l'on veut étudier leurs propriétés de manière confortable. Un montage optique sensible, une dispersion assez faible des objets ainsi qu'un substrat adapté sont autant de paramètres clés qu'il ne faut pas négliger. Si le substrat présente une fluorescence parasite dans la gamme spectrale de collection étudiée, celle-ci doit être négligeable devant le signal de fluorescence émis par un objet individuel (typiquement quelques milliers de photons détectés par seconde). Autrement dit, le bruit de fond parasite doit être minimisé pour avoir un rapport signal sur bruit le plus grand possible.

Dans le cadre de la réalisation de sondes actives fluorescentes, le problème est identique. Le choix du substrat, c'est à dire la fibre optique, s'avère être un paramètre important pour le contraste. Nous précisons ici que les nanoparticules de CdSe sont excitées avec la raie 458 nm d'un laser Argon-Krypton (modèle Stabilite 2018, Spectra Physics) et que leur photoluminescence est collectée sur une gamme spectrale comprise entre 540 et 620 nm.

5.1.1 Fluorescence de la fibre monomode 515 nm F-SA

Afin de pouvoir détecter la photoluminescence émise par une nanoparticule individuelle de CdSe en bout de pointe, le bruit de fond, provenant principalement de la fluorescence parasite, doit être minimisé. Initialement, nous avons utilisé la fibre optique monomode 515 nm F-SA (Newport). Nous avons constaté qu'à la longueur d'onde d'excitation utilisée (458 nm), cette fibre optique présente une fluorescence assez importante, que nous appellerons autofluorescence dans la suite de ce chapitre,

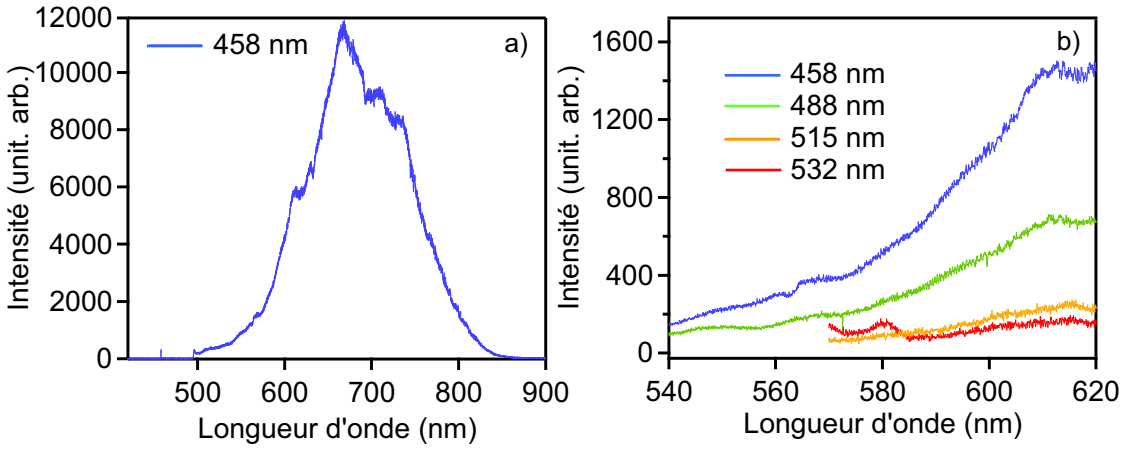

FIG. 5.1 – *a) Autofluorescence émise par la fibre monomode 515 nm F-SA pour une longueur d'onde d'excitation de 458 nm, pour une puissance injectée d'environ 320 μW et une longueur de 70 cm. Le temps d'intégration est de 1 s. b) Evolution de l'autofluorescence sur la gamme spectrale de détection (540-620 nm) de la fibre optique monomode 515 nm F-SA en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour une puissance injectée de 300 μW. Les spectres sont intégrés 1 s.*

sur une large gamme spectrale (500-850 nm). La figure 5.1.a. présente cette autofluorescence émise par la fibre optique monomode 515 nm F-SA pour une longueur (70 cm) et une puissance injectée (320 μW) habituellement utilisées. Au fur et à mesure que la raie laser se propage dans le cœur de la fibre, les dopants[38] présents dans le cœur de la fibre absorbent cette longueur d'onde et émettent une autofluorescence qui se propage également dans la fibre optique.

En augmentant la longueur d'onde d'excitation, on constate que l'autofluorescence de la même fibre optique est nettement plus faible, ce qui traduit le fait que les dopants possèdent une absorption qui augmente lorsque la longueur d'onde diminue. Cette observation est illustrée sur la figure 5.1.b sur la gamme spectrale de collection allant de 540 à 620 nm pour une puissance injectée (300 μW) et un temps d'intégration identiques (1 s).

Cette autofluorescence a dans un premier temps grandement limité la détection de la photoluminescence émise par un nombre limité de nanoparticules de CdSe en bout de pointe. Nous avons donc cherché une fibre optique mieux adaptée à notre longueur d'onde d'excitation.

[38]Les dopants permettent d'augmenter l'indice de réfraction du cœur par rapport à celui de la gaine optique pour pouvoir guider la lumière, voir section 4.1.1 page 69.

5.1.2 Fibre multimode UV

Contrairement aux fibres optiques faites pour le visible, les fibres optiques conçues pour l'ultraviolet (UV) présentent un cœur dépourvu de dopants ce qui limite grandement leur autofluorescence. Nous avons choisi d'utiliser une fibre optique multimode UV (référence AS10/125UVA, Fibertech) dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau 4.1 page 71. Le cœur de la fibre (10 μm) est composé de silice pure tandis que la gaine optique contient du fluor pour satisfaire la condition $n_{coeur} > n_{gaine}$ nécessaire pour guider la lumière.

La figure 5.2.a compare l'autofluorescence émise par la fibre monomode 515 nm F-SA et la fibre multimode UV pour une puissance injectée (320 μW) et une longueur (70 cm) identiques. Dans ce cas de figure, l'intensité intégrée de l'aufluorescence émise par la fibre multimode UV est 80 fois plus faible que celle émise par la fibre monomode 515 nm F-SA. Le peu d'autofluorescence émise par la fibre multimode UV provient essentiellement des dopants présents dans la gaine optique. Pour injecter la lumière dans la fibre optique, la raie laser est focalisée à l'aide d'un objectif ($\times$10, 0.25, Prior) sur la face préalablement clivée de la fibre (voir section 4.1.1 page 71). Une faible partie de la lumière est couplée à la gaine optique sur les dix premiers centimètres de la fibre optique, ce qui excite les dopants. Une faible proportion de la fluorescence émise par les dopants se trouve alors guidée par la fibre optique.

Afin de limiter le couplage de la raie laser d'excitation dans la gaine optique de la fibre, lors de l'injection, nous avons modifié la face clivée de la fibre. Le principe est décrit sur la figure 5.3.a-b. L'idée consiste à métalliser la gaine optique sur la face clivée de la fibre pour en réduire le couplage de la lumière. On procède pour cela en deux étapes :

- *Dépôt d'une couche d'aluminium* (figure 5.3.a) : la fibre optique est dénudée, clivée puis nettoyée à l'acétone pour enlever tout résidu de gaine plastique. Elle est ensuite placée dans l'évaporateur utilisé pour la métallisation des pointes optiques (section 4.1.3 page 79). La face clivée est positionnée perpendiculairement au flux (θ=– 90° sur la figure 4.6). Une couche d'aluminium d'épaisseur 100 nm est déposée.

- *Sublimation de l'aluminium* (figure 5.3.b) : cette étape consiste à enlever l'aluminium présent sur le cœur de la fibre. Pour ce faire, on injecte une raie laser pulsée (532 nm, modèle Continuum Minilite I, taux de répétition : 15 Hz, puissance crête : 12 mJ, largeur temporelle : 3-5 ns) à l'autre extrémité de la fibre optique. Sous l'effet de la puissance du laser, l'aluminium présent sur le cœur se sublime pour ne laisser sur la face clivée de la fibre qu'une couronne métallique recouvrant la gaine optique.

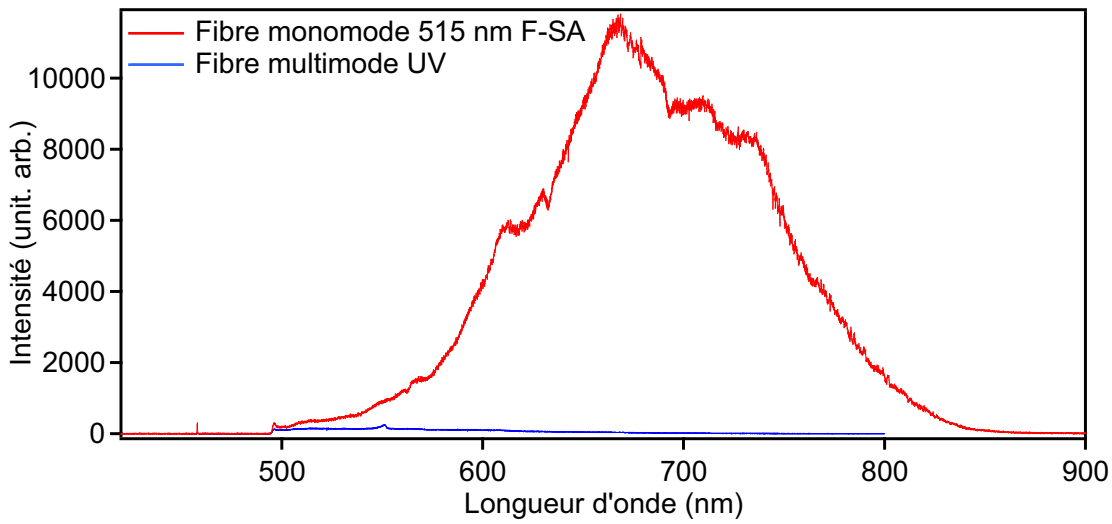

FIG. 5.2 – *a) Comparaison de l'autofluorescence émise par la fibre optique monomode 515 nm F-SA (courbe rouge) et par la fibre optique multimode UV (courbe bleue) pour une puissance injectée ($\simeq$ 320 μW) et une longueur ($\simeq$ 70 cm) identiques. Les spectres sont intégrés 1 s.*

Deux caractérisations simples permettent de s'assurer que le cœur de la fibre est exempt de métal. La première consiste à visualiser la face clivée métallisée sous binoculaire. On vérifie ainsi que la raie laser injectée à l'autre extrémité de la fibre optique en sort. La deuxième caractérisation consiste à injecter la raie laser d'excitation (458 nm) par la face clivée de la fibre optique. En faisant le rapport de l'intensité de la lumière mesurée à la sortie de la fibre optique et à l'entrée de l'objectif, on détermine l'efficacité du couplage de la lumière dans la fibre optique. On obtient un couplage d'environ 75 à 80 %, ce qui est à peine inférieur à ce que l'on obtient lorsque la fibre optique n'est pas métallisée (80-85 %).

La métallisation de la gaine optique a un impact non négligeable sur l'autofluorescence émise par les dopants présents dans la fibre optique multimode UV. La figure 5.3.c. présente l'autofluorescence émise par la fibre avant et après la métallisation de la face clivée pour une puissance injectée (307 μW) et une longueur (70 cm) identiques. La fibre multimode UV possède une autofluorescence 7 fois plus faible sur la gamme spectrale de collection (540-620 nm) lorsqu'elle est métallisée, ce qui confirme qu'il faut bel et bien minimiser l'injection de lumière dans la gaine optique. En résumé, l'intensité intégrée d'autofluorescence est 160 fois plus faible pour la fibre multimode UV "métallisée" qu'une fibre monomode 515 nm F-SA sur la gamme de collection (540-620 nm). Cette amélioration substantielle nous a permis de développer la nano-source de lumière comme on le verra par la suite.

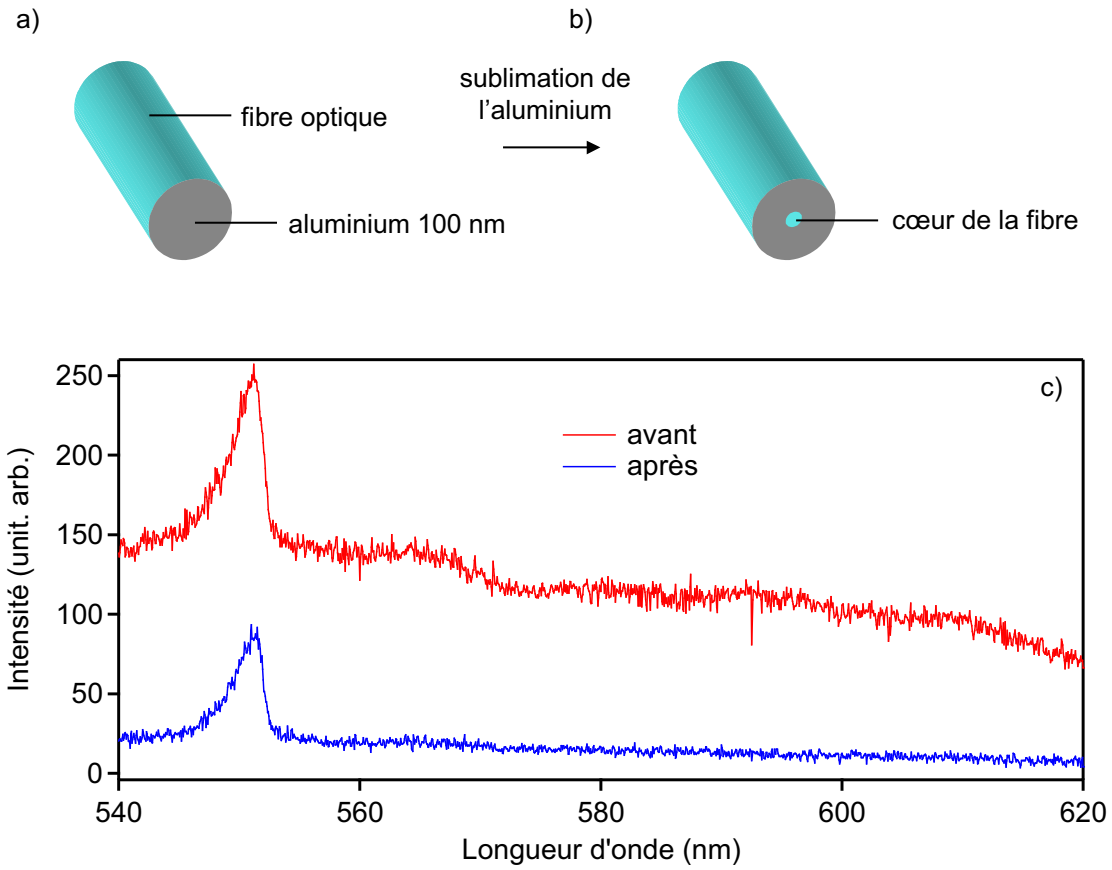

FIG. 5.3 – *Modification de la face clivée de la fibre optique pour réduire l'autofluorescence de la fibre multimode UV. a) Première étape : dépôt d'une couche d'aluminium d'épaisseur 100 nm sur la face clivée de la fibre optique. b) Deuxième étape : sublimation de l'aluminium présent sur le cœur de la fibre (voir explications dans le texte). c) Comparaison de l'autofluorescence émise par la fibre multimode UV sur la gamme spectrale de collection (540-620 nm) avant et après métallisation de la gaine optique. Les paramètres utilisés sont : puissance injectée de* $\simeq 307\ \mu W$*, longueur de fibre de 70 cm et temps d'intégration de 1 s.*

5.1.3 Emission temporelle en champ lointain

Les pointes optiques métallisées utilisées pour la réalisation de sondes actives fluorescentes sont faites à partir d'une fibre optique multimode. Plusieurs modes guidés se propagent dans la fibre optique (environ 14 modes guidés à 458 *nm* pour la fibre UV d'après la relation 4.2), mais seul le mode fondamental est transmis à la sortie de la pointe optique métallisée [Hec00]. Cependant, les battements de modes qui se produisent lors de la propagation de la lumière sont susceptibles de générer des fluctuations plus ou moins importantes sur l'intensité émise en sortie de pointe, ce qui se répercuterait sur l'émission de la sonde active fluorescente. En immobilisant correctement la pointe optique UV longue d'environ 70 *cm* sur notre plan de travail, les battements de mode ne se produisent que sous l'effet de l'agitation thermique et sont donc minimisés.

Nous avons vérifié du point de vue temporel l'intensité transmise en champ lointain par plusieurs pointes optiques UV métallisées. Le principe de la mesure consiste à placer une pointe optique dans la sphère intégratrice d'un mesureur de puissance (modèle 13PDC001, Melles Griot) et à acquérir le signal sur un ordinateur via une carte d'acquisition rapide (modèle BNC-2110, National Instruments). La figure 5.4 présente un exemple de l'intensité transmise en champ lointain à 458 *nm* par une pointe optique UV métallisée sur une période de 30 *min*. Sur cette exemple, la pointe optique transmet une intensité moyenne de 54.4 *nW* avec une déviation standard de 1.4 *nW*, et ne présente pas de grosses fluctuations chaotiques. D'une manière générale, on constate sur l'ensemble des pointes optiques UV analysées que

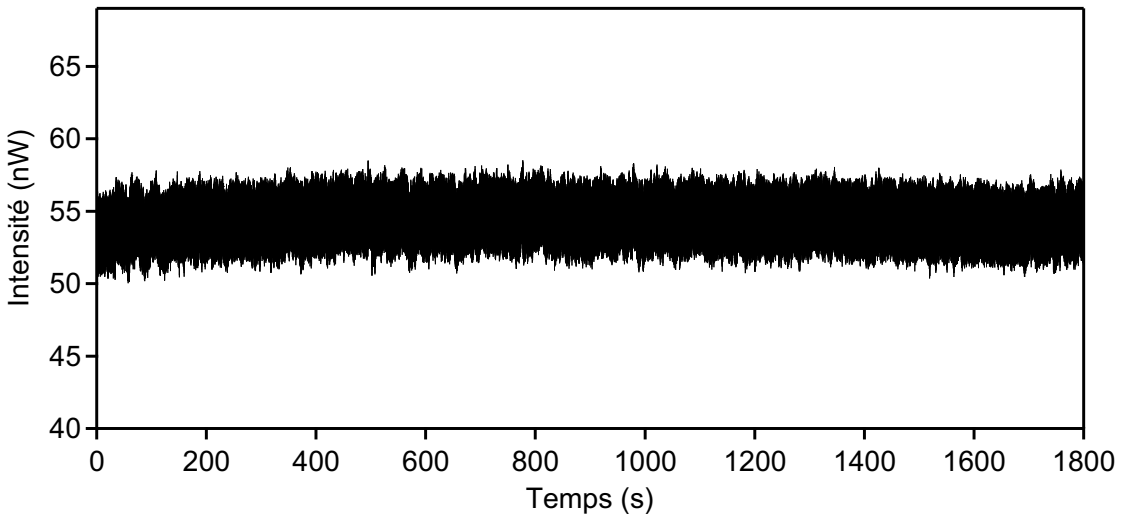

FIG. 5.4 – *Intensité transmise (λ=458 nm) en champ lointain d'une pointe optique UV métallisée du point de vue temporel (résolution : 10 ms). La pointe optique UV a un facteur de transmission de 0.1 %. L'intensité moyenne transmise vaut 54.4 nW et la déviation standard 1.4 nW.*

les fluctuations d'intensité transmise en champ lointain n'excèdent pas 5 %.

5.2 Réalisation de la sonde active

5.2.1 Introduction

Depuis sa première réalisation en 1984 par Pohl *et al.* [Poh84], la microscopie optique en champ proche (NSOM) a su trouver une place au sein des différents domaines de recherche comme la photofabrication, la spectroscopie, et bien d'autres encore, en apportant une meilleure résolution que celle offerte par la microscopie traditionnelle. Pour le NSOM à ouverture, une ouverture sub-longueur d'onde, qui s'obtient en effilant et en métallisant une fibre optique (section 4.1.2 page 72), illumine l'échantillon et collecte l'information champ proche. Théoriquement, la réalisation d'une ouverture sub-longueur d'onde très petite permettrait de confiner la lumière sur quelques nanomètres et ainsi de parvenir à une grande résolution. Malheureusement, une limite pratique d'environ 30 nm en résolution apparait. En fait, la profondeur de pénétration[39] de la lumière dans la couche métallique, qui recouvre la pointe optique, donne une limite fondamentale sur la taille effective de l'ouverture [Nov95].

Une alternative possible pour dépasser cette limite pratique consiste à réaliser une sonde active fluorescente locale. Dans ce schéma, un émetteur actif sub-longueur d'onde (un atome, une molécule, une nanoparticule semiconductrice, ...) remplace l'ouverture et agit comme une source de lumière localisée. Cette technique présente l'avantage que l'interaction de l'émetteur avec l'échantillon s'effectue sur une région localisée plus petite que l'ouverture de la pointe optique, ce qui ouvre ainsi la perspective d'obtenir une résolution optique comparable à la taille de l'objet. Les premières réalisations expérimentales de sondes actives ont commencé dés 1994 dans le groupe de Kopelmann *et al.* [Kop94]. Une présentation détaillée des diverses réalisations expérimentales se trouve dans la section 1.3.2 page 17.

5.2.2 Sonde active à base de nanoparticules semiconductrices

Au cours de cette thèse, nous avons choisi de réaliser la sonde active fluorescente à base de nanoparticules semiconductrices de CdSe individuelles. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, les nanoparticules semiconductrices de CdSe ont l'avantage d'être de petits objets (1 à 5 nm) dont l'émission à température ambiante est relativement plus stable que celle d'objets moléculaires. La taille nanométrique de ces objets représente cependant une difficulté technique majeure car il faut pouvoir rapporter de manière reproductible en bout de pointe un émetteur unique tout en conservant ses propriétés d'émission. Nous avons donc exploité deux pistes susceptibles de répondre à ce besoin :

[39] Cette profondeur de pénétration correspond à l'épaisseur de peau du métal, soit environ 7 nm pour l'aluminium à 633 nm.

- *greffage chimique de l'émetteur* : après dispersion des nanoparticules semiconductrices sur une lamelle de verre, leur photoluminescence est cartographiée à température ambiante avec le microscope . Cette étape permet de sélectionner une nanoparticule "intéressante". Ensuite, l'idée consiste à approcher de manière controlée une pointe optique métallisée vers cette nanoparticule à l'aide du mécanisme d'asservissement en hauteur du NSOM jusqu'à établir une liaison chimique avec la nanoparticule de CdSe préalablement fonctionnalisée. C'est cette piste que nous avons exploré en premier.

  Malheureusement, nous n'avons pas pu concrétiser cette idée pour une simple et bonne raison : l'utilisation de notre microscope en réflexion[40] n'a pas permis d'observer et de repérer les nanoparticules de CdSe dispersées sur une lamelle de verre. Plusieurs explications sont possibles : d'une part, l'ouverture numérique du miroir de collection est trop faible (NA=0.25) pour détecter le peu de photons émis en réflexion par une nanoparticule de CdSe. En effet, le diagramme de rayonnement d'une nanoparticule de CdSe sur une lame de verre montre que 86 % des photons sont émis dans le verre et seulement 14 % dans l'air. De plus, le probable effet d'ombrage de la pointe sur la nanoparticule et l'utilisation à l'époque de la fibre fluorescente (fibre monomode F-SA 515) limite encore un peu plus sa détection. D'autre part, il faut garder à l'esprit que les nanoparticules de CdSe sont très sensibles aux réactions d'oxydation lors qu'elles ne sont pas protégées de l'air ambiant. Dans ce cas, le photoblanchiment d'une nanoparticule de CdSe est très rapide, de l'ordre de quelques dizaines de secondes, ce qui complique encore un peu plus leur détection. Cette idée reste cependant réalisable en utilisant un microscope en transmission[41] et en protégeant individuellement les nanoparticules semiconductrices, par exemple en synthétisant une coquille de silice autour de la nanoparticule [Ger01].

- *émetteurs dans une matrice polymère* : l'idée consiste à déposer sur une pointe optique métallisée une couche de polymère (PMMA) incluant les nanoparticules de CdSe. Cette technique s'inspire des travaux de Shubeita *et al.* [Shu02, Shu03] qui ont réalisé des sondes actives fluorescentes à base d'objets nanométriques (molécules et nanoparticules semiconductrices) pour des expériences de transfert résonnant d'énergie de fluorescence (FRET)[42]. Dans leur cas, le nombre d'émetteurs rapportés en bout de pointe est très élevé (entre 1000 et 10000). Cependant, en contrôlant la concentration des nanoparticules de CdSe dans le PMMA, on peut espérer ne mettre qu'une seule nanoparticule de CdSe sur la zone d'ouverture de la pointe optique. Cette technique présente

[40]Une description détaillée du microscope en réflexion est présentée dans la référence [Bru01] ainsi que dans la thèse de Mickaël Brun [Bru02].

[41]Le développement d'un microscope en transmission adapté à notre besoin est présenté dans l'annexe A.

[42]Fluorescence Resonance Energy Transfer.

le gros avantage, comme nous le verrons un peu plus loin, de protéger les nanoparticules de la photooxydation. Néanmoins, il reste une incertitude quant à la position de l'émetteur sur l'ouverture optique de la pointe.

5.2.3 Protocole expérimental

Nous avons donc choisi de réaliser nos sondes actives fluorescentes en déposant une couche de PMMA incluant les nanoparticules de CdSe (nanocristaux CdSe/ZnSe ou nanorods CdSe/ZnS) sur une pointe optique métallisée. Les pointes optiques utilisées lors de cette mise en œuvre sont fabriquées à partir de la fibre multimode UV par attaque chimique avec gaine. Après métallisation, l'ouverture en bout de pointe optique avoisine 150 nm. La concentration du PMMA en solution, qui détermine l'épaisseur de la couche déposée sur la pointe et la concentration de nanoparticules de CdSe dans le PMMA sont les deux paramètres ajustables de cette expérience. Le protocole expérimental est détaillé sur la figure 5.5. Il se décompose en deux étapes :

- *préparation des solutions* (figure 5.5 a-b) : dans un premier temps, la solution mère de nanocristaux cœur-coquille (CdSe/ZnSe) de concentration C_0 ($\simeq 5$ mg/mL) stockés dans le chloroforme ($CHCl_3$), est diluée plusieurs fois ($C_0/100$, $C_0/500$, $C_0/2500$ ...). Cette dilution permet d'ajuster la densité surfacique de nanocristaux qui sont rapportés à l'extrémité de la pointe optique substrat. Dans un deuxième temps, le PMMA dissous dans le chloroforme est ajouté à chaque solution diluée de nanocristaux (0.005 à 0.01 % en masse) dans un rapport 1 :100, puis passé au bain à ultrasons pour homogénéiser le mélange. Cette préparation est identique pour les nanorods (CdSe/ZnS).

- *dépôt de la couche de PMMA* (figure 5.5 c-d) : la pointe optique métallisée est positionnée sur une platine de translation manuelle (précision 10 μm, Melles Griot). La pointe optique est trempée dans le mélange PMMA-nanoparticules puis retirée à une vitesse d'environ 100 $\mu m/s$. Après évaporation du chloroforme, une fine couche de PMMA colorée de nanoparticules de CdSe recouvre la pointe optique métallisée comme l'illustre la figure 5.5.e.

5.2.4 Analyse du dépôt de PMMA sur la pointe optique par MEB

L'imagerie MEB a permis d'observer plusieurs pointes optiques métallisées avant et après le dépôt d'une couche de PMMA colorée de nanoparticules semiconductrices de CdSe. Une analyse optique préalable[43] montre que chaque sonde active présente

[43] Le principe de l'analyse optique d'une sonde active fluorescente est détaillée dans le paragraphe suivant.

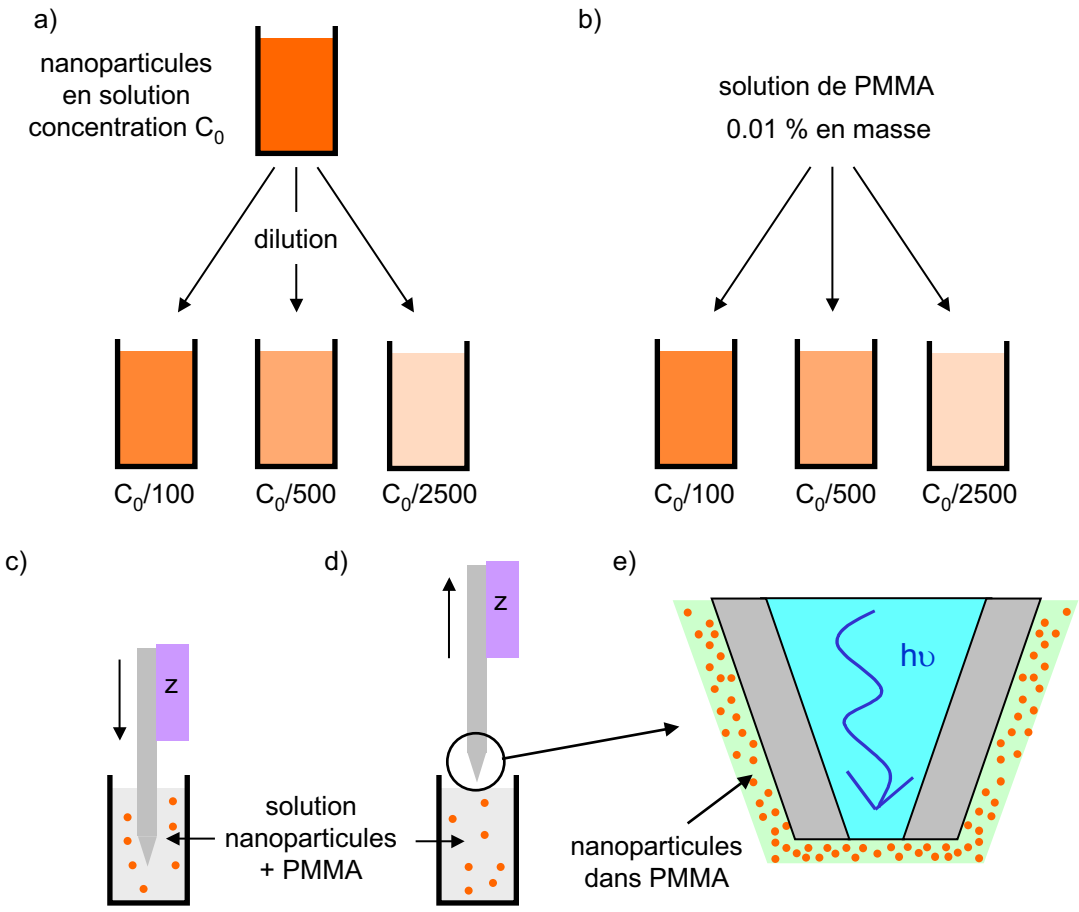

FIG. 5.5 – *Principe de réalisation de la sonde active fluorescente à base de nanoparticules semiconductrices de CdSe. a) Préparation de solutions diluées de nanoparticules semiconductrices de CdSe à partir de la solution mère de concentration C_0. b) Ajout de PMMA dans chaque solution diluée (0.005 à 0.01 % en masse). c-d) Une pointe optique métallisée est brièvement trempée puis retirée d'une solution diluée. Après évaporation du solvant, une fine couche de PMMA ($<$ 30 nm) colorée de nanoparticules de CdSe recouvre la pointe optique (e).*

une photoluminescence issue des nanoparticules semiconductrices présentes en bout de pointe. Cette étape confirme ainsi que chaque pointe optique métallisée est bel et bien recouverte d'une couche de PMMA incluant les nanoparticules. Comme le PMMA est un polymère isolant, on observe après le dépôt une accumulation de charges sur la pointe optique durant l'acquisition de l'image MEB. L'épaisseur de la couche déposée n'excède pas 30 nm. De plus, en comparant l'extrémité de la pointe optique avant et après le dépôt, on n'observe pas la formation d'une "goutte", ce qui provient essentiellement du fait que le pourcentage massique de PMMA en solution est très faible (0.005 à 0.01 % en masse).

5.3 Dispositif expérimental de caractérisation

Après chaque dépôt, l'analyse de la photoluminescence émise par la sonde active permet d'estimer semi-quantitativement le nombre de nanoparticules de CdSe actives. Dans le cas d'une sonde active ne comportant que quelques émetteurs actifs, cette caractérisation nécessite un montage optique optimisé pour la détection d'objets uniques. Comme nous l'avons mentionné dans le premier paragraphe, la pointe optique présente une autofluorescence très faible, ce qui rend possible l'observation de la photoluminescence d'une nanoparticule avec un bon contraste.

5.3.1 Montage expérimental

La figure 5.6 décrit le disposif expérimental de caractérisation de la sonde active. Les nanoparticules semiconductrices de CdSe sont excitées avec la raie 458 nm d'un laser Argon-Krypton. Un filtre laser passe-bande (458 nm, $\pm$ 4.4 nm, Coherent) supprime les raies plasmas issues du laser et une pellicule séparatrice réfléchit 10% de ce faisceau sur l'objectif ($\times$10, NA=0.25, Prior). La raie laser est injectée dans une fibre optique multimode UV préalablement métallisée sur sa face clivée (voir section 5.1.2 page 96), dont l'efficacité de couplage avoisine 80 %. Cette fibre optique est connectée à la sonde active fluorescente par un coupleur de fibre (Camsplice, Corning Cable Systems). Les deux fibres à connecter, après avoir été dénudées et clivées, sont introduites de chaque côté du coupleur jusqu'à ce qu'elles se touchent. Le coupleur est ensuite resserré de manière à immobiliser les fibres. Le couplage est favorisé par la présence de gel d'indice, dont l'efficacité de couplage approche 90 %. Les nanoparticules de CdSe présentes en bout de pointe sont ainsi excitées (encart en bas à droite sur la figure 5.6).

Deux modes de détection sont possibles pour collecter la photoluminescence émise par les nanoparticules de CdSe. Nous distinguerons ces modes dans la suite de ce paragraphe en les appelant mode "réflexion" et mode "transmision" :

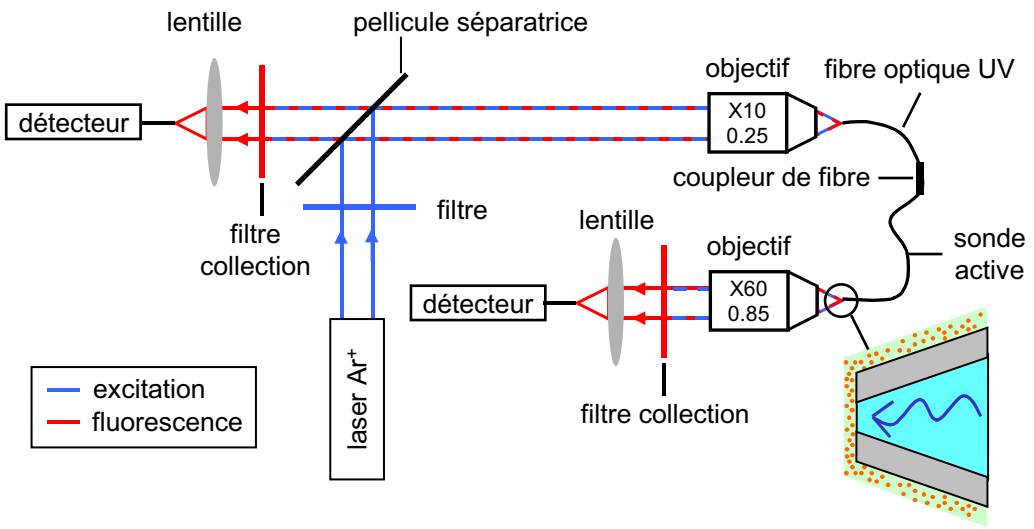

FIG. 5.6 – *Dispositif expérimental de caractérisation de la sonde active fluorescente. Le chemin optique parcouru par l'excitation laser (en bleu) et par la fluorescence (en rouge) est détaillé dans le texte. Deux voies sont possibles pour collecter la photoluminescence émise par les nanoparticules de CdSe : soit en mode "réflexion", c.-à-d. en collectant la photoluminescence par la pointe optique, soit en mode "transmission", c.-à-d. en collectant la photoluminescence par l'objectif (×60, NA=0.85, Newport).*

- *mode "réflexion"* : la photoluminescence des nanoparticules de CdSe est collectée via la sonde active. Après avoir passé la pellicule séparatrice (90 %) et le filtre passe-bande de collection (modèle HQ 582 *nm*, ± 45 *nm*, Chroma Technology Corp.) pour supprimer le faiscceau d'excitation, le signal de fluorescence est détecté soit par une photodiode à avalanche (APD) pour une analyse temporelle soit par un spectromètre pour l'analyse spectrale.

- *mode "transmission"* : la photoluminescence est directement collectée par un objectif (×60, NA=0.85, Newport) puis filtrée par le filtre passe-bande de collection avant d'être détectée soit par l'APD soit par le spectromètre. Ce mode possède le gros avantage de s'affranchir des propriétés de collection de la pointe optique nécessaires dans le mode "réflexion".

En mode "transmission", la sonde active fluorescente est placée au foyer de l'objectif Newport. Pour ce réglage, on utilise la raie laser 647 *nm* délivrée par le laser Argon-Krypton. Cette raie laser n'est pas absorbée pas les nanoparticules de CdSe présentes en bout de pointe ce qui permet d'éviter la photooxydation qui conduit au

photoblanchiment des nanoparticules. Une platine de translation tridimensionnelle[44] (Gold series Modèle MDE 122 Elliot Martock Flexure Stage Injecter, précision : 0.1 μm) permet d'ajuster la position de la sonde en vérifiant que le faisceau sortant de l'objectif est correctement collimaté (diamètre de 4 mm). La distance de travail de l'objectif ($\simeq$ 1 mm) est suffisamment grande pour pouvoir effectuer ce réglage sans risquer d'abîmer mécaniquement la sonde active. Après cette étape, on injecte la raie laser 458 nm pour caractériser la sonde active.

5.3.2 Choix du mode de collection

L'efficacité de collection de la photoluminescence émise par les nanoparticules de CdSe est très différente pour les deux modes de détection. La figure 5.7 illustre cette différence en présentant les spectres de photoluminescence émise par une sonde active à base de nanorods (CdSe/ZnS, concentration $C_0/100$ soit 0.1 mg/mL) collectés en mode "réflexion" (courbe bleu) et en mode "transmission" (courbe rouge) dans les mêmes conditions d'excitation (1 kW/cm^2). On constate qu'aucun signal n'est détecté en mode "réflexion" malgré le nombre élevé (entre 1000 et 10000 objets) de nanorods actifs présents en bout de pointe. Comme nous le montrerons dans la suite de ce chapitre, seul le mode "transmission" permet de détecter la présence d'une particule unique sur l'ouverture de la pointe optique.

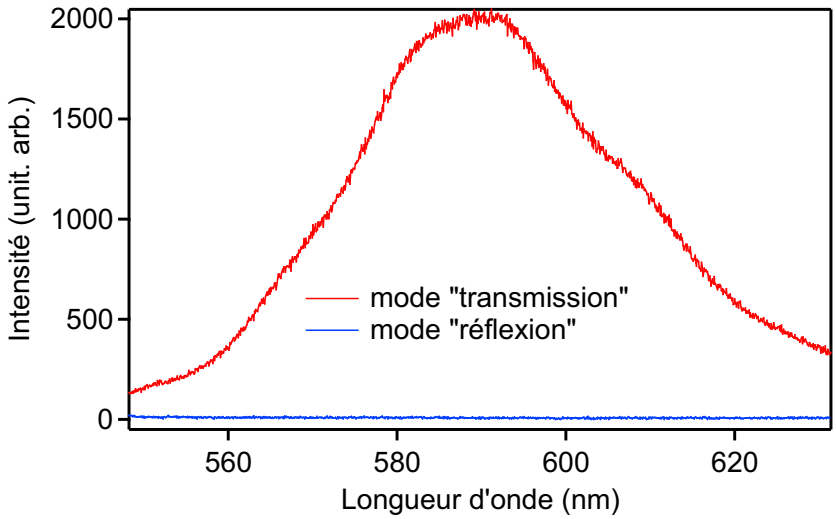

FIG. 5.7 – *Spectres de photoluminescence d'une sonde active fluorescente collectés en mode "reflexion" et en mode "transmission". La sonde active fluorescente est réalisée à partir d'une solution de nanorods (CdSe/ZnS) de concentration $C_0/100$ avec C_0=10 mg/mL. Les paramètres utilisés pour les deux modes de collection sont : densité d'excitation de 1 kW/cm^2, temps d'intégration de 1s, transmission de la pointe optique de 2.5 %. On constate qu'aucun signal n'est détecté en mode "réflexion".*

[44] Il s'agit en réalité du système utilisé pour injecter la lumière dans une fibre (section 4.1.1 page 71) que nous utilisons en sens inverse pour collimater le spot de lumière émise par la sonde active fluorescente.

5.4 Propriétés optiques de la sonde active

5.4.1 Influence de la concentration

La concentration de nanoparticules de CdSe dans la solution de PMMA détermine lors du dépôt le nombre d'émetteurs actifs présents sur l'ouverture de la pointe optique métallisée. En ajustant cette concentration, on peut ainsi ne mettre qu'un nombre infime (voire une seule) de nanoparticules de CdSe en bout de pointe. Une exigence importante doit pour cela être pleinement satisfaite : pour chaque dépôt, on utilise une nouvelle pointe optique métallisée, ce qui impose d'avoir en sa possession un nombre important de pointes optiques métallisées dont les caractéristiques (transmission, taille de l'ouverture, ...) sont similaires. Le procédé de fabrication des pointes optiques métallisées [45] satisfait à cette condition. Les pointes optiques utilisées pour la réalisation de sondes actives fluorescentes ont une ouverture d'environ 150 nm et un coefficient de transmission compris entre 10^{-3} et 10^{-2}.

Après chaque dépôt, la sonde active fluorescente est caractérisée spectralement en mode "transmission" (figure 5.6). La figure 5.8 compare les spectres de photoluminescence émise par une sonde active à base de nanorods de CdSe/ZnS pour deux concentrations différentes. La concentration initiale C_0 de la solution mère de nanorods vaut 10 mg/mL. Pour une concentration de nanorods en solution dans le PMMA de 4 $\mu g/mL$ ($C_0/2500$), le spectre de photoluminescence de la sonde active (figure 5.8.a) présente une largeur à mi-hauteur de 39.6 nm centrée sur 586.9 nm. Ce spectre est comparable au spectre de photoluminescence d'une solution de nanorods de CdSe/ZnS, dont la largeur à mi-hauteur du spectre est lié à la dispersion de taille des nanorods. Cette indication permet donc d'affirmer que le nombre d'émetteurs actifs en bout de pointe est relativement élevé.

En diminuant la concentration d'un facteur 5 (soit $C_0/12500 = 0.8\ \mu g/mL$), on voit apparaître sur le spectre de photoluminescence émise par la sonde active (figure 5.8.b) la signature d'un nombre de nanorods de CdSe/ZnS relativement faible. Cette signature se caractérise par la présence de deux "bosses" que l'on ajuste par deux gaussiennes : la première de largeur à mi-hauteur 10.7 nm centrée sur 565.7 nm et la deuxième de largeur à mi-hauteur 25.8 nm centrée sur 584.6 nm. Comme nous l'avons montré lors de l'étude spectrale de nanorods individuels en microscopie confocale (section 3.2.3 page 64), la largeur à mi-hauteur d'un spectre de photoluminescence d'un nanorod isolé avoisine 20 nm (pour un temps d'intégration de 5 min). Dans le cas de la sonde active, le temps d'intégration est beaucoup plus faible (15 s), ce qui rend possible l'obtention de raie de photoluminescence de largeur à mi-hauteur plus faible[46]. La première raie gaussienne peut donc correspondre à l'émission d'un nanorod unique tandis que la deuxième raie plus large comporte l'émission de quelques nanorods (2 voire 3), que nous ne pouvons résoudre avec

[45] Voir la section 4.1.2 page 77.

[46] Lors du processus de diffusion spectrale, la largeur à mi-hauteur d'un spectre évolue avec le temps d'intégration et l'intensité d'excitation, voir [Emp99].

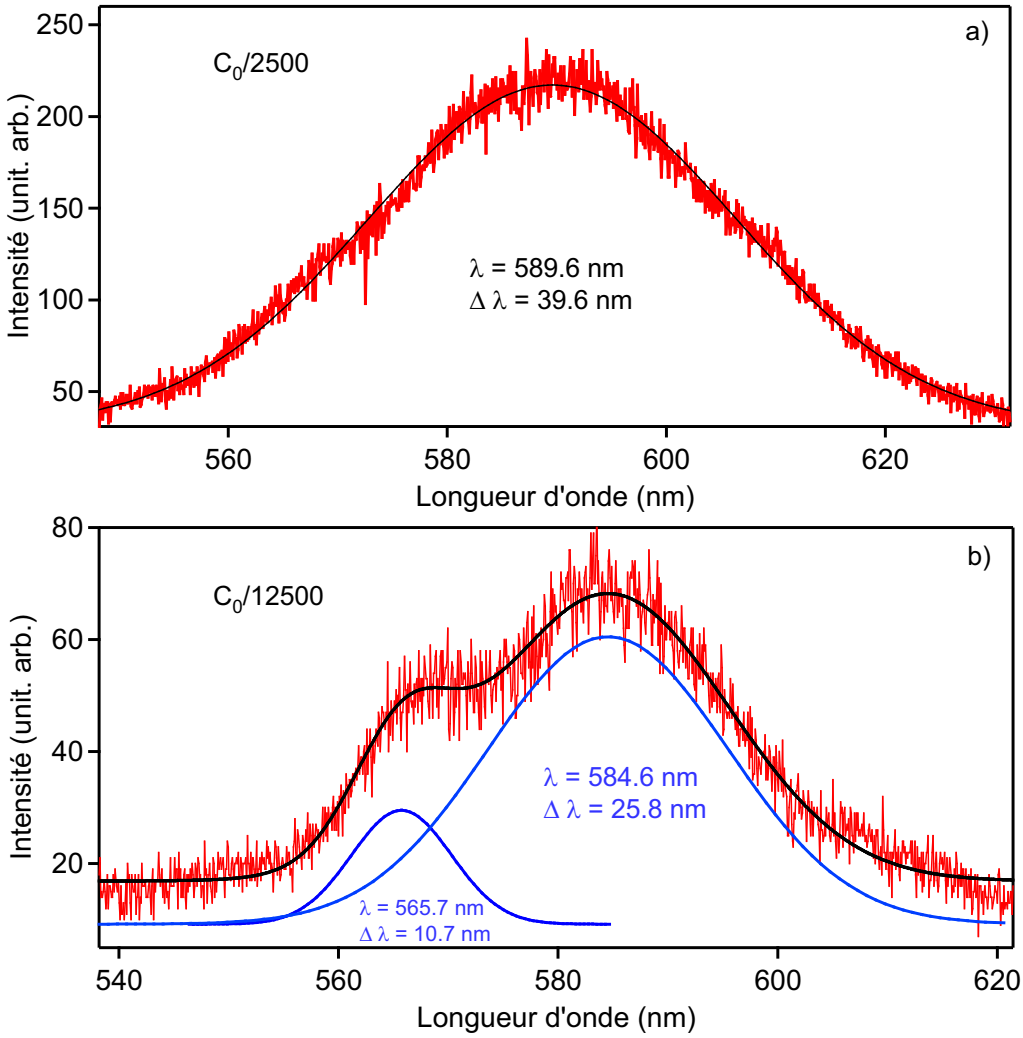

FIG. 5.8 – *Spectres de photoluminescence émise par une sonde active à base de nanorods (CdSe/ZnS) en fonction de la concentration de nanorods en solution dans le PMMA. La concentration initiale C_0 de la solution de nanorods vaut 10 mg/mL. a) Spectre de photoluminescence d'une sonde active pour une concentration de $C_0/2500$ soit 4 μg/mL. Les paramètres utilisés sont : transmission de la pointe optique de 0.1%, densité d'excitation de 2.8 kW/cm^2 et temps d'intégration de 1s. Le spectre de photoluminescence présente une largeur à mi-hauteur de 39.6 nm centrée sur 586.9 nm comparable au spectre de photoluminescence d'une solution de nanorods. b) Spectre de photoluminescence d'une sonde active pour une concentration de $C_0/12500$ soit 0.8 μg/mL. Les paramètres utilisés sont : transmission de la pointe optique de 0.15%, densité d'excitation de 430 W/cm^2 et temps d'intégration de 15s. Le spectre de photoluminescence présente une structure ajustée par deux gaussiennes, signature de la présence d'un nombre restreint de nanorods actifs en bout de pointe.*

notre système. En résumé, cette sonde active possède un faible nombre d'émetteurs actifs en bout de pointe. L'analyse temporelle de cette sonde active, présentée dans le paragraphe suivant, confirme cette hypothèse.

5.4.2 Etude d'une sonde active "faiblement" concentrée

Nous présentons dans ce paragraphe la caractérisation des propriétés spectrales et temporelles de la photoluminescence émise par une sonde active possédant un nombre très faible d'émetteurs en bout de pointe. Ces sondes actives fluorescentes, que nous appellerons sondes actives "faiblement" concentrées, sont réalisées aussi bien avec des nanocristaux de CdSe/ZnSe qu'avec des nanorods de CdSe/ZnS. La concentration initiale C_0 de la solution mère de nanoparticules de CdSe en solution est approximative[47], cependant on a constaté dans notre protocole expérimental qu'une concentration de nanoparticules de CdSe en solution dans le PMMA comprise entre 0.1 et 1 $\mu g/mL$ fournit une sonde active "faiblement" concentrée. Pour une concentration plus grande, la sonde active est considérée comme "fortement" concentrée.

Sonde active à base de nanocristaux de CdSe/ZnSe

Rappelons ici que les nanoparticules de CdSe sont excitées avec la raie 458 nm et que leur photoluminescence est collectée en mode "transmission" sur une gamme spectrale allant de 540 à 620 nm. Tout comme lors de l'étude de nanoparticules de CdSe par microscopie confocale, on caractérise les propriétés spectrales et temporelles de la photoluminescence émise par la sonde active à l'aide d'un spectromètre et d'une APD en mode "transmission" (figure 5.6). Le caractère intermittent de la photoluminescence émise par une nanoparticule individuelle de CdSe est une propriété que nous avons exploitée pour caractériser les sondes actives.

La figure 5.9 présente l'analyse spectrale d'une sonde active de concentration $C_0/2500$ soit 2 $\mu g/mL$ à base de nanocristaux de CdSe/ZnSe. La représentation 3D (figure 5.9.a) ainsi que la représentation 2D (5.9.b) d'une série de 42 spectres successifs confirment que seulement quelques nanocristaux contribuent au signal de photoluminescence émise par la sonde active. Chaque spectre intégré 30 s est normalisé puis ajusté par une ou plusieurs gaussiennes. L'intensité de photoluminescence est représentée par une échelle de couleurs s'étalant du rouge au violet lorsque l'intensité augmente. On observe clairement plusieurs périodes sans émission de photoluminescence (lignes rouges sur la figure 5.9.b) vers 200 s, 400 s et 1200 s sur l'axe des temps. Ces périodes correspondent à un état "éteint" de durée au moins égale au temps d'intégration (30 s). De plus, on constate que la position

[47] Après la synthèse organo-métallique, les nanoparticules se présentent sous forme de poudre que l'on pèse. On les dissout alors dans un volume de solvant approprié (chloroforme ou toluène dans notre cas) que l'on filtre par centrifugation pour enlever les agrégats, ce qui crée une incertitude sur la concentration finale.

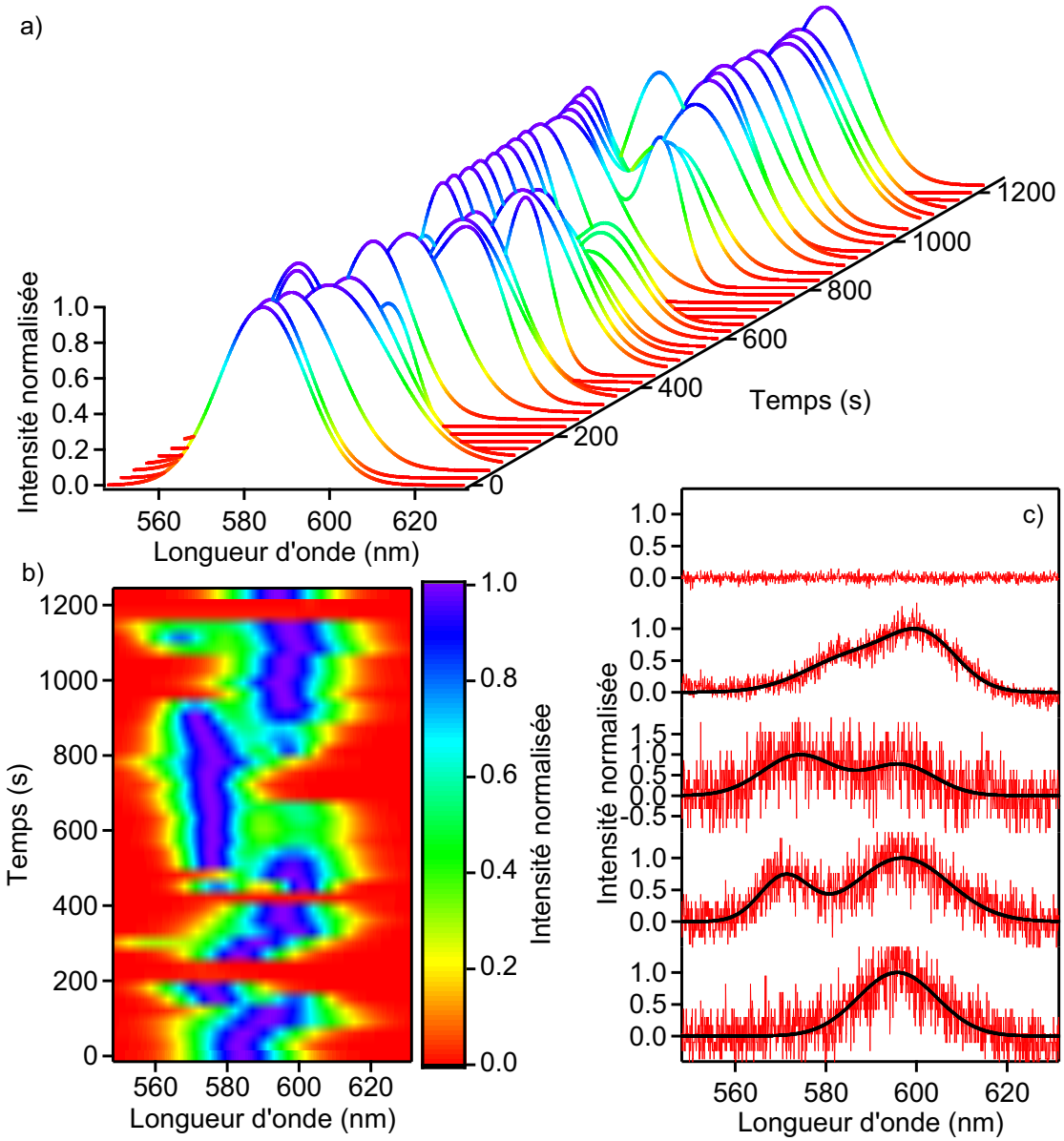

FIG. 5.9 – *Analyse spectrale d'une sonde active "faiblement" concentrée ($C_0/2500$ = 2 $\mu g/mL$) à base de nanocristaux de CdSe/ZnSe. L'intensité de chaque spectre est normalisée et représentée par une échelle de couleurs. Les paramètres utilisés sont : transmission de la pointe de 0.14 %, densité d'excitation de 230 W/cm^2 et temps d'intégration de 30 s. a) Représentation 3D d'une série de 42 spectres successifs de photoluminescence émise par la sonde active. b) Représentation 2D de cette même série où l'on aperçoit des lignes rouges correspondant à une extinction de la photoluminescence (état "off"). c) Visualisation de quelques spectres expérimentaux normalisés extraits de la série. Chaque spectre est ajusté par une ou plusieurs gaussiennes.*

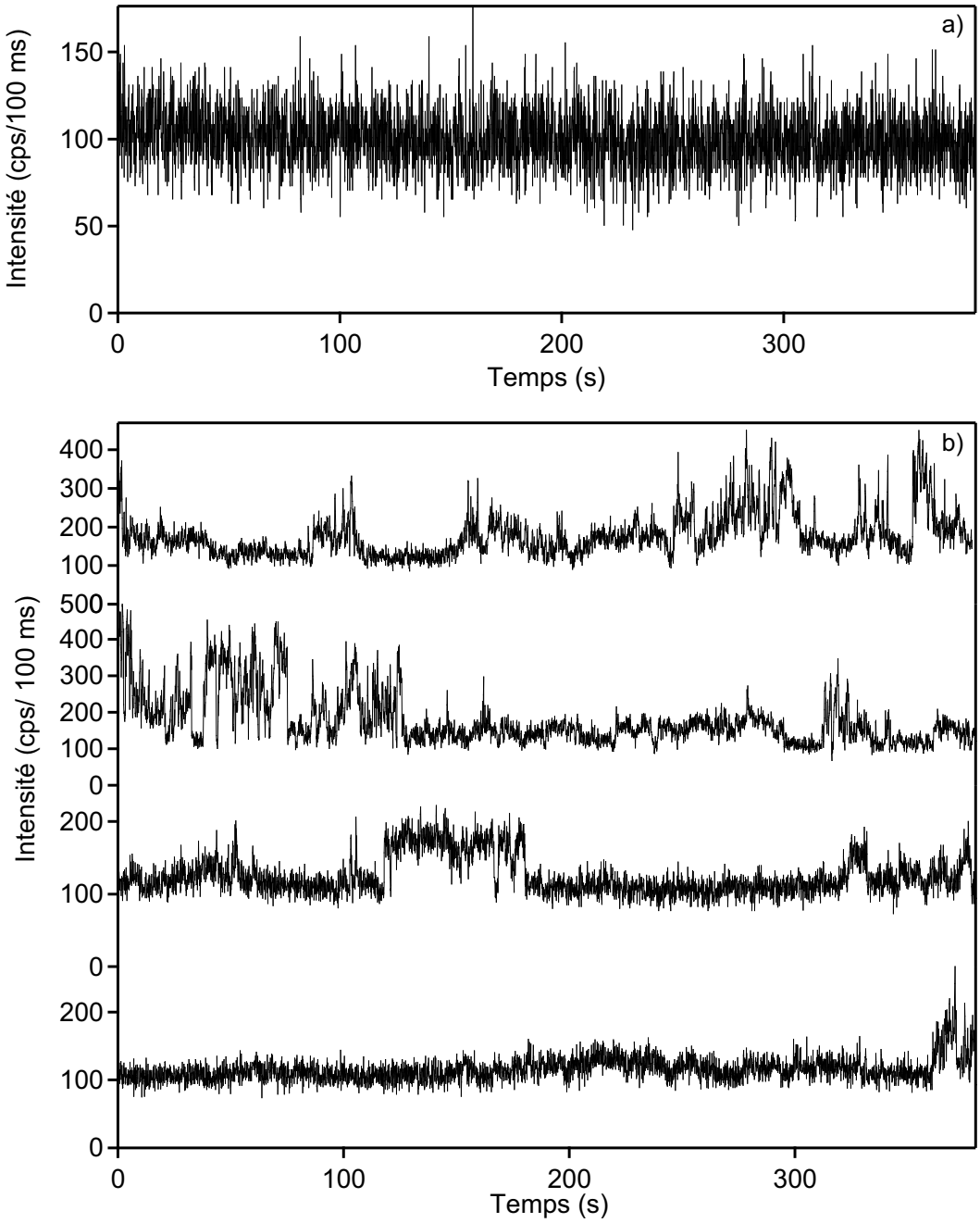

FIG. 5.10 – *Evolution temporelle de l'intensité d'une sonde active "faiblement" concentrée ($C_0/2500 = 2\ \mu g/mL$) à base de nanocristaux de CdSe/ZnSe. Les paramètres utilisés sont : transmission de la pointe de 0.14 %, densité d'excitation de 230 W/cm^2 et résolution temporelle de 100 ms. a) Evolution temporelle de la pointe optique métallisée avant le dépôt. Ce signal correspond à l'autofluorescence émise par la pointe. b) Quatre traces temporelles extraites d'une série de 10. On aperçoit très nettement le caractère intermittent de la photoluminescence ce qui confirme le faible nombre d'émetteurs actifs. On peut même dire qu'un seul nanocristal contribue au signal de fluorescence lorsqu'on observe les deux dernières traces temporelles : le caractère intermittent très net et les durées d'extinction très longues en sont la preuve.*

des raies de photoluminescence change au cours du temps durant les périodes "allumées" (décalage de la position de la raie représentée en violet sur la figure 5.9.b). Ce changement provient essentiellement du fait que les quelques nanocristaux présents en bout de pointe n'émettent pas forcément en même temps. La diffusion spectrale peut également être à l'origine de ces changements.

La figure 5.9.c montre une sélection de quelques spectres expérimentaux extraits de la série qui confirme que le spectre de photoluminescence de la sonde active évolue avec le temps. Chaque spectre est ajusté par une ou deux gaussiennes dont la largeur à mi-hauteur est comprise entre 10 et 20 nm. Cette largeur à mi-hauteur est comparable à la largeur à mi-hauteur d'un spectre de photoluminescence d'un nanocristal individuel (environ 20 nm pour un temps d'intégration de 5 min, section 3.2.3 page 64). Dans le cas de la sonde active, le temps d'intégration est beaucoup plus faible (30 s), ce qui rend possible l'obtention de raies de photoluminescence de largeur à mi-hauteur plus faible. Le spectre du haut sur la figure 5.9.c ne présente pas de fluorescence ce qui implique que les nanocristaux présents en bout de pointe sont dans un état éteint et confirme également que leur nombre est très faible car la probabilité d'avoir un grand nombre de nanocristaux dans un état éteint sur une période de 30 s est quasiment nulle. Cette constatation nous permet donc d'affirmer que trois voire deux nanocristaux contribuent au signal de photoluminescence émise par la sonde active.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une analyse temporelle de l'intensité de photoluminescence émise par la sonde active. Au préalable, l'intensité d'autofluorescence émise par la pointe optique métallisée est relevée avant le dépôt (figure 5.10.a). Cette mesure, comparable à celle faite dans la section 5.1.3 page 99, permet de connaître le niveau de fond (soit environ 100 cps/100 ms) et confirme que ce signal de fond est stable dans le temps. Après le dépôt, les traces temporelles successives représentées sur la figure 5.10.b révèlent clairement le caractère intermittent de la photoluminescence émise par la sonde active. Cette observation est similaire à celle faite par microscopie confocale sur les nanocristaux individuels de CdSe dans une matrice de PMMA (section 3.2.2 page 58). C'est à nouveau une indication probante pour affirmer que le nombre de nanocristaux présents en bout de pointe est de quelques unités. En observant les deux dernières traces temporelles, on peut même affirmer qu'un seul nanocristal participe au signal de fluorescence tant les états "on" sont nets et les états off ont une intensité identique à l'intensité du signal de fond[48]. De plus, on constate sur la dernière trace temporelle que la durée d'extinction du nanocristal est très grande ($\simeq$ 350 s) ce qui est encore une preuve convaincante de la présence d'un seul nanocristal qui contribue au signal de fluorescence.

[48] Notons qu'avec un signal d'autofluorescence 160 fois plus élevée (section 5.1.2 page 96), il serait illusoire de vouloir détecter le nanocristal unique.

Sonde active à base de nanorods de CdSe/ZnS

Des résultats similaires ont également été observés sur les sondes actives "faiblement" concentrées à base de nanorods de CdSe/ZnS. La figure 5.11 présente l'analyse spectrale d'une sonde active de concentration $C_0/12500$ soit 0.8 $\mu g/mL$. La représentation 3D (figure 5.11.a) ainsi que la représentation 2D (figure 5.11.b) d'une série de 27 spectres successifs confirment que seulement quelques nanorods contribuent au signal de photoluminescence. Chaque spectre intégré 15 s est normalisé puis ajusté par une ou plusieurs gaussiennes. L'intensité de la photoluminescence est représentée par une échelle de couleur s'étalant du rouge au violet lorsque l'intensité augmente. Contrairement aux résultats présentés précédemment sur la sonde active à base de nanocristaux de CdSe, on n'observe pas de périodes sans émission de photoluminescence. Cependant, on constate que le spectre de photoluminescence évolue également au cours du temps durant les périodes allumées, comme le montre la figure 5.11.b qui est une sélection de quelques spectres expérimentaux extraits de la série. Chaque spectre est ajusté par une ou deux gaussiennes dont la largeur à mi-hauteur est comprise entre 10 et 20 nm. Cette observation nous permet donc simplement de dire que la sonde active présente un nombre de nanorods actifs en bout de pointe suffisamment important pour empêcher l'observation de périodes éteintes mais relativement faible pour modifier l'aspect du spectre de photoluminescence.

Le nombre de nanorods actifs qui contribuent au signal de photoluminescence n'excède pas quelques unités car une succession d'états éteints et allumés sur des durées plus courtes que le temps d'intégration utilisé lors de l'analyse spectrale est toujours observable sur l'évolution temporelle de l'intensité émise par la sonde active. Il est à noter dans ce cas que l'intensité d'autofluorescence émise par la pointe optique métallisée avant le dépôt est relativement élevée (environ 1500 cps/100 ms, figure 5.12.a), certainement à cause d'une pollution présente en bout de pointe. Les quatre traces temporelles successives présentées sur la figure 5.12.b identifient clairement le comportement intermittent de la photoluminescence émise par la sonde active.

5.4.3 Etude d'une sonde active "fortement" concentrée

Afin de confirmer que les propriétés spectrales de photoluminescence faites sur les sondes actives "faiblement" concentrées sont issues d'un nombre très limité d'émetteurs actifs, nous avons caractérisé les propriétés d'une sonde active "fortement" concentrée. La sonde active est réalisée à partir d'une solution de nanocristaux (CdSe/ZnSe) de concentration $C_0/50$ soit 0.1 mg/mL. Cette concentration est typiquement celle utilisée par Shubeita *et al.* dans le cadre de la réalisation de sondes actives à base de nanocristaux de CdSe pour des expériences de FRET [Shu03]. Pour cette concentration et pour une ouverture optique en bout de pointe comprise entre 100 et 200 nm, ces auteurs ont estimé qu'entre 1000 et 10000 nanocristaux participent au signal de photoluminescence de la sonde active. A cette échelle, le clignotement de la photoluminescence n'est plus observable car l'intensité mesurée n'est qu'une moyenne du scintillement de chaque nanoparticule.

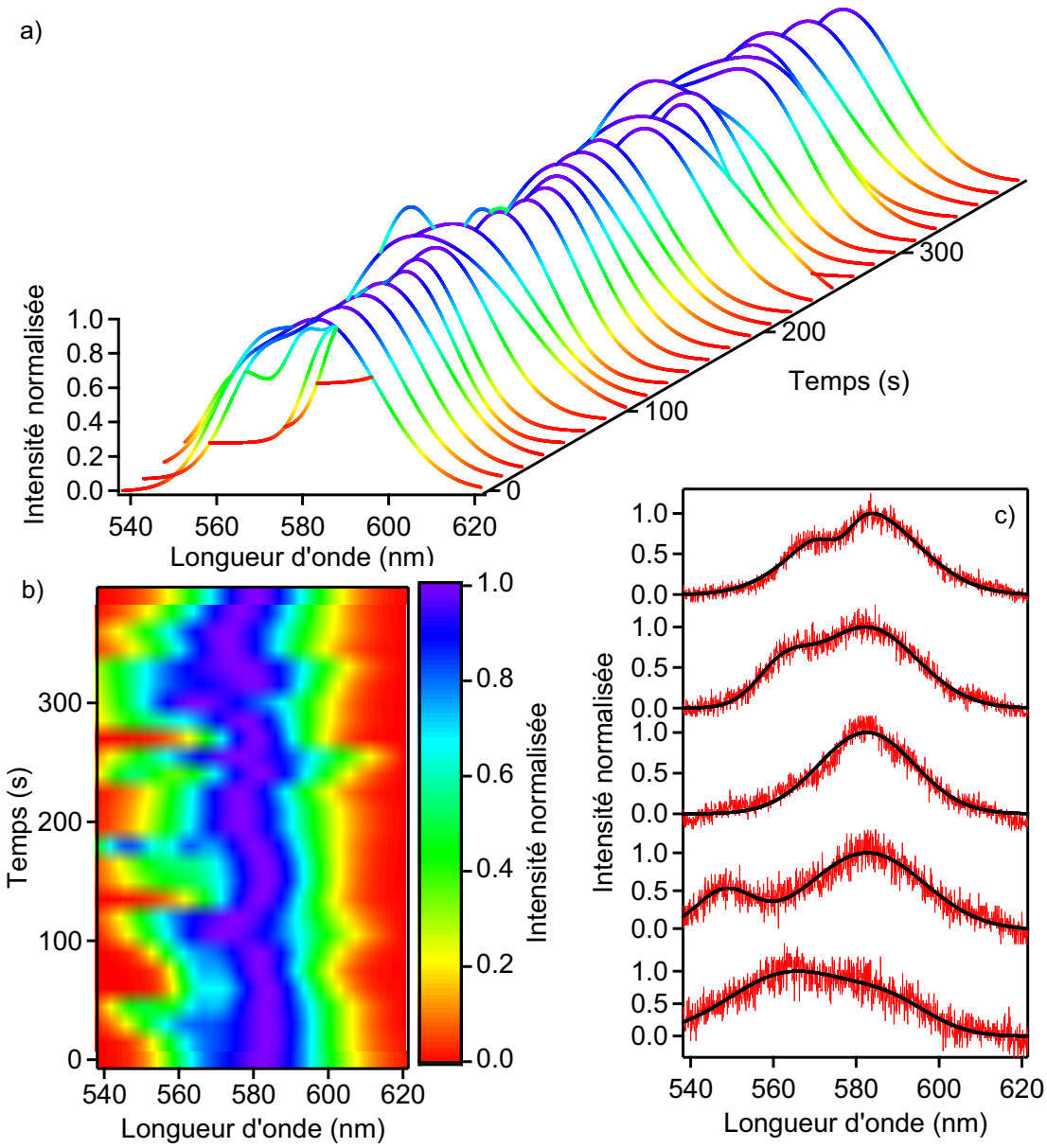

FIG. 5.11 – *Analyse spectrale d'une sonde active "faiblement" concentrée ($C_0/12500$ = 0.8 $\mu g/mL$) à base de nanorods de CdSe/ZnS. L'intensité de chaque spectre est normalisée et représentée par une échelle de couleurs. Les paramètres utilisés sont : transmission de la pointe de 0.15 %, densité d'excitation de 430 W/cm^2 et temps d'intégration de 15 s. a) Représentation 3D d'une série de 27 spectres successifs de photoluminescence émise par la sonde active. b) Représentation 2D de cette même série. c) Visualisation de quelques spectres expérimentaux normalisés extraits de la série. Chaque spectre est ajusté par une ou plusieurs gaussiennes.*

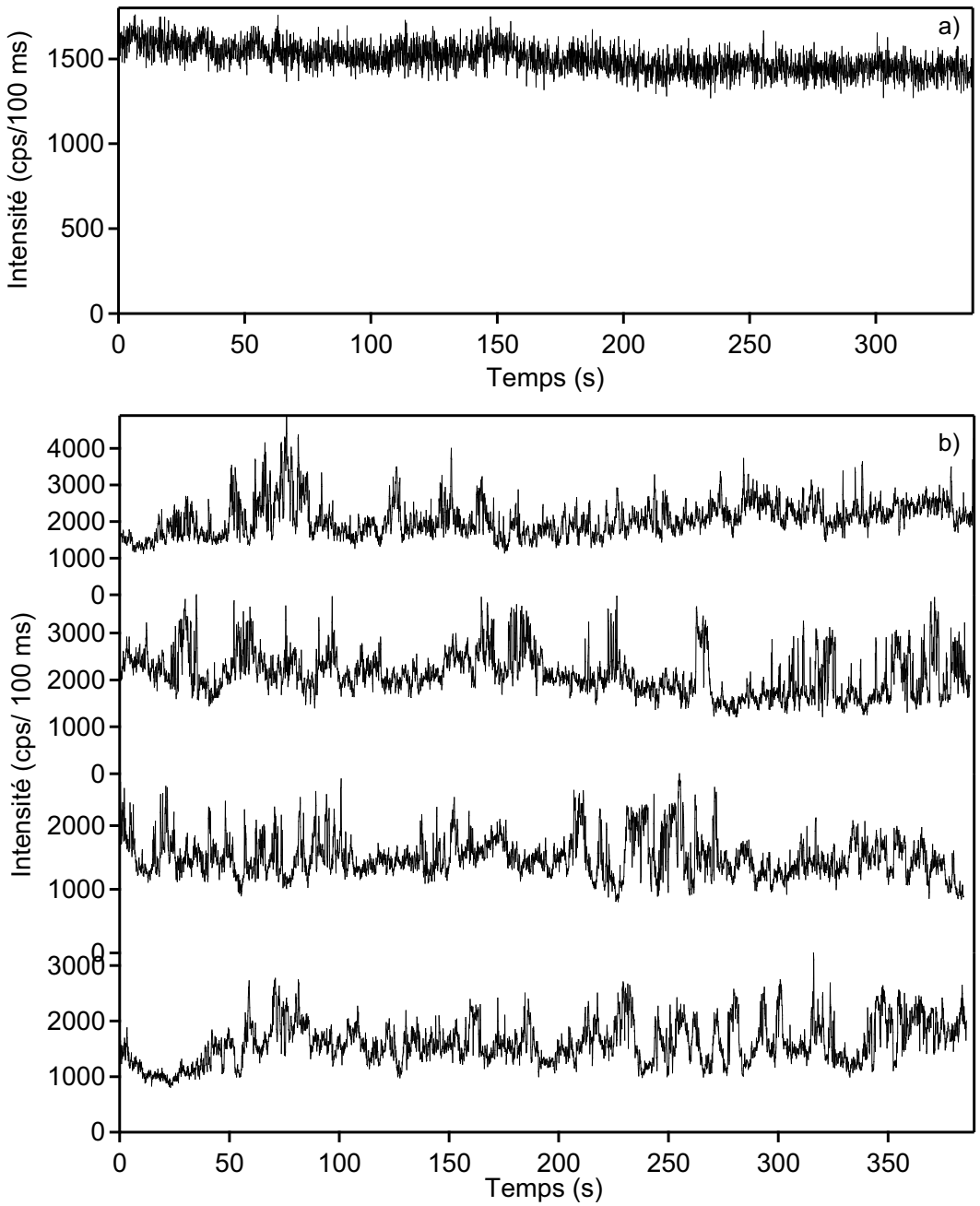

FIG. 5.12 – *Evolution temporelle de l'intensité d'une sonde active "faiblement" concentrée ($C_0/12500$ = 0.8 $\mu g/mL$) à base de nanorods de CdSe/ZnS. Les paramètres utilisés sont : transmission de la pointe de 0.15 %, densité d'excitation de 430 W/cm^2 et résolution temporelle de 100 ms. a) Evolution temporelle de l'intensité d'autofluorescence émise par la pointe optique métallisée avant le dépôt. b) Quatre traces temporelles extraites d'une série de 10. On aperçoit très nettement le caractère intermittent de la photoluminescence ce qui confirme le faible nombre d'émetteurs actifs.*

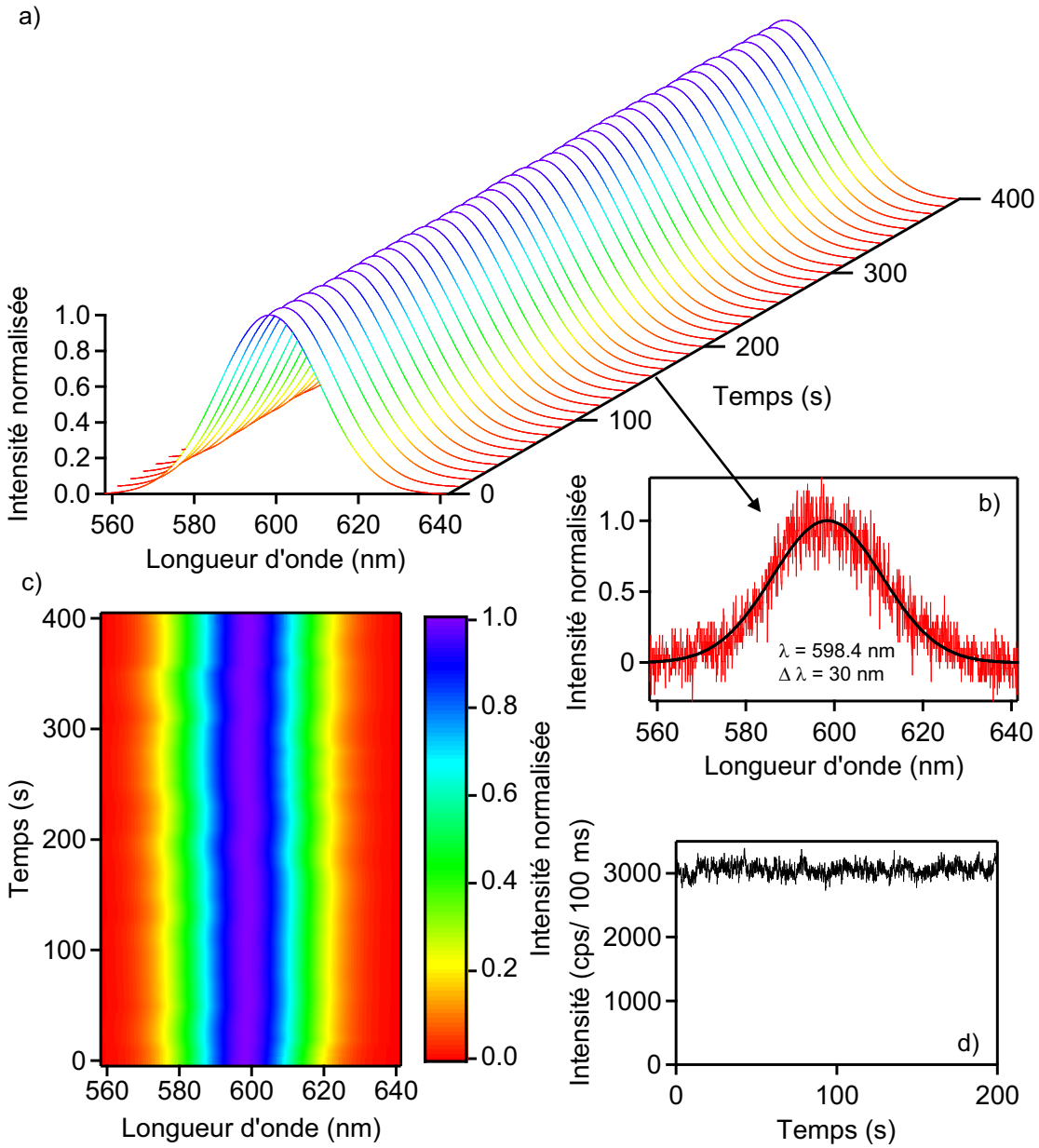

FIG. 5.13 – *Evolution temporelle de la photoluminescence émise par une sonde active à base de nanocristaux (CdSe/ZnSe) pour une concentration $C_0/50$ soit 100 $\mu g/mL$. a) Représentation 3D d'une série de 40 spectres successifs de photoluminescence émise par la sonde active. L'intensité, normalisée puis ajustée par une gaussienne (b), est représentée par une échelle de couleurs s'étalant du rouge au violet lorsque l'intensité augmente. Les paramètres utilisés sont : transmission de la pointe optique de 0.08 %, densité d'excitation de 200 W/cm^2 et temps d'intégration de 10 s. c) Représentation 2D de la même série de spectres. La position de la raie de photoluminescence ne varie pas au cours du temps. d) Evolution temporelle de l'intensité émise par la sonde active avec une résolution temporelle de 100 ms. La densité d'excitation vaut 4 W/cm^2.*

La figure 5.13 présente l'analyse spectrale réalisée sur ce type de sonde active. Une représentation 3D (figure 5.13.a) ainsi que la représentation 2D (figure 5.13.c) d'une série de 40 spectres successifs intégrés 10 s montrent qu'au cours du temps, aucun changement ne se produit sur le spectre de photoluminescence. L'intensité de photoluminescence est représentée par une échelle de couleurs s'étalant du rouge au violet lorsque l'intensité augmente. Chaque spectre est normalisé puis ajusté par une gaussienne (figure 5.13.b) dont la largeur à mi-hauteur (30 nm) est similaire à celle d'un spectre de photoluminescence de nanocristaux en solution. De plus, l'analyse temporelle de l'intensité de photoluminescence émise par la sonde (figure 5.13.d) ne montre aucun caractère intermittent. Ceci est à nouveau une indication très forte permettant d'affirmer que les observations présentées dans le paragraphe précédent sont attribuables à un nombre très restreint de nanoparticules en bout de pointe, de l'ordre de deux voire trois.

5.4.4 Amélioration du protocole expérimental

Le protocole de fabrication d'une sonde active fluorescente que nous avons mis au point permet de rapporter en bout de pointe optique un nombre limité de nanoparticules de CdSe. De plus, la pointe optique métallisée génère très peu d'autofluorescence ce qui rend possible la détection d'objets individuels en bout de pointe. Cependant, deux aspects peuvent être améliorés pour affiner les caractéristiques de la sonde :

- *contrôle exact du nombre d'émetteurs actifs* : la caractérisation spectrale et temporelle nous donne à l'heure actuelle une estimation semi-quantitative du nombre de nanoparticules de CdSe qui contribuent au signal de photoluminescence. Une solution envisageable pour fabriquer une sonde active à base d'une nanoparticule unique de manière reproductible consiste à venir greffer chimiquement cet objet en bout de pointe. Après avoir préalablement dispersé les nanoparticules sur un substrat, la sélection d'une nanoparticule "intéressante" se ferait par imagerie . Ensuite, l'idée consiste à approcher de manière contrôlée une pointe optique métallisée vers cette nanoparticule à l'aide du mécanisme d'asservissement en hauteur du NSOM jusqu'à établir une liaison chimique avec la nanoparticule de CdSe préalablement fonctionnalisée. Cette idée initialement prévue ne s'est pas concrétisée lors de cette thèse car le microscope NSOM en mode réflexion nous en a interdit la mise en œuvre. Cependant, la mise au point d'un microscope NSOM fonctionnant en mode transmission que nous décrivons dans l'annexe A ouvre à nouveau cette perspective. Enfin, une caractérisation appropriée comme le dégroupement de photons permettrait de s'assurer que l'émetteur est bel et bien isolé en bout de pointe.

- *clignotement de la photoluminescence* : le caractère intermittent de la photoluminescence nous a permis d'identifier clairement que seules quelques na-

noparticules de CdSe sont présentes en bout de pointe. Cependant, cette caractéristique risque de poser problème lors d'une application avec la sonde active. Plusieurs améliorations sont envisageables afin de limiter ce clignotement : travail sous excitation continue faible (100 W/cm^2), ligands organiques recouvrant la coquille plus efficacement ...

L'ensemble de ces améliorations permettra de tendre vers une sonde active fluorescente stable et modifiable au gré des besoins de chaque expérience (taille du nanocristal greffé, nanorods pour une source de lumière polarisée, ...). Cette source de lumière quasi-ponctuelle est susceptible d'être utilisée en imagerie optique de surfaces tests pour quantifier la résolution qu'elle offre et, le cas échéant, envisager des applications plus ambitieuses.

Nanoparticles create active tips for near-field optical microscopy

Article paru le 17 mars 2005 sur le site http ://nanotechweb.org/articles/news/4/3/6/1

Researchers at the University Joseph Fourier, CNRS (French National Centre for Scientific Research) and CEA Grenoble (Atomic Energy Commission), France, have created an active optical tip for near-field scanning optical microscopy with just a few nanoparticles of cadmium selenide (CdSe) at its apex. The scientists believe their tip may even contain just one nanoparticle.

"The near-field-optics community has realized that optics with a single nano-emitter (such as a single molecule at low temperature) as light source is possible", Serge Huant of the University Joseph Fourier told nanotechweb.org. "This opens the way to optics at true molecular resolution, i.e. far beyond the classical limit due to light diffraction. Our goal was to propose easy to produce alternative active tips able to work at room temperature for easier manipulation".

Huant and colleagues added nanocrystals or nanorods of cadmium selenide to optical tips made of chemically etched pure silica optical fibres coated with aluminium. To create the layers they dissolved ZnSe-capped CdSe nanocrystals or ZnSe/ZnS-coated CdSe nanorods in chloroform and then mixed them with a PMMA polymer.

Next the researchers dipped an aluminium-coated silica probe tip into the solution and allowed the solvent to evaporate. This left a thin PMMA coating on the apex of the tip that contained nanoparticles or nanorods.

According to the scientists, the spectral and temporal behaviour of the active tips indicated that only a limited number of nanoparticles were active at the tip apex. They say that their research opens the way to near-field optics using a single semiconductor nanoparticle as light source – a material that is potentially much more photostable than a single molecule.

Now the team plans to investigate the spatial resolution that the tips can achieve and whether they can use them to map out the near-field optical properties of nanostructures. "We are planning to use our tips to control Fluorescence Resonance Energy Transfer at the nanometre scale", added Huant. "This could be of interest to nanobiological applications".

The researchers reported their work in Nanotechnology. (N.Chevalier *et al.* 2005 *Nanotechnology*, **16** 613)

CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Sondes actives pour l'optique en champ proche

Article paru le 15 avril 2005 dans la lettre électronique SPM n°17
http ://www.spm.cnrs-dir.fr/presse/breves.htm#sondes

Des chercheurs du Laboratoire de Spectrométrie Physique (UJF de Grenoble / CNRS) en collaboration avec des chercheurs du Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée (CEA Grenoble) ont développé un nouveau type de sondes actives pour la microscopie optique en champ proche en rapportant à l'extrémité d'une pointe optique conventionnelle un nombre très réduit jusqu'à un seul objet de nanoparticules fluorescentes de séléniure de cadmium (taille typique : 5 nm). Dans ce type de sondes, opérationnelles à température ambiante, c'est l'objet fluorescent lui-même qui fait office de nano-source de lumière. Cette recherche, publiée en ligne le 1er mars dans la revue Nanotechnology, ouvre la perspective d'entreprendre dans des conditions normales de température des études optiques à l'échelle du nanomètre, soit bien au-delà de la limite de résolution de la microscopie optique classique due à la diffraction de la lumière. Le groupe grenoblois entreprend actuellement des expériences d'imagerie optique avec ces sondes actives afin de déterminer la résolution spatiale qu'elles offrent.

La nano-optique grenobloise à la Une !

Article paru dans l'info hebdo n°15/18-30 avril 2005 de l'université J. Fourier
(http ://www.ujf-grenoble.fr/ujf/fr/actualites/info-hebdo/2005/Info-Hebdo15.pdf)

Une publication dans la revue scientifique Nanotechnology, un article sur le site vitrine de la recherche en nanotechnologies "Nanotechweb.org"... viennent de couronner le remarquable travail de thèse de Nicolas Chevalier. Les résultats de ce jeune physicien, en doctorat au Laboratoire de spectrométrie physique de Grenoble (LSP - UJF/CNRS) ouvrent en effet à la communauté scientifique internationale la voie vers une nouvelle optique...

La spécialité de Serge Huant, directeur de recherche CNRS, directeur de thèse de Nicolas Chevalier, est la microscopie optique en champ proche. "C'est une microscopie de proximité développée depuis 1984, qui permet de sonder très localement à l'aide d'une pointe, les propriétés optiques des matériaux à très petite échelle. On voit des éléments distants d'une centaine de nanomètres" précise-t-il. Pour aller encore plus loin dans l'infiniment petit, Nicolas Chevalier a eu l'idée de développer une sonde optique active, quelques nanoparticules fluorescentes accrochées au bout de la pointe de l'instrument, qui permettent de faire de la microscopie optique pour distinguer des éléments de 5 à 10 nanomètres. "Ce principe de sonde optique active avait déjà été validé par une équipe allemande en 2000, mais l'opération fonctionnait uniquement à très basse température et utilisait pour élément actif une molécule unique peu photostable" raconte Serge Huant. Finalement, avec des chercheurs du Département de recherche fondamentale sur la matière condensée (DRFMC) au CEA de Grenoble, les chercheurs du LSP ont voulu essayer de travailler avec des nanocristaux semi-conducteurs actifs à température ambiante : quelques nanoparticules de séléniure de cadmium (CdSe), voire une seule ...

Et ça a marché... La fabrication et la caractérisation de ces nouvelles sondes actives ont été publiées dans la thèse de Nicolas Chevalier. Les chercheurs s'impatientent déjà pour avancer sur les prochaines étapes : ce changement d'échelle conduit les physiciens à pressentir la naissance d'une nouvelle optique, un nouveau microscope est en cours de construction pour permettre au sein du LSP de faire de la nano-optique à température ambiante grâce à ces nouvelles sondes actives.

Conclusion et perspectives

Au terme de ce travail de thèse, la mise en œuvre de sondes actives fluorescentes "faiblement" concentrées à base de nanoparticules semiconductrices de CdSe est désormais sous contrôle. Ces sondes vont maintenant permettre de mener à bien des expériences tests afin de connaître la résolution qu'elles offrent et ainsi, nous le pensons, ouvrir la perspective d'une optique nouvelle à l'échelle nanométrique. Le principe de réalisation d'une sonde active repose sur deux éléments importants.

Premièrement, la pointe optique effilée et métallisée présentant une ouverture sub-longueur d'onde de l'ordre de 150 nm sert de support "macroscopique" à la sonde active fluorescente. Une attention toute particulière au procédé de fabrication d'un tel support s'est avérée primordiale afin d'assurer la reproductibilité de ses caractéristiques. Ce procédé est désormais maîtrisé et nous avons montré que l'épaisseur de la couche de MgF_2, utilisé pour réaliser un méplat artificiel avant la métallisation, a une influence sur le profil d'émission angulaire (et donc le diamètre d'ouverture) de la pointe optique. Des travaux sont en cours de réalisation afin d'effectuer une calibration plus fine reliant la largeur à mi-hauteur du profil d'émission angulaire au diamètre de l'ouverture en fonction de l'épaisseur de MgF_2.

Deuxièmement, les nanoparticules semiconductrices individuelles de CdSe (nanocristaux et nanorods), objets de taille variant entre 2 et 10 nm, constituent l'élément actif de la sonde active. Ces objets se sont avérés à l'évidence être d'excellents candidats pour développer une nano-source de lumière car ils présentent plusieurs avantages comparés aux fluorophores organiques habituels. La propriété la plus frappante et la plus motivante de ces nanoobjets est la dépendance de leurs propriétés physiques, notamment de leur photoluminescence, avec la taille. Leur spectre de photoluminescence est symétrique et étroit et leur spectre d'absorption est étendu. Ils sont également d'une grande photostabilité (ils ne photoblanchissent que très peu lorsqu'ils sont inclus dans une matrice polymère et sous faible excitation) et leur rendement quantique est supérieur à 50 % à température ambiante. Si un inconvénient doit cependant être retenu, c'est le caractère intermittent de la photoluminescence néfaste pour un grand nombre d'applications à l'échelle de l'objet unique. Cependant, nous avons tiré avantage de ce désagrément pour caractériser l'émission faite par la sonde active fluorescente "faiblement" concentrée.

A l'aide de ces deux éléments importants, nous avons développé un protocole de fabrication de sonde active fluorescente en déposant une couche de polymère coloré de nanoparticules de CdSe sur une pointe optique métallisée. En contrôlant la concentration des nanoparticules en solution, nous avons montré qu'il est possible de rapporter un nombre infime de nanoparticules sur l'ouverture sub-longueur d'onde de la pointe optique. Afin d'observer l'intensité de photoluminescence émise par la sonde active, de nombreux efforts ont été déployés pour limiter l'autofluorescence de la fibre optique et pour mettre au point un système de détection suffisamment sensible pour détecter la photoluminescence de nanoparticules uniques. Cependant, les caractérisations temporelles et spectrales de l'intensité de photoluminescence émise par les sondes actives "faiblement " concentrées ont confirmé qu'un nombre très faible de nanoparticules actives sont présentes à l'extrémité de la pointe.

Malgré, cela, il reste à n'en pas douter quelques améliorations à apporter au protocole expérimental. Le nombre exact d'émetteurs actifs à l'extrémité de la pointe reste actuellement semi-quantitatif. Une solution envisageable et désormais possible grâce au développement d'un microscope NSOM en transmission (annexe A) consiste à venir greffer chimiquement une et une seule nanoparticule semiconductrice à l'extrémité d'une pointe optique. De plus, plusieurs améliorations sont envisageables afin de limiter le caractère intermittent de la photoluminescence des nanoparticules comme l'utilisation de ligands organiques recouvrant la coquille plus efficacement. Des travaux sont actuellement en cours afin de faire progresser cet aspect au sein du laboratoire qui synthétise les nanoparticules de CdSe.

L'ensemble de ces améliorations permettra de tendre vers une sonde active fluorescente stable et modifiable au gré des besoins de chaque expérience. Une première étape concerne l'imagerie optique de surfaces tests pour quantifier la résolution que les sondes actives "faiblement" concentrées sont susceptibles d'offrir. Si cette étape s'avère concluante, nous disposerons alors d'un nouvel outil particulièrement intéressant pour enrichir de nouvelles expériences d'optique à l'échelle nanométrique et pour ouvrir ainsi la perspective d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de quelques nanomètres pour l'imagerie optique NSOM. Les motivations principales trouvent des intérêts pour les problématiques innovantes en optique du champ proche. Par exemple, les règles de sélection dipolaires électriques pour des objets isolés du type boîte quantique devraient être profondément modifiées par des contributions multipolaires à ultra-haute résolution spatiale. Ceci est particulièrement pertinent lorsque cette résolution approche les rayons de Bohr excitoniques des matériaux semi-conducteurs supports. De plus, une source de lumière ponctuelle " attachée " à une sonde NSOM à ouverture est considérée du point de vue théorique comme l'outil idéal pour imager tous les détails de la densité locale d'états (LDOS) photoniques, qui est la propriété la plus fondamentale du champ proche d'une surface. Imager et manipuler cette LDOS à l'échelle nanométrique revêt une importance certaine dans la conception de composants nano-photoniques tout intégrés. Enfin, lorsque le clignotement des nanoparticules semiconductrices aura été "guéri", de

vastes perpectives sont envisageables dans le domaine très prometteur des sources à photon unique qui sont pressenties pour intervenir dans des applications émergentes en cryptographie quantique ou en traitement quantique de l'information.

Annexe A

Développement d'un microscope dual confocal-NSOM en transmission

Sommaire

A.1 Motivations **127**
A.2 Microscope en mode confocal (CSM) **130**
A.2.1 Mise en œuvre 130
A.2.2 Calibration du scanner 133
A.3 Le microscope NSOM en mode transmission **135**
A.3.1 Présentation du montage 135
A.3.2 Le capteur de forces de friction : le diapason 138
A.3.3 Système d'asservissement 140
A.4 Résultats préliminaires **143**
A.4.1 Observation de nano–objets fluorescents en microscopie CSM143
A.4.2 Microscopie NSOM en mode topographie 146

Nous présentons dans cette annexe la conception et la mise en œuvre très récente, par mes soins, d'un microscope dual confocal-NSOM en transmission. Le développement d'un tel microscope s'est avéré nécessaire pour poursuivre ce travail de thèse notamment en ce qui concerne les applications de la sonde active fluorescente. Après avoir précisé les motivations, nous montrons le montage du microscope en mode confocal. Nous présentons ensuite le développement du microscope NSOM en mode transmission et nous finissons en présentant quelques résultats préliminaires, cette recherche étant toujours en cours au moment de la rédaction de cette annexe.

A.1 Motivations

Comme nous l'avons déjà précisé dans le dernier chapitre, la détection de la photoluminescence émise par une nanoparticule semiconductrice de CdSe (sur une lamelle de verre ou en bout de pointe) s'est avérée infructueuse avec le microscope

NSOM en réflexion existant au laboratoire[49]. Ce problème nous a obligé à redéfinir notre stratégie de fabrication de la sonde active fluorescente. L'idée initiale consistait à repérer par imagerie une nanoparticule de CdSe puis à approcher de manière contrôlée une pointe optique métallisée vers cette nanoparticule à l'aide du mécanisme d'asservissement en hauteur du NSOM afin d'établir une liaison chimique avec la nanoparticule. De plus, les quelques essais d'imagerie optique de surfaces tests[50] à l'aide de sondes actives fluorescentes "fortement" et "faiblement" concentrées se sont révélées être infructueux.

Afin de comprendre le problème sous-jacent, nous rappelons le principe de ce microscope en mode réflexion sur la figure A.1. La pointe optique métallisée est placée au premier foyer d'un miroir elliptique tronqué (NA=0.25). Cette pointe couplée à un faisceau laser est utilisée en excitation. L'échantillon est placé sur une unité de déplacements grossiers (moteurs xyz, modèle ANPxyz 100, Attocube) et sur une unité de déplacements fins (scanner xy, modèle PXY38 T-201-00, Piezosystem Jena, 40 μm de balayage à 300K et 2 μm à 4 K) nécessaire à l'acquisition d'images. La pointe optique est maintenue dans le champ proche optique de l'échantillon à l'aide d'un capteur de forces de friction (diapason à quartz piézoélectrique). La chaîne optique est bouclée vers un détecteur (APD ou spectromètre) en récupérant le flux lumineux émis en réflexion par l'échantillon par l'intermédiaire d'une fibre optique multimode (365 μm de cœur, NA=0.25) placée au second foyer de l'ellipse. Ce type de microscope s'est avéré particulièrement adapté pour la spectroscopie de boîtes quantiques auto assemblées à basse température. En effet, les échantillons de boîtes quantiques épitaxiées ne sont pas transparents et imposent de collecter leur photoluminescence en mode réflexion. Le lecteur intéressé trouvera quelques résultats sur la spectroscopie de boîtes quantiques de CdTe dans la référence [Bru01].

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs explications sont attribuables au fait que nous n'avons pas réussi à détecter la photoluminescence de nanoparticules de CdSe uniques en mode réflexion. Nous avons utilisé à l'époque la fibre optique monomode 515 F-SA pour la réalisation de pointes optiques métallisées. Or, nous avons montré dans la section 5.1.1 page 94 que l'autofluorescence émise par cette fibre augmente lorsque la longueur d'onde d'excitation diminue (figure 5.1.b). Cette autofluorescence est donc beaucoup moins importante pour les boîtes quantiques de CdTe excitées à 515 nm que pour les nanoparticules semiconductrices de CdSe excitées à 458 nm. A cela s'ajoute le fait que la largeur à mi-hauteur du pic de photoluminescence d'une nanoparticule de CdSe avoisine 20 nm à température ambiante contre 0.1 nm à basse température pour une boîte quantique de CdTe. Dans ce contexte, il est plus aisé de discriminer du fond d'autofluorescence la photoluminescence d'une boîte quantique de CdTe que la photoluminescence d'une nanoparticule de CdSe,

[49] Le microscope NSOM en mode réflexion a été développé par M. Brun pour des études spectroscopiques de semiconducteurs II-VI à basse température [Bru02].

[50] Un exemple de surface test consiste en des plots triangulaires d'aluminium ou d'or disposés en réseau hexagonal de période 450 nm sur une lame de verre (www.kentax.de).

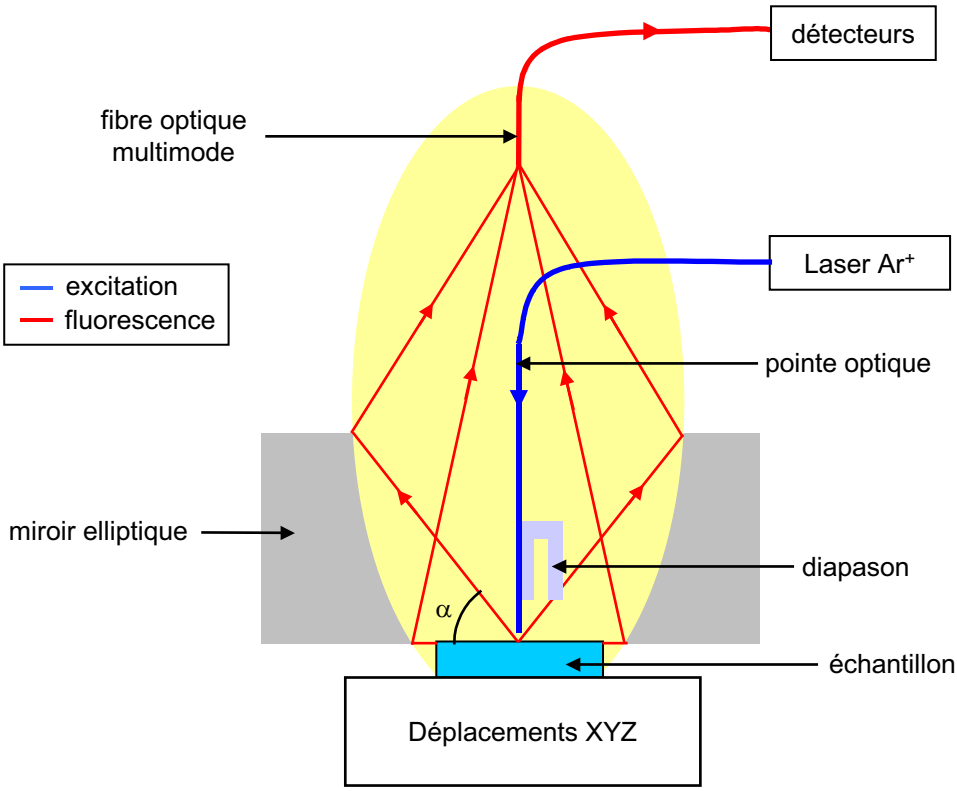

FIG. A.1 – *Principe de fonctionnement du microscope NSOM en mode réflexion. La pointe optique métallisée est placée au premier foyer d'un miroir elliptique tronqué. Cette pointe est couplée à un faisceau laser et est utilisée en excitation. L'échantillon est placé sur une unité de déplacements grossiers (moteurs xyz de déplacements millimétriques, Attocube) et sur une unité de déplacements fins (scanner xy, 40 µm) nécessaire à l'acquisition d'images. La pointe optique est maintenue dans le champ proche optique de l'échantillon à l'aide d'un capteur de forces de friction (diapason à quartz piézoélectrique). La chaîne optique est bouclée vers un détecteur (APD ou spectromètre) en récupérant le flux lumineux émis en réflexion par l'échantillon par l'intermédiaire d'une fibre optique multimode (365 µm de cœur, NA=0.25) placée au second foyer de l'ellipse. Cette figure est extraite de la thèse de M. Brun* [Bru02].

même si bien entendu la mise en œuvre d'un microscope NSOM fonctionnant à basse température reste un vrai défi. D'autre part, l'ouverture numérique du miroir de collection est trop faible (NA=0.25) pour détecter le peu de photons émis en réflexion par une nanoparticule de CdSe. D'un point de vue optique, ce miroir permet de collecter en théorie au maximum 35 % de la lumière émise isotropiquement dans tout l'espace par un échantillon situé au foyer. L'angle α de collection représenté sur la figure A.1 est compris entre 0 et 46°. Rappelons que le diagramme de rayonnement d'une nanoparticule de CdSe sur une lamelle de verre n'est pas isotrope : 86 % des photons sont émis dans le verre et seulement 14 % dans l'air (donc en réflexion). Le nombre de photons détectable par le miroir elliptique est donc réellement faible. Enfin lors de l'imagerie optique de surfaces tests avec la sonde active, on soupçonne un probable effet d'ombrage de la pointe optique métallisée sur l'émission de la photoluminescence des nanoparticules de CdSe ce qui limite encore un peu plus leur détection.

La mise en œuvre d'un microscope répondant à nos besoins s'est donc avérée nécessaire pour poursuivre ce travail de thèse. Nous avons choisi de développer un microscope dual capable à la fois de travailler en mode confocal (CSM) mais aussi en mode NSOM avec une collection en mode transmission. Au-delà du développement instrumental, deux aspects importants vont ainsi pouvoir être mis en œuvre pour promouvoir la réalisation et les applications potentielles de la sonde active fluorescente dans le futur :

- le protocole imaginé initialement pour fabriquer les sondes actives fluorescentes va pouvoir être repris afin de mieux contrôler le nombre d'émetteurs actifs en bout de pointe. Ce travail fait l'objet d'une thèse qui vient de débuter [51].

- un tel instrument rend désormais possible l'application potentielle de la sonde active fluorescente. Dans un premier temps, l'imagerie optique de surfaces tests à l'aide de cette sonde permettra de quantifier la résolution qu'elle offre et, le cas échéant, envisager des applications à diverses études nano-optiques.

A.2 Microscope en mode confocal (CSM)

A.2.1 Mise en œuvre

Nous montrons dans ce paragraphe la mise en œuvre du microscope en mode confocal (CSM : Confocal Scanning Microscope) à partir d'un microscope inversé

[51] Thèse de Y. Sonnefraud.

commercial (modèle Eclipse TE2000U , Nikon). Le principe général de la microscopie confocale est détaillé dans la section 3.1.1 page 48. Cette configuration a permis d'observer à nouveau les nanoparticules semiconductrices de CdSe incluses dans une matrice de PMMA que nous montrons dans la dernière partie de cette annexe.

La figure A.2.a décrit le schéma du microscope inversé en mode CSM. Le diamètre du faisceau laser (raie 458 nm du laser Argon-Krypton de diamètre 2 mm) est ajusté à l'aide d'un télescope pour couvrir la pupille d'entrée de l'objectif ($\times$ 60, NA=0.95) de diamètre 7 mm. Les lentilles du télescope possèdent respectivement une distance focale de 30 mm et 100 mm, soit un grandissement de 3.33. La première lentille est montée sur une platine de translation (précision 10 μm) pour permettre soit d'affiner la collimation en sortie du télescope pour le mode confocal, soit de défocaliser le faisceau pour éclairer l'échantillon en champ large. Un miroir dichroïque (modèle : z 457 DCLP, Chroma Technology Corp.) dirige ensuite le faisceau laser sur l'objectif. L'objectif focalise le faisceau sur l'échantillon et excite les nanoparticules semiconductrices incluses dans une matrice de PMMA. Le diamètre d_{exc} du spot d'excitation est évalué par la relation d'optique gaussienne :

$$d_{exc} = \frac{2\lambda_{exc} f_{obj}}{\pi R_{pupille}} \tag{A.1}$$

où λ_{exc}, f_{obj} et $R_{pupille}$ sont respectivement la longueur d'onde d'excitation, la distance focale de l'objectif [52] et le rayon de la pupille de l'objectif (3.5 mm). On a donc un spot d'excitation de diamètre $d_{exc} = 0.28\ \mu m$.

La photoluminescence émise par les nanoparticules collectée puis collimatée par le même objectif passe à travers le miroir dichroïque et le filtre passe-bande de collection (modèle HQ 582 $nm \pm 45\ nm$, Chroma Technology Corp.) pour supprimer le faisceau d'excitation (densité optique de 6). Le signal est focalisé par la lentille de tube du microscope de distance focale 200 mm pour être injecté dans une fibre multimode (modèle AS50/125IRA, diamètre du cœur=50 μm, NA=0.1), qui fait office de *pinhole de sortie*. La taille du spot de collection d_{col} est évaluée par la relation 3.3, soit $d_{col} = 0.83\ \mu m$. La fibre multimode est montée sur une unité de déplacements xy (modèle ST1XY-D/M, Thorlabs, précision : 0.5 μm, figure A.2.b), pour pouvoir superposer finement la tâche de collection sur la zone excitée de l'échantillon. La fibre multimode est connectée soit à une photodiode à avalanche (APD, modèle SPMC-AQR-16-FC, Perkin Elmer) soit à un spectromètre (modèle Spectra pro 500i, Acton Research Corporation). Un ordinateur couplé à une électronique de contrôle (modèle SPM1000, RHK system) gère à la fois l'acquisition des données envoyées par chaque APD et le balayage de l'échantillon. A cet effet, l'échantillon est monté sur un cube piézoélectrique (modèle P-611.3O, 100 μm de balayage, résolution : 1 nm) lui-même monté sur la platine de translation du microscope qui assure le déplacement grossier de l'échantillon (figure A.2.c).

[52] La distance focale de l'objectif est calculée à partir de la relation fournie par le constructeur $f_{objectif} = \frac{200}{\times 60} = 3.33\ mm$.

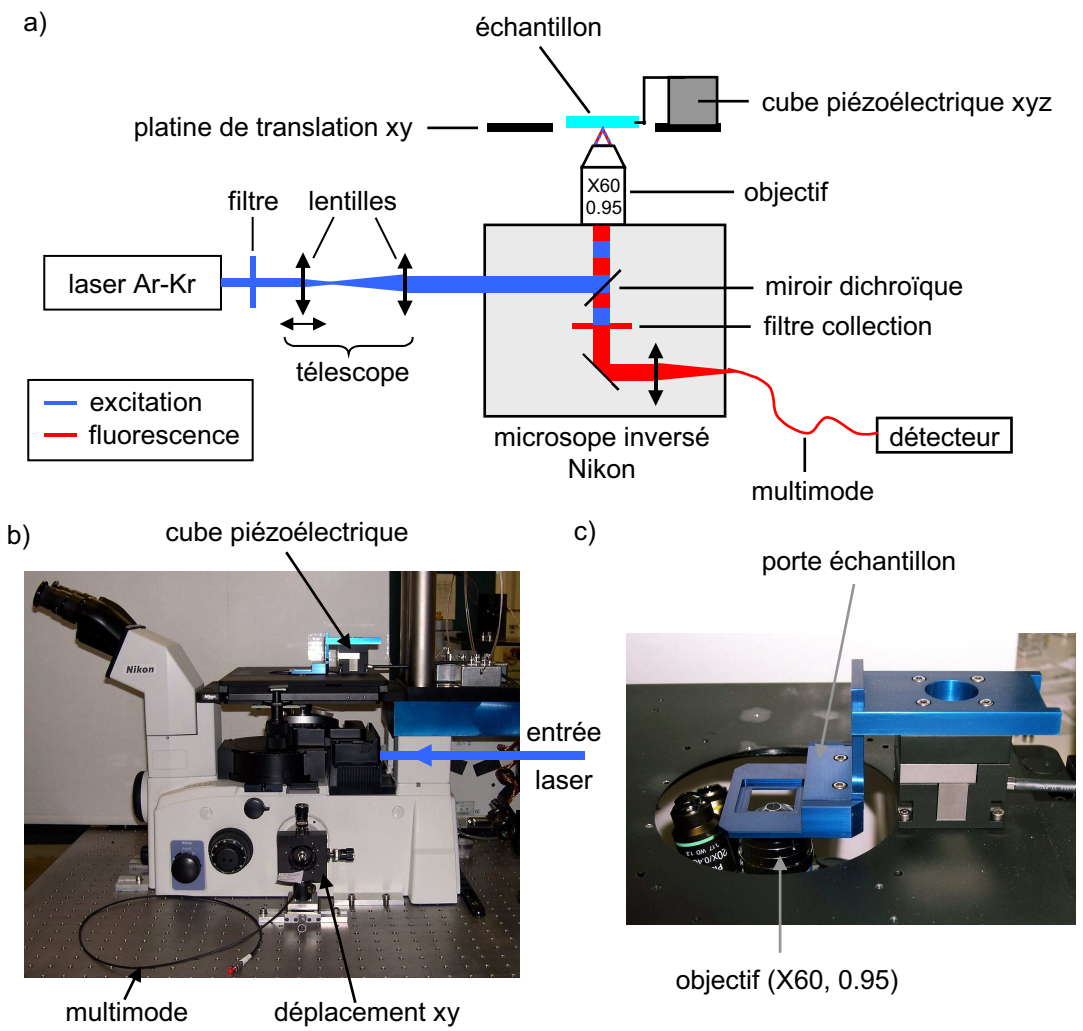

FIG. A.2 – *a) Principe du microscope inversé en mode confocal. Le diamètre du faisceau laser d'excitation (bleu) est ajusté à l'aide d'un télescope pour couvrir la pupille d'entrée de l'objectif (× 60, NA=0.95). Un miroir dichroïque dirige ensuite le faisceau laser sur l'objectif, qui focalise le faisceau sur l'échantillon et excite l'échantillon. La photoluminescence (rouge) émise par l'échantillon, collectée puis collimatée par le même objectif passe à travers le miroir dichroïque et le filtre passe-bande de collection. Ce signal est focalisé par la lentille de tube du microscope pour être injecté dans une fibre multimode qui fait office de pinhole de sortie. La fibre multimode est connectée soit à une APD soit à un spectromètre. b) Vue d'ensemble du dispositif. c) Photo du cube piézoélectrique monté sur la platine de translation du microscope.*

A.2.2 Calibration du scanner

Avant d'entreprendre les études par microscopie CSM et NSOM, une calibration de la sensibilité (en $\mu m/V$) du cube piézoélectrique est nécessaire. La sensibilité donnée par le constructeur est de 1 $\mu m/V$. Afin de vérifier cette donnée, nous avons utilisé une grille de calibration d'AFM comprenant huit zones différentes composées de structures périodiques de silice (SiO_2) sur du silicium (Si). Ces structures ont une période allant de 2 à 15 μm avec une hauteur de SiO_2 de 240 $nm \pm 8$ %. Grâce à la grande différence des indices de réfraction de SiO_2 (n_{SiO_2}= 1.46) et de Si (n_{Si}= 3.8) dans le visible, ces structures présentent un bon contraste optique. En effet, selon les équations de Fresnel, le Si possède un coefficient de réflexion ($r_{Si} \simeq 0.34$) d'un ordre de grandeur supérieur à celui du SiO_2 ($r_{SiO_2} \simeq 0.035$).

Nous avons réalisé des images optiques en réflexion sur cette grille de calibration pour différentes tailles de balayage. Quatres exemples d'image optique en réflexion sont présentés sur la figure A.3 après correction de la sensibilité. Pour chaque image, la sensibilité est corrigée par rapport à la donnée constructeur pour les deux directions de balayage, x et y. Cette précaution vient du fait que le cube piézoélectrique est composé de trois empilements piézoélectriques (pour les trois directions x, y et z) dont les caractéristiques de sensibilité peuvent sensiblement différer. Les résultats de cette calibration sont donnés dans le tableau A.1. Il apparaît très clairement que la sensibilité n'est pas proportionnelle à la taille du balayage. Cela provient essentiellement de la non-linéarité intrinsèque du matériau piézoélectrique utilisé pour le scanner. Par conséquent, le déplacement en fonction de la tension appliquée décrit un cycle d'hystéresis caractéristique. Dans notre cas, le cube piézoélectrique travaille en "boucle ouverte" et ne corrige pas cette réponse non-linéaire ce qui impose de calibrer la sensibilité pour différentes tailles de balayage.

Balayage (μm^2)	sensibilité x ($\mu m/V$)	sensibilité y ($\mu m/V$)
5×5	0.65	0.65
10×10	0.70	0.69
15×15	0.73	0.70
20×20	0.76	0.74
25×25	0.77	0.75
30×30	0.77	0.75
40×40	0.80	0.79
50×50	0.86	0.84
75×75	0.94	0.93
100×100	0.95	0.97

TAB. A.1 – *Sensibilité (en $\mu m/V$) du cube piézoélectrique pour les deux directions x et y pour différentes tailles de balayage.*

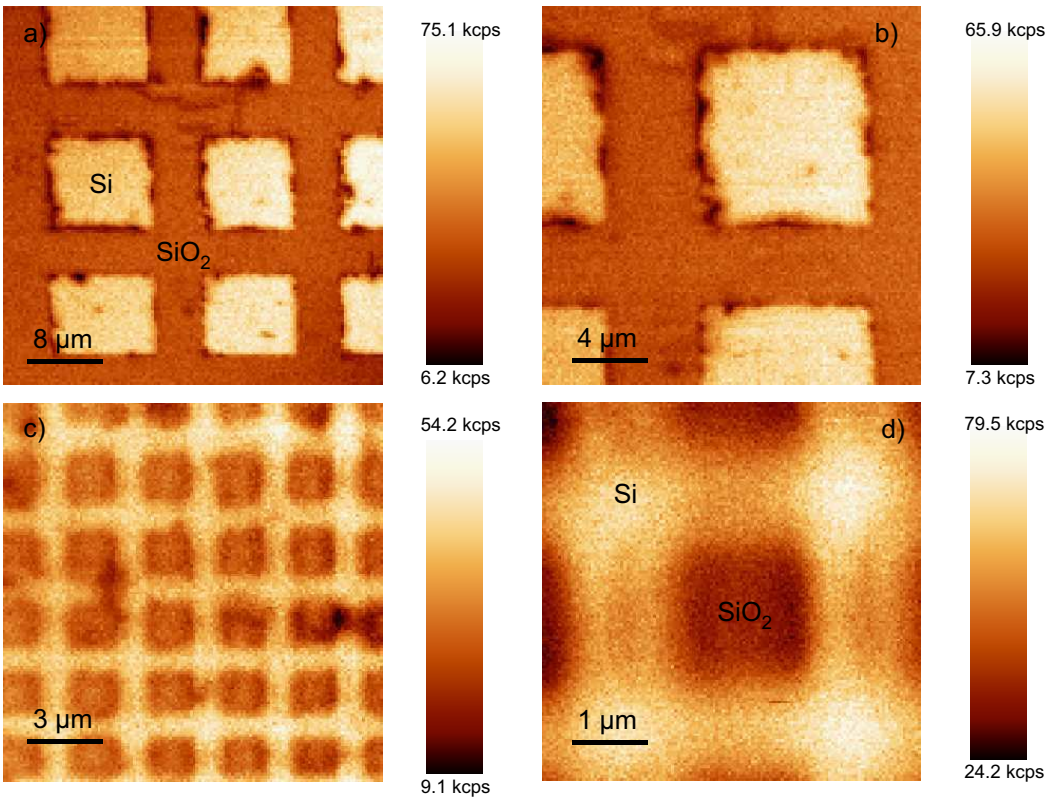

FIG. A.3 – *Images optiques en réflexion de la grille de calibration AFM pour différentes tailles de balayage après correction de la sensibilité (tableau A.1). Les paramètres utilisés pour chaque image sont : temps d'intégration de 10 ms par pixel, 128 × 128 pixels. a-b) Images optiques de taille 40 × 40 μm^2 (a) et de 20 × 20 μm^2 (b) sur une structure de période 15 µm composée de carrés de Si gravé dans SiO_2. c-d) Images optiques de taille 15 × 15 μm^2 (c) et de 20 × 20 μm^2 (d) sur une structure de période 3 µm composée de plots carrés de SiO_2 déposés sur Si.*

A.3 Le microscope NSOM en mode transmission

A.3.1 Présentation du montage

Le microscope NSOM en mode transmission que nous avons choisi de mettre en œuvre vient s'adapter sur la partie supérieure du microscope inversé commercial décrit précédemment. Le schéma ainsi que quelques photos sont présentés sur la figure A.4. Le microscope se compose de quatre éléments :

- *le diapason et la pointe optique* (figure A.4.d) : la pointe optique métallisée et le diapason[53] sont montés sur un ergot en aluminium anodisé. Le diapason est collé sur cet ergot avec de la colle epoxy à séchage rapide (Araldite 90s) et la pointe optique est collée sur un des bras du diapason.

- *le tube piézoélectrique* (figure A.4.b et c) : l'ensemble diapason-pointe décrit précédemment est fixé à l'extrémité d'un tube piézoélectrique (modèle EBL3, Staveley Sensors). Ce tube piézoélectrique est utilisé pour maintenir constante la distance pointe-surface lors de l'acquisition d'images.

- *l'unité de déplacements motorisés xyz* (figure A.4.b) : le tube piézoélectrique est lui-même attaché à un système de déplacements xyz motorisés (modèle 562-XYZ, Newport, déplacement : 12 mm, précision : 0.1 μm) via une pièce en aluminium anodisé en forme de L. Cette unité de déplacements a deux fonctions principales : la première concerne le déplacement en z qui est utilisé pour réaliser l'approche grossière de la pointe optique vers la surface de l'échantillon tandis que la deuxième concerne les déplacements xy qui sont utilisés pour ajuster la position de la pointe dans l'axe optique de collection, autrement dit dans l'axe de l'objectif.

- *la colonne de translation* (figure A.4.a) : l'ensemble est placé sur une colonne de translation z manuelle (modèle 07DPP513, Melles Griot) permettant une manipulation plus facile des divers constituants.

Chaîne optique de collection

La collection du signal optique du microscope NSOM se fait en mode transmission. La pointe optique métallisée est utilisée comme source de lumière pour exciter l'échantillon. La photoluminescence émise par l'échantillon est collectée puis collimatée par l'objectif ($\times 60$, $NA = 0.95$) avant de passer à travers le miroir dichroïque et le filtre passe-bande de collection. Ce signal est ensuite focalisé par la lentille de tube

[53] Le diapason sert de capteur de force de friction. Nous décrivons son principe dans le paragraphe suivant.

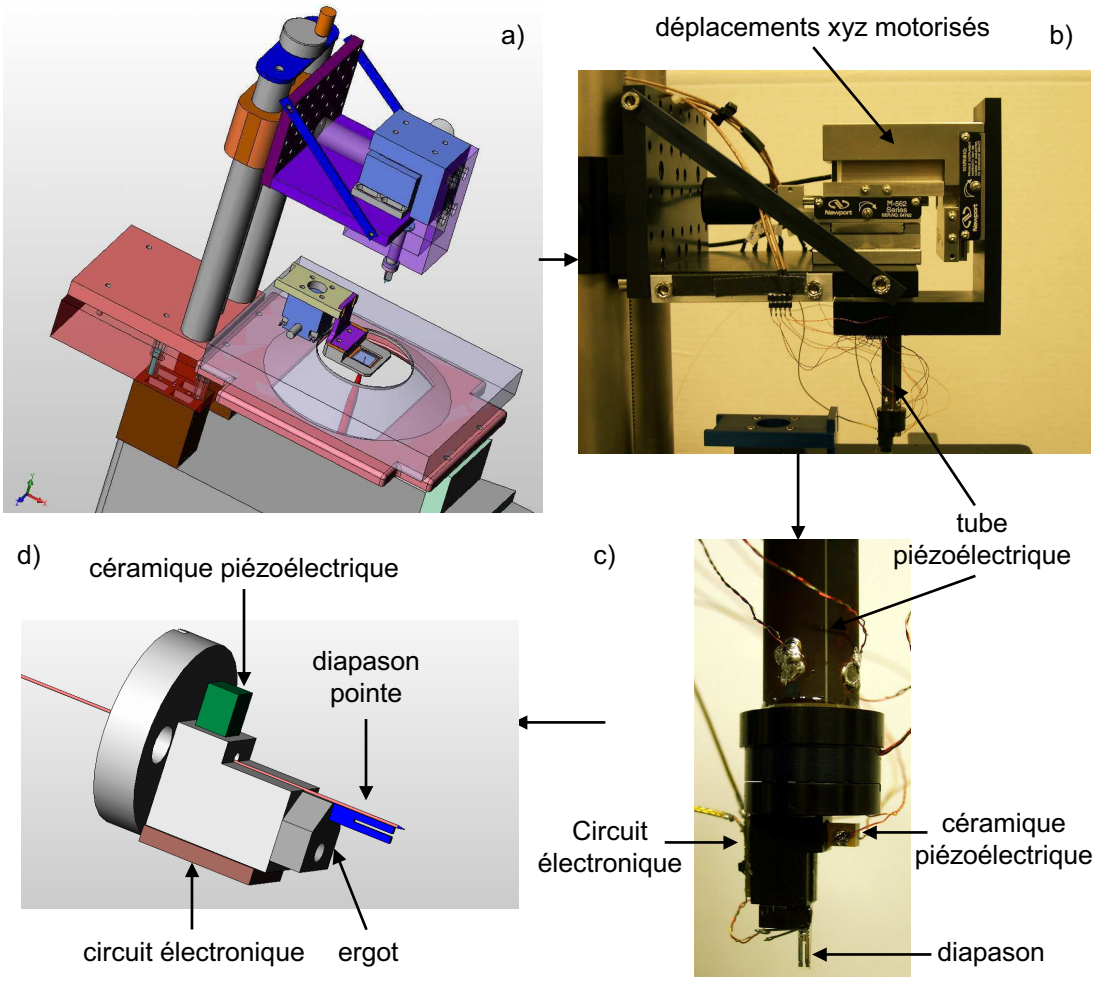

FIG. A.4 – *a) Présentation du microscope NSOM en mode transmission. Cette partie NSOM s'adapte sur la partie supérieure du microscope inversé. Elle se compose d'une colonne de translation en z, d'une unité de déplacements motorisés, d'un tube piézoélectrique et de l'ensemble diapason-pointe. Chaque élément est décrit dans le texte. b) Photo de l'unité de déplacements motorisés et du tube piézoélectrique. c) L'ensemble diapason-pointe est monté sur un ergot en aluminium anodisé noir. La céramique piézoélectrique permet d'exciter mécaniquement le diapason à sa fréquence de résonance et un circuit électronique met en forme le signal électrique délivré par le diapason. d) Schéma de l'ensemble diapason-pointe. La base du diapason est collée sur l'ergot tandis que la pointe optique métallisée est collée sur un des bras du diapason.*

du microscope pour être injecté dans la fibre multimode (figure A.2.a). Cette fibre est connectée soit à une APD, soit à un spectromètre. Trois étapes sont nécessaires pour le réglage optique :

- avant même de mettre en place l'échantillon, la pointe optique est placée au foyer de l'objectif à l'aide de l'unité de déplacements xyz motorisés. Pour ce faire, on injecte la raie 568 nm du laser Ar-Kr (cette raie est transmise par le miroir dichroïque et le filtre de collection) dans la pointe optique puis on optimise le signal recueilli par la multimode avec un mesureur de puissance. Rappelons que la tâche de collection au foyer de l'objectif est de 0.83 μm et que la précision des déplacements motorisés xy est de 0.1 μm. Lorsque l'optimisation est terminée, la pointe optique est retirée du foyer de l'objectif d'une distance d'environ 5 mm.

- la deuxième étape consiste à mettre en place l'échantillon sur son support et à le positionner au foyer de l'objectif en utilisant un éclairage en champ large.

- la dernière étape consiste à approcher puis à asservir la pointe optique métallisée à une distance d'une dizaine de nanomètres de la surface de l'échantillon. On retire ensuite la pointe d'environ 1 à 2 μm de la surface de l'échantillon afin d'ajuster finement la position latérale de la pointe optique en optimisant le signal (raie 568 nm) recueilli par la multimode.

Collage du diapason et de la pointe optique

La pointe optique et le diapason sont montés sur un ergot en aluminium anodisé dont la forme (représentée sur la figure A.4.d) a été déterminée pour maintenir la pointe optique dans l'axe du tube piézoélectrique. Les différentes étapes de préparation du diapason sont décrites sur la figure A.5. Le diapason est tout d'abord débarrassé de sa capsule métallique. Il faut ensuite faire pivoter ses contacts électriques à 90° de manière à pouvoir coller la base du diapason sur l'ergot. Au vu de la petite taille du diapason, toutes les manipulations sont effectuées a l'aide d'une loupe binoculaire. Pour maintenir le diapason pendant les manipulations en le touchant le moins possible, nous disposons d'une buse reliée à une petite pompe à vide. Nous approchons ainsi la face latérale du diapason vers la buse, pour que l'aspiration l'immobilise. Pour dégager la base de ses contacts, il suffit de maintenir le diapason horizontal et d'approcher un fer à souder (de petite taille) du point de jonction des pattes. En faisant fondre l'étain qui les maintient solidaires du diapason, les deux pattes tournent sous l'effet de leur poids pour se retrouver à la verticale. Nous stoppons alors le chauffage et retirons le fer, puis nous coupons les pattes de manière à ne laisser que trois à quatre millimètres de longueur. Le diapason peut ensuite être collé sur l'ergot à l'aide d'une pièce que nous avons réalisée et qui permet de

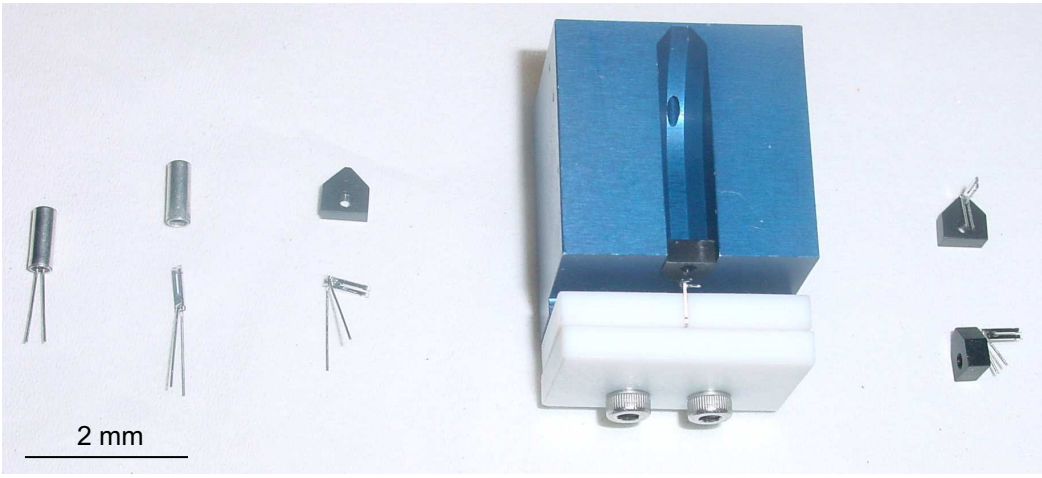

FIG. A.5 – *Etapes de préparation du diapason. On peut y voir successivement de gauche à droite : le diapason encapsulé, le diapason sorti de sa capsule, le diapason après repli à 90° des contacts ainsi que l'ergot en aluminium anodisé, la pièce de centrage du diapason sur l'ergot et le diapason collé sur l'ergot.*

centrer le diapason par rapport à l'ergot et de le positionner perpendiculairement à la surface de collage avec une très bonne reproductibilité.

La pointe optique est ensuite rapportée sur le haut de l'ergot. Nous ajustons la longueur de dépassement (typiquement entre 500 et 800 μm) de celle-ci par rapport au diapason grâce au vernier de la loupe binoculaire et nous collons la pointe en deux points. Un premier point de colle tient la pointe fixe sur l'ergot alors que le second fixe la pointe à l'extrémité du diapason (figure A.4.d).

A.3.2 Le capteur de forces de friction : le diapason

Le système d'asservissement de la distance pointe-échantillon se base sur l'utilisation d'un diapason piézoélectrique d'horloger représenté sur la figure A.6. Il s'agit d'une méthode de détection électrique des forces de friction présentes entre la pointe et l'échantillon proposée par Karraï *et al.* en 1995 [Kar95]. Cette méthode de détection est très largement employée pour les microscopies de proximité en particulier pour le microscope NSOM car elle permet de s'affranchir d'une détection optique nécessitant une seconde source laser susceptible de perturber l'échantillon.

Le diapason d'horloger est un résonateur en quartz muni de contacts électriques sur chacun de ses deux bras de manière à délivrer une tension proportionnelle à leur amplitude de vibration (contacts A et B sur la figure A.6.a). La pointe optique métallisée est collée sur un des deux bras de telle sorte que son extrémité dépasse d'au maximum 800 μm. Le diapason est excité mécaniquement par l'intermédiaire d'une

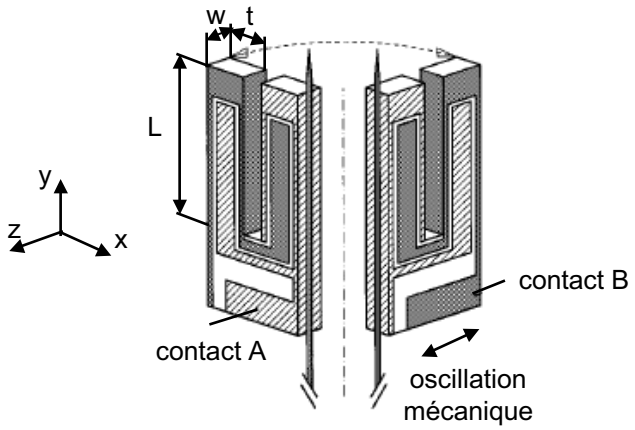

FIG. A.6 – *Schéma du diapason piézoélectrique avec une pointe optique métallisée collée le long d'un de ses bras. Une excitation mécanique fait vibrer l'ensemble selon l'axe x. Les aires ombrées et rainurées représentent les parties métalliques reliées aux contacts A et B nécessaires pour relever la tension. Les paramètres du diapason sont : l=4 mm, t=0.6 mm et w=0.4 mm. le dépassement de la pointe optique n'excède pas 0.8 mm. Cette figure est extraite de la référence* [Kar95].

céramique piézoélectrique collée sur l'ergot qui constitue le support de l'ensemble diapason-pointe (pièce noire visible sur la figure A.4.c et d). La vibration se propage le long de l'ergot et force le diapason à osciller, dans le plan décrit par ses bras, à sa fréquence de résonance f_0 proche de 32768 Hz.

L'amplitude de vibration du diapason montre un pic de résonance de type lorentzien[54] en fonction de la fréquence f qui est directement accessible par l'expérience. En effet, la tension délivrée aux bornes du diapason est proportionnelle à cette amplitude de vibration ($\simeq$ 27 $\mu V/nm$). Nous l'obtenons en réalisant un balayage en fréquence de l'excitation et en détectant la réponse du diapason à la même fréquence, par l'intermédiaire d'une détection synchrone. Nous obtenons alors une courbe de résonance comme celles montrées sur la figure A.7. Ces courbes de résonance obtenues à température ambiante se caractérisent par leur facteur de qualité $Q = f_0/\Delta f$ où Δf est la largeur à mi-hauteur. La courbe bleue présente la courbe de résonance d'un diapason seul collé sur l'ergot (f_0= 32778 Hz, Q= 1725). Le collage d'une pointe optique métallisée sur un des bras du diapason diminue fortement le facteur de qualité (courbe rouge, f_0= 33003 Hz, Q= 460). L'ajustement de chaque courbe par une lorentzienne montre un très bon accord avec les données expérimentales.

[54]Le détail du calcul de la forme du pic de résonance se trouve dans la référence [Kar95]

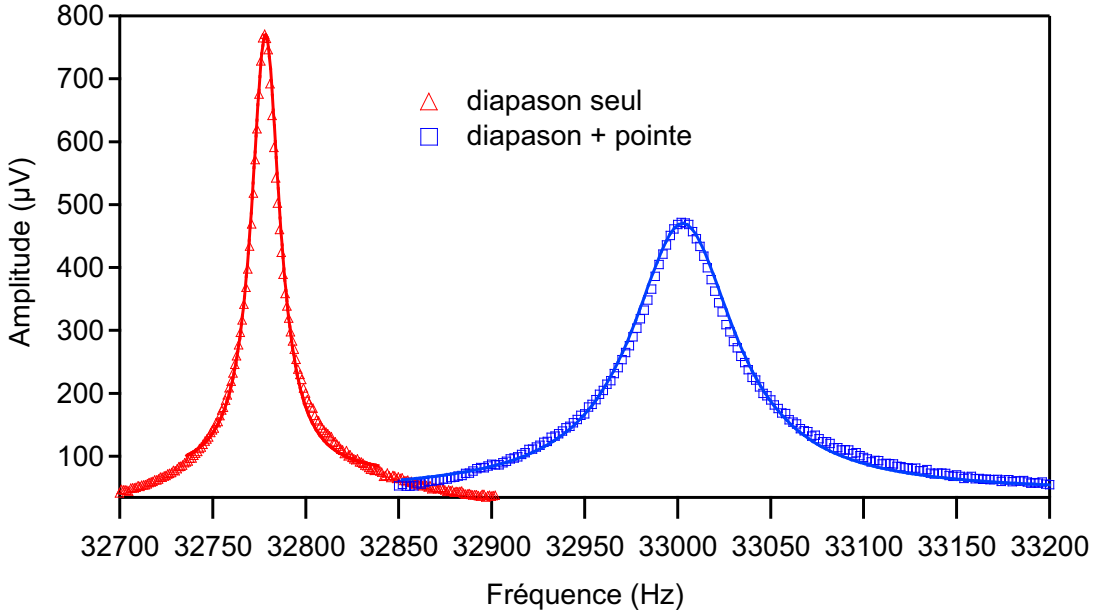

FIG. A.7 – *Résonances caractéristiques d'un diapason seul (courbe rouge, f_0= 32778 Hz, Q= 1725) et d'un ensemble diapason-pointe (courbe bleu, f_0= 33003 Hz, Q= 460). Les points expérimentaux de chaque courbe sont correctement ajustés par une régression lorentzienne.*

A.3.3 Système d'asservissement

Avec ce capteur de force, nous réalisons l'asservissement de la distance pointe-échantillon de manière à balayer la surface de l'échantillon à hauteur constante (donc à interaction constante). Cet asservissement est un des paramètres clés du microscope NSOM. En effet, pour conserver la résolution optique définie par la taille de l'ouverture de la pointe, celle-ci doit rester le plus près possible de la surface sans jamais entrer en contact. La pointe optique métallisée est extrêment fragile et le moindre contact avec la surface endommage la métallisation. De ce fait, le système d'asservissement doit être le plus fiable possible.

L'ensemble diapason-pointe est excité mécaniquement à sa fréquence de résonance f_0 à l'aide d'une céramique piézoélectrique (figure A.4.c et d). Le signal électrique délivré par le diapason est proportionnel à l'amplitude de vibration de ses bras. Nous notons cette tension V_0 lorsque la pointe est loin de l'échantillon (donc sans interaction). Quand la pointe est approchée à quelques dizaines de nanomètres de l'échantillon, une force de friction s'établit entre la pointe et l'échantillon ce qui entraîne une diminution de l'amplitude d'oscillation des bras. Par conséquent, le signal électrique V délivré par le diapason diminue ($V<V_0$). Ce signal est envoyé sur l'électronique de contrôle (SPM1000, RHK System) où l'on fixe une consigne (typiquement V/V_0=0.9). Le rapport V/V_0 détermine la distance pointe-échantillon comme le montre la figure A.8. On constate que la force de friction est effective à

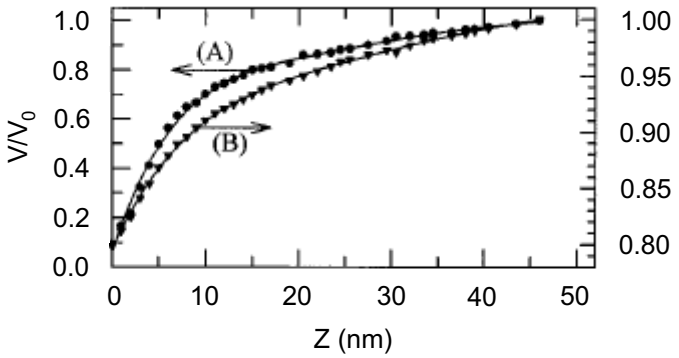

FIG. A.8 – *Dépendance en z de la force de friction agissant sur la pointe optique lors de son approche de la surface. La courbe A représente l'évolution du signal de détection de l'amplitude de la pointe par une méthode optique, alors que la courbe B montre le signal électrique délivré par le diapason de facteur de qualité de 200. Cette figure est extraite de la référence* [Kar95].

environ 40 nm de la surface et que la pointe se trouve à seulement 10 nm de la surface lorsque le rapport V/V_0 vaut 90%.

Le système composé du diapason, de l'électronique de contrôle et du tube piézoélectrique, constitue une boucle de contre réaction fermée et réalise ainsi la régulation en altitude de la pointe. Si la pointe s'éloigne ou se rapproche de la surface, le signal électrique V du diapason change ce qui a pour effet de modifier les tensions d'alimentation du tube piézoélectrique pour compenser le mouvement de la pointe. En mode dynamique, l'échantillon est balayé sous la pointe à l'aide du cube piézoélectrique alimenté par l'électronique de contrôle. Lors du balayage, les variations de tension appliquées au tube piézoélectrique pour maintenir la distance pointe-échantillon constante reproduisent la topographie de l'échantillon.

Karrai *et al.* ont montré que la force de friction exercée sur la pointe optique à une certaine distance est donnée par la relation [Kar95] :

$$F_c = \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)\left(\frac{k}{\sqrt{3}Q_0}\right)x_0 \tag{A.2}$$

où $V = V(z)$ est la tension délivrée par le diapason en fonction de la distance pointe-échantillon, et où V_0, Q_0 et x_0 désignent respectivement la tension délivrée par le diapason, le facteur de qualité et l'amplitude de vibration de la pointe lorque qu'il n'y a pas d'interaction (donc loin de la surface). Notons que deux paramètres sont ajustables expérimentalement afin de régler la force de friction F_c, le rapport V/V_0 et l'amplitude x_0 (V_0/x_0=27 $\mu V/nm$) à la résonance qui est ajustable par le biais de la force d'excitation F (cette force correspond à l'excitation mécanique du diapason par la céramique piézoélectrique). Dans la pratique, on fixe la consigne

à V/V_0=0.9 et en fonction du facteur de qualité, on ajuste la force de friction à typiquement moins de 2 nN. Une force de friction plus élevée suffit à endommager la métallisation de la pointe optique.

Approche de la pointe optique vers la surface

Un point important du microscope NSOM concerne l'approche de la pointe optique vers la surface jusqu'à l'obtention d'une régulation par le système d'asservissement. Cette approche se fait actuellement de manière semi-automatique et fait intervenir l'unité de déplacement motorisé z ainsi que le tube piézoélectrique. Au préalable, l'ensemble diapason-pointe est excité à sa fréquence de résonance f_0 et la distance pointe-échantillon est d'environ 1 mm (cette distance est réglée grossièrement à l'aide de la colonne de translation z et du déplacement motorisé z). La consigne est fixée à V/V_0= 0.9 sur l'électronique de contrôle. Le schéma du principe de l'approche est décrit sur la figure A.9 et se compose d'un cycle en trois étapes distinctes qui se répète jusqu'à l'obtention d'une distance pointe-échantillon d'une dizaine de nanomètres :

- $t_1 < t < t_2$: le tube piézoélectrique est initialement contracté. L'électronique de contrôle provoque la dilatation lente (typiquement 2 à 3 s) du tube piézoélectrique (la dilatation totale est de 6.5 μm). Cette étape permet de sonder l'interaction de la force de friction agissant sur la pointe.

- $t_2 < t < t_3$: comme la pointe optique est encore très loin de la surface de l'échantillon, aucune interaction ne se produit entre la pointe et l'échantillon. Le tube piézoélectrique se contracte alors beaucoup plus rapidement qu'il ne s'est dilaté (typiquement 0.5 s).

- $t_3 < t < t_4$: l'unité de déplacement motorisé z compense la dilatation effectuée par le tube piézoélectrique en déplaçant l'ensemble diapason-pointe d'environ 3 μm. Cette procédure nécessite encore une intervention de l'expérimentateur avant d'être prochainement automatisée.

Ce cycle se répète jusqu'à ce que la distance pointe-échantillon soit suffisamment faible pour que la force de friction agisse sur l'ensemble diapason-pointe. Lors de la dernière dilatation du tube piézoélectrique, à l'instant t_n, la pointe optique entre en interaction avec l'échantillon et la boucle d'asservissement s'exécute pour réguler la distance définie par la consigne V/V_0. En pratique, une approche dure en moyenne entre 30 et 60 minutes.

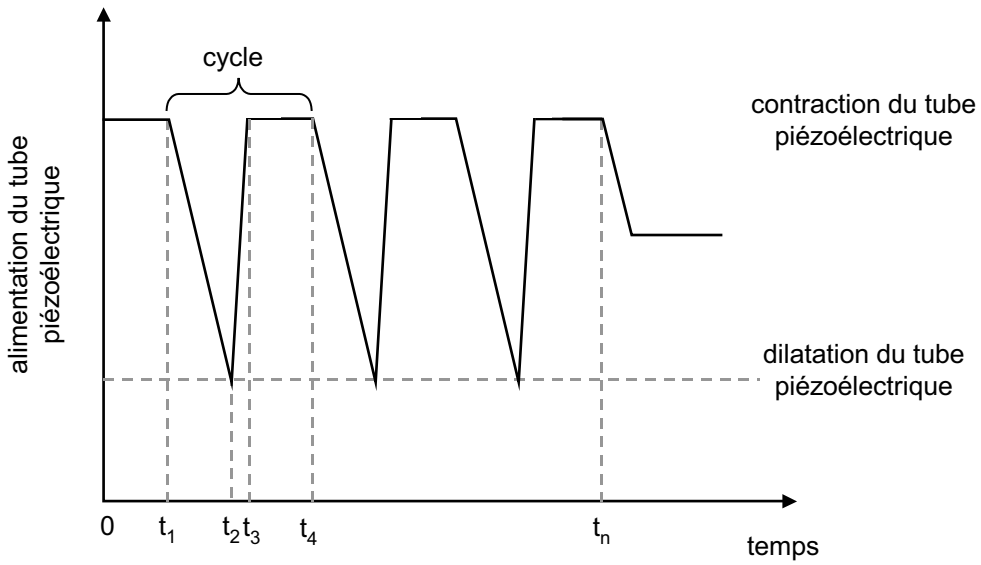

FIG. A.9 – *Cycles d'approches de la pointe optique vers la surface de l'échantillon. Les différentes étapes d'un cycle sont décrites dans le texte. Lors de la dernière dilatation du tube piézoélectrique, à l'instant t_n, la pointe optique entre en interaction avec l'échantillon et la boucle d'asservissement s'exécute pour réguler la distance définie par la consigne V/V_0.*

A.4 Résultats préliminaires

A.4.1 Observation de nano–objets fluorescents en microscopie CSM

Nous présentons sur la figure A.10 deux images de fluorescence de billes de latex fluorescentes réalisées avec le microscope confocal. Ces billes de diamètre 100 nm sont dispersées sur une lame de verre préalablement nettoyée (section 3.1.3 page 52). Celles-ci sont excitées avec la raie 458 nm du laser Ar-Kr et leur fluorescence est collectée sur une gamme spectrale allant de 500 nm à 590 nm (filtre de collection HQ545/90, Chroma Technology Corp.). Le spectre de fluorescence d'une solution de billes est présenté sur la figure A.10.c. Contrairement aux nanoparticules semiconductrices, ces billes ne présentent pas de clignotement de fluorescence car elles comportent plusieurs milliers de molécules actives. Par conséquent, leur tâche de fluorescence est parfaitement circulaire. De plus, comme leur taille est plus petite que la limite de diffraction, nous pouvons les utiliser pour estimer la résolution optique de notre microscope CSM. La figure A.10.d présente une section réalisée sur l'image A.10.b. La largeur à mi-hauteur de 0.60 μm est supérieure à la taille théorique du spot d'excitation avec l'objectif $\times 60$ (d_{exc}= 0.28 μm) mais reste inférieure à la taille de la tâche de collection (d_{col}= 0.83 μm). Cela provient essentiellement du fait qu'il n'y a pas de pinhole d'entrée pour filtrer spatialement le spot d'excitation. Une amélioration future consisterait à positionner un pinhole (de dimension typique

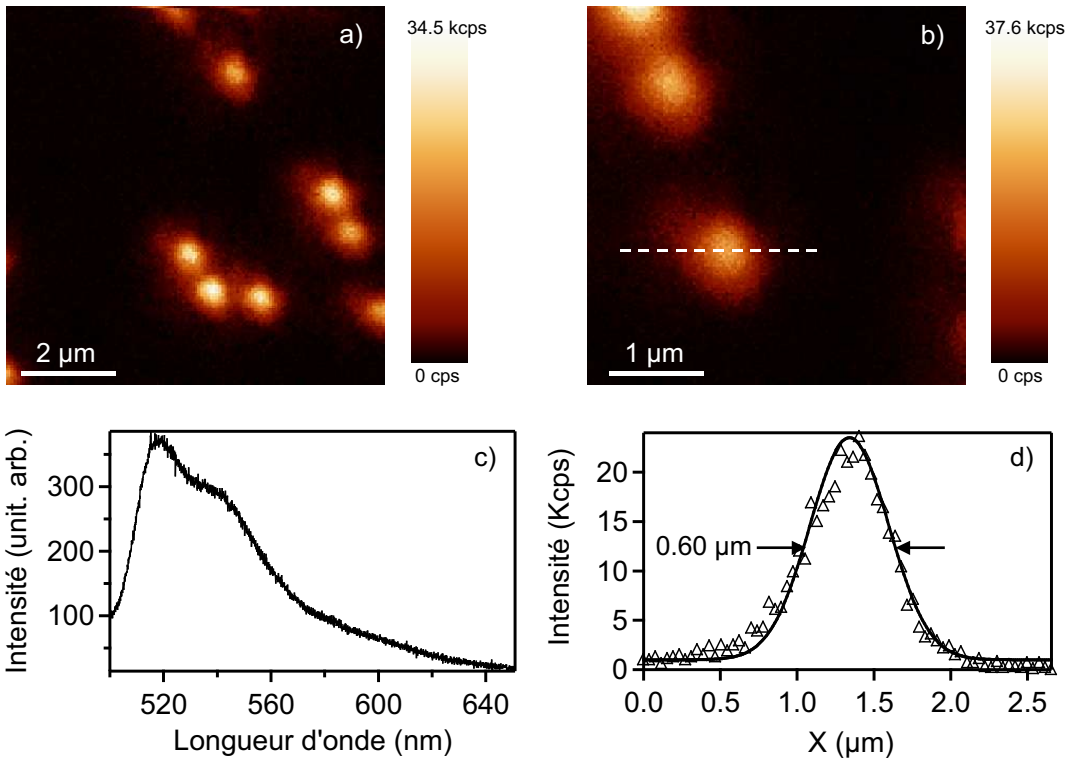

FIG. A.10 – *a-b) Images de fluorescence de billes de latex fluorescentes (d= 100 nm) par CSM. Les paramètres utilisés sont : 128 × 128 pixels, 10 ms d'intégration par pixel, densité d'excitation de 8 W/cm^2. c) Spectres de fluorescence d'une solution de billes de latex : temps d'intégration 1s. d) Section du spot de fluorescence tracé sur l'image b. La largeur à mi-hauteur de 0.60 µm est plus élevée que la dimension théorique du spot d'excitation.*

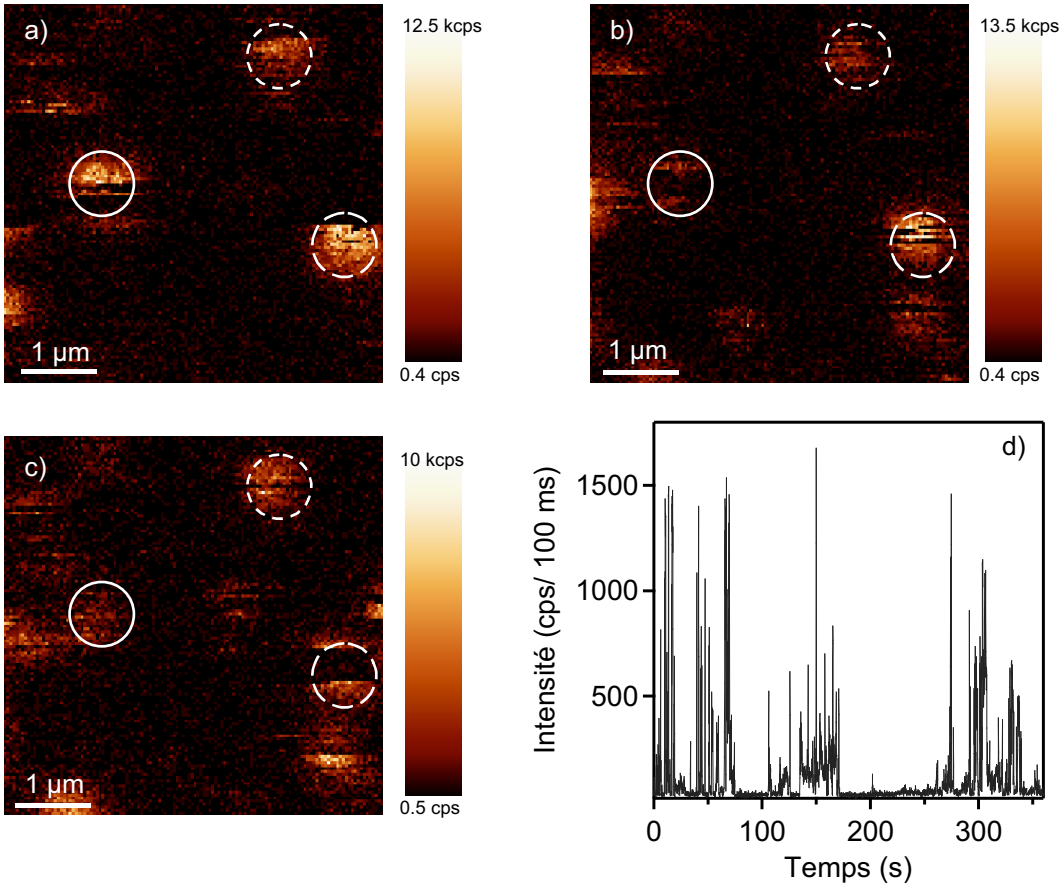

FIG. A.11 – *Images de photoluminescence par CSM de nanorods individuels (CdSe/ZnS). Trois images successives de 5×5 μm^2 de la même région sont présentées (a → c). Les paramètres utilisés sont : 128×128 pixels, 2 ms d'intégration par pixel, densité d'excitation 100 W/cm^2. Les "rayures" présentes sur chaque spot de photoluminescence sont la signature du caractère intermittent de la photoluminescence d'un nanocristal. En suivant le spot compris dans chaque cercle, on constate que le clignotement est observable sur une échelle de temps plus grande. d) Evolution temporelle de l'intensité émise par un nanorod de CdSe/ZnS avec une résolution temporelle de 100 ms.*

10 à 15 μm) au foyer du télescope.

Afin de confirmer le bon fonctionnement du microscope CSM, nous avons à nouveau imagé la photoluminescence de nanorods cœur/coquille de CdSe/ZnS. Trois images successives sont présentées sur la figure A.11. Comme nous l'avons déja observé dans le chapitre 3, chaque spot de photoluminescence présente des "rayures", qui sont une conséquence du balayage de l'échantillon sous le spot d'excitation et qui se produisent à cause du caractère intermittent de la photoluminescence (états off) du nanorod pendant l'acquisition de l'image ($\simeq 30s$). Chaque image contient une information temporelle de l'émission d'un nanorod. De plus, on observe en suivant le spot compris dans chaque cercle, de l'image a) à l'image c) que l'extinction de la photoluminescence (état off) se produit sur une échelle de temps de la minute. Cette observation est confirmée par l'analyse temporelle de l'émission d'un nanocristal individuel à température ambiante, que nous présentons sur la figure A.11.d. Cette trace temporelle montre que la photoluminescence du nanorod commute entre deux états : un état allumé (on) et un état éteint (off).

A.4.2 Microscopie NSOM en mode topographie

L'adaptation de la partie NSOM sur le microscope inversé s'est faite très récemment. Cette adaptation passe par plusieurs phases de mise en œuvre qu'il faut réaliser avec soin : calibration verticale et horizontale, stabilité de la boucle d'asservissement, approche de la surface, alignement optique, ... Ces différentes phases sont en cours de réalisation au moment de la rédaction de cette annexe.

Nous présentons cependant sur la figure A.12 deux premières images topographiques réalisées sur la grille de calibration AFM déja utilisée pour la calibration du cube piézoélectrique (section A.2.2 page 133). La première image (figure A.12.a, 50×50 μm^2) montre la structure de période 15 μm composée de plots carrés de SiO_2 sur du Si. La deuxième image présente la même zone mais pour une taille de balayage plus petite (figure A.12.a, 20×20 μm^2). Une coupe réalisée sur cette image est présentée sur la figure A.12.c. On constate que la profondeur des trous concorde avec la profondeur donnée par le constructeur (240 $nm \pm 8$ %).

Nous sommes en train actuellement de peaufiner cette calibration topographique sur des structures de tailles plus petites : structures de période 2 μm, réseau hexagonal de plots triangulaires d'aluminium de période 450 nm et de hauteur 25 nm et enfin des billes de latex de diamètre 100 et 20 nm. Apès cette étape, nous testerons la capacité du montage à imager la photoluminescence de nanoparticules de CdSe dispersées sur une lamelle de verre. Cette imagerie permettra de comparer la photoluminescence acquise en mode confocal avec la microscopie NSOM. Enfin, dès que l'imagerie de fluorescence sera vérifiée, nous tenterons d'imager optiquement une surface test avec une sonde active "faiblement" concentrée.

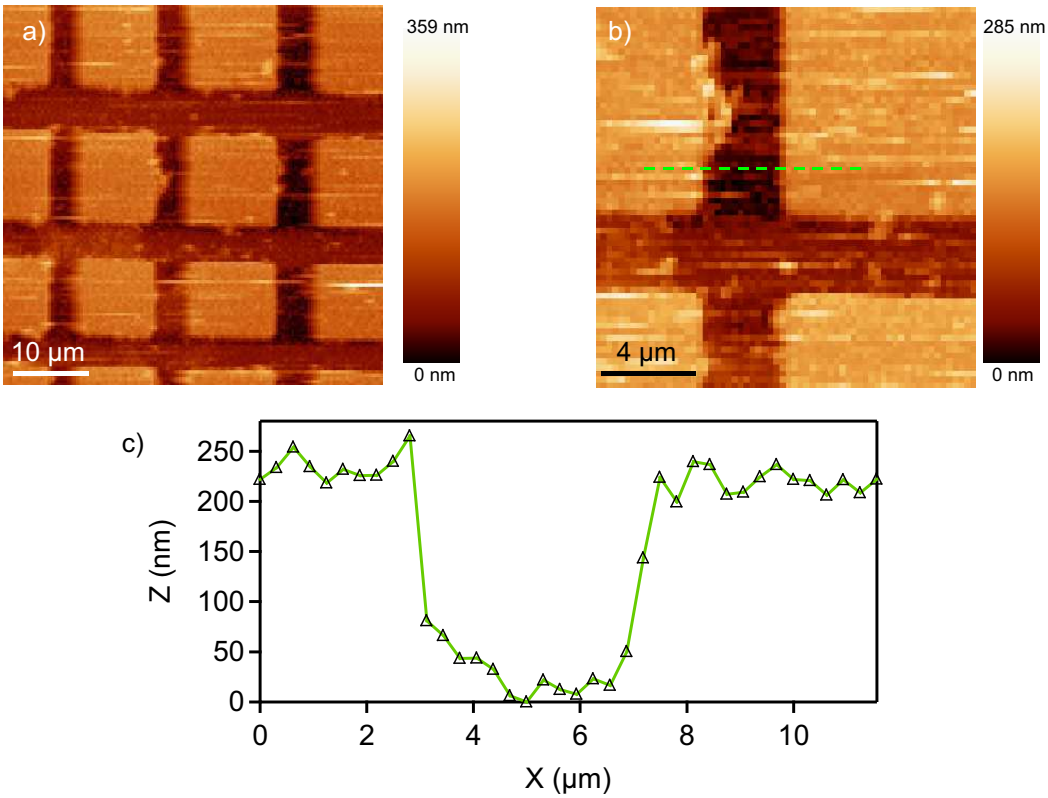

FIG. A.12 – *Images topographiques de la grille de calibration AFM. Les paramètres utilisés pour chaque image sont : 64 × 64 pixels, vitesse de balayage 5 µm/s et consigne V/V_0= 0.9. a-b) Images topographiques de taille 50 × 50 μm^2 (a) et de 20 × 20 μm^2 (b) sur une structure de période 15 µm composée de plots carrés de SiO_2 sur Si. c) Section réalisée sur l'image b.*

Bibliographie

[Aig03] L. Aigouy, Y. D. Wilde et M. Mortier, « Local optical imaging of nanoholes using a single fluorescent rare-earth-doped glass particle as a probe », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 1 (2003) p. 147–149.

[Ain82] B. Ainslie, K. Beales, C. Day et J. Rush, « The design and fabrication of monomode optical fiber », *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.*, vol. 30, no. 4 (1982) p. 360–369.

[And05] N. Anderson, A. Hartschuh, S. Cronin et L. Novotny, « Nanoscale vibrational analysis of single walled carbon nanotubes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 8 (2005) p. 2533–2537.

[Ban99] U. Banin, M. Bruchez, A. P. Alivisatos, T. Ha, S. Weiss et D. S. Chemla, « Evidence for a thermal contribution to emission intermittency in single CdSe/CdS core/shell nanocrystals », *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 2 (1999) p. 1195–1201.

[Bat02] D. Battaglia et X. Peng, « Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent », *Nano Lett.*, vol. 2, no. 9 (2002) p. 1027–1030.

[Ber87] M. Berg, C. Walsh, L. Narasimhan, K. Littan et M. Fager, « Homogeneous optical dephasing and line broadening processes in an organic glass : comparison of the temperature dependences of picosecond photon echo and hole burning experiments », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 139, no. 1 (1987) p. 66–71.

[Bet87] E. Betzig, M. Isaacson et A. Lewis, « Collection mode near-field scanning optical optical microscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 25 (1987) p. 2088–2090.

[Bet91] E. Betzig, J. Trautmann, H. Harris, J. Weiner et R. Kostelak, « Breaking the diffraction barrier : optical microscopy on a nanometric scale », *Science*, vol. 251 (1991) p. 1468–1470.

[Bev02] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J. Poizat et P. Grangier, « Single photon quantum cryptography », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 18 (2002) p. 187 901.

[Bin86] G. Binnig et C. Quate, « Atomic force microscope », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9 (1986) p. 930–934.

[Bin82] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber et E. Weibel, « Surface studies by scannind tunneling microscopy », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, no. 1 (1982) p. 57–61.

[Ble04] J. Bleuse, S. Carayon et P. Reiss, « Optical properties of core/multishell CdSe/Zn(S,Se) nanocrystals », *Physica E*, vol. 21, no. 2 (2004) p. 331–335.

[Bro04] X. Brokmann, *Propriétés de fluorescence de nanocristaux de CdSe individuels*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI (2004).

[Bru02] M. Brun, *Microscopie et spectroscopie optique en champ proche de nanostructures semiconductrices à basse température.*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2002).

[Bru01] M. Brun, S. Huant, J. Woehl, J. Motte, L. Marsal et H. Mariette, « Low-temperature near-field spectroscopy of CdTe quantum dots », *Journal of Microscopy*, vol. 202, no. 1 (2001) p. 202–208.

[Bru84] L. Brus, « Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic states », *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 9 (1984) p. 4403–4409.

[Bru86] L. Brus, « Electronic wave functions in semiconductor cluster : Experiment and theory », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, no. 12 (1986) p. 2555–2560.

[But00] W. Buttler, R. Hughes, S. Lamoreaux, G. Morgan, J. Nordholt et C. Peterson, « Daylight quantum key distribution over 1.6 km », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 24 (2000) p. 5652–5655.

[Cha02] W. Chan, D. Maxwell, X. Gao, R. Bailey, M. Han et S. Nie, « Luminescent quantum dots formultiplexed biological detection and imaging », *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 13, no. 1 (2002) p. 40–46.

[Chan04] F. Chandezon et P. Reiss, « Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents », *Techniques de l'ingénieur*, vol. RE22 (2004) p. 1–15.

[Che93] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy* (Oxford, 1993).

[Chu03] I. Chung, K. Shimizu et M. Bawendi, « Room temperature measurements of the 3D orientation of single CdSe quantum dots using polarization microscopy », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 100, no. 2 (2003) p. 405–408.

[Cic04] F. Cichos, J. Martins et C. V. Borczyskowski, « Characterizing the non-stationary blinking of silicon nanocrystals », *J. Lumin.*, vol. 107, no. 1-4 (2004) p. 160–165.

[Coe02] S. Coe, W. Woo, M. Bawendi et V. Bulovic, « Electroluminescence from single monolayer of nanocrystals in molecular organic devices », *Nature*, vol. 420, no. 6917 (2002) p. 800–803.

[Coh73] C. Cohen-Tanoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique quantique*, Editeur des sciences et des arts (Hermann, 1973).

[Cou01] D. Courjon et C. Bainier, *Le champ proche optique : Théorie et applications* (Springer–Verlag, 2001).

[Dah03] M. Dahan, S. Levi, C. Luccardini, P. Rostaing, B. Riveau et A. Triller, « Diffusion dynamics of glycine receptors revealed by single quantum dot tracking », *Science*, vol. 302, no. 5644 (2003) p. 442–445.

[Der03] A. Dereux, C. Girard, C. Chicanne, G. C. des Francs, T. David, E. Bourillot, Y. Lacroute et J. Weeber, « Subwavelength mapping of surface photonic states », *Nanotechnology*, vol. 14, no. 8 (2003) p. 935–938.

[Dic97] R. Dickson, A. Cubitt, R. Tsien et W. Moerner, « On/off blinking and switching behaviour of single moleules of green fluorescent protein. », *Nature*, vol. 388, no. 6640 (1997) p. 355–358.

[Dre01] A. Drezet, J. Woehl et S. Huant, « Extension of Bethe's diffraction model to conical geometry : Application to near-field optics », *Europhys. Lett.*, vol. 54, no. 6 (2001) p. 736–740.

[Dub02] B. Dubertret, P. Skourides, D. Norris, V. Noireaux, A. Brivanlou et A. Libchaber, « In vivo imaging of quantum dots encapsulated in phodpholipid micelles », *Science*, vol. 298, no. 5599 (2002) p. 1759–1762.

[Dun99] R. Dunn, « Near-field scanning optical microscopy », *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 10 (1999) p. 2891–2927.

[Efr82] A. Efros et A. Efros, « Interband light absorption in semiconductor sphere », *Semiconductors*, vol. 16 (1982) p. 1209–1214.

[Efr97] A. Efros et M. Rosen, « Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot. », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 6 (1997) p. 1110–1113.

[Efr96] A. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. Norris et M. Bawendi, « Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band : dark and bright exciton states », *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 7 (1996) p. 4843–4856.

[Eis02] H. Eisler, V. Sundar, M. Bawendi, M. Walsh, H. Smith et V. Klimov, « Color-selective semiconductor nanocrystal laser », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 24 (2002) p. 4614–4616.

[Emp96] S. Empedocles et M. Bawendi, « Influence of spectral diffusion on the line shapes of single CdSe nanocrystallite quantum dots », *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 11 (1996) p. 1826–1830.

[Em99] S. Empedocles, R. Neuhauser et M. Bawendi, « Three-dimensional orientation measurements of symmetric single chromophores using polarization microscopy », *Nature*, vol. 399, no. 6732 (1999) p. 126–129.

[Emp99] S. Empedocles, R. Neuhauser, K. Shimizu et M. Bawendi, « Photoluminescence from single semiconductor nanostructures », *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 15 (1999) p. 1243–1256.

[Empe96] S. Empedocles, D. Norris et M. Bawendi, « Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallitequantum dots », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18 (1996) p. 3873–3876.

[Fre02] H. Frey, F. Keilmann, A. Kriele et R. Guckenberger, « Enhancing the resolution of scanning near-field optical microscopy by a metal tip grown on an aperture probe », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 26 (2002) p. 5030–5032.

[Gap98] S. Gaponenko, *Optical properties of semiconductor nanocrystals* (Cambridge university press, 1998).

[Ger01] D. Gerion, F. Pinaud, S. Williams, W. Parak, D. Zanchet, S. Weiss et A. P. Alivisatos, « Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor qantum dots », *J. Phys. Chem.*, vol. 105, no. 37 (2001) p. 8861–8871.

[Gev97] E. Geva et J. Skinner, « Theory of single-molecule optical line-shape distributions in low-temperature glasses », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 44 (1997) p. 8920–8932.

[Gie03] F. Giessibl, « Advances in atomic force microscopy », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 75, no. 3 (2003) p. 949–983.

[Gu04] Y. Gu, L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien et G. Neumark, « Quantum confinement in ZnO nanorods », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 17 (2004) p. 3833–3835.

[Gue04] Z. Gueroui et A. Libchaber, « Single-molecule measurements of gold-quenched quantum dots », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 16 (2004) p. 166 108.

[Han01] M. Han, X. Gao, J. Su et S. Nie, « Quantum dot tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules », *Nat. Biotech.*, vol. 19, no. 7 (2001) p. 631–635.

[Har03] A. Hartschuh, E. Sanchez, X. Xie et L. Novotny, « High-Resolution Near-Field Raman Microscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 9 (2003) p. 095 503.

[Hec00] B. Hecht, B. Sick, U. Wild, V. Deckert, R. Zenobi, O. Martin et D. Pohl, « Scanning near-field optical microscopy with aperture probes : Fundamentals and applications », *J. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 18 (2000) p. 7761–7774.

[Hig02] K. Higginson, M. Kuno, J. Bonevich, S. Qadri, M. Yousuf et H. Matoussi, « Synthesis and Characterization of Colloidal beta-HgS Quantum Dots », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 39 (2002) p. 9982–9985.

[Hin98] M. Hines et P. Guyot-Sionnest, « Bright UV-blue luminescent colloidal ZnSe nanocrystals », *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 19 (1998) p. 3655–3657.

[Hto04] H. Htoon, M. O'Connell, P. Cox, S. Doorn et V. Klimov, « Low temperature emission spectra of individual single-walled carbon nanotubes : multiplicity of subspecies within single species nanotube ensembles », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 2 (2004) p. 027 401.

[Hu01] J. Hu, L. Li, W. Yang, L. Manna, L. Wang et A. Alivisatos, « Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods », *Science*, vol. 292, no. 5524 (2001) p. 2060–2063.

[Hu90] Y. Hu, M. Lindberg et S. Koch, « Theory of optically excited intrisic semiconductor quantum dots », *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 3 (1990) p. 1713–1723.

[Huy02] W. Huynh, J. Dittmer et A. Alivisatos, « Hybrid nanorod-polymer solar cells », *Science*, vol. 295, no. 5564 (2002) p. 2425–2427.

[Ing99] D. Ingert, N. Feltin, P. Gouzerh et M. Pileni, « CdTe quantum dots obtained by using colloidal self-assemblies as templates », *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 3 (1999) p. 220–223.

[Jac75] J. Jackson, *Classical electrodynamics* (J. Wiley and Sons, New York, 1975).

[Kar95] K. Karrai et R. Grober, « Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 14 (1995) p. 1842–1844.

[Kat02] D. Katz, T. Wizansky, O. Millo, E. Rothenberg, T. Mokari et U. Banin, « Size-dependent tunneling and optical spectroscopy of CdSe quantum rods », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 8 (2002) p. 086 801.

[Kay86] Y. Kayanuma, « Wannier excitons in microcrystals », *Solid State Commun.*, vol. 59, no. 6 (1986) p. 405–408.

[Kay88] Y. Kayanuma, « Quantum size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape », *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14 (1988) p. 9797–9805.

[Kuh01] S. Kühn, C. Hettich, C. Schmitt, J. P. Poizat et V. Sandoghdar, « Diamond colour centres as a nanoscopic light source for scanning near-field optical microscopy », *Journal of Microscopy*, vol. 202, no. 1 (2001) p. 2–6.

[Kit56] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, 1956).

[Kle97] D. Klein, R. Roth, A. Lim, A. Alivisatos et P. McEuen, « A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal », *Nature*, vol. 389, no. 6652 (1997) p. 699–701.

[Koe96] J. Koedijk, R. Wannemacher, R. Silbey et S. Volker, « Spectral diffusion in organic glasses : time dependence of spectral holes », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 51 (1996) p. 19 945–19 953.

[Kop94] R. Kopelman, W. Tan et D. Birnbaum, « Subwavelength spectroscopy, exciton supertips and mesoscopic light-matter interactions », *J. Lumin.*, vol. 58, no. 1-6 (1994) p. 380–387.

[Kra99] T. Krauss et L. Brus, « Charge, polarizability and photoionization of single semiconductor nanocrystals », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 23 (1999) p. 4840–4843.

[Kra01] T. Krauss, S. O'Brien et L. Brus, « Charge and photionization propeerties of single semiconductor nanocrystals », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 9 (2001) p. 1725–1733.

[Kun03] M. Kuno, « Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots », *Phys. Rev. B*, vol. 67, no. 12 (2003) p. 125 304.

[Kun01] M. Kuno, D. Fromm, A. Gallagher, D. Nesbitt, O. Micic et A. Nozik, « Fluorescence intermittency in single InP quantum dots », *Nano Lett.*, vol. 1, no. 10 (2001) p. 557–564.

[Kun00] M. Kuno, D. Fromm, H. Hamann, A. Gallagher et D. Nesbitt, « Nonexponential blinking kinetics of single CdSe quantum dots : a universal power law behavior », *J. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 7 (2000) p. 3117–3120.

[Kuno01] M. Kuno, D. Fromm, H. Hamann, A. Gallagher et D. Nesbitt, « On/off fluorescence intermittency of single semiconductor quantum dots », *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 2 (2001) p. 1028–1040.

[Lam98] P. Lambelet, A. Sayah, M. Pfeffer, C. Philipona et F. Marquis-Weible, « Chemically etched fiber tips for near-field optical microscopy : a process for smoother tips », *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 31 (1998) p. 7289–7292.

[Lam50] V. LaMer et R. Dinegar, « Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, no. 11 (1950) p. 4847–4854.

[Laz03] A. Lazarev, N. Fang, Q. Luo et X. Zhang, « Formation of fine near-field scanning optical microscopy tips. Part I : By static and dynamic chemical etching », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 74, no. 8 (2003) p. 3679–3683.

[Lia86] P. Lianos et J. Thomas, « Cadmium sulfide of small dimensions produced in inverted micelles », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 125, no. 3 (1986) p. 299–302.

[Lie90] K. Liebermann, S. Harush, A. Lewis et R. Kopelman, « A light source smaller than the optical wavelength », *Science*, vol. 247 (1990) p. 59–61.

[Man00] L. Manna, E. Scher et A. Alivisatos, « Synthesis of soluble and processable rod, arrow, teardrop and tetrapod shaped CdSe nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 51 (2000) p. 12 700–12 706.

[Mat03] K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara, Y. Aoyagi, S. Nair et T. Takagahara, « Near-field optical mapping of exciton wave functions in a GaAs quantum dot », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 17 (2003) p. 177 401.

[Mau99] O. Mauritz, G. Goldoni, F. Rossi et F. Molinari, « Local optical spectroscopy in quantum confined systems : a theoretical description », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 4 (1999) p. 847–850.

[Mic00] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek et V. Sandoghdar, « Opticalmicroscopy using a single-molecule light source », *Nature*, vol. 405, no. 6784 (2000) p. 325–328.

[Mic01] X. Michalet, F. Pinaud, T. Lacoste, M. Dahan, M. Bruchez, A. P. Alivisatos et S. Weiss, « Properties of fluorescent semiconductor nanocrystals and their application to biological labeling », *Single Mol.*, vol. 2, no. 4 (2001) p. 261–276.

[Mich00] P. Michler, A. Imamoglu, M. Mason, P. Carson, G. Strouse et S. Buratto, « Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature », *Nature*, vol. 406, no. 6799 (2000) p. 968–970.

[Mil04] O. Millo, D. Katz, D. Steiner, E. Rothenberg, T. Mokari, M. Kazes et U. Banin, « Charging and quantum size effects in tunnelling and optical spectroscopy of CdSe nanorods », *Nanotechnology*, vol. 15, no. 1 (2004) p. R1–R6.

[Min57] M. Minsky, « Microscopy apparatus US patent 3013467, Ser. No. 695107, p.1-5 », (7 novembre 1957).

[Mon93] D. Monk, D. Soane et R. Howe, « A review of the chemical reaction mechanism and kinetics for hydrofluoric acid etching of silicon dioxide for surface micromachining applications », *Thin Solid Films*, vol. 232, no. 1 (1993) p. 1–12.

[Mul97] D. Mulin, D. Courjon, J. Malugani et B. Gauthier-Manuel, « Use of solid electrolytic erosion for generating nano-aperture near-field collectors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 4 (1997) p. 437–439.

[Mur93] C. Murray, D. Norris et M. Bawendi, « Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 19 (1993) p. 8706–8715.

[Nab02] A. Naber, D. Molenda, J. Fischer, H. Maas, C. Höppener, N. Lu et H. Fuchs, « Enhanced light confinement in a near-field optical probe with a triangular aperture », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, no. 21 (2002) p. 210 801.

[Nan00] J. Nanda, S. Sapra, D. Sarma, N. Chandrasekharan et G. Hodes, « Size-selected zinc sulfide nanocrystallites : synthesis, structure and optical studies », *Chemical Materials*, vol. 12, no. 4 (2000) p. 1018–1024.

[Nas04] M. Nasse, *Développement d'un microscope confocal et en champ proche optique pour des études temporelles résolues en polarisation de nano-objets individuels*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble (2004).

[Neu00] R. Neuhauser, K. Shimizu, W. Woo, S. Empedocles et M. Bawendi, « Correlation between fluorescence intermitency and spectral diffusion in single semiconductor quantum dots. », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 15 (2000) p. 3301–3304.

[Nik01] V. Nikesh et S. Mahamuni, « Highly photoluminescent ZnSe/ZnS quantum dots », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 8 (2001) p. 687–690.

[Nir99] M. Nirmal et L. Brus, « Luminescence photophysics in semiconductor nanocrystals », *Acc. Chem. Res.*, vol. 32, no. 5 (1999) p. 407–414.

[Nir96] M. Nirmal, B. Dabbousi, M. Bawendi, J. Macklin, J. Trautmann, T. Harris et L. Brus, « Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals », *Nature*, vol. 383, no. 6603 (1996) p. 802–804.

[Nov95] L. Novotny, D. Pohl et B. Hecht, « Scanning near-field optical probe with ultrasmall spot size », *Opt. Lett.*, vol. 20, no. 9 (1995) p. 970–972.

[Obe95] C. Obermüller et K. Karrai, « Far field characterization of diffracting circular apertures », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, no. 23 (1995) p. 3408–3410.

[Oht95] M. Ohtsu, « Progress of high-resolution photon scanning tunneling microscopy due to a nanometric fiber probe », *IEEE Journal of Lightwave Technology*, vol. 13, no. 7 (1995) p. 1200–1221.

[Ost01] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem*, vol. 37 (1901) p. 385.

[Ouy03] M. Ouyang et D. Awschalom, « Coherent spin transfer beteween molecularly bridged quantum dots », *Science*, vol. 301, no. 5636 (2003) p. 1074–1078.

[Pen03] X. Peng, « Mechanisms for the shape control and shape evolution of colloidal semiconductor nanocrystals », *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 5 (2003) p. 459–463.

[Pen01] Z. Peng et X. Peng, « Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 7 (2001) p. 1389–1395.

[Pil85] M. Pileni, T. Zemb et C. Petit, « Solubilization by reverse micelles : solute localization and structure perturbation », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 118, no. 4 (1985) p. 414–420.

[Poh84] D. Pohl et W. Lanz, « Optical stethoscopy : image recording with resolution $\lambda/20$ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 44, no. 7 (1984) p. 651.

[Pol91] E. Pollock et S. Koch, « Path integral study of excitons and biexcitons in semiconductor quantum dots », *J. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 10 (1991) p. 6776–6781.

[Qu01] L. Qu, Z. Peng et X. Peng, « Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals », *Nano Lett.*, vol. 1, no. 6 (2001) p. 333–337.

[Que04] C. Querner, P. Reiss, J. Bleuse et A. Pron, « Chelating ligands for nanocrystals surface functionalization », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 37 (2004) p. 11 574–11 582.

[Qui00] F. Quinlan, J. Kuther, W. Tremel, W. Knoll, S. Risbud et P. Stroeve, « Reverse micelle synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles », *Langmuir*, vol. 16, no. 8 (2000) p. 4049–4051.

[Rei02] P. Reiss, J. Bleuse et A. Pron, « Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion », *Nano Lett.*, vol. 2, no. 7 (2002) p. 781–784.

[Rei03] P. Reiss, S. Carayon et J. Bleuse, « Large !uorescence quantum yield and low size dispersion from CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals », *Physica E*, vol. 17 (2003) p. 95–96.

[Rei04] P. Reiss, G. Quemard, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon et A. Pron, « Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 84, no. 1 (2004) p. 10–13.

[Sar01] W. Sark, P. Frederix, D. V. den Heuvel, H. Gerritsen, A. Bol, J. V. Lingen, C. Donega et A. Meijerink, « Photooxidation and photobleaching of single CdSe/ZnS quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 35 (2001) p. 8281–8284.

[Sch86] H. Schmidt et H. Weller, « Quantum size effects in semiconductor crystallites : Calculation of the energy spectrum for the confined exciton », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 129, no. 6 (1986) p. 615–618.

[Shi01] M. Shim et P. Guyot-Sionnest, « Organic-capped ZnO nanocrystals : synthesis and n-type character », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 47 (2001) p. 11 651–11 654.

[Shim01] K. Shimizu, R. Neuhauser, C. Leatherdale, S. Empedocles, W. Woo et M. Bawendi, « Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots », *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 20 (2001) p. 205 316.

[Shi00] D. Shin et A. Chavez-Pirson, « Multipole analysis of the radiation from near-field optical probes », *Opt. Lett.*, vol. 25, no. 3 (2000) p. 171–173.

[Shu02] G. Shubeita, S. Sekatskii, G. Dietler et V. Letokhov, « Local fluorescent probes for the fluorescence resonance energy transfer scanning near-field optical microscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 15 (2002) p. 2625–2627.

[Shu03] G. Shubeita, S. Sekatskii, G. Dietler, I. Potapova, A. Mews et T. Basché, « Scanning near-field optical microscopy using semiconductor nanocrystals as a local fluorescence and fluorescence resonance energy transfer source », *Journal of Microscopy*, vol. 210, no. 3 (2003) p. 274–278.

[Spa87] L. Spahnel, M. Haase, H. Weller et A. Henglein, « Photochemistry of colloidal semiconductors : surface, modification and stability of strong luminescing CdS particles », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, no. 19 (1987) p. 5649–5655.

[Sto99] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert, R. Zenobi, B. Sick, B. Hecht et U. Wild, « High-quality near-field optical probes by tube etching », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 2 (1999) p. 160–162.

[Ste04] D. Steiner, D. Katz, O. Millo, A. Aharoni, S. Kan, T. Mokari et U. Banin, « Zero-dimensional and quasi one-dimensional effects in semiconductor nanorods », *Nano Lett.*, vol. 4, no. 6 (2004) p. 1073–1077.

[Syn28] E. Synge, « A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region », *Philos. Mag. A*, vol. 6 (1928) p. 356–358.

[Tal01] D. Talapin, S. Haubold, A. Rogach, A. Kornowski, M. Haase et H. Weller, « A novel organometallic synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 12 (2001) p. 2260–2263.

[Tra94] J. Trautmann, J. Macklin, L. Brus et E. Betzig, « Near-field spectroscopy of single molecules at room temperature », *Nature*, vol. 369, no. 6475 (1994) p. 40–43.

[Val95] G. Valaskovic, M. Holton et G. Morisson, « Parameter control, characterization and optimisation in the fabrication of optical fiber near-field probes. », *Appl. Opt.*, vol. 34, no. 7 (1995) p. 1215–1228.

[Van97] D. Vandenbout, W. Yip, D. Hu, D. Fu, T. Swager et P. Barbara, « Discrete intensity jumps and intramolecular electronic energy transfer in the spectroscopy of single conjugated polymer molecules », *Science*, vol. 277, no. 5329 (1997) p. 1074–1077.

[Vee98] J. Veerman, A. Otter, L. Kuipers et N. van Hulst, « High definition aperture probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion beam milling », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 24 (1998) p. 3115–3117.

[Wu03] X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. Haley, J. Treadway, J. Larson, N. Ge, F. Peale et M. Bruchez, « Immunofluorescent labeling od cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dot », *Nat. Biotech.*, vol. 21, no. 1 (2003) p. 41–46.

[Yan03] H. Yang et P. Holloway, « Enhanced photoluminescence from CdS :Mn/ZnS core/shell quantum dots », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 12 (2003) p. 1965–1967.

[Zho04] M. Zhou, S. Chang et C. Grover, « Cryptography based on the absorption/emission features of multicolor semiconductor nanocrystal quantum dots », *Optics Express*, vol. 12, no. 13 (2004) p. 2925–2930.

[Zur02] J. Zurita-Sanchez et L. Novotny, « Multipolar interband absorption in a semiconductor quantum dot. II. Magnetic dipole enhancement », *J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys.*, vol. 19, no. 6 (2002) p. 1355–1362.

[Zuri02] J. Zurita-Sanchez et L. Novotny, « Multipolar interband absorption in a semiconductor quantum dot. II. Magnetic dipole enhancement », *J. Opt. Soc. Am. B : Opt. Phys.*, vol. 19, no. 11 (2002) p. 2722–2726.

Résumé

Depuis ses débuts dans les années 80, la microscopie en champ proche (NSOM) a montré sa grande capacité à produire des images optiques au-delà de la limite de diffraction. La sonde couramment utilisée en microscopie NSOM consiste en une ouverture sub-longueur d'onde au bout d'une pointe diélectrique métallisée, ce qui permet d'atteindre une résolution optique de l'ordre de la taille de l'ouverture ($\simeq 50\ nm$). Les tendances actuelles incluent la recherche portant sur l'amélioration de la résolution spatiale à l'échelle nanométrique, là où on attend l'émergence d'une nouvelle optique. Un concept prometteur consiste à remplacer l'ouverture par un matériau actif de taille sub-longueur d'ondes aussi petit qu'une seule molécule ou une nanoparticule semiconductrice. Dans ce schéma, la sonde active offre la possibilité d'obtenir une très haute résolution définie par la taille du nano-objet actif.

Nous avons développé une méthode pour réaliser des pointes optiques actives pour l'optique en champ proche avec l'objectif de faire une nanosource de lumière stable utilisable à température ambiante et potentiellement capable d'offrir une résolution optique d'une dizaine de nanomètres. Une pointe optique métallisée est recouverte d'une fine couche de PMMA dans laquelle sont inclus des nanocristaux ou des nanorods de CdSe en faible densité. Pour ce faire, des pointes optiques spécifiques ont été préparées par attaque chimique suivie d'une métallisation. Elles ont en bout de pointe, une ouverture optique de l'ordre de 200 nm. L'évolution temporelle de la signature spectrale de ces sondes actives, couplée à l'analyse temporelle de leur émission dans un mode comptage de photons démontrent clairement qu'un très petit nombre de nanoparticules - voire une seule- sont actives en bout de pointe pour des taux de dilution de CdSe convenables. Le comportement spectral et temporel des sondes actives a été confirmé par l'étude de l'émission de nanoparticules individuelles dispersées dans un film de PMMA par microscopie confocal. L'imagerie de surfaces test utilisant ces sondes actives sont actuellement en cours de réalisation.

Mots-clés: Sondes actives fluorescentes, nanoparticules semiconductrices.

Abstract

Since its beginning in the early 1980s scanning near-field optical microscopy (NSOM) has shown its great ability to perform optical imaging beyond the diffraction limit. The probe commonly used in aperture NSOM consists of a sub-wavelength aperture at the apex of a metal coated sharp dielectric tip, allowing to reach an optical resolution of the order of the aperture size ($\simeq$ 50 nm). Current trends in aperture include the search for improved spatial resolution in the nanometre range where a novel optics is expected to emerge. A promising concept consists in replacing the aperture by a subwavelength sized active medium as small as one single molecule or semiconductor nanoparticle. In this scheme, the active probe offers the possibility to obtain a very high resolution defined by the size of the active nano-object.

We have developed a method to realize active optical tips for use in near-field optics with the goal of making photostable light nanosources working at room temperature and potentially able to offer optical resolution in the 10 nm range. A metal-coated optical tip is covered with a thin PMMA layer stained with CdSe nanocrystals or nanorods at low density. For this purpose, specially designed optical tips have been prepared using chemical etching and subsequent aluminium coating of optical fibres. They have a free optical aperture at the apex in the 200 nm range. The time-evolution of the spectral signature of the active tips together with temporal analysis of their emission rate in a photon-counting mode clearly demonstrate that a very small number of nanoparticles - possibly down to only one - are active at the tip apex for suitable CdSe dilution rates. The spectral and temporal behaviour of the active tips has been confirmed by studying the emission of single nanonanoparticle dispersed in thin PMMA films using a home-made confocal microscope. NSOM imaging of test surfaces using these active tips are in progress.

Keywords: Active optical tips, semiconductor nanoparticles.