HAL
open science

Développement et applications de sondes actives en microscopie en champ proche optique

Yannick Sonnefraud

To cite this version:

Yannick Sonnefraud. Développement et applications de sondes actives en microscopie en champ proche optique. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00188794

HAL Id: tel-00188794

https://theses.hal.science/tel-00188794v1

Submitted on 19 Nov 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Joseph Fourier – Grenoble 1

THÈSE

pour obtenir le titre de

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

présentée et soutenue publiquement par

Yannick SONNEFRAUD

le 8 novembre 2007

Développement et applications de sondes actives en microscopie en champ proche optique

Composition du jury

Président :	Gérald Dujardin
Rapporteurs :	François Treussart Yannick de Wilde
Examinateur :	Hervé Courtois
Co-directeur de thèse :	Gilles Lérondel
Directeur de thèse :	Serge Huant

Institut Néel – CNRS / UJF

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Nano Optique et Systèmes Electromécaniques (NOSE) du laboratoire de Spectrométrie Physique, avant que notre groupe ne rejoigne l'Institut Néel pour intégrer le groupe Champ Proche. Sauf mention contraire, toutes les expériences présentées ici ont été réalisées au laboratoire de Spectrométrie Physique. Je remercie MM. Benoît Boulanger, Thierry Dombre et Alain Fontaine de m'avoir accueilli dans leurs établissements.

Je tiens à remercier Gérald Dujardin qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. De même, tous mes remerciements vont à François Treussart et Yannick de Wilde pour avoir accepté de juger ce travail. Ma gratitude va aussi à Gilles Lérondel, mon co-directeur de thèse, et Hervé Courtois, pour m'avoir dispensé des conseils très profitables sur la menée de mes travaux et pour avoir participé au jury.

Je suis très reconnaissant à Serge Huant de m'avoir supervisé tout au long de ma thèse. Plusieurs anciens doctorants m'ont dit qu'il était impossible de ne pas avoir d'altercation sérieuse avec son directeur de thèse, je n'étais - et ne suis toujours - pas au courant. Tout au long de ma thèse, Serge a su me motiver et fait en sorte que je dispose des moyens nécessaires à son bon déroulement. Sois assuré de ma gratitude pour m'avoir donné la possibilité d'évoluer dans de si bonnes conditions.

En arrivant dans l'équipe, j'ai commencé par travailler aux côtés de Nicolas Chevalier, qui a su répondre avec une patience infinie à toutes mes questions, et a toujours trouvé du temps pour me donner un coup de main en salle de manip. Sois en remercié ! J'ai aussi eu l'occasion de découvrir le meilleur et le pire co-bureau imaginable : Jean-François Motte. Disposant d'une énergie infinie, il règle les problèmes en moins de temps qu'il ne faut pour les expliquer, et je le remercie de m'avoir fait profiter de son super pouvoir. Malheureusement celui-ci s'accompagne d'une incapacité chronique à apprécier la bonne musique et d'une propension notable à l'exhubérance. Quoi qu'il en soit, Jeff tu vas me manquer ! Enfin, j'ai travaillé pendant plus d'un an avec le nouveau doctorant de l'équipe sur la thématique des sondes actives : Aurélien Cuche. Il a su devenir autonome sur le microscope en un temps record, en crashant moins de pointes que Jeff n'est capable d'en produire, la suite se présente donc sous un jour favorable. Aurélien je te souhaite bonne chance et bon courage pour la suite, ce fut un plaisir de travailler avec toi !

L'ambiance générale dans le laboratoire a été particulièrement agréable grâce à l'ensemble de ses membres, que je tiens donc à remercier très chaleureusement : Hermann Sellier, Lucien Besombes, David Ferrand, Bahram Houchmandzadeh ("Merci oncle Bahram !" pour les tuyaux de linuxien !), Irina Mihalcescu, Catherine Quilliet (pas oublier l'oeuf sur les bretles pour les faire dorer), Jean Philippe Poizat, Pierre Edel, Thierry Ouisse, Mathilde Gateau, Clément Nizak, Jean Claude Vial, Olivier Stephan, et sans oublier les thésards :

Jacek Kasprzak (le truc de la frontale pour la salle de manip est terrible !), Florian Habrard, Paolo Actis (tu as encore de ces petits chocolats italiens ?), Gregory Sallen (qui par flemme n'es pas assez souvent en kimono), Matthieu Munch, Thomas Clément, Wilfrid Schwartz, Alessandro Siria, Justine Etienne et Miguel Silveira. Je souhaite bon courage pour la suite à ceux qui n'ont pas encore soutenu.

La construction du microscope a nécessité la réalisation de pièces délicates qui ont été fabriquées à l'atelier de Spectro par les mécaniciens du laboratoire, qui allient un grand professionnalisme à une grande sympathie. Pour ces raisons tous mes remerciements vont à Christophe Sibourg, David Terrier, Robert De Palo et Ralph Gros pour tous les coups de mains qu'ils m'ont donnés. De même, les aides fréquentes de Richard Perli, Bernard Faure, André Usseglio et Jessie Sitbon m'ont été particulièrement utiles : je leur adresse mes plus vifs remerciements.

J'ai eu l'occasion de travailler avec de nombreuses personnes pour mener à bien les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit.

Tous mes remerciements vont à Peter Reiss, Frédéric Chandezon et Joël Bleuse, "messieurs nanocristaux", pour leur grande disponibilité.

Que Stefan Maier trouve dans ces quelques lignes l'expression de ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son équipe pour réaliser des échantillons par lithographie électronique, de même que ses doctorant Wei Ding et Matthew Burnett pour avoir partagé avec moi leur compétence dans ce domaine.

L'activité sur les particules d'oxydes de terres rares a été amorcée par Bruno Masenelli et Christophe Dujardin, qu'ils soient remerciés de nous donner la possibilité de nous intéresser à ces agrégats fort prometteurs. Je souhaites aussi exprimer ma gratitude aux autres personnes impliquées dans cette activité : David Amans, Pascal Mélinon et Bernard Jacquier.

Un grand merci à François Treussart de m'avoir donné la possibilité de travailler avec les nanoparticules de diamants, à Orestis Faklaris pour les envois d'échantillons et Jean François Roch pour avoir accepté de nous prêter le module PicoHarp.

De même, je souhaite exprimer toute ma gratitude à Névine Rochat et Amal Chabli pour nous avoir aidé à fabriquer des pointes optiques de compétition à l'aide du FIB.

Pour clore ces remerciements, j'ai une pensée particulière pour toutes les personnes qui n'ont que peu, ou rien à voir avec ce travail, mais dont la présence m'a été indispensable pendant les passages difficiles, et tout aussi indispensable le reste du temps d'ailleurs : la famille et les amis, pour leur soutien permanent et leur affection. Merci à mes parents qui sont toujours présent dans les moments de besoin, ainsi que ma soeur, mes grands parents et le reste de ma famille. Un grand merci (et bravo) à Laurent, Jennifer, Sylvain, Alex, Hervé et Hugo pour m'avoir souffert tout ce temps, en espérant que vous y avez pris autant plaisir que moi. Sans oublier Alexis, Audrey, Benoît, Camille H., Frederico, Guillaume P., Jérôme M., Mario, Michal, Olivier, Yoan et Yvonne, en espérant que les routes qui nous envoient aux quatres coins du monde nous réunissent encore de temps en temps. Toute ma gratitude à ceux qui sont (dont je suis ?) déjà loin mais qui restent en contact : Camille B., Cédric, Fabien, Florent, Guillaume D., Jérôme L., John, Julie, Karl, Luc, Marion, Michael, Paul-Albert, Régis, Stéphane et Vincent. Ces brèves lignes ne peuvent que maladroitement rendre compte de ce que je vous dois à tous...

Table des matières

Remerciements **3**

Introduction **9**

1 Motivations du sujet nanosource de lumière. **13**
1.1 Le champ proche optique 14
1.1.1 La limite de diffraction 14
1.1.2 La propagation agit comme un filtre passe bas dans le domaine spatial 16
1.1.3 Conversion des ondes évanescentes en ondes propagatives 23
1.1.4 Les grandes avancées du champ proche optique 26
1.2 Le principe de la sonde active 31
1.2.1 Le concept de nanosource de lumière 31
1.2.2 Les sondes actives dans mon équipe d'accueil 35

2 La technique du champ proche optique au laboratoire **37**
2.1 Les pointes optiques 38
2.1.1 Généralités sur les fibres optiques 38
2.1.2 Attaque chimique 39
2.1.3 Dépôts par évaporation 43
2.1.4 Usinage au FIB 48
2.2 Le diapason piézoélectrique 51
2.2.1 Présentation du diapason en quartz 52
2.2.2 Intégration du diapason dans le montage de NSOM . . 56
2.3 Le balayage : moyens utilisés 58
2.3.1 Matériel et méthode 58
2.3.2 Hystérésis des déplacements 60
2.3.3 La dérive thermique 63

3 Conception et performances du microscope **69**
3.1 Le microscope inversé 72

3.2 Agencement de la table optique 76
3.2.1 Mise en forme du faisceau laser 78
3.2.2 Voie d'injection dans la fibre optique 80
3.2.3 Le spectromètre 83
3.3 Mise en route du microscope 84
3.3.1 Confocal 85
3.3.2 NSOM 88
3.4 Imagerie : performances du microscope 94
3.4.1 Efficacité de collection 94
3.4.2 Mode confocal 95
3.4.3 NSOM en transmission 101
3.4.4 NSOM en collection 104

4 Imagerie avec un nanocristal unique 111
4.1 Nanocristaux 112
4.1.1 Introduction 112
4.1.2 Synthèse des nanocristaux semiconducteurs 120
4.1.3 Propriétés optiques des nanocristaux 124
4.2 Imagerie avec un nanocristal unique 132
4.2.1 Réalisation de la sonde active 132
4.2.2 Résultats avec une forte concentration de nanocristaux 135
4.2.3 Résultats avec peu de nanocristaux 136
4.2.4 Résultats avec un nanocristal unique 140

5 Vers la nanosource idéale ? 147
5.1 Les nanoparticules photoluminescentes à base de terres rares . 148
5.1.1 Les particules d'oxydes de terres rares 150
5.1.2 Résultats expérimentaux : le système Gd_2O_3 :Tb^{3+} . . 156
5.1.3 Perspectives : passage au système YAG :Ce^{3+} 163
5.2 Les centres NV dans le diamant 165
5.2.1 Les nanoparticules de diamant 166
5.2.2 Le centre unique comme source de lumière ? 169
5.2.3 Perspectives 180
5.3 Conclusion sur les nouvelles nanoparticules 181

Conclusion et perspectives 183

A Lithographie électronique : fabrication d'échantillons tests 187
A.1 Première étape : réalisation de marques microniques par lithographie optique 188
A.2 Deuxième étape : lithographie électronique 190

A.3 Les échantillons que nous avons réalisés 191

Bibliographie **195**

Résumé **207**

Abstract **209**

Introduction

L'Homme a toujours cherché à comprendre le fonctionnement du monde qui l'entoure, ce d'autant plus que les phénomènes observés y sont souvent mystérieux. Aussi loin que l'histoire permet de le dire, son attention s'est tournée vers l'infiniment grand, la description du mouvement de ces étoiles inaccessibles du firmament, aussi bien que les phénomènes de la vie de tous les jours : la chute des corps, le fonctionnement des organismes vivants... Le développement d'outils permettant l'observation de petits objets (loupes, microscopes optiques) a permis de passer des échelles "astronomiques" et macroscopiques à des dimensions microscopiques. Le XXème siècle a vu naître la mécanique quantique : en dessous de certaines échelles, la matière ne se comporte pas du tout de façon intuitive, et a même des propriétés franchement exotiques, inexplicables par les théories traditionnelles. Cependant, à l'époque où on commençait à parler de mécanique quantique, elle ne se glissait dans notre univers classique que par le biais de quelques phénomènes très spécifiques. Pour la mettre en évidence directement, il est nécessaire de maîtriser l'organisation de la matière sur des échelles au minimum nanométriques et de pouvoir l'observer sur de mêmes échelles, toutes choses techniquement impossibles au début du XXème siècle. Il n'en reste pas moins que cette mystérieuse mécanique quantique éveille la curiosité, et des progrès extrêmement rapides ont été faits, à un point tel que de nos jours les propriétés quantiques de la matière, à des échelles où la physique classique n'est plus valable, sont utilisées dans un nombre croissant d'applications.

Dans la kyrielle de développements accomplis au cours des dernières années, si l'on se penche sur les techniques d'observation de la matière, on peut en compter quelques unes qui ont repoussé les limites des dimensions directement observables. Une avancée notable dans ce domaine date des années 1980, durant lesquelles a été mis au point le microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) qui a permis de réaliser un vieux rêve de l'humanité : "voir" les atomes directement dans l'espace réel. Le STM permet de cartographier les fonctions d'ondes électroniques en surface d'un échantillon, en utilisant un effet purement quantique : l'effet tunnel. On approche

une pointe métallique (souvent du tungstène) à une très faible distance d'une surface conductrice. Le courant tunnel qui circule entre les deux dépend fortement de la distance pointe-échantillon, et de la structure électronique en surface, ce qui permet d'en reconstruire une image en déplaçant la pointe par rapport à l'échantillon. La résolution d'un tel appareil peut atteindre le dixième de nanomètres. L'idée à la base d'une telle microscopie est que, pour avoir accès à des informations sur des détails très fins d'un objet, on peut utiliser une sonde de dimension très petite : ici, l'extrémité d'une pointe métallique (qui dans le cas des STM peut être constituée d'un unique atome). Le domaine des microscopies à sondes locales est né en déclinant cette idée pour avoir accès à d'autres informations que la structure électronique d'une surface. Ainsi, en mesurant la force exercée entre une surface et une pointe isolante on peut déterminer la topographie d'un échantillon : il s'agit de la microscopie à force atomique (AFM), développée peu de temps après le STM. Le pendant "optique" de ces deux techniques est la microscopie optique en champ proche, ou NSOM (Near field Scanning Optical Microscopy).

L'idée du NSOM remonte à 1928, époque où Synge suggère qu'en utilisant une petite source de lumière, placée à la proximité directe d'un échantillon, on pourrait en résoudre des détails auxquels l'optique traditionnelle ne donne pas accès car elle est limitée par la diffraction. Ce n'est que suite à la mise au point du STM que la première démonstration expérimentale de ce qu'avançait Synge a été possible, et réalisée par un groupe d'IBM Zurich. Ce groupe a utilisé une pointe de quartz métallisée, dont la métallisation présente un trou de quelques dizaines de nanomètres en son extrémité, pour éclairer un échantillon au travers de ce trou. Ce type de source constitue la première pointe optique qui ait été réalisée, et la majorité des pointes optiques se présentent depuis sous une forme voisine : une "aiguille" d'un matériau transparent, métallisé, et présentant un trou sub-longueur d'onde dans la métallisation en son extrémité. En plaçant l'extrémité de cette pointe directement en contact avec la surface, le groupe d'IBM arrive à en reconstruire une image dont la résolution latérale est très supérieure à ce que permet l'optique traditionnelle. Par la suite, des développements théoriques montrent que dans une telle technique, c'est la taille de la source de lumière qui détermine la résolution latérale, ainsi que la proximité à la surface de cette source. Pour des raisons de profondeur de pénétration de la lumière dans le manteau métallique, une source de lumière à base de pointe optique métallisée ne permet pas d'obtenir des résolutions meilleures que 30 nm environ. La recherche d'une alternative a soulevé une question : pourquoi ne pas utiliser la plus petite source de lumière possible, par exemple une molécule luminescente unique ?

Cette idée a été mise en pratique à plusieurs reprises, et pour le mo-

ment aucune réalisation expérimentale n'a démontré d'amélioration notable de la résolution spatiale par rapport à ce qui est faisable avec une pointe optique standard, soit parce que la source de lumière est de trop grande dimension, soit parce qu'elle se trouvait à une distance trop importante de la surface à étudier. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte : nous nous proposons d'utiliser une particule luminescente unique, de petite taille (typiquement 10 nm), rapportée en bout d'une pointe optique habituelle, et approchée de l'échantillon à étudier afin d'en réaliser une image. Cette étude comprendra la recherche de la source de lumière la mieux adaptée à cette application. Ce faisant, nous espérons atteindre une résolution latérale optique réellement nanométrique. Une telle résolution va devenir nécessaire dans un futur proche pour caractériser les derniers dispositifs photoniques mis au point dans l'industrie des télécommunications par exemple. Mais en plus de ces champs d'applications purement technologiques, disposer d'une optique nanométrique devrait permettre de remonter à des informations plus fondamentales sur la structure du champ électrique à la proximité directe d'un échantillon : le NSOM pourrait devenir le pendant optique du STM et donner accès à la densité d'états locale optique, là où le STM permet de cartographier la densité d'états locale électronique.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres, de la façon suivante :

Le premier chapitre présente brièvement les concepts physiques qui soutiennent la microscopie en champ proche optique. On abordera l'origine de la limite de diffraction pour voir que les informations relatives aux détails fins du champ électromagnétique sont présentes à proximité immédiate de l'échantillon étudié, et qu'en les diffractant avec une petite source de lumière on peut en reconstituer une cartographie. Ce sera aussi l'occasion de présenter l'état de l'art dans le domaine du NSOM et plus particulièrement des sondes actives pour NSOM.

Le second chapitre s'intéresse aux moyens mis en oeuvre d'un point de vue expérimental pour effectuer de la microscopie optique en champ proche dans notre laboratoire. Il s'articule autour de la description de trois éléments : les pointes optiques que l'on utilise comme sondes en NSOM, le diapason piézoélectrique qui permet de contrôler leur position par rapport à une surface, et enfin le système de balayage utilisé pour reconstruire les images.

Le troisième chapitre décrit le microscope optique en champ proche mis au point au cours de ma thèse. Il sera l'occasion de donner quelques exemples des mesures qu'il permet d'effectuer.

Le quatrième chapitre concerne l'utilisation des nanocristaux semiconducteurs uniques comme source de lumière. Dans un premier temps il expose quelques propriétés physiques des nanocristaux pour ensuite décrire

les expériences d'imagerie réalisées en utilisant un nombre limité de nanocristaux de CdSe, jusqu'à un nanocristal unique. Les limitations de ce type de sondes actives, essentiellement liées au "clignotement" du nano-émetteur, seront décrites.

Le cinquième et dernier chapitre expose les études prospectives qui ont été menées sur d'autres particules alternatives aux nanocristaux de CdSe : des oxydes de terres rares dopés par des terres rares, et des nanoparticules de diamant dopées par des centres NV. Ces deux familles de particules ne présentent pas les inconvénients majeurs des nanocristaux semiconducteurs, à savoir le clignotement et le blanchiment de leur luminescence. Nous anticiperons leur potentiel à être effectivement utilisées pour réaliser des sondes optiques de dimension nanométrique.

Chapitre 1

Motivations du sujet nanosource de lumière.

Sommaire

1.1 Le champ proche optique 14

1.1.1 La limite de diffraction 14

1.1.2 La propagation agit comme un filtre passe bas dans le domaine spatial 16

1.1.3 Conversion des ondes évanescentes en ondes propagatives 23

1.1.4 Les grandes avancées du champ proche optique . . 26

1.2 Le principe de la sonde active 31

1.2.1 Le concept de nanosource de lumière 31

1.2.2 Les sondes actives dans mon équipe d'accueil . . . 35

Le domaine de la microscopie optique en champ proche se propose d'offrir à un observateur des outils permettant de voir des détails d'objets qui seraient inaccessibles avec un équipement de microscopie en champ lointain. De tels équipements sont limités par la diffraction de la lumière, et le but de passer en champ proche est de dépasser cette limite physique. Je commencerai donc par expliquer quelle est l'origine de cette limite, pour ensuite chercher à trouver des conditions dans lesquelles on pourrait se placer pour s'en affranchir.

Au cours de ce chapitre, j'essayerai d'illustrer les concepts abstraits que je développe par quelques explications "avec les mains". J'espère que le lecteur peu familier du domaine du champ proche optique y trouvera des moyens de se fixer les idées sur le sujet.

1.1 Le champ proche optique

1.1.1 La limite de diffraction

Toute personne ayant fait de la microscopie optique parle de la résolution de l'appareil utilisé. Plusieurs définitions du terme résolution existent. Mais que l'on parle de la capacité à voir deux objets distincts alors qu'il sont très proches l'un de l'autre et pas un seul lorsqu'ils sont trop proches, ou que l'on parle de la taille perçue d'un objet ponctuel observé au travers du microscope, l'idée sous jacente est toujours la même : quel niveau de détail peut-on observer avec notre microscope ?

La nature ondulatoire de le lumière impose une limite physique à cette résolution lorsque l'on travaille dans des conditions de microscopie optique en champ lointain, dans lesquelles on observe un échantillon avec des dispositifs optiques à base de lentilles et miroirs à une grande distance comparativement à la taille de ce qui est observé. En effet, la lumière issue de l'échantillon sera collectée au travers d'ouvertures de dimension finie - objectif de microscope, lentilles, diaphragmes -, et ces ouvertures vont diffracter les ondes lumineuses. Et c'est cette figure de diffraction que l'on reconstitue dans le plan image du dispositif.

Par exemple, prenons le cas simple d'un objet lumineux ponctuel que l'on va observer à l'aide d'un objectif de microscope. On prendra les optiques circulaires. Sur le plan image on observera une tache de diffraction, dite *tache d'Airy*, comme illustrée sur la figure 1.1.a. La distribution d'intensité lumineuse dans le plan image dans ce cas présente une symétrie cylindrique, et sa dépendance radiale est une loi de Bessel du premier ordre.

C'est à partir de la forme de cette tache d'Airy qu'on donne une des définitions les plus utilisées de la résolution : le critère de Rayleigh. On dit que la limite de résolution de l'appareil sera donnée par la distance séparant deux sources ponctuelles, telle que le maximum d'intensité de la tache d'Airy de l'un corresponde au premier minimum de la tache d'Airy de l'autre. La figure 1.1 montre un cas où les deux objets sont assez séparés pour qu'on puisse les résoudre (b), et un cas où ils sont juste au critère de Rayleigh (c). La distance que l'on trouve, donnée par le premier zéro de la fonction de Bessel du premier ordre vaut :

$$d = 0.61 \cdot \frac{\lambda}{NA} \tag{1.1}$$

Cette relation n'est exacte que pour une observation à la longueur d'onde λ à travers un objectif de microscope d'ouverture numérique NA, à pupille circulaire. L'ouverture numérique $NA = n \sin\theta$ indique le demi angle maximal

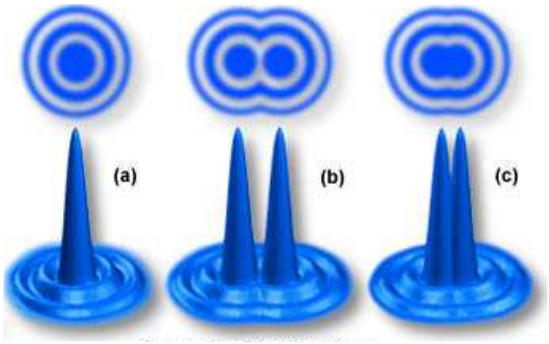

FIG. 1.1 – La tache d'Airy. Ligne du haut : ce que l'on observe dans le plan image du microscope. Ligne du bas : illustration en trois dimensions de l'intensité lumineuse observée. **a)** image d'un objet ponctuel. **b) et c)** image de deux objets ponctuels séparés respectivement d'une distance suffisante pour qu'on les distingue, et d'une distance égale au critère de Rayleigh.

θ sous lequel l'objet, environné d'un milieu d'indice n, peut être observé au travers de l'objectif. Cependant, quelle que soit la configuration utilisée en microscopie en champ lointain, le pouvoir de résolution est toujours, à un coefficient proche de l'unité près, proportionnel à la longueur d'onde d'observation divisée par une grandeur liée à la taille de la pupille.

Pour fixer les idées, imaginons que l'on observe une molécule fluorescente à 500 nm, que l'on peut considérer comme un émetteur ponctuel de lumière. Prenons un objectif de microscope d'ouverture numérique $NA = 0,95$. Une telle ouverture numérique correspond à ce qui se fait de mieux actuellement pour les objectifs sans liquide d'adaptation d'indice : il collecte sur un demi-angle θ=71,9°, dans le milieu d'indice 1 qui est l'air. Dans une telle configuration, on atteint une résolution fondamentalement limitée à 320 nm !

Pour faire mieux, on ne peut agir que sur deux paramètres dans ce cas. Soit on réduit la longueur d'onde de travail, en passant par exemple dans l'UV, voire même les rayons X. Soit on augmente l'ouverture numérique de l'objectif utilisé. On peut le faire en travaillant dans un milieu d'indice plus élevé, mais à moins d'utiliser des milieux solides, il sera difficile de dépasser n=2.

Il faut donc trouver un autre moyen pour avoir accès aux détails fins d'un échantillon. Mieux comprendre comment se propage la lumière, le champ électromagnétique, qui en est issu, va nous permettre de trouver d'autres voies

d'exploration pour améliorer la résolution optique que l'on peut atteindre.

1.1.2 La propagation agit comme un filtre passe bas dans le domaine spatial

Derrière ce titre quelque peu nébuleux se cache la raison pour laquelle il est nécessaire de travailler en champ proche pour dépasser la limite de diffraction. En effet, lorsque l'on souhaite observer un échantillon quelconque en optique, soit on l'éclaire, soit l'échantillon génère lui-même une certaine lumière. C'est ensuite la lumière issue de, ou ayant interagi avec cet échantillon, que l'on récupère pour le caractériser. Il est intéressant de voir l'évolution de cette lumière au fur et à mesure que l'on s'écarte de l'échantillon. Le formalisme adapté ici est celui de l'électrodynamique, car la lumière n'est autre que la propagation d'un champ électromagnétique dans l'espace.

Pour traiter ce problème, nous allons avoir besoin de deux outils : les équations de Maxwell, qui sont les équations qui régissent les évolutions du champ électromagnétique dans l'espace et le temps ; mais aussi la transformée de Fourier, qui permet d'écrire une fonction sous une forme qui facilitera quelques calculs et quelques interprétations dans cette partie.

Notions de transformée de Fourier :

Commençons par introduire cet outil mathématique fort utile, qui permet de faire correspondre à une fonction son spectre fréquentiel. Ensuite nous verrons que l'on peut faire une transformée de Fourier à deux dimensions, et qu'en la manipulant et en effectuant une transformée de Fourier inverse il est possible de modifier la fonction initiale.

Plusieurs définitions sont possibles, mais expriment toutes le même principe. Prenons la définition suivante : soit $TF\left\{f\left(x\right)\right\} = \tilde{f}\left(\nu\right)$ la transformée de Fourier de la fonction $f\left(x\right)$. Alors :

$$TF\left\{f\left(x\right)\right\} = \tilde{f}\left(\nu\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(x\right) \exp\left(-i\nu x\right) dx \tag{1.2}$$

On se rend compte que la transformée de Fourier décompose la fonction $f\left(x\right)$ sur la base des $\left\{\exp\left(-i\nu x\right)\right\}$, qui est une base orthogonale pour les fonctions intégrables. Ainsi, le nombre complexe $\tilde{f}\left(\nu\right)$ est la projection de $f\left(x\right)$ sur le vecteur $\exp\left(-i\nu x\right)$ de cette base. Dit autrement, la valeur de $\tilde{f}\left(\nu\right)$ indique si la fréquence ν est nécessaire pour reconstruire $f\left(x\right)$, et quel est son poids.

La définition de la transformée de Fourier est généralisable à des fonctions de plusieurs variables. Dans la suite nous utiliserons particulièrement la version à deux dimensions, qui à une fonction $f(x,y)$ associe $TF\{f(x,y)\} = \tilde{f}(\alpha,\beta)$ suivant la définition :

$$TF\{f(x,y)\} = \tilde{f}(\alpha,\beta) = \int\int f(x,y)\exp\left[-i(\alpha x+\beta y)\right]dxdy \qquad (1.3)$$

Typiquement en ce qui nous concerne, $f(x,y)$ sera une image. Si cette image présente une structure périodique suivant une certaine direction $a\vec{x} + b\vec{y}$, avec $a^2 + b^2 = 1$, de périodicité Λ, on en retrouvera la marque dans la transformée de Fourier bidimensionnelle. A cette structure périodique est associé un vecteur d'onde $\vec{k} = \frac{1}{\Lambda}(a\vec{x} + b\vec{y}) = \alpha\vec{x}+\beta\vec{y}$, de norme $\frac{1}{\Lambda}$ et pointant dans la même direction que celle de la structure périodique. Le coefficient de Fourier correspondant à ce vecteur d'onde, $\tilde{f}(\alpha,\beta)$, aura une valeur élevée pour rendre compte du fait que $f(x,y)$ a une composante périodique suivant le vecteur $\vec{k}$. On dit aussi que α et β sont les fréquences spatiales suivant les axes $\vec{x}$ et $\vec{y}$.

Reportons nous sur la figure 1.2 pour se fixer les idées. Elle présente une image d'une structure de calibration (1.2.a), dont les détails d'acquisition ne nous intéressent pas ici. Considérons que cette image est le graphe de la fonction $f(x,y)$. Le module de sa transformée de Fourier $\left|\tilde{f}(\alpha,\beta)\right|$ est donné sur la figure 1.2.b. Sur cette figure l'échelle en z n'importe pas, seuls les rapports d'intensités entre les différents pics sont utiles, je ne donne donc qu'une échelle arbitraire.

On remarquera pour commencer que l'image présente un ensemble de rectangles disposés quasiment périodiquement suivant les axes $\vec{x}$ et $\vec{y}$, et que la période de cette disposition est de l'ordre de 8 μm. Au vu de ce que nous venons de dire sur la transformée de Fourier, cela signifie que l'on devrait retrouver dans cette dernière des coefficients de Fourier forts pour $(\alpha,\beta) = \left(\frac{1}{8},0\right)$ et $(\alpha,\beta) = \left(0,\frac{1}{8}\right)$. Sur la coupe à $\beta = 0$ de la transformée donnée par la figure 1.2.c, on voit effectivement que $\tilde{f}(\alpha,0)$ présente un maximum en $\alpha = 0.126\,\mu\text{m}^{-1} \approx \frac{1}{8}\ \mu$m.

On retrouve ensuite toute une zoologie de pics secondaires partout dans le plan (α,β), nécessaires à la description complète de $f(x,y)$. Cet exemple illustre bien le fait que s'il existe une certaine périodicité dans $f(x,y)$, elle se traduira par une valeur élevée de $\tilde{f}(\alpha,\beta)$ pour le vecteur d'onde correspondant.

Ceci étant posé, il faut rappeler que l'on peut faire la transformée de Fourier inverse, qui permet de reconstituer une image à partir d'une transformée.

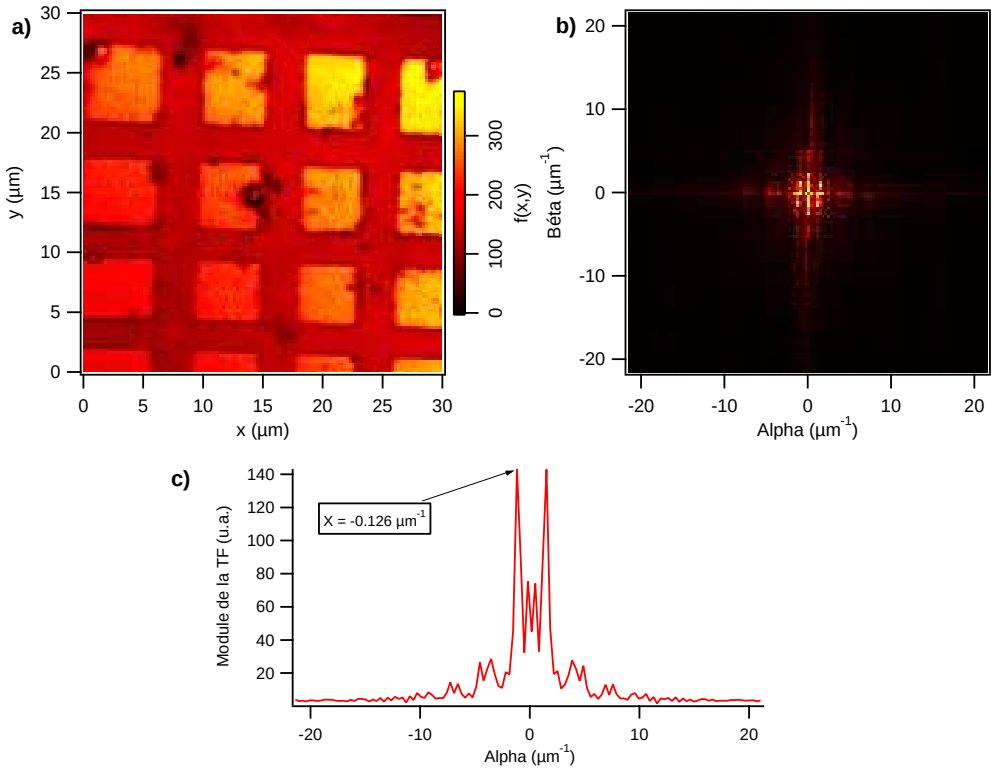

FIG. 1.2 – Illustration de la transformée de Fourier bidimensionnelle. Les échelles de couleur ne sont pas à vocation quantitative. **a)** image confocale $f(x, y)$ d'une structure de calibration présentant une certaine périodicité (cf. texte). **b)** sa transformée de Fourier en deux dimensions $\tilde{f}(\alpha, \beta)$. **c)** valeur de la transformée le long de l'axe $\beta = 0$.

Pour ce faire il faut appliquer la relation (en deux dimensions) :

$$TF^{-1}\left\{\tilde{f}\left(\alpha,\beta\right)\right\} = f\left(x,y\right) = \int\int \tilde{f}\left(\alpha,\beta\right)\exp\left[i\left(\alpha x+\beta y\right)\right]\,dxdy \qquad (1.4)$$

L'analyse de Fourier est très utilisée en traitement d'image pour éliminer des informations indésirables, telles que du bruit, ou des périodicités spatiales induites par des sources extérieures au système que l'on veut étudier. Par exemple, elle permet de lisser des détails générés par le réseau électrique à 50 Hz.

Nous allons pouvoir utiliser ces définitions pour trouver la valeur d'un champ électrique dans une région de l'espace, connaissant sa valeur dans un plan de référence.

Calcul de l'évolution du champ électrique :

Imaginons que nous ayons placé un échantillon dans le plan $z = 0$ de l'espace, et que nous connaissions la structure du champ électrique à la proximité immédiate de celui ci. Appelons $\vec{\epsilon}(x,y,z,t)$ le champ électrique au point (x,y,z), à l'instant t. Nous connaissons donc $\vec{\epsilon}(x,y,0,t)$. Tentons de trouver une réponse à la question : connaissant le champ électromagnétique en $z = 0$, que vaut-il ailleurs dans le demi espace qui l'entoure $(z > 0)$?

Pour alléger le raisonnement, il convient de se restreindre dès maintenant au cas particulier de l'onde monochromatique. Supposons donc que notre champ $\vec{\epsilon}$ soit monochromatique de longueur d'onde λ. On peut alors écrire sa dépendance temporelle de la façon suivante :

$$\vec{\epsilon}(x,y,z,t) = \vec{\epsilon}(x,y,z)\cdot\exp\left(i\cdot\frac{2\pi c}{\lambda}\cdot t+\phi\right)\ , \qquad (1.5)$$

où ϕ est une phase que l'on prendra nulle en tout point du plan $z = 0$, et c la célérité de la lumière dans le vide. Se restreindre ainsi n'enlève pas au raisonnement son caractère général : tout champ électrique peut se décomposer en une infinité de champs monochromatiques indépendants, pourvu que l'on ne travaille pas à de très hautes énergies et que l'on ne soit pas dans un milieu non linéaire.

Des équations de Maxwell nous tirons la relation d'évolution du champ électrique suivante :

$$\triangle\,\vec{\epsilon} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{\epsilon}}{\partial t^2} = 0 \qquad (1.6)$$

Introduisons la transformée de Fourier spatiale à deux dimensions $TF\{\vec{\epsilon}\} = \tilde{\vec{\epsilon}}$ du vecteur $\vec{\epsilon}$ sur un plan à z fixé. Les relations 1.3 et 1.4 vues précédemment nous donnent :

$$\tilde{\vec{\epsilon}}(\alpha, \beta, z, t) = \int\int \vec{\epsilon}(x, y, z, t) \exp\left[-i\left(\alpha x + \beta y\right)\right] dxdy \tag{1.7}$$

$$\vec{\epsilon}(x, y, z, t) = \int\int \tilde{\vec{\epsilon}}(\alpha, \beta, z, t) \exp\left[i\left(\alpha x + \beta y\right)\right] d\alpha d\beta \tag{1.8}$$

Ici α et β correspondent aux fréquences spatiales du champ suivant $\vec{x}$ et $\vec{y}$ respectivement.

On notera que $\vec{\epsilon}$ et sa transformée de Fourier ont la même dépendance temporelle. En effet, dans les deux equations précédentes, on n'intègre pas sur le temps.

On peut montrer que la transformée de Fourier de $\vec{\epsilon}$ vérifie elle aussi l'équation 1.6. Il vient alors :

$$\frac{\partial^2 \tilde{\vec{\epsilon}}}{\partial t^2} + \left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2} - \alpha^2 - \beta^2\right) \cdot \tilde{\vec{\epsilon}} = 0 \ . \tag{1.9}$$

on obtient une équation du second degré en $\tilde{\vec{\epsilon}}$. Posons $\gamma^2 = \left(\frac{4\pi^2}{\lambda^2} - \alpha^2 - \beta^2\right)$ car ce terme va jouer un rôle crucial dans la résolution et l'interprétation du résultat obtenu.

L'équation 1.9 admet une solution générale de la forme :

$$\tilde{\vec{\epsilon}}(\alpha, \beta, z) = A\left(\alpha, \beta\right) \exp\left(i\gamma z\right) + B\left(\alpha, \beta\right) \exp\left(-i\gamma z\right) \tag{1.10}$$

Le terme $B\left(\alpha, \beta\right) \exp\left(-i\gamma z\right)$ va donner des ondes propagatives dans le sens des z décroissants : on l'élimine car on ne s'intéresse qu'au champ s'éloignant de l'échantillon, dans le demi espace $z > 0$. Comme nous connaissons l'expression du champ dans le plan $z = 0$, on a $A\left(\alpha, \beta\right) = \tilde{\vec{\epsilon}}(\alpha, \beta, 0)$.

On peut alors réécrire l'équation 1.8 sous la forme

$$\vec{\epsilon}(x, y, z, t) = \int\int \tilde{\vec{\epsilon}}(\alpha, \beta, 0, t) \cdot \exp\left(i\gamma z\right) \cdot \exp\left[i\left(\alpha x + \beta y\right)\right] d\alpha d\beta \ . \tag{1.11}$$

Cette relation va nous permettre de comprendre comment évolue le champ électromagnétique dans l'espace. En effet, elle indique l'évolution suivant z du poids des fréquences spatiales qui composent le champ. La transformée de Fourier du champ en tout point de l'espace vaut celle en $z = 0$, multipliée par le terme $\exp\left(i\gamma z\right)$. Le raisonnement doit donc se focaliser sur ce terme :

on a deux cas de figures drastiquement différents selon que γ est réel ou imaginaire.

Dans le cas des petites fréquences spatiales (grandes longueurs d'onde) par rapport à $\frac{1}{\lambda}$, si :

$$\alpha^2 + \beta^2 < \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \ , \tag{1.12}$$

alors γ^2 est positif, et donc γ est réel. Ce qui signifie que le coefficient de Fourier associé aux fréquences spatiales vérifiant ces conditions présente une phase variant en fonction de z. Dans ce cas, le champ est propagatif : on pourra retrouver à toute distance de l'échantillon les informations contenues dans ces fréquences spatiales.

En revanche, dans le cas où les fréquences spatiales sont grandes (petites longueurs d'onde) par rapport à $\frac{1}{\lambda}$:

$$\alpha^2 + \beta^2 > \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \tag{1.13}$$

Ici, γ^2 est négatif. Par conséquent, $\sqrt{\gamma^2} = i\,|\gamma|$ et alors le terme apparaissant dans le coefficient de Fourier dans l'équation 1.11 devient $\exp\left(-\,|\gamma|\,z\right)$. Ce qui signifie que le poids des hautes fréquences spatiales va décroître exponentiellement avec la distance au plan $z = 0$. Ces ondes sont dites évanescentes, car elle s'atténuent alors que l'on s'écarte de l'échantillon, sur une distance caractéristique de $|\gamma|$. Elle sont cependant tout de même propagatives dans le plan (x, y).

C'est maintenant que l'on peut comprendre le sens du titre de ce paragraphe. En effet, nous venons de voir que de sa simple propagation, le champ électrique perd les informations de hautes fréquences spatiales qu'il contient : la propagation agit sur le champ comme un filtre passe bas. Elle laisse les basses fréquences se propager loin de l'échantillon, typiquement celles plus petites que $\frac{2\pi}{\lambda}$, et atténue rapidement les fréquences plus élevées alors que l'on s'en écarte.

Nous souhaitons caractériser un échantillon en mesurant la lumière qui en provient. En microscopie en champ lointain, on va placer un détecteur loin de l'échantillon, qui va mesurer la valeur du champ électrique (plus exactement son module au carré). Que voit ce détecteur ? Reportons nous à la figure 1.3 pour nous en faire une idée.

La figure 1.3.a présente une image que l'on va supposer être la représentation du champ électrique au niveau de l'échantillon. En 1.3.c on a le module de sa transformée de Fourier. Pour schématiser la propagation, on

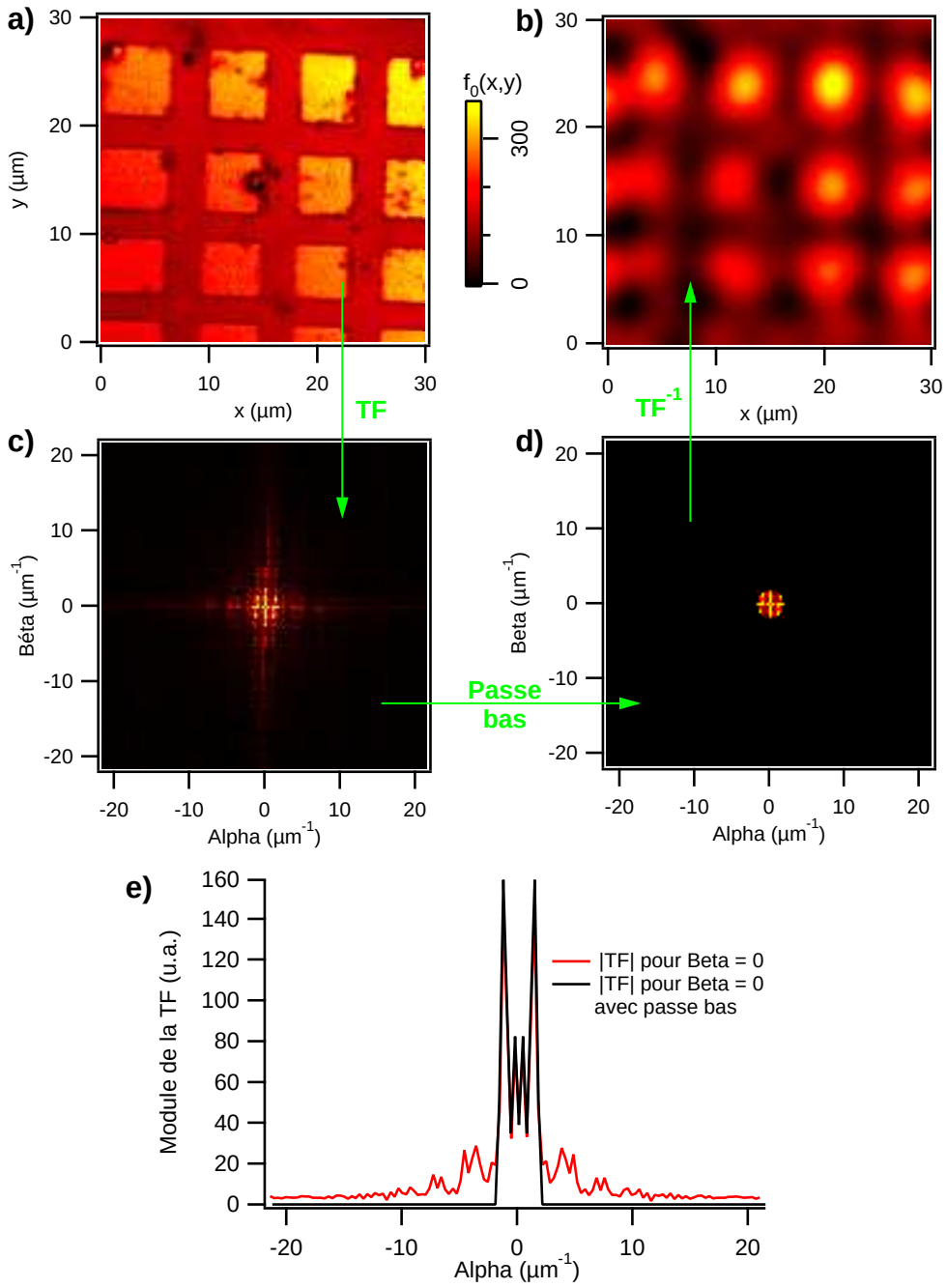

FIG. 1.3 – Illustration de l'effet de la propagation d'un champ électrique. **a)** Image représentant la structure de $\vec{\epsilon}(x,y)$, notée $f_0(x,y)$, au niveau de l'échantillon. **b)** Image reconstituée par TF inverse à partir de d). **c)** Module de la transformée de Fourier de a). **d)** Application d'un filtre passe bas circulaire sur c). **e)** coupes suivant l'horizontale $\beta = 0$ des deux transformées de Fourier c) et d).

va appliquer un filtre passe bas tel que toutes les fréquences supérieures à une fréquence de coupure voient leur coefficient de Fourier annulé. C'est une illustration grossière qui ne rend pas compte du fait que la distance caractéristique d'atténuation lors de la propagation d'une composante de Fourier dépend de cette composante, mais elle va permettre de fixer les idées. Appliquer un tel filtre nous donne la transformée de Fourier de la figure 1.3.d. Pour revenir à la structure du champ électrique dans l'espace réel, on en fait la transformée de Fourier inverse pour obtenir la figure 1.3.b. C'est cette image que va restituer le détecteur mis en regard de l'échantillon. L'effet de la propagation est ici clair : on conserve les structures globales du champ en $z = 0$, mais tous les détails ont été gommés, ainsi que les variations brusques de contraste, car l'information qui permet de les reconstruire est contenue dans les grandes fréquences spatiales du spectre de Fourier.

Cet exemple simplifié nous permet de comprendre que, de par le simple fait que le champ électrique se propage en suivant les équations de Maxwell, on perd les informations de détails et de variations spatiales rapides d'un échantillon en l'observant à grande distance.

Le second résultat très important pour le champ proche optique que l'on met ainsi en évidence, c'est l'existence d'ondes évanescentes à la proximité immédiate de l'échantillon. Ces ondes contiennent les hautes fréquences spatiales du champ, et donc les détails fins et variations rapides. Être capable de les sonder signifie avoir la possibilité de cartographier le champ avec une résolution que ne permettent pas du tout les études en champ lointain. C'est sur ce principe que s'appuie le champ proche optique : on va venir très près de l'échantillon pour interagir avec les ondes évanescentes.

Nous savons donc désormais que si l'on veut avoir accès aux détails fins d'un échantillon, on doit utiliser les ondes évanescentes du champ électromagnétique qui se forment à sa proximité immédiate, car elles contiennent ces informations. Il n'en reste pas moins qu'à ce stade du raisonnement, nous ne savons pas comment faire pour transformer ces ondes évanescentes en quelque chose de détectable par un instrument de mesure... Nous allons nous attacher à trouver un moyen de le faire.

1.1.3 Conversion des ondes évanescentes en ondes propagatives

Nous allons faire un petit détour pour pouvoir expliquer comment on peut rendre propagatives les ondes évanescentes. Prenons une onde plane monochromatique se propageant dans le sens des $\vec{z}$ croissants. Une fois de

plus on se restreindra à l'étude du champ électrique ici, qui s'écrit alors :

$$\vec{\epsilon}(x,y,z,t) = \vec{\epsilon_0} \exp\left[i\frac{2\pi}{\lambda}(ct-z)\right] \ , \tag{1.14}$$

avec λ la longueur d'onde du champ électromagnétique, et $\vec{\epsilon_0}$ une constante indépendante de (x,y).

La transformée de Fourier en deux dimensions dans un plan à z fixé de cette onde plane est donnée par :

$$\tilde{\vec{\epsilon}}(\alpha,\beta,z,t) = \vec{\epsilon_0} \exp\left[i\frac{2\pi}{\lambda}(ct-z)\right] \int\int \exp\left[-i\left(\alpha x+\beta y\right)\right] dxdy \ , \tag{1.15}$$

ce qui vaut :

$$\tilde{\vec{\epsilon}}(\alpha,\beta,z,t) = \vec{\epsilon_0} \exp\left[i\frac{2\pi}{\lambda}(ct-z)\right] \cdot \delta\left(\alpha,\beta\right) \ , \tag{1.16}$$

avec $\delta\left(\alpha,\beta\right)$ un pic de Dirac placé en (α,β).

Imaginons que l'on place un écran opaque dans le plan $z=0$, percé d'un trou circulaire de rayon R centré en $(x,y)=(0,0)$. Le champ électrique dans ce plan peut alors être donné par :

$$\vec{\epsilon_0}\left(x,y,0,t\right) = \vec{\epsilon}\left(x,y,0,t\right) \cdot circ\left\{(0,0),R\right\} \ , \tag{1.17}$$

avec $circ\left\{(0,0),R\right\}$ la fonction qui à $\vec{r}=(x,y)$ associe 1 si $|\vec{r}|<R$, et 0 sinon. Comme la transformée de Fourier d'un produit de fonction est le produit de convolution des transformées de Fourier, nous avons :

$$\tilde{\vec{\epsilon}}(\alpha,\beta,0,t) = \tilde{\vec{\epsilon_0}}\left(\alpha,\beta,0,t\right) \star TF\left[circ\left\{(0,0),R\right\}\right] \tag{1.18}$$

Il se trouve qu'un pic de Dirac est par définition le neutre pour le produit de convolution, le champ électrique (ou plus exactement ici sa transformée de Fourier) au niveau de l'ouverture peut donc simplement être décrit par :

$$\tilde{\vec{\epsilon}}(\alpha,\beta,0,t) = TF\left[circ\left\{(0,0),R\right\}\right] \tag{1.19}$$

On peut montrer que la transformée de Fourier de cette fonction disque fait intervenir la fonction de Bessel du premier ordre J_1 :

$$\tilde{\vec{\epsilon}}(\alpha,\beta,0) = \vec{\epsilon_0} \cdot R^2 \cdot \frac{J_1\left\{2\pi R\left(\sqrt{\alpha^2+\beta^2}\right)\right\}}{R\sqrt{\alpha^2+\beta^2}} \tag{1.20}$$

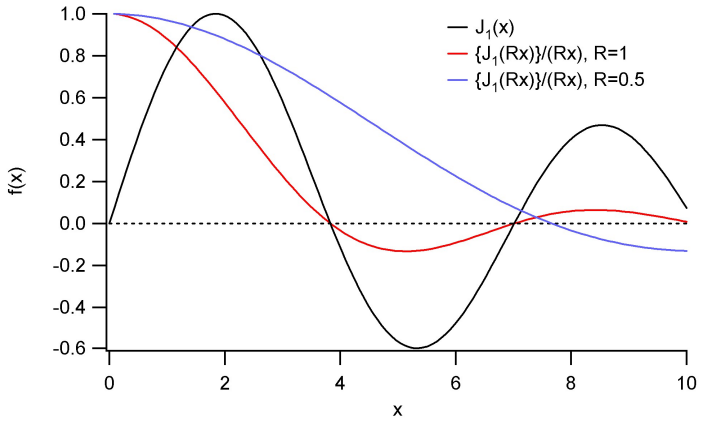

FIG. 1.4 – Graphes de fonctions de Bessel d'ordre 1.

On voit que la transformée de Fourier du champ électrique au niveau de l'ouverture a une symétrie cylindrique, avec une dépendance radiale en $\frac{J_1(R\cdot x)}{R\cdot x}$. Cette fonction $J_1(x)$ est une fonction oscillante dont un graphe est donné avec le graphe de $\frac{J_1(R\cdot x)}{R\cdot x}$ sur la figure 1.4. Nous n'entrerons pas dans le détail de son origine, mais il est intéressant de noter que la position de son premier zéro varie en $\frac{1}{R}$.

On peut tirer plusieurs choses de cette expression. Premièrement, on voit que la transformée de Fourier du champ à proximité immédiate de l'ouverture contient des composantes à fréquences spatiales différentes de zéro. Ensuite, plus le rayon de l'ouverture est faible, plus le spectre des composantes spatiales balayées sera grand. Ce qui signifie que l'ouverture convertit pour ainsi dire une onde propagative en une onde plus complexe dont le spectre spatial présente une extension inversement proportionnelle à la taille de l'ouverture.

Ce champ électrique va ensuite se propager comme nous l'avons vu plus haut : les ondes à fréquences spatiales petites devant $\frac{2\pi}{\lambda}$ vont se propager dans l'espace, alors que les ondes à fréquences spatiales grandes devant $\frac{2\pi}{\lambda}$ vont êtres évanescentes et confinées à la surface de l'ouverture.

On peut alors imaginer que par renversement du temps qu'une petite ouverture, positionnée à proximité d'une onde évanescente de fréquence spatiale donnée, va la diffracter en une onde propagative. Mais aussi que plus la fréquence spatiale de l'onde évanescente sera grande, plus petite devra être l'ouverture pour effectuer cette conversion.

Voici qui permet de répondre à notre question : pour convertir une onde évanescente en une onde propagative visible par un détecteur, on peut utiliser une petite ouverture pour la coupler avec le champ propagatif. Ce dernier est

alors tout à fait détectable avec des moyens de mesure traditionnels tels que photomultiplicateurs ou photodiodes à avalanche.

Pour résumer

Dans cette première partie, nous venons de voir l'utilité du champ proche optique, et l'on a pu définir un peu mieux les conditions expérimentales dans lesquelles il faut se placer pour bénéficier de ces avantages.

Il faudra donc surtout se rappeler que :

- les détails fins d'un échantillon sont confinés à la surface de celui-ci, sur une distance inférieure à la longueur d'onde utilisée pour le sonder. Cette zone est ce qu'on appelle le champ proche. Les ondes contenant ces informations sont évanescentes suivant la normale à l'échantillon, et propagative à sa surface.
- Utiliser une petite ouverture permet de convertir une onde évanescente en une onde propagative.
- Approcher une petite ouverture, ou un petit objet diffractant, à une distance très inférieure à la longueur d'onde utilisée d'un échantillon permet de venir directement convertir les ondes évanescentes à sa surface en ondes propagatives.

1.1.4 Les grandes avancées du champ proche optique

L'idée remonte à notre connaissance à 1928, époque à laquelle Synge propose "a suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region" [1]. Ce papier contient les idées forces que nous avons développées dans la partie précédente, et les utilise pour imaginer qu'il serait possible de dépasser la limite du critère de Rayleigh.

En revanche, les premières réalisations expérimentales sont bien plus tardives, et elles ont du attendre l'invention du microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) qui a ouvert la voie à tout le domaine des microscopies à sondes locales. En effet, c'est en 1981 que Binnig *et al.*, alors au centre de recherche IBM de Zürich, mettent au point un microscope capable de cartographier une surface à l'échelle atomique [2, 3] ! Le principe de fonctionnement de ce microscope se retrouve dans tout microscope de champ proche, moyennant certaines adaptations. J'en donne une schématisation sur la figure 1.5. On approche une pointe extrêmement effilée d'une surface, dans le cas de ce STM une pointe de tungstène dont l'extrémité est constituée d'un atome unique. Un système de contre-réaction permet de maintenir constante

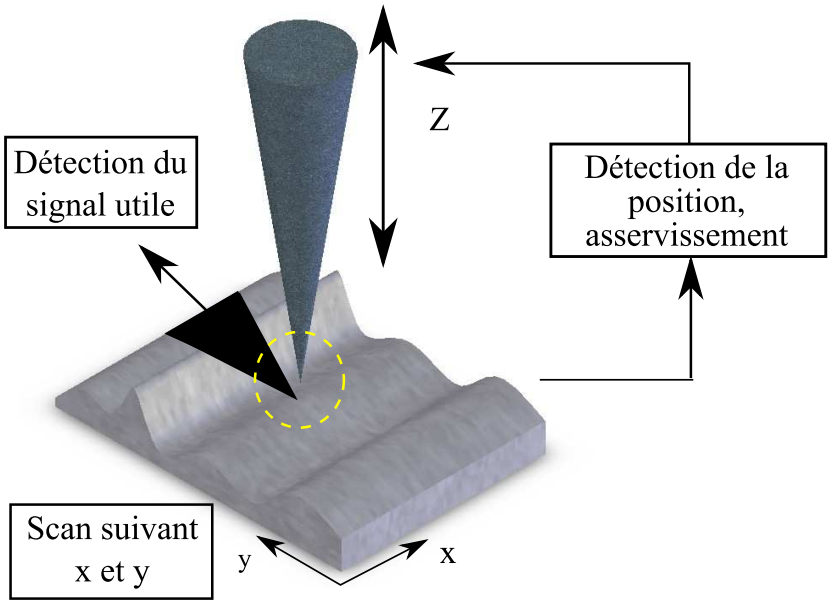

FIG. 1.5 – Principe des microscopies à sonde locale. Une pointe très effilée est approchée de l'échantillon, à une distance maintenue constante par un système d'asservissement. On déplace l'un par rapport à l'autre (scan) pendant que l'on acquiert le signal utile.

la distance pointe-échantillon. Pour le STM c'est souvent la valeur du courant tunnel que l'on maintient constante. Et enfin le dernier ingrédient est le déplacement relatif de la pointe par rapport à l'échantillon, ou "scan", qui permet de reconstituer une image étendue de la surface. On comprend aisément que tous les déplacements ici étant nano- ou sub-nanométriques, ils se font alors au moyen de céramiques piézoélectriques.

La mise au point de ce STM déclenche toute une série de déclinaisons du microscope à sonde locale. Le microscope à force atomique (Atomic Force Microscope ou AFM) en fait partie, développé lui aussi par Binnig *et al.* cinq ans plus tard [4]. En AFM, une pointe est positionnée en extrémité d'un microlevier. Dans la configuration la plus simple, dite statique, la pointe est amenée au contact de l'échantillon. Elle en suit le relief lors du scan, déformant le microlevier. Cette déformation est suivie à l'aide de l'observation de la déviation d'un faisceau laser venant se réfléchir à la surface du microlevier, ce qui permet de reconstituer la topographie de l'échantillon. Actuellement, les AFM sont devenus des outils de routine dans les laboratoires.

C'est entre la mise au point du STM et celle de l'AFM qu'est apparue la première expérience démontrant une résolution optique meilleure que le

critère de Rayleigh, en 1984. D. Pohl *et al.* développent un "stéthoscope optique" [5]. En effet, l'analogie entre la microscopie optique en champ proche et un stéthoscope médical est pertinente. Un stéthoscope médical permet de localiser au son le coeur d'un patient avec une précision meilleure que 10 cm alors que les ondes sonores émises ont une longueur d'onde d'environ une centaine de mètres ! Et le principe est identique : on place une sonde très près de l'endroit où se trouve ce que l'on veut observer, ladite sonde étant de dimension très inférieure à la longueur d'onde utilisée.

C'est donc en 1984 que le premier microscope à balayage en champ proche optique (Near-field Scanning Optical Microscope, NSOM) est né. La source de lumière utilisée par D. Pohl *et al.* est un cristal de quartz taillé en aiguille, et attaqué chimiquement en son extrémité pour y créer une aiguille très effilée. Cette aiguille est ensuite métallisée. Le métal en recouvre même l'extrémité. La pointe ainsi formée est fixée sur un bimorphe piézoélectrique, et mise en regard d'une surface transparente recouverte d'une fine couche de métal. Le tout étant dans un dispositif de microscopie optique traditionnel de façon à pouvoir collecter la lumière issue de la pointe. Un laser est injecté sur la face arrière de l'aiguille de quartz. Les expérimentateurs approchent la pointe jusqu'au contact - détecté par le passage d'un courant entre celle-ci et l'échantillon - , et forcent légèrement le mouvement de la pointe vers l'échantillon. Il en résulte que le métal enrobant l'extrémité est déformé jusqu'à laisser apparaître le quartz. Au microscope, on voit alors de la lumière sortir de la pointe. C'est l'intensité de la lumière transmise que l'on enregistre au cours du temps.

Ensuite, le scan suit une procédure assez complexe. Ne disposant pas encore de moyen de mesure de la distance pointe - échantillon, les auteurs ne peuvent détecter que le contact. Ils procèdent alors comme suit : la pointe est approchée jusqu'à contact, qui est détecté par le passage d'un courant entre la pointe et l'échantillon. Ils acquièrent la valeur de l'intensité lumineuse transmise au moment du contact. Ensuite ils écartent la pointe de l'échantillon d'une certaine distance, déplacent l'échantillon et recommencent la procédure jusqu'à acquisition complète de l'image. En imageant des réseaux au pas très fin, ils démontrent ainsi une résolution estimée à $\lambda/20$. Cette configuration NSOM est dite "à ouverture" car on diffracte le champ proche par l'utilisation d'une petite ouverture, ici l'extrémité d'une pointe.

Il faudra tout de même noter qu'en 1981, U. Fischer et H. Zingsheim ont mené des expériences de "microscopie optique par contact" [6] qui ont démontré une résolution meilleure que le critère de Rayleigh. Toutes les idées importantes de la microscopie optique en champ proche sont présentes dans leur publication : utilisation d'ondes évanescentes, petite source de lumière.

C'est cependant le travail de D. Pohl *et al.* qui est le plus souvent cité lorsque l'on parle de NSOM.

Depuis le NSOM a été décliné sous de nombreuses formes, le principe de base restant toujours le même. Les modifications se font principalement sur la façon dont on éclaire l'échantillon, et comment on collecte la lumière qui en est issue. Deux grandes familles se distinguent : le NSOM dit "à ouverture", comme dans l'expérience de D. Pohl, et le NSOM "sans ouverture", pour lequel la pointe est opaque - c'est d'ailleurs souvent dans ce cas une pointe AFM ou STM -. Dans le cas sans ouverture, l'échantillon est éclairé par une source extérieure, et la pointe diffracte le champ proche en des ondes propagatives que l'on détecte en champ lointain.

Il est communément admis que le succès d'une expérience de microscopie à sonde locale est très fortement conditionné par la qualité de la sonde utilisée. Un grand pas en avant a été franchi en 1991 par Betzig *et al.* pour la fabrication de pointes optiques [7]. L'idée de base ici est de produire une pointe en extrémité d'une fibre optique. Pour ce faire, la fibre optique est chauffée en un point, pendant que l'on exerce une traction sur les deux extrémités opposées de la fibre comme schématisé sur la figure 1.6. Au cours du chauffage la fibre va peu à peu fondre et s'étirer au niveau du point de chauffe, jusqu'à atteindre le point de rupture, qui crée ainsi une pointe à l'extrémité. Ensuite la pointe est métallisée, et par un effet d'ombrage obtenu en inclinant la fibre par rapport au flux de métal, son extrémité n'est pas recouverte : c'est cette ouverture optique que l'on utilise. Il est clair que l'injection de lumière dans la pointe est aisée dans ce cas, elle revient à injecter de la lumière dans une fibre optique.

Des progrès ont donc été faits en ce qui concerne la sonde, mais la distance entre pointe et échantillon n'est pas encore aisément contrôlée. En 1995, Karrai et Grober proposent une solution originale à ce problème [8] : l'utilisation d'un diapason en quartz comme capteur de position. C'est typiquement ce genre de diapason qui joue le rôle d'oscillateur dans une montre à quartz. Le diapason est muni d'une paire d'électrodes, qui permettent de mesurer la différence de potentiel induite par une déformation de ses bras. Nous reviendrons dans le second chapitre sur son utilisation pour les expériences menées pendant ma thèse.

Or il se trouve que lorsqu'on approche le diapason très près d'une surface, des forces d'amortissement apparaissent sur les bras du diapason. Ces forces ne sont pas clairement identifiées, mais certainement de type Van der Waals. Une fois amené à résonance par un oscillateur mécanique extérieur, l'amplitude des oscillations décroît avec la proximité d'une surface. On appelle ces force "forces de cisaillement" dans le cas où les bras du diapason approchent

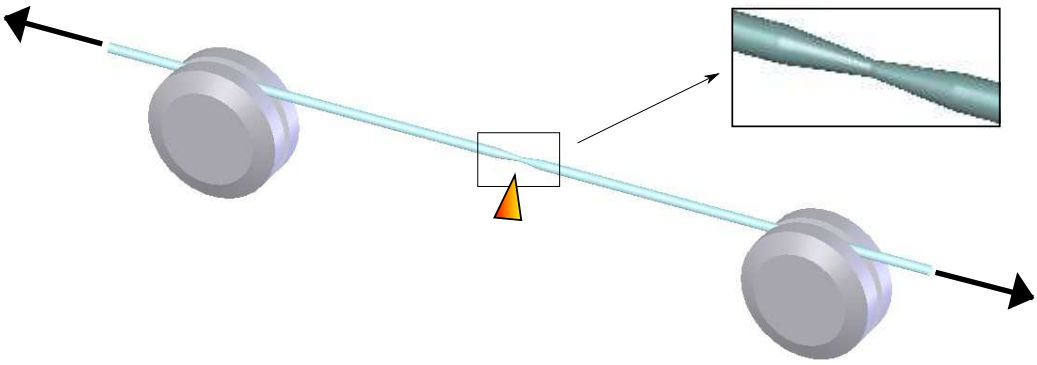

FIG. 1.6 – Schématisation de la fusion-étirage d'une fibre optique. La fibre est placée sur deux poulies. Elle est chauffée au point médian, tout en étant tirée par des chariots mobiles, par ses deux extrémités. Au niveau du point de chauffe la fibre se fragilise et s'affine jusqu'à la rupture.

l'échantillon perpendiculairement à celui-ci. En collant une pointe sur un des bras, c'est sur la pointe que vont s'exercer ces forces. En mesurant exactement l'amplitude de vibration des bras, on a alors un capteur de distance entre la pointe et la surface : on peut désormais asservir la distance relative pointe-échantillon. Depuis ce développement, quasiment tous les dispositifs de NSOM utilisent des diapasons. Et certaines autres techniques y viennent car il permet de rendre l'asservissement en distance indépendant de la grandeur physique que l'on cherche à mesurer. C'est par exemple le cas du STM, auquel il permet de caractériser des échantillons dont la surface n'est pas conductrice en tout point, tels que des microcircuits [9].

La résolution limite d'un NSOM à ouverture utilisant des fibres optiques effilées a certainement été atteinte en 2002 par un groupe japonais [10, 11], dans des conditions relativement drastiques. En effet, ce groupe a travaillé sur des boites quantiques semi-conductrices, à très basse température, et avec des pointes ressemblant dans le principe de fabrication à celles utilisées par D. Pohl en 1984. Ces pointes ont une ouverture de l'ordre de 30 nm, et le groupe rapporte une résolution du même ordre de grandeur. Ceci correspond certainement à la limite de ce genre de système car même dans le cas d'une fibre effilée métallisée présentant une ouverture ponctuelle, la lumière a toujours une profondeur de pénétration dans le métal de l'ordre de 10 à 20 nm. Ce qui fait que l'ouverture *effective* ne peut pas être plus petite que cela.

Le NSOM a au cours du temps trouvé d'autres champs d'application, tels que la biologie. En effet, pour comprendre les mécanismes qui régissent les échanges intracellulaires, la technique du microscope confocal a été, et reste,

très largement utilisée. Cependant, relevant de l'optique en champ lointain, elle a une résolution limitée par la diffraction. Certains mécanismes se faisant sur des échelles plus petites, il était naturel que le NSOM vienne en renfort au confocal. Malheureusement, pour avoir des informations représentatives de ce qu'il se passe dans un système vivant, il faut étudier les cellules dans un environnement liquide nourricier. L'utilisation d'un diapason dans de telles conditions est difficile car sa résonance devient très mauvaise une fois plongé dans le liquide, et de plus sa grande rigidité peut endommager les cellules observées pendant le scan. Le premier problème a trouvé une solution en 2003, quand le groupe de N. van Hulst a proposé de mettre le diapason dans une "cloche de plongée" [12], ce qui a permis de faire les premières expériences d'imagerie NSOM en milieu liquide sur des cellules vivantes.

Enfin, une très récente déclinaison du NSOM a été réalisée par Y. de Wilde, fin 2006 [13]. Il applique le principe des lunettes infrarouges au NSOM sans ouverture : c'est directement les ondes émises par un objet chauffé qu'il vient diffracter en champ proche avec un levier AFM. Dans son dispositif aucune source de lumière annexe n'est présente. Un second point notable de son expérience est qu'elle met partiellement en évidence qu'une sonde suffisamment petite peut cartographier la densité d'états locale optique (Local Density Of States, LDOS) de la surface d'un échantillon.

1.2 Le principe de la sonde active

1.2.1 Le concept de nanosource de lumière

Un point récurrent lorsque l'on parle de résolution en NSOM est la taille de la source de lumière, comme nous venons de le voir. Pour l'instant nous avons principalement parlé de sources sous la forme de guides optiques effilés, ou plus exactement d'objets diffractants de petite dimension. Cependant, il existe des sources naturelles de lumière bien plus petites que cela : un atome unique, ou une molécule fluorescente unique par exemple. Alors pourquoi ne pas utiliser la lumière générée par un seul de ces centres luminescents pour faire de l'optique en champ proche ?

Un travail précurseur à ce sujet est celui de Kopelman *et al.* en 1991 [14]. C'est dans cet article qu'ils proposent de remplacer l'objet diffractant par une zone active, qui générerait sa lumière elle même. Comme sonde, ils utilisent dans leur groupe des micropipettes étirées puis métallisées. Ils font croître un cristal organique capable de luminescer dans la micropipette. Ce cristal dépasse légèrement de l'orifice, créant une excroissance fluorescente,

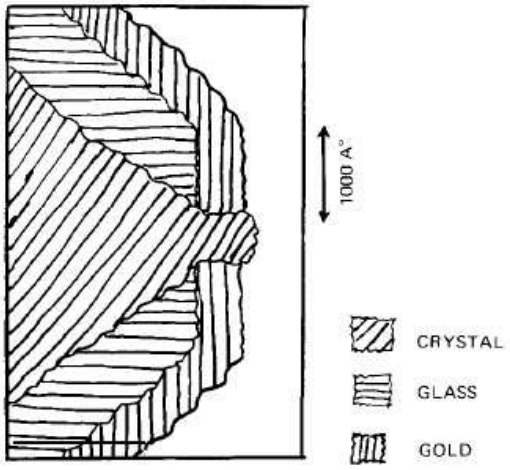

FIG. 1.7 – Pointe à base de pipette étirée et métallisée, dans laquelle les auteurs ont fait croître un cristal organique (tiré de [14]).

comme ils le schématisent sur la figure 1.7. Ils n'ont cependant pas rapporté d'imagerie effectuée avec une telle source de lumière.

Ils ont par la suite développé d'autres sondes de ce type, avec différents polymères et fluorophores, comme par exemple du pérylène dans un verre organique de PMMA [15]. Mais une fois de plus, point d'imagerie démontrée - il faut dire que ces recherches ont eu lieu avant la mise en place des asservissements à diapason (en 1995, comme vu plus haut [8]).

La formalisation du concept de sonde active, c'est à dire d'une pointe fonctionnalisée à l'aide d'objets luminescents de très petites tailles, se fait à proprement parler en 1996 avec un article de S. Sekatskii et V. Letokhov [16]. Ils proposent même d'utiliser directement un atome unique comme source de lumière, pour faire des expériences de FRET (Fluorescence Resonant Energy Transfer).

Le FRET est une technique assez intéressante dans le cadre de la microscopie en champ proche. Le principe en est assez simple : on utilise deux objets luminescents de longueur d'onde d'émission différente. Le premier, dit donneur, a la longueur d'onde d'émission la plus basse (donc à l'énergie la plus élevée), et cette longueur d'onde correspond idéalement au maximum du spectre d'absorption du second objet, l'accepteur. Un critère supplémentaire important est que l'accepteur doit très peu absorber la longueur d'onde à laquelle on excite le donneur. On comprend assez bien que le donneur va pouvoir transférer à l'accepteur l'énergie qu'il absorbe lors de son excitation. Il se trouve que dans le cas où les deux objets sont moins éloignés qu'une distance appellée rayon de Förster, ce transfert d'énergie devient résonnant.

L'énergie stockée dans le donneur se transfert intégralement à l'accepteur. Or il se trouve que le rayon de Förster est de l'ordre de quelques nanomètres, 4 nm typiquement. Cette propriété ouvre des perspectives intéressantes en terme de résolutions spatiales.

Il n'en reste pas moins qu'à l'époque, il ne semblait pas évident qu'il serait possible de détecter la luminescence provenant d'un atome unique.

Ce groupe démontre la faisabilité du concept de FRET en NSOM en 1999, dans une expérience mettant en jeu un grand nombre d'objets [17].

La première expérience d'imagerie avec une sonde active a été faite en 2000 par le groupe de V. Sandoghdar, à Constance [18]. Ce groupe a accroché en bout d'une fibre optique un cristal de p-terphényl d'une taille de quelques microns, dopé avec des molécules de terrylène, le tout plongé dans un dispositif NSOM à très basse température -température de l'hélium liquide-, afin que le terrylène ait des raies d'absorption et d'émission extrêmement fines. En jouant sur la longueur d'onde d'excitation, il est possible d'exciter une molécule de terrylène unique quelque part dans le cristal, et d'utiliser la luminescence de celle-ci pour imager un échantillon. Le résultat obtenu est présenté sur la figure 1.8. On distingue très nettement les structures de l'échantillon, et les auteurs estiment la résolution optique à 180 nm. Le terrylène émettant aux alentours de 630 nm, la résolution est peu éloignée du critère de Rayleigh. Il est probable que ce soit dû au fait que la molécule utilisée a une position aléatoire dans le cristal micrométrique. Il y a donc de fortes chances pour qu'elle soit éloignée de l'échantillon, même lorsque l'extrémité du cristal est en quasi contact avec celui-ci, et donc pas réellement dans des conditions de champ proche. Il n'en reste pas moins que c'est la toute première expérience à valider le concept de sonde active.

Ce même groupe a ensuite développé toute une variété de sondes actives, cherchant à se défaire des contraintes de la cryogénie. Ils ont tout d'abord mis au point une technique pour venir accrocher un objet sur une pointe. Les premiers tests ont été effectués avec des billes d'or d'un diamètre allant de 50 à 100 nm [19]. Les billes sont tout d'abord réparties sur un substrat, et détectées par microscopie confocale. Une pointe (fibre optique effilée) est trempée dans un polymère, pour qu'elle soit recouverte d'une couche adhésive. Ensuite, elle est approchée de la bille désirée au moyen d'un asservissement à diapason. Une fois arrivée au contact, la bille reste collée à la pointe grâce au polymère qui la recouvre. Dans le cas de la bille d'or, l'objet fonctionnalisant la pointe n'émet pas mais est utilisé comme petite antenne.

Pour revenir à de vraies sources de lumière, le diamant peut présenter une forte luminescence à température ambiante, pourvu qu'il ait été dopé, avec des sites de type azote-lacune par exemple (centres Nitrogen-Vacancy,

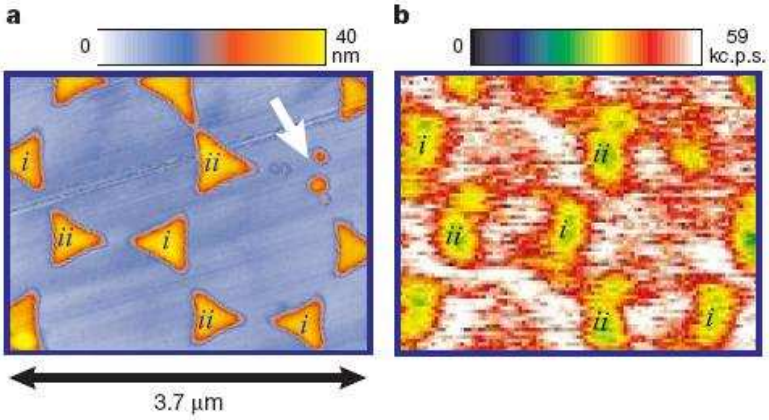

Fig. 1.8 – Validation du concept de sonde active. **a)** Image AFM de la zone étudiée, réalisée après l'expérience. L'échantillon est une série de plots triangulaires d'aluminium disposés en réseau hexagonal, sur une lamelle de verre. **b)** Image optique en transmission de la même zone, obtenue avec la luminescence d'une molécule unique de terrylène. Figure prise dans [18].

N-V). Utilisant la même technique que pour les billes d'or, ils attachent une particule unique de diamant présentant de tels centres N-V en extrémité d'une pointe en 2001 [20], ce qui leur permet de faire de l'imagerie, mais dont la résolution est plutôt de l'ordre de 300 nm. Une fois de plus la limitation ici semble provenir de la taille de l'objet utilisé, qui n'est pas vraiment contrôlée.

Une dernière méthode pour rapporter des objet luminescents en bout de pointe est utilisée par G. Shubeita *et al.* qui réalisent une solution contenant les objets luminescents dans un polymère neutre connu pour former des films une fois le solvant évaporé. Il font alors ce que l'on appelle du "*dip coating*" : ils trempent une pointe à grand rayon de courbure dans cette solution, puis la rétractent lentement. Il se forme alors sur celle ci un film fin de polymère, contenant les objets luminescents. Une certaine proportion de ceux-ci se trouve en face de l'ouverture optique de la pointe : ce sont eux qui seront utilisés pour conduire les expériences. On imagine que le gain en résolution par rapport à la pointe nue sera nul sans précaution supplémentaire. En fait ils utilisent ces pointes pour faire du FRET : ils recouvrent l'échantillon de molécules acceptrices, et utilisent celles présentes sur la pointe comme donneurs. Comme on l'a vu précédemment, seuls les objets séparés d'une distance inférieure au rayon de Förster seront en condition de FRET, à savoir seuls ceux réellement en extrémité de pointe. En 2002 ils utilisent des molécules organiques comme donneurs et accepteurs [21]. Un an plus tard, ils passent à des nanocristaux semi-conducteurs qui ont l'intérêt de blanchir moins vite et

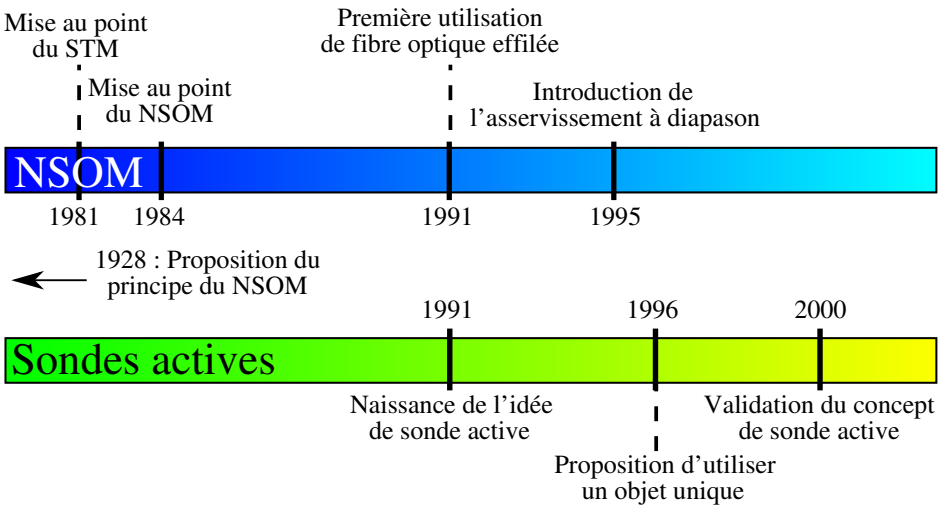

FIG. 1.9 – Frise récapitulant les grandes avancées de la technologie du NSOM, ainsi que celles des sondes actives.

d'avoir des raies d'émission beaucoup mieux définies à température ambiante [22]. Ils conservent cependant une molécule organique comme accepteur dans ce cas.

Enfin, plus récemment encore, un groupe parisien (L. Aigouy et Y. De Wilde) a fabriqué des sondes actives en accrochant au bout d'une pointe des particules de verre dopées avec des terres rares, de taille variant entre 200 nm et 1 μm [23, 24]. La méthode de fixation est similaire à celle utilisée dans le groupe de V. Sandoghdar. Des résultats intéressants ont été obtenus en optique, notamment dans le domaine de l'observation de la température d'échantillons. La sonde émettant à des longueurs d'ondes variant avec la température, les auteurs arrivent à remonter à la température locale d'un microcircuit en suivant le spectre d'émission de leur sonde [25].

Les grandes étapes que nous venons de passer en revue sont regroupées sur la frise de la figure 1.9.

1.2.2 Les sondes actives dans mon équipe d'accueil

L'étude des résultats rapportés au sujet des sondes actives nous montre qu'à l'heure actuelle, personne n'a encore réussi à démontrer une résolution latérale meilleure que celle que l'on peut atteindre avec un NSOM standard. Ce qui est certainement dû à la taille de la source de lumière, qui reste de dimension supérieure à 100 nm dans toutes les expériences décrites.

Les avantages d'une véritable nanosource de lumière sont cependant nombreux. Outre la potentielle amélioration de résolution, une nanosource de lumière est aussi un moyen de déplacer dans l'espace un objet nanométrique, la source elle même, quasiment à volonté. Ceci permettrait de réaliser toutes sortes d'études d'intéractions entre particules nanométriques, telles que le FRET ou les intéractions lumière-plasmons.

Enfin, il a été montré par G. Colas des Francs *et al.* qu'une source de lumière ponctuelle pourrait permettre de sonder et cartographier la densité d'états locale photonique du champ electromagnétique [26]. C'est une analogie directe avec la microscopie à effet tunnel. Dans un STM, la rêgle d'or de Fermi indique que le courant tunnel circulant entre la pointe et l'échantillon est proportionnel à la densité locale d'états électroniques à la surface de l'échantillon. Dans le cas d'une sonde active, la luminescence émise par la particule utilisée est elle aussi proportionnelle à la densité d'états locale (LDOS, Local Density Of States), mais du champ électromagnétique. Les enjeux liés aux sondes actives sont donc aussi très fondamentaux.

Avant mon arrivée dans l'équipe, une thèse sur le sujet des nanosources de lumière a été effectuée par Nicolas Chevalier. Au cours de cette thèse, le choix de la source de lumière s'est porté sur les nanocristaux semi-conducteurs. Nous reviendrons sur leurs propriétés physique plus tard, mais on peut déjà donner celles qui ont motivé ce choix : ce sont des particules d'une taille inférieure à 10 nm, qui émettent à température ambiente, et dont la raie d'émission est très fine comparativement à celles des colorants organiques.

En diluant ces nanocristaux dans une solution contenant une matrice de PMMA, et en trempant une pointe optique dans la solution obtenue, N. Chevalier a réussi à fabriquer une sonde active ne contenant qu'un nombre extrémement limité de nanocristaux à son apex [27]. Cependant, il n'a pas eu le loisir de réaliser d'imagerie avec cette pointe : le NSOM de l'équipe à l'époque était adapté à des applications de basse température, pas à des études de fluorescence de particules uniques à température ambiante.

Chapitre 2

La technique du champ proche optique au laboratoire

Sommaire

2.1 Les pointes optiques 38

2.1.1 Généralités sur les fibres optiques 38

2.1.2 Attaque chimique 39

2.1.3 Dépôts par évaporation 43

2.1.4 Usinage au FIB 48

2.2 Le diapason piézoélectrique 51

2.2.1 Présentation du diapason en quartz 52

2.2.2 Intégration du diapason dans le montage de NSOM 56

2.3 Le balayage : moyens utilisés 58

2.3.1 Matériel et méthode 58

2.3.2 Hystérésis des déplacements 60

2.3.3 La dérive thermique 63

Nous avons vu que la microscopie NSOM nécessite trois ingrédients clés : une petite source de lumière, l'approche de celle ci vers l'échantillon à des distances très inférieures à la longueur d'onde utilisée ($< \lambda/10$), et enfin le déplacement de l'échantillon par rapport à la source de lumière afin de pouvoir reconstruire une image étendue.

Dans les dispositifs de NSOM à ouverture, la source de lumière est une fibre optique effilée, ou pointe. Je vais commencer par décrire le procédé de fabrication de ces pointes utilisé au laboratoire. Ensuite, nous utilisons des diapasons à quartz pour réaliser l'asservissement de la distance pointe - échantillon, je vais m'attarder sur la description de ce dispositif très pratique.

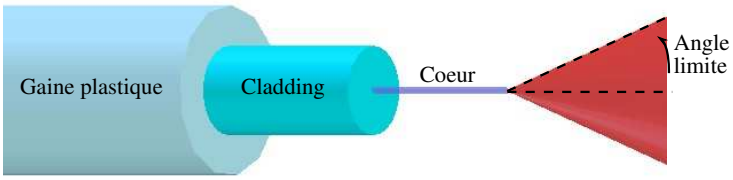

FIG. 2.1 – Schéma d'une fibre optique illustrant ses trois principaux constituants : le coeur, le cladding et la gaine plastique. Les dimensions relatives sont respectées : 10 μm de diamètre pour le coeur, 125 pour le cladding et 250 pour la gaine plastique.

Je conclurai ce chapitre en donnant quelques détails concernant la procédure de balayage.

2.1 Les pointes optiques

Parmi les différentes étapes qui nous permettent de produire nos propres sondes au laboratoire, seule la première (l'attaque chimique), qui permet d'effiler la fibre, est obligatoire. En fonction de l'application à laquelle est destinée la pointe, une ou l'autre des étapes que nous allons décrire dans cette partie pourra ne pas être effectuée. Voyons pour commencer les aspects techniques mis en jeu.

2.1.1 Généralités sur les fibres optiques

La fibre optique la plus courante est dite "à saut d'indice", comme schématisé sur la figure 2.1. C'est un guide d'onde lumineuse constitué d'un *coeur* cylindrique, entouré de ce que l'on appelle le *"cladding"*, ou gaine optique, qui est un milieu d'indice légèrement inférieur à celui du coeur. Seule la lumière entrant dans la fibre avec un angle par rapport à son axe optique inférieur à une valeur limite θ_{lim} va être guidée tout au long de la fibre, en subissant des réflexions à l'interface entre le coeur et le cladding. On appelle ouverture numérique, ou NA (Numerical Aperture), le sinus de cet angle limite : $NA = \sin(\theta_{\text{lim}})$. Toute lumière entrant dans la fibre avec un angle supérieur à θ_{lim} passera du coeur au cladding, puis sera enfin recouplé avec l'extérieur de la fibre. Coeur et cladding sont dans la majorité des cas des verres à base de silice dopée.

Les fibres optiques sont recouvertes d'une gaine plastique, permettant de donner une certaine souplesse à l'ensemble, tout en protégeant la fibre. On

élimine cette gaine plastique pour certaines applications - couplage de deux fibres, injection de laser... -. On appelle cette opération le dénudage.

Certaines fibres, dites monomodes, n'autorisent que la propagation du mode fondamental spatial du champ électromagnétique dans leur coeur. Celles qui autorisent des modes d'ordres plus élevés sont dites multimodes.

Pour nos applications de sondes actives, nous utilisons systématiquement des fibres au coeur en silice pure. En effet, au cours de sa thèse, Nicolas Chevalier a pu remarquer qu'une fibre au coeur quelconque est dopée avec des éléments qui fluorescent lorsqu'ils sont excités dans le bleu, et surtout que cette auto-fluorescence de la fibre est bien plus intense que la fluorescence d'un nanocristal unique, alors que c'est ce que nous souhaitons utiliser comme source de lumière. Il a donc été nécessaire de passer à des fibres au coeur de silice pure, exempte de dopage fluorescent. Ces fibres sont habituellement utilisées pour travailler dans l'UV. Utiliser de telles fibres avait permis de diviser par sept le bruit de fond de fluorescence généré par la fibre.

Dans un premier temps nous avons utilisé de la fibre multimode achetée chez FiberTech GmbH, réf. AS10/125UVA, coeur de 10 μm de diamètre, cladding 125 μm de diamètre extérieur. Une fois des fibres à coeur de silice pure disponibles chez Thorlabs, nous avons utilisé une fibre de ce fournisseur : fibre monomode réf. S405, 3 μm de coeur, 125 μm de cladding, faite pour travailler avec des longueurs d'onde autour de 400 nm.

2.1.2 Attaque chimique

La première étape de la fabrication des pointes est une attaque chimique. Notons que les premières pointes réalisées à partir de fibre optique l'ont été par fusion-étirage [7], et que les premières pointes de l'équipe ont été produites par cette méthode. En effet, elle permet de produire facilement et rapidement des pointes de taille reproductible. Cependant, le procédé a une limite intrinsèque : l'extrémité de la pointe est un mélange non contrôlé du coeur et du cladding. Or le cladding contient des dopants pour réaliser le saut d'indice. L'extrémité de la pointe contient donc ces dopants, pouvant générer de la luminescence parasite. De plus, leur transmission est relativement faible : au mieux 10^{-5} pour une pointe de 100 nm d'ouverture.

Pour ces raisons, l'équipe est passée à une autre méthode : une attaque chimique au HF (acide fluorhydrique), qui ronge la fibre par l'extérieur. En extrémité de pointe on s'assure ainsi de n'avoir que le coeur de la fibre présent. Il est aussi apparu que de telles pointes présentent au final une transmission meilleure que leurs homologues de fusion-étirage, toujours grâce à la conservation du coeur jusqu'à l'extrémité de la pointe : la transmission

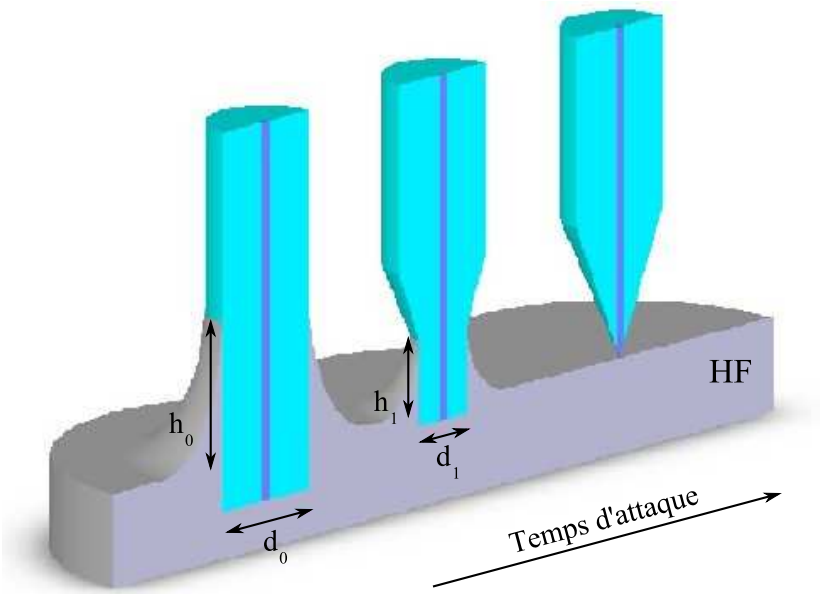

Fig. 2.2 – Principe de l'attaque chimique d'une fibre. La fibre, plongée dans le milieu acide, est entourée d'un ménisque de hauteur proportionnelle à son diamètre. Le diamètre se réduisant au cours du temps, la hauteur du ménisque aussi. On obtient au final une pointe conique.

d'une pointe attaquée chimiquement d'ouverture de 100 nm est de 10^{-3} voire mieux. Il est intéressant de remarquer que cela constitue une espèce de retour au sources, puisque la toute première pointe de l'histoire du NSOM a été elle aussi produite par une attaque chimique au HF [5].

L'attaque chimique utilise le phénomène de capillarité. Lorsque l'on plonge un objet dans un liquide, ce dernier a tendance à remonter légèrement le long de la paroi de l'objet, formant ainsi un ménisque. La hauteur de ce ménisque dépend - entre autres - de la dimension de l'objet plongé dans le liquide. Plus l'objet sera petit, plus le ménisque sera petit. Comme illustré sur la figure 2.2, en plongeant une fibre optique de diamètre d_0 dans du HF, l'acide forme un ménisque d'une hauteur h_0 proportionnelle à d_0, et attaque la pointe sur cette longueur. L'attaque réduit le diamètre de la fibre en contact avec le liquide, réduisant de même la hauteur du ménisque, et donc la hauteur sur laquelle l'attaque se fait. La quantité de matière éliminée par unité de temps est constante : il en résulte qu'en fin de réaction, on obtient une fibre conique.

Voici le déroulement de l'attaque chimique telle qu'elle est réalisée au laboratoire. Toutes les opérations se font sous hotte de chimie avec extraction et équipement spécial pour se prémunir des risques liés à la manipulation de

HF (gants adaptés, blouse, lunettes de protection). Des supports permettant de traiter 6 fibres en même temps ont été fabriqués dans l'équipe, toutes les étapes décrites ci-dessous se font simultanément pour 6 fibres.

- *Préparation du bain de HF* : on verse 16 mL d'huile de silicone dans le bécher qui servira à l'attaque (bécher en polytétrafluoroéthylène, PTFE). On ajoute ensuite 50 mL de HF à 40 % en volume (solution aqueuse). L'huile reste en surface du HF et évite une évaporation trop importante de l'acide, ce qui assure une bonne stabilité dans le temps du titrage de la solution et protège les pointes des vapeurs corrosives. On laisse thermaliser le mélange une demi heure.
- *Mesure de l'épaisseur d'huile* : l'huile de silicone fait une couche d'épaisseur proche de 9 mm en surface du HF, il faut cependant en connaître précisément la valeur. Pour ce faire, on dénude un bout de fibre sur une douzaine de millimètres à partir de son extrémité. Cette fibre est introduite dans la solution normalement à sa surface. Elle est plongée d'une profondeur suffisante pour que la gaine plastique arrive tout juste en contact avec la surface d'huile (figure 2.3a). On laisse l'attaque se faire une heure et demi, puis on retire la fibre. Elle est ensuite rincée dans de l'eau distillée. L'épaisseur d'huile est donnée par la distance entre l'extrémité de la pointe formée et le début de la gaine plastique (figure 2.3b).
- *Attaque chimique avec gaine* : ou *tube etching* en anglais. La fabrication des pointes pourrait s'opérer simplement par une attaque dite "à ménisque", c'est à dire suivant un procédé identique à celui utilisé pour mesurer l'épaisseur d'huile. Cependant, il se trouve que laisser l'attaque se faire alors que la fibre est encore entourée de sa gaine plastique permet d'obtenir de bien meilleurs états de surface. En effet, la gaine n'est pas attaquée par le HF : elle oblige l'attaque à conserver une symétrie cylindrique pendant tout le procédé. L'idée a été proposée en 1999, par différents groupes : voir par exemple à ce sujet [28, 29]. On prépare une fibre de la façon suivante : on la clive le plus près possible de la gaine plastique. Ensuite on laisse 5 mm de gaine, puis on la dénude sur une longueur de 10 mm. La fibre ainsi préparée est approchée de la surface d'huile, jusqu'à ce que la gaine plastique touche la surface d'huile. On avance la fibre sur une distance égale à l'épaisseur d'huile mesurée auparavant. L'extrémité de la gaine entre ainsi en contact avec la surface de HF, comme illustré sur la figure 2.3c . On laisse l'acide agir pendant deux heures environ : en rongeant la fibre, il monte par capillarité dans la gaine plastique, jusqu'à arriver à la situation schématisée sur la figure 2.3.d.

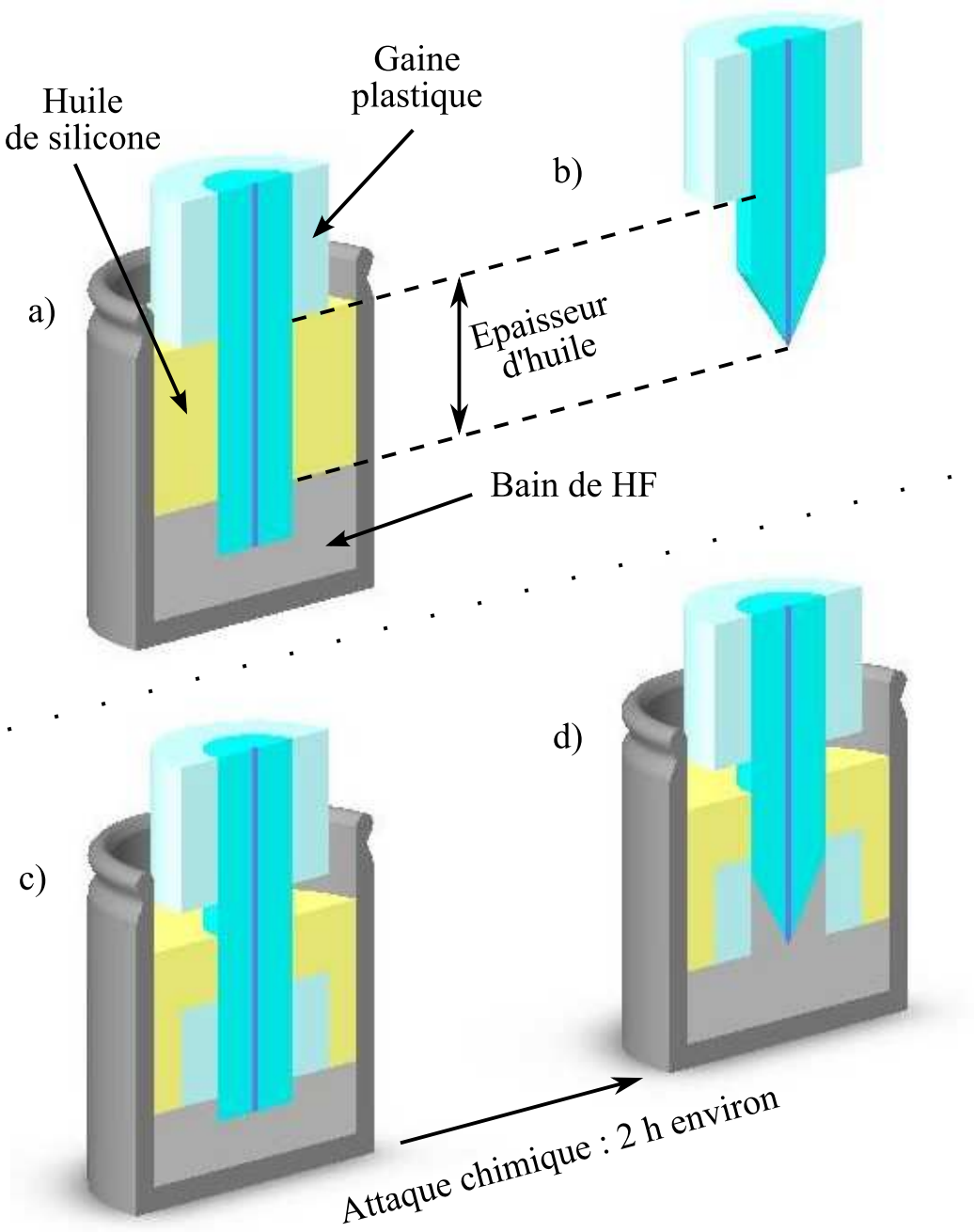

FIG. 2.3 – Détail de l'attaque chimique. En haut : mesure de l'épaisseur d'huile. **a)** Mise en place de la fibre. **b)** Après attaque complète (1h30 environ) : mesure de l'épaisseur d'huile. En bas : attaque dite *tube etching*. **c)** Mise en place de la fibre. **d)** Situation en fin d'attaque.

- *Rinçage* : on élimine les résidus de HF en rinçant la pointe dans de l'eau distillée.
- *Élimination de la gaine plastique* : la partie "solitaire" de la gaine plastique est éliminée en plongeant la pointe dans de l'acétone suffisamment longtemps pour que la gaine se détache. Si l'acétone ne suffit pas, on passe à du toluène. Le temps nécessaire dépend du modèle de la fibre utilisée.

Au terme de ces étapes on dispose déjà de pointes utilisables dans certaines applications, mais dans la plupart des cas il faudra les métalliser pour garantir un bon guidage de la lumière injectée dans la fibre jusqu'en bout de pointe. L'état de la pointe au terme de l'attaque chimique est illustrée par les clichés MEB de la figure 2.4.

2.1.3 Dépôts par évaporation

On imagine aisément que la pointe ne constitue plus un guide d'onde en son extrémité : on n'y retrouve que du coeur, non entouré par le cladding. Pour cette raison une pointe produite par attaque chimique présente de très fortes pertes de lumière à l'approche de son extrémité. Pour tout de même permettre de guider la lumière jusqu'à l'extrémité, on passe par une étape de métallisation.

Les dépôts nécessaires à cette métallisation se font par évaporation thermique, sous un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar. Les différents matériaux à déposer sont placés dans des creusets au bas de la gamelle de l'évaporateur et sont chauffés par effet Joule. Ainsi amené à sa température d'ébullition, le matériau commence à s'évaporer. Une partie des vapeurs condense sur la cible, formant la couche de matière désirée.

L'épaisseur déposée est contrôlée au moyen d'une balance à quartz placée à proximité de la cible. (balance modèle XTC/2, chez Inficon)

Le support des pointes est positionné dans le flux de vapeur, sur un support motorisé. Ce moteur permet de mettre en rotation le support autour de son axe, pour que les pointes voient le flux de vapeur sous tous les angles, et que le matériau soit uniformément déposé sur toute la pointe. On fait tourner le support à 60 tr.min^{-1}.

Sans prendre de précautions particulières, on métallise complètement l'extrémité de la pointe, de sorte qu'il n'existe pas d'ouverture optique. Il existe plusieurs méthodes pour tout de même en produire une. La première est celle utilisée par D. Pohl *et al.* dans les premières expériences de NSOM [5] : venir en contact avec la surface de l'échantillon, et "écraser" de façon contrôlée la pointe, pour mettre à nu le coeur de silice. C'est une méthode qui est risquée

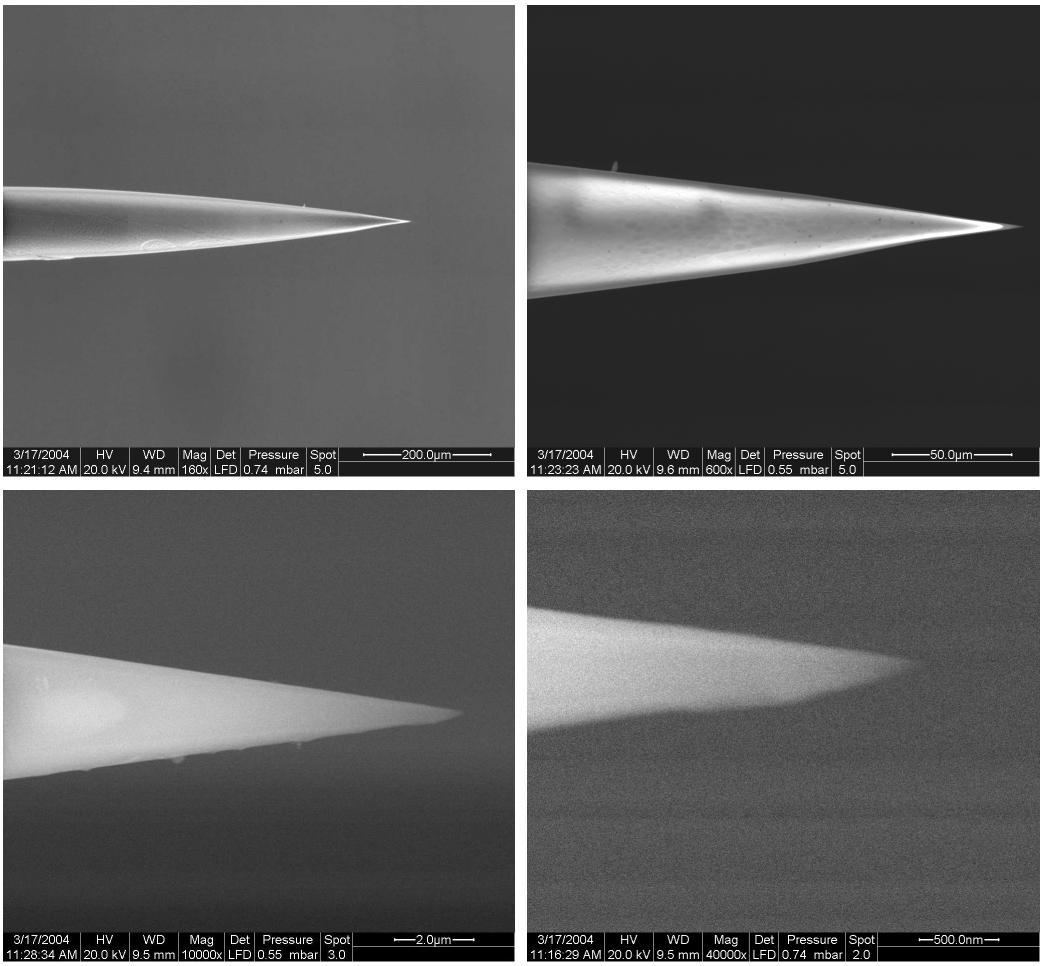

FIG. 2.4 – Clichés d'une pointe non métallisée, ayant simplement subi une attaque chimique. Le MEB utilisé est muni d'une source à filament de tungstène (résolution en dessous de l'état de l'art). L'enceinte est sous faible pression d'eau (H_2O) pour permettre d'imager cet objet non conducteur. Les clichés sont réalisés à des grandissements différents. **En haut à gauche** : grandissement de 160 ($\times$160), vue d'ensemble de la pointe. **En haut à droite** : $\times$600, on peut observer une légère granulosité à la surface de la pointe, ainsi qu'un effet de charge en son extrémité. **En bas à gauche** : $\times$10.000. **En bas à droite** : $\times$40.000, l'obtention d'images à un tel grossissement sur des objets isolants est délicate car l'évacuation des charges se fait difficilement. Les pointes obtenues après attaque chimique présentent des rayons de courbure en leur extrémité de l'ordre de 30 nm comme on peut l'observer ici.

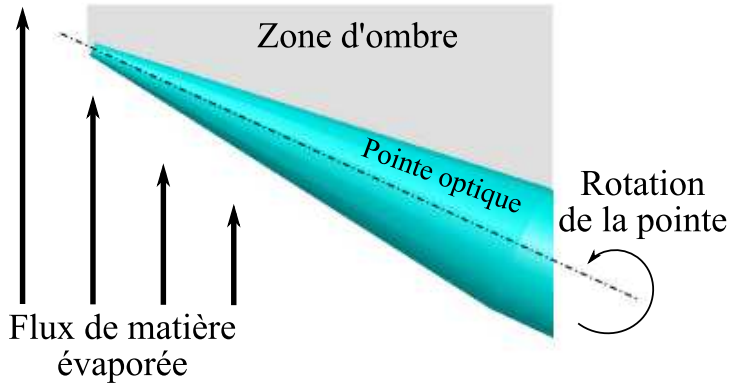

FIG. 2.5 – Principe de l'évaporation par ombrage. La pointe optique présente un méplat en son extrémité, cas d'une pointe issue de fusion-étirage, ou d'une pointe attaquée chimiquement puis épaissie. Elle est placée dans le flux de vapeur, et présentée avec un angle avec celui-ci. Il en résulte une zone d'ombre sur laquelle il n'y a pas de dépôt. La pointe est mise en rotation autour de son axe, il en résulte que seule la zone devant le méplat est en permanence dans l'ombre du flux de vapeur. Ainsi, on ne dépose pas de matière à l'extrémité de la pointe.

à cause de la fragilité de cette silice, mais a été employée avec succès par Frey *et al.* par exemple [30]. Sinon, le recours à un usinage par faisceau d'ions focalisé (FIB) permet d'obtenir d'excellentes ouvertures, nous y reviendrons à la fin de cette partie.

Enfin, une méthode de métallisation par ombrage a été mise en place au laboratoire. Le principe est évoqué sur la figure 2.5. On place une pointe présentant un méplat en son extrémité dans le flux de vapeur, mais avec un angle par rapport à celui-ci. La pointe est mise en rotation autour de son axe. On se rend alors compte que le méplat reste en permanence dans l'ombre du flux de matière : on ne dépose rien en extrémité de la pointe. Cette méthode est utilisable directement avec des pointes fabriquées par fusion-étirage, car elles ont un rayon de courbure relativement important en leur extrémité. En revanche, les pointes attaquées chimiquement sont trop pointues, il a donc fallu trouver un moyen pour tout de même créer un méplat. Nous avons développé une solution à ce problème en collaboration avec K. Karrai (Munich) qui consiste à déposer une couche de fluorure de magnésium (MgF_2) avant le métal. Le MgF_2 est un matériau diélectrique dont l'indice de réfraction ($n = 1{,}5$) est très voisin de celui de la silice. De plus, sa température de fusion en permet l'utilisation dans un évaporateur thermique (T_f=1255 °C).

En déposant cette couche de MgF_2, on grossit artificiellement l'extrémité

de la pointe, mais de manière contrôlée, formant un méplat. L'expérience a montré qu'on peut lier l'épaisseur du dépôt réalisé avec la taille de l'ouverture que l'on obtient au final : les détails de cette étude se trouvent dans la réf. [31].

Tous les dépôts par évaporation se font successivement sans ouvrir le bâti : il suffit de faire passer le courant de chauffe préférentiellement dans un creuset pour sélectionner un matériau à déposer. Voyons le détail pour chaque matériau :

- MgF_2 : on dépose donc du MgF_2 s'il est nécessaire d'épaissir la pointe. On utilise 1 cm^3 de cristaux de MgF_2 (99,9%, Balzers Materials) dans un creuset en molybdène, et on dépose à une vitesse de 7 $nm.s^{-1}$ environ. L'épaisseur déposée dépend de la taille d'ouverture désirée.
- NiCr : la première couche de métallisation se fait en NiCr, pour assurer une bonne adhérence de l'aluminium. On utilise 1 cm^3 de NiCr (50 :50, 99,9%, Balzers Materials) dans un creuset de tungstène. Dépôt à environ 0,2 $nm.s^{-1}$, pour atteindre une couche de 2 nm au final.
- *Dernière Métallisation :* on peut la faire avec tout matériau jugé adapté (*Al, Ag, Au, Pt, Cr...*). Nous utilisons l'aluminium car il présente un coefficient d'absorption élevé dans tout le visible ($\alpha \simeq 10^{-6}$ cm^{-1}), est bon marché et facile à évaporer. On place 2,08 g d'aluminium dans un creuset en tungstène. Le dépôt se fait à une vitesse allant de 3 à 7 $nm.s^{-1}$, pour atteindre une épaisseur de 100 à 120 nm. L'épaisseur de peau étant de l'ordre de 10 nm pour les radiations visibles, on s'assure ainsi un excellent guidage de la lumière jusqu'à l'extrémité de la pointe.

Au terme de cette étape de métallisation, on a des fibres présentant de très bonnes propriétés optiques. La figure 2.6 présente des clichés MEB d'une pointe de ce type. Outre le fait que l'on contrôle relativement bien la taille de l'ouverture optique, sa transmission est de l'ordre de 10^{-2} pour des ouvertures de l'ordre de 200 nm. Pour s'assurer de leur qualité, on les caractérise en champ lointain à l'aide d'un goniomètre fabriqué par l'équipe, suivant la méthode décrite par Karrai *et al.* [32]. Le profil d'émission de bonnes pointes est régulier, alors que les mauvaises pointes (présentant une métallisation discontinue par exemple) ont un profil très irrégulier. Cette caractérisation permet de savoir de façon quasi certaine si la pointe est de bonne qualité d'un point de vue optique : nous n'utilisons que de telles pointes. Ces caractérisations ont été mises en places au cours de la thèse de A. Drezet [33], et plus de détails sur le lien entre le profil mesuré et ouverture optique sont donnés dans [34]. Une vérification expérimentale du fait qu'il est possible de remonter à

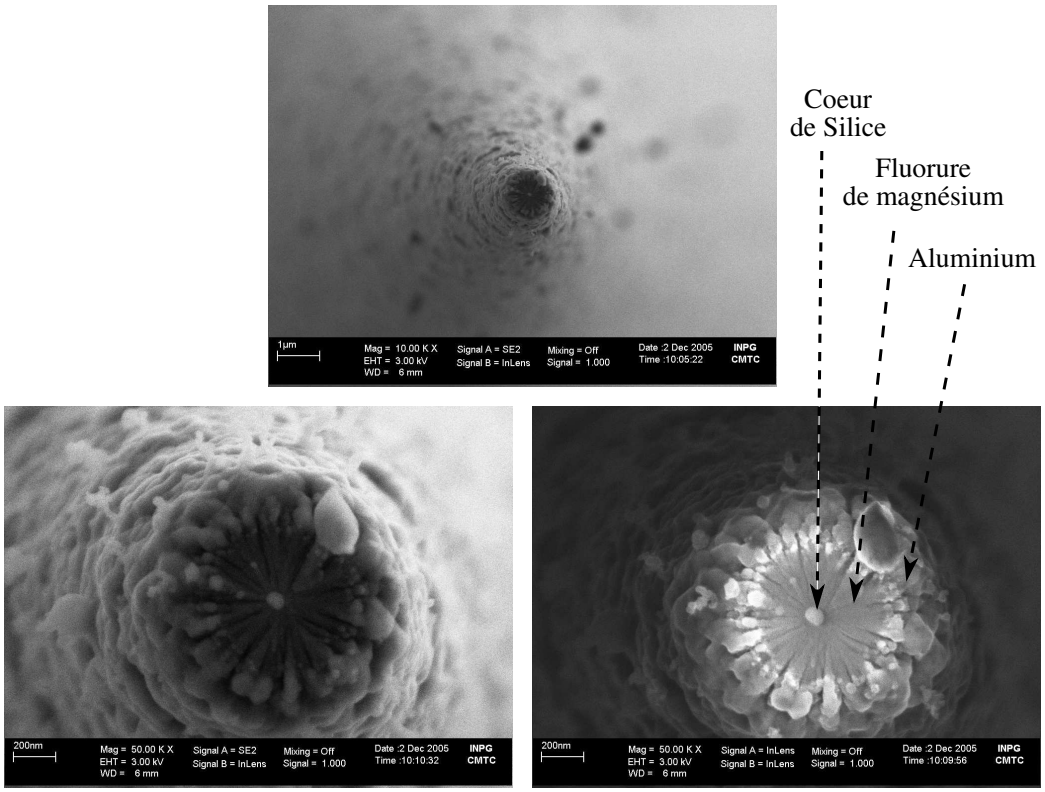

FIG. 2.6 – Clichés d'une pointe grossie au MgF_2, puis métallisée (sous couche de NiCr puis aluminium). Ici le MEB utilisé est équipé d'un canon à émission de champ (Field Electron Gun, FEG), ce qui permet d'obtenir de très bonnes résolutions. De plus la pointe étant métallisée, on a beaucoup moins d'effets de charges. La pointe est observée de face, quasiment dans l'axe optique. **En haut** : grossissement $\times 10.000$, image d'ensemble. **En bas** : $\times 50.000$, **à gauche** : image mettant en évidence l'aspect granuleux du manteau métallique le long de la pointe, ainsi que des protubérances à l'extrémité. **A droite** : utilisation d'un autre détecteur pour mettre en évidence l'extrémité de la pointe. On voit le coeur de silice au centre, entouré du MgF_2 qui forme des batonnets disposés radialement. L'ouverture optique approche les 400 nm dans le cas de la présente pointe.

la taille de l'ouverture optique à partir du profil d'émission mesuré avec un tel goniomètre est donnée dans [31].

2.1.4 Usinage au FIB

Les pointes produites par attaque chimique puis métallisation sont d'excellentes pointes pour la plupart des applications NSOM, tout particulièrement pour l'imagerie. Cependant, au cours de ma thèse, il a été nécessaire de contrôler parfaitement l'état de surface à l'extrémité de la pointe. Le métal présente toujours une surface rugueuse, et cette rugosité se retrouve en extrémité de pointe. Pour cette raison l'ouverture optique n'est pas circulaire, et encore moins parfaitement plane. Le FIB est un outil extrêmement puissant qui permet de combler ces lacunes et de réaliser en quelque sorte "la pointe idéale".

Le FIB (Focused Ion Beam) peut être vu comme un microscope électronique à balayage dans lequel on a remplacé le faisceau d'électrons par un faisceau d'ions. En l'occurrence, c'est d'une source d'ions gallium qu'il s'agit : les sources d'ions gallium liquides sont apparues comme les plus aisées à produire. La mise au point de telles sources d'ions date du tout début des années 1980. L'introduction d'une de ces sources sur une colonne de focalisation similaire à celle d'un MEB a permis de conduire au FIB proprement dit. Les premiers FIB commerciaux remontent à la fin des années 1980. FEI, une des entreprises leader dans ce domaine, vend son premier FIB en 1989.

On peut faire de l'imagerie avec le faisceau d'ions, comme en mode MEB, mais ce n'est pas son utilisation principale. Les ions peuvent abraser un matériau en le bombardant, et ce de façon extrêmement localisée car ils sont focalisés sur une surface d'une dizaine de nanomètres d'extension. Ainsi on peut réellement faire de l'usinage à l'échelle nanométrique. Découper et dessiner des structures de quelques nanomètres dans un substrat *sans utiliser de masque ou d'étape de lithographie,* ou affiner un échantillon jusqu'à une épaisseur de quelques nanomètres pour des études en microscopie électronique à transmission devient possible avec un FIB.

Principe de fonctionnement

La source d'ions se base sur la technologie des Liquid Metal Ion Source (LMIS, voir par exemple [35] pour une revue de ces sources). Il s'agit d'une aiguille d'un métal adapté, du tungstène dans le cas d'une source d'ions galliums, munie d'un réservoir. L'aiguille est chauffée afin que le métal de la source fonde et la mouille. Les ions sont créés par l'application d'un champ

électromagnétique très puissant (de l'ordre de 10^8 V.cm^{-1}). Les atomes de gallium sont arrachés au liquide par émission de champ. Les ions sont alors accélérés avec une tension allant jusqu'à 50 kV, et le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon au moyen d'une colonne de lentilles électromagnétiques semblable à celle d'un MEB.

Usinage de pointes

Le FIB a naturellement intéressé le champ proche optique, car il permet de produire des ouvertures optiques "idéales". On y fait référence dès 1993 [36], mais les premières expériences avec des pointes usinées sont plus tardives. Muranishi et al. ont étudié différentes méthodes d'usinage pour produire les pointes [37]. Lacoste et al. en usinent en pratiquant un trou dans l'axe de la pointe, en son extrémité [38]. Enfin les premières utilisations à des fins d'imagerie datent de 1998 : le groupe de N. Van Hulst produit des pointes usinées à base de fusion-étirage puis métallisation de fibre optique. Ils imagent des molécules uniques et montrent que de telles pointes permettent de conserver la polarisation de la lumière et s'approchent de pointes idéales [39].

Nos pointes ont été usinées par Névine Rochat, avec un FIB du LETI (FEI FIB Strata400 dual beam), dans le cadre d'un projet d'application du FIB à la fabrication de sondes de champ proche avancées. Il s'agit d'un appareil disposant d'une source d'ions galliums, et d'une colonne MEB à haute résolution. Les deux colonnes sont disposées avec un angle de 52° l'une par rapport à l'autre. Le point de focalisation des électrons de la colonne MEB coïncide avec le point de focalisation des ions de la colonne FIB, ce qui permet d'imager les échantillons usinés entre chaque étape de gravure, sans les endommager. En effet on peut utiliser la colonne FIB pour ce faire, mais les ions abrasent la surface, et s'y implantent pendant l'opération : il est préférable alors de n'utiliser que des électrons pour vérifier le bon déroulement des étapes de gravure.

Il est évidemment indispensable de travailler sous vide pour utiliser les ions. Pour éviter de remettre l'enceinte de travail à pression atmosphérique trop souvent, les échantillons sont introduits à l'aide d'un chariot mobile, par le biais d'un sas. Nos pointes optiques ne se résumant pas à quelques millimètres de fibre, mais bien souvent à quasiment un mètre, il a fallu mettre au point un porte-pointes adapté. La figure 2.7 donne les plans et une vue d'ensemble du porte-pointes. Il permet d'introduire simultanément trois pointes dans le bâti. Sa conception a posé quelques problèmes, notamment parce que les pointes sont maintenues par des plaquettes de Téflon, un isolant qui a

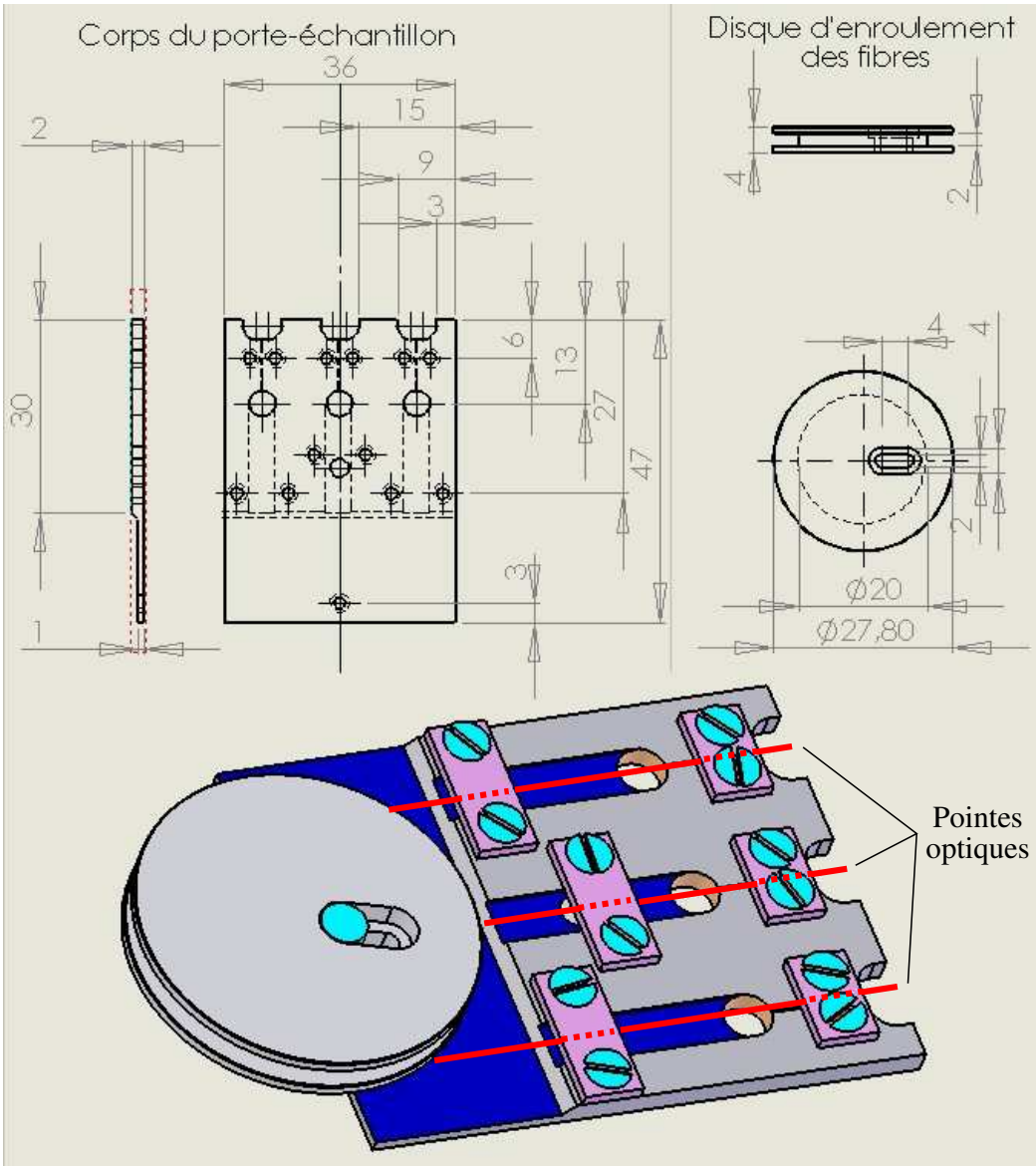

FIG. 2.7 – Porte-pointes pour introduction dans le FIB : on peut fixer jusqu'à trois fibres par support. Les pointes sont maintenues par des pièces en Téflon (rose sur le schéma). La fibre est enroulée sur le disque prévu à cet effet. Le tout est recouvert par une feuille d'aluminium pour éviter les accumulations de charges dans le Téflon pendant que l'on travaille.

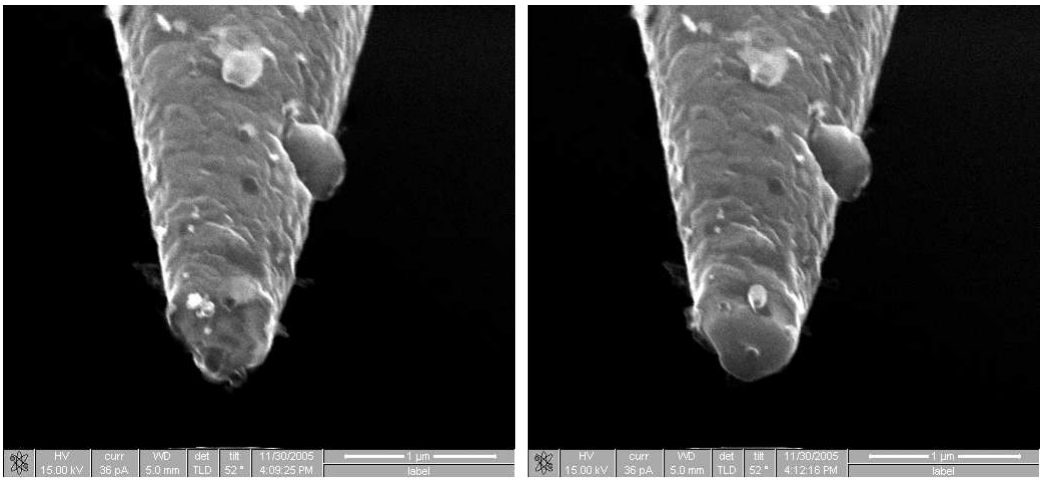

Fig. 2.8 – Exemple d'usinage au FIB : à gauche, cliché MEB de l'extrémité d'une pointe entièrement métallisée avant usinage. A droite, la même pointe après élimination de son extrémité. On distingue une ouverture optique d'une centaine de nanomètres. La pointe est vue sous un angle de 52° par rapport à son axe. Les clichés MEB sont réalisé dans le FIB sans avoir à modifier la position de la pointe.

tendance à se charger pendant que l'on travaille avec la colonne MEB. Couvrir l'ensemble d'une feuille d'aluminium a réglé partiellement le problème. Il faudra passer à des pièces conductrices pour le régler définitivement.

Une fois une pointe positionnée au foyer des deux faisceaux, son axe perpendiculaire au faisceau d'ions, on l'usine en la bombardant sur une fenêtre rectangulaire partant de son extrémité. Des conditions expérimentales typiques pour la colonne d'ions sont une tension d'accélération de 90 kV, et un courant d'ions de 9,7 pA. Moins d'une minute de bombardement ionique est nécessaire pour éliminer toute la matière ciblée. Un exemple de pointe vue avant et après l'usinage est donné sur la figure 2.8.

2.2 Le diapason piézoélectrique

Nous venons de voir comment sont produites les pointes optiques utilisées au laboratoire. Le second ingrédient nécessaire pour faire du champ proche optique est de pouvoir positionner leur extrémité à proximité de l'échantillon. Les toutes premières expériences de NSOM se sont faites en amenant directement la pointe en contact avec l'échantillon, aucun moyen de mesure n'ayant été développé à cette époque pour mesurer la distance pointe - échantillon.

Ensuite des systèmes de détection optique par interférométrie, ou de mesure de forces de friction ont permis d'effectuer des asservissements en distance. Cependant ces méthodes présentent des inconvénients : source de lumière parasite dans le premier cas par exemple. L'introduction en 1995 du diapason à quartz par Karrai et Grober [8] a fourni un détecteur facile à utiliser, et qui présente de nombreux avantages lorsque l'on fait de l'optique en champ proche. Je ne citerai que le fait que l'on n'a pas besoin de source de lumière extérieure pour l'utiliser - contrairement aux microleviers AFM -, et qu'il fonctionne parfaitement à très basse température. Au cours de cette partie, nous allons nous intéresser plus en détails à son fonctionnement.

2.2.1 Présentation du diapason en quartz

Le dispositif sur lequel nous allons nous pencher tout au long de cette partie est un cristal de quartz taillé en forme de diapason, similaire à celui utilisé pour donner le *la* en musique, comme illustré sur la figure 2.9. Le quartz est un cristal aux propriétés piézoélectriques, c'est à dire qu'il se déforme sous l'action d'un champ électrique ou qu'à l'inverse, une différence de potentiel apparaît entre ses extrémités si on lui fait subir une déformation mécanique. Il est possible de connaître l'amplitude de la déformation en mesurant cette différence de potentiel. C'est cette propriété du diapason en quartz que nous allons utiliser pour en faire un détecteur de force.

En effet, les diapasons que nous utilisons sont munis d'une paire d'électrodes conductrices qui enserrent les bras, comme on le voit sur la figure 2.9. Les électrodes sont construites de façon à pouvoir exciter le mode fondamental d'oscillation du diapason. De plus, si une quelconque force extérieure agit sur les bras du diapason alors qu'ils sont en vibration, l'amplitude des oscillations sera affectée : on pourra alors mesurer l'intensité de la force en observant la tension entre les deux électrodes.

Entrons maintenant un peu plus dans les détails, tout en conservant le point de vue d'un expérimentateur. Un développement théorique complet sur la mécanique du diapason et son utilisation dans les techniques à sonde locale se trouve en [40]. Pour l'expérimentateur, le diapason est un oscillateur mécanique caractérisé par une fréquence de résonance f_r, un facteur de qualité Q et une constante de rappel k. Il est possible de forcer les oscillations du diapason à l'aide d'une source de vibrations extérieure, par exemple une céramique piézoélectrique ("dither") collée à proximité, que l'on excite électriquement à la fréquence désirée. L'excitation électrique fait osciller le dither à la fréquence voulue et il transmet par effet "marteau piqueur" des vibrations qui mettront en oscillation le diapason. En faisant varier la fréquence

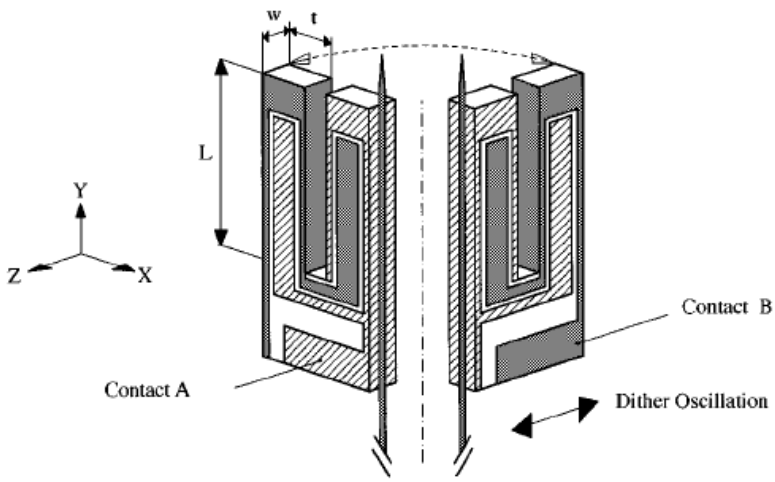

FIG. 2.9 – Schéma d'un diapason piézoélectrique (pris dans [8]) : le diapason est muni de deux électrodes permettant de mesurer la différence de potentiel entre ses deux bras. Cette différence de potentiel est proportionnelle à la déformation des bras.

d'excitation et en mesurant l'amplitude des vibrations à la même fréquence par détection synchrone, on peut tracer la courbe de résonance du diapason, comme sur la figure 2.10. A la fréquence de résonance f_r, on a une amplitude maximale.

La résonance peut être plus ou moins piquée. Ce caractère est déterminé par le facteur de qualité Q du diapason : plus Q sera grand, plus la résonance est piquée. On peut montrer que l'amplitude des vibrations du diapason est une fonction lorentzienne de la fréquence d'excitation, il s'en suit que le facteur de qualité peut être calculé en divisant la fréquence de résonance par la largeur à mi-hauteur Δf de la courbe : $Q = \frac{f_r}{\Delta f}$. La sensibilité en force du diapason est directement liée à son facteur de qualité, comme nous le verrons par la suite. Le facteur de qualité est intimement lié aux dissipations d'énergie du système : plus l'énergie stockée dans le diapason sous forme d'oscillations aura de canaux pour se dissiper, plus le facteur de qualité du diapason sera faible.

En collant une pointe sur le diapason, c'est ce qui se passe : non seulement cela dissymétrise le système, mais en plus cela met en contact avec le diapason une colle qui n'est pas parfaitement rigide, qui peut dissiper de l'énergie. Le facteur de qualité diminue donc, comme on le voit pour le diapason utilisé pour réaliser le graphe 2.10. Avant collage de la pointe, le système a un facteur de qualité d'environ 7300, pour 515 après collage.

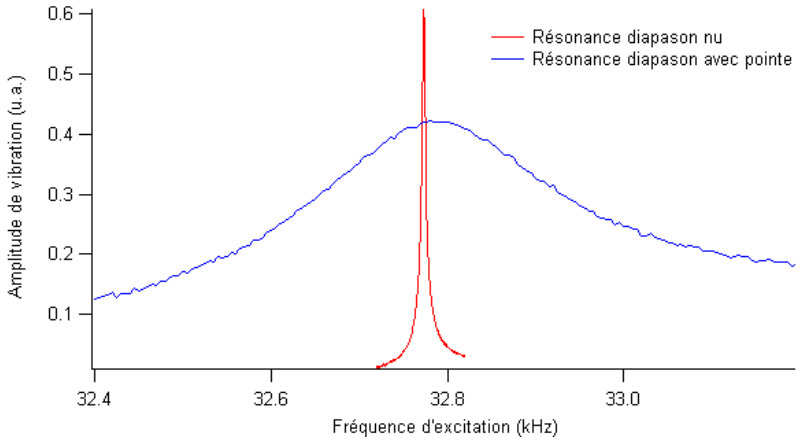

FIG. 2.10 – Courbes expérimentales de résonance. **En rouge** : résonance d'un diapason simplement collé sur un ergot (cf. texte). **En bleu** : résonance du même diapason, après collage d'une pointe optique. Le diapason nu présente un facteur de qualité de 7300, qui chute à 515 une fois la pointe collée.

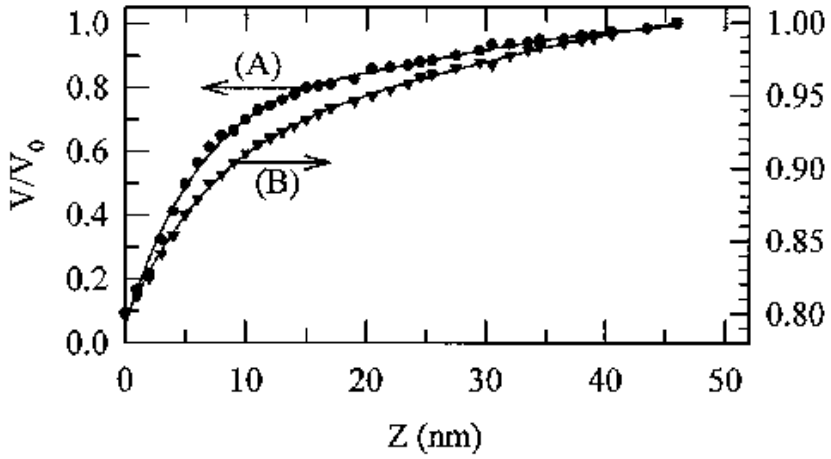

FIG. 2.11 – Courbe d'approche d'un système diapason + pointe sur une surface. Z : distance pointe-surface. **A** : mesure optique de l'amplitude de vibration des bras du diapason. V_0 correspond à l'amplitude loin de la surface. **B** : mesure piézoélectrique de l'amplitude de vibration. Courbes tirées de [8].

Enfin, lorsque le diapason (ou la pointe collée à celui-ci) s'approche d'une surface, des forces d'amortissement apparaissent sur le système. Plus la surface est voisine du système, plus les forces sont importantes. Elles ne sont pas clairement identifiées, mais certainement de type Van der Waals. Dans le cas où les branches du diapason sont normales à la surface, on parle de forces de cisaillement (ou *shear forces* en anglais). L'effet d'une force d'amortissement est, au premier ordre, de déplacer la fréquence de résonance de l'oscillateur. En plus de cela, elle en réduit le facteur de qualité. Ces deux phénomènes ont pour conséquence de faire baisser l'amplitude de vibration du diapason : cette baisse est mesurée par le biais des électrodes, comme présenté sur la figure 2.11 tirée de [8]. Ainsi, en prenant par exemple comme consigne de rester à 95% des amplitudes de variations loin de la surface, on peut asservir la distance pointe-échantillon à une valeur de l'ordre de 20 nm pour le diapason utilisé dans ce cas.

On peut montrer que la force d'interaction entre la surface et l'échantillon, F_{int}, est donnée par la relation (cf. [8]) :

$$|F_{int}| = \frac{k\,|x_0|}{\sqrt{3}Q}\left(1 - \frac{V}{V_0}\right) , \tag{2.1}$$

avec k la constante de raideur du diapason, x_0 les amplitudes de vibration à résonance hors interaction avec la surface, Q le facteur de qualité du système, V_0 la tension aux bornes du diapason mesurée hors interaction et V la tension en cours d'asservissement. Cette expression met en évidence le lien entre facteur de qualité et sensibilité en force du système : plus Q est grand, plus on mesure facilement de petites forces d'interaction. Avec des Q de plus de 100, on peut atteindre une sensibilité en force de l'ordre de 10 pN.

Paradoxalement, dans le mode d'asservissement que nous utilisons, dit asservissement en amplitude, on ne recherche pas à avoir des facteurs de qualité trop élevés. En effet, cette plus grande sensibilité en force s'accompagne d'un temps de relaxation plus important : si le diapason ressent un changement dans la force qui s'applique sur ses bras, les oscillations passeront par un régime transitoire avant de relaxer vers un régime aux oscillations stables, contrôlées par la nouvelle valeur de la force extérieure. Or, plus le facteur de qualité est élevé, plus le régime transitoire sera long. Ceci nous oblige à scanner l'échantillon plus lentement. Des facteurs de qualité supérieurs à 1000 rendent un asservissement en amplitude délicat. Pour le moment voyons comment nous intégrons le diapason dans notre montage de NSOM.

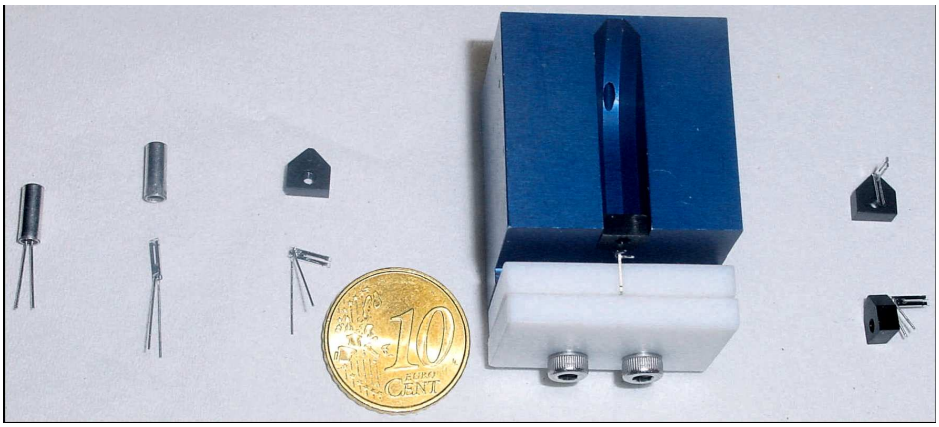

FIG. 2.12 – Collage d'un diapason en quartz. Le détail des étapes est dans le texte.

2.2.2 Intégration du diapason dans le montage de NSOM

Différents dispositifs ont été réalisés au laboratoire pour faciliter l'intégration d'un diapason dans le montage NSOM. D'origine, le diapason est conditionné dans une capsule métallique sous vide, scellée à sa base par une céramique. Les étapes permettant de passer de cette configuration d'origine à un diapason utilisable sur un montage sont illustrées par la figure 2.12.[1]

Dans un premier temps, on retire le diapason de sa capsule métallique. Ensuite on fait tourner de 90° les contacts pris sur les électrodes, en chauffant légèrement au fer à souder la goutte d'étain qui les y fixe. La face arrière du diapason est ensuite collée sur une petite pièce métallique (appelons la "ergot") qui nous permettra de l'insérer dans le montage NSOM. Pour faciliter le collage, le diapason et l'ergot sont insérés dans les rainures pré-alignées d'une pièce réalisée au laboratoire (bloc bleu sur la figure 2.12). Le collage s'est fait longtemps à l'araldite crystal, une colle époxy, qui supportait les descentes à très basse température. Nous utilisons désormais une colle cyanoacrylate type SuperGlue, qui n'est pas utilisable à très basse température. Elle a un durcissement plus rapide et plus reproductible que l'araldite. Avec elle le facteur de qualité du diapason nu collé sur l'ergot est dans la très grande majorité des cas compris entre 6000 et 8500, alors qu'il dépendait grandement de l'âge du tube d'époxy. En contrepartie, l'utilisation de cyanoacrylate nécessite un soin plus important lors de la mise en contact du diapason avec l'ergot. Au terme de ces étapes, le diapason est collé sur l'ergot qui peut être vissé sur la

[1] Tout au long de ma thèse, nous avons utilisé des diapasons AEL Crystals, à fréquence de résonance dans le conditionnement d'origine de 32.758 Hz (2^{15} Hz). Commandés chez Farnell, référence 9509682.

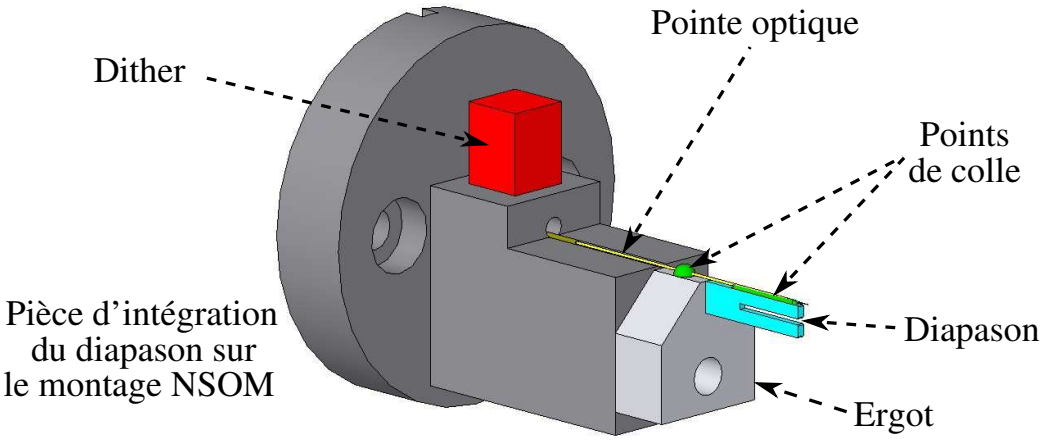

FIG. 2.13 – Ensemble d'intégration du diapason sur le montage NSOM. Le diapason est collé sur l'ergot comme expliqué dans le texte et schématisé sur la figure 2.12. L'ergot est ensuite vissé sur la pièce d'adaptation au montage (en gris sombre). L'excitation mécanique du diapason se fait à l'aide de la petite céramique piézoélectrique (dither). La pointe est fixée sur le diapason au moyen d'un point de colle épais au niveau de l'ergot, et d'un trait de colle tout le long du bras du diapason sur lequel va reposer la pointe. Le schéma respecte toutes les proportions, le dither faisant 3×3×3,9 mm^3.

pièce qui comprend le petit piézo d'excitation. La figure 2.13 donne une vue en 3D des différents éléments.

L'étape suivante est le collage de la pointe optique sur le diapason. La pointe est glissée dans le guide pratiqué dans la pièce support, jusqu'à ce que l'extrémité dépasse du diapason d'environ 500 μm. On plaque la pointe contre le diapason au moyen d'une petite masse. Ensuite, à l'aide d'un bout de fibre optique, on dépose un point de colle[2] relativement important sur la partie de la pointe en contact avec l'ergot. On dépose un trait de colle sur tout le long du bras du diapason sur lequel repose la pointe. Ce trait de colle est le plus fin possible pour éviter de trop réduire le facteur de qualité de l'ensemble diapason + pointe.

Notons tout de même que sur les diapasons utilisés, les électrodes ont une géométrie légèrement différente de celle utilisée par Karrai *et al.* (cf. figure 2.9). Il se trouve que sur le dessus du bras du diapason, là où repose la pointe, passent les deux électrodes. Lorsque la pointe est métallisée, elle peut mettre en court-circuit ces électrodes. Pour palier à ce problème, on dépose une très

[2]Araldite 90 secondes, marque Bostik, trouvable en grandes surfaces spécialisées dans le bricolage

fine couche de colle sur tout le long du bras, que l'on laisse sécher, avant de positionner et coller la pointe.

Les systèmes diapason + pointe obtenus présentent des facteurs de qualité variant entre 200 et 700 avec cette technique de collage, 500 étant la valeur typique. Il est possible d'obtenir des facteurs de qualité dépassant 1000 en ne déposant qu'un petit point de colle en extrémité du diapason, au lieu de recouvrir tout le bras. Nous évitons cependant de le faire car l'utilisation de telles pointes en asservissement en amplitude est délicat et contraint l'expérimentateur à déplacer la pointe par rapport à l'échantillon a une vitesse inversement proportionnelle au facteur de qualité. Pour un facteur de qualité de l'ordre de 1000, les déplacements doivent nécessairement se faire à une vitesse inférieure à 0.5 μm.s^{-1} pour conserver un asservissement correct.

On connecte ensuite les deux électrodes du diapason à un outil de mesure. Les précautions à prendre seront abordées dans le chapitre consacré au microscope monté pendant ma thèse. On excite le diapason à sa fréquence de résonance à l'aide du dither, à une amplitude donnée. Le tout est approché de l'échantillon à l'aide d'un dispositif de positionnement micrométrique. Une fois la pointe dans le champ proche de l'échantillon, l'amplitude de vibration du diapason baisse. On asservit la distance pointe-échantillon à l'aide de cette décroissance de l'amplitude des oscillations du diapason : ainsi on maintient l'extrémité de la pointe à une distance comprise entre 80 et 10 nm de l'échantillon.

2.3 Le balayage : moyens utilisés

Les deux premières parties de ce chapitre ont été l'occasion de décrire la fabrication des sondes que nous utilisons, et d'expliquer comment on intègre une détection de forces à diapason en quartz pour effectuer un asservissement. Il nous manque encore un ingrédient pour faire du NSOM à proprement parler : le balayage de l'échantillon pour reconstruire une image étendue de la surface de l'échantillon. Il est possible de déplacer l'échantillon par rapport à la pointe, ou l'inverse. Pour le microscope monté pendant ma thèse, nous avons choisi de maintenir la pointe en position fixe, et de faire tous les déplacements fins, nanométriques, avec l'échantillon.

2.3.1 Matériel et méthode

Vu les dimensions qui nous intéressent, nous avons une fois de plus recours à la piézoélectricité pour effectuer les déplacements. En effet, la taille d'une

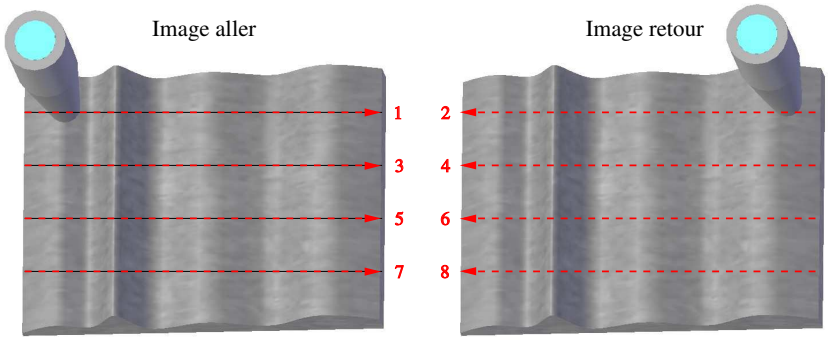

FIG. 2.14 – Illustration de la procédure de scan. Les détails sont donnés dans le texte.

céramique piézoélectrique peut être modifiée en la plaçant dans un champ électrique et ce, sur des dimensions inférieures au dixième de nanomètre, ou plus petit encore. On positionne donc notre échantillon sur un module relié par des céramiques piézoélectriques à la base du microscope, qui elle est fixe. Je ferai référence à ce module par le terme “scanner” dans toute la suite. Nous avons utilisé deux scanners différents au cours de ma thèse : un premier à grande course, 100 μm dans les trois directions de l'espace, mais dont le positionnement n'est pas régulé[3]. Le second dispose d'une course plus réduite : 30 μm dans les directions X et Y et 10 μm dans la direction Z (par convention cette direction est celle de l'axe de la pointe optique)[4]. Le second scanner a en revanche des avantages importants : étudié spécialement pour les applications de microscopie en transmission, il est se présente sous la forme d'un cadre pour permettre de positionner l'échantillon en son centre. De plus chacune des directions est munie de capteurs capacitifs, des détecteurs de position sensibles au dixième de nanomètre, ce qui nous permet de les asservir en position.

L'acquisition des images avec le scanner se déroule comme illustré sur la figure 2.14. L'échantillon fait un aller-retour sous la pointe, suivant la direction de balayage rapide (horizontale ou verticale, X ou Y), avant de se déplacer légèrement dans la direction perpendiculaire. L'échantillon effectue alors un nouvel aller-retour dans la direction de balayage rapide, et ainsi de suite jusqu'à avoir balayé l'intégralité de la zone désirée. Deux jeux d'images sont reconstruits à partir de ce scan : l'ensemble des lignes acquises pendant

[3]Scanner “NanoCube XYZ nanopositioning system”, fabriqué par PI, référence P-611-3O. Modèle à boucle ouverte.

[4]Scanner “High speed direct drive XYZ piezo scanning/positionning stage”, fabriqué par PI, référence P-733.3DD. Modèle à boucle fermé accompagné de son électronique de contrôle.

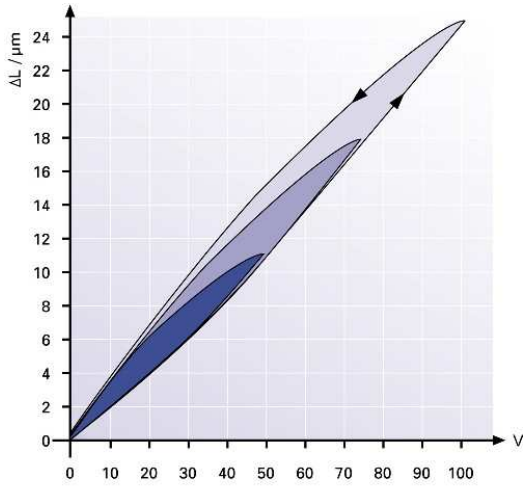

FIG. 2.15 – Exemple de courbe hystérésis d'un scanner en boucle ouverte.

les balayages allers forme un jeu d'images, que j'appellerai *images aller*, et l'ensemble des lignes acquises pendant le retour de l'échantillon forme les *images retour*. Si le premier aller est la ligne 1, le premier retour la ligne 2, le second aller la ligne 3 etc..., l'image aller sera constituée de l'ensemble des lignes {1, 3, 5...}, et l'image retour des lignes {2, 4, 6...}.

Dans une expérience réelle, on souhaite localiser un objet de quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres sur l'échantillon, ou positionner la pointe en face de lui. Le fait que ces positionnements se fassent à l'aide d'un scanner piézoélectrique à température ambiante induit des contraintes dont il faudra tenir compte, ou mieux : qu'il faudra éliminer. Dans un premier temps, il se trouve que les scanners piézoélectriques présentent une hystérésis dans leurs mouvement. Ensuite, nous ne régulons pas la température de la salle expérimentale, il s'en suit qu'au cours de la journée des variations de température vont induire des dérives.

2.3.2 Hystérésis des déplacements

Les phénomènes d'hystérésis sont bien connus en physique, et on les retrouve dans beaucoup de domaines tels que le magnétisme où l'évolution de l'aimantation d'un matériau ferromagnétique, sous un champ magnétique extérieur qui varie, dépend de l'histoire du matériau lui même. C'est cette notion d'histoire du système qui est au centre des phénomènes d'hystérésis : lorsque deux grandeurs physiques sont dépendantes, mais que l'une d'elle subit en quelque sorte une force d'inertie, fixer la première grandeur ne suffit

pas à prévoir la seconde. Il faut en plus savoir comment a évolué le système antérieurement au moment de l'observation pour prédire la valeur de la seconde grandeur physique.

Dans le cas qui nous intéresse, nous avons une céramique piézoélectrique, dont on modifie l'allongement à l'aide d'une tension électrique appliquée entre deux de ses faces. Dans le cas idéal, on souhaiterait avoir une relation bijective entre la tension appliquée et l'allongement de la céramique de sorte qu'à une valeur de la tension que l'on applique corresponde *une* valeur de l'allongement. Malheureusement les déplacements piézoélectriques sont sujets à une hystérésis, ce qui signifie que la relation tension - allongement évolue comme schématisé sur la figure 2.15. En augmentant puis réduisant la tension appliquée aux bornes de la céramique, l'allongement décrit des cycles dans le plan $\{tension, allongement\}$, au lieu de suivre un chemin identique mais en sens inverse.

D'un point de vue expérimental, cela signifie que lorsque l'on fait des images avec un scanner à base de céramiques piézoélectriques, on a non seulement une image distordue car la relation tension - allongement n'est pas linéaire, mais qu'en plus l'image aller est différente de l'image retour. On le voit de façon très nette sur l'exemple donné sur la figure 2.16, colonne de gauche. Il s'agit de l'image d'une grille de calibration réalisée avec le premier scanner mentionné plus haut, à grande course. L'image aller et l'image retour sont données. L'axe de balayage rapide est l'axe horizontal : c'est donc sur cet axe que l'on réalise les cycles de tension. La tension appliquée au scanner suit une forme en dents de scie, avec une croissance linéaire pour dilater la céramique, puis une décroissance linéaire pour la faire revenir à sa position initiale, et ce, pour chacune des lignes balayées. Malgré cette évolution linéaire de la tension, on observe une nette différence entre l'image aller et l'image retour, montrant que la dilatation du piézo ne suit pas le même chemin dans les deux cas.

Il est bénéfique de s'affranchir de cette hystérésis pour garantir un positionnement fiable de l'échantillon en face de la pointe, en chaque instant des expériences. Le moyen d'y parvenir est d'adjoindre des capteurs d'allongement aux céramiques composant le scanner. Ainsi, à tout moment on peut mesurer l'allongement réel de la céramique. Il est alors possible de construire une boucle de contre-réaction pour le réguler. La tension envoyée par l'électronique de contrôle n'est alors plus directement appliquée sur la céramique, mais constitue une consigne en position pour la boucle de régulation du scanner, qui applique à la céramique la tension nécessaire pour obtenir l'allongement désiré. On dit que dans le premier cas, sans régulation, le scanner fonctionne en "boucle ouverte", alors qu'il fonctionne en "boucle fermée" s'il

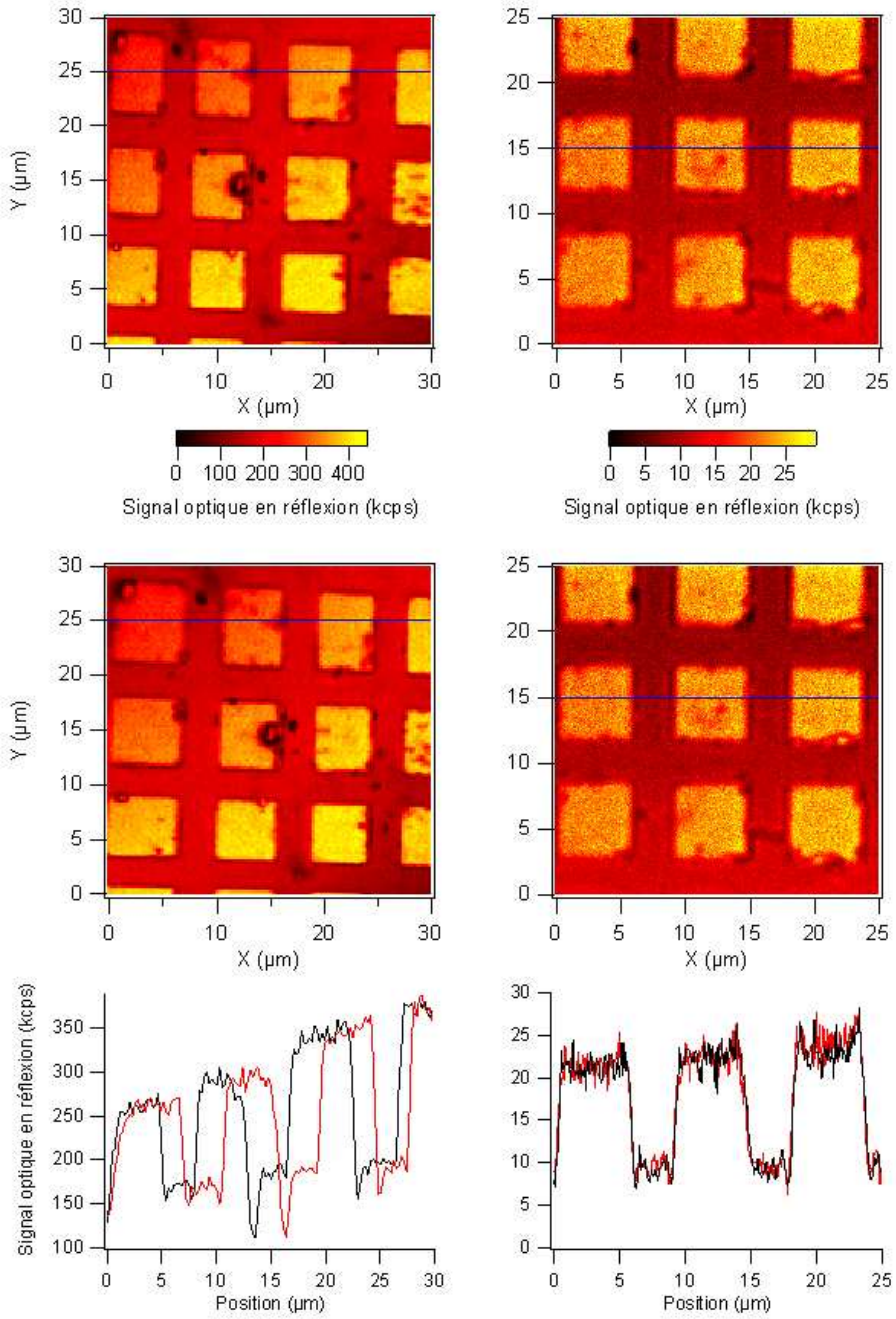

FIG. 2.16 – Hystérésis du déplacement du scanner. **Gauche** : scanner en boucle ouverte. **Droite** : scanner en boucle fermée. Les images présentées ont été acquises en réflexion sur une grille de calibration, à l'aide du microscope en mode confocal. **En haut** : image aller de la structure. **Milieu** : image retour. **Bas** : profils pris sur les images précédentes. En noir, le profil correspondant à l'image aller, en rouge à l'image retour.

est muni d'une électronique de contre-réaction activée. Lorsque la régulation est active, la courbe *allongement* $= f\,(\textit{tension de consigne})$ devient une droite. Le chemin suivi pour les tensions croissantes est le même que pour les tensions décroissantes : l'hystérésis a été complètement éliminée. C'est pour cette raison que nous avons pris le second scanner équipé d'une électronique de régulation en position. La colonne de droite de la figure 2.16 présente un balayage de l'échantillon de calibration, sur une zone où la grille a un pas légèrement différent, dans des conditions expérimentales comparables à l'acquisition présentée à gauche. Dans ce cas on a utilisé le second scanner, en mode boucle fermée (régulation active). On voit très clairement que l'image aller est superposable à l'image retour : l'hystérésis a été éliminée.

L'élimination de l'hystérésis a été une amélioration notable du dispositif expérimental, pour fiabiliser le positionnement et les déplacements de l'échantillon. En revanche un autre effet est bien plus ardu à éliminer : la dérive thermique. Voyons quelle est son origine, et quel est son impact sur l'utilisation du microscope.

2.3.3 La dérive thermique

Lorsque l'on travaille dans une salle sans dispositif particulier de régulation, toutes les pièces du montage expérimental voient leur température évoluer au cours de la journée. Or il est bien connu que la matière se dilate ou contracte en fonction de sa température. Bien sûr, à l'échelle des variations de températures d'une journée dans un climat tempéré, et à l'échelle macroscopique de la vie de tous les jours, les dilatations thermiques ne sont pas significatives. Cependant, quand on cherche à localiser des objets de quelques nanomètres, rien n'est moins évident.

Les coefficients de dilatation thermique des matériaux courants sont tabulés. Par exemple, l'aluminium, métal à partir duquel sont fabriquées la plupart des pièces des montages réalisés au laboratoire, a un coefficient de dilatation thermique de $\alpha^{Th}_{aluminium} = 23{,}8\ \mathrm{K}^{-1}$. C'est à dire qu'une augmentation de température d'un degré dilaterait un cm d'aluminium de 238 nm. On voit immédiatement que les ordres de grandeur de la dilatation thermique sont comparables à ceux des objets que l'on observe. En effet, les pièces utilisées pour positionner la pointe et l'échantillon sur le bâti du microscope sont pour la plupart en aluminium et de dimensions centimétriques, et au cours d'une journée la température dans la salle d'expérimentation a l'occasion de varier de plusieurs degrés, en dépit du fait qu'elle soit climatisée.

Comment se traduisent les dérives thermiques dans nos expériences ? L'échantillon, d'un côté, est relié au scanner au moyen d'un porte échantillon

adapté, et le scanner fixé sur la platine du microscope. D'un autre côté, la pointe que l'on met en regard de l'échantillon est reliée au bâti du microscope au moyen de diverses pièces en métal. Une vue d'ensemble du dispositif expérimental est donnée dans le chapitre 3. Pour ce qui nous intéresse ici il suffit d'imaginer que l'échantillon d'un côté est relié à une partie du montage que l'on considérera fixe par un certain nombre de pièces mécaniques sujettes à dilatation thermique, et que la pointe est reliée à la même partie fixe du montage par d'autres pièces mécaniques de dimension différente. Au final, les deux sous-ensembles mécaniques, bien que placés dans le même environnement et donc à même température, sont de dimension différente. Ils auront donc un allongement total différent face à une variation de température de l'environnement. Il en résulte un déplacement relatif de la pointe par rapport à l'échantillon, qui est la dérive thermique à proprement parler.

Au niveau de nos expériences, cette dérive thermique se présente sous la forme d'un déplacement des structures que l'on image, entre deux images successives, alors qu'on est sur la même zone. Cet effet est illustré par une expérience simple résumée sur la figure 2.17 : on a pris une lamelle de quartz, sur laquelle on a déposé à la tournette des billes de latex de dimension voisine de 20 nm. Leur concentration a été prise telle qu'on arrive aisément à trouver des zones de la lamelle où il y a des billes isolées. On image ensuite une telle zone de la lamelle en NSOM. Ici seul le signal topographique nous intéresse. On réalise plusieurs balayages successifs de la même zone de 2,5 x 2,5 μm^2 de l'échantillon, dans des conditions de travail strictement identiques. Chaque jeu d'images est acquis en 16 min. J'ai reporté sur la figure 2.17 la première image topographique aller effectuée, ainsi que les partie en bas à droite des 3 images suivantes. Les structures que l'on distingue donnent l'impression de se déplacer vers la droite : c'est simplement dû au déplacement relatif de la pointe par rapport à l'échantillon à cause de la dérive thermique.

En effectuant cette expérience, on peut mesurer un déplacement moyen des structures par unité de temps. Nous trouvons une valeur de 10 nm.min^{-1} pour des images acquises avec le second scanner, en boucle ouverte. Lorsque l'on enclenche la boucle de contre-réaction, la dérive baisse pour atteindre une valeur moyenne de 4 nm.min^{-1}. L'hystérésis des céramiques piézoélectriques induit une différence de position de la pointe entre le début et la fin du balayage, qui vient s'ajouter à la dérive thermique.

Cette étude qualitative n'a pas vocation à être exhaustive, mais à simplement souligner une difficulté expérimentale dont on doit tenir compte au cours de nos manipulations. Pour cette raison nous ne donnons pas de barre d'erreur sur les résultats. Retenons simplement l'ordre de grandeur de 10 nm.min^{-1} de déplacement relatif entre la pointe et l'échantillon, à cause des variations

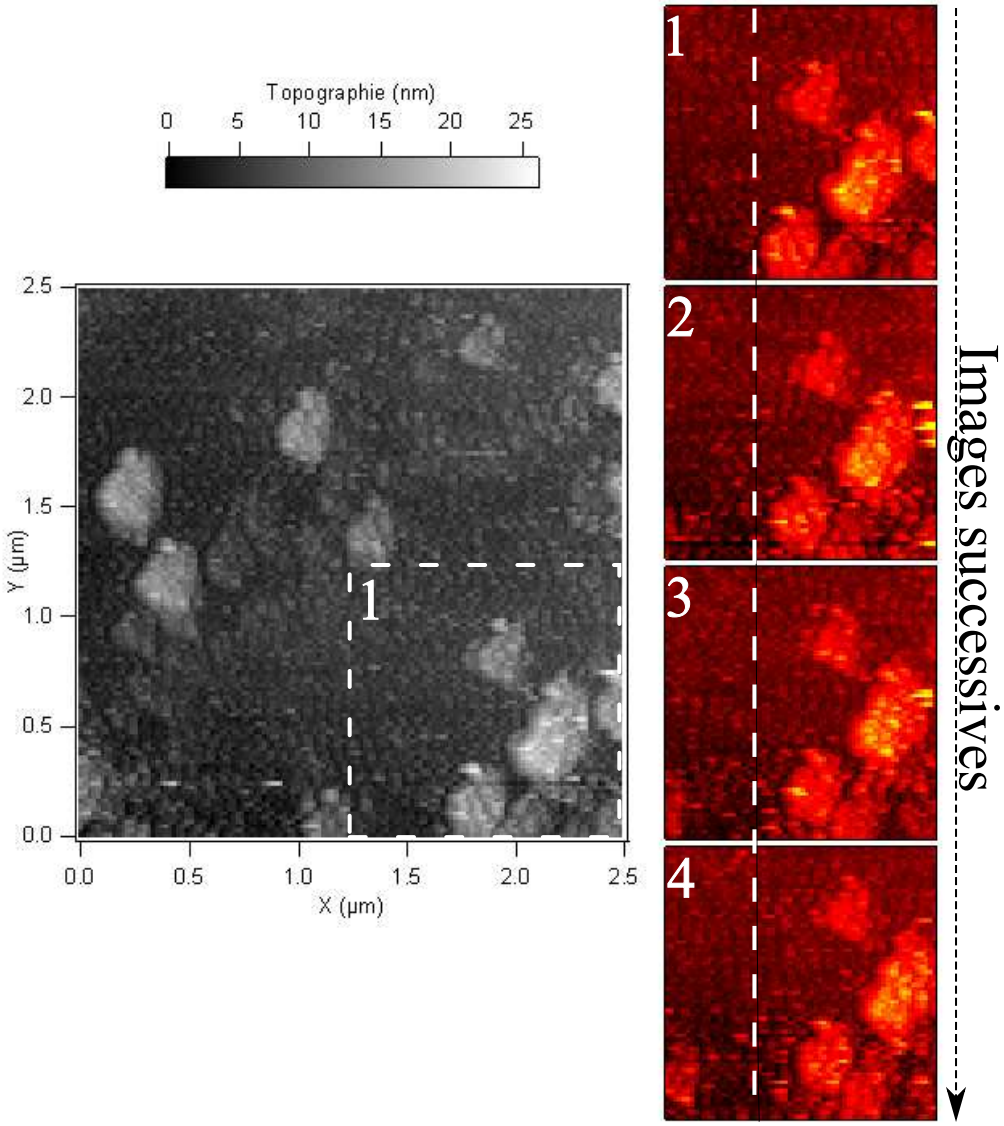

FIG. 2.17 – Illustration de la dérive thermique. Images topographiques d'une lamelle de verre sur laquelle on a déposé des billes de latex de taille inférieure à 20 nm. Image acquise en NSOM avec une pointe non métallisée. **A gauche** : balayage d'une zone de 2,5×2,5 μm^2, 128×128 px^2. Le temps nécessaire pour acquérir l'image complète est de 16 minutes. **Colonne de droite** : zooms sur le coin en bas à droite d'images acquises successivement au même endroit sans déplacer l'échantillon. On observe un décalage vers la droite des structures d'une image à l'autre.

de température dans la salle.

Pour s'affranchir des dilatations thermiques il existe plusieurs pistes : réaliser toutes les pièces critiques en matériaux à très faibles coefficients de dilatation thermique, comme par exemple le Zérodur qui présente un coefficient thermique de $\alpha^{Th}_{Zerodur} = 0.05$ K^{-1}(0.5 nm.cm^{-1}.K^{-1}), plus de 400 fois inférieur à l'aluminium. Une autre solution est de placer l'intégralité du microscope dans une enceinte à température régulée, légèrement supérieure à la température ambiante. Dans les deux cas, cela nécessiterait un développement expérimental important, que nous n'avons pas eu le temps d'effectuer.

Pour les expériences menées pendant ma thèse, la dérive thermique n'a soit pas été critique, soit a été contournée. Par exemple, lorsque l'on souhaite positionner la pointe optique en face d'un objet de petite dimension, après l'avoir repéré en imagerie, il s'écoule typiquement quelques minutes entre le moment où la pointe est passée au-dessus de l'objet pour l'acquisition de l'image et le moment où on cherche à positionner la pointe. Dans ce cas on lance l'acquisition d'une ligne unique à l'endroit où l'objet se trouvait initialement, pour repérer sa position réelle à cet instant. Cela ne prend que quelques secondes, on réduit ainsi le temps entre le repérage de l'objet et le positionnement de la pointe.

Ce chapitre a traité des aspects techniques à mettre en jeu pour réaliser une microscopie optique en champ proche. On peut dire que les outils qui ont été décrits ici sont présents dans tout microscope optique en champ proche du type à ouverture : une source de lumière, un capteur de distance pointe-échantillon, et un dispositif de déplacement précis pour balayer la pointe par rapport à l'échantillon. Pendant ma thèse, quelle qu'aurait été la configuration utilisée pour le microscope, on aurait été amené à considérer les aspects traités ci-avant, pour certainement arriver aux solutions que j'ai décrites.

Deux points auraient pu être abordés différemment : la façon d'amener le diapason à résonance, et le scanner utilisé. En effet, nous avons choisi d'exciter le diapason mécaniquement, car c'est une méthode que nous maîtrisions. Il est cependant possible de l'exciter électriquement, moyennant un petit circuit électronique supplémentaire pour gérer l'excitation et la détection. C'est une méthode qui se calque sur celle décrite par Grober *et al.* dans un article de 2000 [41]. Nous avons essayé de l'utiliser avec un succès mitigé et n'avons pas poursuivi dans cette voie pour des raisons de temps.

Le second point qui aurait pu être abordé différemment est le choix du scanner. Il dépend directement de la structure du microscope dans lequel il faut l'intégrer, mais dans tous les cas il sera soumis aux problèmes d'hystérésis s'il n'est pas compensé, et à la dérive thermique, s'il n'est pas thermalisé ou inséré dans un montage en matériau à faible coefficient de dilatation ther-

mique.

Chapitre 3

Conception et performances du microscope

Sommaire

3.1 Le microscope inversé 72
3.2 Agencement de la table optique 76
3.2.1 Mise en forme du faisceau laser 78
3.2.2 Voie d'injection dans la fibre optique 80
3.2.3 Le spectromètre 83
3.3 Mise en route du microscope 84
3.3.1 Confocal 85
3.3.2 NSOM 88
3.4 Imagerie : performances du microscope 94
3.4.1 Efficacité de collection 94
3.4.2 Mode confocal 95
3.4.3 NSOM en transmission 101
3.4.4 NSOM en collection 104

Situation à mon arrivée

Ma thèse fait suite à plusieurs thèses réalisées en optique en champ proche dans l'équipe de Serge Huant. La première a permis de développer un des rares microscopes optiques en champ proche fonctionnant à basse température (thèse M. Brun [42]). Ce microscope présentait une configuration extrêmement compacte pour permettre son introduction dans un cryostat et a été utilisé pour des études spectroscopiques de boîtes quantiques épitaxiées

[43, 44]. Une autre thèse menée en parallèle, celle d'A. Drezet [33], a permis de développer des outils de caractérisation électromagnétiques en champ proche de pointes optiques et a permis d'aborder l'étude de nano-systèmes moléculaires [34, 45, 46].

La recherche sur les sondes actives a démarré dans le groupe avec la thèse de N. Chevalier [47], dans le cadre d'un projet visant à mettre au point de telles sondes. Les nanocristaux semiconducteurs ont été choisis pour jouer le rôle des particules nanométriques à rapporter au bout d'une pointe, pour leur grand taux de fluorescence, l'accordabilité de leur luminescence par leur taille, et leur relativement grande photostabilité par rapport à des molécules organiques. N. Chevalier a développé une méthode pour rapporter en extrémité de pointe optique un de ces nanocristaux [27], créant ainsi une source de lumière nanométrique.

La quantité de lumière émise par un nanocristal unique est élevée, comparativement à d'autres sources de lumière nanométrique. Il n'en reste pas moins que dans l'absolu, il ne s'agit que d'un très faible flux de lumière et il faut se placer dans des conditions assez favorables pour le détecter. Le microscope présent dans l'équipe, dimensionné pour travailler à basse température, n'a pas une configuration optimale pour travailler avec un faible niveau de signal. La lumière est récupérée en réflexion par un miroir parabolique et beaucoup de photons sont perdus avec cette méthode. Ce microscope ne permettait donc pas d'utiliser les sondes actives à des fins d'imagerie. De plus, au cours de la thèse de Nicolas Chevalier, aucune imagerie de fluorescence de nanocristal unique n'a pu être réalisée en NSOM.

Le but de ma thèse a donc été de poursuivre ce travail sur les sondes actives, dans un premier temps en construisant un microscope adapté à l'observation de particules fluorescentes uniques, puis en l'utilisant pour faire de l'imagerie avec des sondes actives, l'étape de montage comprenant bien sûr la définition des protocoles à appliquer pour régler l'appareil. Les premiers plans du microscope ont été réalisés par Nicolas Chevalier, et ont été modifiés par mes soins au cours du temps pour prendre en compte les difficultés expérimentales qui se sont présentées.

Cahier des charges

Le microscope devait répondre à plusieurs critères pour être satisfaisant. Le fil rouge des différentes exigences est que le microscope doit permettre la mise en oeuvre des sondes actives, de leur réalisation à leur utilisation en imagerie. Il faut donc que le microscope permette de :

- Caractériser les objets qui vont être rapportés en bout de pointe. Il faudra être capable de les exciter et de caractériser leur luminescence : quel niveau de signal on arrive à atteindre, quelles sont les caractéristiques spectrales des objets et l'évolution temporelle de leur luminescence. Ces caractérisations doivent permettre de sélectionner les particules les mieux adaptées à l'application de sondes actives.
- Avoir une sensibilité suffisante pour permettre l'observation de particules fluorescentes uniques, avec comme particule de référence initiale un nanocristal semiconducteur unique.
- Permettre la caractérisation d'une sonde active : vérifier que l'objet a bien été rapporté en bout de pointe.
- Permettre l'utilisation de sondes actives pour imager des échantillons tests.

La solution retenue est de monter un dispositif de microscopie optique en champ proche sur un microscope inversé commercial. Un microscope inversé a ses objectifs orientés vers le haut et placés sous l'échantillon. Cette configuration est intéressante pour notre application pour les raisons suivantes.

Pour caractériser une particule unique, on dépose à la tournette une goutte de solution contenant les particules à une concentration adéquate pour en avoir une quantité limitée par unité de surface du substrat. Dit autrement, il faut qu'il y en ait suffisamment peu sur le substrat pour que les particules soient bien éloignées les unes des autres, pour qu'on puisse les distinguer individuellement en optique. Les particules se trouvent alors déposées sur une interface entre un milieu d'indice 1, l'air, et un milieu d'indice bien plus élevé, le substrat. Il se trouve que dans une telle situation, la particule émet la plus grande partie de sa luminescence *dans* le substrat (de l'ordre de 80%). C'est le problème du dipôle rayonnant à l'interface entre deux milieux d'indices différents.

Ceci signifie que pour récupérer un maximum de la luminescence des particules, il faut en fait non pas les observer du côté où elles sont déposées, mais à l'opposé, du côté du substrat. C'est un premier argument pour l'utilisation d'un microscope inversé.

De plus, une configuration inversée permet l'utilisation d'objectifs à très grande ouverture numérique, capables de collecter avec un très grand angle solide la lumière issue de leur plan focal. De tels objectifs ont une très faible distance de travail (de l'ordre de quelques centaines de micromètres) et ne peuvent que difficilement être utilisés dans une autre configuration mettant en jeu une pointe optique.

Un avantage supplémentaire est que les microscopes inversés commerciaux permettent la redirection de la lumière collectée par l'objectif vers différentes sorties. On peut ainsi envoyer la lumière utile sur des dispositifs différents sans avoir à interagir avec l'échantillon, et par là même éviter de changer la zone d'observation. Cette fonctionnalité devrait nous permettre d'intégrer toutes les caractérisations, spectrales, temporelles etc... dans le montage.

3.1 Le microscope inversé

Le microscope inversé que nous utilisons est un appareil Nikon[1], destiné à l'origine à des expériences d'épifluorescence. Ce microscope est illustré par la figure 3.1.

Le microscope est équipé de trois voies de redirection de la lumière : une vers la gauche, une vers la droite et une vers l'avant du bâti. Nous verrons plus tard comment ces trois voies sont mises à profit.

Il contient trois tourelles rotatives permettant de changer diverses parties du montage expérimental en conservant un bon alignement des différents éléments. La tourelle supérieure peut accueillir six objectifs de microscope et la seconde des cassettes à filtres optiques. La dernière supporte une série de prismes permettant de sélectionner la sortie vers laquelle sera redirigée la lumière. Les prismes installés dans notre microscope permettent les configurations suivantes : 100 % vers la binoculaire, 100 % vers la sortie gauche, 100 % vers la sortie de face, 100 % vers la sortie de droite, 80 % vers la sortie de droite + 20 % vers la binoculaire. Voyons en détails le fonctionnement en suivant le chemin optique habituel -nous verrons plus tard que l'on peut utiliser les différentes sorties plus finement pour effectuer certains réglages.

Dans un premier temps, l'arrivée du faisceau d'excitation se fait par l'arrière du microscope (voir figure 3.1 en haut). Il arrive sur un miroir dichroïque qui le redirige vers l'objectif. Un miroir dichroïque idéal est un miroir réfléchissant pour une longueur d'onde donnée, et transparent pour le reste du spectre. Nous disposons de dichroïques[2] au niveau du microscope pour les raies laser que nous utilisons le plus : 458, 488, 514,5 et 532 nm.

Nous avons équipé le microscope de trois objectifs. Deux objectifs étaient destinés à l'observation et au positionnement grossiers, qui n'ont que très peu servi[3]. L'objectif qui a été utilisé en quasi permanence est un objectif

[1]Microscope inversé Nikon Eclipse TE 2000 U

[2]Filtres Chroma, laser beamsplitter z *xxx* DCLP, avec *xxx* la longueur d'onde de la raie désirée.

[3]Objectif Nikon CFI Plan Achromat x40 et objectif Nikon Plan Achromat 20X

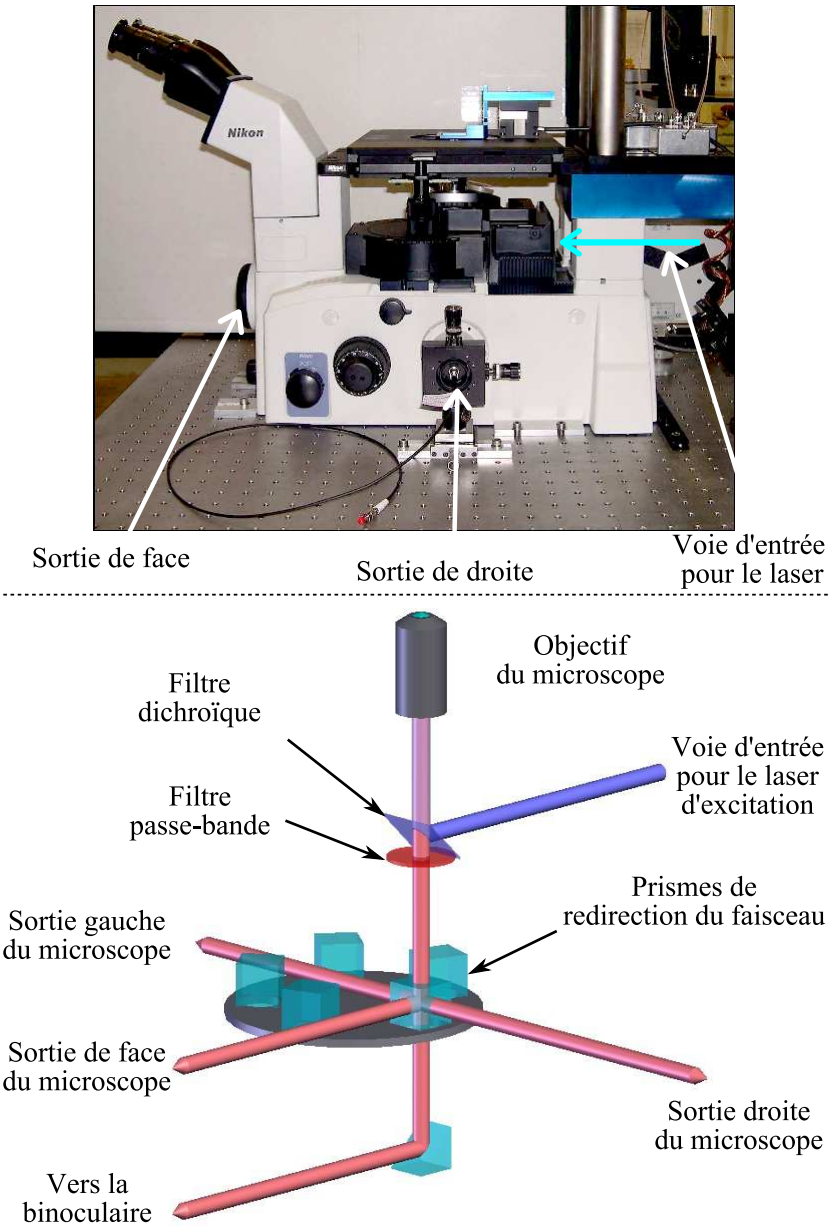

FIG. 3.1 – Présentation du microscope inversé. **En haut** : photographie du microscope, vu de droite. **En bas**, schématisation du chemin optique suivi par la lumière dans le microscope. Les objectifs, les filtres et les prismes de redirection des faisceaux sont montés sur des tourelles rotatives (seule celle des prismes est représentée) permettant de changer d'élément sans dérégler l'alignement le long de l'axe optique.

achromatique ×60 à air, à très grande ouverture numérique ($NA = 0{,}95$)[4]. Cette ouverture numérique est la plus grande disponible sur le marché pour un objectif sans fluide d'adaptation d'indice. Nous avons choisi de travailler à l'air car cela réduit les manipulations à effectuer pour mettre en place un échantillon, et nous ne savions pas dans quelle mesure la présence d'une huile d'adaptation d'indice entre l'objectif et l'échantillon pouvait être dommageable pour un asservissement en mode NSOM. De plus nous redoutions que cette huile n'introduise de la fluorescence parasite dans le montage.

L'objectif est corrigé pour prendre en compte la présence d'une fine lamelle de verre sur le chemin avant les objets à observer. Une bague de réglage permet d'ajuster cette correction en fonction de l'épaisseur de la lamelle utilisée sur le moment, pour des épaisseurs allant de 0,11 à 0,23 mm. Enfin, il a une distance de travail de 300 μm et une profondeur de champ de l'ordre de 300 nm.

La lumière collectée par l'objectif du microscope suit l'axe optique jusqu'à atteindre le jeu de filtres. Le dichroïque a une transmission supérieure à 90% hors de sa bande de réflexion, et inférieure à 1% dans sa bande de réflexion, ce qui signifie tout de même qu'une faible partie de la lumière excitatrice le traverse. Afin de totalement l'éliminer, pour n'observer que la fluorescence des objets qui nous intéressent, on ajoute sur le trajet optique un filtre passe bande adapté qui coupe les résidus de la lumière d'excitation et permet de réduire le bruit de fond provenant des longueurs d'ondes qu'on sait ne pas contenir d'information intéressante. Une fois de plus nous disposons d'une série de filtres : bande passante de 470-560 nm, 500-590 nm, 542-622 nm pour l'observation de nanocristaux semiconducteurs, de billes de latex dopées avec des fluorophores, ou de nanoparticules de Gd_2O_3 :Tb^{3+}, filtre 605-755 nm pour les centres N-V dans du diamant[5]. Nous avons tardivement acquis des filtres *Razoredge* qui sont des passe-hauts[6]. Destinés à des expériences de spectroscopie Raman, ils ont l'avantage d'être transparents dans tout le visible, à partir d'une longueur d'onde très proche de la raie laser pour laquelle ils sont fabriqués. Ils permettent de faire de la spectroscopie sur une large bande, mais coupent moins bien les raies laser : pour cette raison nous ne les utiliserons que très peu en imagerie, afin de ne pas dégrader le rapport signal sur bruit.

Par exemple, lorsque nous avons travaillé avec des particules de sesqui-

[4]Objectif Nikon CFI Planapochromat 60×/0.95 C

[5]Tous les filtres passe-bande proviennent de chez Chroma, respectivement HQ515/90M, HQ545/90M, HQ582/80M et HQ680/150M.

[6]Filtres Semrock : RazorEdge LP02-488RS-25, pour travailler avec des excitations à longueur d'onde de 488 nm ou inférieure.

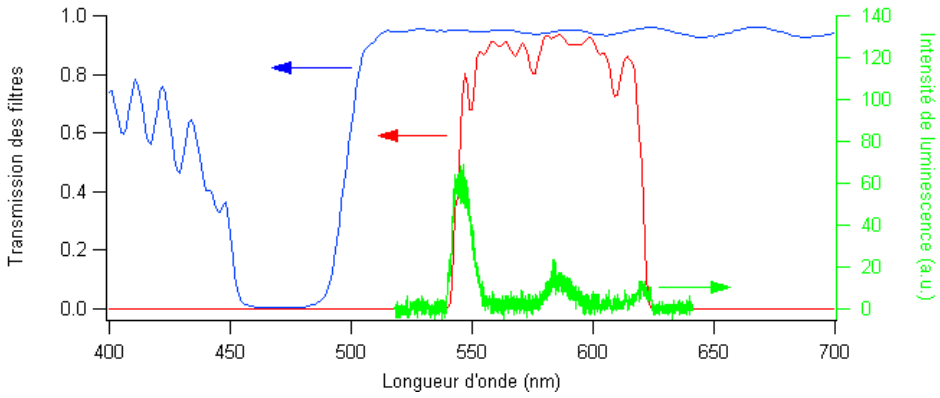

FIG. 3.2 – Utilisation de deux filtres pour observer la luminescence de particules de Gd_2O_3 :Tb^{3+}. Échelle de gauche, en bleu : spectre de transmission du miroir dichroïque (z488DCLP), en rouge celui du filtre passe bande (HQ582/80m). Échelle de droite : spectre de luminescence d'un ensemble de particules de Gd_2O_3 :Tb^{3+}. Les raies à 545 et 620 nm sont partiellement coupées par le filtre passe bande.

oxydes de terres rares, nous avons du observer la luminescence des ions Tb^{3+} dans des particules de Gd_2O_3 :Tb^{3+}. Excités à 488 nm, ils présentent trois raies de luminescence importantes dans le visible : une autour de 545 nm, une à 585 nm et une dernière autour de 620 nm. Pour les observer, nous avons utilisé le filtre dichroïque à 488 nm, en combinaison avec le filtre passe bande entre 542-622 nm, comme on le montre sur la figure 3.2. Le filtre passe bande coupe légèrement les bords des raies à 545 et 620 nm, mais assure qu'en dehors de cette gamme de longueurs d'onde on ne récupère pas de lumière provenant du dispositif.

La lumière ainsi filtrée est alors redirigée vers une des sorties du microscope, au moyen d'un des prismes de la tourelle inférieure. La binoculaire fonctionne en tout point comme sur un microscope standard, mais pour chacune des autres sorties la lumière est focalisée dans un plan prévu pour l'adaptation de caméras. Nous n'utilisons que les voies gauche et droite dans notre montage, la voie vers l'avant du microscope est libre. Sur la voie gauche est adaptée une caméra refroidie par effet Peltier, apte à détecter la fluorescence d'objets uniques[7]. Sur la voie de droite, on a placé un support de fibre optique dans le plan conjugué au plan focal de l'objectif. La fibre optique placée en cet endroit va collecter la lumière issue soit du point de focalisa-

[7]Caméra Diagnostic Instruments, SPOT RT-SE6 slider. Refroidissement par effet Peltier à -46°C, couleur.

tion du laser en mode confocal, soit de l'extrémité de la pointe optique en NSOM. J'appellerai cette fibre "fibre de détection" tout au long de ce manuscrit. L'autre extrémité de la fibre est branchée sur le détecteur adapté à la mesure à réaliser.

La géométrie du microscope permet donc de passer aisément d'un objectif à un autre, de changer de jeu de filtres et de rediriger la lumière vers l'une ou l'autre des sorties. Cependant, il faut noter que chacune de ces opérations induit des vibrations par la rotation des tourelles et l'enclenchement des butées de positionnement : on ne peut pas les utiliser lorsque l'on est en asservissement en mode NSOM. Ce microscope inversé est le coeur des expériences, les différents autres éléments nécessaires pour les mener à bien s'articulent autour de lui. Voyons maintenant leur agencement.

3.2 Agencement de la table optique

L'utilisation du microscope nécessite l'intégration de quelques composants d'optique à ses alentours, pour guider la lumière excitatrice, injecter la lumière dans les pointes optiques et réaliser les mises en formes des faisceaux lumineux nécessaires au bon fonctionnement de l'ensemble. La figure 3.3 présente une vue d'ensemble de la table optique, ainsi que le schéma du trajet optique. Tous les éléments sont disposés sur une table optique en métal montée sur supports à air comprimé pour réduire au maximum la transmission des vibrations de l'environnement au microscope.

La table se subdivise en trois parties plus ou moins indépendantes : en haut, à proximité du laser, nous avons le chemin optique principal qui permet la mise en forme du faisceau laser et son atténuation pour l'injection dans l'entrée arrière du microscope.

De ce chemin principal, on dérive une partie du faisceau pour l'injecter dans une fibre optique ou directement une pointe optique : c'est le bras se trouvant dans la partie en bas à droite du schéma.

Enfin, la partie à gauche du microscope est indépendante et permet l'injection de lumière dans le spectromètre, à partir d'une lumière guidée par fibre optique.

Des diaphragmes sont placés tout au long du trajet optique :Di sur le schéma 3.3. Ils sont là pour marquer le trajet que doit suivre le laser, afin de faciliter un réglage des miroirs en cas de changement de raie. De plus certains permettent d'éliminer les "ghosts" générés par les densités circulaires, comme on va le voir dans la partie suivante.

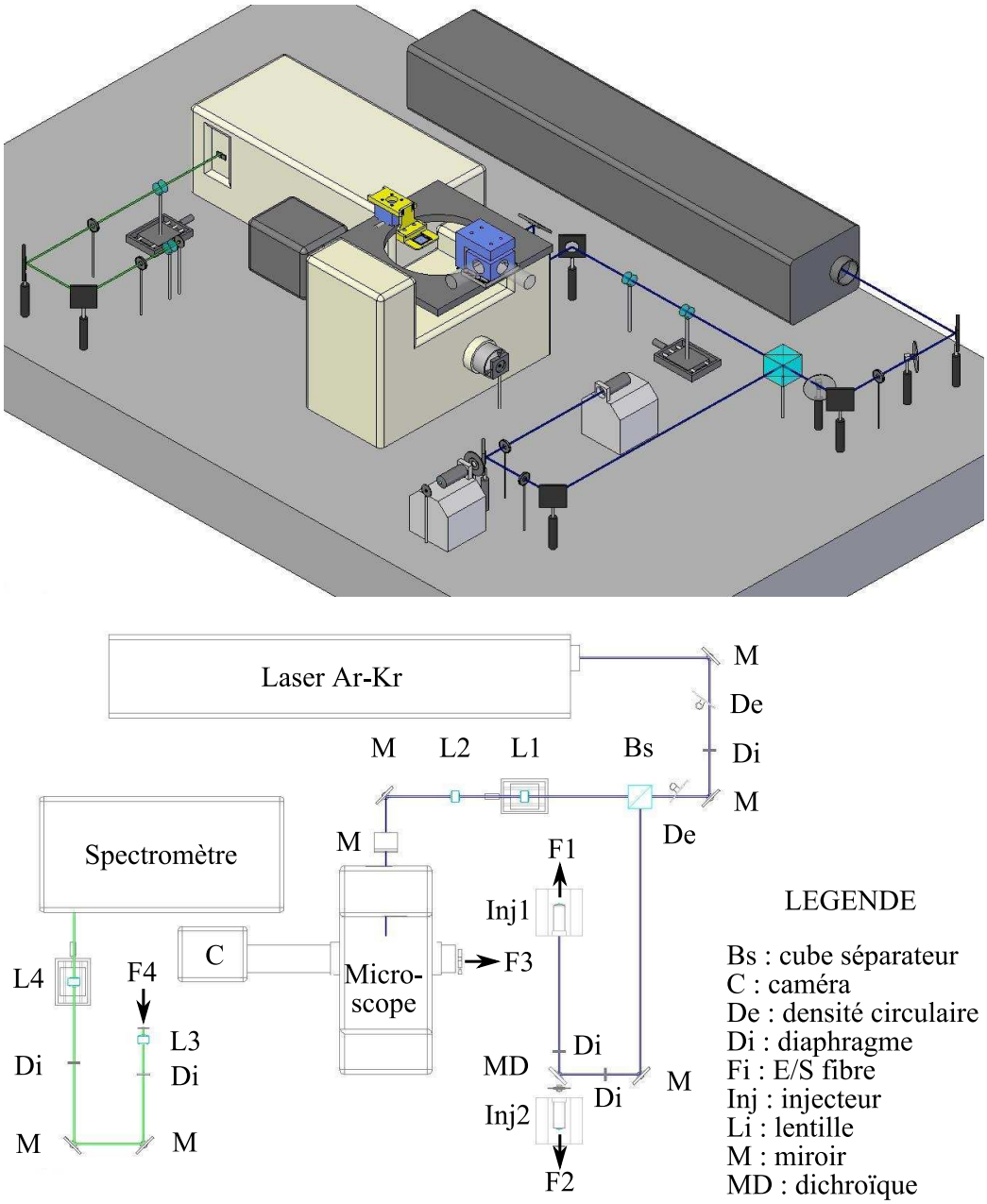

FIG. 3.3 – Agencement de la table optique. **En haut** : vue d'ensemble. **En bas** : schéma vu du dessus du dispositif expérimental. Chaque partie du montage est capitonné pour se protéger des réflexions ou retours laser parasites, et pour minimiser les injections de lumières parasites dans le montage. Ce capitonnage n'est pas représenté pour des raisons de clarté des schémas. Une description détaillée est donnée dans le texte.

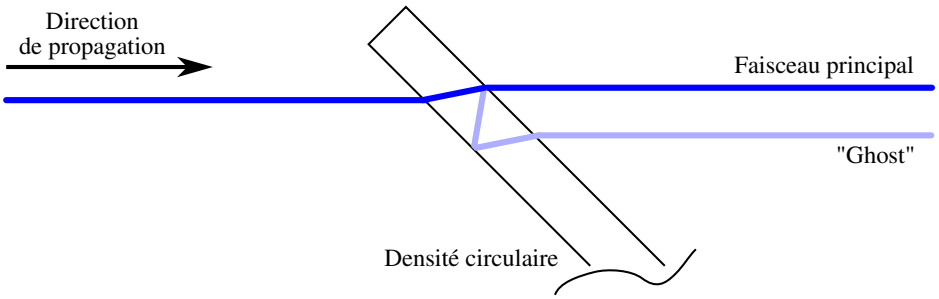

FIG. 3.4 – Un défaut des densités circulaires : la génération d'un "ghost", un faisceau lumineux parasite qui devra être éliminé.

3.2.1 Mise en forme du faisceau laser

Intéressons nous à la partie de la table optique se trouvant au-dessus du microscope sur le schéma 3.3.

La source de lumière utilisée dans quasiment toutes les applications présentées dans ce document est un laser continu Spectra Physics à gaz mixte d'argon et de krypton[8], qui a le très grand avantage de pouvoir fournir des raies laser dans toutes les couleurs du visible. Les raies que nous avons le plus utilisées sont les raies bleues et vertes : 458, 488 et 514 nm. Chaque raie a une puissance maximale de plusieurs centaines de milliwatts. Cette versatilité nous permet d'exciter une très large gamme de particules ou de réaliser les réglages optiques nécessaires en utilisant une raie non absorbée par les particules, pour réduire le risque de photoblanchiment, le cas échéant.

Immédiatement après la sortie du laser, on place deux roues à densité variable (*De* sur le schéma 3.3). Ce sont des disques de verre, sur lesquels est déposé un revêtement réfléchissant, dont l'épaisseur varie continûment suivant la direction orthoradiale, permettant de faire varier l'intensité lumineuse sur plusieurs ordres de grandeurs. Deux disques sont cependant nécessaires pour atténuer suffisamment le faisceau laser au vu de nos applications. L'utilisation de telles densités optiques permet de ne pas changer le chemin optique quand on fait varier l'intensité du laser qui arrive à l'échantillon, évitant ainsi d'avoir à retoucher les optiques placées après elles. En revanche, comme le disque de verre est épais, des réflexions parasites internes du faisceau laser vont générer des faisceaux annexes se propageant quasiment parallèlement au faisceau principal, surnommés "ghosts", comme schématisé sur la figure 3.4. Ces faisceaux interfèrent avec le faisceau principal : on voit des franges d'interférence apparaître sur le spot d'excitation si on ne les élimine pas.

[8]Laser Spectra Physics, Stabilite 2018. Raies à 457.9, 476.5, 488, 514.5, 520.8, 530.9, 568.2 et 647.1 nm

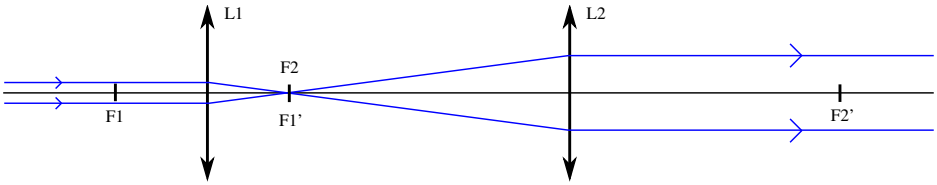

FIG. 3.5 – Lentilles pour régler le mode confocal. $L1$ et $L2$ sont placées à une distance égale à la somme de leurs distances focales, f_1 et f_2 : foyer image $F1'$ de $L1$ confondu avec le foyer objet $F2$ de $L2$. En sortie du dispositif, le faisceau laser conserve son alignement sur l'axe optique, et sa dimension latérale a été agrandie d'un facteur donné par le rapport des distances focales : $G = f_2/f_1$.

Pour s'affranchir de ces interférences indésirables, on peut soit s'assurer que la densité circulaire est parfaitement normale au faisceau incident (cas dans lequel ghosts et faisceau principal sont superposés), soit on incline beaucoup la densité par rapport au faisceau incident (cas présenté sur la figure 3.4), et les ghosts sont bien séparés du faisceau principal. Il suffit alors de les couper à l'aide d'un diaphragme placé plus loin sur le trajet optique. C'est cette seconde solution qui a été retenue chez nous.

Après les deux densités, la dérivation du faisceau principal pour alimenter le bras d'injection dans la fibre optique se fait au moyen d'un cube semi-réfléchissant (Bs sur le schémas 3.3) : beamsplitter 50/50 achromatique dans le visible et non dépendant de la polarisation. Nous sommes passés à cette solution après avoir utilisé une lame semi réfléchissante. En effet, cette dernière s'endommageait sous haut flux laser. Un cube supporte de plus hauts flux lumineux et ne génère pas de ghosts.

Enfin, la partie importante pour le réglage du microscope confocal est constitué de deux lentilles convergentes destinées à permettre le passage entre deux configurations (notées $L1$ et $L2$ sur le schéma 3.3). Leur première utilité est de dilater le faisceau laser latéralement, afin qu'il couvre toute la pupille de l'objectif de microscope (diamètre de 7 mm). Si on sépare les deux lentilles d'une distance égale à la somme de leurs distances focales, on se trouve dans la situation présentée sur la figure 3.5. Dans ce cas le dispositif ne fait qu'agrandir la dimension latérale du faisceau laser, d'un facteur donné par le rapport des distances focales. En entrée du dispositif, notre faisceau laser s'étend sur environ 1,5 mm, il faut donc l'agrandir environ 5 fois pour couvrir la pupille de l'objectif : nous avons choisi pour $L1$ et $L2$ des distances focales de 30 et 150 mm respectivement.

L'objectif de microscope focalise ainsi l'intégralité du faisceau laser, sur

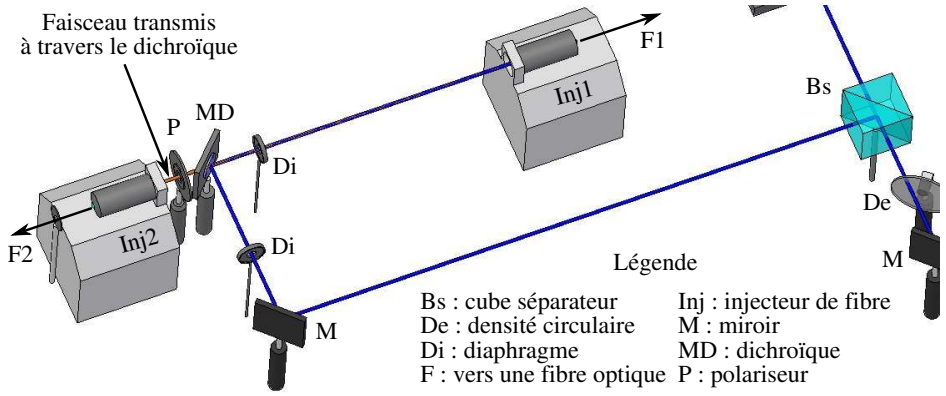

FIG. 3.6 – Montage expérimental, détail sur la voie d'injection dans la fibre optique. Les détails sont donnés dans le texte.

une zone de dimension limitée par la diffraction, au niveau de l'échantillon. C'est dans cette configuration que nous travaillons en confocal. Je donnerai les détails complets du dispositif confocal plus loin au cours de ce chapitre, dans la partie 3.3.1.

La lentille $L1$ est montée sur une platine de translation, pour permettre de la déplacer finement le long de l'axe optique. Cela permet de régler sa position précisément par rapport à $L2$ pour faire coïncider leurs deux foyers, mais aussi de sortir de cette configuration. En effet, si on écarte les deux lentilles, le faisceau sortant sera légèrement divergent. En arrivant au niveau de l'objectif de microscope, le faisceau aura une extension latérale large dans le plan focal de l'objectif : de cette manière on peut éclairer une zone étendue des échantillons que l'on observe. Adjoindre une platine de translation à $L1$ permet donc de passer d'une configuration où on n'éclaire l'échantillon qu'au niveau d'une zone limitée par la diffraction (mode confocal), à une configuration où on éclaire une zone de plusieurs micromètres (mode champ large).

Pour finir avec la mise en forme du faisceau laser, celui ci est redirigé vers l'entrée du microscope au moyen de trois miroirs disposés sous forme de périscope.

3.2.2 Voie d'injection dans la fibre optique

Nous dérivons du chemin optique principal une partie du faisceau laser à l'aide d'un cube séparateur, ce qui nous permet de l'injecter dans la fibre optique utilisée pour guider la lumière vers la pointe lorsque l'on travaille en mode NSOM. Le schéma 3.6 présente un agrandissement du dispositif

expérimental au niveau de la droite du microscope.

Le second miroir rencontré sur le chemin optique dans cette partie du montage (MD sur le schéma 3.6) est un miroir dichroïque[9] pour le visible dans la plage 458 à 488 nm. Il va nous permettre de recueillir la lumière revenant par la pointe, comme nous le verrons ci-après.

La lumière est injectée dans la fibre optique *ad hoc* au moyen d'un objectif de microscope[10] ($Inj1$ sur le schéma 3.6). Celui-ci est monté sur un support permettant le positionnement de la fibre à son foyer, au moyen de butées micrométriques. Avec un tel dispositif, on arrive à coupler environ 80 % du faisceau laser dans une fibre multimode, mais seulement une trentaine de pourcents dans une fibre monomode.

L'éventuelle lumière revenant dans la fibre d'injection peut être collectée avec ce dispositif de la même manière que dans le microscope quand on travaille en fluorescence. La lumière suit un chemin inverse au chemin aller, se heurtant au miroir dichroïque MD après avoir quitté le premier injecteur de fibre $Inj1$. Les longueurs d'onde hors de la bande de réflectivité de MD sont transmises au lieu de continuer à suivre le chemin optique aller en sens inverse. Elles arrivent alors sur le second injecteur $Inj2$ qui les couple à une fibre optique. On peut ainsi les guider vers un détecteur.

On peut insérer différentes optiques entre le dichroïque et le second injecteur : soit un polariseur (P sur la figure 3.6), soit des filtres. Nous verrons plus avant à quelles informations ce dispositif nous donne accès.

Il a fallu investir du temps dans la recherche de la meilleure façon d'injecter de la lumière dans la fibre qui la guide jusqu'à la pointe. Initialement, on procédait en mettant une fibre du même type que celui de la pointe au niveau du premier injecteur, la face en regard de l'injecteur étant clivée. On couplait ensuite cette fibre à la pointe au moyen d'une pièce mécanique prépositionnant les deux fibres l'une en face de l'autre. Cette pièce mécanique, appelée "camsplice"[11], contient un gel d'adaptation d'indice pour éviter la perte de lumière à l'interface entre les deux fibres et permet un couplage meilleur que 90 %. Plusieurs problèmes ont successivement surgi à l'usage.

Nous avons vu au cours du chapitre précédent que lors de la thèse de N. Chevalier, il a été déterminé qu'il était nécessaire de travailler avec des fibres en coeur de silice pure pour minimiser la fluorescence de la fibre elle même. Mon prédécesseur a de plus remarqué qu'il était possible d'encore réduire le bruit de fond de fluorescence des fibres en métallisant la partie de la face

[9]Filtres Chroma, laser beamsplitter z 488 DCLP

[10]Objectif Prior, x10, ouverture numérique : 0,25

[11]"Camsplice no-adhesive mechanical splice", réf. 94-000-04 chez Corning Cable Systems

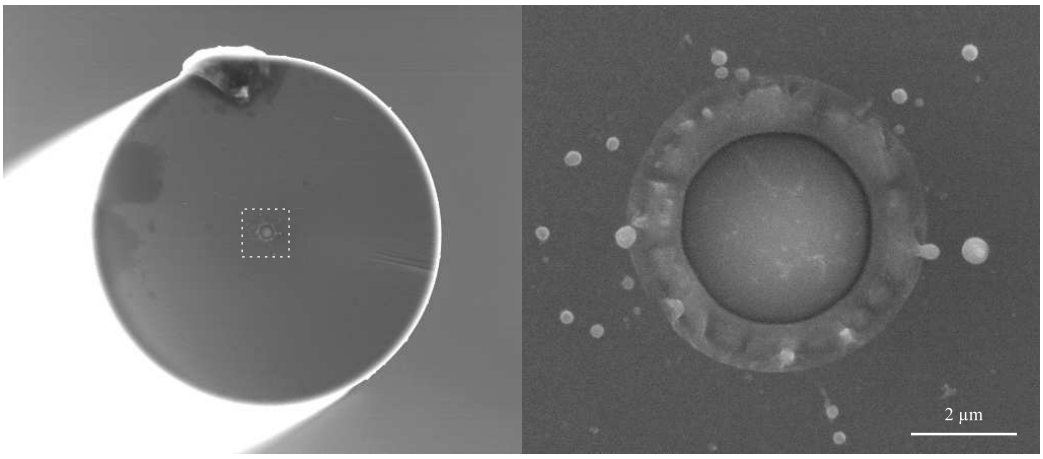

Fig. 3.7 – Fibre d'injection à face clivée, métallisée puis réouverte par impulsion laser. A gauche vue d'ensemble de la face clivée, à droite agrandissement du centre. Le métal a explosé sous l'impulsion laser, laissant le coeur libre.

clivée constituée du cladding. En effet, le spot laser au niveau de l'injecteur est légèrement plus gros que le coeur de la fibre, il en résulte qu'une certaine partie de la lumière est couplée dans le cladding, qui lui contient des dopants fluorescents. La fluorescence générée au niveau du cladding peut se recoupler dans le coeur, tout particulièrement aux endroits où la fibre est courbée. On élimine une grande partie de cette fluorescence en empêchant le laser de se coupler dans le cladding.

Pour ce faire, une couche d'aluminium d'une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres est déposée sur la face clivée de la fibre. On injecte ensuite un laser pulsé[12] dans cette fibre, par son autre extrémité. Les impulsions de ce laser sont guidées dans le coeur jusqu'à la face métallisée, et subliment la métallisation en la chauffant. Ainsi on élimine la métallisation uniquement en face du coeur de la fibre, le cladding restant recouvert. La figure 3.7 montre un cliché MEB d'une telle fibre.

Une amélioration qui n'a eu lieu d'être qu'au cours de ma thèse a été de cliver la fibre avec un angle de 8° par rapport au clivage habituel, avant de procéder à sa métallisation puis réouverture. En effet, on s'est rendu compte en montant la voie de collection par la pointe qu'une partie non négligeable de lumière était réfléchie au niveau de la face clivée de la fibre dans laquelle on injecte la lumière. Cette réflexion se couple directement dans le second injecteur. Elle est d'autant plus importante que l'on a métallisé le cladding de la fibre. Ce retour par réflexion est bien connu dans les industries des

[12]Laser Argon, raie à 514,5 nm, taux de répétition de 10 Hz.

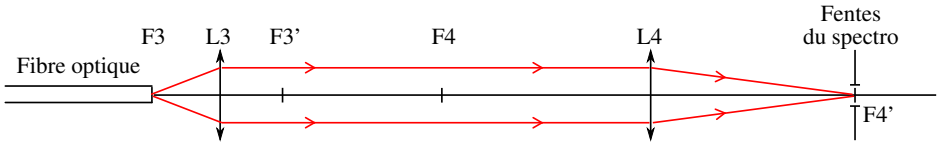

FIG. 3.8 – Injection de la lumière dans le spectromètre. L'extrémité de la fibre optique est placée au foyer de la première lentille ($L3$ conformément aux notations de la figure 3.3), afin de rendre le faisceau de lumière parallèle à l'axe optique. La seconde lentille, $L4$, placée de façon à ce que les fentes du spectromètre soient à son foyer image, focalise le faisceau incident sur l'entrée du spectromètre. Nous utilisons des distances focales de 35 mm et 100 mm pour $L3$ et $L4$ respectivement pour remplir les conditions d'adaptations d'ouverture numérique.

télécommunications utilisant des fibres optiques, et la solution apportée est de cliver la fibre avec un petit angle par rapport à son axe optique. Ainsi la lumière réfléchie est renvoyée hors de l'axe optique.

Un dernier problème est apparu tardivement au cours de ma thèse : il se trouve que le gel d'indice du camsplice fluoresce lui aussi. Dans les expériences en transmission, le niveau de fluorescence n'est pas trop gênant, mais devient rédhibitoire lorsque l'on travaille en collection. Nous avons donc tenté de le remplacer par différents autres liquides (par exemple glycérine ultrapure), ou de l'éliminer complètement du camsplice, mais aucune de ces tentatives n'a été franchement satisfaisante. Nous en sommes donc venus à directement injecter la lumière dans la pointe optique au niveau du premier injecteur, et cette solution s'est montrée particulièrement satisfaisante. Pour certaines applications, on a fabriqué des pointes non métallisées sur l'autre extrémité de fibres clivées à 8°, métallisées puis réouvertes au niveau du coeur, pour combiner un maximum de solutions réduisant le bruit de fond dans les expériences.

3.2.3 Le spectromètre

La dernière partie du montage optique, située à gauche du microscope (cf. figure3.3), permet d'adapter un faisceau lumineux sortant d'une fibre optique d'ouverture numérique inférieure ou égale à 0,22 (ce qui est le cas pour toutes les fibres optiques que nous utilisons) pour l'injecter correctement dans le spectromètre. En effet, le modèle que nous utilisons[13] est donné avec une

[13]Spectromètre Acton Research Corporation, Spectra Pro-500i, équipé d'une barrette CCD refroidie à l'azote liquide Princeton Instruments

ouverture numérique de 0,077 : la lumière incidente sur les fentes d'entrée du spectromètre avec un angle supérieur à 0,077 par rapport à l'axe optique ne va pas être guidée correctement jusqu'au détecteur en sortie du spectromètre. Pour réaliser l'adaptation, nous plaçons les lentilles comme expliqué sur la figure 3.8.

Ce montage rend notre spectromètre "plug and play", si tant est que l'on peut coupler la lumière dont on veut acquérir les spectres dans une fibre optique. Il suffit de brancher la fibre en entrée du chemin optique, sur un connecteur prévu à cet effet, pour injecter correctement dans le spectromètre.

Le spectromètre dispose de trois réseaux de pas différents, permettant d'augmenter la résolution spectrale au besoin. Comme nous travaillons à température ambiante nous n'avons pas eu besoin de résolution meilleure que 0,1 nm en longueur d'onde car les raies émises par les sources luminescentes à température ambiante font au moins une dizaine de nanomètres de largeur à mi hauteur, hormis les raies lasers. Pour cette raison nous avons systématiquement utilisé un réseau à 600 traits par mm "blazé" à 600 nm.

Plus les fentes d'entrée du spectromètre sont fermées, meilleure est la résolution spectrale, mais plus on perd de signal. Comme la résolution spectrale n'est pas le facteur limitant dans l'observation d'objets luminescents uniques à température ambiante, mais bien le niveau de signal, nous avons systématiquement travaillé avec les fentes d'entrée du spectromètre ouvertes au plus large. Ainsi on ne perd quasiment pas de lumière, et la résolution spectrale reste de l'ordre de 1 nm, ce qui est amplement suffisant : les raies d'émission des nanocristaux semiconducteurs que nous utilisons font environ de 30 nm de largeur à mi-hauteur par exemple.

3.3 Mise en route du microscope

Nous avons passé en revue tous les éléments optiques nécessaires au bon fonctionnement du microscope. La présente partie sera consacrée à sa mise en route et ses réglages. Ici ce sont plus les aspects d'électronique liés au microscope qui seront développés. Voyons dans un premier temps comment on acquiert des images en mode confocal, ce qui nous permettra de continuer sur le mode NSOM qui repose en fait sur le mode confocal.

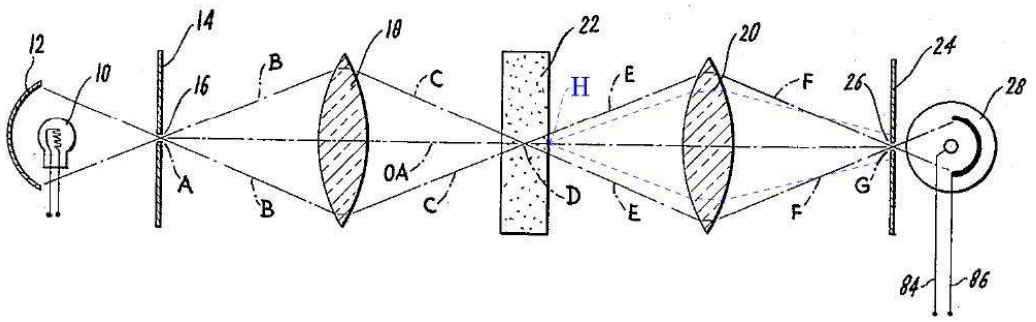

FIG. 3.9 – Principe du confocal. La lumière se propage de gauche à droite. Ce schéma décrit en détails dans le texte, est repris du brevet original de M. Minsky [48].

3.3.1 Confocal

Principe du confocal

Le microscope inversé est une configuration particulièrement bien adaptée pour réaliser de la microscopie confocale. L'idée du confocal date de 1957, année où Marvin Minsky a déposé le brevet présentant l'idée [48].

Le principe de base est relativement simple : il s'agit d'éclairer l'échantillon que l'on souhaite observer à l'aide d'un très fin pinceau de lumière, et de ne recueillir que la lumière issue de la région qu'on illumine. Pratiquement, Minsky a utilisé pour ce faire deux trous d'épingles, ou *pinholes*, de la façon indiquée sur la figure 3.9. La lumière générée par la lampe 10 est filtrée par un premier *pinhole* en A, qui constitue ainsi la source pour l'échantillon. La lumière provenant de A est focalisée dans l'échantillon (22) au point D. La lumière issue de l'échantillon est récupérée par un condenseur (20). On place un second *pinhole* en G, qui est l'endroit où le condenseur focalise les rayons issus de D uniquement. La lumière est alors détectée après ce second *pinhole*. Bien sûr on n'accède qu'à une information qui est très locale : il faut soit déplacer l'échantillon dans le faisceau d'excitation, soit déplacer le faisceau d'excitation[14], pour reconstruire une image étendue de la zone qui nous intéresse. On se rend compte ainsi que les deux pinholes sont conjugués par la lentille focalisant sur l'échantillon et le condenseur : c'est pour cette raison que l'on parle de configuration confocale.

Ce dispositif présente beaucoup d'avantages par rapport à la microscopie classique :

[14]Ce qui est plus difficile car il faut maintenir la confocalité pendant le processus : cela implique le mouvement de plus d'éléments du montage.

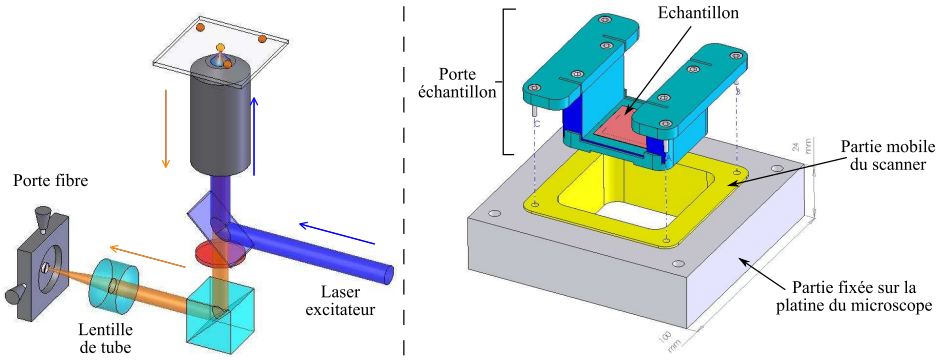

FIG. 3.10 – Détails de notre microscope confocal. **Gauche** : géométrie et réglage de la détection. Les détails sont donnés dans le texte. **Droite** : Le scanner à plat, avec son porte échantillon. Le cadre en gris est la partie fixe du scanner, que l'on attache à la platine du microscope. La partie jaune est mobile, déplacée par des céramiques piézoélectriques dans les trois directions de l'espace. Le porte échantillon (bleu pâle) vient se fixer dessus, et l'échantillon est alors amené dans le plan inférieur du scanner. Cette configuration en cadre est optimisée pour travailler en microscopie en transmission.

- La résolution effective est augmentée,
- Augmentation du rapport signal sur bruit et donc du contraste : en effet, la figure 3.9 montre bien que la lumière issue d'un autre point de l'échantillon, H par exemple, est grandement coupée par le second pinhole. On élimine la lumière parasite provenant des zones qui ne nous intéressent pas,
- On peut observer en profondeur des échantillons épais,
- On peut reconstruire des images de plus grande dimension que ce que permet la microscopie standard : la taille des images n'est limitée que par la course des éléments déplaçant l'échantillon,
- Le grossissement est ajustable continûment : il dépend uniquement de la taille de la zone balayée.

Pour réaliser une imagerie confocale, le dispositif expérimental utilisé le plus fréquemment de nos jours est légèrement différent : on n'utilise plus qu'un seul pinhole, en mettant à profit la géométrie des microscopes inversés et le développement d'objectifs à très grand pouvoir focalisant[15].

Notre microscope confocal

Grâce au développement des objectifs de microscope à très grande ouverture numérique, on peut s'affranchir de l'utilisation du premier *pinhole* du montage de M. Minsky. En effet, il est désormais possible de focaliser la lumière sur un échantillon sur une zone qui est limitée par la diffraction. Pour ce faire, on injecte un faisceau de lumière parallèle à l'axe optique dans l'objectif. Ce dernier focalise toute la lumière en son point focal. Il suffit alors de sélectionner la lumière issue uniquement de ce point focal à l'aide d'un *pinhole* pour se trouver en configuration confocale.

Au laboratoire nous procédons comme schématisé sur la figure 3.10 à gauche. On injecte dans l'objectif de microscope un faisceau de lumière rendu parallèle grâce à une paire de lentilles, comme nous l'avons vu précédemment (voir figure 3.5). L'objectif de microscope[16] focalise le faisceau laser en une zone de l'échantillon limitée par la diffraction. La lumière issue de l'échantillon est collectée par le même objectif. Après passage dans les filtres appropriés, elle est focalisée à l'entrée d'une fibre optique[17] placée dans le plan objet du microscope. C'est le coeur de cette fibre optique qui fait office de *pinhole* de détection dans notre montage.

Réglages, acquisition d'images

Nous appliquons la procédure suivante pour régler notre microscope confocal. pour toutes les étapes des réglages, on utilise le prisme du microscope permettant d'avoir 80% de lumière envoyée à la sortie à droite (où est placée la fibre de détection), et 20% vers la binoculaire.

Tout d'abord on place une lamelle de verre métallisée sur une de ses faces avec de l'aluminium, ladite face placée à l'opposé de l'objectif (à l'endroit où se trouveront les objets à étudier). On focalise sur la face supérieure de la lamelle. On règle la bague de l'objectif pour en compenser l'épaisseur. On s'assure du bon alignement du faisceau laser suivant l'axe optique en agissant sur les miroirs précédant le microscope. On déplace la lentille $L1$ (cf. figure 3.3) de façon a obtenir le plus petit spot de lumière possible en réflexion sur la face métallisée. L'observation se fait à l'oeil à la binoculaire du microscope. A ce stade, l'excitation est réglée.

Ensuite on couple de la lumière blanche dans la fibre de détection. Elle éclaire alors la lamelle métallisée en une certaine zone que l'on peut voir à

[15]Dit autrement, à très grande ouverture numérique

[16]Dans ce cas le Nikon Planapochromat X60 d'ouverture numérique 0,95

[17]Fibre Fibertech doublement connectorisée (norme FC), AS50/125IRA, de coeur 50 μm. Le *pinhole* utilisé fait donc 50 μm de diamètre.

la binoculaire. Par le principe du retour inverse de la lumière, cette zone est la seule de l'échantillon dont on collecte de la lumière avec la fibre de détection. Il suffit alors de déplacer la fibre de détection dans le plan image du microscope pour faire correspondre la zone de détection avec la zone excitée par le faisceau laser. Pour ce faire, le support de la fibre est monté sur une platine de translation permettant de la déplacer suivant l'axe optique, et une monture permettant de la déplacer dans le plan normal à l'axe. Une première superposition du spot de détection sur le spot d'excitation est faite à l'oeil à la binoculaire. La superposition fine se fait en branchant la fibre de détection sur un détecteur, et en maximisant le signal mesuré. Une fois cette étape franchie, l'entrée de la fibre de détection est conjuguée avec le spot d'excitation : le confocal est réglé. Une fois ces réglages effectués ils ne sont plus à refaire tant que l'on ne change pas la raie d'excitation du laser, si tant est qu'aucun des éléments d'optique n'ait été déplacé.

Il ne reste plus qu'à placer l'échantillon que l'on souhaite observer dans le porte-échantillon (figure 3.10 à droite). La procédure d'acquisition est intégralement gérée par une électronique de contrôle[18] commandée par un ordinateur. L'électronique de contrôle envoie les consignes de position au scanner piézoélectrique, et acquiert en même temps les données provenant du détecteur. En mode imagerie le détecteur est une photodiode à avalanche (APD) fibrée[19] utilisée en mode comptage de photons. En balayant la zone voulue ligne à ligne comme décrit dans le chapitre 2, on reconstitue une image étendue de l'échantillon.

3.3.2 NSOM

Pour passer en microscopie en champ proche, on ajoute un module au confocal : une platine de translation grossière[20] qui permet de positionner la pointe dans l'axe optique du microscope. Chaque direction de translation est équipée de butées micrométriques motorisées[21], contrôlables informatiquement, afin de pouvoir minimiser les interventions sur la table optique une fois la tête NSOM mise en place.

L'ensemble pointe/diapason/dither vu au cours du second chapitre est fixé sur une pièce dont l'arrière est taillée en queue d'aronde pour une fixation simple et rapide sur le bloc de translation grossière : la figure 3.11 donne un schéma de l'agencement des pièces.

[18]Électronique RHK Technologies, modèle SPM-100

[19]Single Photon Counting Module Perkin Elmer, modèle SPCM-AQR-16-FC. Taux de comptage dans le noir inférieur à 20 cps (coups par seconde).

[20]Platine Newport, modèle ULTRAlign precision multi axis positioning sytem, 652-XYZ

[21]Butées motorisées Newport modèle NSA12, contrôleur Newport modèle NSC100

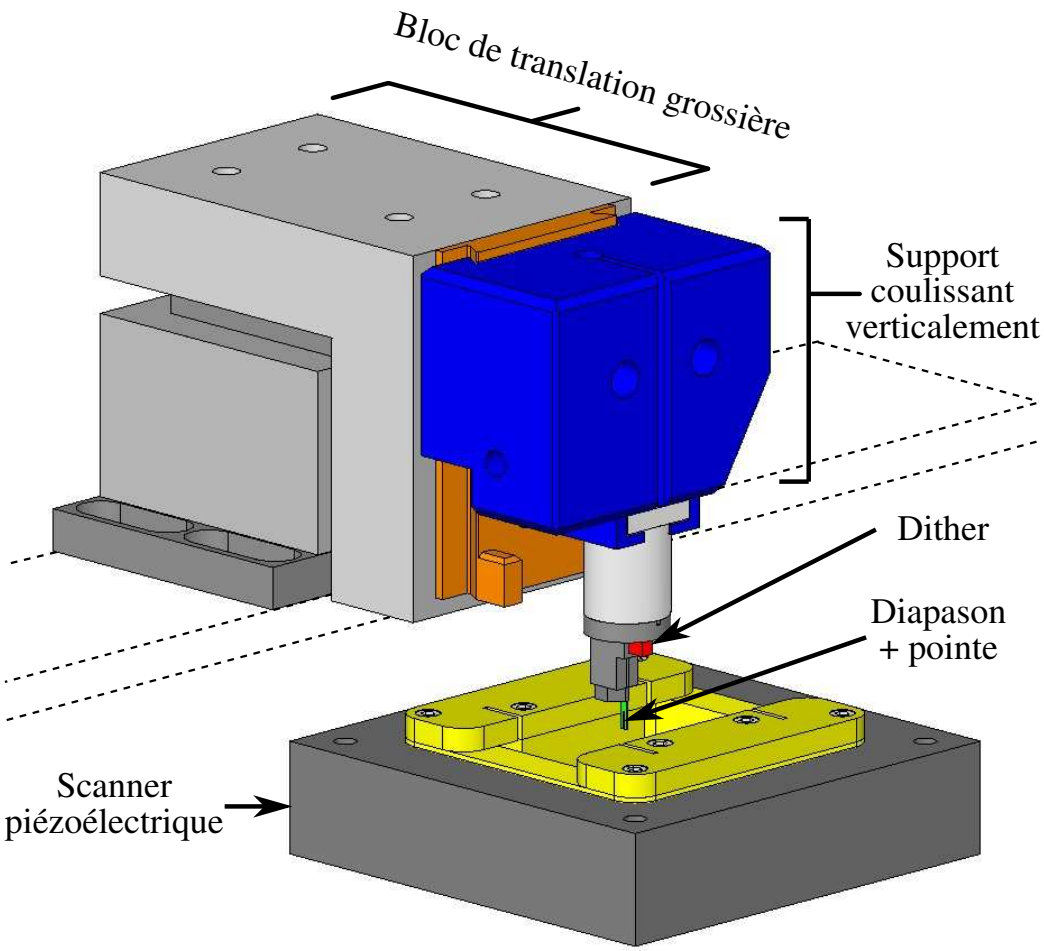

Fig. 3.11 – Agencement de la tête NSOM du microscope. En bas se trouve le scanner tel que vu précédemment figure 3.10, avec le porte échantillon en position de travail, fixé à la partie mobile (jaune). Le bloc de translation grossière (en gris pâle) est surélevé par rapport au sanner. La tête du microscope, comprenant une pièce d'adaptation (bleue) et le support de diapason, viennent coulisser sur une queue d'aronde (orange) fixée au bloc de translation, pour se positionner en face de l'échantillon.

Nous avons pris le parti de ne déplacer que l'échantillon une fois en asservissement, contrairement à beaucoup de dispositifs à sonde locale où l'échantillon n'est balayé que suivant les axes X et Y, la pointe étant fixée à une céramique piézoélectrique qui commande les mouvements suivant Z. En effectuant tous les déplacements fins avec l'échantillon on a un montage très compact limitant au maximum les porte à faux au niveau de la pointe, minimisant ainsi les vibrations induites par l'environnement[22].

Pour parfaitement prendre en compte le mouvement de la pointe quand on travaille en transmission, il faudrait déplacer l'objectif de microscope de concert avec celle-ci. Nous n'avons pas équipé notre objectif de système de déplacement fin car on peut s'en passer en pratique. En effet, rares sont les échantillons présentant des reliefs de plus de la centaine de nanomètres dans ce que l'on observe, et la profondeur de champ de l'objectif utilisé est de 300 nm. Ainsi, si l'on est bien focalisé au lancement d'une image, on ne sort pas de la profondeur de champ en balayant l'échantillon.

On positionne donc la pointe dans l'axe optique du microscope à l'aide de ce bloc de translation micrométrique. L'étape suivante consiste à exciter le diapason à sa fréquence de résonance pour mesurer des forces de frictions.

Électronique utilisée

La chaîne de mesure est représentée sur la figure 3.12. On excite le dither[23] à l'aide d'une tension sinusoïdale fournie par une détection synchrone[24], à la fréquence de résonance du diapason. L'amplitude de la tension appliquée au dither détermine l'amplitude de vibration du diapason loin de la surface.

Les bornes du diapason sont branchées sur un préamplificateur de tension[25] afin d'en adapter l'impédance. En effet, l'agencement du montage nous oblige à tirer des câbles de plusieurs mètres entre le diapason et la détection synchrone qui en mesure les amplitudes de variation. La perte de signal est très importante à cause des impédances de ligne des câbles coaxiaux utilisés pour ces connexions (au moins un facteur 4 pour des câbles de 4 m).

[22]La première version du microscope était conçue pour fonctionner en ne balayant l'échantillon qu'en X et Y, la pointe étant fixée à un tube piézoélectrique pour les déplacements fins en Z. Nous avons cependant rencontré de grandes difficultés à faire des asservissements propres, ainsi que des soucis tels qu'un couplage entre l'excitation du diapason par le dither et la dilatation du tube piézo. Passer à une configuration où tous les mouvements fins sont gérés au niveau de l'échantillon a permis de considérablement améliorer la qualité de l'asservissement.

[23]Actuateurs piézoélectriques, Trioptics France, modèle P-211-00

[24]EG&G modèle 7265 DSP lockin amplifier

[25]Voltage preamplifier Stanford Research, modèle SR560

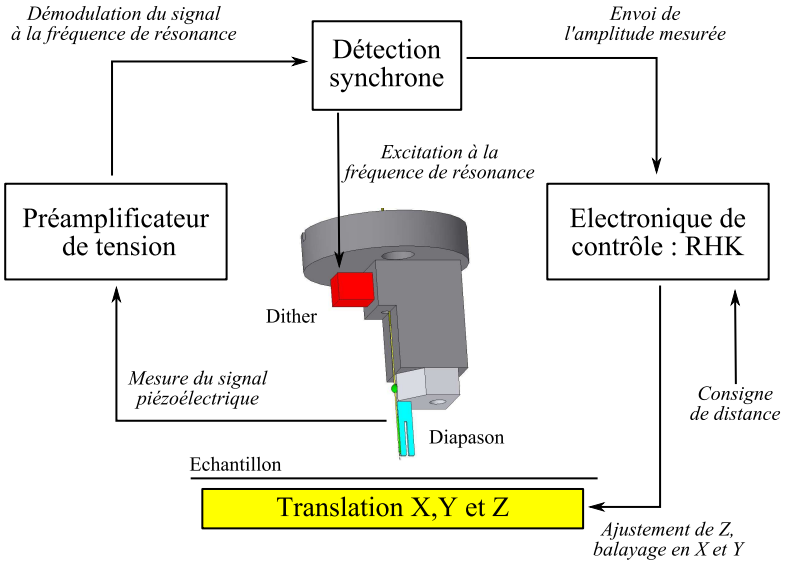

FIG. 3.12 – Chaîne d'asservissement. La distance pointe - échantillon est ajustée par l'électronique de contrôle RHK, en comparant une consigne sur l'amplitude de vibration du diapason et la mesure de celle-ci par une détection synchrone.

Pour éviter cela, il faut adapter l'impédance du diapason. Avant mon arrivée, cette adaptation d'impédance se faisait à l'aide d'un petit circuit électronique placé au plus près du diapason, constitué en substance d'un montage suiveur capable de débiter du courant. Pour diverses raisons[26], nous avons éliminé ce circuit électronique pour le remplacer par le préamplificateur de tension, qui remplit le même office. Nous travaillons sur batterie pour minimiser le bruit du au réseau au niveau du préamplificateur, avec un gain unitaire et une bande passante entre 10 kHz et 100 kHz, la fréquence de résonance du diapason étant voisine de 33 kHz.

La sortie du préamplificateur est envoyée sur la détection synchrone, qui démodule le signal à la fréquence de résonance du diapason, pour en extraire l'amplitude. Cette amplitude est transmise à l'électronique de contrôle, qui la compare à la consigne donnée par l'expérimentateur, et agit sur la position de l'échantillon pour égaliser les deux valeurs. Si on se base sur la courbe d'approche retrait donnée dans Karrai *et al.* dans leur publication fondatrice de l'utilisation du diapason [8], il faut donner comme consigne de travailler à 95% de l'amplitude hors asservissement pour positionner la pointe à une

[26] A savoir la destruction quasi systématique du transistor FET du circuit par des décharges d'électricité statique entre ma personne et la table de manipulation.

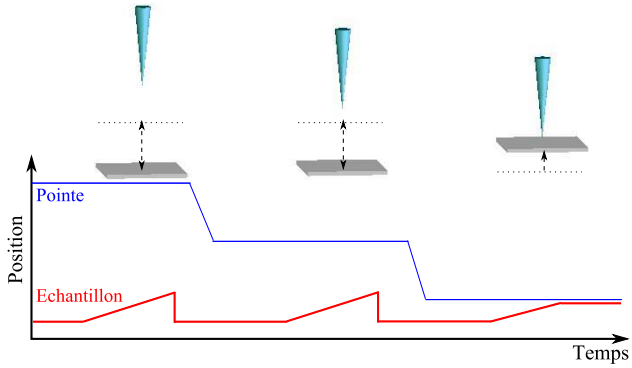

FIG. 3.13 – Approche semi automatique de la pointe. Voir le texte pour les détails explicatifs.

distance de 20 nm de l'échantillon. L'expérience nous a montré qu'en fait cette valeur dépend grandement de la pointe utilisée et du collage de celle-ci sur le diapason.

Approche de la pointe

Une fois la pointe alignée dans l'axe optique, et le diapason amené à résonance, on peut approcher la pointe de l'échantillon. La procédure que nous utilisons est semi automatisée. L'approche est expliquée sur la figure 3.13. Nous la lançons une fois que la pointe semble suffisamment proche de l'échantillon. L'électronique de contrôle RHK (à laquelle je me référerai dans la suite abusivement par "RHK" simplement) fait faire à l'échantillon des déplacements suivant Z comme illustré sur le schéma : l'échantillon s'approche continûment vers la pointe, jusqu'à arriver en bout de course du scanner. L'échantillon est alors rétracté complètement, et maintenu à sa position de repos pendant quelques secondes. On met ce temps à profit pour approcher la pointe de l'échantillon à l'aide du moteur pas à pas du bloc de translation grossière. La RHK relance une dilatation du scanner suivant Z, et la procédure se répète jusqu'à ce que l'échantillon arrive dans la zone de détection de la pointe. On arrive alors en asservissement, et l'électronique de contrôle maintient l'amplitude de vibration du diapason constante à partir de ce moment, conformément à la consigne donnée par l'expérimentateur.

Réglages optiques

Une fois la pointe en asservissement, il faut régler la détection optique. Cette étape est délicate car elle est une des seules nécessitant une interaction

directe de l'expérimentateur avec la table optique : il faut agir précautionneusement pour ne pas induire des vibrations du microscope qui se traduiraient immanquablement en un crash de la pointe optique.

La première chose à faire est de focaliser au niveau de la surface de l'échantillon. Pour ce faire on couple de la lumière dans la fibre de détection, comme on l'a vu dans la partie décrivant le réglage du mode confocal. La lumière se réfléchit sur la surface de l'échantillon, et on peut voir le spot de réflexion à la binoculaire. Il faut focaliser de façon à voir ce spot le plus nettement possible. Le réglage de la bague de l'objectif de microscope est à faire avant de lancer l'approche.

Une fois la focalisation correcte, il faut faire coïncider la position du spot de réflexion avec la position de la pointe. Ce qui est analogue à ce que l'on fait en confocal pour faire coïncider spot d'excitation et spot de détection : on déplace la fibre de détection dans le plan objet du microscope au moyen de butées mécaniques. Le réglage fin se fait à l'aide de l'APD, en maximisant le signal collecté par la fibre de détection. A ce stade, le microscope est prêt à travailler en NSOM en transmission.

Le cas échéant, on peut vouloir mesurer le signal revenant par la pointe. En ce cas il faut en plus ajuster la position de la seconde fibre de détection, branchée sur le second injecteur (cf. figure 3.6 ci avant). La seconde fibre de détection utilisée a un coeur de 200 μm[27] : dans ce cas l'objectif n'est pas de créer un pinhole dans le plan de détection, mais bien de collecter un maximum de lumière. Nous utilisons donc une fibre à grand diamètre de coeur.

Lancement des balayages

La dernière étape est de lancer le balayage de l'échantillon pour acquérir des images. Tous les déplacements et l'acquisition des signaux utiles sont gérés par la RHK.

L'expérimentateur doit cependant fixer différents paramètres pour que les balayages se passent dans de bonnes conditions. Primo, les paramètres de la boucle de contre-réaction commandant l'asservissement doivent être ajustés. Dans la RHK, cette boucle de contre-réaction comprend un module proportionnel et un intégrateur, caractérisés respectivement par un gain et une constante de temps. Plus le gain sera élevé, et/ou plus la constante de temps sera faible, plus rapide sera la réponse de la contre réaction à un écart du signal par rapport à la consigne. Donc dans l'absolu, pour avoir

[27]Fibre Thorlabs doublement connectorisée (norme FC), modèle FG-200-LCP

l'asservissement le plus rapide possible, il faudra avoir le gain le plus grand possible et la constante de temps la plus faible. Ces valeurs sont cependant limitées : si on les force trop, l'asservissement n'est plus stable et la distance pointe - échantillon peut entrer en oscillation, la pointe venant intercepter la surface périodiquement.

En pratique, c'est l'expérience et le tâtonnement qui nous permettent de choisir le bon jeu de valeur pour le gain et la constante de temps.

Le facteur critique pour l'asservissement est la consigne donnée à la RHK. L'expérience nous a montré que quelle que soit la pointe, plus la consigne est proche de la valeur hors asservissement, plus celui-ci est stable. En revanche cela signifie que l'on travaille à des distances importantes de la surface, pour minimiser les forces de friction ressenties par la pointe. Des courbes d'approche-retrait nous ont montré que la distance pointe-échantillon à consigne identique varie beaucoup d'une pointe à l'autre, la plage de distance sur laquelle on sent l'effet de la surface sur les amplitudes de vibration allant de 100 à 10 nm.

Tous ces paramètres sont ajustés pendant un scan préliminaire, avant de lancer l'acquisition des images proprement dite. Pendant l'acquisition des images, il ne faut pas déplacer l'échantillon par rapport à la pointe trop vite pour conserver un bon asservissement, la vitesse maximale étant liée directement au facteur de qualité de la pointe. Pour des facteurs de qualité de l'ordre de 500, un balayage à une vitesse inférieure à 2 μm.s^{-1} est obligatoire pour conserver un asservissement stable. Pour avoir un asservissement de bonne qualité, il est préférable de travailler à des vitesses inférieures à 0,5 μm.s^{-1}.

Nous venons de compiler ici les protocoles à appliquer pour régler le microscope, ainsi que les conditions expérimentales typiques d'utilisation. Voyons maintenant ses performances.

3.4 Imagerie : performances du microscope

Cette partie a pour but de présenter les capacités de microscope, en estimant ses performances dans le domaine optique, puis en illustrant à l'aide d'exemples les différents modes de fonctionnement.

3.4.1 Efficacité de collection

Le microscope est conçu pour détecter et étudier la luminescence de particules uniques. Estimons sa capacité à collecter les photons émis par une

particule placée au foyer de l'objectif. Pour ce faire, il faut faire l'inventaire de tous les dispositifs traversés par lesdits photons avant d'atteindre le détecteur.

- Tout d'abord, les photons émis par la particule ne sont couplés avec le reste du montage que lorsqu'ils sont émis dans la portion de l'espace dans laquelle l'objectif est capable de collecter la lumière. Notre objectif ayant une ouverture numérique de 0,95, on collecte la lumière dans un cône d'angle principal de 72°. Cela représente 10% environ de la luminescence rayonnée, si on part du principe que la particule rayonne dans toutes les directions de l'espace.
- Ensuite, les photons interceptent le dichroïque puis le filtre passe bande. Chacun a une transmission de 90% au moins.
- La lumière est alors couplée à la fibre optique qui la guide jusqu'au détecteur. Nous estimons à 90% la transmission totale de la fibre, comprenant les diffusions aux deux extrémités et celles le long du trajet.
- Enfin, la photodiode à avalanche a une efficacité quantique dépendant de la longueur d'onde, allant de 5% seulement à 400 nm à 65% à 650 nm. Une linéarisation de l'efficacité entre ces deux valeurs donnerait 40% environ à 545 nm, conservons cette valeur. C'est une estimation basse, pour une longueur d'onde typique des objets observés.

Il ne reste plus qu'à multiplier toutes les transmissions pour trouver une efficacité de détection totale du dispositif de 3% environ. Cette valeur peut paraître faible mais suffit à observer des objets uniques. La limitation principale ici est l'impossibilité de récupérer la luminescence émise dans toutes les directions de l'espace. L'utilisation d'un objectif de microscope à immersion, donnant accès à des ouvertures numériques pouvant aller jusqu'à 1,4, pourrait améliorer l'efficacité de collection, mais nous avons décidé de rester à un objectif à l'air pour les raisons évoquées plus haut.

3.4.2 Mode confocal

Dans notre recherche de particules adaptées à notre application de sonde active, nous commençons systématiquement par en observer une population en mode confocal afin de déterminer leurs caractéristiques de luminescence : niveau de signal, spectre, clignotement, blanchiment... En effet, le confocal est plus facile à mettre en oeuvre que le NSOM et on peut se permettre d'imager un échantillon plus rapidement : la vitesse de balayage n'est pas limitée par un asservissement qu'il faut maintenir.

Ainsi chaque lot de nanocristaux semiconducteurs a été étudié en mode confocal avant d'essayer d'en rapporter au bout de pointe optique. De même,

les autres particules pouvant être de bonnes candidates pour notre application (sesquioxydes de terres rares, nanodiamants dopés N-V) ont été étudiées en confocal en premier lieu.

La procédure pour l'étude d'un lot de particules est toujours la même, à l'exception des agrégats de sesquioxydes de terres rares obtenus par voie physique (voir le dernier chapitre pour plus de détails à ce sujet). L'idée est de répartir les particules sur un substrat transparent, en concentration suffisamment faible pour qu'une particule soit séparée de sa voisine d'une distance telle que l'on puisse résoudre la particule unique.

Pratiquement, on procède comme suit : les particules sont en solution dans un solvant volatile. On dilue la solution mère à un taux adéquat[28], puis on dépose à la tournette une goutte de la solution obtenue sur une lamelle couvre-objet de microscope. Initialement nous utilisions du verre BK7 standard[29], mais il est apparu qu'un tel verre présente des centres colorés luminescents qui induisent un bruit de fond gênant pour l'observation des particules les moins luminescentes. Nous sommes alors passés à des lamelles de quartz (silice fondue)[30], qui présentent une fluorescence de plusieurs ordres de grandeur inférieure. A la tournette, on travaille capot fermé, avec une vitesse de rotation de 5000 tr.min^{-1} pour assurer le dépôt d'une couche très fine.

Exemple de caractérisation au confocal

Pour illustrer les capacités du confocal, prenons pour exemple l'étude d'un lot de nanocristaux fournis par nos collègues du CEA, (Synthèse par l'équipe de Peter Reiss). C'est avec les nanocristaux synthétisés dans leur équipe que nous avons travaillé tout au long de ma thèse, et les caractérisations présentées ci-après sont typiques des différents lots qu'ils nous ont fournis. Je rentrerai plus en détails dans la physique des nanocristaux semiconducteurs au cours du prochain chapitre.

Les nanocristaux du lot présenté sont un système coeur/double coquille CdSe/ZnSe/ZnS, recouverts d'un ligand (TOPO) pour limiter l'agrégation, d'un diamètre d'environ 5 nm. Ils sont dissous dans du toluène. Pour protéger les nanocristaux de l'oxydation, lors de l'étape de dilution de la solution mère nous ajoutons du PMMA aux solutions. Nous utilisons des concentrations en PMMA de 0,1 mg.mℓ^{-1}. On dépose à la tournette 50 $\mu\ell$ des solutions diluées

[28]La concentration exacte des particules dans la solution mère est rarement connue. On effectue alors plusieurs dépôts à dilution croissante, et on détermine en les comparant le taux de dilution optimal.

[29]Lamelles couvre-objet 24x24 mm chez VWR international, réf. 9970803

[30]Coverslips en quartz 25×25 mm^2, chez Euromedex, réf. 72256-02

sur des lamelles de verre. On place ensuite les échantillons dans le microscope confocal.

Pour l'observation, on excite les nanocristaux à 458 nm. La fluorescence du lot considéré est centrée sur 601 nm, comme le montre le spectre d'ensemble réalisé en photoluminescence standard sur la solution mère (spectre 3.15). Nous utilisons donc un filtre passe-bande à 542-622 nm pour les observer. On focalise 210 nW du laser sur un disque d'environ 350 nm de diamètre (taille approximative du spot d'excitation dans notre montage), ce qui nous donne une densité d'excitation de l'ordre de 200 W.cm^{-2}. C'est une valeur proche de ce qui est utilisé dans la littérature pour observer des nanocristaux en confocal (se reporter au chapitre suivant pour les références utiles).

La figure 3.14 présente les images aller et retour d'une zone de 5×5 μm^2 de la lamelle couverte de nanocristaux. On peut observer le clignotement caractéristique de ces émetteurs, à savoir une propension à passer aléatoirement d'un état dans lequel ils émettent de la lumière (*état on*), à un état où ils ne produisent pas de lumière (*état off*). Le clignotement se traduit par des lignes sombres dans les spots de lumière détectée. C'est particulièrement visible sur cette image au niveau des objets du haut. On peut aussi observer que le rapport signal/bruit est meilleur que 5. En utilisant des lamelles de silice fondue, ce rapport devient encore plus favorable (meilleur que 10) : ici ce sont les centres colorés dans la lamelle couvre-objet en verre qui induisent la majeure partie du bruit de fond.

Résolution

La figure 3.14 donne aussi une coupe horizontale de l'image aller au niveau du centre de l'objet brillant en bas au centre. Une des définitions de la résolution optique obtenue avec un microscope est la largeur à mi-hauteur de l'image d'une source de lumière ponctuelle obtenue avec le microscope. Ici, on peut considérer qu'un nanocristal unique est une source de lumière ponctuelle, vu sa taille par rapport à la longueur d'onde qu'il émet. La largeur à mi-hauteur des spots obtenus avec notre dispositif avoisine les 500 nm, ce qui est environ la longueur d'onde d'émission : nous ne sommes pas loin de la limite de diffraction. Notre microscope confocal présente une telle résolution de façon systématique.

Spectrométrie

Après avoir repéré les objets en effectuant un balayage semblable à celui de la figure 3.14, on positionne un objet dans le spot d'excitation, et on connecte la fibre de détection au niveau du montage d'injection au spectromètre pour

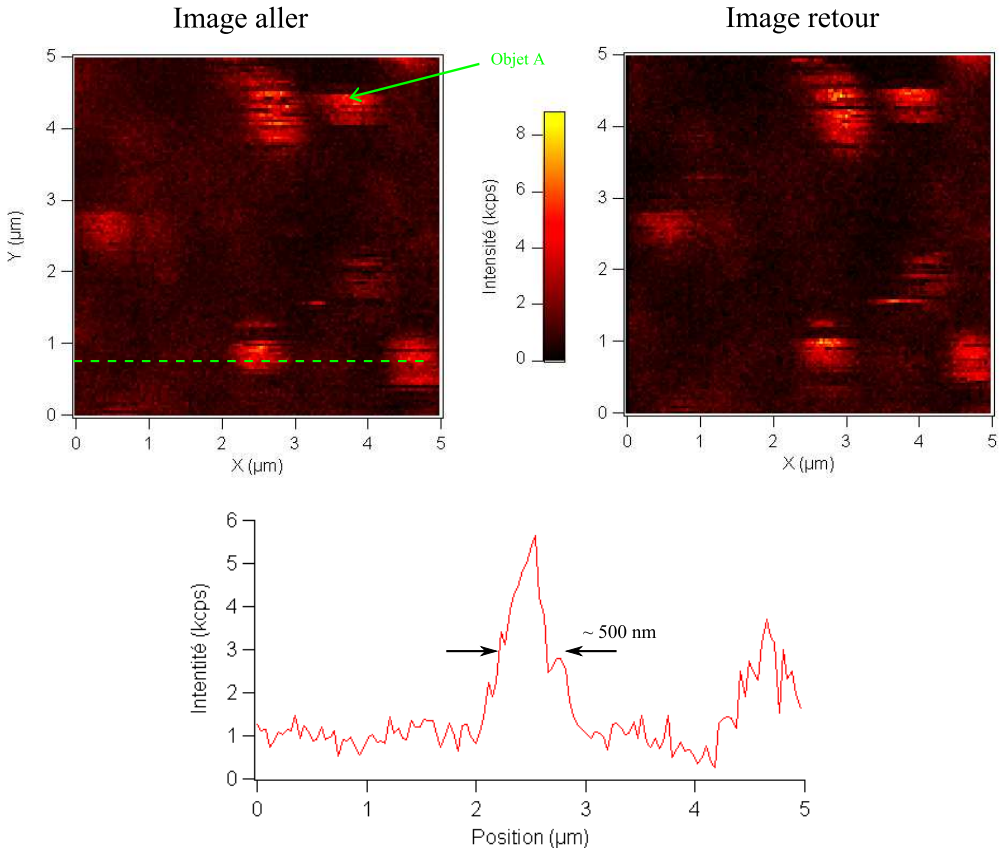

FIG. 3.14 – Images confocales de nanocristaux semiconducteurs. **Haut gauche** : image aller. **Haut droite** : image retour. Les images font 5×5 μm^2, 128×128 px^2. Temps d'intégration : 10 ms par pixel. Vitesse de balayage : 20 μm.s^{-1}. Densité d'excitation : 200 W.cm^{-2}. **Bas** : profil pris sur l'image aller au niveau de la ligne en pointillés. On observe que la largeur à mi-hauteur du spot correspondant à un objet est de l'ordre de 500 nm.

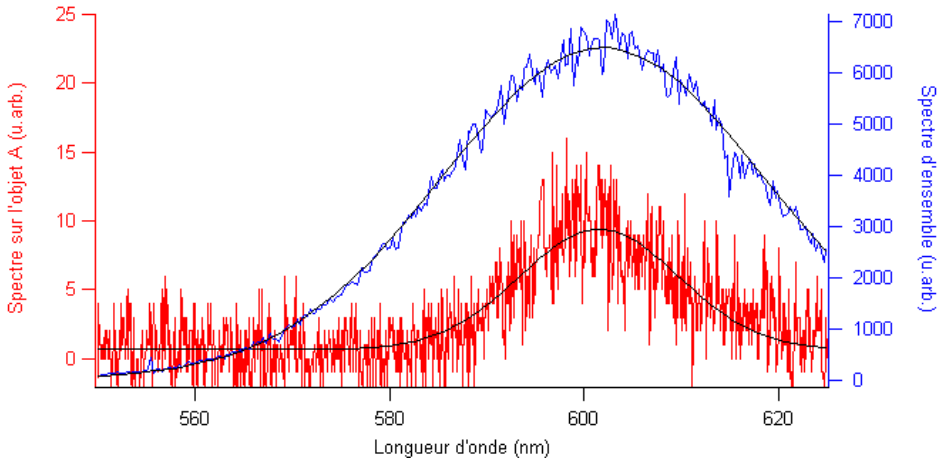

FIG. 3.15 – Spectres des nanocristaux. **En bleu** : spectre de photoluminescence pris directement sur la solution mère des nanocristaux observés. Il s'agit donc d'un spectre d'ensemble. **En rouge** : spectre pris sur le nanocristal A indiqué sur l'image 3.14. Excitation du nanocristal à 458 nm, densité d'excitation : 200 W.cm^{-2}. Temps d'intégration : 15 s. **En noir** : affinements gaussiens des deux courbes. Les deux spectres sont centrés sur 601 nm, le spectre d'ensemble a une largeur à mi hauteur de 39 nm et le spectre du nanocristal unique 19 nm.

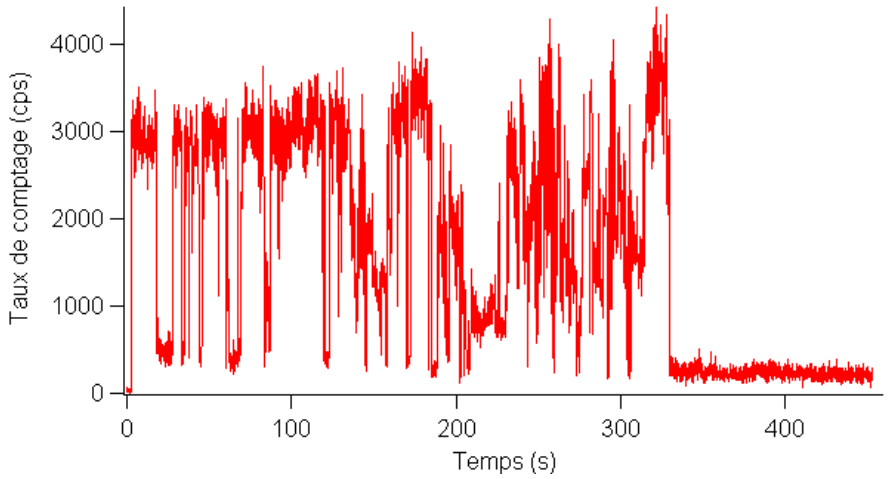

FIG. 3.16 – Trace temporelle prise sur l'objet A de l'image 3.14. Temps d'intégration pour chaque point : 100 ms. On observe nettement que le nanocristal passe d'un *état on* où il émet de la lumière, à un *état off* où il est éteint.

caractériser spectralement les objets. Dans le cas considéré, nous avons placé l'objet A dans le spot de détection, pour en obtenir le spectre 3.15, dans des conditions d'éclairement semblables à celles utilisées pour l'acquisition des images. Le spectre est intégré sur 15 s.

On voit très nettement la raie correspondant au nanocristal à la longueur d'onde typique de l'ensemble caractérisé. Cette mesure montre que l'on est capables d'acquérir des spectres d'objets uniques, en un temps raisonnable. Typiquement, il suffit d'un taux de comptage de quelques milliers de coups par seconde (ici on avait 5 kcps) pour être capable d'extraire le spectre d'un objet unique du bruit de fond, si tant est que la raie de luminescence est suffisamment fine.

Traces temporelles

La dernière caractérisation systématique effectuée en microscopie confocale est une caractérisation temporelle de la luminescence des objets étudiés. Dans le cas considéré, toujours en restant sur l'objet A, après l'acquisition de spectres on rebranche la fibre de détection sur l'APD. Une procédure écrite par un des précédents doctorant de l'équipe, Michael Nasse [49], permet d'enregistrer le signal mesuré par l'APD au cours du temps. La trace temporelle obtenue, après traitement, est donnée sur la figure 3.16. Les données ont été rassemblées par intervalles d'intégration d'une durée de 100 ms (chaque point de la courbe correspond à l'intégration du signal reçu par l'APD sur une période de 100 ms). Notons que le taux de comptage d'obscurité de l'APD utilisée est inférieur à 20 cps : le signal mesuré est bien supérieur au bruit électrique. La résolution temporelle du système, donnée par les limitations de l'électronique de comptage (143 ns de temps d'horloge maximal) et le temps mort de l'APD (50 ns), est de l'ordre de 200 ns, ce qui correspond à un taux de comptage maximal de 5 millions de coups par seconde. C'est une valeur bien supérieure au taux de comptage utilisé de façon habituelle dans nos expériences, qui varie entre 10 et 100 kcps.

On observe ici deux phénomènes typiques des nanocristaux semiconducteurs. Tout d'abord le clignotement, comme mentionné ci-dessus, est très net : la particule passe d'états on à off aléatoirement, et on voit que chaque évènement peut durer d'une fraction de seconde à plusieurs secondes, voir minutes. Le second phénomène est le blanchiment de la particule : au bout de 330 s de mesure environ, elle cesse définitivement d'émettre. Ce sera discuté dans le prochain chapitre.

Notre microscope confocal permet donc d'imager des objets uniques avec un bon rapport signal sur bruit, et de caractériser leurs propriétés spectrales

et temporelles.

3.4.3 NSOM en transmission

Le mode NSOM est destiné principalement à l'utilisation des pointes fonctionnalisées, pour imager des structures tests afin de pouvoir estimer la résolution qu'elles permettent d'atteindre. Cependant, la façon dont le microscope est conçu permet bien sûr de l'utiliser pour d'autres applications de microscopie en champ proche. Voyons simplement pour le mode transmission un exemple d'imagerie optique avec une résolution sub-longueur d'onde, ainsi que de la détection d'objets fluorescents individuels.

Imagerie champ proche en transmission

Les échantillons tests utilisés pour nos estimations de résolution sont des structures d'or déposées sur des lamelles couvre échantillon de verre. Les échantillons ont été fabriqués par lithographie électronique, dans les salles blanches de l'université de Bath (UK), suivant un processus que je détaillerai dans le prochain chapitre. L'épaisseur de l'or déposé sur la structure considérée ici est de 40 nm.

L'image optique de la figure 3.17 a été réalisée avec une pointe optique de type fibre attaquée chimiquement, épaissie au MgF_2 puis métallisée, d'ouverture optique plus petite que 200 nm. L'échantillon est illuminé par la pointe à 647 nm, et la lumière est collectée de façon similaire au mode confocal. On résout parfaitement toutes les structures de l'échantillon, alors que les plus petits disques ont un diamètre de 500 nm. Les disques de gauche ont l'air écrasés suivant l'horizontale, ce qui est dû à l'hystérésis du scanner piézoélectrique. La résolution estimée sur un des fronts montant est d'environ 130 nm, on est bien en régime de résolution sub-longueur d'onde.

L'optique en champ proche "standard" est donc aisée avec ce microscope, mais ce n'est pas son application principale.

Détection de fluorescence d'objets uniques

Le microscope est destiné à l'observation de la fluorescence d'objets peu lumineux, par exemple des billes de polystyrène dopées avec des colorants fluorescents, de 20 nm de diamètre[31]. Le colorant utilisé dans ces billes est propriété du fabricant, et n'est donc pas communiqué avec exactitude. La

[31]Billes de chez Molecular Probes, Inc. , Fluorspheres "carboxylate-modified microscpheres, yellow-green fluorescent (505/515), cat N° F-8888

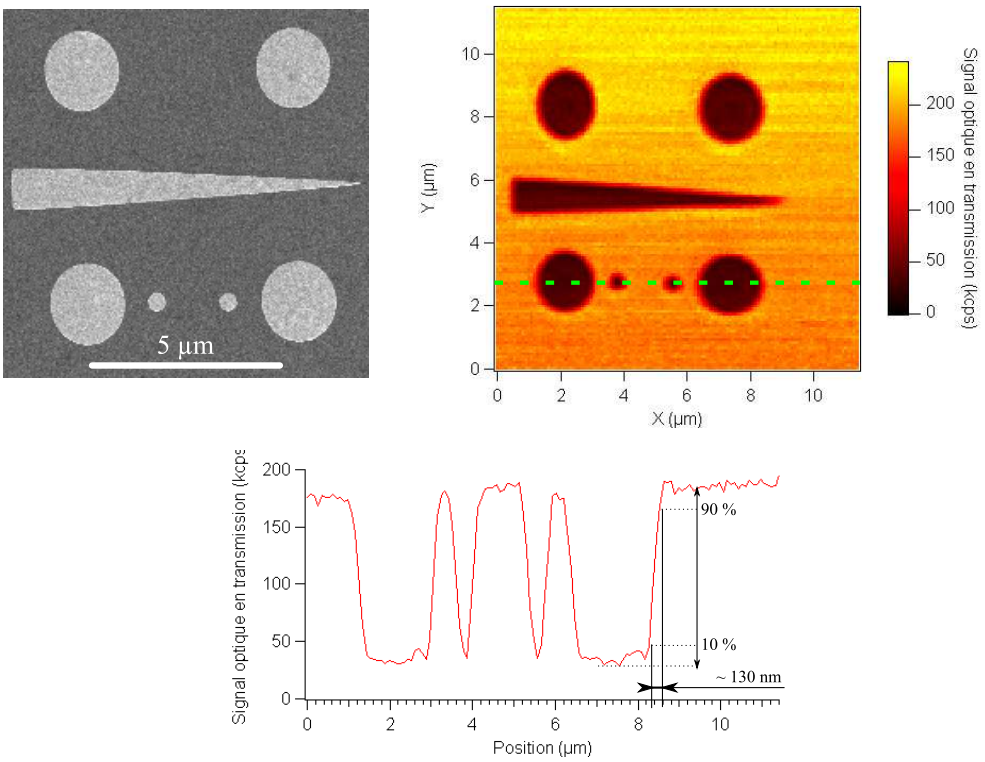

FIG. 3.17 – Image d'une structure test, en NSOM en transmission. **En haut à gauche** : cliché MEB de la structure utilisée. **En haut à droite** : image optique en transmission de la structure. Image de 11,5×11,5 μm^2, 128×128 px^2, intégration de 10 ms par pixel. L'éclairage se fait par la pointe, avec la raie à 647 nm du laser. La lumière est collectée par l'objectif de microscope. **En bas** : profil pris au niveau de la droite en pointillés sur l'image optique. On peut y estimer la résolution à une valeur de 130 nm.

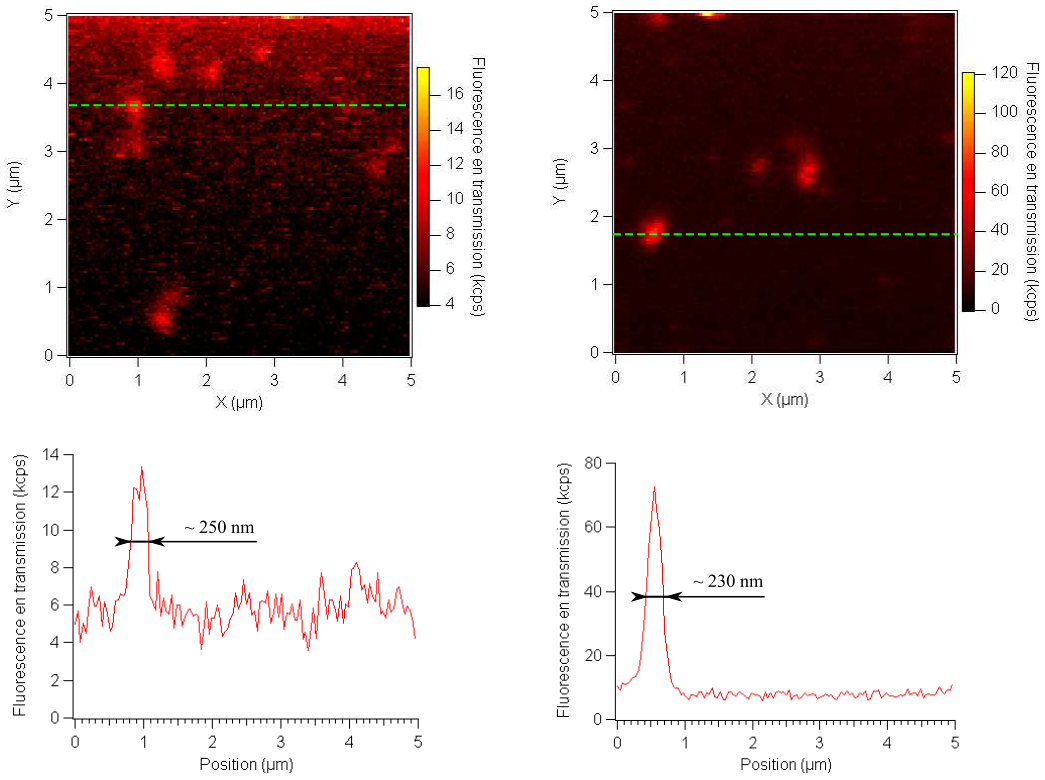

FIG. 3.18 – Détection de fluorescence en NSOM en transmission. Imagerie de billes de latex de 20 nm dopées avec un fluorophore. Les deux images sont prises sur des zones différentes de l'échantillon. Images de 5×5 μm^2, 128×128 px^2, temps d'intégration de 10 ms par pixel. Excitation à 458 nm, fluorescence filtrée entre 500 et 590 nm. Les profils du bas sont pris au niveau des lignes en pointillés sur les images. Les valeurs indiquées sur les profils sont les largeurs à mi-hauteur de l'image d'une bille, donnant une estimation de la résolution, qui est de l'ordre de 230 nm dans les cas présentés.

raie de fluorescence s'étale cependant autour de 515 nm, et est très large (plus de la centaine de nanomètres de largeur à mi-hauteur).

Comme premiers tests du microscope NSOM, nous avons réparti de telles billes sur une lamelle de verre, comme décrit plus haut, pour les imager avec une pointe métallisée. L'échantillon est éclairé par la pointe, à 458 nm. La fluorescence est filtrée entre 500 et 590 nm. L'imagerie donne des résultats tels que ceux présentés figure 3.18.

On observe des objets dont l'image est un spot lumineux, de largeur à mi-hauteur inférieure à 250 nm, on est une fois de plus dans le régime sub-longueur d'onde.

3.4.4 NSOM en collection

En plus du mode en transmission, nous avons ajouté la possibilité de détecter la lumière collectée par la pointe, ce qui nous permet de travailler sur des échantillons opaques. De plus, il sera intéressant de pouvoir détecter la fluorescence issue de l'objet attaché à une sonde active, en collection par la pointe, pour certaines applications. D'un point de vue de l'imagerie, c'est la collection par la pointe qui a donné les résultats les plus esthétiques et les mieux résolus spatialement en NSOM standard.

En revanche, il faudra noter que pour travailler en réflexion, utiliser une pointe métallisée va être très difficile. En effet, les pointes métallisées ont une transmission au niveau de l'ouverture au mieux du pourcent, pour des grandes ouvertures. L'expérience a montré que les pointes non métallisées, fabriquées à partir de fibre optique qu'on a simplement attaquée chimiquement, donnent de bien meilleurs résultats.

En réflexion

La figure 3.19 présente un ensemble de données acquises en un seul balayage de la structure test présentée figure 3.17. Dans ce cas, nous avons utilisé une pointe optique non métallisée pour réaliser les images.

Le but de cette expérience était de déterminer si on était capable d'imager la structure en collectant la lumière par la pointe. La géométrie de notre montage expérimental au niveau de l'injection de lumière dans la pointe (cf. figure 3.6) a imposé l'utilisation de la raie à 514 nm de notre laser. En effet pour cette longueur d'onde, le miroir dichroïque MD a une transmission voisine de 50%. Cela nous permet de renvoyer une partie de la lumière du bras principal du montage vers l'injecteur de fibre, tout en autorisant une partie de la lumière revenant par la pointe à atteindre l'injecteur de détection. Idéalement, pour une application où on détecte à la longueur d'onde d'excitation

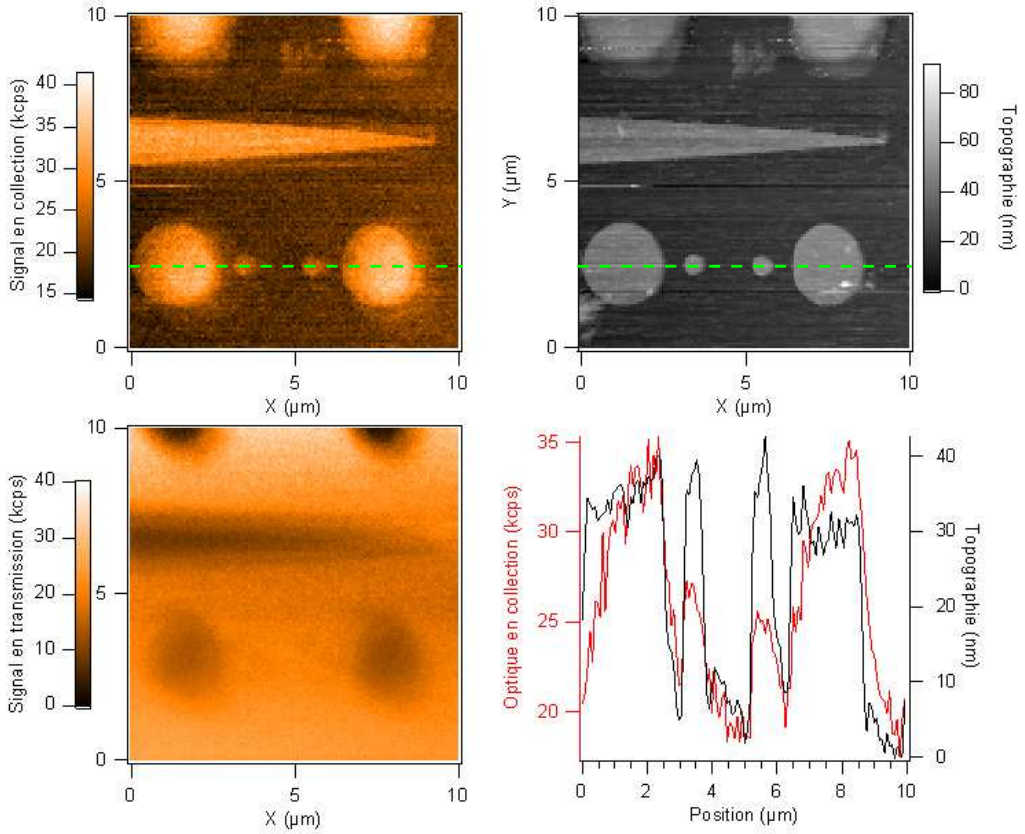

FIG. 3.19 – NSOM en mode collection de lumière par la pointe, en réflexion. Imagerie de la l'échantillon test présenté figure 3.17. Images de 10×10 μm^2, 128×128 px^2. Temps d'intégration de 30 ms par pixel. **Haut gauche** : signal optique collecté par la pointe. **Haut droite** : topographie de l'échantillon (obtenue par forces de cisaillement). **Bas gauche** : signal optique en transmission. **Bas droite** : profils pris sur les images du haut au niveau des lignes pointillées.

comme ici, l'utilisation d'un cube semi-réfléchissant en lieu et place de MD serait plus adaptée. N'en ayant pas au moment de l'expérience, nous sommes restés sur la solution du miroir dichroïque à 458 nm.

Aucun filtre n'est placé entre le miroir dichroïque et la détection, puisque l'on détecte à la longueur d'onde d'excitation. En revanche, cela signifie que la lumière réfléchie à l'entrée de la fibre d'injection va pouvoir se coupler avec le détecteur : pour minimiser cet effet, on place un polariseur entre le miroir dichroïque et l'injecteur de détection. On coupe au mieux la lumière réfléchie, qui est polarisée rectilignement comme le faisceau laser lui même, avec le polariseur. Les résidus de la lumière d'excitation réfléchie à ce niveau sont à l'origine du fort bruit de fond sur l'image optique en collection (15 kcps environ sur la figure 3.19, haut gauche).

On obtient cependant un excellent contraste entre la partie de l'échantillon qui est transparente - la lamelle de verre - et la partie réfléchissante - les structures d'or. La topographie ainsi que l'optique en collection présentent une résolution meilleure que 80 nm : le passage du verre à l'or se fait sur une distance inférieure à un pixel, et le pixel représente 78 nm sur ces images. Ceci est du au fait que pour les pointes non métallisées et non grossies au MgF_2, l'extrémité présente un rayon de courbure de l'ordre de 30 nm. L'image en transmission, en bas à gauche, est donnée à titre comparatif. Elle est obtenue sans intercaler de filtre entre l'objectif de microscope et la détection. Elle est bien moins résolue que l'image en collection, et même que l'image 3.17 obtenue en transmission avec une pointe métallisée : on ne voit pas du tout les petits disques de 500 nm du bas. Cela s'explique par le fait que la pointe utilisée ici n'étant pas métallisée, de la lumière s'échappe de la pointe tout au long de son extrémité : l'image en transmission rend nécessairement compte de la contribution de cette lumière parasite issue d'une zone étendue sur plusieurs centaine de microns le long de la pointe, alors que dans le cas de la pointe métallisée, la lumière est intégralement issue de l'ouverture optique, qui est de dimension sub-longueur d'onde.

En topographie comme en optique en collection, la résolution spatiale est ici inférieure à 100 nm.

Fluorescence

La détection de fluorescence d'objets uniques a été plus délicate. Nous souhaitions détecter la luminescence de nanocristaux uniques en collection par la pointe. Pour ce faire, on utilise la raie à 458 nm du laser en excitation, toujours avec le même miroir dichroïque à 458 nm en MD. Comme il s'agit d'une application de fluorescence, nous plaçons un filtre passe bande (542-622 nm) à la place du polariseur : il coupe la lumière d'excitation réfléchie

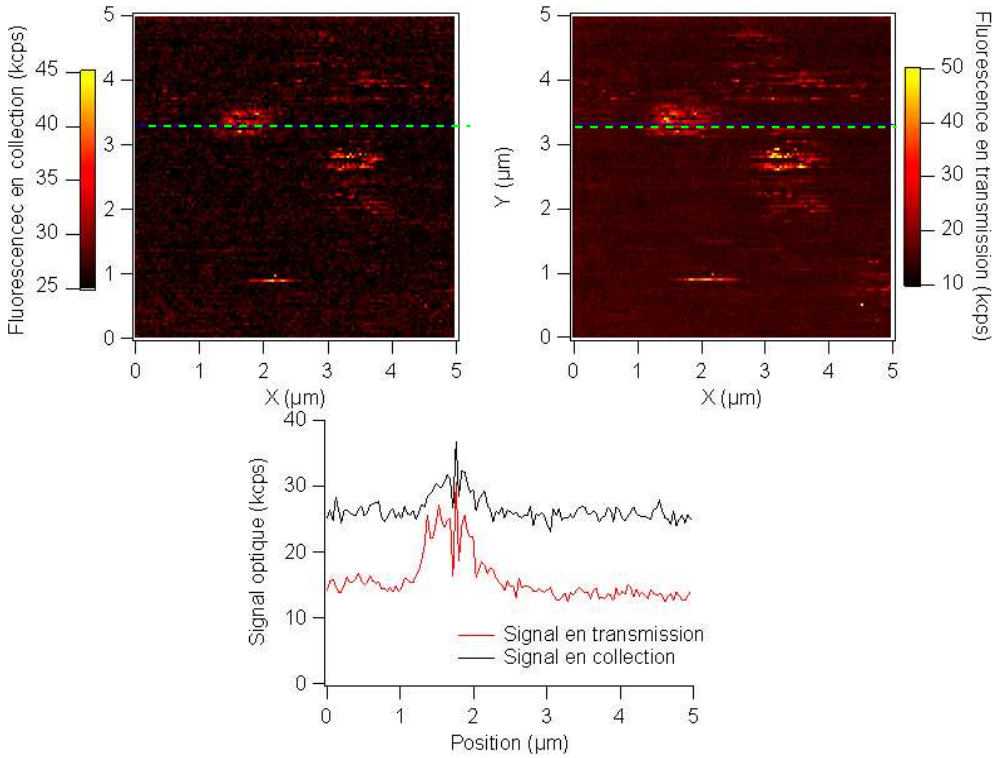

FIG. 3.20 – Collection de fluorescence de nanocristaux uniques par la pointe. **Haut gauche** : signal en collection par la pointe. **Haut droite** : signal en transmission. **Bas** : profils pris sur les images du haut au niveau des lignes en pointillés.

en entrée de la fibre d'injection, ainsi que ce qui pourrait éventuellement revenir par la pointe elle même. La pointe utilisée ici est non métallisée. La voie en transmission est équipée comme la voie en collection dans ce cas : filtre dichroïque à 458 nm puis filtre passe bande 542-622 nm. Les images ont été réalisées sur un échantillon de nanocristaux répartis sur une lamelle de quartz, comme décrit dans le cas du confocal.

C'est en mettant en place cette expérience que nous avons remarqué la fluorescence du gel d'indice présent dans le dispositif de couplage entre la pointe et la fibre d'injection. Cette fluorescence est bien plus marquée en collection qu'en transmission, nous avons été obligés de retirer ce gel d'indice pour obtenir les images de fluorescence présentées figure 3.20. Les deux images présentées ont été acquises simultanément.

On observe nettement le clignotement caractéristique des nanocristaux uniques sur les images. L'image en collection présente un moins bon rapport signal sur bruit que l'image en transmission, mais en contrepartie semble mieux résolue. Quoi qu'il en soit, ces images démontrent notre capacité à détecter des objets uniques en collectant la lumière par la pointe.

En résumé

A mon arrivée dans l'équipe de Serge Huant, le microscope optique en champ proche présent était adapté à des fonctionnements à très basse température, mais peu adapté à des études de particules fluorescentes uniques à température ambiante. Dans le cadre d'un projet commencé par mon prédécesseur, le centre d'intérêt de la partie champ proche de l'équipe a été déplacé vers la réalisation de sondes actives. Pour la caractérisation et la mise en oeuvre de telles sondes, un microscope adapté aux fonctionnements à température ambiante et à grande efficacité de collection de lumière était requis. Une configuration sur la base d'un microscope inversé a été retenue, ma thèse a été l'occasion de monter ce microscope.

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, ce microscope est polyvalent : doté d'une voie confocale, il permet l'étude de particules fluorescentes uniques, autant sur le plan spectral que sur le plan temporel. Dans ce mode de fonctionnement la résolution est limitée par la diffraction, mais l'observation des objets se fait avec une efficacité de collection élevée et de bons rapports signal sur bruit.

A cette voie confocale s'ajoute bien sûr le mode NSOM, qui peut travailler en transmission comme en collection par la pointe, permettant dans les deux cas l'étude d'objets uniques, mais aussi l'étude d'objets opaques par la voie de collection.

Comme nous le verrons dans le prochain chapitre, ce microscope permet

aussi de caractériser des sondes actives directement avant leur utilisation dans des expériences d'imagerie. Le microscope rentre bien dans le cahier des charges défini au début de ce chapitre.

Chapitre 4

Imagerie avec un nanocristal unique

Sommaire

4.1 Nanocristaux 112

4.1.1 Introduction 112

4.1.2 Synthèse des nanocristaux semiconducteurs 120

4.1.3 Propriétés optiques des nanocristaux 124

4.2 Imagerie avec un nanocristal unique 132

4.2.1 Réalisation de la sonde active 132

4.2.2 Résultats avec une forte concentration de nanocristaux 135

4.2.3 Résultats avec peu de nanocristaux 136

4.2.4 Résultats avec un nanocristal unique 140

La construction du microscope achevée, nous avons pu nous pencher sur l'utilisation de sondes actives dans des expériences d'imagerie.

Pour réaliser nos sondes actives, nous avons initialement choisi d'utiliser des nanocristaux semiconducteurs. En effet, les sondes actives réalisées jusqu'alors présentent certains désavantages : nécessité de travailler à très basse température pour les colorants organiques [18], localisation aléatoire de la source de lumière dans un cristal de relativement grande dimension pour les centres N-V dans le diamant [20], ou une microparticule de verre dopée par des terres rares [23]. Les nanocristaux semiconducteurs permettent eux de travailler à température ambiante, et sont de dimension intrinsèquement nanométrique. De plus leur luminescence est très efficace : il est aisé de les observer au niveau de la particule unique dans un dispositif de microscopie confocale tel que celui décrit ci-avant. Un nanocristal semiconducteur a sa raie

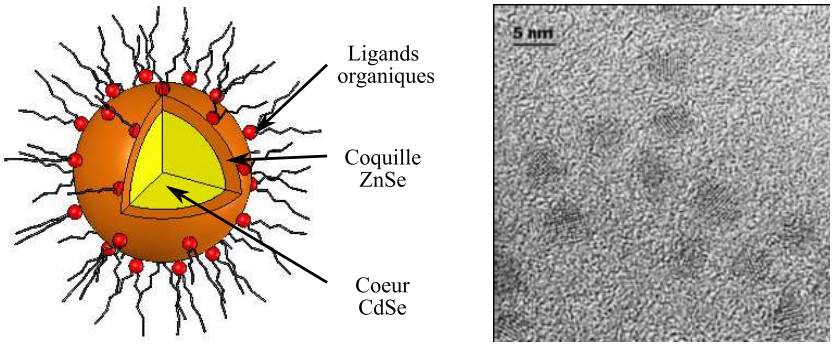

FIG. 4.1 – Structure des nanocristaux utilisés durant ma thèse. **A gauche** : un coeur sphérique d'un semiconducteur à faible gap est entouré d'une coquille de semiconducteur avec un gap plus important, le tout est recouvert de ligands limitant l'agrégation des particules en phase liquide. **A droite**, cliché en microscopie électronique à transmission à haute résolution de nanocristaux de CdSe/ZnSe, réalisé par F. Chandezon [50].

d'émission qui dépend de son diamètre, ce qui permet d'avoir accès à tout le spectre visible. Toutes ces qualités font des nanocristaux semiconducteurs des candidats appropriés à la fabrication de sondes actives. Malheureusement, à ces comportements intéressants s'ajoutent clignotement et blanchiment, qui rendent les expériences délicates, ainsi que nous pourrons le constater dans ce chapitre.

Ce chapitre se concentre sur les nanocristaux semiconducteurs et leur utilisation pour effectuer de l'imagerie avec une sonde active. Dans un premier temps, nous présenterons plus en détails les nanocristaux semiconducteurs, leur synthèse et leurs propriétés physiques. Ensuite nous décrirons les détails expérimentaux de la fabrication d'une sonde active à partir de ces nanocristaux, et nous terminerons en présentant les images obtenues avec de telles pointes.

4.1 Nanocristaux

4.1.1 Introduction

Les nanocristaux que nous avons utilisés tout au long de ma thèse ont une structure similaire à celle décrite figure 4.1 : ce sont des nanocristaux dits coeur/coquille, où un coeur de semiconducteur à faible gap est enrobé d'une coquille de semiconducteur à plus grand gap.

L'intérêt principal des nanocristaux semiconducteurs provient du fait

qu'ils allient deux aspects de la physique qui ne se côtoient que depuis le développement des nanotechnologies. Premièrement, ils possèdent les propriétés optiques d'un semiconducteur, qui découlent de l'existence d'une bande interdite dans les niveaux énergétiques accessibles aux électrons du cristal. Ensuite, leur dimension nanométrique induit un confinement quantique des porteurs dans le cristal, ce qui se traduit en une forte dépendance des propriétés physiques de la particule avec sa taille.

Bande interdite, exciton

Dans tout solide, les électrons s'organisent en bandes d'énergie, séparées par des valeurs d'énergie pour lesquelles aucun état électronique n'est autorisé : ce sont les bandes interdites. Ces bandes interdites apparaissent à cause des interactions entre les électrons et le réseau des ions du solide [51]. Les propriétés électroniques d'un solide proviennent en grande partie de la façon dont les électrons remplissent les différentes bandes d'énergies : il ne peut être conducteur que si les électrons sont localisés dans une bande partiellement vide. Ainsi, un solide est isolant lorsque les électrons remplissent intégralement une bande de basse énergie, et que la bande la plus proche est située à une valeur d'énergie trop élevée pour qu'ils puissent y passer par excitation thermique par exemple. Un solide a un comportement métallique si tous les électrons sont localisés dans une bande de basse énergie, sans la remplir. Le cas qui nous intéresse est l'intermédiaire entre l'isolant et le métal : un solide isolant à basse température, mais dont les électrons peuvent être excités vers la bande libre la plus proche par agitation thermique, ou dont la bande d'énergie occupée peut partiellement se vider à cause de la présence de dopants appropriés (accepteurs). Le dernier cas de figure est celui des semiconducteurs de type n qui sont dopés de telle façon que la première bande libre est occupée par des électrons. La bande totalement remplie à basse température est appelée *bande de valence* (cf. figure 4.2.a, qui présente une structure de bande d'un semiconducteur à gap direct). Elle est séparée de la bande immédiatement voisine, *appelée bande de conduction*, par une *bande interdite*, ou gap, de largeur E_g.

Un semiconducteur est caractérisé par la largeur de sa bande interdite. Nous sommes principalement intéressés par ses propriétés optiques, et le gap du semiconducteur en détermine une grande part. Par exemple, comme aucun état n'est accessible aux électrons dans le gap, le matériau est transparent aux rayonnements lumineux d'énergie inférieure à E_g.

En revanche, si l'on illumine le matériau avec un rayonnement d'énergie supérieure à E_g, un électron de la bande de valence peut absorber le photon incident pour passer dans la bande de conduction. Il laisse alors un *trou* dans

la bande de valence : un état non occupé. Ce trou se comporte comme une charge positive. De charges opposées, électron et trou s'attirent par interaction coulombienne et forment un exciton qui pourra se recombiner après un certain temps, sa durée de vie, de l'ordre d'une nanoseconde typiquement. Cependant, avant de se recombiner, électron et trou relaxent le long de leurs bandes respectives (en perdant leur énergie sous forme de phonons), pour se retrouver respectivement dans l'état de plus basse énergie de la bande de conduction et dans l'état de plus haute énergie (qui est le plus stable pour le trou) de la bande de valence. Cette relaxation se fait avec des temps caractéristiques inférieurs au temps nécessaire à l'exciton pour se recombiner (de l'ordre de quelques picosecondes). Pour cette raison, la recombinaison se fait en libérant une énergie proche de E_g. Ce processus peut générer un photon qui est d'énergie voisine de E_g, mais plus faible. En effet, l'énergie de recombinaison d'un exciton est plus petite que E_g car l'interaction entre l'électron et le trou est stabilisante.

Confinement quantique

Un problème très générique en mécanique quantique est celui de la particule dans un puits de potentiel. La figure 4.2.b illustre ce cas d'école : imaginons qu'une particule, un électron par exemple, se trouve en présence d'un puits de potentiel carré. On se contentera de raisonner pour le moment à une dimension. Le puits a une largeur L, et est centré en $x = 0$. On prend comme origine des énergies le fond du puits de potentiel.

Nous nous intéressons aux valeurs des énergies accessibles à l'électron. Pour les trouver, il faut résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\mathcal{H} \cdot \psi(x) = E \cdot \psi(x) \ , \tag{4.1}$$

avec $\mathcal{H}$ le hamiltonien du système, $\psi(x)$ la fonction d'onde de la particule et E son énergie. Dans le cas présent, l'électron n'est soumis à aucune influence extérieure, son hamiltonien ne prend donc en compte que son énergie cinétique et le potentiel dans lequel il évolue :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \tag{4.2}$$

Ici $\hbar$ est la constante de Planck réduite et m_e la masse de l'électron.

Pour simplifier le raisonnement, on prend les barrières du puits de potentiel infinies. Il en découle qu'il n'est plus nécessaire de s'intéresser qu'à ce qui se passe dans le puits, et que la fonction d'onde doit être nulle au niveau des barrières : $\psi(-L/2) = \psi(L/2) = 0$. Entre $-L/2$ et $L/2$, l'équation de Schrödinger devient donc :

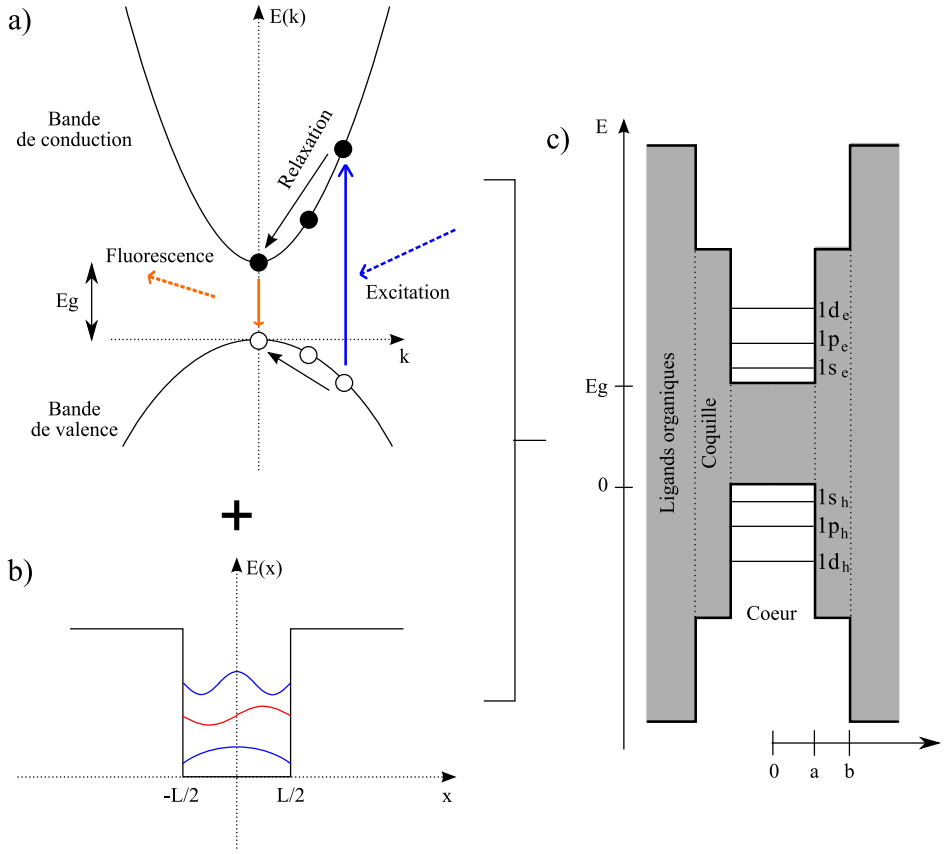

FIG. 4.2 – Schémas de principe de la structure énergétique des nanocristaux semiconducteurs : **a)** les électrons d'un semiconducteur massif se répartissent en bandes. La bande de plus haute énergie remplie à très basse température est la bande de valence. Elle est séparée de la bande suivante, ou bande de conduction, par une bande interdite de largeur E_g. Une telle structure permet la création d'excitons sous illumination d'énergie supérieure à E_g. Ces excitons peuvent, par recombinaison, émettre de la lumière à une énergie proche de E_g. **b)** Confinement quantique. Les niveaux d'énergie accessibles à une particule confinée dans un puits de potentiel sont discrets, et l'énergie du niveau fondamental est liée à la largeur du puits. En bleu et rouge sont représentés les trois premiers états énergétiques électroniques $1s_e$, $1p_e$ et $1d_e$ **c)** Un nanocristal semiconducteur combine ces deux propriétés.

$$-\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{E \cdot 2m_e}{\hbar^2} \cdot \psi(x) \tag{4.3}$$

Cette équation différentielle admet des solutions en $\psi(x) = \exp(ikx)$ et $\psi(x) = \exp(-ikx)$ avec $k = \sqrt{\frac{E \cdot 2m_e}{\hbar^2}}$, et donc toute combinaison linéaire de ces solutions, notamment les solutions en $\psi(x) = \cos(kx)$ et $\psi(x) = -i\sin(kx)$. Ce sont les conditions aux limites qui régissent la quantification des niveaux d'énergie dans ce cas, et qui donnent naissance à la propriété que l'on veut mettre en évidence : la dépendance des niveaux énergétiques avec la largeur du puits de potentiel. En effet, pour satisfaire les conditions aux limites, dans le cas des fonctions paires ($\cos(kx)$) il faut que :

$$\cos\left(-k\frac{L}{2}\right) = \cos\left(k\frac{L}{2}\right) = 0 \ . \tag{4.4}$$

On a donc :

$$kL = n\pi \ , \tag{4.5}$$

avec $n = 1, 2, 3....$ On en tire les valeurs possibles de l'énergie :

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2m_e L^2} \tag{4.6}$$

Le traitement pour les fonctions d'ondes antisymétriques est similaire. Notons que cette énergie est prise à partir du fond du puits de potentiel. L'énergie du premier niveau stationnaire de l'électron, ou état fondamental, dans un tel puits de potentiel infini est donc proportionnelle à $1/L^2$. Plus le puits sera étroit, plus l'énergie du fondamental sera élevée. Ainsi, le simple fait d'obliger notre particule à se trouver dans un volume restreint en augmente l'énergie...

Énergie d'un exciton, taille caractéristique

Fabriquer des petites particules de semiconducteurs permet de combiner les deux propriétés vues ci-dessus : la possibilité de créer des excitons qui peuvent générer de la fluorescence, tout en contrôlant l'énergie des dits excitons, en agissant sur la taille de la particule. Penchons nous sur la question suivante : quel régime de taille doit-on atteindre pour voir apparaître des effets de confinement intéressants ?

Il semble évident que la réponse est liée à l'extension spatiale de l'exciton, dit autrement au volume occupé par la paire électron-trou dans le solide.

Si la particule présente des dimensions comparables ou inférieures à l'extension spatiale d'un exciton du cristal massif, on verra apparaître des effets de confinement.

Il se trouve qu'un exciton peut être traité en mécanique quantique comme un atome d'hydrogène, avec une approximation très bonne. En effet, un exciton est constitué d'un électron et d'un trou, qui interagissent *via* une interaction coulombienne donnant naissance à un potentiel en

$$V_{exc} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\left|\vec{r_e} - \vec{r_h}\right|}\ , \tag{4.7}$$

où $\vec{r_e}$ et $\vec{r_h}$ indiquent respectivement la position de l'électron et du trou (*hole* en anglais, d'où l'indice h), ϵ la constante diélectrique du semiconducteur considéré. Le signe de ce potentiel est négatif, le trou étant considéré comme portant une charge positive : cette interaction est stabilisatrice. Le hamiltonien de l'exciton doit prendre en compte l'énergie cinétique de l'électron et du trou, ainsi que les interactions avec le réseau en plus de cette attraction coulombienne :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\left|\vec{r_e} - \vec{r_h}\right|} \tag{4.8}$$

Les deux premiers termes sont respectivement liés à l'énergie cinétique de l'électron et du trou. Les interactions avec le réseau cristallin n'apparaissent pas de façon explicite, mais sont présentes : m_i^* représente la masse effective du porteur i due à la courbure de la bande d'énergie dans laquelle il évolue. Il s'agit d'une fraction de la masse de la particule correspondante au repos (problème traité dans les ouvrages de physique du solide, voir [52, 51] par exemple). De plus, l'énergie de l'exciton sera exprimée à partir de la largeur de la bande interdite.

En introduisant la position relative $\vec{r}$ de l'électron et du trou, ainsi que la position du centre de masse $\vec{R}$

$$\vec{r} = \vec{r_e} - \vec{r_h}, \quad \vec{R} = \frac{m_e^*\vec{r_e} + m_h^*\vec{r_h}}{m_e^* + m_h^*}, \tag{4.9}$$

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

$$M = m_e^* + m_h^*, \quad \mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}, \tag{4.10}$$

on peut réécrire le hamiltonien sous la forme suivante :

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon\vec{r}}. \tag{4.11}$$

Le premier terme est le hamiltonien d'une particule libre de masse M, alors que les deux suivant correspondent à une particule de masse μ soumise à une force centrale électrostatique. Le traitement du second terme peut être mené comme pour l'atome d'hydrogène : le hamiltonien de ces deux systèmes est semblable, voir [53], page 801 et suivantes ou complément sur les systèmes hydrogénoïdes p. 815 et suivantes.

Notamment, dans l'atome d'hydrogène, on peut définir la distance moyenne entre l'électron et le proton, dit *rayon de Bohr*. Pour l'atome d'hydrogène, le rayon de Bohr, a_B^H, vaut 0.529 Å. Dans notre cas, la distance moyenne effective entre trou et électron, a_B^{exc}, vaut :

$$a_B^{exc} = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{\epsilon m_e}{\mu} \cdot a_B^H. \tag{4.12}$$

C'est à a_B^{exc} qu'il faut comparer la taille du nanocristal pour déterminer l'importance des effets de confinement. Pour simplifier l'écriture, on pose $R_y^{exc} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon a_B^{exc}} = \frac{\mu R_y^H}{m_e\epsilon^2}$. Cette énergie de Rydberg effective de l'exciton R_y^{exc} est une fois de plus posée en parallèle avec l'atome d'hydrogène, pour lequel l'énergie de Rydberg $R_y^H = 13.6\,eV$ est l'énergie nécessaire pour ioniser l'atome.

Finalement, on tire du hamiltonien 4.11 les bandes d'énergies suivantes :

$$E_n^{exc}\left(\vec{k}\right) = E_g - \frac{R_y^{exc}}{n^2} - \frac{\hbar^2\left|\vec{k}\right|^2}{2M}\ , \tag{4.13}$$

avec $\vec{k} = \vec{k_e} - \vec{k_h}$. Cette expression nous donne la relation de dispersion de l'énergie d'un exciton dans un semiconducteur massif, de constante diélectrique ϵ. Elle permet de mettre en évidence un point abordé brièvement plus haut : les excitons créés pour des faibles valeurs de $\vec{k}$ ont une énergie plus faible que la largeur de la bande interdite E_g, à cause de leur interaction stabilisatrice contenue dans le second terme. L'énergie est quadratique par rapport à $\vec{k}$.

Nanocristaux semiconducteurs : les excitons confinés

Nous avons donc obtenu une expression du rayon de Bohr effectif des excitons dans un semiconducteur massif : l'équation 4.12. Les nanocristaux que nous avons utilisés tout au long de ma thèse présentent une structure schématisée figure 4.1 : un coeur de semiconducteur à petit gap est enrobé d'une coquille de plus grand gap, le tout entouré de ligands organiques. La structure énergétique qui en résulte est présentée figure 4.2.c. Dans cette

structure, électrons et trous sont confinés dans le coeur à cause de la barrière énergétique formée par la coquille.

Dans tous les nanocristaux utilisés au cours de ma thèse, le coeur était en CdSe, semiconducteur présentant les grandeurs physiques suivantes à température ambiante : $m_e^* = 0,13\, m_e$, $m_h^* = 0,74\, m_e$, $E_g = 1,74$ eV et $\epsilon_{CdSe} = 9,5$, avec m_e la masse d'un électron au repos [51], ce qui nous donne dans ce cas $a_B^{exc} = 5,6$ nm. Il faut donc que le coeur du nanocristal soit d'un diamètre comparable à 5,6 nm pour présenter des propriétés dépendantes du confinement :

Si a est le diamètre du coeur du nanocristal, le confinement est faible pour $a \gg a_B^{exc}$, et fort pour $a \ll a_B^{exc}$.

Confinement faible

Dans le cas $a \gg a_B^{exc}$, les bandes que l'on retrouve dans le semiconducteur massif se transforment en niveaux d'énergies discrets : le dernier terme de l'énergie de l'exciton (équation 4.13) devient quantifié pour prendre en compte les conditions aux limites imposées par le confinement, mais les autres termes ne sont pas modifiés. Notamment l'énergie d'interaction électron - trou ne change pas. En raisonnant sur une boite quantique sphérique à barrières infinies, on arrive à l'expression de l'énergie suivante [54] :

$$E_{n,m,l} = E_g - \frac{R_y^{exc}}{n^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{m,l}^2}{2Ma^2}. \tag{4.14}$$

Dans l'équation 4.14, $\chi_{m,l}$ représente le m-ième zéro de la fonction de Bessel sphérique d'ordre l. L'état fondamental pour les excitons dans ce système a une énergie donnée pour le cas $n = 1$, $m = 1$ et $l = 0$, et vaut :

$$E_{1,1,0} = E_g - \frac{R_y^{exc}}{n^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2}. \tag{4.15}$$

On voit clairement apparaître la dépendance en $1/a^2$ de cette énergie, qui est l'énergie minimale qu'il faudra fournir au nanocristal pour qu'un exciton se forme en son sein (si on néglige tout processus faisant intervenir des phonons du réseau).

Confinement fort

Les nanocristaux que nous avons utilisés pendant ma thèse étaient plutôt d'un diamètre inférieur à 5 nm : leurs excitons sont dans un régime de confinement fort. On peut dans ce cas considérer que les effets de confinement sont prépondérants sur l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou de l'exciton. On traite alors le problème comme si électron et trou étaient

des particules libres non corrélées de masses respectives m_e^* et m_h^*. Le terme d'énergie cinétique lié à l'exciton devient alors :

$$E_{m,l} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{m,l}^2}{2m_e^* a^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{m,l}^2}{2m_h^* a^2} = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{m,l}^2}{2\mu a^2} \tag{4.16}$$

Ici l'exciton se comporte comme une particule de masse μ confinée dans un espace sphérique, alors que dans un cas de confinement faible, il se comporte comme une particule de masse M dans un même espace (cf. équation 4.14). Dans le cas présent, l'interaction coulombienne n'en reste pas moins à prendre en compte : différents auteurs l'ont fait avec différentes approches [55, 56]. En la traitant de façon perturbative, ils arrivent à une expression de l'énergie de l'état fondamental en :

$$E_{1,1,0} = E_g + \pi^2 \left(\frac{a_B^{exc}}{a}\right)^2 R_y^{exc} - 1,786 \left(\frac{a_B^{exc}}{a}\right) R_y^{exc} - 0,248 R_y^{exc}. \tag{4.17}$$

Le niveau fondamental d'énergie de l'exciton présente une fois de plus une dépendance en $1/a^2$.

Le traitement du cas intermédiaire, pour $a \in [a_H^{exc}, 4a_H^{exc}]$, nécessite de résoudre l'équation de Schrödinger numériquement.

Quoi qu'il en soit, les niveaux énergétiques d'un exciton dans un nanocristal se comportent qualitativement comme ceux de l'électron dans l'atome d'hydrogène, auquel on a ajouté la possibilité de régler la valeur de l'énergie de l'état fondamental, en changeant la taille du coeur du nanocristal. Pour cette raison on parle souvent d'atome artificiel.

4.1.2 Synthèse des nanocristaux semiconducteurs

La fabrication des nanocristaux semiconducteurs se fait principalement par voie chimique, en phase liquide, pour réaliser des solutions colloïdales. Ce type de synthèse se classe selon deux grandes catégories [50] :

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 [57]. 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 gouttelettes 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 [58, 59].

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 [60, 61] et en micelles inverses [62, 63, 64].

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 [65]. 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 idéal, 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 [66].

– 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 [67].

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

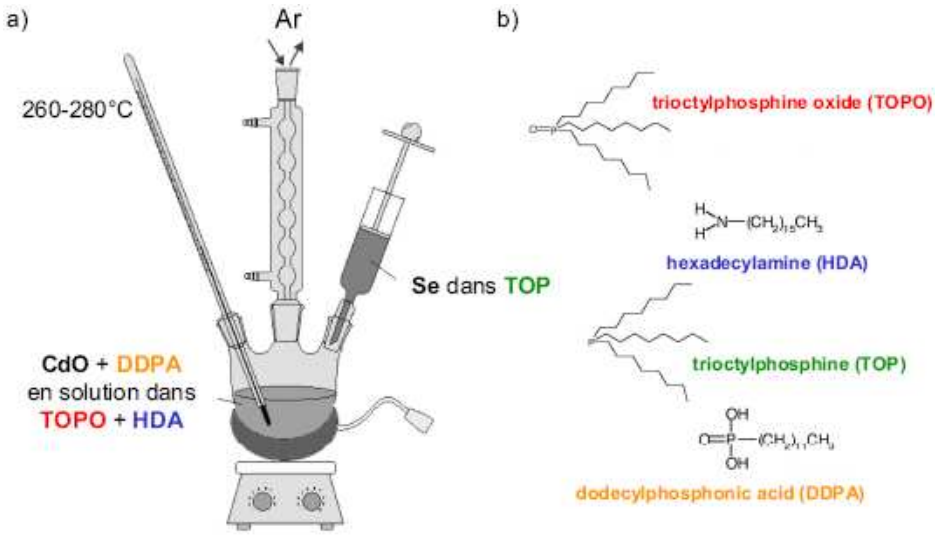

FIG. 4.3 – **a)** Principe de la synthèse de nanocristaux par précurseurs inorganiques. **b)** représentation chimique des molécules utilisées au cours de la synthèse.

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 [68, 69, 70] et par synthèse par précurseurs inorganiques [71, 72, 73].

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). La préparation des solutions colloïdales de nanoparticules est réalisée par Peter 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 [74] : l'oxyde de cadmium (CdO) et la poudre de sélénium sont utilisés comme précurseurs. Le principe de la synthèse est schématisé sur la figure 4.3.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 température, 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).

Si le temps de synthèse devient très grand, il se produit une autre phase appelée phase de maturation d'Ostwald [75] : 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, . . .).

Synthèse de la coquille

La présence d'une coquille semiconductrice recouvrant le coeur de la nanoparticule améliore de façon significative ses propriétés 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 [76]. 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 [1] 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 coeur lors de la

[1] 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.

croissance, principale cause de l'existence de centres de recombinaison non radiatifs. Dans notre cas, le coeur des nanocristaux est recouvert d'une à deux monocouches de ZnSe et de ZnS. La croissance de la coquille autour du coeur 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 coeur 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 coeur/coquille présente à sa surface des ligands organiques (figure 4.1). Ceux-ci facilitent la mise en solution des nanoparticules dans plusieurs solvants organiques (toluène, heptane, chloroforme. . .) et empêchent la formation d'agrégats. 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, . . .). Le lecteur intéressé trouvera une description approfondie des ligands dans la référence [77].

4.1.3 Propriétés optiques des nanocristaux

Nous venons de voir au cours des paragraphes précédents en quoi la taille des nanocristaux semiconducteurs régit les niveaux d'énergies accessibles à un exciton créé par photoabsorption, ainsi que les méthodes de synthèse utilisées pour les produire. Voyons maintenant plus en détails les propriétés de fluorescence de ces particules.

Fluorescence et taille

D'un point de vue esthétique, les nanocristaux sont étonnants pour la pureté de la lumière qu'ils émettent. La figure 4.4.d présente l'aspect de solutions colloïdales de nanocristaux de tailles différentes sous éclairage UV. Le reste de la figure 4.4 présente les spectres d'absorption et de fluorescence pour les trois solutions présentées, illustrant très bien la dépendance de ces propriétés avec la taille de la particule.

Plus le nanocristal est petit, plus sa fluorescence se fait vers les hautes énergies, vers le bleu, comme nous l'avons vu ci-avant. En théorie, la fluores-

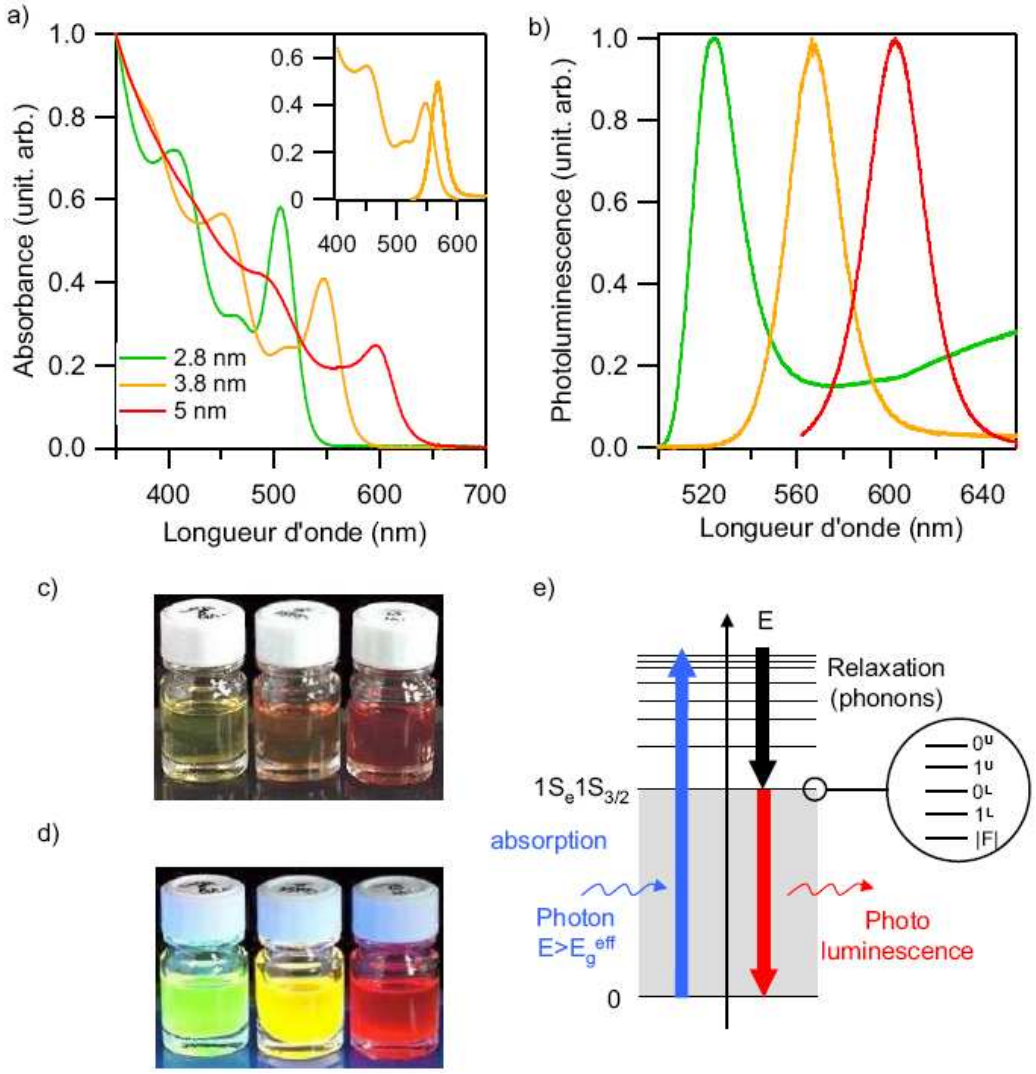

FIG. 4.4 – Absorption et fluorescence de nanocristaux : effets de la taille. **a)** spectres d'absorption de solutions colloïdales de nanocristaux de CdSe/ZnSe de tailles de coeur différentes : 2,8 nm (vert), 3,8 nm (jaune), 5 nm (rouge). Encart : visualisation du décalage de Stokes pour la solution de nanocristaux de taille 3,8 nm. **b)** spectres de luminescence associés aux trois solutions colloïdales. **c)** photographie des fioles utilisées pour les spectres en a) et b), sous éclairage visible : les couleurs visibles traduisent l'absorption des particules. **d)** photographie des mêmes fioles, sous éclairage UV. **e)** Représentation de la structure fine du premier état excité $1S_e1S_{3/2}$ composé de trois états brillants $(0^U, 1^U, 1^L)$ et de deux états noirs $(0^L, |F|)$. Mesures et images de P. Reiss et J. Bleuse (DRFMC/CEA Grenoble, [50]).

cence correspond à l'émission d'un photon d'énergie égale à l'énergie fondamentale d'un exciton, photon produit par recombinaison de la paire électron-trou, l'excès d'énergie du photon excitateur étant dissipé sous forme de phonons (figure 4.4.e). Dans la réalité, la raie de photoluminescence se trouve décalée de quelques nanomètres du pic exitonique vers le rouge (encart figure 4.4.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 du 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 4.4.e) [78, 79] : 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 hauts 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.

Durée de vie radiative

Un point important qui nous intéresse pour nos applications de sondes actives est le temps de vie radiatif des particules émettrices. Le temps de vie est le temps moyen qu'il faut à l'excitation créée par absorption d'un photon pour relaxer et émettre un photon. Nous souhaitons ramener une particule unique en extrémité d'une pointe NSOM pour l'utiliser à des fins d'imagerie : plus ce temps de vie sera faible, plus la particule émettra de photons, et plus facile en sera la détection.

Les mesures de temps de vie se font en éclairant un ensemble de particules avec un laser pulsé, chaque impulsion étant censée créer une excitation au maximum par émetteur. On enregistre alors la fluorescence émise au cours du temps. La quantité de lumière récoltée décroît avec le temps, au fur et à mesure que toutes les excitations relaxent et restituent leur énergie sous forme de radiation lumineuse. Dans le cas qui nous intéresse, un émetteur est un nanocristal, et les excitations créées sont les excitons comme discuté ci-avant. Il faut bien sûr que les impulsions successives du laser soient espacées d'un temps très supérieur à la durée de vie des excitations pour s'assurer qu'à l'arrivée d'un nouveau pulse, toutes les excitations ont relaxé. La trace obtenue donne une information statistique qui permet de remonter au temps moyen que passe la particule dans l'état excité avant que celui-ci ne relaxe.

De telles mesures de durée de vie ont été faites sur les nanocristaux de CdSe [80, 81] : cette durée de vie dépend de la température : à très basse température, elle est de l'ordre de la microseconde (1,13 μs à 380 mK pour CdSe) et baisse jusqu'à une vingtaine de nanosecondes à température ambiante [81].

Notre dispositif expérimental est capable de détecter la fluorescence émise par un nanocristal unique de CdSe/ZnTe, comme nous l'avons vu au cours du chapitre précédent : cela signifie que lorsque nous aurons à comparer différentes sources de lumière possibles dans nos applications de sondes actives, il faudra comparer leur durée de vie avec cette valeur de 20 ns pour déterminer si leur fluorescence sera utilisable ou non.

Largeur de la raie de fluorescence

Toujours en ce qui concerne notre application de sondes actives, nous sommes particulièrement intéressés par la forme de la raie d'émission des nanocristaux. La largeur et la forme de la raie d'émission des nanocristaux change beaucoup que l'on s'intéresse à une population nombreuse de particules, ou à un nanocristal unique. En effet, un ensemble de nanocristaux a une raie de fluorescence plus large car les méthodes de production des nanocristaux ne permettent pas d'obtenir des populations parfaitement monodisperses : même avec les méthodes les plus élaborées, la dispersion en taille est difficilement meilleure que quelques pourcents (c'est le cas pour la méthode utilisée par P. Reiss *et al.* [74]). Comme la taille de la particule détermine sa longueur d'onde d'émission, un ensemble de particules de tailles différentes a une raie de fluorescence plus large que la particule unique.

Les premières expériences de spectroscopie sur objet unique ont permis de mettre ce phénomène en évidence, comme c'est le cas dans [82]. Je m'attarde sur ce point car dans notre application de sonde active, la largeur des raies observées après fonctionnalisation de la pointe sera un indice important pour savoir si la pointe est fonctionnalisée avec un ou plusieurs nanocristaux.

Des résultats obtenus sur des nanocristaux synthétisés par P. Reiss et collaborateurs ont été présentés au chapitre précédent, et mettent clairement en évidence les largeurs de raies différentes entre la particule unique et un ensemble.

Clignotement

Une des propriétés les plus spécifiques des nanocristaux semiconducteurs, qui n'a pu être mise en évidence qu'à partir du moment où l'étude d'objets uniques est devenue possible, est le fait qu'ils clignotent [83]. Ceci signifie qu'un nanocristal unique, sous illumination, passe d'un état où les excitons

créés se recombinent de façon radiative (état *on*), à un état où quoi qu'il arrive, les excitons se recombinent de façon non radiative : plus aucune fluorescence n'est détectable (état *off*). Le nanocristal passe d'un état on à un état off et *vice versa* de façon totalement aléatoire.

Le phénomène de clignotement a été observé pour quasiment tous les systèmes fluorescents uniques (molécules organiques par exemple), et a été initialement expliqué en proposant un mécanisme de "saut quantique" [84, 85] (l'idée originale remonte cependant au début du XXème siècle, proposée par Niels Bohr). Dans ce mécanisme, l'excitation peut occasionnellement passer dans un état d'énergie élevée à grande durée de vie. Tant que la particule reste dans cet état, aucune lumière n'est émise. Ce modèle mène à des statistiques en exponentielles décroissantes pour la durée des temps *on* et *off*, c'est à dire que la probabilité pour qu'un temps *on* dure τ_{on} est proportionnelle à $\exp(-\tau_{on})$, et de même pour les temps *off*. Cette description a permis d'expliquer le comportement de certains systèmes, comme les molécules organiques fluorescentes ou des ions dans des pièges à fréquence radio.

Le cas des nanocristaux semiconducteurs est différent : il a été montré expérimentalement que les lois suivies par les temps *on* et *off* sont des lois de puissance : $\tau_i \propto \tau_i^{-m}$, avec $i = on, off$ et m un coefficient réel supérieur à 1 [86]. A l'heure actuelle, l'origine du clignotement des nanocristaux semiconducteurs n'est pas encore complètement élucidée, mais des indices laissent penser que l'ionisation du nanocristal sous illumination joue un rôle important. En effet, M. Kuno et collaborateurs [87, 88] proposent un modèle plus complexe que celui du saut quantique. Il s'appuie sur l'hypothèse suivante : si le nanocristal devient chargé par un moyen ou un autre, les interactions coulombiennes deviennent prépondérantes en son sein, et l'énergie libérée par recombinaison d'un exciton est convertie non pas en radiation lumineuse, mais transférée à une charge sous forme d'énergie cinétique. Autrement dit, toute recombinaison d'exciton dans un nanocristal chargé se fait par effet Auger au lieu d'être radiative. Le nanocristal entre donc dans un état *off* en se chargeant, et en sort une fois qu'il retrouve sa neutralité. L'ionisation du nanocristal se fait par effet tunnel, une charge étant piégée sur un défaut de la coquille du nanocristal, ou de façon plus générale par un piège de l'environnement. Kuno montre qu'avec un modèle reposant sur l'effet Auger, et une répartition statistique de pièges à proximité du nanocristal, on arrive à retrouver des lois de puissance pour la répartition statistique des temps *on* et *off*. De plus, des études sur la charge de nanocristaux sous illumination ont montré qu'effectivement, les nanocristaux se chargent et se neutralisent sous illumination [89, 90]. Cependant aucune mesure corrélée de la charge et de la fluorescence n'a été effectuée à ce jour.

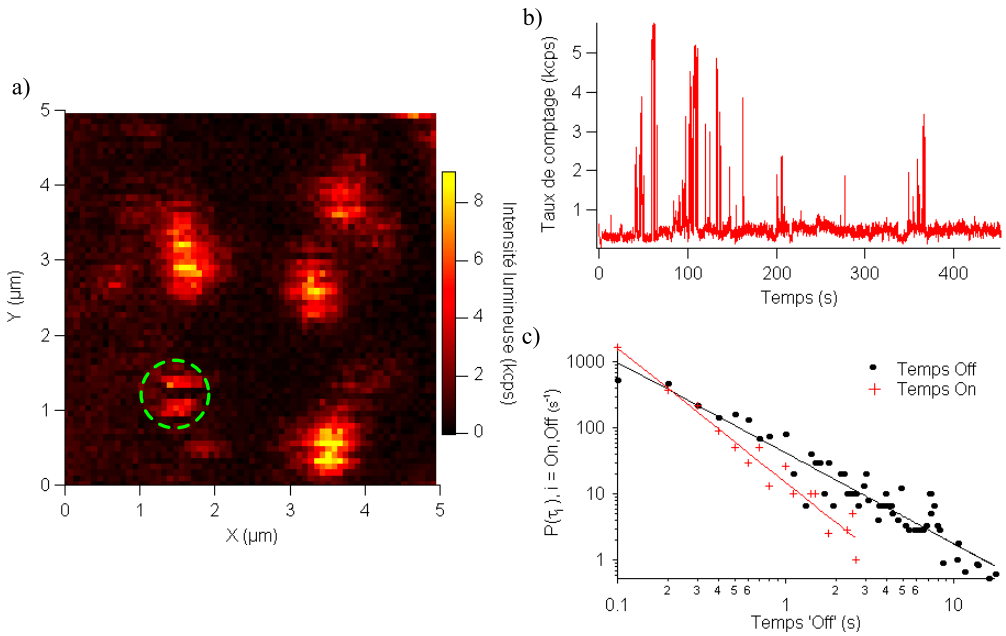

FIG. 4.5 – Statistique du clignotement en loi de puissance inverse. **a)** image confocale en fluorescence d'une lamelle sur laquelle ont été déposés des nanocristaux. Illumination à 458 nm, filtrage de la fluorescence entre 542 et 622 nm. Densité d'excitation de l'ordre de 400 W.cm^{-2}. **b)** trace temporelle prise sur l'objet mis en évidence en a), temps d'intégration de 100 ms pour chaque point. **c)** statistique pour les temps *on* et *off* obtenues à partir de la trace temporelle b). Le seuil discriminant les temps *on* des temps *off* est placé à 700 cps.

Cette dépendance en loi de puissance de la probabilité d'un temps *on* ou *off* est aisément mise en évidence. La figure 4.5.c présente de telles courbes de probabilités extraites d'une trace temporelle (4.5.b) prise sur ce qui est certainement un nanocristal unique avec notre microscope confocal (4.5.a). Pour extraire la statistique de la trace temporelle, il faut se fixer un seuil de taux de comptage au dessus duquel on considère que le nanocristal est dans un état *on*. Une fois ce seuil défini, on mesure la longueur des temps *on* et *off* observés, et on en trace l'histogramme. Cet histogramme normalisé représente la statistique des temps *on* et *off*. La procédure est expliquée en détail dans la référence [88].

Il faut tracer l'histogramme dans un plan log-log pour voir apparaître une courbe linéaire décroissante, signe que ces phénomènes suivent une loi de puissance inverse. C'est un processus dit de Lévy, donnant naissance à des effets exotiques, tel que le vieillissement statistique [91].

Comme dit précédemment, l'effet de clignotement n'est pas visible quand on observe un ensemble de nanocristaux, car la fluorescence est moyennée. Cette propriété sera un indice important pour discriminer entre un très faible nombre de nanocristaux et un agrégat. Un nanocristal unique se comporte comme un émetteur de photons uniques, et une mesure de corrélation montrant un dégroupage de photons reste pour le moment une des seules preuves de l'unicité de l'émetteur que l'on observe [92, 93]. Malheureusement, acquérir une trace de corrélation nécessite d'intégrer la fluorescence du nanocristal pendant un temps relativement élevé (plusieurs minutes, voire dizaines de minutes). Or un nanocristal a une durée de vie limitée : il finit toujours par "photoblanchir". Voyons ce que l'on entend par photoblanchiment.

Photoblanchiment

Le photoblanchiment est, pour un objet fluorescent, le passage définitif dans un état où il ne peut plus émettre de lumière. Ce processus est photoassisté, c'est à dire qu'il est favorisé par une illumination intense de l'objet. Dans le cas des nanocristaux semiconducteurs de CdSe/ZnS (ou /ZnSe), ce phénomène se produit après un temps de l'ordre de quelques dizaines de minutes. Certaines études ont montré que le photoblanchiment d'un nanocristal semiconducteur est au moins partiellement dû à une oxydation progressive du coeur de la particule.

En effet, Sark et al. montrent que la fluorescence d'un nanocristal unique de CdSe se décale vers le bleu avec le temps sous illumination, avant son extinction définitive (figure 4.6), lorsque le nanocristal est à l'air [94]. Ce décalage vers le bleu n'apparaît pas si l'on travaille sous atmosphère d'azote. Les auteurs expliquent ce phénomène par l'hypothèse suivante : l'oxygène

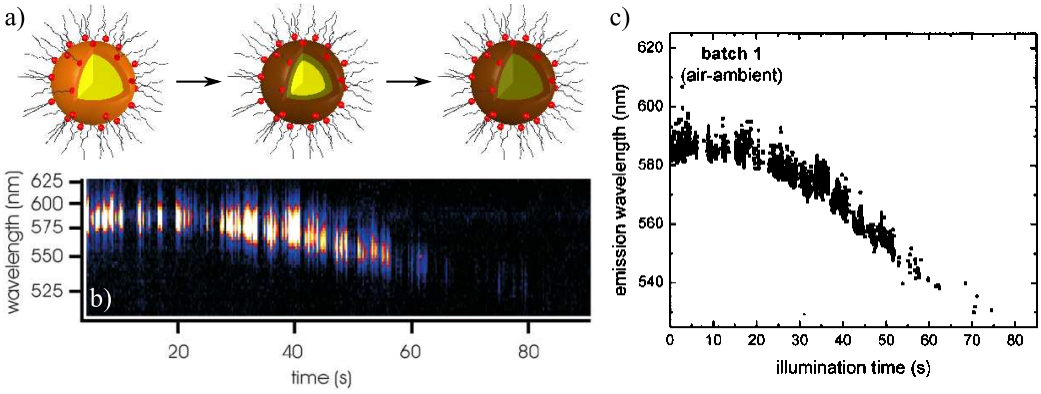

FIG. 4.6 – Photoblanchiment des nanocristaux. **a)** schématisation du processus : le coeur du nanocristal s'oxyde progressivement avec le temps. **b)** évolution de la fluorescence au cours du temps d'un nanocristal unique à l'air. On voit clairement un décalage vers le bleu de sa raie de fluorescence, ainsi que le clignotement de la particule. **c)** évolution de la position de la raie de fluorescence en fonction du temps d'exposition pour une série de nanocristaux uniques. b) et c) sont tirés de [94].

de l'environnement oxyde progressivement le nanocristal en partant de sa surface (figure 4.6.a). Le CdSe oxydé étant un isolant, la taille effective du coeur diminue : il s'ensuit un décalage vers le bleu de la luminescence.

En ce qui nous concerne, nous retiendrons simplement que les nanocristaux blanchissent sous illumination, c'est à dire que leur durée de vie est limitée dans le temps. Nous retiendrons aussi que ce phénomène est favorisé par l'oxydation de la particule, et qu'il est pertinent pour cette raison de travailler sous atmosphère inerte.

Résumé des propriétés optiques importantes des nanocristaux

Suite à ce que nous venons de voir, nous pouvons résumer les propriétés des nanocristaux qui nous intéressent :

- Ces particules peuvent émettre de la fluorescence, elle se fait à des temps de vie radiatifs de l'ordre de 20 ns à température ambiante.
- Cette fluorescence se fait autour d'une énergie qui est contrôlable par la taille de la particule. On peut ainsi avec des nanocristaux de CdSe/ZnTe couvrir toute la gamme du visible,
- Le spectre d'un nanocristal unique a une largeur à mi hauteur plus petite qu'un ensemble de nanocristaux, pour des raisons de dispersion en taille,

- Un nanocristal unique clignote. Ce clignotement n'est pas visible sur des gros ensembles de nanocristaux car leur fluorescence est moyennée.
- Les nanocristaux blanchissent, c'est à dire qu'ils cessent de fluorescer définitivement au bout d'un temps de l'ordre de quelques dizaines de minutes au mieux.

4.2 Imagerie avec un nanocristal unique

4.2.1 Réalisation de la sonde active

Il existe deux voies principales pour la réalisation de sondes actives :

- Soit on fonctionnalise avec un réactif chimique approprié le substrat (la plupart du temps une pointe) qui va recevoir la nanoparticule impliquée, et on l'amène en contact avec cette dernière. La particule reste alors fixée sur la pointe de façon rigide par liaison covalente. Cette méthode permet en théorie d'utiliser la pointe substrat pour détecter la particule en NSOM, et ainsi de la caractériser *in situ* avant la fonctionnalisation. C'est initialement cette méthode qui était visée pendant la thèse de Nicolas Chevalier [47], mais les échecs dans les tentatives de détection de nanocristaux uniques avec le NSOM de l'époque a coupé court à ce protocole expérimental. C'est cette méthode qui est utilisée par le groupe de V. Sandoghdar pour accrocher des billes d'or en extrémité d'une pointe optique [19, 95], et d'autres groupes commencent à l'utiliser avec succès [96]. De même L. Aigouy l'utilise pour greffer des particules de verres dopés avec des terres rares [23, 24]. Cependant dans tous les cas, les objets greffés sont "gros" : d'un diamètre plus grand que 50 nm, et micrométriques dans certains cas.
- Soit on disperse les objets fluorescents dans une matrice, le tout en solution. On trempe alors la pointe substrat dans cette solution, et en la rétractant lentement, un film contenant les particules se forme à sa surface. Cette méthode, appelée *dip coating* en anglais, a été utilisée à plusieurs reprises, notamment par G.T. Shubeita et collaborateurs, avec des nanocristaux semiconducteurs [21, 22]. Au cours de sa thèse, Nicolas Chevalier a montré qu'il était possible, en utilisant cette méthode, de produire des sondes actives ne contenant qu'un nombre limité de nanocristaux à leur extrémité [27, 47]. Nous avons donc poursuivi dans cette voie dans un premier temps : le principe est qu'il suffit de diluer suffisamment la solution de nanocristaux pour en avoir en concentration telle qu'il ne s'en trouvera qu'un en extrémité de pointe.

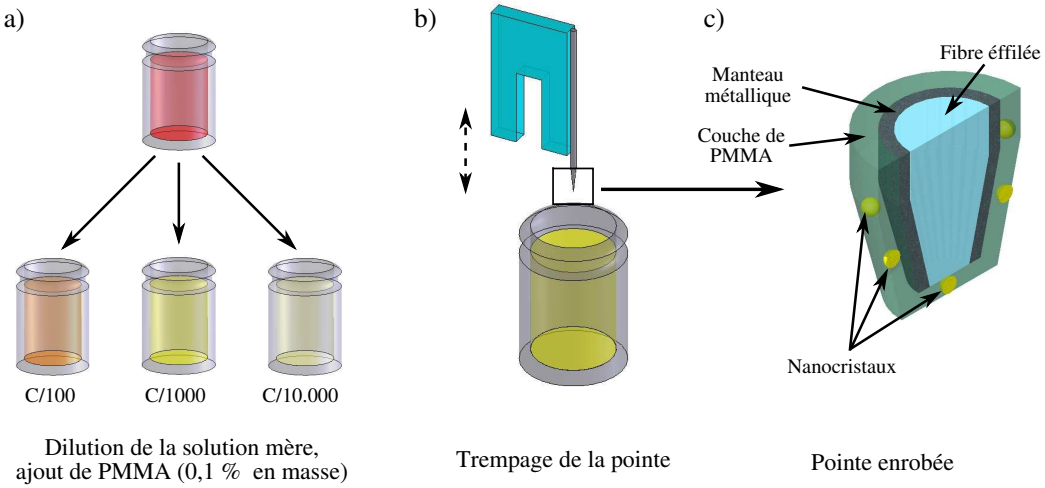

FIG. 4.7 – Protocole de fabrication de nos sondes actives. **a)** Réalisation des solutions contenant les nanocristaux en diluant la solution mère, et en ajoutant du PMMA. **b)** Trempage de la pointe dans la solution de concentration désirée. **c)** Détail de l'extrémité de la pointe recouverte d'une couche de PMMA teintée de nanocristaux semiconducteurs.

Je vais présenter dans cette section le protocole expérimental suivi pour produire les sondes actives selon la méthode du *dip coating*, ainsi que les caractérisations menées pour s'assurer du nombre limité de nanocristaux en leur extrémité.

Protocole expérimental

La première étape de la réalisation de nos sondes actives est la dilution de la solution mère. Les nanocristaux sont synthétisés 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 utilisés dans cette application sont des systèmes coeur/coquille CdSe/ZnSe et ont été produits par synthèse par précurseurs inorganiques [74]. Ils sont dilués dans du toluène. Les solutions fournies par nos collègues sont diluées entre 100 et 10.000 fois pour obtenir une concentration adéquate. On ajoute suffisamment de PMMA[2] à chaque solution pour atteindre une concentration de 0,1 % en masse (figure 4.7.a). La dilution à viser est estimée pendant la phase de caractérisation des nanocristaux au confocal : en

[2]Poly Méthylmétacrylate, acheté chez Sigma-Aldrich, réf. 81511. Se présente sous forme de copeaux solubles dans du toluène à l'achat.

effet, pendant cette phase, on réalise des dilutions similaires pour fabriquer les solutions que l'on déposera sur des lamelles de verre pour l'étude. Comme la concentration des nanocristaux de la solution mère est mal connue, on réalise une série d'échantillons à dilution croissante, et on trouve celui qui donne des répartitions de nanocristaux acceptables.

La seconde étape est le *dip coating* à proprement parler (figure 4.7.b). Comme pointe substrat, nous utilisons une pointe produite par attaque chimique, grossie au MgF_2, puis métallisée. J'ai abordé au second chapitre du présent manuscrit une description de la fabrication et de la caractérisation d'une telle pointe. Celle ci est montée sur un diapason en quartz, le tout étant intégré dans la tête du microscope (cf chapitre 3). On trempe l'extrémité de la pointe dans la solution voulue, puis on la rétracte à une vitesse constante de 100 μm.s^{-1}. Après évaporation du solvant (toluène ici), l'extrémité de la pointe est enrobée d'une couche de PMMA qui emprisonne des nanocristaux semiconducteurs, comme schématisé sur la figure 4.7.c. Des mesures au MEB ont été réalisées pendant la thèse de Nicolas Chevalier, et ont montré que la couche de PMMA présente à l'extrémité de la pointe est plus fine que 30 nm (plus petite que la résolution de l'appareil, cf. [47]). La pointe est prête à être utilisée, il ne reste plus qu'à la positionner sur le microscope pour la caractériser.

Caractérisation de la pointe

L'ensemble est positionné sur le microscope, en face d'un échantillon test similaire à ceux décrits dans ce chapitre, section A. La pointe est positionnée sur une zone transparente de l'échantillon. On l'amène en asservissement, en injectant dans la pointe une longueur d'onde pour laquelle les nanocristaux n'absorbent pas, afin de réaliser les réglages nécessaires à l'opération en mode NSOM. Une fois les réglages effectués, on passe à une raie pour exciter les nanocristaux : dans le cas présent il s'agit de 458 nm, pour acquérir des spectres. On travaille dès lors en configuration fluorescence : la lumière issue de la pointe est filtrée pour ne laisser passer que les longueurs d'ondes autour de la raie de fluorescence des nanocristaux utilisés (ici entre 542 et 622 nm). En fonction de la largeur à mi-hauteur des spectres obtenus, on peut déterminer si un grand nombre de nanocristaux se trouve en extrémité de pointe, ou si on est en présence d'un nombre limité. Un indice supplémentaire est l'observation dans le temps de la fluorescence émise : si elle est intermittente, c'est signe de la présence d'un faible nombre de nanocristaux, leur comportement de clignotement n'étant pas moyenné. Toutes les expériences présentées dans la suite ont été réalisées à l'air, à température ambiante.

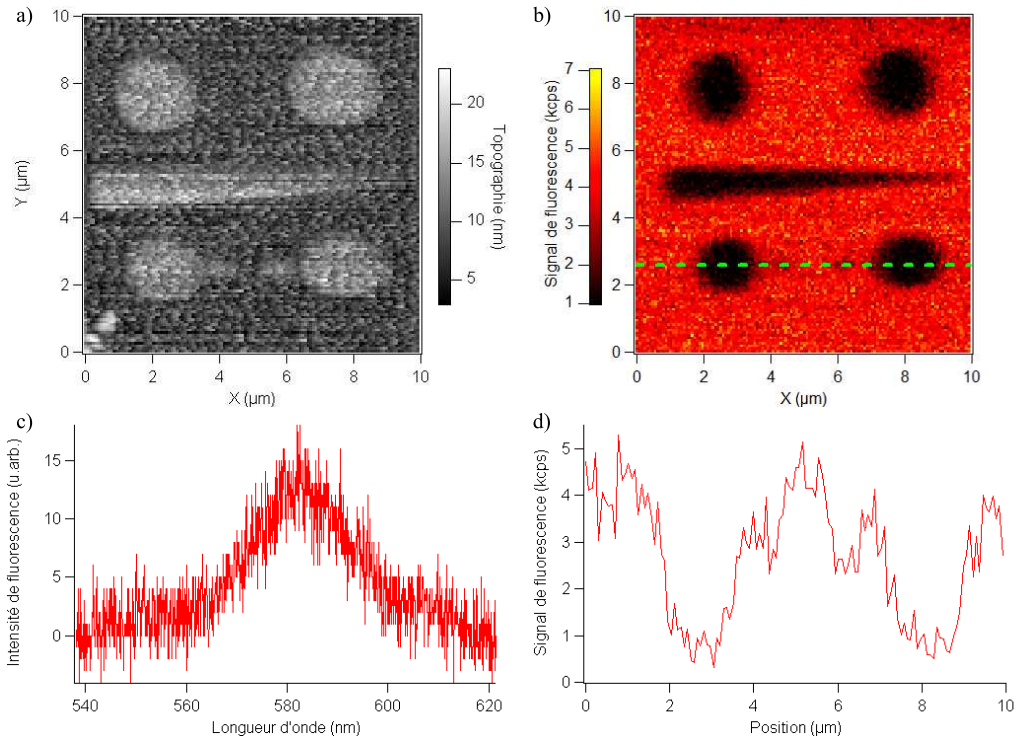

FIG. 4.8 – Imagerie avec une grande quantité de nanocristaux en extrémité de pointe. **a)** Topographie de l'échantillon (image aplanie informatiquement). **b)** Image de fluorescence. Les images font 10×10 μm^2, 128×128 px^2. Vitesse de balayage : 10 μm.s^{-1}, temps d'intégration : 10 ms.px^{-1}. Densité d'excitation de 0,16 W.cm^{-2}. **c)** Spectre de fluorescence de la pointe, intégré sur 30 s, pour une densité d'excitation de 0,16 W.cm^{-2}. **d)** Profil pris sur l'image de fluorescence au niveau de la ligne en pointillés verts.

4.2.2 Résultats avec une forte concentration de nanocristaux

En utilisant la procédure décrite ci-avant, il est aisé de produire une pointe recouverte avec une grande quantité de nanocristaux. La figure 4.8 présente un exemple d'imagerie réalisée avec une pointe trempée dans une solution concentrée de nanocristaux. Dans le cas présenté, la pointe substrat est une pointe attaquée chimiquement, épaissie au MgF_2 puis métallisée et a une transmission de l'ordre de 0,5 %, pour une ouverture optique entre 100 et 200 nm. La pointe est trempée dans une solution de nanocristaux à une concentration dix fois inférieure à celle de la solution mère.

Une fois en asservissement à proximité d'une structure test similaire à

celle présentée figure A.4, on acquiert des spectres comparables à celui de la figure 4.8.c. Un balayage de la structure est présenté figure 4.8.a pour la topographie et figure 4.8.b pour le signal optique. Le signal optique est filtré à l'aide d'un filtre passe bande entre 542 et 622 nm pour restreindre la fenêtre de détection à la fluorescence des nanocristaux.

Les spectres présentent une raie très nette associée à la fluorescence de nanocristaux en extrémité de pointe. Les densités d'excitation utilisées dans l'expérience présentée ici sont très faibles (0,16 W.cm^{-2}) comparées à celles nécessaires pour observer des nanocristaux uniques (de l'ordre de 100 W.cm^{-2} à 1000 W.cm^{-2}). C'est un premier signe du grand nombre de nanocristaux présents en bout de pointe. Le second signe est le fait qu'au cours de l'acquisition de l'image en utilisant la fluorescence des nanocristaux, aucune trace de clignotement n'est visible : le clignotement est moyenné sur le grand nombre d'émetteurs présents.

Qualitativement, l'image obtenue est comparable à une image de NSOM standard, comme celle présentée en fin de chapitre 3 (figure 3.17). Tout se passe comme si on utilisait une pointe métallisée standard.

4.2.3 Résultats avec peu de nanocristaux

Les cas les plus fréquemment rencontrés lorsque l'on tente d'utiliser la méthode de *dip coating* dans une solution peu concentrée de nanocristaux pour produire des sondes actives sont soit une absence de signal de fluorescence émise par la pointe, soit la présence d'un faible nombre de nanocristaux. Voyons ici des résultats obtenus avec une pointe fonctionnalisée avec un faible nombre de nanocristaux.

La pointe utilisée pour les résultats présentés figures 4.9, 4.10 et 4.11 est une pointe attaquée chimiquement, épaissie au MgF_2 puis métallisée. Elle présente une transmission de 0,2 %, pour une ouverture entre 100 et 200 nm. La solution utilisée pour le *dip coating* est à base de la solution mère diluée 1000 fois. Les caractérisation confocales préalables ont montré que c'était avec des concentrations proches de cette valeur qu'il fallait travailler pour la production d'échantillons avec une répartition faible de nanocristaux. Les études optiques ont été faites en transmission, en filtrant la lumière entre 542 et 622 nm, fenêtre adaptée à la fluorescence des nanocristaux utilisés ici.

La caractérisation spectrale de la pointe présente les résultats regroupés sur la figure 4.9. Le graphe de gauche présente trois spectres de la fluorescence émise par la pointe obtenus successivement, dans l'ordre rouge, vert puis bleu. Les spectres ont été décalés les uns par rapport aux autres de 7 unités de l'axe des ordonnées pour plus de lisibilité. Des affinements gaussiens donnent

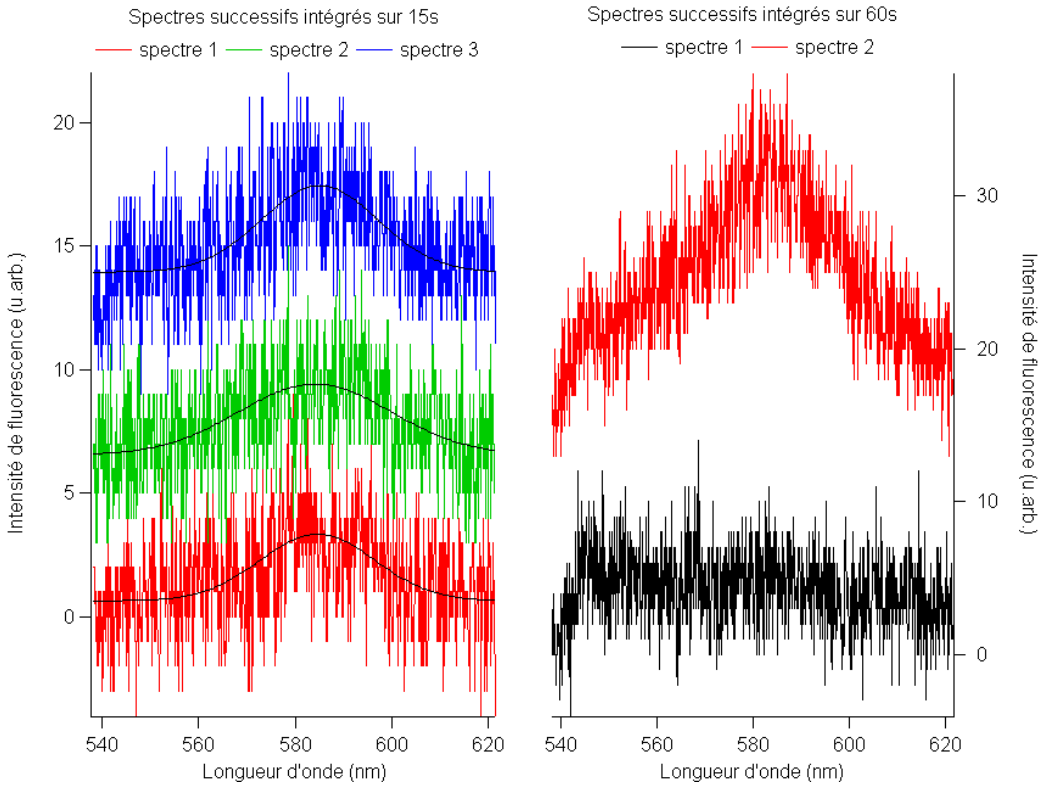

FIG. 4.9 – Spectres de la lumière émise par une pointe fonctionnalisée avec peu de nanocristaux. **Gauche** : spectres intégrés sur 15 s. Les trois spectres ont été acquis successivement dans l'ordre rouge, vert puis bleu. Les spectres successifs ont été décalés les uns par rapport aux autres pour des raisons de lisibilité. Les courbes en noir sont des affinements gaussiens. Densité d'excitation utilisée : 60 W.cm^{-2}. **Droite** : spectres intégrés sur 60 s. Spectres successifs acquis dans l'ordre noir puis rouge, décalés suivant l'ordonnée pour une meilleue lisibilité.

respectivement la raie d'émission à 584, 584 et 585 nm pour des largeurs à mi-hauteur de 28, 37 et 28 nm. A droite se trouvent deux spectres intégrés 60 s à une densité d'excitation de 60 W.cm^{-2}, pris successivement dans l'ordre noir puis rouge. Un affinement gaussien sur le second spectre (rouge) donne une raie à 582 nm, de largeur à mi-hauteur 35 nm.

Les spectres de droite mettent en évidence le fait que la fluorescence émise par les nanocristaux clignote : pendant la minute nécessaire pour acquérir le premier spectre, très peu de lumière a été émise, alors que la minute suivante suffisamment de lumière a été produite pour obtenir un spectre très net. De plus, les spectres intégrés sur un temps plus court présentent une fluctuation de la raie d'émission : cet effet peut être dû à deux choses. Soit plusieurs nanocristaux sont présents à l'extrémité de la pointe, avec des raies d'émissions centrées à des valeurs voisines mais non identiques. Ce que l'on voit ici est alors dû au clignotement des différents nanocristaux présents en extrémité de la pointe : sur un temps d'intégration, si un seul d'entre eux émet, on a une raie fine, alors que si plusieurs émettent on aura une raie plus large. Soit on a affaire à un effet de diffusion spectrale : un nanocristal unique a la position de sa raie d'émission qui varie au cours du temps, en fonction de l'évolution de son environnement électromagnétique. Plus de détails à ce sujet sont donnés dans la référence [97]. Cependant, la largeur de la raie observable sur un temps d'intégration plus long (35 nm) fait pencher la balance en faveur de la première hypothèse dans le cas présent. Quoi qu'il en soit, le comportement spectral de la pointe observé ici est consistant avec la présence d'un nombre limité de nanocristaux (clignotement évident de la fluorescence), émettant à des longueurs d'ondes voisines mais différentes (largeur de la raie d'émission lorsque l'on intègre 60 s).

Une fois la caractérisation spectrale réalisée, on image les structures tests en utilisant la fluorescence des nanocristaux comme source de lumière. La première image obtenue avec la pointe considérée ici est présentée sur la figure 4.10. Les images optiques aller et retour (resp. figures 4.10.a et 4.10.b) présentent un contrast permettant de deviner la structure imagée. A cela s'ajoutent trois lignes où le signal mesuré augmente drastiquement : il fait plus que doubler, comme c'est le cas pour la ligne dont on a extrait le profil rouge figure 4.10.d. Nous estimons que le contraste visible sur la majorité de l'image est obtenu avec la fluorescence parasite de la fibre optique elle même, et non pas avec la fluorescence des nanocristaux, alors que les lignes présentant des augmentations temporaires d'intensité sont des lignes où les nanocristaux ont émis de la lumière. Cette hypothèse est supportée par le fait que sur de telles lignes, les augmentations d'intensité clignotent. De plus on ne peut pas attribuer cette augmentation d'intensité à un artefact topo-

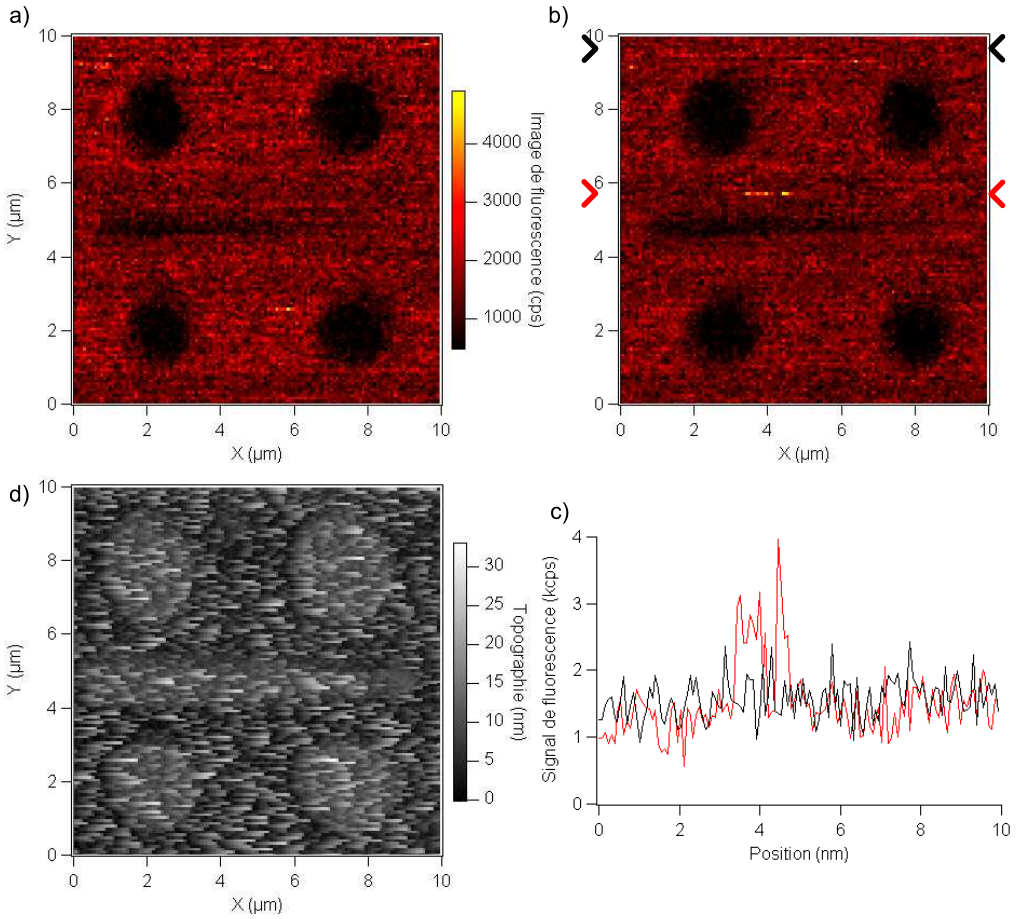

FIG. 4.10 – Imagerie avec peu de nanocristaux. **a)** Image optique en fluorescence aller. **b)** Image optique en fluorescence retour. **c)** Topographie aller. Les images font 10×10 μm^2 et 128×128 px^2. Vitesse de balayage de 5 μm.s^{-1}, temps d'intégration de 10 ms par pixel. Densité d'excitation de 60 W.cm^{-2}. **d)** Profils pris sur l'image optique retour : la courbe noire (rouge) correspond à la ligne indiquée par les flèches noire (rouges).

graphique : la topographie 4.10.c, bien que de mauvaise qualité en raison de la vitesse de balayage élevée, ne présente pas de comportement inhabituel aux endroits où on enregistre une augmentation d'intensité. On ne peut que constater que malheureusement les nanocristaux sont restés en état *off* pendant une très grand majorité de l'image.

Nous avons ensuite continué à balayer la structure test dans les mêmes conditions expérimentales. Les images optiques successives obtenues sont regroupées sur la figure 4.11. Les images présentées ici ont subi un seuillage pour mettre en évidence les parties présentant une augmentation d'intensité lumineuse, suivant le procédé suivant : pour chaque image, on calcule le nombre de coups moyen $\bar{n}$, ainsi que la déviation standard σ par rapport à celui-ci. On applique alors à chaque image la somme "niveau de coups moyen + déviation standard" $\bar{n} + \sigma$ comme seuil inférieur, c'est à dire que tous les pixels présentant un nombre de coups inférieur à $\bar{n} + \sigma$ sera un pixel noir. L'échelle des niveaux de gris est alors ré-échelonnée entre $\bar{n} + \sigma$ et le nombre de coups maximal de l'image. Ainsi, on met en évidence tous les pixels présentant un nombre de coups supérieur $\bar{n} + \sigma$, ce qui sera le cas des pixels où les nanocristaux passent dans l'état *on*, mais aussi d'une faible proportion de pixels de bruit.

Les images 4.11.a et 4.11.a' sont respectivement les images 4.10.a et 4.10.b ayant subi le traitement décrit ci-dessus. Les lignes présentant les augmentations d'intensité sont mises en évidence grâce au seuillage. Les images suivantes ont toutes été acquises successivement, un indice ' indiquant une image retour. Des crochets et des flèches oranges en bordure des images indiquent les endroits présentant des augmentations d'intensité notables. On voit une activité particulière sur la fin du couple d'images c et au début du couple d.

Il semblerait que les nanocristaux présents en extrémité de la présente pointe aient été actifs pendant plus de 50 minutes, l'acquisition de chaque couple d'images prenant 12 minutes environ. Cependant, tout au long de l'expérience, les nanocristaux sont restés plus longtemps en état *off* qu'en état brillant.

4.2.4 Résultats avec un nanocristal unique

Pour les résultats présentés ici, la pointe substrat présente une transmission de 10^{-2}. Après trempage dans la solution de toluène contenant du PMMA teinté avec des nanocristaux, elle est approchée d'un échantillon test présentant des structures identiques à celle présentée figure A.4 à gauche. Des spectres de la fluorescence de la pointe sont présentés sur la figure 4.12. On voit nettement apparaître une raie centrée sur 584 nm, d'une largeur lé-

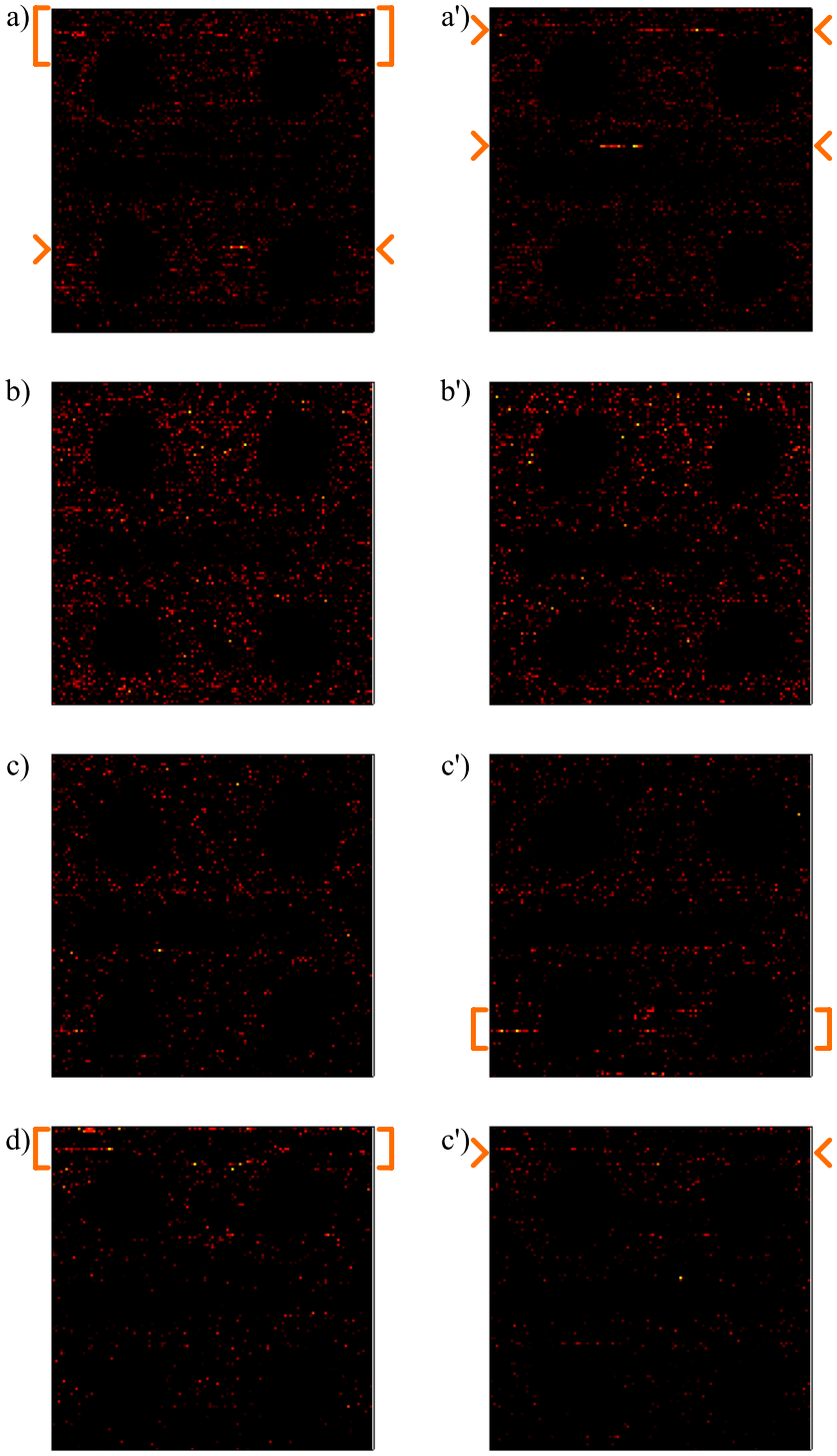

FIG. 4.11 – Images successives traîtées. Colonne de gauche : images optiques allers, colonne de droite : images optiques retours. Les zones (lignes) des images présentant un intérêt particulier sont indiquées par les crochets (flèches) oranges. Les détails du traitement et l'analyse des images sont donnés dans le texte.

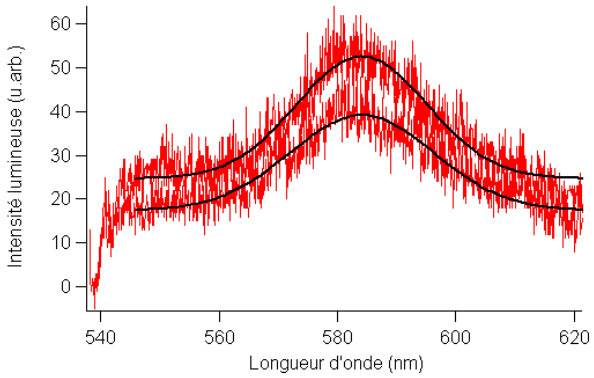

FIG. 4.12 – Spectres de la sonde active avant lancement des scans. Les deux spectres ont été obtenus successivement. En noir, affinements gaussiens des courbes obtenues. Densité d'excitation : 800 W.cm^{-2}. Temps d'intégration : 1 minute. Les affinements gaussiens donnent une raie centrée sur 584 nm dans les deux cas, et une largeur à mi-hauteur de 26,2 nm (28,9 nm) pour le spectre du haut (bas).

gèrement inférieure à celle de l'ensemble (26,2 et 28,9 nm pour les raies de la pointe, contre 31,7 nm pour l'ensemble). Cette raie s'extrait d'un bruit de fond qui est certainement dû à la fluorescence du coupleur de fibre utilisé pour connecter la pointe à la fibre d'injection (cf. chapitre 3). De plus, cette raie est intermittente sur des temps d'intégration inférieurs : ces deux raisons sont une indication très forte qu'un seul nanocristal est présent en extrémité de la pointe, bien qu'elles ne constituent pas une preuve (la preuve ne pouvant être donnée qu'avec une expérience de corrélation de photons).

Une fois cette caractérisation effectuée, nous lançons le balayage de l'échantillon pour en acquérir des images. La première image obtenue après réalisation des spectres est présentée figure 4.13.

Sur cette image on distingue la structure de l'échantillon test en optique, cependant la lumière qui permet cette visualisation est due à la fluorescence parasite du coupleur de fibre et n'est pas issue du nanocristal. En revanche, sur quelques lignes des images optiques, on observe une augmentation intermittente du signal. Une coupe sur une zone où on n'observe que du bruit de fond (signal autour de 1,5 kcps), et une autre coupe sur une de ces lignes présentant une augmentation d'intensité (figure 4.13.d), indiquent que le signal optique va jusqu'à doubler par rapport au bruit de fond (augmentation allant jusqu'à 3,5 kcps). De plus, la topographie figure 4.13.c, certes de qualité moyenne, montre tout de même que ces augmentations d'intensité ne sont pas dues à un artefact topographique. En effet, là où se produisent les aug-

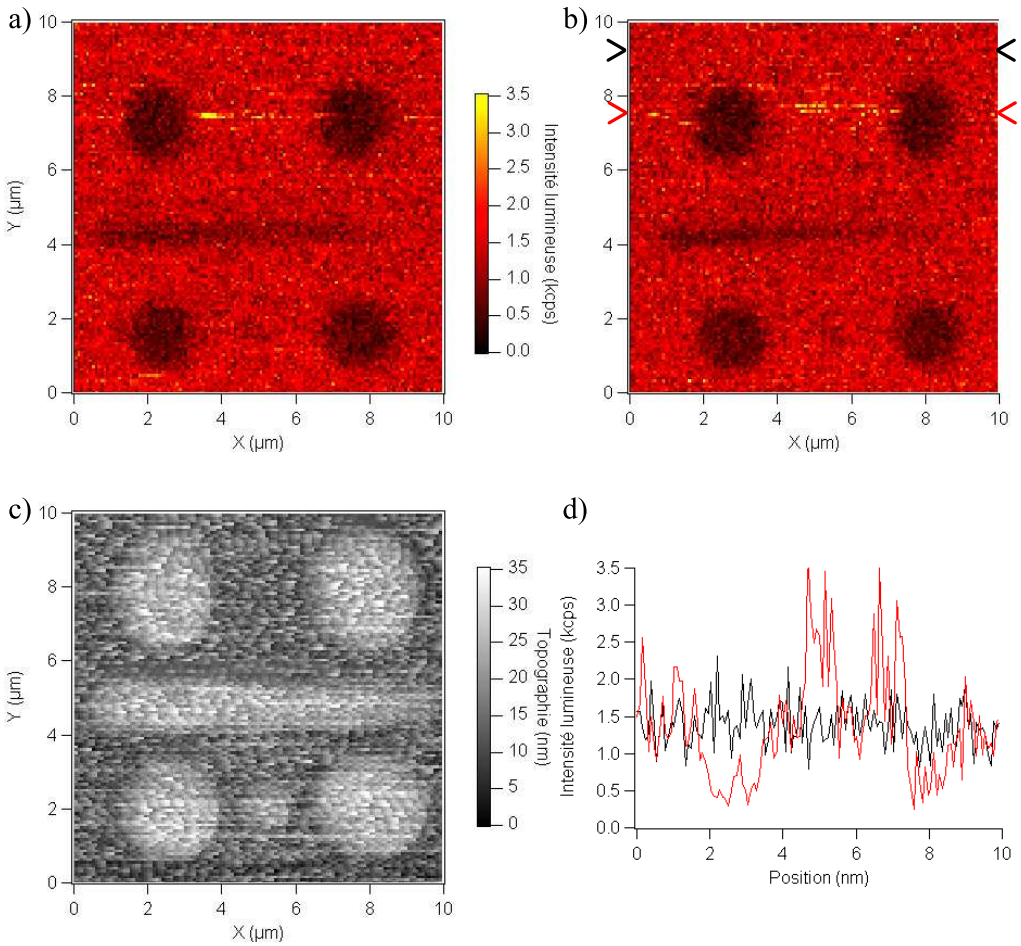

FIG. 4.13 – Image obtenue avec une sonde active fonctionnalisée avec un nanocristal unique. **a)** Image optique aller. La lumière est filtrée dans le domaine d'émission des nanocristaux (filtre 542-622 nm). Images de 128 ×128 px^2, 10×10 μm^2. Vitesse de scan : 5 μm.s^{-1}. Temps d'intégration : 10 ms par pixel. Densité d'excitation : environ 1,6 kW.cm^{-2}. **b)** Image optique retour. **c)** Image topographique, acquise simultanément avec à a). **d)** Profils pris sur b), au niveau des flèches. En noir : dans le bruit de fond. En rouge : sur une ligne présentant des augmentations d'intensité.

mentations d'intensité, on ne remarque aucune corrélation du signal optique avec le signal topographique. Le caractère intermittent de cette augmentation du signal optique, ainsi que toutes les raisons évoquées ci-avant, nous font penser qu'elle est due à la fluorescence d'un nanocristal unique présent en extrémité de pointe.

Malheureusement, nous n'avons pas détecté d'autres lignes au comportement similaire sur les images suivantes, certainement car le nanocristal avait photoblanchi : l'acquisition des spectres avaient déjà pris plusieurs minutes, et l'acquisition de chaque image prend une douzaine de minutes dans les conditions expérimentales décrites ici. Au vu de l'aspect partiel de l'image obtenue, on ne peut pas discuter de résolution spatiale ici.

Ces résultats montrent cependant que les niveaux de signaux obtenus pourraient permettre de faire de l'imagerie avec un nanocristal unique, si l'on arrivait à outrepasser les limites intrinsèques de ce dernier qui sont le clignotement et surtout le blanchiment (sans blanchiment on pourrait envisager d'intégrer successivement plusieurs images pour en reconstruire une complète, et ainsi s'affranchir en partie du clignotement). En revanche, le blanchiment est une limite extrêmement restrictive pour des applications d'imagerie. De plus, la méthode de fabrication des pointes est peu reproductible : on ne contrôle pas le nombre de nanocristaux en extrémité de pointe après trempage, on ne peut que caractériser la fluorescence émise pour en estimer le nombre. Enfin, l'épaisseur de la couche de PMMA n'est qu'imparfaitement contrôlée : les nanocristaux rapportés en bout de pointe avec la méthode de *dip coating* ne sont pas nécessairement à proximité directe de l'échantillon s'ils ne sont pas en surface du PMMA.

Malgré ces limitations dont nous sommes parfaitement conscients, l'image sur la figure 4.13 et la discussion ci-dessus tendent à valider le concept de la sonde active à base d'un nanocristal unique et de son utilisation dans des expériences d'imagerie optique.

Aller plus loin

Il nous faut donc essayer d'améliorer le protocole expérimental, et réfléchir à d'autres approches pour réaliser les sondes actives. Trois voies d'amélioration sont à l'étude :

- Amélioration des conditions expérimentales existantes et du protocole déjà utilisé. A la suite de ces résultats, nous avons entamé une campagne d'amélioration générale des conditions expérimentales, avec notamment l'ajout de la possibilité de travailler sous atmosphère inerte au montage, en rendant possible la mise en route d'un flux permanent d'argon au

niveau de l'échantillon. Ce flux léger ne perturbe pas les asservissements en NSOM, et devrait limiter la photooxydation des nanocristaux.

- Revenir à une approche type sélection / pêchage : en effet, au moment de la conception du microscope, il était prévu qu'il puisse permettre d'observer les objets fluorescents, pour en sélectionner un, et faire venir la pointe en contact avec celui-ci pour l'accrocher en son extrémité. Avant ces premiers résultats, il était difficile d'imager des nanocristaux uniques, et plusieurs améliorations sur le montage ont permis de le faire de façon systématique (cf. résultats présentés en fin de chapitre 3). Cette méthode permettrait d'avoir un bien meilleur contrôle de la particule rapportée en extrémité de pointe, puisqu'elle serait caractérisée avant de l'accrocher. Au stade actuel, nous étudions les fonctionnalisations pertinentes qui permettraient de créer un lien covalent entre la particule et la pointe.
- La dernière voie de recherche porte sur les particules elles mêmes. Au CEA, un effort constant est apporté pour synthétiser des particules présentant la plus grande espérance de vie possible (avant blanchiment), et au comportement de clignotement réduite. Par exemple, des systèmes coeur/double coquilles y sont à l'étude.

De plus, d'autres particules pourraient être utilisées : par exemple des nanodiamants dopés avec des centres N-V, ou des nanoparticules de sesquioxydes de terres rares dopées avec des ions terres rares fluorescents. Ces deux types d'émetteurs présentent les avantages de ne pas clignoter ni blanchir. Cependant, dans le premier cas les particules sont encore actuellement "grosses" (plusieurs dizaines de nanomètres, comme dans [20]), et dans le second cas, la synthèse de particules nanométriques luminescentes à des niveaux de signaux utilisables est encore à l'étude. Le dernier chapitre de ce manuscrit se propose de présenter ces deux types de particules, ainsi que l'état d'avancement de nos recherches relatives à leurs études en vue de les utiliser comme nano-émetteur pour sondes optiques actives.

Chapitre 5

Vers la nanosource idéale ?

Sommaire

5.1 Les nanoparticules photoluminescentes à base de terres rares 148

5.1.1 Les particules d'oxydes de terres rares 150

5.1.2 Résultats expérimentaux : le système Gd_2O_3 :Tb^{3+} 156

5.1.3 Perspectives : passage au système YAG :Ce^{3+} . . . 163

5.2 Les centres NV dans le diamant 165

5.2.1 Les nanoparticules de diamant 166

5.2.2 Le centre unique comme source de lumière ? 169

5.2.3 Perspectives 180

5.3 Conclusion sur les nouvelles nanoparticules . . . 181

Comme vu précédemment, l'utilisation de nanocristaux semiconducteurs uniques comme sources de lumière pour réaliser des sondes actives montre qu'ils permettent d'atteindre un niveau de signal suffisant pour travailler, mais que leur clignotement et leur photoblanchiment limitent tout particulièrement leur application en imagerie.

Nous sommes donc restés attentif au développement de sources de lumières ne présentant pas ces deux inconvénients, et il est apparu que des nanoparticules de sesquioxydes de terres rares ainsi que des nanodiamants dopés par des centres NV étaient prometteurs dans cette voie. Ce chapitre se propose de présenter ces deux types de particules, ainsi que les études que nous avons menées pour confirmer que leur utilisation dans des applications de sondes actives est pertinente.

5.1 Les nanoparticules photoluminescentes à base de terres rares

Notre intérêt pour des nanoparticules à base de terres rares a été suscité par Bruno Masenelli et Christophe Dujardin qui ont vu une application possible à leur activité qui est de prime abord quelque peu éloignée de la nôtre. En effet, le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN de l'Université Claude Bernard à Lyon), dont est membre Bruno Masenelli, a développé un grand savoir faire dans le domaine de la synthèse d'agrégats de matière par dépôt par faisceau d'agrégats de faible énergie (Low Energy Cluster Beam Deposition, LECBD). Cette méthode permet de créer des agrégats de matière d'une taille inférieure à la dizaine de nanomètres. De nombreuses études sur les agrégats nanométriques de matériaux covalents ou métalliques existent, contrairement aux matériaux ioniques. B. Masenelli a donc initié une activité de recherche, en collaboration avec Christophe Dujardin du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML, Université Claude Bernard, Lyon), centrée sur la synthèse de sesquioxydes de terres rares[1], et plus exactement sur le Gd_2O_3. Il s'agit en effet d'un solide à l'ionicité très élevée, aux propriétés bien connues pour le solide massif. De plus, une telle matrice de sesquioxide peut aisément être dopée à quelques pourcents par des ions de terres rares voisines (telles que Tb^{3+}, Eu^{3+} ou Er^{3+})[2], qui viennent en substitution sur les sites de gadolinium. Le LPCML a une grande expérience dans l'étude de telles structures au niveau du massif.

Les ions de substitution ainsi présents dans la matrice sesquioxyde luminescent, et cette luminescence est très sensible à l'environnement cristallin. L'objectif principal de leurs études est de sonder les propriétés physiques des nanoparticules, à l'aide de la luminescence des dopants, notamment les effets de tailles liés à leur petite dimension.

En ce qui nous concerne, nos collègues lyonnais ont donc un savoir faire qui leur permet de synthétiser des particules de dimension inférieure à la dizaine de nanomètres, luminescents dans le visibles et excitables dans le visible - pourvu que l'on utilise le bon dopant. C'est tout naturellement que ce savoir faire nous a intéressé pour nos applications de sondes actives.

A première vue, les nanoparticules à base de terres rares semblent très

[1] Un sesquioxyde est un oxyde de type M_2O_3 avec M un élément chimique, dans le cas considéré une terre rare (Eu, Gd, Tb...)

[2] Dans la suite j'utiliserai la notation M_2O_3 :X^{3+}(x%) pour désigner une matrice de sesquioxyde d'une terre rare M dopée avec x % de la terre rare X en substitution sur les sites de M.

prometteuses pour la réalisation de sondes actives. En effet, aucun processus de photoblanchiment n'est attendu (et aucun n'a été rapporté) : le processus de luminescence impliqué dans leur cas est différent des nanocristaux semiconducteurs, ici il s'agit d'un processus atomique, qu'on ne peut pas endommager par photooxydation. De plus, la luminescence émise est la combinaison de la luminescence d'une grande population d'ions : on ne devrait pas non plus rencontrer de phénomène de clignotement dans ces particules.

En contrepartie, les durées de vie radiatives des éléments impliqués sont longues : de l'ordre de la milliseconde pour du Tb^{3+} dans une matrice de Gd_2O_3, comme on va le voir plus loin. Elles sont donc 4 à 5 ordres de grandeur plus longues que pour un nanocristal semiconducteur (la dizaine de nanosecondes). Cependant, dans une seule particule se trouve une grande quantité d'ions, qui dépend directement de la taille de la particule et du taux de dopage. Il est donc tout de même possible d'obtenir un signal de fluorescence élevé en jouant sur ces paramètres.

Il est donc nécessaire dans un premier temps d'optimiser les différentes caractéristiques des particules avant de pouvoir les rapporter en bout de pointe optique. C'est pour cette raison qu'une thèse (financée par la région Rhône-Alpe) a démarré en 2006 sur ce sujet. L'étudiant, Aurélien Cuche, sous la direction conjointe de Serge Huant et Bruno Masenelli, va donc devoir jouer sur les différents paramères suivants pour obtenir des particules adaptées :

- Choix de la matrice et du type de dopant, afin de trouver un couple permettant l'excitation de la luminescence dans le visible, ainsi qu'une émission elle aussi dans le visible,
- Optimisation de la taille des particules, avec comme contrainte la nécessité d'utiliser des particules de petite taille pour rester dans des conditions de champ proche optique. Cette contrainte entre en compétition avec le fait que plus la particule sera grande, plus le signal de luminescence émis sera élevé (plus grand nombre d'ions émetteurs).
- Optimisation du taux de dopage. Plus le taux de dopage est élevé, plus grand sera le nombre d'ions présents par unité de volume d'une particule. En revanche, dans les solides massifs il existe toujours un taux de dopage au delà duquel la luminescence devient moins efficace (à cause de processus de réabsorption interne). Il faudra optimiser ce paramètre.

Je me propose de présenter au cours de cette partie les résultats des caractérisations des différentes particules fabriquées dans ce cadre, ainsi que les perspectives ouvertes par celles-ci.

5.1.1 Les particules d'oxydes de terres rares

Synthèse par voie physique

La création par voie physique d'agrégats de sesquioxydes de terres rares dopés terres rares se fait au sein d'un bâti de LECBD comme schématisé figure 5.1. Dans une première enceinte (en haut) est placée une cible de l'élément dont on veut synthétiser des agrégats. La cible est réalisée à partir du solide massif, que l'on a broyé très finement pour réaliser une poudre que l'on fritte sous la forme d'une pastille adaptée à l'enceinte. En effet, la cible est vaporisée par un laser YAG : Nd à 532 nm pulsé à 10 Hz (de quelques dizaines à quelques centaines de mJ), et les matériaux dont on souhaite faire des agrégats sont la plupart du temps transparents à cette longueur d'onde : il faut artificiellement augmenter la diffusion du matériau pour permettre au laser d'être absorbé, le frittage permet de se mettre dans des conditions favorables à la vaporisation de la cible.

Le plasma ainsi créé suite au tir laser est thermalisé par injection synchronisée d'un jet de gaz neutre (hélium ici) à plusieurs bars. La nucléation des agrégats commence alors par accrétion. La synthèse se termine ensuite lors de la détente supersonique du mélange au travers d'une buse séparant la chambre haute pression du reste du dispositif en haut vide ou ultra vide. La géométrie de cette buse est cruciale pour le contrôle de la taille des agrégats. Les autres paramètres influant de façon importante sur la synthèse sont le volume de la chambre de nucléation, la puissance du laser ainsi que le délai entre le tir laser et l'injection de gaz. Après passage au travers d'un écorceur, destiné à rendre le faisceau d'agrégats directionnel et non divergent, les ions naturellement présents dans le jet sont déviés vers un spectromètre de masse à temps de vol (ou TOF, Time Of Flight). Ceci permet d'accéder à la distribution en tailles des particules.

Enfin, le faisceau d'agrégats neutres non déviés est déposé en haut vide (10^{-6} mbars) ou en ultra haut vide (UHV, 10^{-10} mbars), sur n'importe quel substrat. La vitesse du faisceau au moment du dépôt est de l'ordre de 600 m.s^{-1}, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de quelques dixièmes d'eV par atome. Cette énergie étant nettement inférieure à l'énergie des liaisons métalliques, ioniques ou covalentes, les agrégats sont préservés après impact sur le substrat : c'est de là que vient le nom LECBD.

La voie allant au spectromètre de masse a récemment été mise à contribution pour faire des dépots de particules triées en taille, en plaçant le substrat en fin de ligne et un diaphragme assurant la sélection en taille.

La synthèse par voie physique permet de produire des agrégats d'une taille allant de un à cinq nanomètres, dans un environnement parfaitement contrôlé,

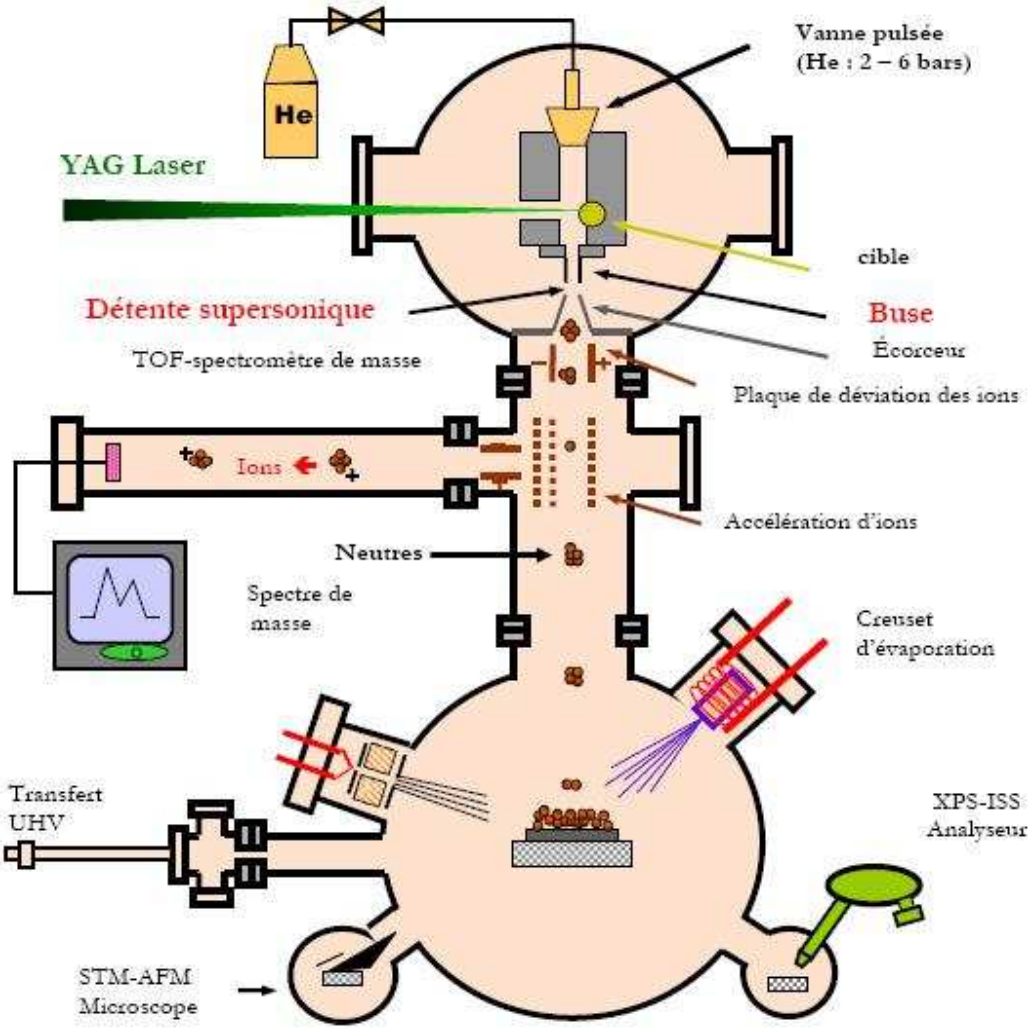

FIG. 5.1 – Schéma du bâti de dépôt par LECBD utilisé au LPMCN - Lyon. Figure fournie par Bruno Masenelli.

et de les déposer sur tout substrat introduisible dans l'enceinte. Plus de détails concernant cette activité de dépôt par LECBD d'agrégats de sesquioxydes de terres rares dopés terres rares se trouvent dans les références [98, 99]. Une publication plus générale sur la technique de LECBD est trouvable en [100].

Synthèse par voie chimique

La majorité des particules que nous avons utilisées pour le moment ont été synthétisées par LECBD. En effet, des synthèses par voie chimique existent, et ce depuis plus longtemps que la voie physique. Un groupe du LPCML (Olivier Tillement et collaborateurs) a ainsi développé différentes méthodes de synthèses de sesquioxydes. Nous avons eu l'occasion d'en utiliser, mais elles n'ont constitué qu'une faible partie de notre étude, je ne vais donc pas entrer dans les détails de leur synthèse.

La première méthode utilisée par le LPCML repose sur un principe de sol-lyophilization pour synthétiser du Gd_2O_3 :Eu^{3+} [101]. La seconde, plus polyvalente, permet de synthétiser indifféremment des sesquioxydes d'europium, de gadolinium, d'ytterbium ou de néodyme (Eu, Gd, Y ou Nd) dopés avec de l'europium, du terbium ou du néodyme (Eu, Tb ou Nd) [102]. Cette seconde méthode repose sur une précipitation directe des particules dans des solutions de polyalcools.

D'autres voies ont été explorées auparavent, nous pourrons noter par exemple la production par précipitation colloïdale de particules de Eu_2O_3 [103] ou de YVO_4 :Eu^{3+} (ici l'europium vient en substitution de l'ytterbium) [104] et la synthèse de Y_2O_3 :Eu^{3+} en brûlant des précurseurs de type $Y(NO_3)_3$ et $Eu(NO_3)_3$ [105].

Les particules synthétisées par voie chimique ont des tailles comprises entre quelques nanomètres à plus d'une dizaine de nanomètres, les procédés de fabrications permettant de faire grossir la particule, contrairement à la LECBD. De plus, les particules se présentent sous forme de solution colloïdale, et peuvent être recouvertes directement pendant la synthèse par un composé chimique, ce qui ouvre la porte à des applications de type greffage ou fonctionnalisation des particules en milieu biologique. Notons que de telles particules pourraient permettre une approche similaire à celle que nous avons utilisée pour les nanocristaux semiconducteurs pour en rapporter en bout de pointe. En revanche ce dernier point peut aussi être considéré comme un désavantage : les particules produites par voie chimique sont toujours polluées à des degrés divers par d'autres produits utilisés pendant la réaction. Pour terminer, ajoutons au crédit des méthodes de synthèses chimiques qu'elles permettent de produire une quantité importante de particules, ce qui n'est

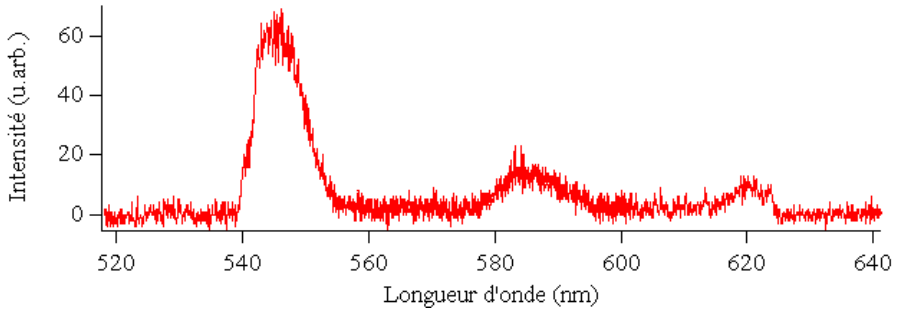

FIG. 5.2 – Spectre d'émission de particules de Gd_2O_3 :Tb^{3+}, pris sur un ensemble de particules synthétisées par LECBD au LPCMN, avec notre dispositif confocal. Excitation à 488 nm, lumière détectée après passage dans un filtre passe bande 542-622 nm.

pas le cas avec la voie physique.

Propriétés physiques

Comme il l'a été évoqué un peu plus haut, l'étude des propriétés physiques des nanoparticules d'oxydes de terres rares est encore un domaine très jeune. Plusieurs propriétés que je vais présenter ici ont été largement observées au niveau des matériaux massifs, je me cantonnerai à quelques exemples de ce qui a été fait pour des nanoparticules, et aux propriétés qui nous intéressent directement pour nos applications de sondes actives en NSOM. Cette partie va nous permettre de mieux cerner les paramètres sur lesquels il faudra agir pour obtenir des nanoparticules luminescentes susceptibles de convenir à nos applications de sondes actives.

Raies d'émission : la luminescence des particules d'oxydes de terres rares dopées avec des ions terres rares se fait principalement lors de la relaxation d'un électron de l'ion dopant d'un niveau 5d vers différents niveaux 7f. Les différentes combinaisons possibles donnent naissance à plusieurs raies d'émission relativement fines (quelques dizaines de nanomètres de largeur à mi hauteur au maximum à température ambiante), à des longueurs d'ondes dépendant de la nature de l'ion. Ainsi, l'ion Tb^{3+} dans une matrice de Gd_2O_3 présente quatre raies dans le visible à 489, 544, 585 et 621 nm pour des transitions du niveau$^5D_4$ respectivement vers le niveau $^7F_6$, $^7F_5$, $^7F_4$ et $^7F_3$. La figure 5.2 présente un spectre d'émission de particules de Gd_2O_3 :Tb^{3+} acquis avec notre montage confocal. La référence [102] donne les spectres de luminescence de nanoparticules de Gd_2O_3 :Tb^{3+} ainsi que d'autres combinaisons matrice sesquioxyde - dopant. Les ions Tb^{3+} ont un maximum de lumines-

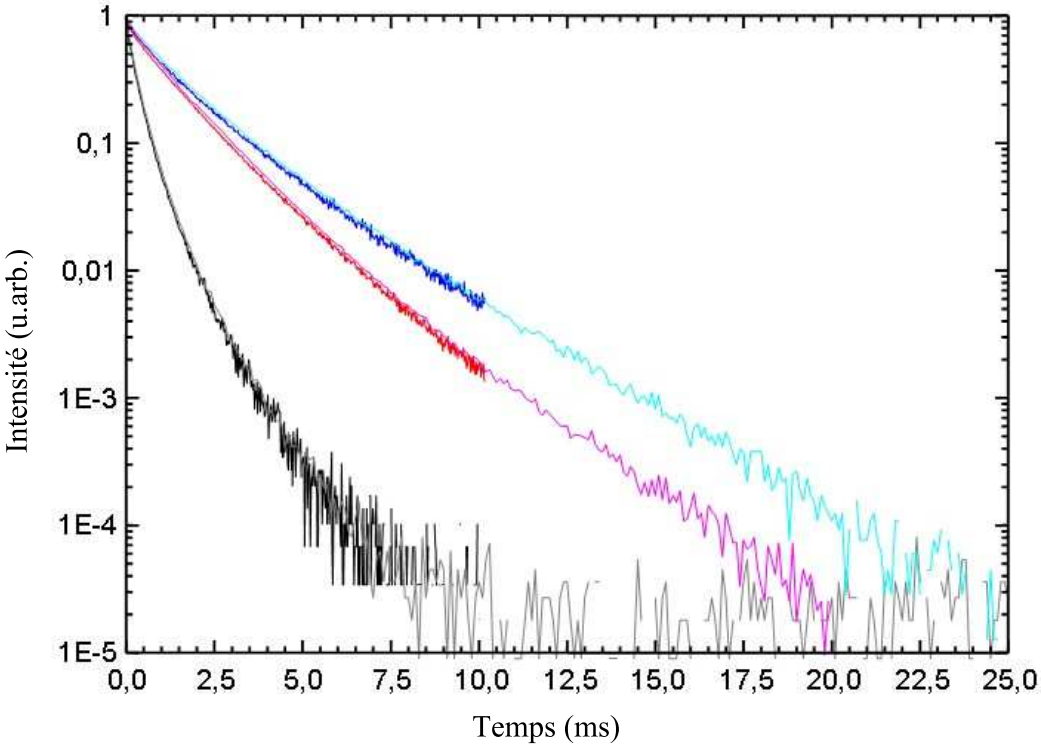

FIG. 5.3 – Courbes de déclin dans plusieurs systèmes à base de Gd_2O_3 :Tb^{3+}. Les mesures ont été réalisées par David Amans au LPMCL. L'excitation se fait à 308 nm et 10 Hz, la mesure se fait sur la raie à 546 nm de l'ion terbium. Courbes bleues : Gd_2O_3 :Tb^{3+}(10%), particules de 3 nm, durée de vie mesurée $\tau = 1.77$ ms. Courbes rouge et violette : Gd_2O_3 :Tb^{3+}(10%), 12 nm, $\tau = 1.44$ ms. Courbe noire : Gd_2O_3 :Tb^{3+}(30%), particules de 3 nm, $\tau = 0.43$ ms.

cence autour de 540 nm, les ions Eu^{3+} luminescent plutôt dans le rouge (raies principales autour de 600 nm), et le Nd^{3+} vers l'infrarouge proche (entre 840 et 900 nm). Ces trois ions sont les plus couramment utilisés pour doper des oxydes de terres rares.

Le choix de l'ion dopant pourrait donc nous permettre de sélectionner la couleur de l'émission des nanoparticules, mais déterminera aussi les longueurs d'ondes utilisables pour leur excitation.

Durée de vie radiative : la durée de vie radiative des ions communément utilisés comme dopants dans les systèmes considérés est longue en comparaison avec ceux dont nous sommes familiers. L'europium présente une durée de vie radiative supérieure à 2 ms dans des matrices de Gd_2O_3 [106] ou de Y_2O_3 [107]. De plus, il semblerait que la taille de la particule influe sur la

durée de vie radiative effective, mais peu de références en font état (voir pour le cas de Y_2O_3 :Eu^{3+}[108]). Des mesures de temps de déclin ont été réalisées par David Amans (LPMCL) dans le cadre de notre étude, sur des particules de Gd_2O_3 :Tb^{3+}, en solution dans du diéthylèneglycole (DEG) produites par Olivier Tillement par voie chimique. Les courbes (figure 5.3) montrent que la durée de vie radiative pour des particules de Gd_2O_3 :Tb^{3+} est comprise entre 2 et 0,4 ms, et dépend du taux de dopage et de la taille des particules.

Il faudra donc contrebalancer cette longue durée de vie radiative en produisant des particules présentant un grand nombre d'émetteurs, ce qui est faisable en jouant sur le taux de dopage de la matrice et sur la taille des particules.

Taux de dopage maximal : il est bien connu pour le cas des solides massifs des oxydes de terres rares que le taux de dopage ne peut être augmenté indéfiniment en conservant une augmentation de la luminescence produite. On accroît effectivement le signal émis en introduisant plus d'ions dans la matrice d'oxyde, jusqu'au point où des processus de réabsorption interne, non radiatifs, prennent le dessus. Ainsi pour chaque matériau il existe un taux de dopage optimal. Le cas des nanoparticules est légèrement différent : en effet pour des systèmes si petits, on réduit la proportion de volume par rapport à la surface, réduisant ainsi cet effet d'absorption interne. Il sera donc en théorie possible de pousser le dopage des particules plus loin que pour le solide. Il n'en reste pas moins qu'il reste un optimal qu'il faudra prendre en compte. Une fois de plus peu d'études ont été réalisées sur le taux de dopage maximal de nanoparticules de ce type, notons tout de même que d'après [106], l'optimum pour Gd_2O_3 :Eu^{3+} est de 8 % environ pour des particules d'une dizaine de nanomètres. Pour Y_2O_3 :Tb^{3+} l'optimum serait de l'ordre de 1.5 % - trois fois plus que dans le massif, pour des particules encore relativement grosses (entre 30 et 70 nm) [109].

Il faudra donc prendre en compte cet effet d'autoabsorption interne qui nous interdira de doper les particules à des taux très élevés. Le taux maximal devrait cependant être inversement proportionnel à la taille des particules produites, ce qui va dans le sens de nos objectifs.

Propriétés au niveau de la particule unique : pour l'heure, les études de la luminescence de nanoparticules d'oxydes de terres rares dopés avec des terres rares, au niveau de la particule unique, sont extrêmement rares. Cette rareté est simplement dûe à la faible luminosité de ces particules : celles de petite taille et/ou faiblement dopées n'émettent pas assez de photons pour être détectées avec les méthodes actuelles. Des études ont été rapportées sur le système Y_2O_3 :Eu^{3+} par un groupement de chercheurs américains [110, 111], montrant que la luminescence de telles particules évolue linéairement avec

leur taille, comme attendu. Plus tard, dans le cadre de l'utilisation de nanoparticules de YVO_4 :Eu^{3+} pour du marquage biologique, des auteurs français ont montré que pour ce système, les outils qu'ils utilisaient (comparables aux nôtres en termes d'efficacité de collection) ne permettaient de détecter que les particules plus grosses que 13 nm pour un taux de dopage de 20 % [112, 113].

Quoi qu'il en soit, clignotement et banchiment n'ont jamais été reportés concernant les particules d'oxydes de terres rares, conformément aux attentes, excepté par le premier groupe sus-cité : dans ce cas précis les auteurs se placent dans des conditions où la particule étudiée de Y_2O_3 :Eu^{3+} ne contient qu'un seul ion d'europium [114, 110]. Il est vraisemblable que sa luminescence puisse clignoter par des effets de type saut quantique, mais de tels effets sont totalement moyennés sur le grand nombre d'ions présent dans une particule d'oxyde dopée de façon habituelle. Notons cependant que les résultats de ces auteurs demeurent très controversés.

Ainsi la littérature nous montre qu'il semblerait que l'on s'affranchisse des effets de clignotement et de blanchiment en utilisant des particules d'oxydes de terres rares dopées.

5.1.2 Résultats expérimentaux : le système Gd_2O_3 :Tb^{3+}

Je me propose de résumer dans cette partie la succession des études confocales qui ont été réalisées sur des particules d'oxydes de terres rares dopées avec des ions terre rares, produites par LECBD comme indiqué plus haut.

En démarrant cette activité, il a fallu sélectionner un couple matrice - dopants adapté à nos conditions expérimentales, qui nous imposent de travailler dans le visible. L'excitation de la luminescence de telles particules se fait habituellement à l'aide d'une source UV, suffisamment énergétique pour générer des porteurs directement dans la matrice isolante[3]. En utilisant des longueurs d'ondes visibles, c'est impossible : les énergies associées sont trop faibles pour exciter directement la matrice : la bande interdite de Gd_2O_3 a une largeur de 5.4 eV, ce qui correspond à une radiation à 230 nm. Il faut donc directement jouer avec les bandes d'absorption des ions luminescents si l'on travaille dans le visible. L'ion Tb^{3+} était adapté de ce point de vue : comme on l'a évoqué plus haut, l'écart d'énergie entre son niveau $^5D_4$ et le $^7F_6$ correspond à une longueur d'onde de 489 nm, on peut donc l'exciter avec la raie à 488 nm de notre laser. De plus, il luminesce dans le visible (544, 585 et 621 nm), nous avons donc retenu ce candidat. Le groupe lyonnais

[3]Chistophe Dujardin et ses collègues au LPCML sont actuellement en train de mettre au point un microscope confocal UV pour effectuer les études sur les particules, en les excitant *via* la matrice d'oxyde. Notre microscope pourra venir compléter leurs études le cas échéant.

avait déjà une bonne expérience des dépôts de Gd_2O_3, il a donc été décidé de commencer les études en produisant du Gd_2O_3 :Tb^{3+}.

Tous les résultats ci-après ont été réalisés à l'ambiante, en excitant les particules à 488 nm, et en filtrant la lumière à l'aide d'un filtre passe-bande entre 542 et 622 nm (ce filtre écrête légèrement la queue aux basses longueurs d'ondes de la raie du Tb^{3+} à 545 nm, et aux grandes longueurs d'onde pour la raie à 621 nm).

Dépôts par LECBD sur lamelles de verre

Les premiers dépôts ont été réalisés par Bruno Masenelli, en utilisant une cible de Gd_2O_3 :Tb^{3+}(2.5%), sous vide simple, sur des lamelles de verre. Les particules déposées présentaient une répartition de taille centrée autour de 3 nm, avec un maximum de l'ordre de 5 nm. Cette première série d'échantillons a mis en évidence certaines difficultés liées à la faible luminescence des particules. Pour avoir du signal il est nécessaire de les exciter avec des intensité bien supérieures à celles auxquelles les nanocristaux semiconducteurs nous avaient habitués (il faut atteindre des densités d'excitation de l'ordre du $MW.cm^{-2}$, contre la centaine de $W.cm^{-2}$ pour les nanocristaux semiconducteurs). Cette contrainte a mis en évidence un phénomène qui n'était pas rédhibitoire jusqu'alors : les lamelles de verre classique luminescent, et le niveau de signal ainsi généré est plus important que la luminescence des particules à ces niveaux d'excitation. La figure 5.4 présente quelques images de cette luminescence du verre.

Cette luminescence semble être produite par des centres colorés dans l'épaisseur du matériau : on distingue une multitude de spots lumineux sur la lamelle. De plus les spots présentent un clignotement très marqué, comme l'indique la trace temporelle 5.4.d. Ce clignotement a été extrèmement déroutant car il présente une statistique en loi de puissance inverse, comme les nanocristaux semiconducteurs.

Quoi qu'il en soit, cette luminescence empêche la caractérisation des particules : il a fallu passer à des substrats "incolores", c'est à partir de ce moment que nous avons utilisé des lamelles de silice fondue[4] de façon systématique.

Dépôts par LECBD sur lamelles de silice fondue : vide moyen

La seconde série de dépots s'est donc faite sur silice fondue, à vide moyen et à partir d'une cible au taux de dopage plus important cette fois : Gd_2O_3 :Tb^{3+} (30%). Une fois de plus les particules déposées présentaient une répartition de taille centrée autour de 3 nm, avec un maximum de l'ordre de 5 nm. Différentes

[4]Quartz coverslips, chez Euromedex, réf. 72256-02

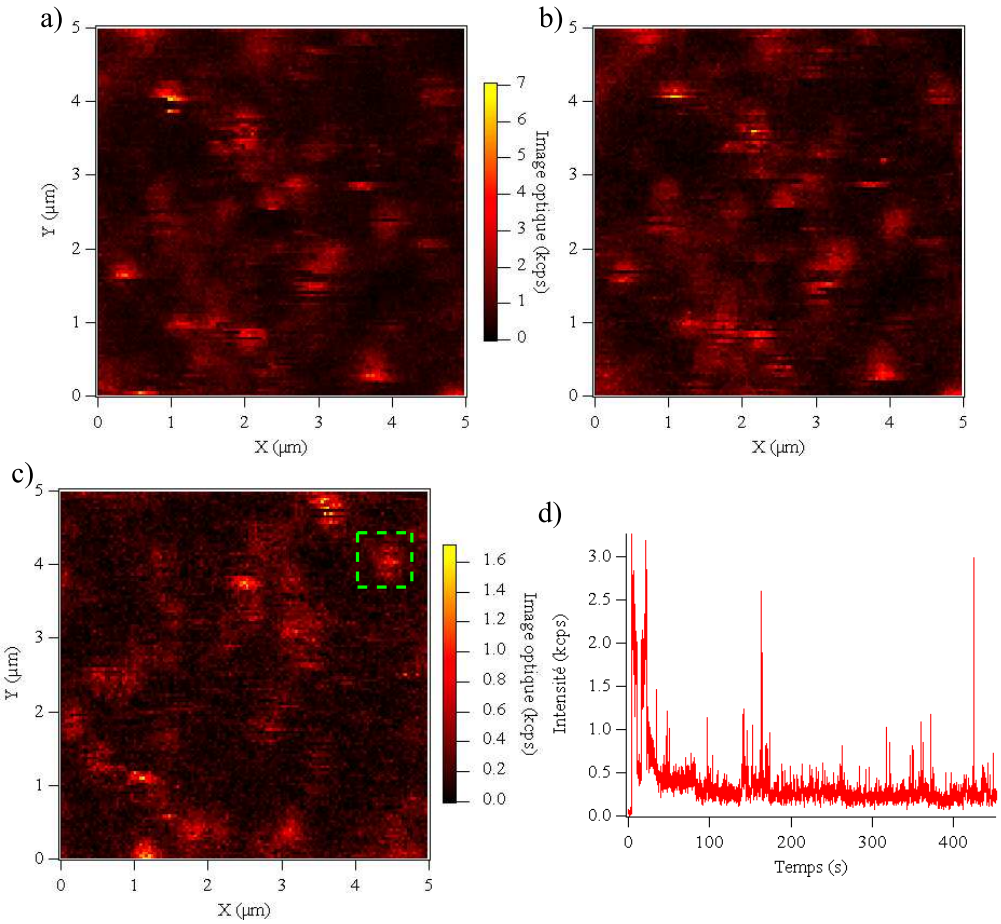

FIG. 5.4 – Luminescence d'une lamelle de verre nue. Lumière filtrée entre 542 et 622 nm. **a)** et **b)** Images confocales aller et retour sur une lamelle de verre nue. 128×128 px^2, temps d'intégration : 20 ms par pixel. Densité d'excitation : 2,2 kW.cm^{-2}. **c)** Image confocale sur une autre zone, 128×128 px^2, temps d'intégration : 20 ms par pixel. Densité d'excitation : 100 W.cm^{-2}. **d)** Trace temporelle prise sur l'objet encadré de l'image c), trace à 10 points par seconde (binning 100 ms).

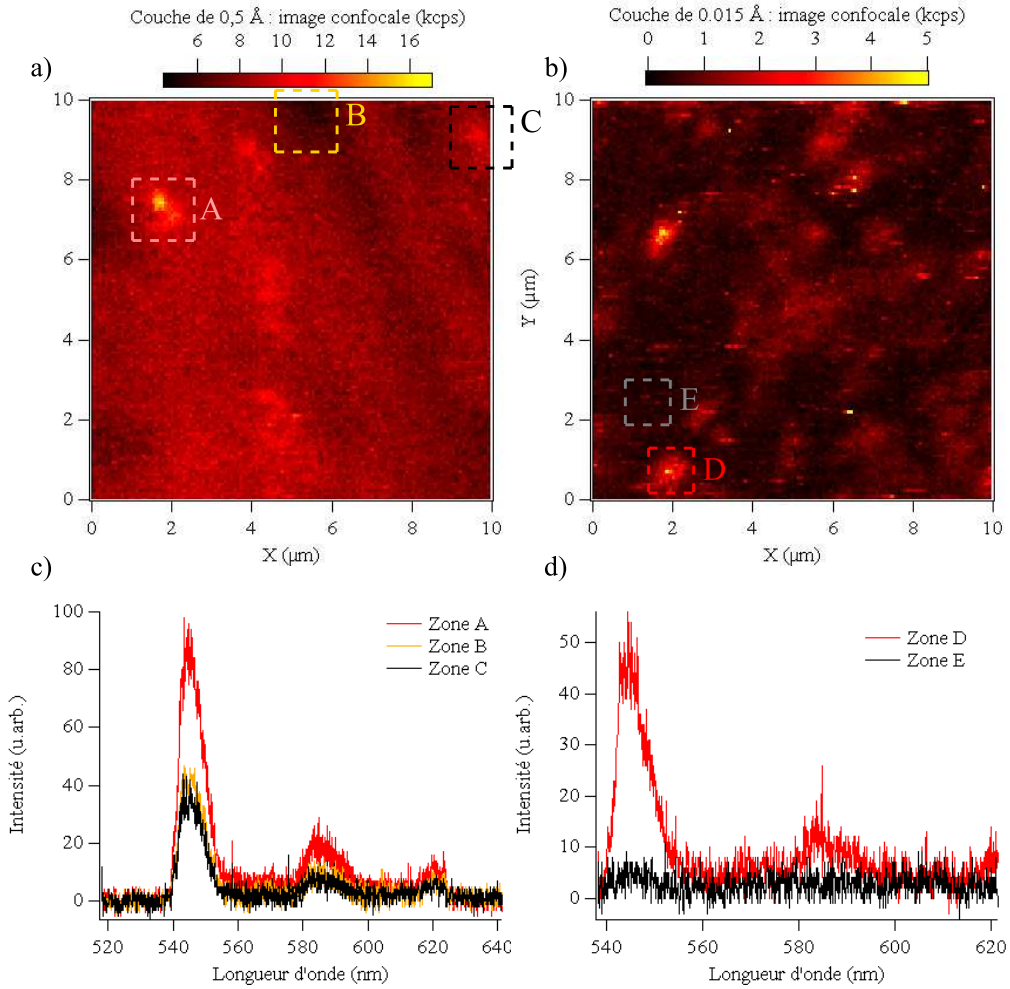

FIG. 5.5 – Agrégats de Gd_2O_3 :Tb^{3+}(30%) sur lamelle de silice fondue, dépôt sous vide moyen. **a)** Image confocale de l'échantillon avec une épaisseur équivalente de 0,5 Å. 128×128 px^2, temps d'intégration 30 ms.px^{-1}, densité d'excitation 3,6 MW.cm^{-2}. Lumière filtrée entre 542 et 622 nm. **b)** Image confocale de l'échantillon à épaisseur équivalente de 1,5.10^{-2} Å. Mêmes conditions expérimentales que pour a). **c)** Spectres pris sur a), à une densité d'excitation de 3,6 MW.cm^{-2}, intégration 60 s. **d)** Spectres pris sur b), même conditions expérimentales.

épaisseurs équivalentes ont été déposées, allant de 10 Å à 0,1 Å, puis deux dépôts complémentaires d'épaisseur de $1{,}5.10^{-2}$ Å et $1{,}5.10^{-3}$ Å. Il est difficile de contrôler de très faibles épaisseurs de dépôt dans des conditions de vide moyen, ces deux derniers sont donc peu fiables. Notons que pour avoir l'équivalent d'une particule par μm^2, condition de travail confortable pour l'étude de particules uniques, il faudrait déposer une épaisseur équivalente de 10^{-6} Å. Tous les dépôts réalisés dans cette série sont donc des dépôts "épais".

La figure 5.5 présente des images typiques pour une épaisseur équivalente de 0,5 Å et de $1{,}5.10^{-2}$ Å, et cela résume bien la tendance de cette série. Pour les "grandes" épaisseurs équivalentes, on extrait un signal en tout endroit de la lamelle, avec des zones plus ou moins intenses, et on peut observer le spectre du Tb^{3+} en tout point, comme on le voit sur les figures 5.5.a et 5.5.c, l'intensité vue décroissant avec l'épaisseur de la couche. Pour une épaisseur de $1{,}5.10^{-2}$ Å on voit des taches lumineuses en plusieurs endroits, de taille potentiellement limitée par la diffraction, mais d'intensité variable. L'acquisition de spectres sur ces taches indique la présence d'ions Tb^{3+} en leur endroit, et dans le bruit de fond on ne distingue rien (hormis peut être la raie à 545 nm, mais très peu intense) : figures 5.5.b et 5.5.d. Pour finir nous n'avons rien pu détecter sur la lamelle avec une épaisseur équivalente de $1{,}5.10^{-3}$ Å.

Ces résultats montrent que l'on peut détecter la luminescence de couches relativement fines d'agrégats, sans être gêné par un bruit de fond issu du substrat. Les épaisseurs supérieures à 0,1 Å semblent présenter une couche plus ou moins homogène sur tout le substrat, avec une modulation d'épaisseur au niveau local, induisant une structuration de l'image obtenue en confocal. L'intensité lumineuse détectée est proportionnelle à l'épaisseur de la couche. En revanche, on ne peut dire si l'on a détecté des particules uniques sur la lamelle à $1{,}5.10^{-2}$ Å : on voit bien des spots lumineux limités par la diffraction présentant les raies du Tb^{3+}, mais leur intensité varie d'un spot à l'autre, et les spectres dans le fond présentent une légère structuration, notamment une bosse pouvant correspondre à la raie à 545 nm (la plus intense). Pour finir l'absence de signal sur la lamelle à $1{,}5.10^{-3}$ Å n'est pas concluante : il se peut très bien que dans ce dernier cas rien n'ait été déposé. Pour tirer des conclusions il faudrait être certain de la quantité de matière déposée, et donc passer en ultra haut vide pendant le dépôt pour mieux contrôler les vitesses de dépôts (qui peuvent être jusqu'à 10 fois inférieures à celles atteignables en vide moyen).

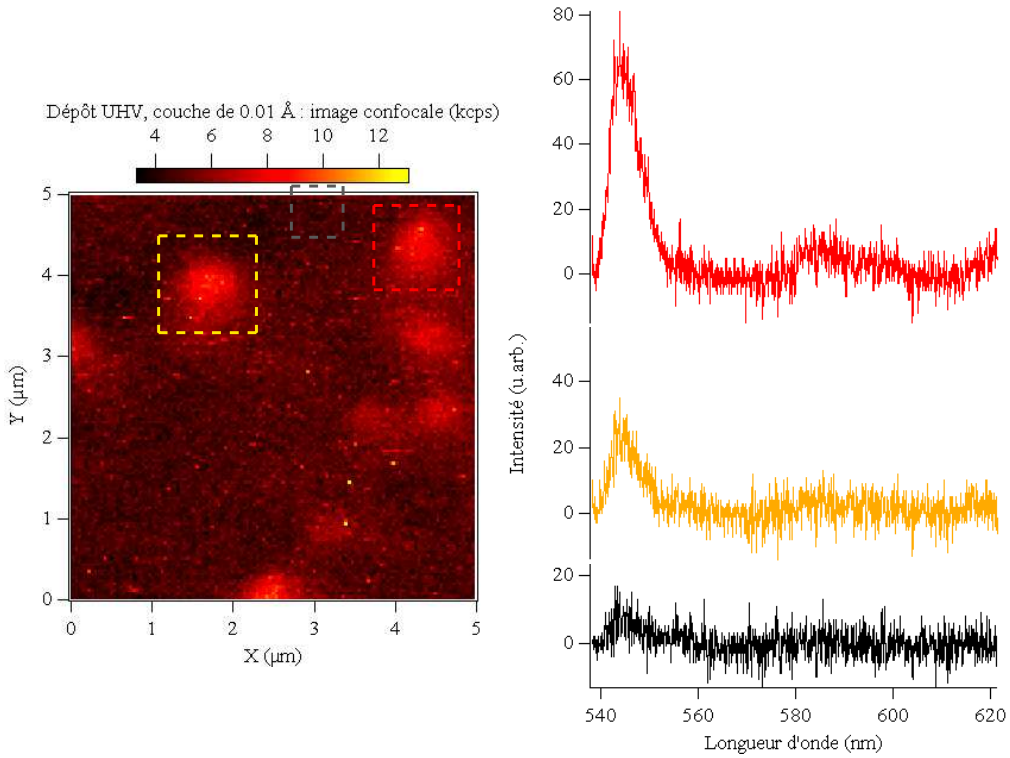

FIG. 5.6 – Agrégats de Gd_2O_3 :Tb^{3+}(30%) sur lamelle de silice fondue, dépôt sous ultra haut vide. Lumière filtrée entre 542 et 622 nm. **Gauche** : image confocale de l'échantillon d'épaisseur équivalente 0,01 Å, 128×128 px^2, temps d'intégration 50 ms, densité d'excitation 3,6 MW.cm^{-2}. **Droite** : spectres pris aux niveaux des carrés sur l'image confocale (les couleurs correspondent). Temps d'intégration de 60 s. Ici le bruit de fond a été soustrait de tous les spectres (mesuré en bordure de l'échantillon, là où il n'y a pas de dépôt).

Dépôts par LECBD sur silice fondue : ultra haut vide

La série de dépôts suivante a donc été réalisée sous ultra haut vide, toujours à partir de la même cible de Gd_2O_3 :Tb^{3+}(30%). les particules déposées présentaient une répartition de taille centrée autour de 3 nm, avec un maximum de l'ordre de 5 nm. Cette fois chaque dépôt a été réalisé en double : un sur des lamelles de silice fondue, un autre sur des grilles pour vérifier la quantité de matière déposée au microscope électronique à transmission (MET). Des échantillons d'épaisseur équivalente 0,01 Å et 0,005 Å ont été réalisés.

Un résultat représentatif de ce qui a été obtenu dans tous les cas ici est présenté figure 5.6. Dans ce cas, il a été confirmé par des mesures MET que les épaisseurs équivalentes déposées sont bien celles qui étaient attendues.

Sur les images confocales, on distingue du signal en tout point de la zone de dépôt, avec une modulation faisant apparaître en certains endroits des taches de lumière limitées par la diffraction, d'intensités très variables d'une tache à l'autre. Les spectres montrent des raies associées au Tb^{3+} très nettes sur les taches, et une structuration très faible au niveau du "fond", qui pourrait aussi correspondre à du Tb^{3+}.

Ainsi, on devrait détecter du Tb^{3+} sur toute la lamelle au vu des résultats du MET. La grande variation d'intensité détectée d'une tache limitée par la diffraction à une autre laisse à penser que ces taches doivent être associées à des regroupements d'agrégats plutot qu'à des agrégats uniques. Le fait que nous ne détection pas (ou seulement très peu) de Tb^{3+} partout sur les lamelles laisse à croire que le niveau de signal généré par les particules produites ici est trop faible pour être visible. En effet, les épaisseurs équivalentes déposées ici sont quelques ordres de grandeur supérieures à ce qu'il faudrait pour observer des particules isolées.

Dépôts par LECBD sur silice fondue : UHV et tri en masse

La possibilité de faire des dépôts triés en masse a été implémentée sur le bâti de LECBD à peu près au moment des dernières expériences présentées : c'était l'occasion de faire des dépôts de particules plus grosses, monodisperses en taille, et à des épaisseurs équivalentes très faibles. Ainsi, des échantillons où se trouvent seulement quelques particules par μm^2 (3 ou 4 typiquement) ont été réalisés, en triant les particules en masse afin que seules les "grosses" ne soient déposées (issues de la queue grandes valeurs de la distribution en taille naturellement produite, ici de l'ordre de 5 nm). On se place dans ce cas dans des conditions où les particules sont suffisamment séparées les unes des autres pour les observer individuellement, et les particules elles mêmes sont de la taille maximale - ou presque - de ce qui est réalisable par LECBD. C'est à dire que si nous n'arrivons pas à observer de particules uniques sur cet échantillon, c'est qu'il y a de fortes chances pour que leur niveau de luminescence soit trop faible pour être utilisable dans nos applications de sondes actives.

Dans un premier temps les mesures en MET ont confirmé que les dépôts étaient conformes aux attentes : quelques particules par μm^2, et de taille supérieure à 4 nm. Malheureusement, nous n'avons pas du tout observé de luminescence d'ion Tb^{3+} en confocal : il a fallu en arriver à la conclusion que le système Gd_2O_3 :Tb^{3+} est inadapté pour nos applications, pour des particules de taille inférieures à 5 nm et des taux de dopage inférieurs à 30 %.

5.1.3 Perspectives : passage au système YAG :Ce^{3+}

L'étude sur le système Gd_2O_3 :Tb^{3+}, bien qu'ayant montré qu'en l'état il n'était pas adapté aux applications de sonde actives, a permis de nous confronter aux problèmes inhérents aux mesures de signaux très faibles. Il a cependant fallu trouver un autre système plus susceptible de convenir, et la recherche s'est concentrée sur la durée de vie de l'émetteur, tout en maintenant les autres contraintes sur les longueur d'ondes d'absorption et d'émission.

Le YAG (Yttrium Aluminium Garnet, de composition chimique $Y_3Al_5O_{12}$, que l'on retrouve comme milieu de gain dans de nombreux lasers solides) dopé avec du cérium en substitution sur un site d'yttrium (noté YAG :Ce dans la suite) présente potentiellement les bonnes caractéristiques. Ce composé, à l'état massif, a une bande d'absorption large autour de 460 nm, et émet, sur une bande de longueur d'ondes large aussi, autour de 530 nm [115]. De plus la durée de vie radiative de ce composé est voisine de 70 ns [115] : c'est une valeur bien plus confortable pour en extraire de forts signaux de luminescence.

La littérature fait état de très peu d'études de ce composé sous forme de nanoparticules. Une des plus anciennes présente une méthode utilisant un gel de polyacrylamide pour en synthétiser une poudre nanométrique, et son étude révèle un décalage vers le bleu des raies d'absorption et d'émission du composé sous cette forme [116]. La taille exacte des particules n'est cependant pas mentionnée. Plus tard, des particules d'une taille comprise entre 30 et 50 nm ont été synthétisées par voie chimique : les caractérisations optiques confirment les décalages vers le bleu des raies d'absorption et d'émission [117, 118, 119]. De plus il semblerait que le taux de dopage maximal avant dégradation des propriétés de luminescence soit effectivement supérieur à celui du solide massif [119] (on peut dépasser les 6 % de dopage). Enfin, une publication très récente fait état de la synthèse chimique de particules de taille inférieure à 10 nm [120]. Cependant, aucune synthèse de nanoparticules d'un tel composé par voie physique n'a été rapporté : il a donc fallu commencer par vérifier qu'il était possible d'en produire par LECBD.

Pour ce faire, une cible de YAG :Ce^{3+}(1%) a été produite à partir d'un cristal massif broyé très finement, puis recuit pendant 48 h à 1200 °C pour obtenir la pastille frittée qui a servi de cible dans le bâti de dépôt. Différents échantillons ont été réalisés à partir de cette cible, avec à chaque fois des épaisseurs de matière déposée "importantes" (loin des conditions permettant d'observer des particules uniques), pour vérifier dans un premier temps que les agrégats déposés sont bien de la phase luminescente du YAG :Ce^{3+}.

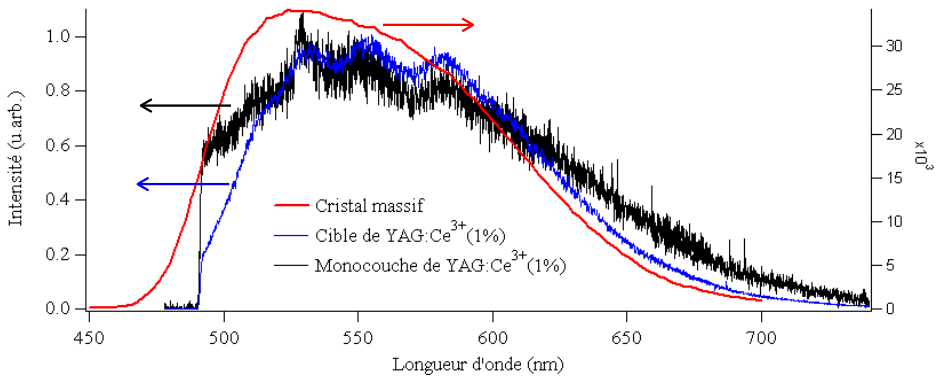

FIG. 5.7 – Spectres de luminescence de YAG :Ce^{3+}(1%) . **Rouge** : spectre du cristal massif utilisé pour la réalisation de la cible, sous éclairage UV (224 nm). Spectre acquis au LPMCL. **Bleu** : spectre de la cible de YAG :Ce^{3+}(1%). **Noir** : spectre pris sur une monocouche de nanoparticules de YAG :Ce^{3+}(1%) déposée sur de la silice fondue par LECBD. Taille nominale des particules : 3 nm. Les spectres bleu et noir ont été acquis avec notre montage confocal, en excitant les objets à 458 nm, à une densité d'excitation de 4,6 kW.cm^{-2}, et en filtrant la lumière à l'aide d'un filtre Raman (passe haut au-dessus de 488 nm).

Des clichées MET des dépôts réalisés ont confirmé la présence de particules en quantité correspondant à nos attentes. La figure 5.7 présente différents spectres réalisés sur le cristal massif utilisé pour réaliser la cible, sur la cible elle même et sur un échantillon où une épaisseur équivalente à une monocouche de YAG :Ce^{3+}(1%) a été déposée par LECBD. Les trois spectres présentent une allure comparable, à quelques détails près. Une structure oscillante apparaît sur les spectres réalisés à l'aide de notre dispositif confocal, et est due à la transmission du filtre optique utilisé, qui n'est pas constante sur toute la fenêtre d'étude. De plus, le spectre pris sur les nanoparticules semble être décalé vers le bleu, comparativement à ceux obtenus sur le cristal massif et la cible : cet effet intéressant pourrait correspondre aux observations trouvées dans la littérature (cf. *supra*) et devra être étudié en détail par le futur. Quoi qu'il en soit, ces observations confirment que le YAG :Ce^{3+} déposé est bien dans sa phase luminescente.

Ces premiers résultats sur le YAG :Ce^{3+} sont extrèmement encourageants : la LECBD permet de produire des agrégats de quelques nanomètres de YAG :Ce^{3+} dans sa phase luminescente. Pour le moment la particule unique n'a pas été observée, les épaisseurs déposées étant trop importantes. Pour augmenter la luminescence des particules il sera possible dans le fu-

tur de décupler - au moins - le taux de dopage, pour atteindre les 5 % ou plus (la littérature indique que le maximum est supérieur à 6 % [119]). Il nous reste aussi une autre arme : on pourrait "grossir" les particules jusqu'à une taille de 10 nm ou plus en effectuant un recuit de celles produites par LECBD, comme ça a déjà été fait au LPMCN sur le système Gd_2O_3 :Eu^{3+} [99]. Toutes ces opérations combinées pourraient permettre de produire de petites particules utilisables dans des applications de sondes actives. Cette étude sera poursuivie par Aurélien Cuche pendant sa thèse.

5.2 Les centres NV dans le diamant

Le second type de particules ayant attiré notre attention sont les nanoparticules de diamant dopées par des centres NV (Nitrogen-Vacancy). Les centres NV sont constitués d'un atome d'azote à proximité d'une lacune dans le réseau cristallin de diamant dit de type Ib. De tels défauts peuvent être induits dans le cristal par une irradiation électronique ou atomique suivie d'un recuit [121], le bombardement créant la lacune. L'azote est naturellement présent dans le cristal. Ces centres colorés présentent une forte luminescence aux alentours de 640 nm, et peuvent être excités dans le bleu ou à 514,5 nm. De plus leur émission ne clignote pas et ne blanchit pas. En plus de toutes ces caractéristiques intéressantes pour notre application de sondes actives, ces centres sont des émetteurs de photons uniques, et suscitent un très grand intérêt dans le domaine de la cryptographie quantique.

La littérature fait déjà état de l'utilisation de diamants dopés NV pour produire des sondes actives : V. Sandoghdar et son groupe ont déjà attaché des particules uniques de diamant dopé par des centres NV sur une pointe NSOM en 2001 [20], et ont réalisé de l'imagerie avec la sonde active ainsi créée. Ce faisant, ils obtiennent une résolution spatiale optique de l'ordre de 300 nm, ce qui reste moins bon que les résolutions accessibles à des pointes NSOM courantes. Cette résolution modeste est certainement due au fait que les particules utilisées à l'époque n'étaient pas de taille contrôlée, tout comme le nombre de centres NV présents dans la particule utilisée. En définitive, les particules utilisées étaient certainement plus grosses que 100 nm et contenaient donc un nombre élevé de centres colorés.

Il se trouve aussi que les diamants dopés NV présentent des qualités indéniables pour des applications en biologie. En effet, une technique utilisée de façon croissante en biologie est le marquage cellulaire : on accroche une particule fluorescente, dite marqueur, sur une protéine évoluant dans une cellule, pour en suivre ensuite le parcours au sein même de la cellule en microscopie

de fluorescence. Pour de telles applications on recherche des particules émettant dans le rouge car la profondeur de pénétration dans les tissus vivants est élevée à ces longueurs d'ondes. De plus, les tissus vivants fluorescent et pour cette raison les marqueurs excitables à des longueurs d'onde supérieures à 500 nm sont les bienvenus : on minimise la fluorescence en éclairant à des longueurs d'ondes élevées. Enfin il faut bien sûr que le marqueur ne soit pas toxique pour les cellules. Les centres NV dans le diamant remplissent ces conditions, ils ont donc naturellement attiré l'attention des biologistes[5]. Cependant, pour les utiliser comme marqueurs, il faut disposer de particules de petite taille, pour qu'elles ne gênent pas le mouvement de la fonction marquée et dopées avec un maximum de centres NV, pour assurer le plus grand signal de fluorescence possible. Pour cette raison, une forte activité de recherche a été menée pour obtenir des particules de taille minimale, et de dopage maximal, dans des réseaux de collaborations entre biologistes, chimistes et physiciens. Certains résultats dans un tel cadre ont déjà été rapportés dans la littérature par un groupe taïwanais par exemple [123, 124].

François Treussart, du Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM à Cachan), fait partie d'un consortium européen[6] dont l'activité est centrée autour de l'utilisation des nanoparticules de diamant dopées par des centres NV . Suite à une prise de contact il est apparu qu'il disposait de nanoparticules de diamant de taille inférieure à 30 nm, dopées avec des centres NV : nous avons donc lancé une étude de ces particules pour vérifier si elles sont adaptées à nos applications de sondes actives. En effet, au vu de la très petite dimension des particules, il est vraisemblable qu'au maximum un centre NV soit présent par particule. Il faut donc vérifier que le signal délivré par un centre unique est suffisant pour des utilisations en imagerie, avant de s'attaquer directement à la fonctionnalisation d'une pointe.

5.2.1 Les nanoparticules de diamant

Propriétés physiques notables

Les centres NV dans le diamant de type Ib se présentent majoritairement sous deux formes, l'une chargée négativement, dont la raie zéro-phonon est à 637.5 nm, et l'autre de charge neutre à la raie zéro phonon placée en 575 nm. Le temps de déclin des centres 637.5 nm dans le massif est de l'ordre de

[5]Notons que certaines particules d'oxydes de terres rares ont aussi été utilisées à des fins similaires car elles présentes des caractéristiques spectrales en accord avec les contraintes des milieux biologiques (se reporter à [112] pour le système YVO_4 :Eu^{3+}, et à [122] pour le système Gd_2O_3 :Eu^{3+}).

[6]le consortium Nano4Drugs

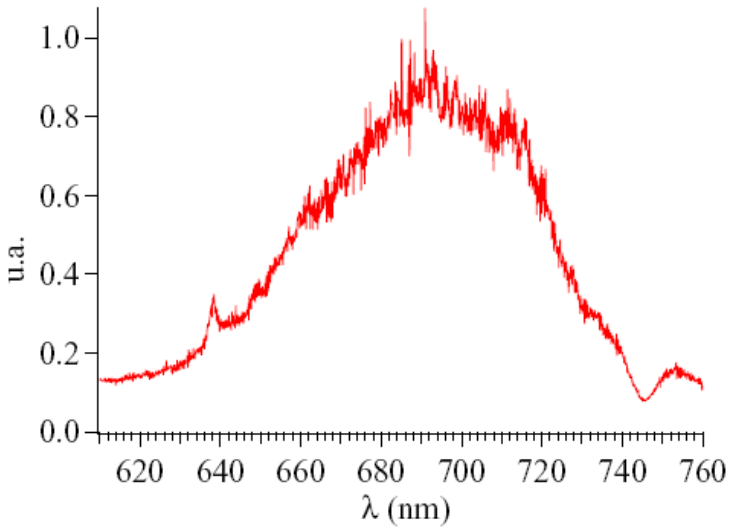

FIG. 5.8 – Spectre typique de centres NV^- dans un diamant massif, excités à 532 nm, à température ambiante. On peut distinguer la raie zéro phonons autour de 637 nm

11,6 ns (ou plus exactement présente deux composantes exponentielles, l'une à 2,0 ns et la seconde à 8,0 ns à température ambiante [125]), et du même ordre de grandeur pour les centres 575 nm. Cependant cette durée de vie est amenée à plus de 20 ns pour les nanoparticules à cause de leur taille sublongueur

Les deux types de centres présentent des spectres de luminescence larges d'une centaine de nanomètres à température ambiante, constitués de la raie à zéro phonon suivie d'une série de répliques phonons à plus basse énergie. La figure 5.8 illustre le cas des centres NV^-.

De plus, les centres NV sont connus pour être stables sur des échelles de plusieurs jours, ou plus exactement aucun indice de blanchiment des centres n'a été rapporté, que ce soit dans le cristal massif [126] ou dans des nanoparticules de diamant similaires à celles que nous avons utilisées [127, 128]. Enfin, les centres NV sont connus pour être des émetteurs de photons uniques [129, 130, 127].

Production des particules

Les nanodiamants utilisés sont issus d'une poudre commerciale broyée finement, contenant 99 % de nanoparticules de taille primaire inférieure à 50 nm. C'est ce type de poudre qui est utilisé en industrie dans les applications de découpe ou de polissage. Les particules de diamant se présentent

dans cette poudre sous la forme d'un agglomérat de particules de tailles diverses, collées les unes aux autres soit par forces de Van der Waals, soit par des liaisons chimiques dues au fait qu'il existe une couche de graphite en surface des particules.

Dans un premier temps, la poudre[7] est irradiée par des protons pour générer des lacunes qui vont permettre l'installation de centres NV. Cette irradiation a été réalisée au Centre d'Etude et de Recherche par Irradiation à Orléans par Thierry Sauvage à l'aide de protons accélérés à 2,5 MeV, à une dose de 5.10^{15} atomes.cm^{-2}. Une telle irradiation par protons permet de générer un plus grand nombre de centres NV dans la poudre que l'irradiation aux électrons utilisée habituellement [121]. Cependant, les centres ainsi créés ne sont pas tous stables : il est nécessaire de recuire la poudre pour asseoir leur pérennité. Le recuit se fait à 800 °C pendant deux heures sous vide ou sous hélium.

On procède alors aux étapes permettant de séparer les particules les unes des autres, la première étant de les plonger dans un mélange acide de H_2SO_4 :HNO_3 (9 :1) à 75°C pendant trois jours. Cette première étape, combinée à des passages dans une cuve à ultrasons, a pour effet d'éliminer la couche de graphite en surface des particules. Les phases de recuit et de lavage acide ont été réalisées par Jean Paul Boudou au laboratoire de Biogéochimie et Écologie des Milieux Continentaux (Bioemco) à Paris. La solution obtenue est alors centrifugée pendant 15 minutes à accélération constante de 14.000 g. On retire le surnageant de la solution, puis on ajoute de l'eau distillée à l'éprouvette. Cette opération est répétée plusieurs fois (typiquement quatre fois) jusqu'à atteindre un pH neutre.

La solution neutre est dispersée dans un mélange d'eau déionisée et de polyvynilalcool (PVA, concentration de 0,3 % massique). L'utilisation de PVA permet de réduire l'agrégation des particules entre elles par les forces de Van des Waals.

Au final, nous disposons ainsi d'une suspension colloïdale de nanoparticules de diamant, de dimensions inférieures à 30 nm, fortement dopées par des centres NV. La première caractérisation que nous avons effectuée a été de vérifier que nous sommes capables de détecter de la luminescence émise par ces particules.

[7]Poudre de diamant réf. SYP 0-0.05, chez Van Moppes

5.2.2 Le centre unique comme source de lumière ?

Étude préliminaire

Pour vérifier que nous sommes capables d'extraire de la luminescence de ces particules de diamant en NSOM, nous avons déposé à la tournette une goutte de 20 μL de solution sur une lamelle de silice fondue. Nous avons dans ce cas utilisé des pointes optiques non métallisées, n'ayant subi qu'une attaque chimique simple, pour deux raisons. Dans un premier temps, l'absence de métallisation permet d'injecter de très forts flux lumineux dans la pointe sans l'endommager. De plus le très faible rayon de courbure de son extrémité (de l'ordre de 30 nm) nous permet d'avoir une résolution topographique qui doit potentiellement nous permettre de résoudre la nanoparticule de diamant unique.

Un balayage de l'échantillon est présenté figure 5.9. Il a été réalisé en excitant la luminescence des centres par la pointe, à 488 nm, la lumière étant directement injectée dans la pointe. La luminescence est collectée par la voie confocale, filtrée entre 605 et 755 nm. Cette fenêtre spectrale correspond à la bande d'émission des centres NV^-. L'image de topographie présente une constellation de particules sur la lamelle, pour la plupart de taille comprise entre 15 et 30 nm en hauteur. De plus, l'image optique acquise simultanément révèle qu'une certaine proportion de ces particules émet de la luminescence détectable par notre dispositif. Il y a cependant une disparité importante dans le niveau de signal mesuré d'une particule à l'autre. Il n'est pas possible ici de déterminer si c'est dû au fait que notre filtre de détection coupe partiellement la luminescence des centres NV^0, ou si ces différences sont dues à un nombre de centres colorés différent d'une particule à l'autre.

Comme nous souhaitons utiliser les particules les plus petites possibles, il est nécessaire d'avoir la sensibilité suffisante pour travailler avec un centre unique. Pour vérifier que c'est le cas, nous avons utilisé la propriété des centres NV d'être des émetteurs de photons uniques.

Preuve d'unicité d'un centre NV

Les centres NV dans le diamant, au même titre que les nanocristaux semiconducteurs, ne peuvent émettre qu'un seul photon à la fois. En face d'une tache de luminescence, en confocal ou en NSOM, cette propriété va nous permettre de déterminer si un ou plusieurs centres contribuent au signal détecté. En effet, si l'on est capable de construire un dispositif sensible au nombre de photons détecté à instant donné, nous ne devons jamais avoir

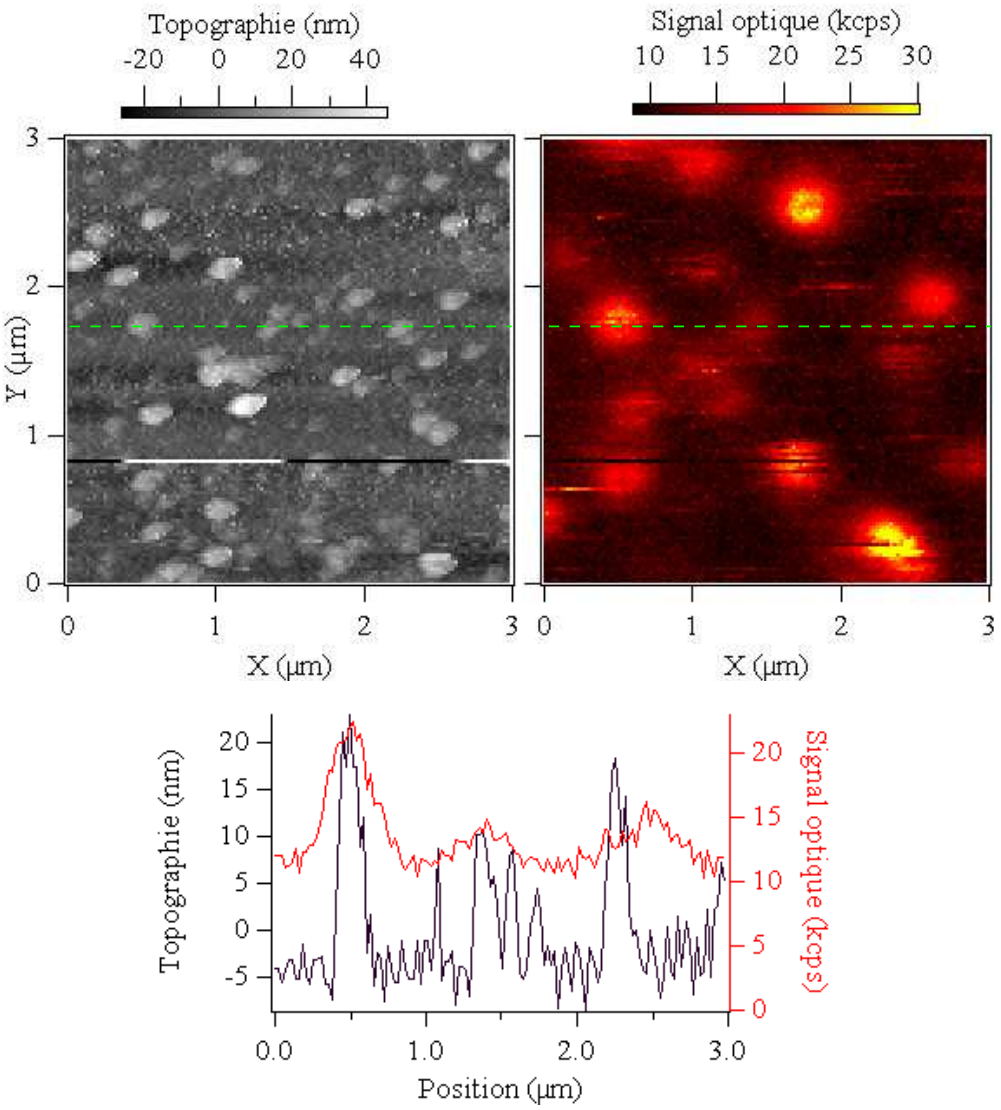

FIG. 5.9 – Observation de nanoparticules de diamant en NSOM. **Haut gauche** : topographie de la zone étudiée. Image aplanie informatiquement. **Haut droite** : image de luminescence, en transmission. La lumière est filtrée entre 605 et 755 nm. Les deux images sont acquises simultanément. Images de 128×128 px^2, temps d'intégration : 40 ms.px^{-1}, vitesse de balayage : 1 μm.s^{-1}. 100 μW injectés dans la fibre. L'asservissement a décroché pendant une ligne, ce qui explique l'artefact sur l'horizontale à Y=0,8 μm. **Bas** : profils pris au niveau des lignes en pointillés verts sur les images précédentes.

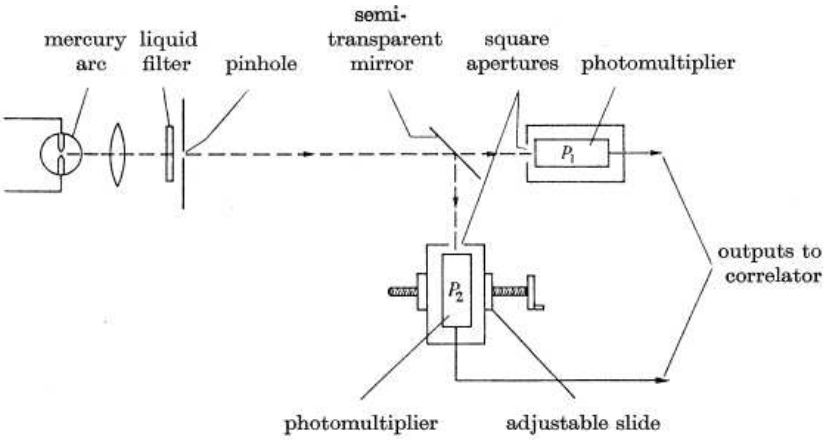

FIG. 5.10 – Schéma du montage de corrélation Hanbury-Brown et Twiss, tiré de la référence [131].

plusieurs photons détectés en même temps si un seul centre NV contribue au signal.

Un montage expérimental permettant de faire cette mesure est le dispositif de coïncidences de Hanbury-Brown et Twiss [132, 131]. Le principe en est schématisé figure 5.10 : on sépare en deux le faisceau de lumière à étudier à l'aide d'une lame semi-réfléchissante (dans notre cas il s'agit d'un cube séparateur 50/50 achromatique et non polarisé), et chaque bras est guidé vers un détecteur (dans notre cas chaque détecteur est une photodiode à avalanche). La méthode de traitement du signal de sortie des détecteurs actuelle diffère de l'originale, concentrons nous sur celle que nous avons utilisée au cours de nos expériences.

Dans notre dispositif, une des APDs est utilisée comme déclencheur d'un chronomètre : on dit qu'elle constitue la voie *Start*. La seconde APD sert à envoyer le signal d'arrêt au chronomètre déclenché par la première, c'est l'APD *Stop*. Ainsi, à chaque fois que l'APD *Start* détecte un photon, l'électronique de traitement déclenche un chronomètre qui est arrêté par la détection d'un photon par l'APD *Stop*. On enregistre la valeur t du temps lue sur le chronomètre, et on réitère l'opération pendant le temps voulu pour l'expérience. On construit tout au long de la mesure l'histogramme de corrélation $C(t)$ en plaçant sur un graphe le nombre C de fois que le temps t a été lu sur le chronomètre au cours de l'acquisition, en fonction du temps t. Cet histogramme permet de faire ressortir les corrélations temporelles qui pourraient exister dans le flux lumineux étudié.

Si le flux lumineux ne présente aucune corrélation, l'histogramme sera plat et $C(t)$ vaudra une constante quel que soit t, cette constante dépendant

uniquement du taux de comptage des deux APDs et du temps total d'acquisition (c'est le cas d'un rayonnement régi par une statistique poissonnienne). En revanche s'il existe des corrélations dans le flux de lumière, comme par exemple si systématiquement, lorsqu'un photon est émis, un second photon sera émis un temps $\Delta\tau$ plus tard, sur le diagramme de corrélation la valeur de $C(\Delta\tau)$ sera élevée comparativement aux autres valeurs. C'est ce que l'on appelle du groupement de photons, ou *bunching*. C'est le phénomène inverse qui nous intéresse : dans le cas d'une source de photons uniques, le flux lumineux qui en est issu ne peut en aucun cas contenir deux photons au même instant. Ce qui signifie qu'un photon ne peut arriver sur l'APD *Start* au même moment qu'un autre arrive sur l'APD *stop* : l'histogramme de corrélation présente un creux en 0, $C(t=0)=0$. Dans ce cas on parle d'anti-corrélation, dégroupement de photons ou *anti-bunching*.

La notion sous jacente à ce raisonnement est celle de la fonction de corrélation d'ordre 2, ou fonction d'autocorrélation d'intensité, qui s'écrit

$$g^{(2)}(t_1,t_2)=\frac{\langle I(t_1)\cdot I(t_2)\rangle}{\langle I(t_1)\rangle\cdot\langle I(t_2)\rangle}\,, \tag{5.1}$$

où $I(t_i)$ représente l'intensité du champ électrique à l'instant t_i. Je ne vais pas entrer ici dans les détails des développements mathématiques associés à l'utilisation de cette fonction, je m'appuie sur la thèse d'Alexios Beveratos [133] pour les affirmations qui suivent.

On peut aussi écrire cette fonction sous la forme :

$$g^{(2)}(\tau)=\frac{P(t+\tau|t)}{P(t)}\,, \tag{5.2}$$

où $\tau=t_2-t_1$, et où $P(t+\tau|t)$ est la probabilité de détecter un photon à l'instant $t+\tau$, sachant qu'on en a détecté un à l'instant t. La forme de cette fonction apporte des informations sur la nature du rayonnement étudié. Notamment, on peut montrer que dans le cas d'une lumière "classique", $g^{(2)}(0)\geq 1$. En revanche, la fonction d'autocorrélation temporelle d'une source de photons uniques est nulle au retard nul ($g^{(2)}(0)=0$), et de plus, pour tout τ, on a $g^{(2)}(0)\leq g^{(2)}(\tau)$. Cette annulation de $g^{(2)}$ ne peut être expliquée qu'en faisant intervenir les propriétés quantiques d'un émetteur, et est la preuve de l'unicité de l'émetteur étudié.

On peut montrer que dans le cas où plusieurs émetteurs contribuent au signal, la profondeur du creux d'anti-corrélation permet de remonter à leur nombre : si N émetteurs contribuent au signal, on aura $g^{(2)}(0)=1-\frac{1}{N}$. Ces propriétés sont bien sûr valables dans le cas où aucun bruit ne vient entacher la mesure.

L'histogramme tracé à l'aide du montage Hanbury-Brown et Twiss permet d'obtenir la fonction $g^{(2)}(\tau)$, moyennant la prise en compte de deux choses [133, 129]. Premièrement, la fonction d'autocorrélation est toujours normalisée pour que $g^{(2)}(\tau) = 1$, quel que soit τ, dans le cas d'un rayonnement à la statistique poissonnienne (qui ne présente aucune corrélation par définition). L'histogramme des coïncidences est réalisé à l'aide d'un convertisseur temps $\rightarrow$ amplitude et d'un analyseur multicanal (le tout pouvant être intégré dans un seul module électronique) : on échantillonne donc le temps, avec une certaine résolution w. Dans un de ces canaux de largeur w, on enregistre pendant le temps T un nombre de coïncidences égal à $N_1 N_2 wT$, où N_1 et N_2 sont les taux de comptage des deux détecteurs. On obtient donc l'histogramme normalisé $C_N(\tau)$ à partir de l'histogramme brut $C(\tau)$ grâce à la relation

$$C_N(\tau) = \frac{C(\tau)}{N_1 N_2 wT}. \tag{5.3}$$

Le second effet à prendre en compte pour remonter à $g^{(2)}(\tau)$ à partir de l'histogramme est que la mesure ne se fait pas sans bruit : une certaine proportion des photons détectés par les APDs ne proviennent pas de l'objet étudié, mais de fluorescence parasite, du bruit intrinsèque des APDs, etc... Ce bruit de fond revient à ajouter une source ayant une statistiquede photons poissonnienne à l'émission de l'objet. Dans le cas où les objets sont étudiés par une méthode d'imagerie telle que la microscopie confocale ou NSOM, le bruit de fond peut être estimé en mesurant le taux de comptage vu sur les images loin de l'objet : on note ce bruit B. Au niveau de l'objet, à ce bruit B s'ajoute le signal S issu de l'objet lui même : on mesure en l'endroit de l'objet un taux de comptage valant $S+B$. On introduit la grandeur $\rho = S/(S+B)$. Si $C_N^{corr}(\tau)$ est la fonction corrigée, exempte de bruit, on a :

$$C_N^{corr}(\tau) = \frac{C_N(\tau) - (1-\rho^2)}{\rho^2}\ . \tag{5.4}$$

Nous avons désormais les outils en main pour déterminer parmi les nanodiamants que nous étudions en NSOM ceux qui présentent bien des centres NV uniques.

Mise en évidence expérimentale

Notre montage Hanbury-Brown et Twiss a été réalisé à l'aide de matériel prêté par le LPQM (ENS Cachan) pour la durée des expériences. La figure 5.11 présente l'agencement des éléments, qui ont été placés sur une tablette indépendante de la table optique sur laquelle est monté le microscope. La liaison entre les deux montages se fait à l'aide de la fibre de détection.

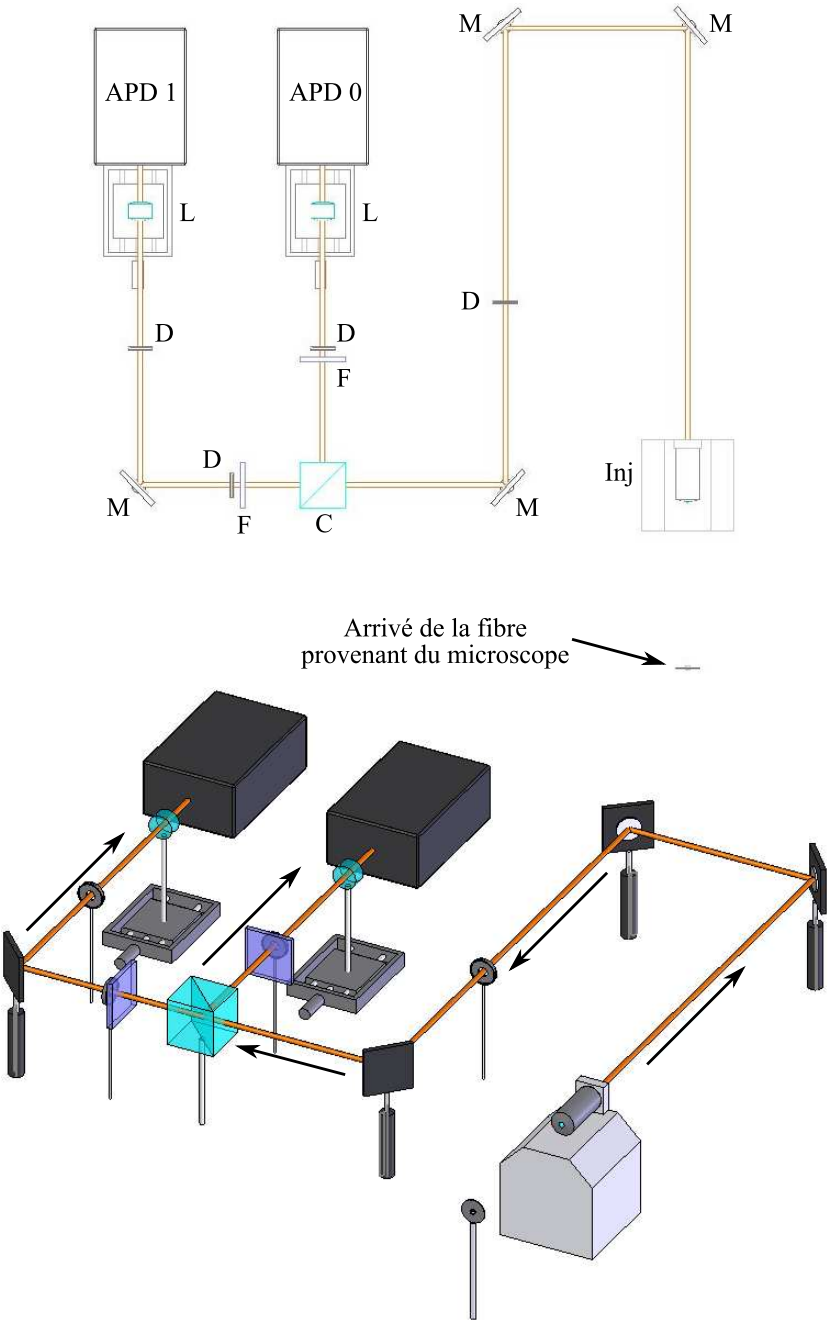

FIG. 5.11 – Schémas du montage Hanbury-Brown et Twiss utilisé pour réaliser les histogrammes de corrélation. **Haut** : schéma de principe. **Bas** : schéma en trois dimensions. **Légende** : C = cube séparateur, D = diaphragme, F = filtre passe bas (coupure à 750 nm), Inj = objectif de microscope pour injection dans fibre optique (utilisé ici pour recoupler la lumière dans l'espace libre), L = lentille de focale 50 mm, M = miroir. Non représenté sur les deux schémas : une fibre entre l'arrivée du microscope et l'injecteur (les détails sont dans le texte).

Le montage consiste principalement en un cube séparateur 50/50 (noté C sur la figure 5.11) qui sépare en deux le faisceau de lumière issu de la fibre de détection, chaque bras étant focalisé sur une APD[8] à l'aide d'une lentille L de focale 50 mm. Le reste des composants est ajouté afin d'éliminer le principal inconvénient de ce montage brut : la diaphonie optique. En effet, chaque photon détecté par une APD déclenche une avalanche électronique qui a pour effet collatéral d'émettre une bouffée de photons de longueurs d'onde comprises entre 650 nm et un peu plus de 1 μm, en direction du montage. Cette bouffée de photons peut se réfléchir sur la sortie de la fibre de détection, ou diffuser sur tout élément du montage, pour finir par être détectée par la seconde APD, générant ainsi une grande quantité de coïncidences sur l'histogramme de corrélation à un τ donné, qui n'a rien à voir avec la réalité de l'émission de l'objet étudié [134, 135]. Pour éliminer cette diaphonie, nous avons complété le montage de trois façons :

- Ajout de diaphragmes D sur le chemin optique pour limiter l'angle solide dans lequel la ré-émission peut se coupler avec le montage,
- La fibre de détection est tout d'abord couplée à une fibre intermédiaire, dont l'autre extrémité est clivée à 8° et placée au point focal d'un objectif de microscope Inj[9]. Ceci permet de dévier la lumière arrivant des APDs hors de l'axe optique en se réfléchissant sur la face inclinée. De plus en sortie de l'objectif de microscope le faisceau est collimaté.
- Enfin, des filtres F, passe-bas en dessous de 750 nm, ont été ajoutés sur le chemin optique avant chaque APD pour couper la plus grande partie de la ré-émission.

La combinaison de ces moyens a permis de totalement éliminer la diaphonie optique dans le montage. En contrepartie, la somme des taux de comptage détectés par les deux APDs du montage de corrélation correspond à 50 % du signal détecté en mode imagerie (fibre de détection directement connectée à une APD).

Les sorties des APDs sont connectées à un module de comptage commercial[10] qui construit automatiquement les histogrammes de corrélation. Une ligne à retard[11] est ajoutée sur la sortie d'une des APDs, afin d'avoir accès aux valeurs négatives de τ.

[8] EG&G SPCM-AQR 13, entrée non fibrée

[9] objectif ×10, N.A. 0,25

[10] Module PicoHarp 300 de PicoQuant. La tension de sortie des APDs débite sur une impédance de 50 Ω, puis est inversée et divisée (3-5 V -> -300 mV) pour être compatible avec les entrées du module PicoHarp

[11] Switch variable delay line réf. V255Z050 chez Allen Avionics

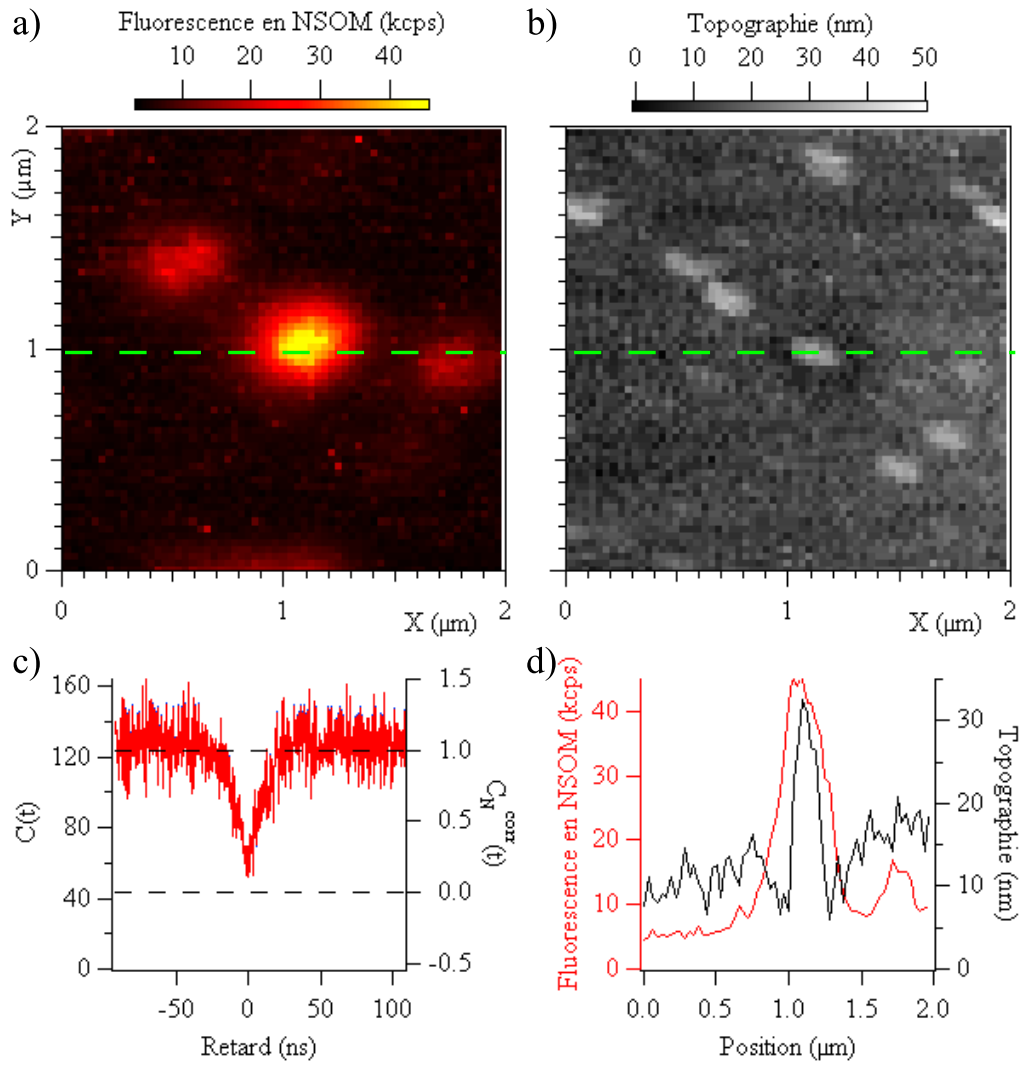

FIG. 5.12 – Détection d'un centre NV unique en NSOM. **a)** Image optique en NSOM, 64×64 px^2, temps d'intégration par pixel de 140 ms, 100 μW en sortie de pointe. Vitesse de balayage : 0,5 μm.s^{-1}. La lumière détectée est filtrée entre 605 et 755 nm. **b)** Topographie correspondante à a). Image aplanie informatiquement. **c)** Fonction d'autocorrélation acquise sur l'objet central de a). L'échelle de gauche correspond à l'histogramme brut des coïncidences ($C(\tau)$), l'échelle de droite correspond à la fonction d'autocorrélation normalisée et corrigée : $g^{(2)}(\tau) = C_N^{corr}(\tau)$. Conditions d'acquisition de l'histogramme : N_1=2,3.10^4 cps, N_2=2,1.10^4 cps, w=256 ps, T=1000 s, ρ=0,804. Puissance en sortie de pointe : 440 μW (120 mW injectés dans la pointe). **d)** Profils pris sur a) et b) au niveau de la ligne en pointillés verts.

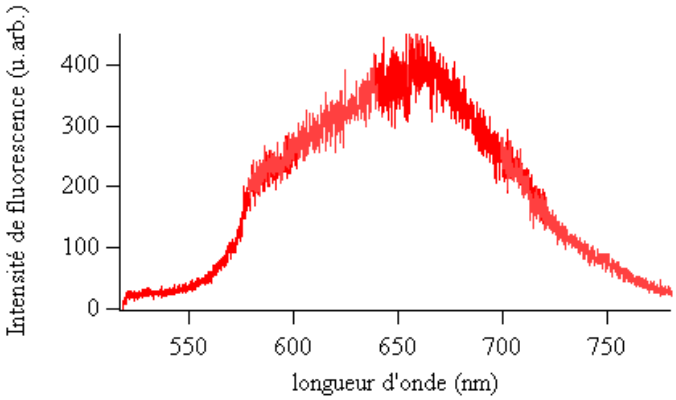

FIG. 5.13 – Spectre pris sur l'objet considéré sur la figure 5.12. Il a été acquis en mode confocal, en utilisant le filtre passe haut "razoredge" 488 nm.

La figure 5.12 présente un balayage NSOM effectué sur les particules présentées figure 5.9, avec la courbe de corrélation obtenue sur l'objet le plus lumineux. L'expérience a été menée avec une pointe non métallisée, et en excitant les particules à 488 nm.

Après normalisation de l'histogramme de corrélation à l'aide des paramètres expérimentaux, on corrige la contribution du bruit de fond en l'estimant à l'aide de profils pris sur l'image, tels que ceux présentés en 5.12.d. La courbe de corrélation présente bien un creux au retard nul, qui atteint la valeur de $g^{(2)}(0) = 0,1$. Cette signature est la preuve que la lumière issue de l'objet étudié est émise par un centre NV unique. De plus, les profils 5.12.d indiquent que la taille de la particule dans laquelle ce centre NV est logé est de 25 nm. C'est la hauteur qu'il est pertinent de prendre en compte pour connaître la taille de la particule, car la dimension latérale résulte de la convolution entre l'extrémité de la pointe et la forme de la particule, alors que la hauteur maximale mesurée est directement la hauteur de la particule. Un spectre acquis en mode confocal sur cette particule, en utilisant le filtre passe haut Raman[12], est donné figure 5.13. La raie obtenue est compatible avec celle des centres NV^-, bien que légèrement déformée. La raie zéro phonon n'est pas apparente ici.

En positionnant l'extrémité de la pointe optique au plus près du volume d'excitation confocale on peut balayer les mêmes zones en confocal et en NSOM. Ainsi on peut faire un premier repérage aisé des objets intéressants en confocal, pour venir ensuite les caractériser plus finement en NSOM. La figure 5.14 présente un exemple de balayage d'une même zone en NSOM et

[12]Filtre Semrock RazorEdge LP02-488RS-25, passe haut au dessus de 490 nm.

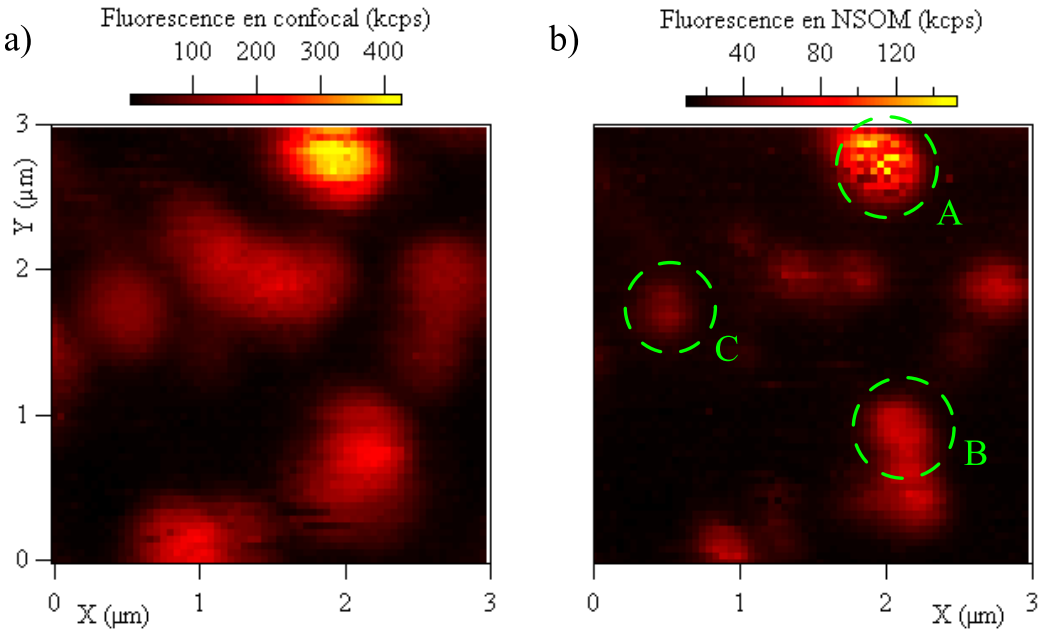

FIG. 5.14 – Balayages d'une même zone de l'échantillon en microscopie confocale et en NSOM. **a)** Image confocale, 64×64 px^2, 20 ms d'intégration par pixel, densité d'excitation 7,3 kW.cm^{-2}. **b)** Image NSOM en optique, 64×64 px^2, 1 mW en sortie de pointe, 0,5 μm.s^{-1}. Les deux images ont été obtenues en excitant à 488 nm et en filtrant la luminescence des centres entre 605 et 755 nm. Les objets entourés sont ceux étudiés dans la figure 5.15.

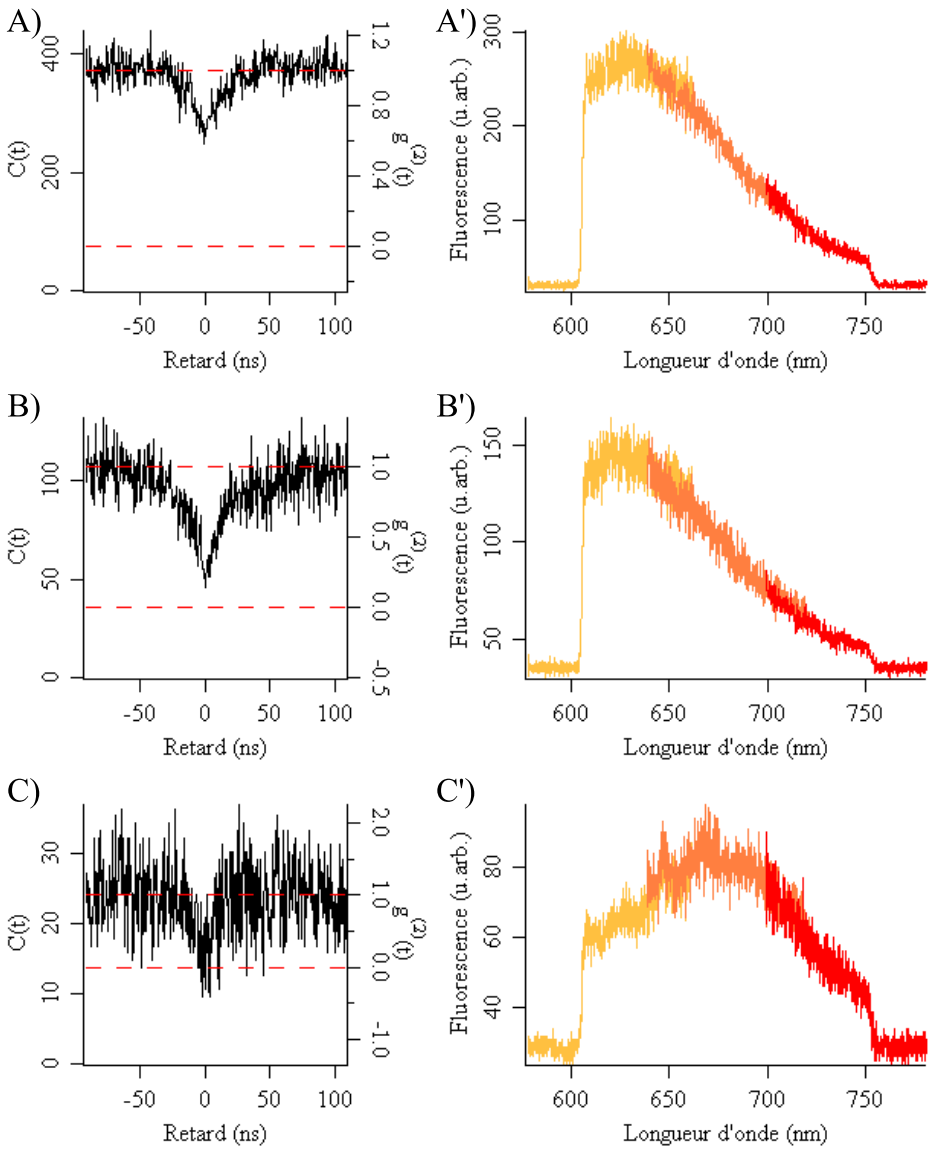

FIG. 5.15 – Graphes d'autocorrélations et spectres des objets de la figure 5.14. **X)** Graphe d'autocorrélation de l'objet X, acquis en NSOM. Échelle de gauche : histogramme brut, échelle de droite : fonction $g^{(2)}(\tau)$ après normalisation et prise en compte du bruit de fond. **X')** Spectre pris en microcsopie confocale sur l'objet X, luminescence filtrée entre 605 et 755 nm. Paramètres de correction pour les histogrammes des coïncidences : dans tous les cas $w =$ 512 ps et $T = 1000$ s. De plus : objet A (N_{A1}= 3.10^4 cps, N_{A2}= 2,4.10^4 cps, ρ_A= 0.877), objet B (N_{B1}= 1,6.10^4 cps, N_{B2}= 1,3.10^4 cps, ρ_B= 0.809), objet C (N_{C1}= 7,4.10^3 cps, N_{C2}= 6,35.10^3 cps, ρ_C= 0.644). Les paramètres ρ_i ont été mesurés sur l'image 5.14.b.

en confocal. Ces données ont été acquises avec une pointe différente de celle utilisée pour la figure 5.12. Visiblement, même avec une pointe non métallisée comme celle utilisée ici, la résolution est meilleure en NSOM qu'en confocal. La topographie n'est pas présentée pour ce jeu d'images car elle est trop bruitée pour donner des informations fiables quant à la taille des particules.

La figure 5.15 présente les autocorrélations d'intensité acquises en NSOM sur les objets indiqués sur la figure 5.14, ainsi que les spectres obtenus sur les mêmes objets en mode confocal. Dans le cas des objets B et C, les histogrammes de corrélation ont été corrigés en utilisant les valeurs mesurées du niveau de signal. Dans le cas de l'objet A, il a fallu utiliser des niveaux de signaux inférieurs à ceux mesurés pour normaliser la courbe (utilisation de N_{A1}= 3.10^4 cps, N_{A2}= $2{,}4.10^4$ cps au lieu de $3{,}8.10^4$ cps et 3.10^4 respectivement) : en utilisant les signaux mesurés, la courbe atteignait une valeur de 0,7 aux τ longs. Ce phénomène est probablement dû au fait que la luminescence issue de cet objet présente une intermittence, comme on peut le voir sur l'image 5.14.b.

Les courbes d'autocorrélation indiquent que les objets B et C contiennent un centre NV unique, mais qu'ils sont de natures différentes au vu des spectres associés : NV^0 pour B, NV^-pour C. Enfin, l'objet A contient entre deux et trois centres. Ces quelques données montrent que le niveau de signal émis par un centre NV unique peut beaucoup varier d'une particule à une autre : on détecte plus de signal provenant du centre B que du centre C, bien qu'une grande partie de la luminescence de B soit coupée par le filtre optique utilisé tandis que quasiment toute la lumière issue de C est conservée.

5.2.3 Perspectives

Ces résultats démontrent qu'il est possible de détecter la luminescence d'un centre NV unique dans une nanoparticule de diamant de 25 nm, en NSOM. Pour nos applications de sondes actives, il est souhaitable de travailler avec une source de lumière confinée dans le plus petit volume possible : le fait que l'on soit capable de détecter un centre NV unique en NSOM signifie que la taille de la particule utilisée ne sera pas limitante en terme de niveau de signal, contrairement au cas des oxydes des terres rares : il suffira d'un seul centre NV pour pouvoir travailler.

De plus, la capacité du NSOM à acquérir une information topographique en même temps qu'une information optique devrait nous permettre d'effectuer des tentatives de "collage" de particule sur la pointe *in situ*, en deux étapes : une étape de repérage de la particule présentant les caractéristiques désirées, et une seconde étape où l'on vient approcher l'extrémité de la pointe de la particule, pour que cette dernière s'y accroche. Une partie majeure du

travail qu'il faudra réaliser par la suite concernera la nature de cette liaison entre la pointe et la particule : il faudra trouver comment la créer.

5.3 Conclusion sur les nouvelles nanoparticules

Ce chapitre a été l'occasion de présenter deux alternatives, que nous espérons avantageuses, aux nanocristaux semiconducteurs comme source de lumière nanométrique. Cependant, dans les deux cas elles nécessitent encore du développement pour être utilisables.

La première alternative réside dans les oxydes de terres rares, dopés avec des terres rares : on sait en produire de très petites particules luminescentes dans le visible par LECBD. Cependant, le premier oxyde utilisé, Gd_2O_3 :Tb^{3+}, s'est avéré avoir une durée de vie radiative trop élevée (de l'ordre de la milliseconde) pour présenter un niveau de luminescence détectable par nos instruments. Nous sommes donc passés à un autre système, le YAG dopé avec du cérium, pour lequel l'ion Ce^{3+} a des durées de vie radiatives de l'ordre de la centaine de nanosecondes. On a montré que la LECBD permet de produire des particules de quelques nanomètres de ce composé, dans sa phase luminescente. En revanche, au moment de la rédaction de ce rapport, nous n'avons pas encore pu caractériser la particule unique : il reste donc encore à confirmer qu'une telle particule est adaptée pour produire des sondes actives.

La seconde alternative est la nanoparticule de diamant, dopée par des centres NV. Notre dispositif expérimental, complété d'un montage de Hanbury-Brown et Twiss, permet donc de déterminer la taille des nanoparticules observées grâce à la topographie du NSOM, de savoir si la particule détectée émet de la lumière (optique NSOM), de déterminer le nombre de centres NV contribuant à la luminescence détectée grâce au montage de corrélation et enfin, le cas échant, de connaître l'état de charge d'un centre NV unique (neutre ou chargé négativement) en en acquérant le spectre. Toutes ces mesure pouvant s'éffecter sans changer d'outil. Grâce à cela, nous avons démontré qu'il est possible de détecter le centre NV unique dans une nanoparticule de 25 nm. Pour le moment, les particules dont nous disposons sont légèrement trop grandes pour être parfaitement adaptées à nos applications de sondes actives. Mais comme un centre unique NV suffira à travailler, on pourra se permettre d'utiliser la particule la plus petite possible. Cette alternative paraît alors être très prometteuse.

Dans les deux cas, il faudra encore considérer la méthode qui va nous

permettre de rapporter la particule en bout de pointe : ce travail promet d'être difficile.

Conclusion et perspectives

Dans ce manuscrit, j'ai présenté le microscope que j'ai mis au point au cours de ma thèse. Ce microscope présente des spécifications adaptées à la caractérisation de nano-objets luminescents uniques, en vue de les sélectionner pour être utilisés dans des applications de sondes actives : une sonde constituée d'un seul de ces nano-objets luminescents.

Dans le prolongement de la thèse de Nicolas Chevalier, nous avons tout d'abord fonctionnalisé des pointes NSOM standard (effilées par attaque chimique puis métallisées), au moyen de nanocristaux semiconducteurs de CdSe - ZnTe pris dans une fine matrice de PMMA. Cette fonctionnalisation s'est faite par *dip coating* : en plongeant l'extrémité d'une pointe standard dans une solution colloïdale de tels nanocristaux, puis en la retirant lentement de la solution, il se forme un film fin à sa surface. Ainsi, en jouant sur la concentration des nanocristaux dans la solution, nous avons produit des pointes présentant une quantité de nanocristaux variable en face de son ouverture optique : d'un très grand nombre à un nanocristal unique. Nous avons réalisé l'imagerie d'échantillon tests en utilisant la fluorescence de ces nanocristaux.

Les images acquises avec un nanocristal unique sont fragmentaires en raison du caractère clignotant et du photoblanchiment de sa luminescence. Les expériences menées ont montré que ces deux caractéristiques combinées sont handicapantes pour l'utilisation de nanocristaux semiconducteurs dans des applications de sondes actives.

Pour cette raison, nous avons recherché des nanoparticules ne présentant pas de tels inconvénients. Nous nous sommes orientés vers deux candidats : les oxydes de terres rares dopés par des ions terres rares, et les nanoparticules de diamant dopées par des centres NV.

Les premières particules d'oxydes de terres rares que nous avons étudiées sont des particules de Gd_2O_3 :Tb^{3+}, d'une taille de l'ordre de 3 nanomètres, produites par LECBD. Elles présentent malheureusement une luminescence trop faible à ces tailles pour être utilisées pour réaliser des sondes actives, car la durée de vie radiative des ions Tb^{3+} dans de telles particules est trop

élevée (de l'ordre de la milliseconde). Nous nous sommes alors tournés vers le système YAG :Ce^{3+}, dans lequel l'ion Ce^{3+} présente une luminescence avec une durée de vie de l'ordre de la centaine de nanoseconde. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, nous avons réussi à produire par LECBD des particules de cette composition dans leur phase luminescente, mais nous ne nous sommes pas encore mis dans les conditions favorables pour les étudier au niveau de la particule unique.

En parallèle, nous avons procédé à des études de nanoparticules de diamant, dopées par des centres NV. Nous avons montré que notre dispositif expérimental permet de caractériser la taille des particules, de déterminer si elles luminescent et si c'est le cas, de donner le nombre de centres NV présent en leur sein. De plus, notre dispositif donne accès à l'état de charge du centre NV dans les particules à centre unique, car la signature spectrale de ce centre en dépend. Ceci a été obtenu en combinant des mesures de corrélation de photons à la microscopie NSOM. Tout particulièrement, nous avons montré que nous pouvons détecter un centre NV unique dans une particule de 25 nm, ceci avec des niveaux de signaux extrêmement confortables. Ceci signifie que nous pourrons travailler avec des particules de diamant de taille arbitrairement faible, pourvu qu'elles contiennent au moins un tel centre luminescent.

Nous avons donc trouvé deux candidats qui n'ont pas montré de clignotement ni blanchiment de leur luminescence sur des temps d'étude supérieurs à l'heure, et la littérature n'a à notre connaissance pas apporté d'indice laissant à penser que de telles particules puissent clignoter ou blanchir. Au moment de la rédaction de cette conclusion, dans le premier cas nous ne connaissons pas encore le comportement de la particule unique de YAG :Ce^{3+}. Dans le second cas, nous ne disposons encore que de particules encore un peu grosses : 15 nm minimum, et plutôt 25 nm en standard. Les deux alternatives n'en sont pas moins prometteuses, et la thèse d'Aurélien Cuche, démarrée à l'automne 2006, va poursuivre ces travaux pour surpasser ces difficultés.

Restera alors un problème, et non des moindres : il faudra accrocher une particule unique en extrémité de pointe. Plusieurs méthodes s'offrent à nous. La première reste le *dip coating*, qui reste directement utilisable dans le cas des nanoparticules de diamant car elles se présentent sous la forme d'une solution colloïdale. En revanche, cette méthode présente un défaut important : il est difficile de contrôler ce qui va être rapporté en bout de pointe.

Dans le cas des oxydes de terres rares, il est possible de directement placer des pointes dans le faisceau d'agrégats dans le bâti de LECBD, et ainsi déposer des particules directement en extrémité de pointe. Cette voie est actuellement en cours de préparation, mais présentera un défaut similaire

à la première : il sera difficile de contrôler exactement ce que l'on dépose sur la pointe.

La méthode idéale serait de déposer les particules voulues sur un substrat, de les caractériser en NSOM pour trouver une particule aux propriétés adéquates, et de venir approcher la pointe au contact de cette particule pour l'y fixer. Nous avons déjà tenté une telle approche sur des nanoparticules de diamant sans succès : pour mener ce "péchage" à bien, il faudra certainement enrober les nanoparticules d'une fonction chimique, la pointe d'une autre fonction chimique complémentaire, pour qu'au moment du contact s'établisse une liaison forte entre les deux. Cette approche est à développer intégralement.

Le jeu en vaut la chandelle : une telle pointe permettrait de vérifier les attentes théoriques d'augmentation de la résolution spatiale et potentiellement de réaliser des cartographies de la densité d'états locale optique de la surface étudiée. Ceci apporterait une contribution qui dépasserait largement le domaine de l'optique en champ proche ; une pointe fonctionnalisée est en fait un moyen de déplacer et positionner, à l'aide d'un outil macroscopique, un objet qui lui est résolument nanoscopique et ce, sur ces échelles allant du microscopique au nanoscopique.

Annexe A

Lithographie électronique : fabrication d'échantillons tests

Sommaire

A.1 Première étape : réalisation de marques microniques par lithographie optique 188
A.2 Deuxième étape : lithographie électronique . . . 190
A.3 Les échantillons que nous avons réalisés 191

Notre premier objectif en mettant en oeuvre des sondes actives sera de vérifier si elles permettent effectivement d'atteindre une très bonne résolution latérale. Pour ce faire il est nécessaire de disposer d'échantillons de dimensions petites et parfaitement connues, pour les imager en NSOM. Pour déposer de manière contrôlée des objets de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres sur un substrat, on peut utiliser des techniques de lithographie telle que la lithographie électronique. Je me propose de présenter dans cette partie cette technique, ainsi que les échantillons réalisés au cours de ma thèse à des fins d'imagerie.

Pour réaliser des petits motifs sur substrats plans, et sur des surfaces étendues, on utilise couramment la lithographie optique. C'est avec cette technique que l'on réalise les circuits imprimés d'électronique par exemple. Elle a l'avantage de permettre en une seule exposition la gravure sur une grande surface de motifs compliqués (écriture en parallèle). En revanche, cette technique est limitée par la diffraction. Pour atteindre les résolutions les meilleurs possibles, deux pistes sont actuellement suivies : soit l'utilisation de lentille solide, mise en contact direct avec l'échantillon, soit l'utilisation de rayonnements à petites longueur d'ondes (UV, UV extrême, et même rayons X mous, ce dernier cas restant peu courant). Comme notre but est d'imager

des objets bien plus petits que la longueur d'onde, on se rend bien compte que la lithographie optique n'est pas adaptée pour fabriquer nos échantillons. C'est pour cette raison que nous nous sommes tournés vers la lithographie électronique. Se basant sur un principe différent (on n'utilise plus de masque), celle ci a une résolution de gravure typiquement de 10 nm.

La lithographie électronique se fait en deux étapes. Dans la première étape, on dépose sur l'échantillon ce que l'on appelle une "roadmap", c'est à dire un motif de grande dimension par rapport aux structures que l'on veut réaliser au final. Cette étape se fait par lithographie optique standard. Ensuite, on effectue l'étape de lithographie électronique à proprement parler. C'est lors de cette étape que l'on produit les structures de petites dimensions.

La roadmap joue deux rôles : dans un premier temps, elle doit être de dimension suffisante pour permettre à l'expérimentateur de se repérer facilement sur l'échantillon. Elle fait office de guide à une échelle compatible avec la microscopie traditionnelle. Dans un second temps, les plus petites structures de la roadmap permettent de calibrer *in situ* le Microscope Électronique à Balayage (MEB) qui dessine les plus petites structures.

Voyons maintenant le détail du processus.

A.1 Première étape : réalisation de marques microniques par lithographie optique

Le but de la lithographie électronique est de dessiner des structures de très petites dimensions, descendant à la dizaine de nanomètres. Pour ensuite les étudier, il faut les retrouver sur l'échantillon ! Pour ce faire, on va commencer par "décorer" cet échantillon avec une structure de dimension tout à fait observable avec les moyens traditionnels dont on dispose.

Une étape de lithographie optique est amplement suffisante pour cela. Le procédé est le suivant (voir fig.A.1) :

- On commence par déposer à la tournette une fine épaisseur d'une résine photosensible sur le substrat. L'épaisseur de la résine doit être de l'ordre de grandeur de l'épaisseur des structures que l'on veut obtenir sur le substrat, pour garantir que la résine s'enlève bien lors de la dernière étape.
- On positionne ensuite un masque sur lequel est dessiné le motif que l'on veut reporter sur le substrat. Ce masque est opaque là où on veut ensuite avoir des structures, et transparent ailleurs. On insole alors la résine (avec un rayonnement UV par exemple). Ce rayonnement, qui

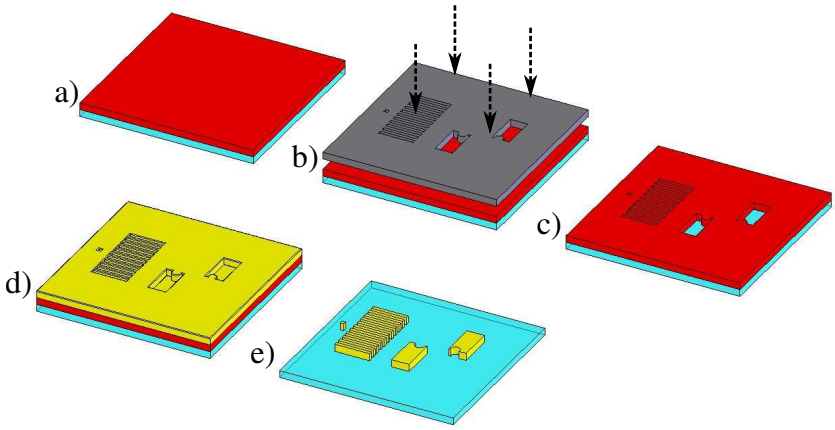

Fig. A.1 – Lithographie optique. **a)** Dépôt à la tournette de résine (rouge) sur le substrat (bleu clair). **b)** Insolation de la résine au travers d'un masque. **c)** Élimination par rinçage de la résine insolée. **d)** Évaporation d'or (jaune). **e)** Après la phase de "lift-off", il ne reste que les structures désirées.

n'atteint la résine qu'aux endroits où on ne veut pas avoir de structure, en modifie la conformation, et la rend plus résistante.

– Ceci étant fait, on rince le substrat dans un solvant adéquat. La résine non insolée est éliminée, mettant à nu le substrat.

– On dépose alors par évaporation le matériau désiré pour les structures sur toute la surface de l'échantillon.

– La dernière étape est alors dite de "lift-off". On laisse tremper l'échantillon dans un solvant plus agressif, qui dissout les restes de résine. Cette étape est grandement facilitée si on la réalise dans un bain à ultrasons. En se décollant de l'échantillon, la résine emporte le matériau déposé avec elle. Les zones qui ont été déposées à même le substrat ne sont pas touchées : il ne reste que les motifs désirés.

Il faut noter tout de même que lors de l'insolation, on peut travailler en suivant la logique opposée : insoler les zones où l'on veut déposer de la matière. Il faut dans ce cas que la résine soit résistante au solvant de lavage utilisé ensuite, et que l'insolation la rende vulnérable à celui-ci.

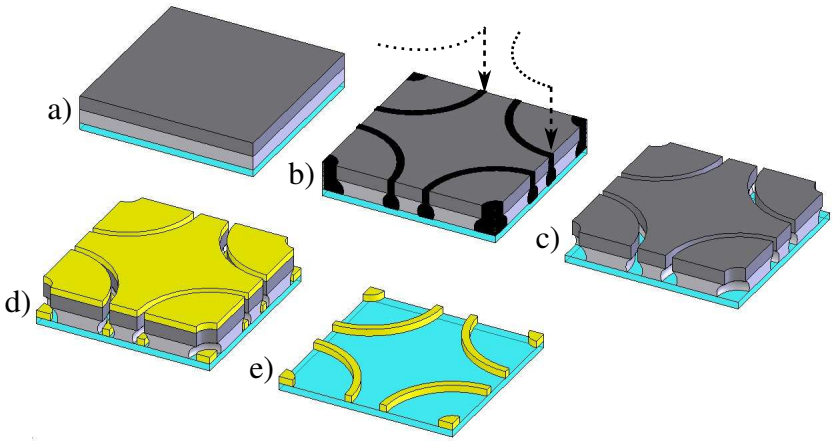

Fig. A.2 – Lithographie électronique. **a)** Lamelle de verre avec deux couches de PMMA, une de faible masse moléculaire, la seconde de grande masse moléculaire (resp. bleu, gris clair et gris foncé). **b)** Exposition des zones à graver au faisceau d'électrons. **c)** Après rinçage, les zones insolées sont éliminées. **d)** Dépôt d'or (jaune). **e)** Étape de "lift-off " : élimination du PMMA et de l'or indésirable.

A.2 Deuxième étape : lithographie électronique

Une fois la roadmap réalisée, on peut s'attaquer aux structures de petite taille, qui seront dessinées à l'aide d'un faisceau d'électrons. Comme en lithographie optique, en dépose dans un premier temps une couche de résine à la tournette sur le substrat, dont on élimine ensuite les zones sur lesquelles on souhaite avoir un dépôt de matière au final. En revanche, on n'utilise pas de masque dans ce cas.

Entrons un petit peu plus dans le détail de la procédure, schématisée sur la figure A.2 :

- On commence par déposer à la tournette une couche d'un polymère, tel que du polyméthylméthacrylate (PMMA) de faible masse moléculaire, qui sera "fragile". Sur cette première couche, on vient ajouter une seconde couche de PMMA à la tournette, cette fois de grande masse moléculaire. Cette couche est plus robuste que la couche sous-jacente.
- L'échantillon est introduit dans un MEB équipé des systèmes nécessaires pour travailler en mode lithographie électronique. Essentiellement, cela signifie qu'il doit être muni d'un module contrôlant précisément les déflexions du faisceau d'électrons, et capable de le cou-

per/rallumer à volonté.

- On se repère sur l'échantillon grâce à la roadmap. De plus on calibre les déplacements du faisceau à l'aide d'une structure de la roadmap, de dimension comparable à la taille de la zone sur laquelle on va dessiner les objets désirés.
- Le faisceau d'électrons dessine littéralement les structures désirées dans les couches de PMMA : là où le faisceau d'électrons est passé, les chaînes du polymère sont endommagées. Cette étape est la plus délicate, car il faut ajuster avec soin le temps pendant lequel le faisceau reste sur une zone, ainsi que le courant délivré pendant ce temps, pour éviter les effets de proximité et conserver une résolution de dessin suffisante.
- On élimine les zones insolées au moyen d'un solvant adapté, après avoir sorti l'échantillon du MEB. La couche supérieure, étant plus dense, est moins endommagée par le faisceau d'électrons. La zone qui disparaît dans le solvant est donc de petite dimension. en revanche, le PMMA sous-jacent est détruit sur une étendue plus large, de par sa fragilité. Après l'attaque du solvant, en coupe, les zones gravées sont donc en forme de poire. Nous verrons plus tard l'utilité de cette poire.
- On dépose par évaporation le matériau voulu sur l'échantillon. Le matériau se fixe directement sur le substrat dans les zones gravées, et recouvre le PMMA dans les autres.
- Il ne reste plus qu'à passer à la phase de lift-off, c'est à dire à retirer toutes les parties sur lesquelles on ne souhaite pas conserver de matière, à savoir celles où il y a encore du PMMA. Pour cela on laisse l'échantillon dans de l'acétone, qui attaque le PMMA, dans un bain à ultrasons.

C'est à cette étape que l'on comprend l'intérêt des deux couches de PMMA de différentes masses moléculaires. La forme en poire des gravures obtenues permet de s'assurer que le matériau déposé au fond des zones gravées n'est pas jointif du matériau recouvrant le PMMA restant. C'est une condition incontournable pour éliminer la couche indésirable, au vu de la taille des structures que l'on veut réaliser.

A.3 Les échantillons que nous avons réalisés

Voyons maintenant les échantillons que nous avons fabriqués pour mener à bien nos expériences d'imagerie en transmission. Ils ont été réalisés dans

les salles blanches de l'université de Bath (UK), en collaboration avec le Dr. Stefan Maier.

Nous avons besoin d'échantillons transparents, nous avons donc utilisé comme substrat des lamelles couvre-objets en verre (24×24 mm^2, épaisseur 125 μm). Nous souhaitons déposer des structures en or, et le mouillage de l'or sur le verre est mauvais. En revanche l'or adhère parfaitement au Ni Cr. Pour cette raison nous commençons par déposer une couche de 5 nm d'épaisseur de nickel-chrome sur le substrat. Une épaisseur si faible ne réduit quasiment pas la transmission optique de l'échantillon, et de plus permet d'évacuer les charges générées en surface de l'échantillon par les observations MEB.

Pour dessiner la roadmap, nous utilisons une résine photosensible[1] répartie à la tournette sur la lamelle de verre. Après insolation en UV au travers d'un masque, les parties insolées sont éliminées par un rinçage à l'eau. On évapore ensuite 20 nm d'or sur la lamelle. Pour révéler les structures, on laisse l'échantillon dans un bain d'acétone 10 minutes, pour dégrader la résine restante, et on achève de retirer l'or en passant l'échantillon aux ultrasons dans de l'acétone, face supérieure vers le bas. On a alors révélé la roadmap. La figure A.3 donne un schéma du cadre ainsi réalisé, et des images MEB des détails de la roadmap.

Cette première étape accomplie, on peut se concentrer sur les structures sur lesquelles nous allons travailler au final. On définit les zones à irradier, et les durées d'irradiation, à l'aide d'un logiciel de dessin adapté au MEB utilisé. Dans nos expériences, nous cherchons tout d'abord à révéler une bonne résolution NSOM à l'aide de sondes actives. Nous avons dessiné deux types de structures à cet effet : soit des triangles allongés, avec une pointe de dimension de l'ordre de la dizaine de nanomètre, le but étant de voir jusqu'à quelle distance de la base on résout les bords du triangle : un exemple de triangle se trouve sur la figure A.4, à gauche ; soit des lignes de rectangles de 300 ou 500 nm de long par une centaine de nanomètres de large, espacés les uns des autres par une distance variant de 30 à 100 nm, comme le montre le cliché MEB de droite de la figure A.4. Les objets de grande taille entourant les structures réellement utiles sont là pour aider au repérage au microscope.

C'est avec des échantillons similaires à ceux présentés dans cette partie que nous avons réalisé les expériences d'imageries.

[1] Microposit S1813 Photoresist

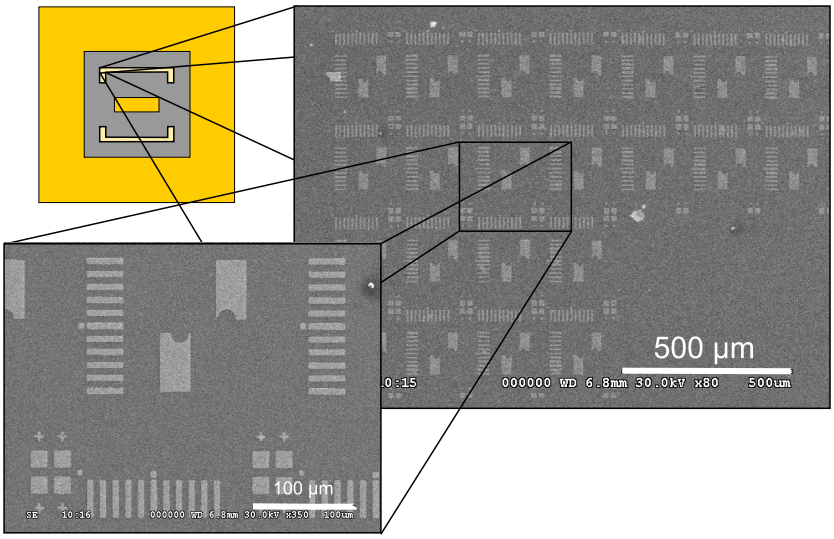

Fig. A.3 – Aspect de la roadmap. En haut de l'image, vue schématique de la lamelle de verre après dépôt de la roadmap. En grisé, les zones uniquement recouvertes de NiCr, en jaune les zones couvertes d'or. Les deux crochets en jaune clair sont en fait des structures d'or micrométriques. A droite et en bas : images MEB des structures à différentes échelles. L'or déposé est d'une épaisseur de 20 nm.

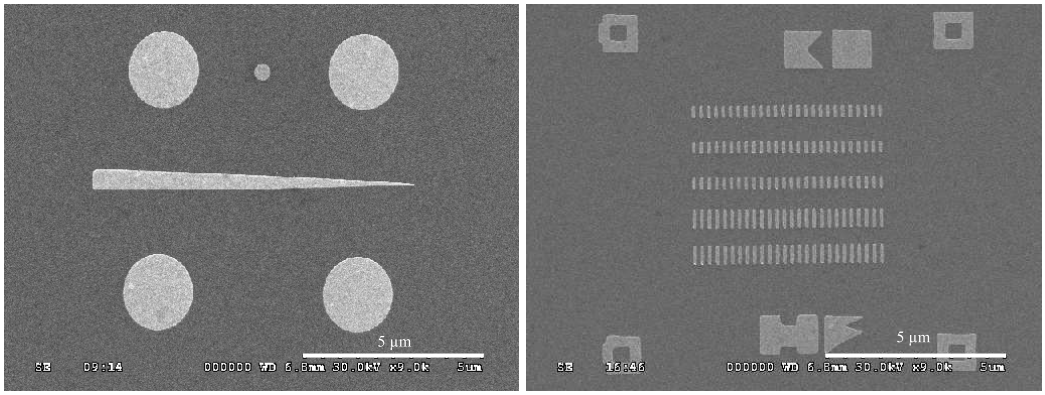

Fig. A.4 – Échantillons produits par lithographie électronique, pour tests de résolution. Clichés MEB.

Bibliographie

[1] E. Synge, "A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region," *Philos. Mag. A*, vol. 6, pp. 356–358, 1928.

[2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Surface studies by scanning tunneling microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, pp. 57–61, Jul 1982.

[3] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum gap," *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 2, pp. 178–180, 1982.

[4] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 930–933, Mar 1986.

[5] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz, "Optical stethoscopy : Image recording with resolution lambda/20," *Applied Physics Letters*, vol. 44, no. 7, pp. 651–653, 1984.

[6] U. C. Fischer and H. P. Zingsheim, "Submicroscopic contact imaging with visible light by energy transfer," *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 3, pp. 195–197, 1982.

[7] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, and R. L. Kostelak, "Breaking the diffraction barrier : Optical microscopy on a nanometric scale," *Science*, vol. 251, no. 5000, pp. 1468–1470, 1991.

[8] K. Karrai and R. D. Grober, "Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes," *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 14, pp. 1842–1844, 1995.

[9] J. Senzier, P. S. Luo, and H. Courtois, "Combined scanning force microscopy and scanning tunneling spectroscopy of an electronic nanocircuit at very low temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 4, p. 043114, 2007.

[10] K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara, and Y. Aoyagi, "Near-field photoluminescence imaging of single semiconductor quantum

constituents with a spatial resolution of 30 nm," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 12, pp. 2291–2293, 2002.

[11] K. Matsuda, T. Saiki, S. Nomura, M. Mihara, Y. Aoyagi, S. Nair, and T. Takagahara, "Near-field optical mapping of exciton wave functions in a gaas quantum dot," *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 177401, Oct 2003.

[12] M. Koopman, B. I. de Bakker, M. F. Garcia-Parajo, and N. F. van Hulst, "Shear force imaging of soft samples in liquid using a diving bell concept," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 24, pp. 5083–5085, 2003.

[13] Y. D. Wilde, F. Formanek, R. Carminati, B. Gralak, P.-A. Lemoine, K. Joulain, J.-P. Mulet, Y. Chen, and J.-J. Greffet, "Thermal radiation scanning tunnelling microscopy," *Nature*, vol. 444, p. 740, 2006.

[14] R. Kopelman, K. Lieberman, A. Lewis, and W. Tan, "Evanescent luminescence and nanometer-size light source," *Journal of Luminescence*, vol. 48 & 49, pp. 871–875, 1991.

[15] R. Kopelman, W. Tan, and D. Birnbaum, "Subwavelength spectoscopy, exciton supertips and mesoscopic light-matter interactions," *Journal of Luminescence*, vol. 58, pp. 380–387, 1994.

[16] S. K. Sekatskii and V. S. Letokhov, "Single fuorescence centers on the tips of crystal needles : First observation and prospects for application in scanning one-atom fuorescence microscopy," *Applied Physics B*, vol. 63, pp. 525–530, 1996.

[17] G. T. Shubeita, S. K. Sekatskii, M. Chergui, G. Dietler, and V. S. Letokhov, "Investigation of nanolocal fluorescence resonance energy transfer for scanning probe microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 23, pp. 3453–3455, 1999.

[18] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, and V. Sandoghdar, "Opticalmicroscopy using a single-molecule light source," *Nature*, vol. 405, p. 325, 2000.

[19] T. Kalkbrenner, M. Ramstein, J. Mlynek, and V. Sandoghdar, "A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy," *Journal of Microscopy*, vol. 202, no. 1, pp. 72–76, 2001.

[20] S. Kühn, C. Hettich, C. Schmitt, J.-P. Poizat, and V. Sandoghdar, "Diamond colour centres as a nanoscopic light source for scanning near field optical microscopy," *Journal of Microscopy*, vol. 202, no. 1, pp. 2–6, 2001.

[21] G. T. Shubeita, S. K. Sekatskii, G. Dietler, and V. S. Letokhov, "Local fluorescent probes for the fluorescence resonance energy transfer scan-

ning near-field optical microscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 15, pp. 2625–2627, 2002.

[22] G. T. Shubeita, S. K. Sekatskii, G. Dietler, I. Potapova, A. Mews, and T. Basche, "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, pp. 274–278, 2003.

[23] L. Aigouy, Y. D. Wilde, and M. Mortier, "Local optical imaging of nanoholes using a single fluorescent rare-earth-doped glass particle as a probe," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 1, pp. 147–149, 2003.

[24] L. Aigouy, Y. D. Wilde, M. Mortier, J. Giérak, and E. Bourhis, "Fabrication and characterization of fluorescent rare-earth-doped glass-particle-based yips for near-field optical imaging applications," *Applied Optics*, vol. 43, pp. 3829–3837, 2004.

[25] L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, and B. Charlot, "Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 18, p. 184105, 2005.

[26] G. Colas des Francs, C. Girard, J.-C. Weeber, C. Chicane, T. David, A. Dereux, and D. Peyrade, "Optical analogy to electronic quantum corrals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 4950–4953, May 2001.

[27] N. Chevalier, M. J. Nasse, J. C. Woehl, P. Reiss, J. Bleuse, F. Chandezon, and S. Huant, "Cdse single-nanoparticle based active tips for near-field optical microscopy," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 613–618, 2005.

[28] P. Lambelet, A. Sayah, M. Pfeffer, C. Philipona, and F. Marquis-Weible, "Chemically etched fiber tips for near-field optical microscopy : A process for smoother tips," *Applied Optics*, vol. 37, pp. 7289–7292, 1998.

[29] R. Stockle, C. Fokas, V. Deckert, R. Zenobi, B. Sick, B. Hecht, and U. P. Wild, "High-quality near-field optical probes by tube etching," *Applied Physics Letters*, vol. 75, no. 2, pp. 160–162, 1999.

[30] H. G. Frey, F. Keilmann, A. Kriele, and R. Guckenberger, "Enhancing the resolution of scanning near-field optical microscopy by a metal tip grown on an aperture probe," *Applied Physics Letters*, vol. 81, no. 26, pp. 5030–5032, 2002.

[31] N. Chevalier, Y. Sonnefraud, J. F. Motte, S. Huant, and K. Karrai, "Aperture-size-controlled optical fiber tips for high-resolution optical microscopy," *Review of Scientific Instruments*, vol. 77, no. 6, p. 063704, 2006.

[32] C. Obermuller and K. Karrai, "Far field characterization of diffracting circular apertures," *Applied Physics Letters*, vol. 67, no. 23, pp. 3408–3410, 1995.

[33] A. Drezet, *Le champ proche optique et la détection de nano-objets moléculaires individuels.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, Octobre 2002.

[34] A. Drezet, J. C. Woehl, and S. Huant, "Extension of bethe's diffraction model to conical geometry : Application to near-field optics," *Europhysics Letters*, vol. 54, pp. 736–740, 2001.

[35] L. W. Swanson, "Use of the liquid metal ion source for focused beam applications," *Applied Surface Science*, vol. 76-77, pp. 80–88, 1994.

[36] F. Baida, D. Courjon, and G. Tribillon, *Near-Field Optics.* Kluwer, 1993.

[37] M. Muranishi, K. Sato, S. Hosaka, A. Kikukawa, T. Shintani, and K. Ito, "Control of aperture size of optical probes for scanning near-field optical microscopy using focused ion beam technology," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 32, p. L942, 1997.

[38] T. Lacoste, T. Huser, R. Prioli, and H. Heinzelmann, "Contrast enhancement using polarization-modulation scanning near-field optical microscopy (pm-snom)," *Ultramicroscopy*, vol. 71, p. 333, 1998.

[39] J. A. Veerman, A. M. Otter, L. Kuipers, and N. F. van Hulst, "High definition aperture probes for near-field optical microscopy fabricated by focused ion beam milling," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 24, pp. 3115–3117, 1998.

[40] D. Courjon and C. Bainier, *Le champ proche optique, théorie et applications.* Springer Verlag, 2001.

[41] R. D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. J. Kindlemann, J. Hespanha, A. S. Morse, K. Karrai, I. Tiemann, and S. Manus, "Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks," *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 7, pp. 2776–2780, 2000.

[42] M. Brun, *Microscopie et spectroscopie optique en champ proche de nanostructures semiconductrices à basse température.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, Octobre 2002.

[43] M. Brun, S. Huant, J. Woehl, J.-F. Motte, L. Marsal, and H. Mariette, "Low-temperature near-field spectroscopy of cdte quantum dots," *Journal of Microscopy*, vol. 202, pp. 202–208, 2001.

[44] M. Brun, A. Drezet, H. Mariette, N. Chevalier, J. Woehl, and S. Huant, "Remote optical addressing of single nano-objects," *Europhysics Letters*, vol. 64, pp. 634–640, 2003.

[45] A. Drezet, J. Woehl, and S. Huant, "Diffraction by a small aperture in conical geometry : Application to metal coated tips used in near-field scanning optical microscopy," *Physical Review E*, vol. 65, p. 046611, 2002.

[46] A. Drezet, M. Nasse, S. Huant, and J. Woehl, "The optical near-field of an aperture tip," *Europhysics Letters*, vol. 66, p. 41, 2004.

[47] N. Chevalier, *Sondes actives à base d'un nanocristal semiconducteur unique pour l'optique en champ proche : concept et réalisation.* PhD thesis, Université Joseph Fourie, Grenoble 1, Mars 2005.

[48] M. Minsky, "Microscopy apparatus." US Patent N°3013467, Ser. No. 695107, November 1957.

[49] M. Nasse, *Development of a confocal and near field scanning optical microscope for polarization-resolved temporal studies of single nano-objects.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, Decembre 2004.

[50] F. Chandezon and P. Reiss, "Nanocristaux semi-conducteurs fluorescents," *Techniques de l'ingénieur*, vol. RE22, pp. 1–15, October 2004.

[51] C. Kittel, *Introduction to solid state physics.* Wiley, 1956.

[52] N. Ashcroft and N. Mermin, *Physique des solides.* EDP sciences, 2002.

[53] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Mécanique quantique.* Hermann, éditeur des sciences et des arts, 1998.

[54] S. Gaponenko, *Optical properties of semiconductor nanocristals.* Cambridge University press, 1998.

[55] L. E. Brus, "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites : The size dependence of the lowest excited electronic state," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 80, no. 9, pp. 4403–4409, 1984.

[56] Y. Kayanuma, "Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape," *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 9797–9805, Nov 1988.

[57] L. Spanhel, M. Haase, H. Weller, and A. Henglein, "Photochemistry of colloidal semiconductors. 20. Surface modification and stability of strong luminescing CdS particles," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, no. 19, pp. 5649–5655, 1987.

[58] M.-P. Pileni, T. Zemb, and C. Petit, "Solubilization by reverse micelles : Solute localization and structure perturbation," *Chemical Physics Letters*, vol. 118, p. 414, 1985.

[59] P. Lianos and J. Thomas, "Cadmium sulfide of small dimensions produced in inverted micelles," *Chemical Physics Letters*, vol. 125, pp. 299–302, 1986.

[60] V. V. Nikesh and S. Mahamuni, "Highly photoluminescent ZnSe/ZnS quantum dots," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 19, pp. 687–690, 2001.

[61] K. A. Higginson, M. Kuno, J. Bonevich, S. B. Qadri, M. Yousuf, and H. Mattoussi, "Synthesis and characterization of colloidal β-HgS quantum dots," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, p. 9982, 2002.

[62] D. Ingert, N. Feltin, L. Levy, P. Gouzerh, and M.-P. Pileni, "CdTe quantum dots obtained by using colloidal self-assemblies as templates," *Advanced Materials*, vol. 11, p. 220, 1999.

[63] F. Quinlan, J. Kuther, W. Tremel, W. Knoll, S. Risbud, and P. Stroeve, "Reverse micelle synthesis and characterization of ZnSe nanoparticles," *Langmuir*, vol. 16, no. 8, pp. 4049–4051, 2000.

[64] H. Yang and P. H. Holloway, "Enhanced photoluminescence from CdS :Mn/ZnS core/shell quantum dots," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 12, pp. 1965–1967, 2003.

[65] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, "Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 72, pp. 4847–4854, 1950.

[66] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (e = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 19, pp. 8706–8715, 1993.

[67] Z. A. Peng and X. Peng, "Mechanisms of the shape evolution of CdSe nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, p. 1389, 2001.

[68] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest, "Bright uv-blue luminescent colloidal ZnSe nanocrystals," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 3655–3657, 1998.

[69] M. Shim and P. Guyot-Sionnest, "Organic-capped ZnO nanocrystals : Synthesis and n-type character," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 11651–11654, 2001.

[70] D. V. Talapin, S. Haubold, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, and H. Weller, "A novel organometallic synthesis of highly luminescent CdTe nanocrystals," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, p. 2260, 2001.

[71] L. Qu, Z. A. Peng, and X. Peng, "Alternative routes toward high quality CdSe nanocrystals," *Nano Letters*, vol. 1, pp. 333–337, 2001.

[72] D. Battaglia and X. Peng, "Formation of high quality InP and InAs nanocrystals in a noncoordinating solvent," *Nano Letters*, vol. 2, pp. 1027–1030, 2002.

[73] P. Reiss, G. Quemarda, S. Carayon, J. Bleuse, F. Chandezon, and A. Pron, "Luminescent ZnSe nanocrystals of high color purity," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 84, p. 10, 2004.

[74] P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron, "Highly luminescent CdSe/ZnSe core/shell nanocrystals of low size dispersion," *Nano Letters*, vol. 2, no. 7, pp. 781–784, 2002.

[75] W. Ostwald *Z. Phys. Chem.*, vol. 37, p. 385, 1901.

[76] J. Bleuse, S. Carayon, and P. Reiss, "Optical properties of core/multishell CdSe/Zn(S,Se) nanocrystals," *Physica E*, vol. 21, pp. 331–335, 2004.

[77] C. Querner, P. Reiss, J. Bleuse, and A. Pron, "Chelating ligands for nanocrystals' surface functionalization," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 11574–11582, 2004.

[78] A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and 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, pp. 4843–4856, Aug 1996.

[79] M. Nirmal and L. Brus, "Luminescence photophysics in semiconductor nanocrystals," *Accounts of Chemical Research*, vol. 32, pp. 407–414, 1999.

[80] M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, and L. E. Brus, "Luminescence properties of cdse quantum crystallites : Resonance between interior and surface localized states," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 2, pp. 946–954, 1992.

[81] S. A. Crooker, T. Barrick, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov, "Multiple temperature regimes of radiative decay in cdse nanocrystal quantum dots : Intrinsic limits to the dark-exciton lifetime," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 17, pp. 2793–2795, 2003.

[82] S. A. Empedocles, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, "Photoluminescence spectroscopy of single CdSes nanocrystallite quantum dots," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3873–3876, Oct 1996.

[83] M. Nirmal, B. Dabbousi, M. Bawendi, J. Macklin, J. Trautman, T. Harris, and L. Brus, "Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals," *Nature*, vol. 383, pp. 802–804, 1996.

[84] Cook and Kimble, "Possibility of direct observation of quantum jumps.," *Physical Review Letters*, vol. 54, pp. 1023–1026, Mar 1985.

[85] A. L. Efros and M. Rosen, "Random telegraph signal in the photoluminescence intensity of a single quantum dot," *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 1110–1113, Feb 1997.

[86] K. T. Shimizu, R. G. Neuhauser, C. A. Leatherdale, S. A. Empedocles, W. K. Woo, and M. G. Bawendi, "Blinking statistics in single semiconductor nanocrystal quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 205316, May 2001.

[87] M. Kuno, D. P. Fromm, H. F. Hamann, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt, "Nonexponential "blinking" kinetics of single CdSe quantum dots : A universal power law behavior," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 7, pp. 3117–3120, 2000.

[88] M. Kuno, D. P. Fromm, S. T. Johnson, A. Gallagher, and D. J. Nesbitt, "Modeling distributed kinetics in isolated semiconductor quantum dots," *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 125304, Mar 2003.

[89] T. D. Krauss and L. E. Brus, "Charge, polarizability, and photoionization of single semiconductor nanocrystals," *Physical Review Letters*, vol. 83, pp. 4840–4843, Dec 1999.

[90] T. Krauss, S. O'Brien, and L. Brus, "Charge and photoionization properties of single semiconductor nanocrystals," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 9, pp. 1725–1733, 2001.

[91] X. Brokmann, J.-P. Hermier, G. Messin, P. Desbiolles, J.-P. Bouchaud, and M. Dahan, "Statistical aging and nonergodicity in the fluorescence of single nanocrystals," *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 120601, 2003.

[92] B. Lounis, H. A. Bechtel, D. Gerion, P. Alivisatos, and W. E. Moerner, "Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence," *Chemical Physics Letters*, vol. 329, p. 399, 2000.

[93] P. Michler, A. Imamoglu, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto, "Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature," *Nature*, vol. 406, p. 968, 2000.

[94] W. van Sark, P. Frederix, D. Van den Heuvel, H. Gerritsen, A. Bol, J. van Lingen, C. de MelloDonega, and A. Meijerink, "Photooxidation and photobleaching of single CdSe/ZnS quantum dots probed by room-temperature time-resolved spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 35, pp. 8281–8284, 2001.

[95] T. Kalkbrenner, U. Hkanson, A. Schadle, S. Burger, C. Henkel, and V. Sandoghdar, "Optical microscopy via spectral modifications of a nanoantenna," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 20, p. 200801, 2005.

[96] M. Danckwerts and L. Novotny, "Optical frequency mixing at coupled gold nanoparticles," *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 2, p. 026104, 2007.

[97] S. Empedocles and M. Bawendi, "Influence of spectral diffusion on the line shapes of single CdSe nanocrystallite quantum dots," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 11, pp. 1826–1830, 1999.

[98] B. Masenelli, P. Mélinon, D. Nicolas, E. Bernstein, B. P. end J. Kapsa, O. Boisron, A. Perez, G. Ledoux, B. Mercier, C. Dujardin, M. Pellarin, and M. Broyer, "Rare earth based clusters for nanoscale light source," *The European Physical Journal D*, vol. 34, pp. 138–143, 2005.

[99] B. Mercier, G. Ledoux, C. Dujardin, D. Nicolas, B. Masenelli, P. Mélinon, and G. Bergeret, "Quantum confinement effect on Gd_2O_3 clusters," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 4, p. 044507, 2007.

[100] A. Perez, P. Mélinon, V. Dupuis, B. Prével, L. Bardotti, J. Tuaillon-Combes, B. Masenelli, M. Treilleux, M. Pellarin, J. Lermé, E. Cottancin, M. Broyer, M. Jamet, M. Négrier, F. Tournus, and M. Gaudry, "Nanostructured materials from clusters : Synthesis and properties," *Materials Transactions*, vol. 42, pp. 1460–1470, 2001.

[101] C. Louis, R. Bazzi, M. A. Flores, W. Zheng, K. Lebbou, O. Tillement, B. Mercier, C. Dujardin, and P. Perriat, "Synthesis and characterization of Gd_2O_3 :Eu^{3+} phosphor nanoparticles by a sol-lyophilization technique," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 173, pp. 335–341, 2003.

[102] R. Bazzi, M. A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein, and P. Perriat, "Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxides nanoparticles," *Journal of Luminescence*, vol. 102-103, pp. 445–450, 2003.

[103] G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson, and J. L. Hutchison, "Synthesis and properties of sub-50-nm europium oxide nanoparticles," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 215, pp. 179–182, 1999.

[104] A. Huignard, T. Gacoin, and J.-P. Boilot, "Synthesis and luminescence properties of colloidal YVO_4 :Eu phosphors," *Chemistry of Materials*, vol. 12, pp. 1090–1094, 2000.

[105] T. Igarashi, M. Ihara, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe, and M. Senna, "Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer

Y_2O_3 :Eu phosphor," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 1549–1551, 2000.

[106] Y. Li and G. Hong, "Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline Gd_2O_3 :Eu^3+ by combustion process," *Journal of Luminescence*, vol. 124, pp. 297–301, 2007.

[107] R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, and H. B. Yuan, "Dependence of fluorescence lifetimes of Y_2O_3 :Eu^{3+} nanoparticles on the surrounding medium," *Physical Review B Rapid Communications*, vol. 60(20), pp. R14012–R14015, 1999.

[108] D. K. Williams, H. Yuan, and B. M. Tissue, "Size dependence of the luminescence spectra and dynamics of Eu^{3+} :Y_2O_3 nanocrystals," *Journal of Luminescence*, vol. 83-84, pp. 297–300, 1999.

[109] R. Muenchausen, L. Jacobsohn, B. Bennett, E. McKigney, J. Smith, J. Valdez, and D. Cooke, "Effects of Tb doping on the photoluminescence of Y_2O_3 :Tb nanophosphors," *Journal of Luminescence*, vol. 126, pp. 838–842, 2007.

[110] A. P. Bartko, L. A. Peyser, R. M. Dickson, A. Mehta, T. Thundat, R. Bhargava, and M. D. Barnes, "Observation of dipolar emission patterns from isolated Eu^{3+} :Y_2O_3 doped nanocrystals : new evidence for single ion luminescence," *Chemical Physics Letters*, vol. 358, pp. 459–465, 2002.

[111] A. Mehta, T. Thundat, M. D. Barnes, V. Chhabra, R. Bhargava, A. P. Bartko, and R. M. Dickson, "Size-correlated spectroscopy and imaging of rare-earth-doped nanocrystals," *Applied Optics*, vol. 42, pp. 2132–2139, 2003.

[112] E. Beaurepaire, V. Buissette, M.-P. Sauviat, D. Giaume, K. Lahlil, A. Mercuri, D. Casanova, A. Huignard, J.-L. Martin, T. Gacoin, J.-P. Boilot, and A. Alexandrou, "Functionalized fluorescent oxide nanoparticles : Artificial toxins for sodium channel targeting and imaging at the single-molecule level," *Nano Letters*, vol. 4, no. 11, pp. 2079–2083, 2004.

[113] D. Casanova, D. Giaume, E. Beaurepaire, T. Gacoin, J.-P. Boilot, and A. Alexandrou, "Optical in situ size determination of single lanthanide-ion doped oxide nanoparticles," *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 25, p. 253103, 2006.

[114] M. D. Barnes, A. Mehta, T. Thundat, R. N. Bhargava, V. Chhabra, and B. Kulkarni, "On-off blinking and multiple bright states of single europium ions in Eu^{3+} :Y_2O_3 nanocrystals," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, p. 6099, 2000.

[115] E. Zych, C. Brecher, and J. Glodo, "Kinetics of cerium emission in a YAG :Ce single crystal : the role of traps," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 12, pp. 1947–1958, 2000.

[116] Q. Li, L. Gao, and D. Yan, "The crystal structure and spectra of nanoscale YAG :Ce^{3+}," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 64, pp. 41–44, 2000.

[117] R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, and J. Katano, "Photoluminescence enhancement of peg-modified YAG :Ce^{3+} nanocrystal phosphor prepared by glycothermal method," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 22126–22130, 2005.

[118] R. Kasuya, T. Isobe, and H. Kuma, "Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG :Ce^{3+} phosophors," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 408-412, pp. 820–823, 2006.

[119] G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, and J. Xu, "Structural and optical properties of YAG :Ce^{3+} phosphors by sol-gel combustion method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 279, pp. 357–362, 2005.

[120] R. Asakura, T. Isobe, K. Kurokawa, T. Takagi, H. Aizawa, and M. Ohkubo, "Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG :Ce^{3+} nanoparticles synthesized by glycothermal reaction," *Journal of Luminescence*, vol. 127, pp. 416–422, 2007.

[121] J. Martin, R. Wannemacher, J. Teichert, L. Bischoff, and B. Köhler, "Generation and detection of fluorescent color centers in diamond with submicron resolution," *Applied Physics Letters*, vol. 75, pp. 3096–3098, 1999.

[122] M. Nichkova, D. Dosev, R. Perron, S. J. Gee, B. D. Hammock, and I. M. Kennedy, "Eu^{3+} doped Gd_2O_3 nanoparticles as reporters for optical detection and visualization of antibodies patterned by microcontact printing," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 384, pp. 631–637, 2006.

[123] S.-J. Yu, M.-W. Kang, H.-C. Chang, K.-M. Chen, and Y.-C. Yu, "Bright fluorescent nanodiamonds : no photobleaching and low cytotoxicity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 17604–17605, 2005.

[124] C.-C. Fu, H.-Y. Lee, K. Chen, T.-S. Lim, H.-Y. Wu, P.-K. Lin, P.-K. Wei, P.-H. Tsao, H.-C. Chang, and W. Fann, "Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers," *Proceeding of the National Academy of Science of the United States of America*, vol. 104, pp. 727–732, 2007.

[125] H. Hanzawa, Y. Nisida, and T. Kato, "Measurement of decay time for the NV centre in Ib diamond with a picosecond laser pulse," *Diamond and Related Materials*, vol. 6, pp. 1595–1598, 1997.

[126] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, and C. von Borczyskowski, "Scanning confocal optical microscopy and magnetic resonance on single defect centers," *Science*, vol. 276, pp. 2012–2014, 1997.

[127] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier, "Nonclassical radiation from diamond nanocrystals," *Physical Review A Rapid Communications*, vol. 64, p. 061802(R), 2001.

[128] F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, and J.-F. Roch, "Photoluminescence of single colour defects in 50 nm diamond nanocrystals," *Physica B*, vol. 376, pp. 926–929, 2006.

[129] R. Brouri, A. Beveratos, J.-P. Poizat, and P. Grangier, "Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond," *Optics Letters*, vol. 25, pp. 1294–1296, 2000.

[130] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, and H. Weinfurter, "Stable solid-state source of single photons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, pp. 290–293, Jul 2000.

[131] R. Hanbury-Brown and R. Q. Twiss, "Interferometry of the intensity fluctuations in light II. an experimental test of the theory for partially coherent light," *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 243, pp. 291–319, 1958.

[132] R. Hanbury-Brown and R. Q. Twiss, "Interferometry of the intensity fluctuations in light I. basic theory : the correlation between photons in coherent beams of radiation," *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 242, pp. 300–324, 1957.

[133] A. Beveratos, *Réalisation expérimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés dans le diamant : application à la cryptographie quantique.* PhD thesis, Université Paris XI Orsay, 2002.

[134] J. Bernard, L. Fleury, H. Talon, and M. Orrit, "Photon bunching in the fluorescence from single molecules : a probe for intersystem crossing," *Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 850–859, 1993.

[135] C. Kurtsiefer, P. Zarda, S. Mayer, and H. Weinfurter, "The breakdown flash of silicon avalanche photodiodes-back door for eavesdropper attacks ?," *Journal of Modern Optics*, vol. 48(13), pp. 2039–2047, 2001.

Résumé

En microscopie optique en champ proche (NSOM, Near-field Scanning Optical Microscopy), une source de lumière de dimension très inférieure à la longueur d'onde est approchée de l'échantillon à étudier, à des distances très inférieures à λ. En balayant la sonde en face de l'échantillon, on reconstruit une image optique d'une résolution non limitée par la diffraction, mais par la taille de la source de lumière utilisée. L'utilisation d'une nanoparticule (de taille de l'ordre de 10 nm) luminescente unique comme source de lumière permettrait donc d'avoir accès à des résolutions réellement nanométriques.

Nous avons développé un microscope dual confocal/NSOM adapté à l'étude et l'utilisation de telles nanoparticules. A l'aide de ce microscope, nous avons acquis des images construites en utilisant la fluorescence d'un nanocristal de CdSe/ZnSe unique ($\sim$ 4 nm) rapporté en extrémité d'une pointe NSOM normale comme source de lumière. Le caractère intermittent de cette fluorescence, combiné avec le photoblanchiment de ces nanocristaux, ont empêché de reconstruire des images complètes permettant de quantifier la résolution latérale atteinte.

Notre recherche s'est ensuite portée vers la caractérisation d'autres nanoparticules dont la luminescence ne présente ni blanchiment, ni clignotement. Le premier type de particules présentant ces caractéristiques sont des agrégats de YAG :Ce^{3+} produits par LECBD, d'une taille inférieure à 5 nm. Nous décrivons les premières caractérisations optiques de ces nanoparticules. La seconde alternative réside dans les nanoparticules de diamant dopées avec des centres NV. Nous avons démontré que notre dispositif permet de sélectionner les nano-diamants qui sont fluorescents, de mesurer leur taille et, dans le cas des particules fluorescentes, de déterminer celles qui hébergent un seul centre NV unique dont l'état de charge est de plus déterminé *in situ*. Nous montrons ainsi que notre NSOM détecte aisément le centre NV unique dans une nanoparticule de diamant de 25 nm. Cette démonstration ouvre la perspective de pouvoir utiliser une telle particule mais de taille arbitrairement petite comme source de lumière.

Abstract

In Near-field Scanning Optical Microscopy (NSOM), a sub-wavelength source of light is driven in the vicinity of the sample studied, at small distances compared to λ. Raster scanning the probe in front of the sample allows one to build an image with a resolution limited by the size of the source of light, not by diffraction. A single nanoparticle (size smaller than 10 nm) as source of light would allow one to reach genuinly nanometric resolutions .

A dual confocal/NSOM microscope has been developped, in order to study and use such nanoparticles. Thanks to that microscope, images using the fluorescence of a single CdSe/ZnTe nanocrystal ($\sim$ 4 nm), attached to the apex of a standard NSOM tip, as source of light, have been acquired. The fluorescence blinking and photobleaching of those nanocrystals prevented us from building a complete image and therefore no discussion about the resolution reached is possible.

We investigated other nanoparticles exhibiting no luminescence blinking or bleaching. The first candidate is YAG :Ce^{3+} agregates produced by LECBD, whose size is under 5 nm. The first optical caracterizations of those particles are presented. The second candidates are diamond nanoparticles doped by NV-centres. We show that our experimental set-up allows to select the luminescent particles, quantify their size and find the ones that are doped with a single centre. Moreover it is possible to *in-situ* determine the charge of the center. Thus we demonstrate that our NSOM easily detects a single NV centre in a 25 nm diamond nanoparticle. This opens the possibility to use a particle of size as small as possible as source of light.