Imagerie et spectroscopies en champ proche optique : de la nano-sonde à la caractérisation de matériaux

Marc Chaigneau

▶ **To cite this version:**

Marc Chaigneau. Imagerie et spectroscopies en champ proche optique : de la nano-sonde à la caractérisation de matériaux. Physique [physics]. Université de Nantes, 2007. Français. NNT : . tel-00274746

HAL Id: tel-00274746
https://theses.hal.science/tel-00274746

Submitted on 21 Apr 2008

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 DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

———

ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION ET DES MATÉRIAUX

N° attribué par la bibliothèque

Année 2007

Imagerie et spectroscopies en champ proche optique : de la nano-sonde à la caractérisation des matériaux

———

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Physique du solide

Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée
et soutenue publiquement par

Marc CHAIGNEAU

Le 12 décembre 2007, devant le jury ci-dessous

Président	M. LEFRANT SERGE, Professeur d'Université, NANTES
Rapporteurs	M. HUANT Serge, Directeur de recherche CNRS, GRENOBLE
Examinateurs	M. LAMY de la CHAPELLE Marc, Professeur d'Université, PARIS
	M. BELMONTE Thierry, Directeur de recherche CNRS, NANCY
	M. LOUARN Guy, Maître de Conférences, NANTES
	M. MINEA Tiberiu, Chargé de Recherche CNRS, ORSAY
	M. HUMBERT Bernard, Professeur d'Université, NANCY (invité)

Directeur de thèse : Guy LOUARN, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes
Co-encadrant : Tiberiu MINEA, Laboratoire de Physique des Gaz et Plasmas, Orsay

N° ED 0366-337

SOMMAIRE

INTRODUCTION 3

CHAPITRE I : LES ONDES EVANESCENTES : INTRODUCTION ET APPLICATIONS

I. 1 INTRODUCTION 7

I. 2 ONDES EVANESCENTES DE FRESNEL

I. 2.1 Vecteur d'onde de l'onde évanescente 8

I. 2.2 Polarisation de l'onde évanescente 10

I. 3 VERS LA MICROSCOPIE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE

I. 3.1 Résolution d'un microscope optique 11

I. 3.2 Relation d'incertitude d'Heisenberg 13

I. 3.3 Limites de l'onde évanescente 14

I. 3.4 Diffraction d'une onde plane par un objet 14

I. 3.5 Microscopie optique en champ proche 18

I. 3.6 Applications de la microscopie optique en champ proche 20

I. 4 ONDES EVANESCENTES ET LA RÉSONANCE DES PLASMONS DE SURFACE

I. 4.1 Plasmons de volume et plasmons de surface 21

I. 4.2 Relation de dispersion des plasmons de surface 22

I. 4.3 Couplage entre plasmons de surface et onde évanescente 24

I. 4.4 Application de la résonance de plasmons à la détection de molécules 26

REFERENCES 28

CHAPITRE II : REALISATION DE NANO-SONDES SNOM

II. 1 ETAT DE L'ART SUR LA REALISATION DE NANO-SONDES SNOM A PARTIR DE FIBRES OPTIQUES **33**

II. 1.1 Effilage d'une fibre optique **33**

II. 1.2 Métallisation de la pointe et création de la nano-ouverture *in situ* **36**

***II. 1.2.1** Evaporation Thermique* **36**

***II. 1.2.2** Ouverture par ombrage* **37**

II. 1.3 Procédés d'ouverture *ex situ* **37**

***II. 1.3.1** Ouverture par « scratch » ou « punching » technique* **37**

***II. 1.3.2** « Focused Ion Beam » technique* **38**

***II. 1.3.3** Ouverture par attaque chimique* **38**

***II. 1.3.4** Ouverture par érosion électrolytique solide* **38**

II. 1.4 Perspectives. Bilan sur l'état de l'art **39**

II. 2 REALISATION DE NANO-SONDES SNOM A PARTIR DES PROCEDES DE LA LITTERATURE **39**

II. 2.1 Résultats de gravure par la Méthode « Turner » **39**

II. 2.2 Métallisation par évaporation thermique **40**

***II. 2.2.1** Dispositif expérimental* **40**

***II. 2.2.2** Résultat**s** de métallisation par évaporation* **41**

II. 2.3 Réalisation de la nano-ouverture par érosion électrolytique **42**

***II. 2.3.1** Préparation de l'électrolyte* **42**

***II. 2.3.2.** Etat de surface de l'électrolyte- Analyse AFM* **43**

***II. 2.3.3** Composition chimique de l'électrolyte- Analyse EDX* **44**

***II. 2.3.4** Transmission optique* **45**

II. 2.3.5 **Dépôt de l'électrode par évaporation thermique** **46**

***II. 2.3.6** Dispositif expérimental et érosion électrolytique* **46**

***II. 2.3.7** Résultats d'ouverture par érosion électrolytique* **49**

II. 2.4 Ouverture par nano-indentation **50**

***II. 2.4.1** Dispositif expérimental* **50**

***II. 2.4.2** Résultats d'ouverture par indentation* **52**

II. 3 BILAN SUR LA REALISATION DES SONDES SNOM UTILISANT LES PROCEDES DE LA LITTERATURE **54**

REFERENCES **55**

CHAPITRE III – PROCEDE IMN POUR LA REALISATION DE NANOSONDES SNOM

III. 1 INTRODUCTION **59**

III. 2 GRAVURE CHIMIQUE SOUS GAINE DE SUBSTITUTION (« SUBSTITUTE-SHEATH ETCHING ») **59**

III. 2.1. Dispositif expérimental **60**

III. 2.2 Résultats de gravure sous gaine de substitution **61**

III. 3 PROCEDE PLASMA **63**

III. 3.1 Dispositif expérimental **63**

III. 3.2 Description de la décharge à cathode creuse **64**

III. 3.3 Etude des paramètres de la décharge **67**

III. 3.3.1 *Caractéristique courant-tension* **67**

III. 3.3.2 *Densité électronique du plasma-Étude avec la sonde de Langmuir* **68**

III. 3.4 Principe du procédé plasma. Choix du point de fonctionnement **68**

III. 3.4.1 *Principe du nettoyage de surface par plasma* **68**

III. 3.4.2 *Principe de pulvérisation cathodique* **69**

III. 3.4.3 *Point de fonctionnement* **70**

III. 3.5 Résultats de nettoyage et de dépôt métallique **70**

III. 3.5.1 *Nettoyage plasma* **70**

III. 3.5.2 *Métallisation par pulvérisation cathodique* **71**

III. 4 OUVERTURE PAR DECHARGE ELECTRIQUE FILAMENTAIRE **73**

III. 4.1 Dispositif expérimental **73**

III. 4.2 Etude paramétrique de la décharge **74**

III. 4.3 Simulation numérique de l'effet de pointe **75**

III. 4.4 Résultats d'ouvertures **76**

III. 5 CARACTERISATION DES SONDES **77**

III. 5.1 Caractérisation *a posteriori* au microscope **77**

III. 5.2 Caractérisation optique **78**

III. 5.2.1 *Opacité et effet thermique* **78**

III. 5.2.2 *Profil angulaire d'émission des sondes* **80**

III. 6 BILAN SUR LE PROCEDE PROPOSE **83**

REFERENCES **84**

CHAPITRE IV : MICROSCOPIE ET SPECTROSCOPIE EN CHAMP PROCHE OPTIQUE

IV. 1 INTRODUCTION **87**

IV. 2 DIFFERENTES CONFIGURATIONS EN MICROSCOPIE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE **87**

IV. 2.1 Principe de base du SNOM **87**

IV. 2.2 Différents types de sonde **88**

IV. 2.3 Régulation de la distance pointe-échantillon **88**

IV. 2.3.1 *Modes de balayage* **88**

IV. 2.3.2 *Système d'asservissement par forces de cisaillement (shear-force)* **90**

IV. 2.4 Configurations expérimentales **91**

IV. 2.4.1 *SNOM à ouverture* **91**

IV. 2.4.2 *SNOM sans ouverture* **93**

IV. 3 DISPOSITIF EXPERIMETAL UTILISE **95**

IV. 3.1 Configuration expérimentale et équipements **95**

IV. 3.2 Réglages préliminaires **97**

IV. 3.2.1 *Assemblage de la sonde sur le diapason* **97**

IV. 3.2.2 *Fréquence de résonance et amplitude d'oscillation* **98**

IV. 3.2.3 *Approche de la nano-sonde* **99**

IV. 3.2.4 *Acquisition d'une image* **100**

IV. 4 RESULTATS EXPERIMENTAUX **100**

IV. 4.1 Avant propos **100**

IV. 4.2 Choix de fibres optiques **101**

IV. 4.2.1 *Considérations géométriques* **101**

IV. 4.2.2 *Comparaison des images optiques en mode hauteur constante* **102**

IV. 4.2.3 *Influence de l'asservissement* **104**

IV. 4.2.4 *Formation des images* **106**

IV. 4.3 Etude paramétrique sur la formation des images **106**

IV. 4.3.1 *Influence de la nature de la nano-ouverture* **106**

IV. 4.3.2 *Influence de la vitesse de balayage* **110**

IV. 4.3.3 *Influence de la cohérence de la source* **111**

IV. 4.4 Capacité de résolution **111**

IV. 4.4.1 *Préparation des échantillons test de nano-sphères de latex* **112**

IV. 4.4.2 *Imagerie SNOM des nano-sphères* **113**

IV. 4.5 Application à l'imagerie de nano-matériaux **114**

IV. 4.5.1 *Nanotubes de carbone* **114**

IV. 4.5.2 Nanofils de poly(paraphénylène vinylène) (PPV) **115**

IV. 4.6 Spectroscopie Raman en champ proche **117**
IV. 4.6.1 Dispositif expérimental **118**
IV. 4.6.2 Réglages préliminaires **119**
IV. 4.6.3 Résultats expérimentaux sur le diamant **120**
IV. 4.6.4 Capacité de résolution spectrale **121**
IV. 4.6.5 Modification de la géométrie du système **123**

IV. 5 CONCLUSION **125**

REFERENCES

CHAPITRE V : MICRO-CAPTEUR BASE SUR LE PRINCIPE DE RESONANCE DES PLASMONS DE SURFACE

V. 1 INTRODUCTION **131**

V. 2 GENERALITE SUR LES CAPTEURS SPR ET SERS **131**
V. 2.1 Introduction sur les bio-capteurs **131**
V. 2.2 Capteurs à résonance de plasmons de surface **132**
V. 2.3 Capteurs à fibre optique **132**
V. 2.4 Capteurs SPR à base de fibre optique **133**
V. 2.5 Capteur SERS à fibre optique **134**

V. 3 RÉALISATION DE MICROCAPTEURS SPR - SERS A FIBRES OPTIQUES **135**
V. 3.1 Choix des fibres **136**
V. 3.2 Choix du métal **136**
V. 3.2 Métallisation de la pointe par évaporation thermique **137**
V. 3.3 Caractéristiques physiques des micro-capteurs **138**
V. 3.4 Caractéristiques optiques des micro-capteurs **140**

V. 4 DISPOSITIF ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL **143**
V. 4.1 Dispositif micro-capteur LSPR **143**
V. 4.1.1 Equipements et configuration expérimentale **143**
V. 4.1.2 Etalonnage du capteur **145**
V. 4.1.3 Protocole de mesure **146**

V. 4.2 Dispositif micro-capteur SERS **147**

V. 4.2.1 *Equipements et configuration expérimentale* **147**

V. 4.2.2 *Spectres Raman de la silice et de la solution test* **148**

V. 5 RESULTATS AVEC LA SONDE-CAPTEUR **150**

V. 5.1 Réponse spectrale du micro-capteur LSPR **150**

V. 5.1.1 *Définitions sur la caractérisation des capteurs LSPR* **150**

V. 5.1.2 *Réponse du micro-capteur dans une cellule de contenance 1 ml* **151**

V. 5.1.3 *Réponse du micro-capteur dans une gouttelette de solution* **153**

V. 5.2 Réponse du micro-capteur SERS **156**

V. 5.2.1 *Influence de la longueur de la fibre sur le signal Raman* **156**

V. 5.2.2 *Mise en évidence d'un effet d'exaltation Raman* **157**

V. 6 CONCLUSION **159**

REFERENCES **161**

CONCLUSION GENERALE **165**

ANNEXE I : LES DECHARGES LUMINESCENTES **171**

ANNEXE II : LA SONDE LANGMUIR **175**

Introduction

Le champ proche optique est un domaine de l'optique étudiant les mécanismes mis en jeu via les ondes évanescentes. Ce champ se situe à une distance inférieure à la longueur d'onde de la lumière utilisée pour éclairer sa surface. Une perturbation, même faible de cette zone ainsi définie peut provoquer des conséquences notables sur le champ électromagnétique propagé loin de cet objet. C'est la collection des informations contenues dans ce champ proche qui est à l'origine des travaux présentés ici.

Deux grandes applications du champ proche optique sont abordées. La première concerne la microscopie optique en champ proche [1-3], la deuxième étudie les capteurs chimiques basés sur le principe de résonance des plasmons de surface [4-6]. L'outil clef, dans ces deux situations, est l'élément frustrant les ondes évanescentes, la nano-sonde.

Le premier chapitre regroupe les approches théoriques de génération d'ondes évanescentes sous différentes configurations ; dans un premier temps la réflexion totale interne est introduite, puis la diffraction d'une onde plane par un objet de dimension sub-longueur d'onde est détaillée. Le chapitre traite ensuite des applications des ondes évanescentes en microscopie, et de leur potentiel d'excitation de plasmons de surface dans les couches métalliques.

Le deuxième chapitre est centré sur les techniques de réalisation des nano-sondes, à base de fibre optique, utilisées en champ proche. Ce travail ne s'intéresse qu'aux sondes de champ proche dites « à ouverture ». Dans le premier paragraphe sont exposées les configurations issues de la littérature, puis certaines de ces techniques sont expérimentées.

Le troisième chapitre développe une nouvelle approche de conception de ces sondes, faisant intervenir tout d'abord une amélioration technique de la gravure chimique de fibres optiques. Puis un procédé original issu du domaine des plasmas froids et des couches minces est présenté. Celui-ci permet d'enchaîner *in situ* les trois dernières étapes de réalisation des nano-sondes, à savoir le nettoyage du guide d'onde, sa métallisation, puis la création de la nano-ouverture transmissive en extrémité.

Le quatrième chapitre aborde l'application microscopie en champ proche optique. Il expose tout d'abord les différentes configurations expérimentales existantes du microscope en champ proche optique, puis détaille le dispositif utilisé et tous ses sous-ensembles constitutifs. Une étude paramétrique est menée afin d'optimiser la formation des images, et les capacités de résolution du système incluant les nano-sondes sont discutées. A titre d'exemple, le microscope est ensuite appliqué à la science des nano-matériaux, et quelques pistes d'investigation de nano-structures sont explorées, ainsi que le potentiel de spectroscopie Raman en champ proche.

Le dernier chapitre concerne une autre spectroscopie, celle de la résonance des plasmons de surface. Les nano-sondes, spécialement modifiées, sont ici destinées à la détection moléculaire en milieu aqueux. Les capteurs ainsi élaborés sont testés dans des microvolumes de solution, et leur capacité d'exaltation du signal Raman est présentée.

Pour clôturer ce travail de thèse sur le champ proche optique, un bilan général dresse les résultats essentiels, afin de déboucher sur quelques perspectives qui en découlent.

[1] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, R. L. Kostelak, Science 251, 1468 (1991).
[2] E.A. Ash and G. Nicholls, Nature, 237, 510 (1972).
[3] D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Appl. Phys. Lett., 4, 651 (1984).
[4] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, Sens. Actuators 3, 79 (1982-1983).
[5] A. Otto, Zeitschrift für Physik 216, 398 (1968).
[6] E. Kretschmann, Zeitschrift für Physik 241, 313 (1971).

Chapitre I

Les ondes évanescentes : introduction et applications

I. 1 INTRODUCTION

« Toute la conduite de notre vie dépend de nos sens, entre lesquels celui de la vue étant le plus universel et le plus noble, il n'y a point de doute que les inventions qui servent à augmenter sa puissance ne soient des plus utiles qui puissent être. »

Ainsi commence *la Dioptrique* écrit par René Descartes en 1637, traité publié en appendice de son célèbre *Discours sur la Méthode*. Motivé pour comprendre tous les phénomènes de la nature, Descartes se lance dans l'étude de l'optique pour expliquer le fonctionnement de la lunette inventée « par hasard » quelques années plus tôt en Hollande. Il exprime dans cet ouvrage, et pour la première fois sous forme mathématique, les lois de la réflexion et de la réfraction. Brièvement, lorsqu'un rayon de lumière se propage dans un milieu homogène et arrive à la surface d'un second milieu, une partie de la lumière est réfléchie (réflexion) et une autre partie pénètre dans ce second milieu (réfraction) où elle peut ou non y être absorbée.

Intéressons nous au cas extrême du phénomène de réflexion totale frustrée. Il s'observe lorsque la lumière se propage d'un milieu d'indice de réfraction n_1 pour se réfléchir sur un milieu d'indice $n_2<n_1$, et lorsque l'angle d'incidence θ_1 du faisceau est supérieur à une valeur critique θ_c définie par la relation $n_1 \sin \theta_c = n_2$. Dans ce cas, toute l'énergie incidente se retrouve réfléchie dans le premier milieu et on parle de « réflexion totale ». Néanmoins, on peut constater l'existence d'une perturbation électromagnétique dans le second milieu où il est possible de détecter une onde ; si tel est le cas, l'onde réfléchie est perturbée, on parle de réflexion totale frustrée. De part sa nature particulière qui lui impose de ne se propager qu'aux abords de l'interface entre les deux milieux, cette onde détectable dans le second milieu est dite « évanescente ».

La première expérience vérifiant l'existence de ces ondes évanescentes est attribuée à Newton au tout début du $18^{ème}$ siècle, peu après avoir montré que la lumière blanche du soleil est en fait un mélange de toutes les couleurs de l'arc-en-ciel. Cette expérience de réflexion totale frustrée consista à mettre en regard un prisme et une lentille de très grand rayon de courbure. Newton observa alors que l'intensité lumineuse transférée dans la lentille se situait sur une zone d'une taille supérieure au simple point de contact entre prisme et lentille (figure I.1). La lumière est donc transmise vers le deuxième milieu même si les deux éléments ne sont pas en contact, mais à condition que la distance qui les sépare soit très faible [1]. Newton, qui ne parlait pas bien sur de longueur d'onde puisqu'il défendait à l'époque une description corpusculaire de la lumière, interpréta ce résultat en pensant que les corps lumineux sortaient du prisme pour y retourner ensuite, comme un poisson volant sortant de l'eau. La lentille permettait alors d'en récupérer une partie avant que ces corps de lumière ne retournent dans leur milieu initial.

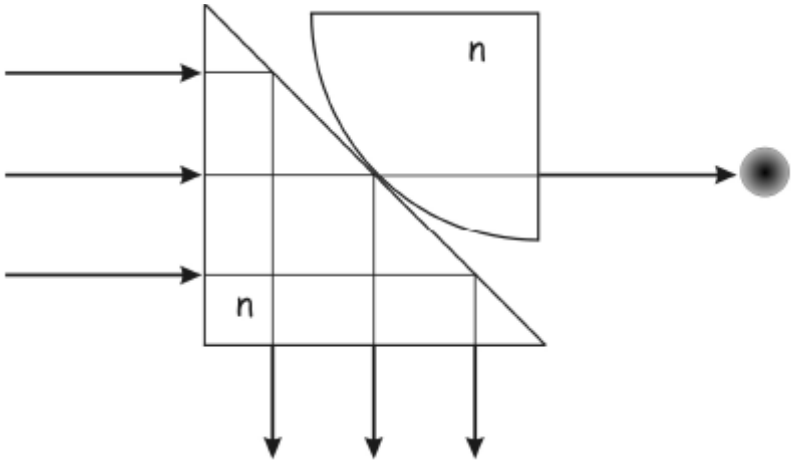

Fig. I.1 : Schéma de l'expérience de Newton ; le prisme est éclairé en réflexion totale et la lentille est amenée au contact. Dans l'axe du faisceau incident, l'intensité lumineuse se situe sur une zone d'une taille supérieure au simple point de contact entre prisme et lentille [2].

Une description ondulatoire classique de la lumière permet aujourd'hui de comprendre ce phénomène de réflexion totale frustrée. Depuis Newton, ces ondes évanescentes ont été étudiées par Fresnel au début du 19ème siècle, puis en détail par Costa de Beauregard dans les années 1960 [3-5]. Ce domaine ainsi ouvert s'est développé jusqu'à aujourd'hui pour devenir un sujet à part entière de l'optique appelé « le champ proche optique » [6, 7].

Voyons quelques propriétés très spécifiques aux ondes évanescentes de Fresnel qui amènent naturellement aux applications développées dans ce travail de thèse, à savoir le microscope optique en champ proche (SNOM : Scanning Near-field Optical Microscopy) et la résonance des plasmons de surface (SPR : Surface Plasmon Resonance).

I. 2 ONDES EVANESCENTES DE FRESNEL

I. 2.1 Vecteur d'onde de l'onde évanescente

Comme toute onde, l'onde évanescente est caractérisée par son vecteur d'onde et sa polarisation.

Considérons deux milieux diélectriques d'indices respectifs n_1 et n_2, avec $n_2<n_1$. Soit un système faisant intervenir un dioptre plan séparant ces deux milieux suivant Oxy et le plan d'incidence Oxz, et une onde plane se propageant dans le milieu n_1, puis réfléchie sur l'interface avec un angle θ_1 (figure I.2).

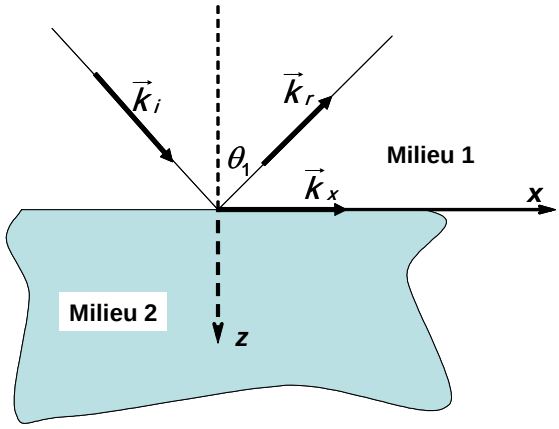

Fig. I.2 : Description de la géométrie du système

Les expressions des composantes du vecteur d'onde de la partie transmise de cette onde plane sont les suivantes :

$$\vec{K} = \begin{cases} k_x = \dfrac{\omega}{c} n_2 \sin\theta_2 = \dfrac{\omega}{c} n_1 \sin\theta_1 \\ k_y = 0 \\ k_z = \dfrac{\omega}{c}\sqrt{n_2^{\,2} - n_1^{\,2}\sin^2\theta_1} \end{cases} \qquad \text{(I.1)}$$

Le terme k_z reste réel tant que l'angle d'incidence de l'onde plane est inférieur à l'angle critique θ_c. Cependant, lorsqu'il y a réflexion totale de la lumière sur le dioptre, cette composante du vecteur d'onde devient imaginaire pur puisque l'on a $n_1 \sin\theta_1 > n_2$. L'onde transmise dans le second milieu est alors évanescente.

Intéressons nous au cas simple dans lequel $n_2=1$. Les composantes du vecteur d'onde de l'onde transmise ou évanescente s'écrivent alors :

$$\vec{K} = \begin{cases} k_x = \dfrac{\omega}{c} n_2 \sin\theta_2 = \dfrac{\omega}{c} n_1 \sin\theta_1 > \dfrac{\omega}{c} \\ k_y = 0 \\ k_z = j\dfrac{\omega}{c}\sqrt{n_1^{\,2}\sin^2\theta_1 - 1} = j\tilde{k} \end{cases} \qquad \text{(I. 2)}$$

En résumé,

- le vecteur d'onde de l'onde évanescente est complexe ;
- sa composante k_x parallèle au dioptre a la particularité d'avoir un module supérieur à ω/c ; pour une onde progressive homogène, aucune des composantes du vecteur d'onde ne peut être supérieur à cette valeur.
- sa composante k_z perpendiculaire au dioptre est imaginaire pure.

Avec cette dernière propriété, l'amplitude de l'onde évanescente décroît donc exponentiellement en fonction de z. Si l'on reporte l'expression de $\vec{K}$ dans celle d'une onde plane, on obtient la description analytique du vecteur champ électrique associé à une onde évanescente d'amplitude $\vec{E}$:

$$\vec{E} = \vec{E}^T \exp j(k_x x + k_z z - \omega t) = \vec{E}^T \exp(-\widetilde{k} z) \exp j(k_x z - \omega t) \qquad \text{(I.3)}$$

Ainsi l'onde évanescente qui se propage suivant Ox voit son amplitude décroître exponentiellement suivant la direction Oz. Elle n'est donc détectable qu'à des distances très faibles de l'interface entre les deux milieux, comparable à l'inverse du nombre d'onde. On définit par convention sa profondeur de pénétration δ dans le second milieu comme étant la distance pour laquelle l'amplitude $\vec{E}^T \exp(-\widetilde{k} z)$ devient égale à $\vec{E}^T / e$, ce qui donne pour n_2=1 :

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - 1}} \qquad \text{(I. 4)}$$

I. 2.2 Polarisation de l'onde évanescente

Dans le cas d'une onde transverse électrique TE, la polarisation de l'onde évanescente ne présente pas de caractéristique particulière. Voyons en détails le cas d'une onde transverse magnétique TM :

Dans le système utilisé ici, le vecteur de polarisation de l'onde incidente sur le dioptre plan s'écrit dans le premier milieu $\vec{\varepsilon}^I = (-\cos\theta_1 \quad 0 \quad \sin\theta_1)$. L'expression de la polarisation de l'onde transmise dans le second milieu s'obtient avec les lois de Snell-Descartes :

$$\vec{\varepsilon}_{TM}^T = \begin{cases} \varepsilon_x = -\sqrt{1 - n_1^2 \sin^2 \theta_1} \\ \varepsilon_y = 0 \\ \varepsilon_z = n_1 \sin\theta_1 \end{cases} \qquad \text{(I. 5)}$$

Dans le cas d'une onde évanescente, à savoir lorsque $n_1 \sin\theta_c > n_2$=1, cette expression devient :

$$\vec{\varepsilon}_{TM}^T = \begin{cases} \varepsilon_x = -j\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta_1 - 1} \\ \varepsilon_y = 0 \\ \varepsilon_z = n_1 \sin\theta_1 > 1 \end{cases} \qquad \text{(I. 6)}$$

En conclusion de ce calcul simple, alors que la polarisation de l'onde plane incidente était rectiligne (TM),

- la polarisation de l'onde évanescente est elliptique, ε_x et ε_z prenant tous deux une valeur *a priori* non nulle
- cette ellipse est située dans le plan d'incidence Oxz, alors que l'extrémité du vecteur polarisation d'une onde plane tourne dans un plan qui lui est perpendiculaire
- le grand axe de l'ellipse est supérieur à 1, ce qui est impossible dans le cas d'une onde progressive.

Les expressions du vecteur d'onde et de la polarisation de l'onde évanescente sont inhabituelles. La composante anormalement grande du vecteur d'onde parallèle au dioptre à des conséquences qui constituent la base phénoménologique des travaux expérimentaux développés dans cette thèse ; voyons les conséquences de telles ondes évanescentes sur la résolution d'un instrument optique et sur l'excitation de plasmons dans les métaux.

I. 3 VERS LA MICROSCOPIE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE

I. 3.1 Résolution d'un microscope optique

La microscopie optique n'a cessé de se développer depuis son invention à la fin du 16ème siècle par Z. Jansen. L'intérêt qu'a porté l'homme dans la recherche de l'infiniment petit l'a constamment poussé à améliorer le grossissement de ces microscopes. En 1866, soit plus de 200 ans après l'invention du microscope, Carl Zeiss, propriétaire d'un petit atelier d'optique, fait connaissance du jeune professeur de l'université de Gènes, Ernst Abbe. Zeiss lui demande de l'aide pour établir une base scientifique solide à la construction d'un microscope. L'investissement colossal de Zeiss fut récompensé en 1878 lorsque Abbe formula enfin mathématiquement le processus de formation des images d'un microscope. En formulant sa théorie, Abbe identifia également une limite fondamentale de résolution qui ne peut être dépassée. Cette limite, imposée par le phénomène de diffraction de la lumière, est reformulée quelques décennies plus tard par Lord Rayleigh sous une forme concise.

Cette loi fondamentale de la diffraction montre qu'il est impossible de distinguer des objets séparés d'environ une distance égale à une demi longueur d'onde de la lumière utilisée.

$$\Delta x = \frac{0,61.\lambda}{n.\sin\alpha} \approx \frac{\lambda}{2} \qquad \text{(I. 7)}$$

$\boldsymbol{\lambda}$ représente la longueur d'onde, $\boldsymbol{n}$ l'indice de réfraction du milieu, $\boldsymbol{\alpha}$ le demi angle du rayon lumineux qui pénètre dans l'objectif et $\boldsymbol{\Delta x}$ la distance séparant deux points.

La figure I.3 illustre ce phénomène encore appelé « critère de Rayleigh ». L'image d'un point source à travers le microscope forme sur le plan image un motif de cercles concentriques appelé disques d'Airy. Si l'on observe deux points trop rapprochés l'un de l'autre, leurs deux taches-images se recouvrent et l'on ne peut plus distinguer visuellement les deux points (figure I.3).

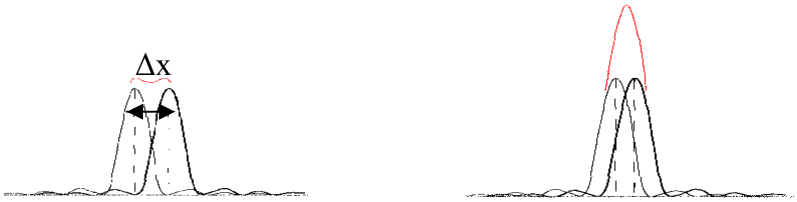

Fig. I.3 : Visualisation du critère de Rayleigh

On considère ainsi que la résolution des microscopes optiques est réduite à λ/2, soit environ 200 à 300 nm pour la lumière visible.

Analysant l'équation I. 7, on voit qu'il est possible d'améliorer cette résolution en travaillant avec un fort indice de réfraction (principe des microscopes à immersion), en augmentant l'ouverture numérique du système optique (de nos jours de l'ordre de 72°), ou encore avec un rayonnement de très petite longueur d'onde (UV, rayon X). Même dans les meilleures conditions, la résolution optique reste limitée à la demi-longueur d'onde. Toutes les améliorations techniques du 19ème siècle ont continué à se heurter à l'existence de ce critère, véritable « mur » considéré comme infranchissable à l'époque.

En 1924, Louis de Broglie considère que la dualité onde-corpuscule, déjà constatée pour les photons, doit être généralisée à toutes particules, on leur associe alors une longueur d'onde λ telle que :

$$\lambda = \frac{h}{m.v} \qquad \text{(I. 8)}$$

Où ***h*** est la constante de Planck, ***m*** la masse et ***v*** la vitesse de la particule.

Cette théorie est démontrée en 1927 par Davisson et Germer qui obtiennent avec un faisceau d'électrons des phénomènes comparables à ceux obtenus avec la lumière. L'idée d'utiliser des longueurs d'onde inférieures aux longueurs d'ondes lumineuses visibles devient alors à porter de main et c'est la raison pour laquelle la microscopie électronique a historiquement pris le relais de la microscopie optique pour observer de toutes petites structures (< 100 nm).

I. 3.2 Relation d'incertitude d'Heisenberg

En 1925, Heisenberg expose son principe d'incertitude et affirme que la détermination de certains couples de valeurs, par exemple la position et la quantité de mouvement, ne peut se faire avec une précision infinie. Formellement, ce principe s'exprime sous la forme d'un produit $\Delta p_x \, \Delta x \approx h$ où Δp_x représente l'indétermination sur la quantité de mouvement et Δx l'indétermination sur la position. Historiquement, Heisenberg lui-même choisit l'exemple du microscope pour présenter ses relations d'indétermination. La possibilité d'obtenir des résolutions Δx au-delà de la résolution limite indiquée par Abbe et Rayleigh ne correspond elle pas à violer ces relations d'incertitude ? Si l'on ne cherche pas à mesurer simultanément une position et une quantité de mouvement, rien n'interdit d'obtenir un Δx aussi petit que souhaité. Ainsi, plutôt que d'interdire de franchir le « mur », les relations d'incertitude d'Heisenberg nous montrent comment procéder pour le contourner…

Abandonnons l'écriture familière quantique de ces relations pour maintenant écrire ce formalisme pour le couple position-vecteur d'onde, dans une direction Ox de l'espace :

$$\Delta x.\Delta k_x > 2\pi \qquad \text{(I. 9)}$$

Cette relation montre bien que pour obtenir une très grande résolution, soit un Δx très petit, il faut que l'intervalle Δk_x des valeurs autorisées par k_x soit le plus grand possible. Lorsque l'on ne capte que des ondes progressives, k_x est compris entre

$$\left[-\frac{\omega}{c} \quad +\frac{\omega}{c} \right] = \left[\frac{-2\pi}{\lambda} \quad \frac{+2\pi}{\lambda} \right] \qquad \text{(I. 10)}$$

soit, reporté dans l'expression (I. 9), on arrive à :

$$\Delta x \geq \frac{2\pi}{\Delta k_x} = \frac{\lambda}{2} \qquad \text{(I. 11)}$$

On retourne donc ici dans le « mur », avec une nouvelle fois ce critère de Rayleigh imposant qu'on ne peut pas voir un objet de dimension inférieur à la demi-longueur d'onde du rayonnement utilisé pour l'observer.

Pour obtenir une meilleure résolution, il faut donc impérativement trouver un moyen d'élargir l'intervalle Δk_x au delà des valeurs de l'expression (I. 10). Les ondes évanescentes, comme nous l'avons vu, ont une composante $k_x > \frac{\omega}{c}$ comme il est indiqué sur l'égalité (I. 2).

Cette propriété inhabituelle des ondes évanescentes va donc permettre d'augmenter la résolution de la microscopie optique et de débloquer ainsi la situation restée figée pendant toute la durée du 19ème siècle.

I. 3.3 Limites de l'onde évanescente

Les résultats présentés jusqu'ici montrent qu'il peut être envisageable d'augmenter la résolution d'un microscope optique en utilisant non pas les ondes homogènes classiques, bien connues de Maxwell, mais les ondes évanescentes qui croupissent à la surface d'un dioptre lors d'une réflexion totale. Cependant, la mise en application de cette idée, comporte des limites d'un point de vue expérimental.

La composante du vecteur d'onde parallèle à la surface peut donc être supérieure à ω / c, mais reste très peu supérieure à cette valeur puisque l'expression $k_x = \omega / c.n \sin\theta$ peut au maximum être égale à $\omega / c.n$. L'indice de réfraction d'un milieu dépasse difficilement 2 ; le seul gain que l'on peut donc espérer vaut un facteur 2.

Concernant la résolution d'un microscope, reprenons la relation d'indétermination (I. 9), réexprimé en utilisant la valeur de k_x relative à l'onde évanescente, $k_x = \omega / c.n \sin\theta = n(2\pi / \lambda)\sin\theta$

$$\Delta x \geq \frac{\lambda}{2n \sin\theta} \geq \frac{\lambda}{2n} \quad \text{(I. 12)}$$

Dans le meilleur des cas, l'utilisation d'une onde de Fresnel ne permet d'augmenter la résolution qu'à $\lambda / 4$ environ. Pour obtenir des meilleurs résultats, il faut donc chercher des ondes évanescentes ayant un vecteur d'onde k_x encore plus grand que celui obtenu par réflexion totale frustrée. Il est possible d'obtenir de telles ondes ; elles peuvent être générées par diffraction.

I. 3.4 Diffraction d'une onde plane par un objet

Pour approfondir le raisonnement, observons comment évolue le spectre du champ diffracté par une fente de largeur variable Δ_x suivant Ox et infiniment grande suivant Oy (ce qui permet de ne pas tenir compte des termes suivant y).

Les vecteurs d'onde du champ diffracté vérifient en tout point de l'espace la relation de dispersion suivante, encore appelée condition de propagation d'une onde électromagnétique dans le vide :

$$k_x^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \qquad \text{(I. 13)}$$

Par définition, si l'objet a une dimension dans l'espace caractérisée par sa largeur Δ_x, sa transformée de Fourier a une dimension dans l'espace des fréquences spatiales définie par la largeur Δk_x et vérifie :

$$\Delta x \Delta k_x \approx 2\pi \qquad \text{(I. 14)}$$

Avec ce formalisme simple, voyons ce qui se passe à mesure que l'on ferme cette fente progressivement.

- $\Delta_x \gg \lambda$ (figure I.4.)

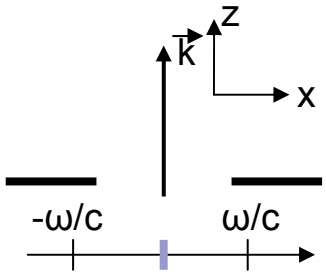

Fig. I.4 : La largeur de la fente est grande devant la longueur d'onde.

La fente, d'une largeur variable Δ_x suivant Ox, est éclairée en incidence normale suivant Oz. Sous la fente est représenté le spectre des valeurs permises pour la composante k_x du vecteur d'onde.

La fente est très grande devant la longueur d'onde du rayonnement ; les équations (I.13) et (I.14) nous donnent :

$$\Delta k_x \approx \frac{2\pi}{\Delta x} \ll \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c} \qquad \text{(I. 15)}$$

Tous les rayons lumineux k= (0 0 k_z) se propagent sans atténuation au-delà de la fente sans pratiquement subir de déviation.

- $\Delta_x \approx \lambda$ (figure I.5)

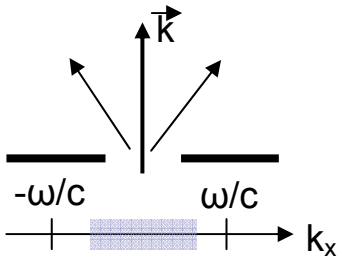

Fig. I.5 : La largeur de la fente est de même ordre que la longueur d'onde du rayonnement.

Si l'on referme progressivement la fente, les rayons diffractés sont de plus en plus étalés dans l'espace dans une direction perpendiculaire à la fente

- $\Delta_x = \lambda / 2$ (figure I.6)

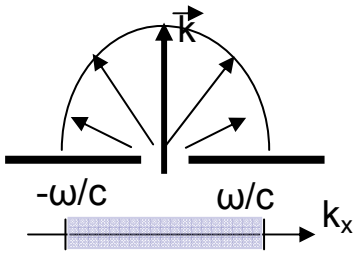

Fig. I.6 : La largeur de la fente est égale à la demi-longueur d'onde du rayonnement.

Lorsque la largeur de la fente atteint la demi-longueur d'onde $\lambda / 2$, la lumière au-delà de la fente s'étale sur la totalité de l'espace. Dans ce cas, les équations (I. 13) et (I. 14) donnent :

$$\Delta k_x \approx \frac{2\pi}{\Delta x} = 2\frac{\omega}{c} \text{ , donc } -\frac{\omega}{c} < k_x < \frac{\omega}{c} \qquad \text{(I. 16)}$$

Les ondes diffractées, ayant alors pour vecteur d'onde k= (k_x 0 k_z), véhiculent des informations sur les détails de l'objet de dimensions supérieures à $\lambda / 2$.

- $\Delta_x \ll \lambda / 2$ (figure I.7)

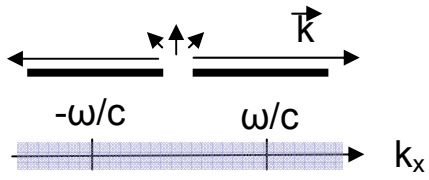

Fig. I.7 : La largeur de la fente est très petite devant la longueur d'onde du rayonnement.

Si la largeur de la fente devient très petite devant la longueur d'onde, l'équation I. 14 donne maintenant :

$$\Delta k_x \gg \frac{\omega}{c} \text{ donc } k_x^2 \gg \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \qquad \text{(I. 17)}$$

D'après l'équation (I.13), il y a donc des ondes dont k_z vérifie :

$$k_z^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2 < 0 \qquad \text{(I. 18)}$$

Ces ondes inhomogènes ont une composante k_z imaginaire pur. Elles sont caractérisées par la relation $k_x > \omega / c$ et restent confinées dans le voisinage immédiat de la fente. Elles ont les mêmes caractéristiques que celles évoquées dans la section précédente (§ I.2) dans le cas de la réflexion totale frustrée, c'est-à-dire elles se propagent sans atténuation suivant Ox mais s'atténuent exponentiellement suivant Oz. Ce sont donc des ondes évanescentes. Dans le vocabulaire de l'optique, elles correspondent aux hautes fréquences spatiales de la fente et l'étendue sur laquelle on note leur présence constitue ce que l'on nomme le « Champ proche optique ».

Dans le cas de la diffraction, la valeur de la composante k_x du vecteur d'onde n'est plus théoriquement « bloquée » par l'indice de réfraction *n* comme dans le cas de la réflexion totale frustrée ; ici, plus la largeur de la fente est petite, plus les valeurs de k_x seront grandes.

Ainsi chaque objet diffracte des ondes homogènes et des ondes évanescentes « piégées » à sa surface, la partie évanescente de son spectre étant d'autant plus importante que ses dimensions sont petites.

La surface des objets qui nous entoure n'est jamais rigoureusement plane, au contraire ces objets sont recouverts de rugosités, de poussières de toutes tailles, en grande majorité invisibles à l'œil nu. Toutes ces surfaces sont le siège de diffraction d'ondes homogènes ; toutes ces surfaces, qui nous sont si familières, sont donc couvertes d'ondes évanescentes, et tous les détails les plus fins de ce qui nous entourent deviennent donc accessibles à condition que l'on puisse venir collecter ces ondes évanescentes…

I. 3.5 Microscopie optique en champ proche

La microscopie classique a donc une résolution limitée, elle ne détecte que des ondes homogènes diffractées en champ lointain, c'est-à-dire à de grandes distances de l'objet, sans être capable de capter des informations relatives aux structures inférieures à $\lambda/2$. Nous avons compris comment franchir le « mur » de Rayleigh, tout en respectant les relations d'incertitudes d'Heisenberg. Il faut aller collecter les ondes évanescentes confinées à la surface de l'objet. Pour se faire, il est nécessaire d'approcher un détecteur dans la zone du « champ proche », donc le plus proche possible de l'objet.

Nous avons vu que la composante k_z impose une distance à laquelle venir approcher un détecteur ; de l'équation (I. 18), k_z s'écrit de la façon suivante :

$$k_z = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} - k_x^{\,2}} = j\sqrt{k_x^{\,2} - \frac{\omega^2}{c^2}} \qquad \text{(I. 19)}$$

La profondeur de pénétration δ déjà énoncée dans le cas de la réflexion totale frustrée est ici dans la cas de la diffraction définit comme suit :

$$\delta = \frac{1}{|k_z|} \qquad \text{(I. 20)}$$

La résolution peut être d'autant plus grande que le détecteur peut s'approcher près de la surface de l'objet. Il faut à ce stade se rappeler que l'onde évanescente ne vérifie pas les conditions de propagation. Comment peut elle alors être captée ?

La réponse tient dans le principe de retour inverse de la lumière, énoncé par Pierre de Fermat en 1657 et encore vérifié de nos jours dans le domaine du champ proche optique. Si un objet sub-longueur peut transformer par diffraction une onde progressive en ondes évanescentes, il peut réciproquement transformer des ondes évanescentes en ondes progressives. Ainsi, en plongeant dans le champ proche optique une ouverture ou un objet de dimensions inférieures à la longueur d'onde, les ondes évanescentes présentes à la surface peuvent être partiellement transformées en ondes progressives et se propager dans un guide d'onde, jusqu'à un détecteur. Un autre élément clef concernant la résolution optique d'un tel microscope apparaît donc naturellement ; en plus de la distance ouverture-objet, la dimension même de cette ouverture est prépondérante pour venir collecter des informations relatives aux détails les plus fins de l'objet.

Ainsi l'idée du microscope optique en champ proche, appelée communément SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy) est née de la longue histoire de l'optique. Cette

idée d'un microscope optique à champ proche utilisant un guide optique avec une ouverture de taille inférieure à la longueur d'onde du rayonnement utilisé revient à Synge. Il proposa, dès 1928 dans un échange de courrier avec Einstein, puis dans un premier article, d'éclairer la surface d'un échantillon au travers une ouverture dans un écran métallique opaque, pensant qu'il serait ainsi possible de dépasser la limite de résolution imposée par le critère de Rayleigh [8]. Pour ce faire, il proposa d'utiliser une taille d'ouverture plus petite que la longueur d'onde du rayonnement et de venir déplacer cette ouverture parallèlement à la surface d'un échantillon, à une distance également inférieure devant la longueur d'onde. Avec ce principe, Synge imagine qu'il est donc possible d'obtenir une image optique de la surface de l'objet, image contenant des informations relatives aux détails de taille sub-longueur d'onde. Dans un second article en 1932, il propose même l'utilisation de matériaux piézoélectriques pour venir positionner cette ouverture de taille sub-longueur d'onde à une distance très faible au dessus de la surface de l'échantillon [9]. Les principes énoncés par Synge sont démontrés d'un point de vue théorique par Bethe en 1944 [10], puis Bouwkamp en 1950 [11,12].

Pour mettre en application cette idée, il faut attendre certaines avancées technologiques, notamment le développement de la piézoélectricité et des nanosciences, qui ont d'abord contribué à développer deux autres types de microscopie.

En effet, le SNOM appartient à la famille des microscopies à sonde locale (SPM : Scanning Probe Microscopy) qui apparurent en 1982 avec l'invention du microscope à effet tunnel électronique (STM : Scanning Tunneling Microscopy) par Binnig et Rohrer [13]. Pour remédier au principal problème relatif au STM, en l'occurrence l'impossibilité d'imager des échantillons isolants, Binnig, Quate et Gerber proposent quelques années plus tard un nouveau type de microscopie à sonde locale : la microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) [14].

L'idée de source lumineuse locale de taille bien plus petite que la longueur d'onde pensée par Synge est mise en pratique pour la première fois par Ash et Nicholls [15] en 1972 dans le domaine des micro-ondes (λ= 3cm). Ils imagent avec succès des lignes métalliques espacées de 0,5 mm en illuminant ce réseau à travers un trou de 1,5 mm, obtenant ainsi une résolution de $\lambda/60$. Dans le domaine optique, Pohl et Fischer [16,17] annonce en 1984 en Europe le développement du premier microscope optique en champ proche. Ils utilisent alors un cristal de quartz taillé et métallisé pour jouer le rôle de sonde, l'ouverture étant obtenu en pressant mécaniquement le cristal sur une lame de verre. La résolution annoncée est de $\lambda/20$.

En 1986, Betzig [18] aux Etats-Unis introduit l'utilisation de micropipettes biologiques comme sonde et définit l'appareillage sous l'acronyme NSOM (Near-field Scanning Optical Microscopy). Suivent à la fin des années 80, Courjon [19,20] et De Fornel [21, 22] en France.

Au début des années 90, Betzig, une nouvelle fois, propose l'utilisation de la fibre optique étirée et métallisée ce qui, additionné à la régulation de la distance pointe-échantillon

par détection de forces de cisaillement [23, 24], a permis d'atteindre la meilleure résolution jusqu'à ce jour observée en SNOM : λ/43 [25].

Le critère de Rayleigh qui a été un « mur » infranchissable pendant un siècle fut ainsi surmonté. Abbe, pourtant à l'origine de ce concept, écrivait en 1876 avec pertinence :

« Il se peut que dans l'avenir, l'esprit humain découvre des processus et des forces permettant de franchir ce mur qui nous paraît actuellement infranchissable. Je pense personnellement que cela se fera. Mais en même temps, je crois que quel qu'il soit, l'outil qui nous permettra d'étudier l'infiniment petit de manière plus efficace que notre microscope actuel n'aura en commun avec lui que le nom ».

1. 3.6 Applications de la microscopie optique en champ proche

Il existe de nombreux exemples d'applications de la microscopie optique en champ proche SNOM en biologie et biochimie, que ce soit dans l'analyse bio-moléculaire [26, 27], l'étude de la fluorescence d'échantillons biologiques [28], de propriétés des protéines [29] ou encore la détection de molécule unique [30].

Le couplage entre la spectroscopie Raman et le champ proche optique se développe également depuis une dizaine d'années [31, 32]. De nombreux travaux de champ proche optique se sont également portés sur la spectroscopie de matériaux semi-conducteurs nanostructurés. La première expérience reportée dans ce domaine consistait à étudier les recombinaisons excitoniques dans un puit quantique de GaAs/AlGaAs [33], étude reprise sur des structures de plus basse dimensionnalité : fils quantiques [34], boites quantiques de GaAs [35], d'InGaAs [36], de CdTe [37, 38].

La cartographie de champ [39] et la mesure du champ électromagnétique confiné permettent l'étude et l'imagerie de plasmons de surface [40] et la cartographie des modes d'un guide [41]. La localisation du champ électromagnétique permet également l'utilisation de la microscopie optique en champ proche en nano-photolithographie [42]. Notons que cette liste d'applications de la microscopie optique en champ proche ne saurait être exhaustive.

I. 4 ONDES EVANESCENTES ET LA RESONANCE DES PLASMONS DE SURFACE

Une autre conséquence des propriétés inhabituelles des ondes évanescentes est la possibilité d'interaction avec le gaz d'électrons présent dans les solides. En effet, une telle interaction avec une onde homogène est interdite. Ici nous nous intéressons à l'interaction avec le gaz d'électrons libres dans les métaux. La théorie qui suit se limite encore une fois aux propriétés mettant en jeu le vecteur d'onde anormalement grand de l'onde évanescente.

I. 4.1 Plasmons de volume et plasmons de surface

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électromagnétique, un couplage entre ce champ et la polarisation locale induite dans le matériau peut se produire. Cette excitation couplée est appelée *polariton* [43]. Lorsque le système polarisable est un gaz d'électrons libres (appelé plasma dans le modèle de Drude), c'est-à-dire lorsque ce matériau est un métal ou présente un caractère métallique, le couplage se produit avec des oscillations électroniques collectives et quantifiées. On utilise alors le terme de plasmon-polariton ou plus simplement plasmon. Seules quelques idées de base et définitions sont reportées dans cette section, pour plus amples explications le lecteur peut se reporter à l'article de Raether [44].

On distingue différents types de plasmons, les plasmons de volume et les plasmons de surface. Ces derniers peuvent être localisés ou délocalisés.

Les plasmons de surface sont des « excitations » de surface dont le champ électromagnétique diminue de façon exponentielle dans les milieux de part et d'autre de la surface ; relié à la densité locale de charge surfacique, les plasmons peuvent se propager le long de la surface.

Les plasmons localisés sont générés au voisinage de particules de taille nanométrique constituant la surface rugueuse d'un métal. Ils sont radiatifs et peuvent ainsi être couplés directement avec la lumière. La propriété importante des plasmons localisés est le confinement, responsable de l'exaltation du champ électromagnétique au voisinage de la particule métallique.

Les plasmons délocalisés, quant à eux, sont générés à l'interface des films métalliques lisses. Ils sont dits « non radiatifs » car ils ne peuvent se coupler spontanément avec une onde électromagnétique. Il est alors nécessaire d'utiliser un coupleur pour générer une onde évanescente et ainsi venir les exciter.

En 1957, Ritchie démontra théoriquement l'existence de plasmons transversaux à la surface d'un métal [45]. Stern et Ferrell en 1958 montrèrent, aussi théoriquement, le rôle du couplage d'un rayonnement électromagnétique avec les plasmons de surface à une interface métallique [46]. Ils calculèrent pour la première fois la relation de dispersion des ondes électromagnétiques à la surface d'un métal. En utilisant un faisceau électronique monocinétique, Powell et Swan (1960) observèrent expérimentalement l'excitation des plasmons de surface à une interface métallique [47]. En 1968, Otto proposa, quant à lui, une configuration expérimentale fondée sur l'utilisation d'un prisme - nommée FTR (Frustrated Total Reflection) - mettant en évidence les plasmons de surface par leur couplage avec une onde électromagnétique [48]. Kretschmann en 1971 modifia et simplifia la géométrie de Otto en se basant sur une configuration dite ATR ('Attenuated Total Reflection') [49].

I. 4.2 Relation de dispersion des plasmons de surface

Considérons que ce « gaz » d'électrons n'occupe qu'un demi-espace, l'autre partie étant occupée par un diélectrique. Les deux milieux semi-infinis ainsi définis sont linéaires, homogènes, isotropes et non magnétiques. Intéressons-nous, en particulier, à une interface plane (figure I.8). Pour introduire les ondes de plasmons de surface, nous ne nous intéressons comme dans la section I.2 uniquement au vecteur d'onde d'une onde électromagnétique.

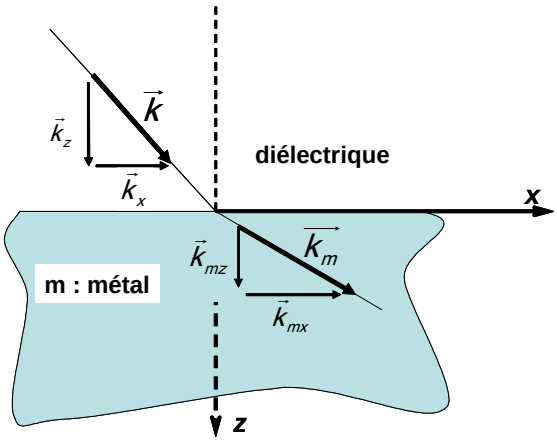

Fig. I.8 : Illustration d'une interface métal diélectrique [50].

Les vecteurs d'onde dans le vide et dans le métal satisfont la condition de propagation d'une onde électromagnétique :

$$\left(k_x\right)^2+\left(k_z\right)^2=\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\times\varepsilon \quad \text{et} \quad \left(k_{mx}\right)^2+\left(k_{mz}\right)^2=\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\times\tilde{\varepsilon} \qquad \text{(I.21)}$$

et les conditions de continuité suivante:

$$E_{mx} = E_x \;\; ; \;\; H_{my} = H_y \;\; ; \;\; \tilde{\varepsilon}_m E_{mz} = \varepsilon E_z \;\; \text{et} \;\; k_{mx} = k_x \qquad \text{(I. 22)}$$

En tenant compte de l'équation de Maxwell Ampère :

$$k_z H_y = \varepsilon E_x \frac{\omega}{c} \quad \text{et} \quad k_{zm} H_{ym} = -\tilde{\varepsilon}_m E_{xm} \frac{\omega}{c} \qquad \text{(I.23)}$$

En combinant ces deux égalités et les propriétés de continuité (équation I.22), il vient la relation suivante :

$$-\frac{k_{mz}}{\tilde{\varepsilon}_m} = \frac{k_z}{\varepsilon} \qquad \text{(I. 24)}$$

En associant les équations (I.21) et (I.24), on peut alors déterminer successivement k_z, k_{mz} et enfin k_x. On obtient alors la relation de dispersion suivante :

$$k_x = \frac{\omega}{c}\left(\frac{\varepsilon_1 \tilde{\varepsilon}_m}{\varepsilon_1 + \tilde{\varepsilon}_m}\right)^{1/2} \qquad \text{(I. 25)}$$

Cette relation relie la pulsation ω et le vecteur d'onde parallèle $\overrightarrow{k_x}$ définissant l'onde de surface. Cette relation est appelée la relation de dispersion du plasmon de surface, tracée figure I.9.

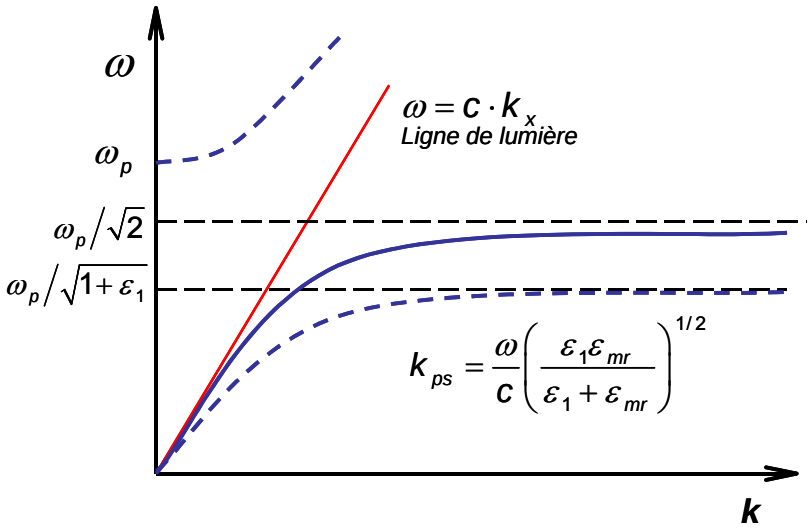

Fig. I.9 : Relation de dispersion des plasmons de surface [50].

Les branches inférieures des courbes de la Figure I.9, représentent la relation de dispersion des PS à l'interface métal/diélectrique en ligne discontinue et à l'interface métal/vide en ligne continue.

Pour le plasma idéal, ou gaz d'électrons dans un métal parfait (cf. Modèle de Drude [43]), $\varepsilon_m = 1 - \omega_p^2/\omega^2$.

Lorsque le vecteur d'onde du plasmon de surface tend vers l'infini, $\varepsilon_1 + \varepsilon_{mr}$ tend vers zéro. On trouve donc le comportement asymptotique de la relation de dispersion ; à l'interface métal/diélectrique la courbe tend vers $\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_1}}$, et à l'interface métal/vide vers $\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$.

Au point d'origine ces courbes sont tangentes à la droite d'équation $\omega = ck_x$. Cette dernière exprime la dispersion de la lumière dans le vide et est appelée « ligne de lumière ». La relation de dispersion des plasmons de surface est donc toujours strictement inférieure à celle de la ligne de lumière comme nous montre la Figure I.9. Cette absence d'intersection (sauf la solution triviale pour ω=0) interdit tout couplage ou résonance entre l'onde électromagnétique et un mode de propagation des plasmons de surface. En d'autres termes, il est impossible d'exciter les PS en éclairant directement le métal avec une onde homogène.

I. 4.3 Couplage entre plasmons de surface et onde évanescente

Nous avons vu que le vecteur d'onde d'une onde progressive homogène formant un angle θ_1 avec la normale à l'interface conserve une composante k_x réelle tant que cet angle d'incidence est inférieur à θ_c.

Pour interagir avec le mode plasmon, la droite qui représente la relation de dispersion de l'onde électromagnétique et la courbe de dispersion des plasmons doivent avoir un point de croisement. Pour ω fixé, on voit sur la figure I.9 qu'il faut $k_x > \omega / c$, soit une onde évanescente.

Cette onde évanescente peut être générée comme nous l'avons vu dans la section I.2.1 par réflexion totale frustrée à une interface diélectrique-métal. Considérons la géométrie proposée par Kretschmann appelée ATR (Attenuated Total Reflection) [49]. Dans ce cas, le métal est en contact avec un prisme d'indice $\varepsilon_p > 1$ (figure I.10).

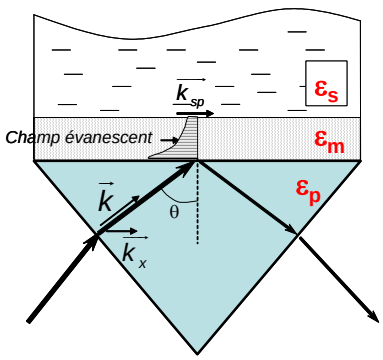

Fig. I.10 : Illustration du couplage par prisme, configuration de Kretschman.

Pour une incidence θ_1 dans le prisme de verre, la composante du vecteur d'onde parallèle aux interfaces vaut bien $k_x = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_P}\sin\theta_1$ (cf. équation I.1). Et pour que k_x soit supérieur à ω/c, il faut donc que θ_1 excède l'angle limite de réflexion totale verre-air. Pour un ω fixé, il existe donc un angle unique pour lequel k_{ps} (équation I-25) est égal à la composante longitudinale k_x de l'onde évanescente ; dans cette configuration la condition de couplage est alors remplie.

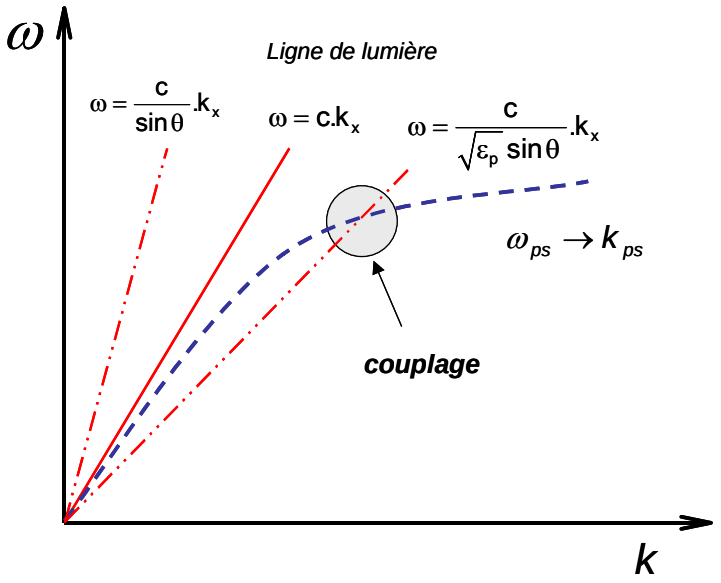

Fig. I.11 : Illustration du couplage d'une onde lumineuse se propageant dans un prisme sous un angle d'incidence θ_1 avec les plasmons de surface à l'interface métal – milieu.

Il existe plusieurs configurations sur la base de la réflexion totale frustrée, la configuration d'Otto [48] et celle de Kretschmann [49] qui utilisent toutes deux un prisme. Le couplage par fibre optique est une alternative [50, 51]. La lumière est alors guidée dans la fibre par réflexion interne totale (RIT) à l'interface cœur/gaine optique. Ce couplage est également possible en utilisant différents types de guide d'onde [52].

Nous avons également vu dans ce chapitre (section I.3.4) que les ondes évanescentes pouvaient également être générées par diffraction. Une autre façon très élégante de coupler la lumière avec les plasmons de surface est donc d'utiliser un réseau de lignes ou de plots métalliques [53], des trous de dimensions sub-longueur dans une couche métallique [54] ou encore d'utiliser une sonde SNOM à ouverture sub-longueur d'onde [55, 56].

I. 4.4 Application de la résonance de plasmons à la détection de molécules

Les applications fondées sur le principe de résonance de plasmons de surface SPR sont nombreuses. Elles varient du diagnostic et la détection des molécules aux études des propriétés de surface des couches ultrafines, de la modification des surfaces et les interactions biomoléculaires aux surfaces. SPR peut être utilisée aussi en mode imagerie où l'épaisseur et les propriétés diélectriques des couches adsorbées peuvent être résolues dans l'espace, sans oublier les applications de la SPR en photonique. Plusieurs revues de travaux fondamentaux ainsi qu'expérimentaux et nombreux articles montrent les applications possibles de la SPR. [57-59].

Intéressons nous particulièrement à l'application de détection moléculaire.

Nous venons de montrer que les ondes incidentes de polarisation TM en réflexion totale peuvent générer des ondes évanescentes capables de se coupler avec les plasmons de surface. La relation de dispersion du plasmon de surface exprimée équation (I. 25) est vérifiée pour un milieu métallique semi-infini. Dans le cas d'une couche mince métallique d'épaisseur finie d_m en contact avec un milieu extérieur de constante ε_s (comme c'est le cas dans la configuration de Kretschmann illustrée figure I.10), il faut considérer l'influence de ce milieu comme une perturbation Δk_x agissant sur k_x. Sans rentrer dans les détails que développe Kretschmann et Raether [44], la nouvelle position de résonance correspondant à $k_x + \Delta k_x$ s'exprime comme ceci :

$$\Delta k_x = -\frac{\omega}{c}\left[r_{cm}\right]_{k_x=k_x^0}\left(\frac{2}{\tilde{\varepsilon}_m - \varepsilon_s}\right)\left(\frac{\tilde{\varepsilon}_m \varepsilon_s}{\tilde{\varepsilon}_m + \varepsilon_s}\right)^{3/2} \exp\left[i\frac{4\pi d_m}{\lambda}\frac{\tilde{\varepsilon}_m}{\left(\varepsilon_m + \varepsilon_s\right)^{1/2}}\right] \qquad \text{(I. 26)}$$

La résonance a donc lieu pour:

$$\frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon_p}\sin\theta_1 = \frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\varepsilon_p}\sin\theta_1 = k_x^0 + \Delta k_x \qquad \text{(I. 27)}$$

On voit ainsi clairement apparaître l'importance de l'angle de réflexion θ_1, de la longueur d'onde λ, de l'épaisseur du film métallique d_m, de la fonction diélectrique du métal $\tilde{\varepsilon}_m$, et des indices de réfraction du milieu de propagation de l'onde incidente ε_p et surtout du milieu extérieur ε_s.

L'onde évanescente générée en réflexion totale se propage donc dans la couche mince de métal et excite les modes plasmons correspondants à l'interface métal / milieu extérieur. Ceci se traduit par une diminution de l'intensité lumineuse réfléchie qui véhicule une signature du milieu extérieur ε_s. Une telle propriété peut donc être appliquée à la détection de molécules dans ce milieu extérieur ε_s.

Le phénomène de résonance de plasmons de surface peut ainsi être utilisé pour la détection et la quantification de molécules, mais aussi pour l'analyse biophysique d'interactions biomoléculaires. Il existe de nombreuses applications dans des domaines variés tels que le contrôle de l'environnement (détection des polluants chimiques et les contaminants comme les pesticides), la biotechnologie, l'agroalimentaire (détection des contaminants chimiques - antibiotiques - et des pathogènes alimentaires - bactéries), la sécurité (détection rapide d'émanations biologiques ou chimiques – e.g. toxines, bactéries, …) et la médecine (détection d'analytes comme les anticorps et les hormones - *in vitro*, *in vivo*).

La biodétection en SPR a commencé à être étudiée par Liedberg [60]. Les applications de détection varient de la compréhension des interactions récepteur-ligand, antigène-anticorps [61], au contrôle en temps réel des manipulations ADN (hybridation, recuit, synthèse et clivage) [62], ou encore, de l'analyse des interactions des liaisons de la membrane des récepteurs avec ses ligands [63] au contrôle cinétique de la mutation des protéines [64], ou la détermination des affinités de liaison et des constantes cinétiques de l'adsorption des molécules [65].

Nous venons de détailler deux applications qui découlent des propriétés singulières des ondes évanescentes, la microscopie optique en champ proche et l'excitation des plasmons de surface. Nous allons maintenant aborder dans les deux prochains chapitres la réalisation expérimentale de sondes capables de frustrer ces ondes évanescentes.

[1] I. Newton, Opticks (based on the 4th edition, London 1730), Dover, New York (1952).
[2] F. de Fornel, « Les ondes évanescentes en optique et en optoélectronique », Edition Eyrolles (1997).
[3] O. Costa de Beauregard, Comptes Rendus Acad. Sciences 270 B, 773 (1970).
[4] O. Costa de Beauregard, C. Imbert, J. Ricard, International J. of Theoretical Physics 4, 125 (1971).
[5] O. Costa de Beauregard, Revue des Questions Scientifiques 144, 211 (1973).
[6] D. Courjon, C. Bainier, « Le champ proche optique », Edition Springer (2001).
[7] J.-M. Vigoureux, « De l'onde évanescente de Fresnel au champ proche optique », Annales de la Fondation Louis de Broglie 28, 525 (2003).
[8] E. H. Synge, Philosophical Magazine, 6, 356 (1928).
[9] E. H. Synge, Phil. Mag. 13, 297 (1932).
[10] H. A. Bethe, Phys. Rev. 66, 163 (1944).
[11] C.J. Bouwkamp, Philips Res. Rep. 5, 321 (1950).
[12] C.J. Bouwkamp, Philips Res. Rep. 5, 401 (1950).
[13] G. Binnig, H. Rohrer, C.Gerber and E. Weibel, Appl. Phys. Lett., 40, 178 (1982).
[14] G. Binnig and C.F. Quate, Phys. Rev. Lett., 56 (9), 930 (1986).
[15] E.A. Ash and G. Nicholls, Nature, 237, 510 (1972).
[16] D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Appl. Phys. Lett., 4, 651 (1984).
[17] U. C. Fisher, J. Vac. Sci. Technol. B3, 386 (1985).
[18] E. Betzig, A. Harootunian, A. Lewis, M. Isaacson, Appl. Opt. 25, 1890 (1986).
[19] D. Courjon, K. Sarrayeddine, M. Spajer, Opt. Comm. 71, 23 (1990).
[20] D. Courjon, J.-M. Vigoureux, M. Spajer , K. Sarrayeddine, S. Leblanc, Appl. Opt. 29, 3734 (1990).
[21] F. de Fornel, J. P. Goudonnet, L. Salomon, E. Lesniewska, Proc. SPIE 1139, 77 (1989).
[22] F. de Fornel, E. Lesniewska, L. Salomon, J. P. Goudonnet, Opt. Comm.102, 1 (1993).
[23] E. Betzig, P. L. Finn, J. S. Weiner, Appl. Phys. Lett. 60, 2484 (1992).
[24] R. Toledo-Crow, P. C. Yang, Y. Chen, M. Vaez-Iravani, Appl. Phys. Lett. 60, 2957 (1992).
[25] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, R. L. Kostelak, Science 251, 1468 (1991).
[26] H. Gao, M. Oberringer, A. Englisch, R.G. Hanselmann, U. Hartmann, Ultramicroscopy 86, 145 (2001)
[27] J.M. Kim, T. Ohtani, S. Sugiyama, T. Hirose, H. Muramatsu, Anal. Chem. 73, 5984 (2001)
[28] A. Kelch, S. Wessel, T. Hintze, R. Wepf, R. Wiesendanger, Journal of Microscopy 200, 179 (2000).
[29] N. F. Van Hulst, J.-A. Veerman, M. F. Garcia-Parajo, L. K. Kuipers, Journal of Chemical Physics 112, 7799 (2000).

[30] R. X. Bian, R. C. Dunn, X. S. Xie, P. T. Leung, Phys. Rev. Lett. 75, 4772 (1995).

[31] D. P. Tsai, A. Othonos, M. Moskovits, D. Uttamchandani, Appl. Phys. Lett. 64, 1768 (1994).

[32] J. Grausem, B. Humbert, M. Spajer, D. Courjon, A. Burneau, J. Oswalt, J. Raman Spectrosc. 30, 833 (1999).

[33] H. F. Hess, E. Betzig, T. D. Harris, L. N. Pfeiffer, K. W. West, Science 264, 1740 (1994).

[34] T. D. Harris, D. Gershoni, R. D. Grobern, L. N. Pfeiffer, K. W. West, N. Chand, Appl. Phys. Lett. 68, 988 (1996).

[35] Y. Toda, M. Kougori, M. Ohtsu, Y. Nagamune, Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. 69, 327 (1996).

[36] M. Geller, I. Manke, K. Hodeck, R. Heitz, M. Dahme, Phys. Rev. B. 64, 2333312 (2001).

[37] M. Brun, S. Huant, J.C. Woehl, J.-F. Motte, L. Marsal, H. Mariette, J. Microscopy 202, 202 (2001).

[38] M. Brun, N. Chevalier, A. Drezet, S. Huant, J.-F. Motte, H. Mariette, M. Stark, F. Tinjod, J.C. Woehl, Physica E 21, 219 (2004).

[39] J R. Krenn, J. C. Weeber, A. Dereux, E. Bourillot, J. P. Goudonnet, B. Schider, A. Leitner, F. R. Aussenegg, C. Girard, Phys. Rev. B. 60, 5029 (1999).

[40] D. Mullin, M. Spajer, D. Courjon, F. Carcenac, Y. Chen, J. Appl. Phys. 87, 534 (2000).

[41] I. I. Smolyaninov, D. L. Mazzoni, C. C. Davis, Appl. Phys. Lett. 67, 3859 (1995).

[42] N. Laudraud, J. Peretti, F. Chaput, G. Lampel, J-P. Boilot, K. Lahlil, V.I. Safarov, Appl. Phys. Lett. 79(27), 4562 (2001).

[43] C. Kittel, « Physique de l'état solide », 7e éd. Dunod, Paris (1998).

[44] H. Raether, “Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings”, Springer Verlag Berlin Heidelberg (1988).

[45] R. Ritchie, Physical Review 106, 874 (1957).

[46] R. Ferrell, Physical Review 111, 1214(1958).

[47] C. Powell, J. Swan, Physical Review 118, 640 (1960).

[48] A. Otto, Zeitschrift für Physik 216, 398 (1968).

[49] E. Kretschmann, Zeitschrift für Physik 241, 313 (1971) .

[50] K. Balaa, « Capteur à fibre optique basé le principe de résonance de plasmons de surface », Thèse de doctorat de l’Université de Nantes (2007).

[51] R.C. Jorgenson, S.S Yee, Sens. Actuators B 12, 213 (1993).

[52] J. Dostálek, J. Čtyroký, J. Homola, E. Brynda, M. Skalský, P. Nekvindová, J. Špirková, J. Škvor and J. Schröfel , Sensors and Actuators B 76, 8 (2001).

[53] D. Cullen, R. Brown, C. Lowe, Biosensors 3, 211 (1987).

[54] H. J. Lezec, T. Thio, Optics Express 12, 3629 (2004).

[55] O. Marti, H. Bielefeldt, B. Hecht, S. Herminghaus, P. Leiderer, J. Mlynek, Optics. Comm. 96, 225 (1993).

[56] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, D.W. Pohl, Physical Review Letters 77, 1889 (1996).

[57] J. Homola, S. Yee, G. Gauglitz, Sensors and Actuators B54, 3 (1999).

[58] C. Baird, D. Myszka, Journal of molecular recognition 14, 261 (2001).

[59] W. Barnes, Journal of Optics A 8, S87 (2006).

[60] Biosensing with surface plasmon resonance- How it all started, B. Liedberg, C. Nylander, I. Lundström, Biosensors & Bioelectronics 10 (1995).

[61] G. Zeder-Lutz, E. Zuber, J. Witz, M. Van Regenmortel, Analytical Biochemistry 246, 123 (1997).

[62] P. Nilsson, B. Persson, M. Uhlen, P. Nygren, Analytical Biochemistry 224, 400 (1995).

[63] E. Saenko, A. Sarafanov, N. Greco, M. Shima, K. Loster, H. Schwinn, D. Josic, Journal of Chromatography A 852, 59 (1999).

[64] S. Svedhem, K. Enander, M. Karlsson, H. Sjöbom, B. Liedberg, S. Löfas, L. Martensson, S. Sjöstrandd, S. Svenssona, U. Carlssona, I. Lundström, Analytical Biochemistry 296, 188 (2001).

[65] P. Schuck, Current Opinion in Biotechnology 8, 498 (1997).

Chapitre II

Réalisation de nano-sondes SNOM à partir des procédés de la littérature

II. 1 ETAT DE L'ART sur la réalisation de nano-sondes SNOM à partir de fibres optiques

Ce paragraphe est consacré à l'historique de la réalisation des nano-sondes SNOM à ouverture, à base de fibre optique comme l'a proposé Betzig [1]. Il décrit étape par étape, les procédés présentés dans la littérature. Nous détaillons la fabrication de la pointe de silice afin d'obtenir un guide d'onde conique d'un faible rayon extrême, sa métallisation pour la rendre opaque à tout rayonnement, et pour finir la création de la nano-ouverture à son extrémité dans le but de finaliser la sonde.

II. 1.1 Effilage d'une fibre optique

La première étape de la réalisation consiste à créer une pointe à l'extrémité d'une fibre optique. La figure II.1 présente une description d'une pointe typique. La fibre optique est composée d'un cœur, entouré d'un milieu d'indice de réfraction plus faible : la gaine optique. La différence d'indice entre le cœur et la gaine permet à un faisceau lumineux de se propager dans le cœur par réflexion totale interne suivant un mode de guidage faible. Le guide d'onde constitué du cœur et de la gaine est lui-même protégé par un revêtement, ou gaine mécanique, destiné à lui donner une meilleure résistance mécanique.

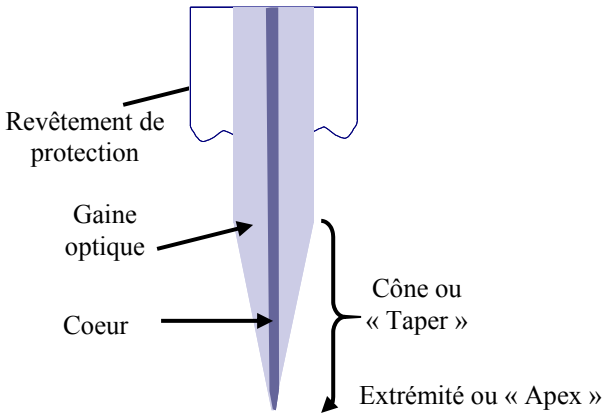

Fig. II.1 : Schéma descriptif d'une pointe de fibre optique effilée.

Plusieurs techniques pour produire une fine pointe à l'extrémité d'une fibre optique ont été investiguées par le passé, et sont recensées dans cette section.

La technique de l'**étirement à chaud** permet d'obtenir des pointes communément appelées « pulled fiber ». Pour se faire, un laser CO_2 est focalisé sur le cœur dénudé de la fibre optique, puis une force de traction est exercée sur chaque extrémité [2-5, 18]. La forme du cône ainsi obtenue varie suivant certains paramètres tels que le temps de chauffe, la force d'étirement etc…

La **gravure chimique** est une approche plus répandue ; cette technique permet d'obtenir des cônes de plus faible longueur, pour des angles beaucoup plus grands. Ainsi elle assure une meilleure transmission de la lumière dans le guide d'onde [6-7]. Cette dernière caractéristique est un critère clef dans la réalisation des sondes SNOM, un faible coefficient de transmission entraînant inévitablement un faible rapport signal sur bruit.

Le verre est un matériau facilement attaquable par des acides tels que l'acide fluorhydrique (HF) ou encore l'hydroxyde de potassium (KOH). Bien que moins dangereux d'utilisation que le HF, le KOH requiert des conditions de travail à haute température et n'a pas prouvé son efficacité pour produire des cônes réguliers. Malgré sa haute dangerosité de manipulation, le HF est largement utilisé par la communauté du champ proche pour cette étape de gravure.

Le procédé de gravure chimique consiste à plonger la fibre dénudée de son revêtement de protection dans un bain aqueux d'acide fluorhydrique (40%) recouvert d'une solution organique (octanethiol, bromodecane, ou encore isooctane) [9-11]. La pointe se forme au niveau de l'interface entre l'acide et la couche superficielle (fig. II.2). Cette dernière joue également un rôle de protection en évitant tout risque de gravure indésirable au dessus du bain, que ce soit par remontée de HF le long de la fibre par capillarité ou par simple évaporation de vapeurs corrosives.

L'inconvénient majeur, voire rédhibitoire, concernant cette technique, appelée couramment méthode « Turner », réside dans sa haute sensibilité à l'environnement extérieur. La surface du verre en fin de gravure présente une forte rugosité avec beaucoup d'irrégularités, voir une asymétrie du cône. La qualité du futur dépôt métallique en dépend, puisque la probabilité d'obtenir des trous ou des imperfections dans la couche est importante dans ce cas. La transmission du guide d'onde peut aussi être dramatiquement affectée et de tels défauts peuvent également perturber le champ proche collecté.

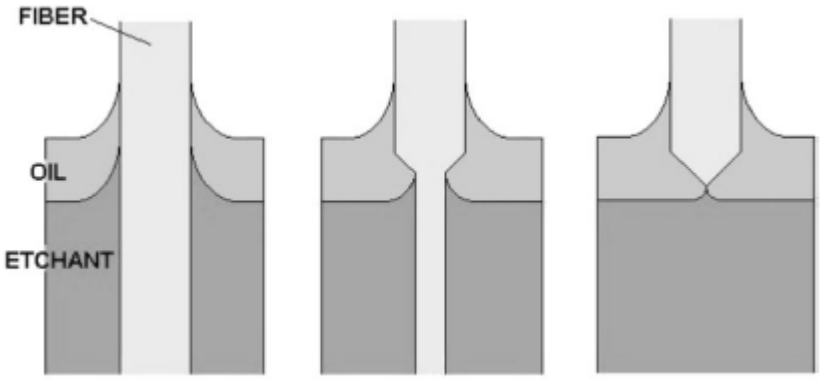

Fig. II.2 : Formation de la pointe à l'interface acide (etchant)- solution organique (oil) [9].

Une façon originale de tenter de remédier à ces problèmes de gravure fut proposée par Lambelet en 1998, suivi de très près par Stöckle, afin d'obtenir des pointes gravées plus lisses [12-13]. L'idée originale, mentionnée dans la littérature par « tube-etching », consiste à conserver pendant la gravure la gaine de protection de la fibre comme schématisé sur la figure II.3.

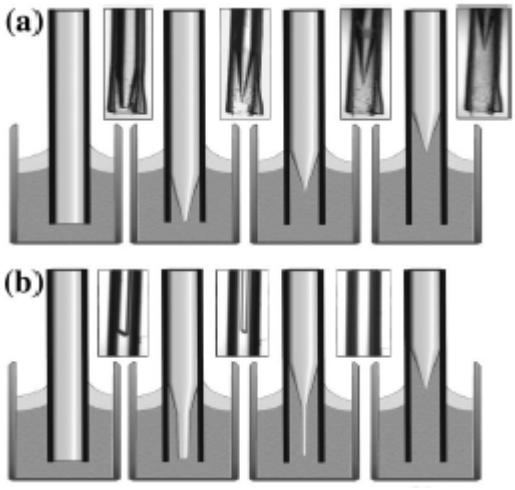

Fig. II.3 : Formation de la pointe par « tube-etching » (a) avec une gaine perméable au HF, (b) avec une gaine imperméable au HF [13].

Le cœur de la fibre est ici gravé à l'intérieur de cette gaine de protection. Le ménisque formé à l'interface HF et gaine ne varie pas pendant la durée de gravure. La méthode est donc moins sensible aux perturbations extérieures, aux vibrations, aux variations de température etc…

Cette gaine acrylate doit ensuite être ôtée par dissolution dans de l'acide sulfurique, du dichlorométhane, du chloroforme ou encore du nitrotoluène…, le choix du solvant dépendant bien évidement de la composition de cette gaine protectrice. Deux scénarios de gravure sont proposés dans la littérature suivant la perméabilité de la gaine à l'acide fluorhydrique, ainsi que toute une série d'études concernant les très nombreux paramètres nécessaires à l'obtention d'une pointe régulière d'un bon état de surface. Citons notamment la composition de la solution HF, sa température, le temps de gravure, la composition chimique du cœur de la fibre etc…

Des améliorations ou des variantes ont été proposées, comme la gravure à l'intérieur de la gaine acrylate sellée à l'extrémité pour ainsi former deux pointes simultanément [14], ou encore une gravure inversée, pointe obtenue vers le ciel [16].

Chacune de ces solutions proposées comporte moult paramètres à maîtriser et introduit une nouvelle opération mettant en péril la reproductibilité des pointes : ôter la gaine de protection après gravure entraîne bien souvent une casse de la pointe.

Face à ces problèmes de qualité de pointes et de reproductibilité, notons quelques essais avec une proposition de gravure dynamique [27, 18], la taille directe de la silice de la fibre à l'aide d'une « meule » abrasive [19], et des gravures chimiques successives afin de former des pointes à 2 ou 3 taper d'angles différents, pour un accroissement du coefficient de transmission [20].

Le prochain chapitre présente dans la section III.1 une innovation de la technique de gravure par acide fluorhydrique pour la réalisation de pointes parfaitement lisses et régulières ; nous avons nommé cette technique « substitute-sheath etching » [21].

II. 1.2 Métallisation de la pointe et création de la nano-ouverture *in situ*

Dans le but de confiner la lumière sur une dimension plus petite que la longueur d'onde du rayonnement utilisé, une couche métallique doit d'abord être déposée sur le cœur effilé de la fibre. L'étape suivante dans la réalisation d'un guide d'onde nanométrique consiste donc à métalliser la totalité de la surface de la pointe afin de la rendre totalement opaque. La technique très largement utilisée dans la littérature est l'évaporation thermique.

II. 1.2.1 Evaporation Thermique

L'évaporation thermique consiste à chauffer par effet Joule un matériau préalablement déposé dans un creuset ; le matériau vaporisé se dépose ensuite sur le substrat [4, 21]. La plupart des métaux peut être utilisé (Al, Ag, Au, Cr, Pt, Ti) mais l'aluminium est souvent choisi pour son coefficient d'absorption élevé. Notons qu'en fonction du métal utilisé, une couche d'accrochage permettant une meilleure adhérence peut être déposée, germanium pour un dépôt d'or [23], ou nickel-chrome pour une couche d'aluminium [24, 25]. Dans le meilleur des cas, l'épaisseur assurant une opacité totale est de 100 nm environ.

Cette technique nécessite un système de rotation intégré au bâti d'évaporation afin d'assurer l'homogénéité de la couche déposée. Cette étape doit être enchaînée très rapidement après la gravure afin d'éviter le dépôt de particules sur la fibre par adhérence électrostatique.

Le problème majeur ici est la difficulté à maîtriser la taille des grains de la couche métallique. Il faut pour cela travailler sous un vide inférieur à 5.10^{-6} bar afin d'éliminer l'oxygène et la vapeur d'eau présents dans l'enceinte. La pression de travail, ainsi que la nature du métal et la température du creuset, donc la vitesse d'évaporation, jouent un rôle important dans la formation de ces grains [22, 26].

Nous proposons dans la section III.2 du prochain chapitre un nouveau procédé plasma à géométrie adaptée aux pointes pour obtenir une ultra-fine et opaque couche métallique sur la pointe [21, 27]. Nous utilisons également la technique d'évaporation thermique, et les résultats des deux procédés de métallisation sont comparés dans la section III.4 du prochain chapitre.

II. 1.2.2 Ouverture par ombrage

Différentes voix pour former une nano-ouverture à l'extrémité de la pointe métallisée ont été décrites et discutées dans la littérature. La première consiste à déposer le métal sur le cône de la fibre effilée excepté son extrémité créant ainsi l'ouverture nanométrique simultanément.

La technique largement utilisée est l'ombrage pendant l'évaporation thermique (fig. II.4). La pointe à métalliser est positionnée avec un angle de 45° à l'intérieur du bâti par rapport à la source d'évaporation ou creuset. L'ouverture se crée par effet d'ombrage de l'extrémité face aux vapeurs métalliques. Cependant, la forme de l'ouverture et son diamètre ne sont généralement pas reproductibles entre deux évaporations ou simplement d'une pointe à l'autre. Ceci s'ajoute au problème de contrôle de la taille des grains évoqué plus haut dans ce paragraphe. Une importante rugosité de surface, ainsi qu'un diamètre d'ouverture mal défini détériore la formation des images optiques [28], où des artéfacts indésirables peuvent exister [29-31].

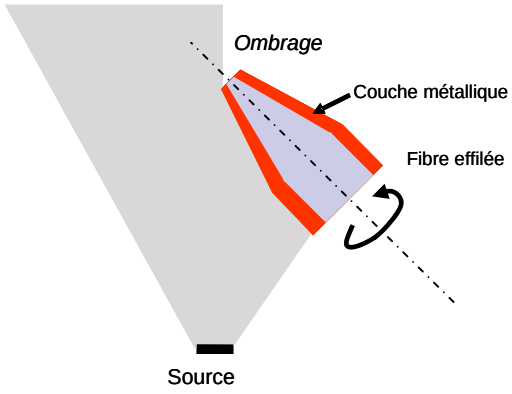

Fig. II.4 : Formation de la nano-ouverture par effet d'ombrage.

II. 1.3 Procédés d'ouverture *ex situ*

La deuxième approche pour créer la nano-ouverture nécessite un dispositif de réalisation spécifique constituant une étape indépendante dans la fabrication des sondes SNOM, après l'étape de métallisation. Les différentes techniques existantes sont reportées dans le paragraphe ci-dessous.

II. 1.3.1 Ouverture par « scratch » ou « punching » technique

Dans ces travaux originaux en 1984, Pohl propose de poinçonner la pointe métallisée sur la surface de l'échantillon de façon à ce qu'une éventuelle déformation et une abrasion permettent la formation d'une ouverture [2,3]. Les extrémités ainsi obtenues sont plates,

larges et les caractéristiques de l'ouverture faiblement reproductibles. Des améliorations de cette technique sont aujourd'hui utilisées [32, 33].

Dans un soucis d'investigation, ce chapitre présente en paragraphe II.2.3 une méthode dérivée, basée sur la pénétration de la pointe métallisée dans la surface d'un échantillon en vu de créer l'ouverture par nano-indentation [27].

II. 1.3.2 « Focused Ion Beam » technique

Le FIB (Focused Ion Beam) est une alternative pour créer l'ouverture à l'extrémité de la pointe métallisée [34-37]. Cette technique permet d'obtenir des ouvertures circulaires bien définies, plates, avec des capacités d'imagerie optique de fluorescence haute résolution [38]. L'extrémité plate des sondes ne permet cependant pas de conserver une haute résolution topographique. Un autre problème, et non des moindres, est que le FIB est un équipement très cher, ce qui augmente le coût de production unitaire des sondes ; par conséquent, cette solution n'est pas réellement applicable pour une production industrielle.

II. 1.3.3 Ouverture par attaque chimique

Une résine peut être déposée sur la fibre métallisée afin de protéger le revêtement opaque, tout en laissant exposée l'extrémité de la pointe. De part la viscosité de la résine et la géométrie de la pointe, la mouillabilité de la résine est nulle au niveau de l'extrémité submicronique de la pointe. Une solution de KI-I2 est utilisée pour graver cette partie exposée et ainsi obtenir la nano-ouverture. Avec cette méthode, des diamètres s'échelonnant entre 80 et 200 nm sont obtenus [39-41]

II. 1.3.4 Ouverture par érosion électrolytique solide

En 1997, Mulin introduit l'érosion électrolytique pour ôter le métal à l'extrémité d'une pointe métallisée [42]. L'originalité consiste à utiliser un électrolyte solide, et non liquide compte tenu de la formation d'un ménisque à l'interface entre la solution, l'air et la pointe. Le contact solide entre l'électrolyte et la pointe permet de démétalliser uniquement l'extrémité de la pointe. L'ouverture est formée en appliquant une différence de potentiel entre la couche métallique de la sonde (anode) et l'électrolyte solide (cathode) [42, 43]. Pour maîtriser le contact entre l'extrémité de la pointe et l'électrolyte, un translateur piézoélectrique est nécessaire. De ce fait, ce type de montage de démétallisation peut même être effectué directement sur l'asservissement de la tête du SNOM [44].

Cette technique est reprise expérimentalement dans ce chapitre, paragraphe II.2.4.

II. 1.4 Perspectives. Bilan sur l'état de l'art

La communauté du champ proche optique s'accorde à dire que les pointes réalisées par gravure chimique sont plus performantes en terme de transmission que les pointes effilées ; la gravure chimique est donc privilégiée dans le procédé de réalisation.

Concernant la métallisation, l'évaporation thermique utilise le plus souvent l'aluminium. Les méthodes préexistantes pour produire une nano-ouverture sont loin d'être satisfaisantes pour les raisons mentionnées dans les paragraphes précédents. La faible reproductibilité de ces techniques a amené la communauté du champ proche à produire beaucoup d'efforts et d'imagination pour lever ce verrou technologique. Le challenge reste actuel.

La suite de ce chapitre présente les résultats obtenus à l'IMN à partir de ces techniques décrites dans l'état de l'art. La méthode originale que nous avons développée sera détaillée au chapitre III.

Il faut noter que cette bibliographie s'est essentiellement focalisée sur les procédés de réalisation de nano-sondes à partir de fibres optiques. D'autres types de nano-sondes SNOM existent mais ne sont pas discutés dans ce manuscrit. Citons tout de même l'utilisation de sondes en tungstène sans ouverture ou bien de sondes micro-usinées [45, 46], de sondes actives utilisant une nanoparticule de cadmium-selenium [47], la photoluminescence de pointes commerciales en nitrure de silicium [48] ou encore l'utilisation d'une molécule fluorescente unique comme nano-source [49].

II. 2. REALISATION DE NANO-SONDES SNOM

Nous avons tout d'abord testé quelques unes des techniques référencées dans cet état de l'art. Dans le paragraphe qui suit, nous traitons de la gravure chimique dite méthode « Turner », de la métallisation par évaporation thermique, de la création de la nano-ouverture par érosion électrolytique. Nous présentons également une technique d'ouverture par indentation.

II. 2.1 Résultats de gravure par la Méthode « Turner »

Nous avons, dans un premier temps, repris la méthode « Turner ». Le procédé consiste à plonger la fibre dans un bain aqueux de HF recouvert d'une solution organique (décahydronaphtalène ou bien heptane). Nous avons utilisé de l'acide fluorhydrique concentré à 48 % pour un temps d'attaque de 2 à 3 heures.

Examinons tout d'abord une micrographie MEB d'une pointe caractéristique obtenue en utilisant la méthode dite de « Turner » sur une fibre optique multimode (figure II.5).

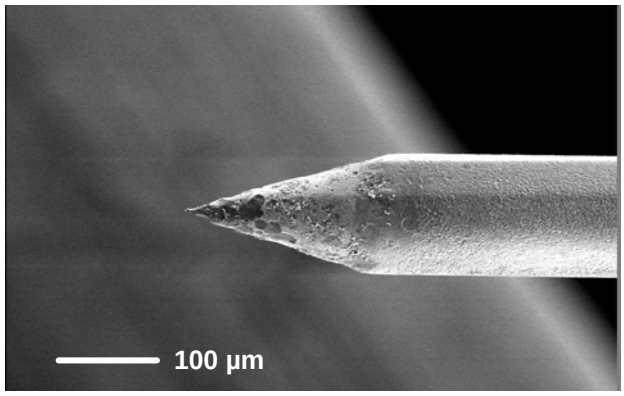

Fig. II.5 : Micrographie MEB d'une pointe obtenue par la méthode « Turner ».

On observe que la pointe conique n'est pas régulière et comporte beaucoup d'aspérités à sa surface. De plus, la reproductibilité de la technique est très faible. Elle souffre des perturbations extérieures qui entraînent de fortes irrégularités dans la gravure de la silice et une rugosité importante à la surface de la pointe. Nombre de pointes ont un rayon de courbure à l'extrémité supérieur à 100 nm.

Nous avons amélioré cette méthode de gravure chimique, celle-ci est exposée au prochain chapitre, section III.1.

II. 2.2 Métallisation par évaporation thermique

Avant d'aborder le procédé plasma original de métallisation (chapitre III), intéressons nous à l'évaporation thermique présentée dans l'état de l'art. Nous avons utilisé cette méthode pour pourvoir comparer les résultats obtenus avec notre procédé plasma.

II. 2.2.1 Dispositif expérimental

Le bâti d'évaporation utilisé est une enceinte Alcatel, constituée d'une cloche de verre et de pompes à palette et à diffusion d'huile pour assurer le vide. Le métal à déposer, ici l'argent, est placé dans un creuset en molybdène chauffé par effet Joule. Le fil d'argent (Goodfellow) a la pureté 99,99%. Avant chaque dépôt, le vide à l'intérieur de l'enceinte est inférieur à 5.10^{-6} mbar. Dans le but d'adapter ce bâti au dépôt sur la surface conique des pointes, et pour l'obtention d'une couche homogène, un système de rotation motorisé pouvant maintenir jusqu'à 6 fibres y a été inséré.

Comme tout autre échantillon, il est nécessaire, après la gravure, d'enchaîner rapidement l'étape de dépôt pour limiter la pollution microscopique à la surface des pointes.

En effet, des poussières peuvent créer des effets d'ombrage locaux lors de la métallisation et ainsi former des trous transmissifs à la surface du cône. La contamination peut également avoir un effet indésirable en diminuant l'adhésion du film métallique sur le verre ou en perturbant la propagation électromagnétique à l'intérieur du guide d'onde. Sans une solution de nettoyage efficace, le stockage de pointes en silice, juste après la gravure, est donc limité, ce qui contraint la production de nano-sondes pour le SNOM. La section III.2.2 présente une solution efficace de nettoyage par traitement plasma.

II. 2.2.2 Résultats de métallisation par évaporation

Une première série d'expériences a mis en évidence que l'intensité du courant de l'alimentation du creuset, la fréquence de rotation de la fibre et la pression dans l'enceinte ont une influence directe sur la morphologie du dépôt métallique. Il est difficile de contrôler tous ces paramètres et, par souci de reproductibilité, nous avons essayé d'en fixer un maximum.

A titre indicatif, la fréquence de rotation de la fibre est de 2 Hz et l'intensité de la source de courant est 39A, soit légèrement supérieure à l'intensité permettant la liquéfaction de l'argent. Ce paramètre agit directement sur la température de chauffe du creuset et donc sur la vitesse de dépôt. Nous avons observé que cette vitesse de dépôt jouait sur la taille des grains métalliques déposés sur le substrat ; cette taille est d'autant plus petite que la vitesse de dépôt est lente. Un tel comportement est contraire aux études reportées dans la littérature sur ce sujet [4, 22, 26].

Afin de donner une totale opacité à la pointe, une étude préliminaire a fixé la quantité d'argent à introduire dans le creuset. Le dispositif pour tester cette opacité est présenté à la section III.4 du prochain chapitre. La masse de métal à évaporer est d'environ 80 mg.

Il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome d'argent avec une molécule résiduelle de gaz ou un autre atome métallique soit quasi nulle ; il faut pour cela que le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte soit statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci. Le bâti vieillissant, la limite inférieure de pression imposée par l'étanchéité médiocre est de 5.10^{-6} mbar, pression atteinte après plus de 5 heures de pompage secondaire. Nous avons observé que la taille des grains d'argent à cette pression est proche de 100 nm, mais aussi qu'elle peut rapidement atteindre le micron pour une pression légèrement plus élevée telle que 7.10^{-6} mbar (figure II.6).

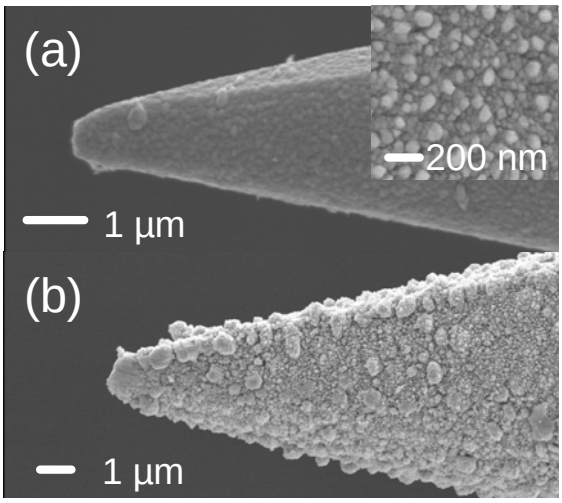

Fig. II.6: Micrographies MEB de pointes métallisées à l'argent par évaporation thermique, (a) à pression de 5.10^{6} mbar et (b) à pression de 7.10^{-6} mbar.

Par évaporation thermique, avec le matériel mis à disposition, il est donc, au mieux, possible d'obtenir des pointes métallisées identiques à celle présentée sur la figure II.6 (a).

Voyons maintenant l'érosion électrolytique afin de créer une nano-ouverture à l'extrémité du cône métallisé.

II. 2.3 Réalisation de la nano-ouverture par érosion électrolytique

Cette méthode introduite par Mulin [42] est basée sur les propriétés des électrolytes solides. Cette famille de matériaux est caractérisée par sa capacité de transport de matière à l'état solide. Deux types différents de conductivité peuvent être distingués, électronique et électrolytique (ou ionique). Le premier n'engendre pas de transport de matière contrairement à la conductivité électrolytique. Les électrolytes solides ont la capacité d'avoir des conductions ioniques comparables à celles atteintes par les électrolytes liquides. Les ions Ag^{+} sont parmi ceux qui offrent la plus haute conductivité électrolytique à l'état solide à température ambiante. Nous nous intéressons ici au cas du composé métaphosphate d'argent-iodure d'argent ($AgPO_3$-AgI) qui est relativement facile à synthétiser et qui présente une forte conductivité ; il est donc approprié pour espérer ôter le métal à l'extrémité des pointes métallisées et ainsi finaliser la fabrication des nano-sondes.

II. 2.3.1 Préparation de l'électrolyte

La méthode utilisée ici est celle décrite par la référence [50] dans le but d'obtenir le composé suivant : $(AgI)_{0,4}\,(AgPO_3)_{0,6}$; cependant quelques modifications ont été apportées en

raison de l'équipement disponible à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, et des propriétés finales de l'électrolyte désirées.

L'électrolyte solide ($AgPO_3$-AgI) est synthétisé à partir de produits commerciaux. Les composés nécessaires sont les suivants :

- Iodure d'argent AgI,
- Nitrate d'argent $AgNO_3$,
- Hydrogénophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$.

Tout d'abord, les poudres de $AgNO_3$ (m = 868 mg) et de $(NH_4)_2HPO_4$ (m = 584 mg) sont broyées et mélangées avant d'y ajouter directement le sel dopant d'iodure d'argent (m = 0,8 g). Les poudres sont ensuite enfournées dans un creuset de verre et amenées à une température de 400°C suivant une rampe de montée en température de 100°C par heure, puis jusqu'à un palier de 600°C pendant une heure.

Le creuset est rapidement extrait du four et la préparation en fusion déversée dans un moule en cuivre. Ce moule cylindrique constitué de deux parties permet de presser à température ambiante la préparation ; cette dernière prend alors instantanément la forme finale du verre électrolytique. Une fois refroidi, l'électrolyte est extrait ; le verre électrolytique cylindrique fait environ 10 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, il a un aspect jaune et est idéalement transparent à l'œil nu pour des applications optiques (contrôle de la formation de l'ouverture).

II. 2.3.2. Etat de surface de l'électrolyte- Analyse AFM

La qualité de contact entre la pointe et l'électrolyte est d'une importance capitale pour mener à bien la formation de l'ouverture, par cette technique. La surface de l'électrolyte fraîchement extrait du moule ne paraît pas homogène à l'œil nu, c'est pourquoi il est apparu naturel de tenter son polissage. Pour améliorer et obtenir un état de surface de l'électrolyte parfaitement lisse, nous avons choisi de polir le verre à l'aide d'une polisseuse mécanique rotative équipée de disques abrasifs de très faible granolumétrie.

Le microscope à force atomique (AFM) a été utilisé pour visualiser la surface de l'électrolyte avant et après le polissage ; la figure II.7 (a) présente un scan de 40 µm par 40 µm en mode contact intermittent après polissage et (b) un scan de 10 µm par 16 µm avant polissage.

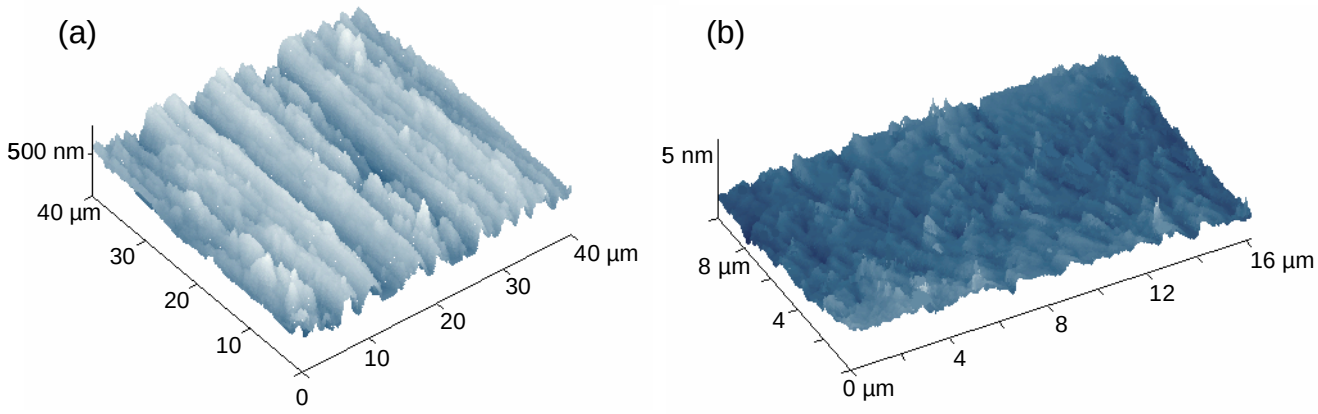

Fig. II.7 : Image AFM de la surface de l'électrolyte (a) après polissage et (b) sans traitement.

Des tranchées d'une profondeur jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres sont clairement visibles sur l'image de la surface après polissage ; la qualité du contact entre l'extrémité de la pointe et l'électrolyte serait donc très médiocre dans ce cas et le risque de casser la pointe pendant l'approche important. L'effet attendu de polissage de la surface du verre n'a donc pas été possible, même avec les disques abrasifs les plus fins mis à disposition.

En revanche, l'état de surface avant traitement (fig. II.7 (b)) est très lisse, la rugosité maximum mesurée à la surface n'excède pas 5 nm. La surface du verre électrolytique en sortie du moule n'est donc pas traitée par la suite.

II. 2.3.3 Composition chimique de l'électrolyte- Analyse EDX

La composition chimique de l'électrolyte a été appréciée par EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) afin de vérifier les proportions stoechiométriques attendues. Le tableau II.2 montre les résultats d'analyse.

Tableau II.2 : Résultats de l'analyse semi-quantitative de l'électrolyte par EDX.

Élément	**% atomique théorique**	**% atomique expérimental**	**Ecart**
Argent Ag	26,3	30	*+ 3,7*
Iode I	10,5	13	*+ 2,5*
Phosphate P	15,8	14	*- 1,8*
Oxygène O	47,4	43	*- 4,4*
Total	**100**	**100**	

La comparaison directe entre les pourcentages atomiques théoriques et expérimentaux valide bien la synthèse du composé souhaité $(AgI)_{0,4}(AgPO_3)_{0,6}$.

II. 2.3.4 Transmission optique

Les propriétés optiques de l'électrolyte sont également étudiées, en particulier la transmission optique. Tout d'abord, la figure II.8 montre en photographie deux électrolytes ; celui de gauche a l'aspect jaune de l'électrolyte fraîchement synthétisé, celui de droite a vieilli un an et apparaît plus sombre.

Fig. II.8 : Photographies d'électrolytes ($AgPO_3$-AgI) synthétisés à un an d'intervalle.

La transmission pour un électrolyte de 2 mm d'épaisseur est à peine de 25 % pour des longueurs d'ondes entre 600 et 900 nm comme observé sur la figure II.9 courbe noire. Sur ce même graphe, la courbe pointillée représente la transmission de l'électrolyte après un an de conservation dans une classique boite à échantillon. La transmission chute alors à 8 % pour une longueur d'onde de 632 nm, laser rouge He-Ne qu'il est prévu d'utiliser pour contrôler la formation de l'ouverture. Néanmoins, après ce vieillissement, la transmission est peu affectée vers 900 nm. Ce phénomène peut être dû à la formation de nitrate d'argent, soit lors de la synthèse en préparant les poudres, soit en surface mois après mois, entraînant un effet photographique. Quoi qu'il en soit, la transmission optique est un paramètre important en vu du contrôle de l'ouverture au moment de l'érosion. Il est en effet prévu d'apprécier la formation de l'ouverture à l'extrémité de la pointe métallisée en injectant de la lumière à travers l'électrolyte, et ainsi d'arrêter le processus d'érosion une fois collectés par la sonde les premiers photons transmis. Nous protégeons donc l'électrolyte une fois synthétisé dans une boite opaque à la lumière afin de freiner l'effet photographique.

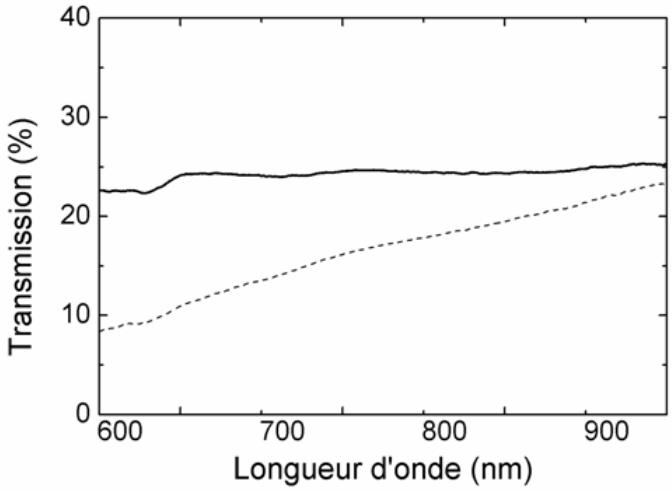

Fig. II.9 : Transmission de l'électrolyte solide ($AgPO_3$-AgI), fraîchement synthétisé en courbe pleine noire et après une année écoulée en courbe pointillée.

II. 2.3.5 Dépôt de l'électrode par évaporation thermique

Une contre-électrode d'argent est déposée sur l'une des faces de l'électrolyte par évaporation thermique. Peu de contre-indications concernant ce dépôt, la couche peut être épaisse de plusieurs centaines de nanomètres et déposée comme il se doit dans une enceinte sous vide secondaire pour éviter toutes impuretés. Il faut préciser que l'oxydation de surface de l'argent peut réduire les capacités conductrices de l'électrode et détériorer ainsi l'efficacité électrolytique. Il est alors intéressant de conserver l'électrolyte et sa contre-électrode dans une boîte opaque sous atmosphère contrôlée. Une fois monté sur le dispositif décrit ci-après, cet électrolyte ne peut plus en être enlevé ; il faut donc être conscient de l'inévitable dégradation de ses propriétés de conductivité au fil du temps.

Pendant l'évaporation, un masque doit être positionné au centre de l'électrolyte afin de former une électrode d'argent circulaire ; elle autorise de ce fait le passage de lumière à travers l'électrolyte pour l'application évoquée dans le paragraphe précédent.

II. 2.3.6 Dispositif expérimental et érosion électrolytique

La faible rugosité de surface du verre électrolyte permet d'espérer un bon contact avec l'extrémité de la pointe métallisée. Pour le réaliser, la pointe métallisée est fixée sur une plate forme mobile qui peut être déplacée grossièrement avec une vis micrométrique et plus finement avec un translateur piézoélectrique. Une approche grossière, visualisée sous une loupe monoculaire, entre la pointe et la surface de l'électrolyte, est réalisée à l'aide de la vis. Dans un premier temps, la pointe est approchée à moins de 5 microns de l'électrolyte. Puis la

tension de commande du translateur piézoélectrique est augmentée très lentement pour finaliser l'approche et créer le contact physique.

Afin de démétalliser l'extrémité de la pointe, une tension continue est appliquée entre l'anode (le métal de la pointe) et la cathode (i.e. la couche mince d'argent évaporée sur la face opposée de l'électrolyte) et fixée à 0,1 V. Avant contact, le courant de bruit détecté par le pico ampèremètre est inférieur à 5 pA. La figure II.10 présente le schéma du dispositif.

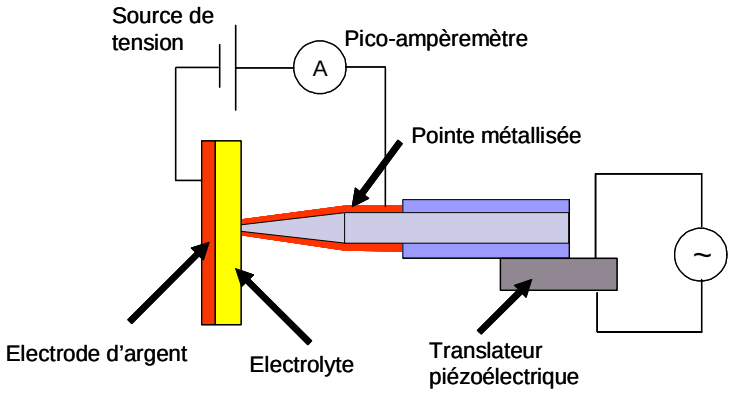

Fig. II.10 : Schéma du dispositif expérimental de démétallisation par érosion électrolytique.

Aux abords de la surface, une augmentation du courant d'environ 20 pA est perceptible. Ce phénomène peut être dû à la formation d'une couche d'eau à la surface de l'électrolyte. Un ménisque peut alors se former entre la couche d'eau et la pointe, réalisant ainsi un premier contact électrique dans le système. Cette légère augmentation du courant électrique opère à quelques dizaines de nanomètres avant le contact physique. Une fois ce contact nanométrique réalisé, l'ionisation de l'argent à l'extrémité de la pointe et la migration progressive des ions argent à travers l'électrolyte conduit alors à la formation d'une nano-ouverture. Les réactions classiques mises en jeu sont les suivantes ; à l'anode ou la pointe métallisée,

$$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$$

et à la cathode ou la contre électrode d'argent déposée sous l'électrolyte,

$$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$$

Au contact physique, le courant vaut environ 200 pA. Cette valeur est toutefois dépendante de la surface de contact entre l'extrémité de la pointe et l'électrolyte. La forme de la pointe gravée peut donc influencer la valeur du courant de démétallisation, mais aussi la pénétration de la pointe dans l'électrolyte comme nous le verrons dans les résultats présentés dans la section suivante.

La figure II.11 montre une évolution temporelle du courant de démétallisation. A t = 0, la pointe est approchée très près de la surface à l'aide du piézoélectrique dans ce qui semble être une couche d'eau (a). A mesure que le piézoélectrique se dilate, le courant augmente légèrement jusqu'à 200 pA ((b) à t = 20 s) ; le contact physique est clairement indentifiable avec un premier pic de courant atteignant I ~ 1,5 nA. L'érosion électrolytique opère alors, et le courant de démétallisation diminue à mesure que les ions argent migrent vers la cathode. A t = 50 s, le contact entre la pointe et l'électrolyte doit alors théoriquement être perdu, mais le courant se maintient sur un palier I ~ 0,30 nA sans retrouver la valeur du courant de bruit (~ 5 pA). Il semble que le contact entre la pointe et l'électrolyte existe toujours. Le piézoélectrique est une nouvelle fois dilaté, rapprochant encore la pointe vers l'électrolyte à t = 125 s (c). Un nouveau pic de courant apparaît brusquement, signature d'une nouvelle démétallisation à l'extrémité de la pointe. Cette fois, la valeur maximale du pic est plus grande et vaut I ~ 3 nA, ceci indique que la surface de contact entre les deux électrodes est alors plus importante. S'en suit un nouveau palier de courant I ~ 1,2 nA. Le piézoélectrique est contracté à t = 210 s (d) grâce à une diminution de la tension d'excitation, le contact entre l'extrémité de la pointe et l'électrolyte est alors totalement perdu.

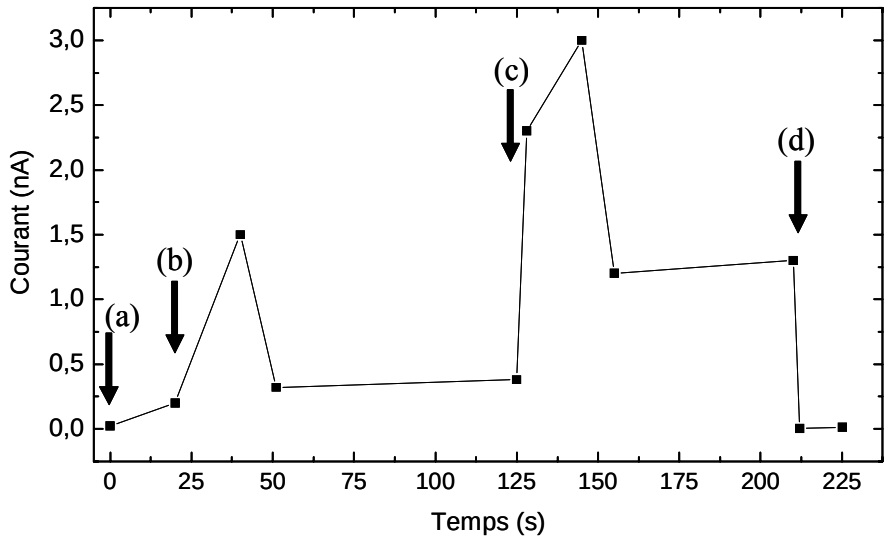

Fig. II.11 : Evolution temporelle du courant de démétallisation. Les flèches (a) à (d) indiquent différents événements liés au déplacement du piézoélectrique.

Pendant toute la durée de l'opération le laser rouge He-Ne est focalisé sur la face de l'électrode d'argent circulaire et la pointe fibre optique reliée au photomultiplicateur. L'opération de démétallisation décrite ci-dessus est stoppée une fois les premiers photons collectés.

II. 2.3.7 Résultats d'ouverture par érosion électrolytique

La figure II.12 présente des micrographies MEB de pointes ouvertes obtenues avec la méthode décrite précédemment. Les sondes présentent des protubérances de silice de quelques centaines de nanomètres à plusieurs microns au-delà de la couche d'argent. La fibre de verre semble donc plus dure que le matériau électrolytique ; quand le contact est accompli par le déplacement du piézoélectrique, la pointe n'est pas seulement démétallisée par érosion, mais elle pénètre dans la surface du verre ($AgPO_3$-AgI).

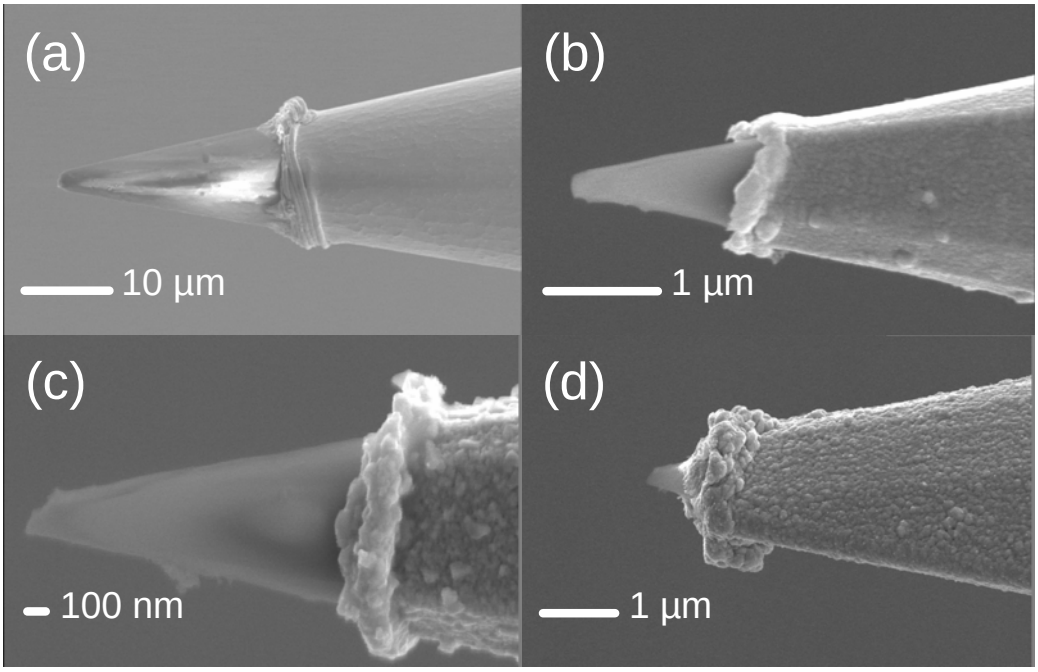

Fig. II.12 : Micrographie MEB de quelques ouvertures obtenues par démétallisation.

Si l'approche est trop brutale voire accidentelle (contact en utilisant la vis micrométrique), la pointe peut s'introduire sur plusieurs microns à l'intérieur du verre (figure II.12 (a)) ; l'extrémité de la silice résiste rarement et la pointe est généralement cassée. Lors de cette traversée de la fibre dans le verre électrolytique, l'argent est retroussé sur les bords de la pointe (figure II.12 (c), (d)), ceci augmente le contact entre les deux électrodes et peut expliquer les valeurs de courant des paliers croissantes entre démétallisation successives (figure II.11).

Nous avons tout de même obtenu quelques ouvertures par réelles érosions (figure II.13, micrographies MEB de pointes tiltées à 60°).

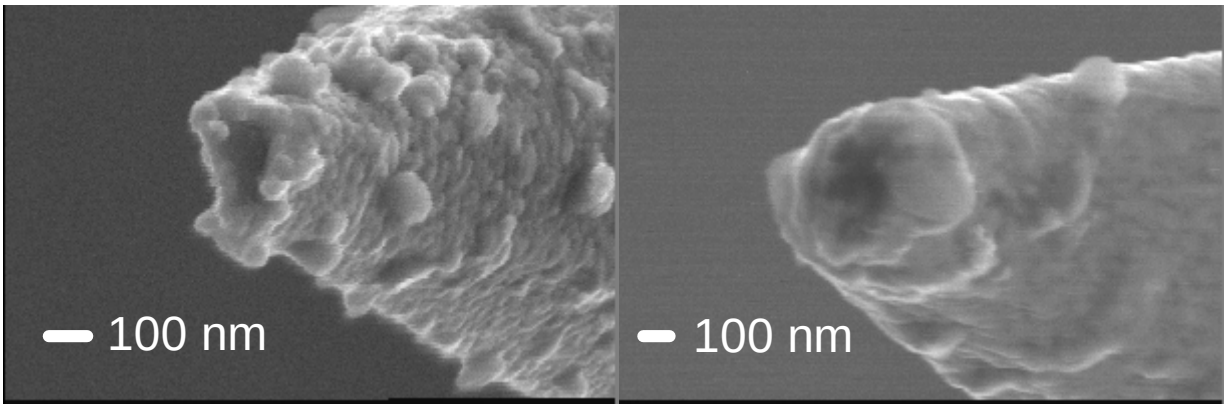

Fig. II.13 : Micrographies MEB de nano-ouvertures obtenues par érosion électrolytique.

Les ouvertures obtenues ne sont pas régulières, ni circulaires. Toutefois le diamètre est inférieur à 100 nm et ce type de pointes permet d'obtenir des images SNOM sub-longueur d'onde comme nous le constaterons au chapitre IV (section IV.3.3.1).

De tels résultats d'ouverture par érosion ont été rares et très peu reproductibles (production d'ouverture nanométriques dans moins de 10% des essais). Le piézoélectrique du dispositif est vraisemblablement doté d'un mouvement inertiel même lorsque la tension est maintenue constante, ce qui provoque la pénétration de la pointe dans la majorité des cas. Cela complique considérablement l'appréciation du contact entre la pointe métallisé et la surface de l'électrolyte.

Nous allons dans la suite utiliser le dispositif d'approche relatif au SNOM qui s'avère beaucoup plus précis.

II. 2.4 Ouverture par nano-indentation

Les essais d'ouverture échoués en utilisant la méthode d'érosion électrolytique ont montré que nombre d'ouvertures sont simplement créées par indentation de la pointe dans le verre électrolytique. Nous avons donc décidé de contrôler cette indentation dans le verre (AgPO3-AgI) en abandonnant le phénomène électrolytique.

II. 2.4.1 Dispositif expérimental

Les ouvertures par nano-indentation sont réalisées directement sur le SNOM, en pilotant le scanner piézoélectrique de la tête du microscope ; ce translateur est beaucoup plus précis que celui utilisé dans le dispositif expérimental d'ouverture par érosion, et permet plus finement d'introduire l'apex dans la surface du verre ($AgPO_3$-AgI) sans la détruire. Le paragraphe suivant nécessite quelques notions relatives au SNOM, notamment concernant la

technique de contrôle de la distance pointe-échantillon par détection de forces de cisaillement ou « shear-force » (section IV.1.3.2).

La tête SNOM utilisée est une tête amovible dite « stand-alone » de marque NT-MDT appelée SMENA ; elle est issue d'une légère modification de la tête AFM NT-MDT standard afin de l'adapter à la détection des forces de cisaillement.

Une fois métallisée par évaporation ou par pulvérisation (section III.2), la pointe est collée à l'un des bras du diapason. Ce dernier est un résonateur en quartz pouvant agir comme un détecteur de forces ; il est typiquement utilisé en champ proche optique pour le mode « shear-force ». Grâce à ce résonateur et à la boucle d'asservissement, l'extrémité de la pointe peut venir scanner la surface d'un échantillon à moins de 20 nm en mode distance constante. Cette distance séparant pointe et surface est appréciée à l'aide d'une courbe d'approche-retrait. La figure II.14 illustre l'approche de la pointe vers l'échantillon avec l'amplitude de vibration de la pointe qui s'atténue en fonction de la distance de séparation (ici exprimée en nA via le courant électrique induit par le diapason, capteur sensible aux forces de friction sur lequel est collée la nano-sonde ; cf. section VI.1.3.2).

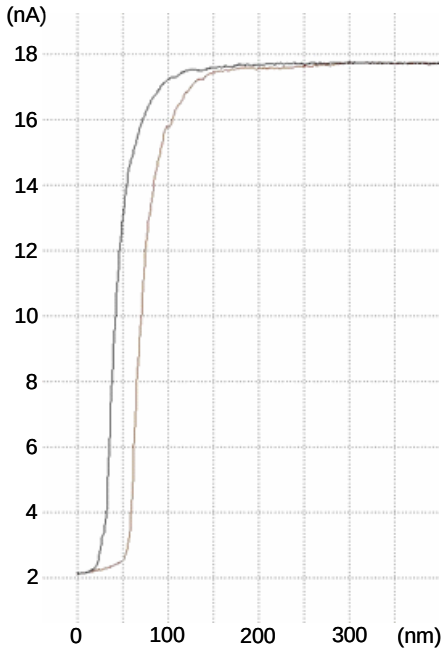

Figure II.14 : Courbe d'approche de la pointe vers la surface du verre.

Il est alors simple d'imposer à la boucle d'asservissement une valeur consigne d'amplitude de vibration. Une fois l'approche effectuée à distance connue, le circuit électrique de l'asservissement est ouvert, et la tension d'excitation du diapason coupée. Sans asservissement le piézoélectrique pilotant les déplacements verticaux se rétracte alors totalement. Le logiciel SMENA pilotant la tête NT-MDT permet à l'utilisateur de diriger à souhait le piézoélectrique ; il est alors possible de réajuster manuellement sa valeur d'extension correspondant à la consigne précédente. Pour réaliser l'ouverture finale, nous

continuons l'extension du piézoélectrique pour descendre doucement la pointe dans l'électrolyte et ne permettre ainsi qu'à la silice de la pointe d'y pénétrer. Ceci engendre la formation d'une ouverture avec une protubérance de silice.

Afin de contrôler la formation de l'ouverture, l'extrémité de la fibre est reliée à un photomultiplicateur et nous focalisons sur l'électrolyte un faisceau laser He-Ne. Aux premiers photons collectés par la sonde, la descente dans le verre ($AgPO_3$-AgI) est stoppée ; la nano-sonde est ainsi opérationnelle en étant directement assemblée sur la tête du SNOM.

II. 2.4.2 Résultats d'ouverture par indentation

Des ouvertures dont le diamètre varie de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns peuvent ainsi être réalisées sans casser l'extrémité de la pointe de silice. La figure II.15 présente des micrographies MEB de nano-ouvertures ainsi créées par nano-indentation.

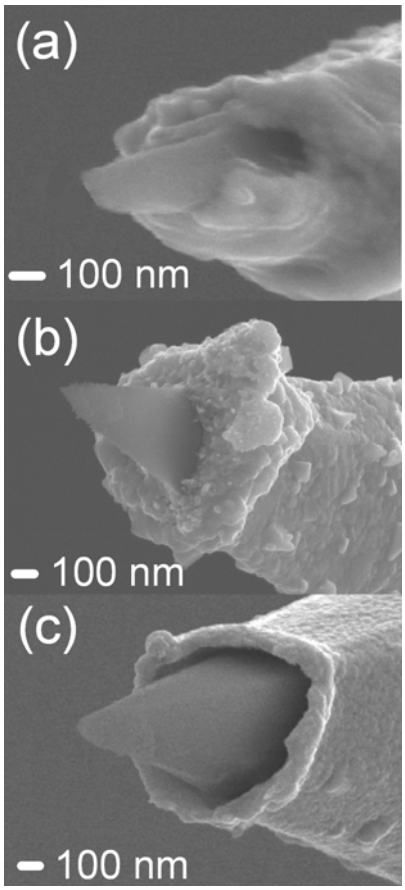

Fig. II.15: Micrographies MEB d'ouvertures réalisées par nano-indentation.

Sur cette figure II.15, les dimensions d'ouverture mesurées sont de (a) 150 nm, (b) 300 nm et (c) 2 µm. L'extrémité des sondes présente donc une protubérance de silice qui n'est pas brisée en pénétrant dans la surface du verre électrolytique. Noter qu'il est nécessaire de

translater la pointe dans le verre sur plusieurs centaines de nanomètres pour former une ouverture de l'ordre de 100 nm car l'argent à l'extrémité est tout d'abord tassé et compressé avant la formation de l'ouverture (figure II.16 (c)). Les trous ainsi formés par indentation dans la surface du verre sont clairement visibles sur l'image AFM de la figure II.16 (a).

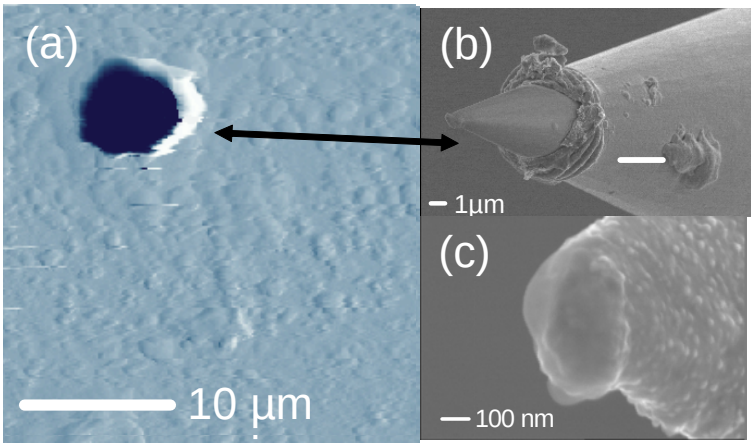

Fig. II.16 : Pénétration de la pointe métallisée dans le verre ($AgPO_3$-AgI). (a) Image AFM de la surface du verre ; le trou visible à la surface correspond à l'indentation de la (b) pointe imagée au MEB. (c) Extrémité écrasée du métal avant la formation de l'ouverture.

Comme nous le verrons au chapitre IV concernant les résultats de microscopie optique en champ proche, de telles ouvertures avec protubérance de la silice permettent de conserver une bonne résolution topographique. En revanche, cette proéminence de la fibre optique au-delà de l'ouverture accroît la distance entre l'ouverture et la surface de l'échantillon à imager. Ceci entraîne inévitablement une réduction de la résolution optique ; le confinement des ondes évanescentes émergeant de l'ouverture est perdu en augmentant la distance sonde-échantillon, l'intensité du champ décroissant exponentiellement [6]. Ces sondes ne peuvent donc pas être utilisées en mode illumination (cf. chapitre III).

En mode collection le problème est différent. Même si l'ouverture est située à quelques centaines de nanomètres du champ proche de l'échantillon, la finesse de l'extrémité de silice joue tout de même le rôle de centre diffuseur et permet la conversion des ondes évanescentes en ondes propagatives. L'extrémité doit donc être aussi fine que faire se peut pour collecter les signaux correspondant aux plus hautes fréquences spatiales de l'objet à imager. Nous verrons au chapitre IV que la couche métallique permet alors de réduire la collection de lumière parasite en améliorant le contraste optique sur l'image. Ces sondes créées par nano-indentation sont en quelque sorte des sondes hybrides sans ouverture avec tout de même une couche métallique protectrice.

II. 3 BILAN SUR LA REALISATION DES SONDES SNOM UTILISANT LES PROCEDES DE LA LITTERATURE

La faible qualité des pointes obtenues par gravure chimique avec la méthode « Turner », en terme de qualité de surface, nous a incité à développer une amélioration. Celle-ci, basée sur l'utilisation d'une gaine de substitution afin de protéger la gravure des perturbations extérieures, est présentée au prochain chapitre.

Concernant la métallisation par évaporation thermique, nous avons rencontré des difficultés à maîtriser cette technique qui pourtant est couramment utilisée à bon escient dans de nombreuses équipes de champ proche. Nos problèmes rencontrés sont avant tout liés au vieillissement de notre bâti, entraînant des problèmes d'étanchéité et donc des pressions de travail trop élevées. Cette technique présente toutefois l'avantage de pouvoir métalliser simultanément 6 fibres.

La première méthode d'ouverture testée, à savoir l'érosion électrolytique, est malheureusement d'une très faible reproductibilité (moins de 10 % de résultats positifs). Compte tenu du temps important que requiert la réalisation complète d'une nano-sonde (4 heures de bain de gravure, 6 heures de métallisation incluant le pompage), il n'est pas envisageable de solder par un échec cette dernière étape ; l'érosion a donc été abandonnée. En revanche l'ouverture par indentation, obtenue avec la sonde directement montée sur le SNOM, nous semble intéressante pour une utilisation en mode collection. Nous verrons au chapitre IV que cette technique d'ouverture permet l'obtention d'images de résolution sub-longueur d'onde.

[1] E. Betzig, J.K. Trautman, T.D. Harris, J.S. Weiner and R.L. Kostelak, *Science*, 251, 1468 (1991).
[2] N. Essaidi, Appl. Opt 37, 609 (1998).
[3] U. Dürig, D. W. Pohl and F. Rohner, J. Appl. Phys. 59, 3318 (1986).
[4] G. A. Valaskovic, M. Holton and G. H. Morrison, Appl. Opt. 34, 1215 (1995).
[5] S.-B. Xiang, T.-H. Zhang, X. Xiang, Z.-H. Wu, C.-P. Zhang, Optik 115, 301 (2004).
[6] L. Novotny, D.W. Pohl and B. Hecht, Opt. Lett. 20, 970 (1995).
[7] P. Moar, F. Ladouceur and L. Cahill, Appl. Opt. 39, 1966 (2000).
[8] D.R. Turner, U.S. Patent No. 4,469,554 (4 September 1984).
[9] B.A.F. Puygranier, P. Dawson, Ultramicroscopy 85, 235 (2000).
[10] P. Hoffmann, B. Dutoit and R.P. Salathé, Ultramicroscopy 61, 165 (1995).
[11] A. Sayah, C. Philipona, P. Lambelet, M. Pfeffer and F. Marquis-Weible, Ultramicroscopy 71, 59 (1998).
[12] P. Lambelet, A. Sayah, M. Pfeffer, C. Philipona and F. Marquis-Weible, Appl. Opt. 37, 31 (1998).
[13] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert and R. Zenobi, Appl. Phys. Lett. 75, 160 (1999).
[14] J. Shi and X. R. Qin, Rev. Sci. Instrum. 76, 013702 (2005).
[15] H. Muramatsu, K. Homma, N. Chiba, N. Yamamoto, A. Egawa, J. Microsc. 194 383 (1999).
[16] S Patane, E. Cefali, A. Arena, P. G. Gucciardi, M. Allegrini, Ultramicroscopy 106 (2006) 475.
[17] A. Lazarev, N. Fang, Q. Luo and X. Zhang, Rev. Sci. Instrum. 74, 3679 (2003).
[18] A. Lazarev, N. Fang, Q. Luo and X. Zhang, Rev. Sci. Instrum. 74, 3684 (2003).
[19] T. Held, S. Emonin, O. Marti and O. Hollricher, Rev. Sci, Instrum. 71, 3118 (2000).
[20] T. Yatsui, M. Kourogi, M. Ohtsu, Appl. Phys. Lett. 73, 2090 (1998).
[21] M. Chaigneau, G. Ollivier, T. M. Minea and G. Louarn, Rev. Sci. Instrum 77, 103702 (2006).
[22] S. Madsen, N.C.R. Holme, P.S. Ramanujam, S. Hvilsted, J.M. Hvam and S.J. Smith, Ultramicroscopy 71, 65 (1998).
[23] M. Ashino, M. Ohtsu, Appl. Phys. Lett. 72, 1299 (1998).
[24] N. Chevalier, Y. Sonnefraud, J. F. Motte, S. Huant, Rev. Sci. Instrum. 77, 063704 (2006).
[25] D. Zeisel, S. Nettesheim, B. Dutoit, R. Zenobi, Appl. Phys. Lett. 68, 2491 (1996).
[26] Ch. Hollars, R. C. Dunn, Rev. Sci. Instrum. 69, 1747 (1998).
[27] M. Chaigneau, T. M. Minea and G. Louarn, Ultramicroscopy 107, 1042 (2007).
[28] L. J. Richter, C. E. Jordan, R. R. Cavanagh, G. W. Bryant, A. Liu, S. J. Stranick, Ch. D. Keating and M. J. Natan, J. Opt. Soc. Am. A 16, 1936 (1999).
[29] B. Hecht, H. Bielefelt, D. W. Pohl and L. Novotny, J. Appl. Phys. 81, 2492 (1997).
[30] Ch. Girard and D. Courjon, Surf. Sci. 382, 9 (1997).

[31] P. J. Valle, J.-J. Greffet and R. Carminati, J. Appl. Phys. 86, 648 (1999).
[32] T. Saiki, and K. Matsuda, Appl. Phys. Lett. 74, 2773 (1999).
[33] S. T. Jung, D. H. Shin and Y. H. Lee, Appl. Phys. Lett. 77, 2638 (2000).
[34] M. Muranishi, K. Kato, S. Hosaka, A. Kikukawa, T. Shintani and K. Tto, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 36(7B), L942 (1997).
[35] Th. Lacoste, Th. Huser, R. Prioli and H. Heinzelmann, Ultramicroscopy 71, 333(1998).
[36] S. Pivelar, K. Edinger, W. Atia, I. Smolyaninov, and C. Davis, Appl. Phys. Lett. 72, 3133 (1998).
[37] H. Heinzelmann, J. M. Freyland, R. Eckert, TH. Huser, G. Schürmann, W. Noell, U. Staufer, N. F. Rooij, J. Microsc. 194, 365 (1999).
[38] J.A. Veerman, A.M. Otter, L. Kuipers and N.F. van Hulst, Appl. Phys. Lett. 72, 3115 (1998).
[39] M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, Ch. Gerber, L. Howald and H.-J. Güntherodt, Probe Microscopie, 1, 3 (1997).
[40] T. Saiki, S. Mononobe, M. Ohtsu, N. Saito and J. Kusano, Appl. Phys. Lett. 68, 2612 (1996).
[41] S. Mononobe, M. Naya, T. Saiki and M. Ohtsu, Appl. Opt. 36, 1496 (1997).
[42] D. Mulin, D. Courjon, J.-P. Malugani and B. Gauthier-Manuel, Appl. Phys. Lett. 71, 437 (1997).
[43] A. Bouhelier, J. Toquant, H. Tamaru, H.-J. Güntherodt, D. W. Pohl and G. Schider, Appl. Phys. Lett. 79, 683 (2001).
[44] C. Haumann, Ch. Pelargus, H.G. Frey, R. Ros, D.Anselmetti, J. Toquant, D.W. Pohl, Rev. Sci. Instrum. 76, 033704 (2005).
[45] R. Bachelot, P. Gleyzes, A. C. Boccara, Opt. Lett. 20, 1924 (1995).
[46] A. Lahrech, R. Bachelot, P. Gleyzes, A. C. Boccara, Appl. Phys. Lett. 71, 575 (1997).
[47] N. Chevalier, M. J. Nasse, J. C. Woehl, P. Reiss, J. Bleuse, F. Chandezon, S. Huant, Nanotechnology 16, 613 (2005).
[48] V. Lulevich, W. Ducker, Appl. Phys. Lett. 87, 214107 (2005).
[49] J. Michaelis, C. Hettich, J. Mlynek, V. Sandoghdar, Nature 405, 325 (2000).
[50] A. Matic, L. Börjession, A. Wannberg, R.L. McGreevy, Solid State Ionics 86-88, 421 (1996).

Chapitre III

Procédé IMN pour la réalisation de nano-sondes SNOM

III. 1 INTRODUCTION

Ce chapitre présente un nouveau procédé de fabrication de nano-sondes pour le microscope optique en champ proche suivant 4 étapes (figure III.1). La première étape est une amélioration des techniques de gravure en solution acide déjà existantes dans la littérature. Le procédé présenté ici, nommé « substitute-sheath etching », permet de résoudre bon nombre de problèmes de fabrication inhérents aux techniques conventionnelles. La seconde étape consiste à nettoyer la surface de la pointe juste avant la troisième étape de dépôt d'une couche ultra mince métallique. Ces deux dernières étapes utilisent une technique originale basée sur un procédé plasma que nous avons développé spécifiquement pour la réalisation de nano-sondes. Quant à la dernière étape consistant à créer une nano-ouverture à l'extrémité de la pointe métallisée, une nouvelle technique d'ouverture par décharge couronne dans un réacteur plasma a été mise au point et testée avec de très bons résultats.

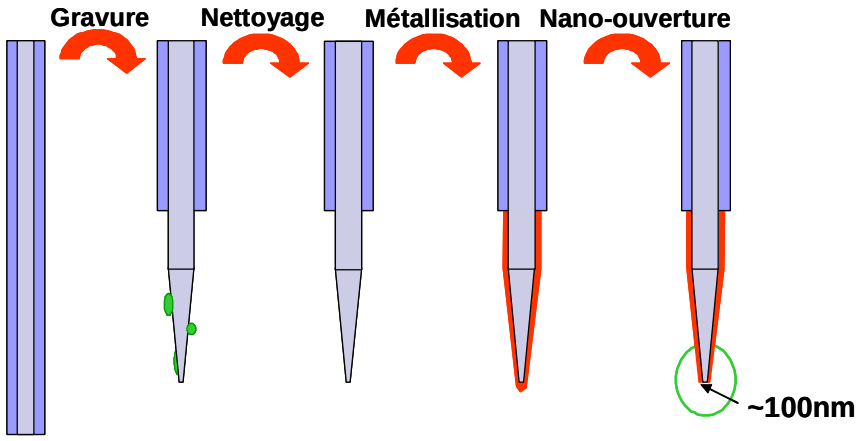

Fig. III.1 : Procédé IMN de fabrication des nano-sondes en 4 étapes [1-3].

III. 2 GRAVURE CHIMIQUE SOUS GAINE DE SUBSTITUTION (« SUBSTITUTE-SHEATH ETCHING »)

La première étape concerne la gravure chimique de la fibre optique afin de créer la pointe conique. Toutes les fibres optiques que nous avons testées ont des revêtements (acrylate) et des gaines optiques de nature identique (silice) d'après le fournisseur. Toutes les fibres optiques que nous avons sélectionnées ont un diamètre extérieur de gaine optique de 125 µm et un diamètre de gaine mécanique autour de 240 µm. Pour les dénuder de leur gaine mécanique, nous utilisons une pince de dépouillement micro-strip T06S13, et pour cliver l'extrémité des fibres dénudées une cliveuse XL410 disponible chez Thorlabs.

Le tableau III.1 regroupe les différentes fibres testées pour la gravure chimique.

Tableau III.1 : Description succincte des fibres optiques testées (fournisseur Thorlabs).

Références	Longueur d'onde de travail	Diamètre du cœur (µm)	Diamètre de la gaine optique (µm)	ON
AFS 105/125Y	Vis-ir	105	125	0,22
FS-SN-3224	630 nm	4	125	0,16
FS-SC-6324	1300 nm	6,6	125	0,16
SMF28	1260-1600 nm	9,3/10,5	125	0,13
SM600	633-680 nm	4,3/4,6	125	0,12
630HP	610-770 nm	4,0	125	0,13

III. 2.1 Dispositif expérimental

Nous avons développé un procédé qui permet la gravure simultanée de 10 fibres dans une solution d'acide fluorhydrique (HF). Les fibres optiques sont tout d'abord dénudées de leur gaine de protection sur environ 2,5 cm. Deux rangées de cinq fibres ainsi préparées sont maintenues dans un premier container. Avant d'être plongées dans un deuxième container en téflon contenant 4 ml de solution acide, les fibres optiques sont immergées dans un bain de résine exceptée leur extrémité (fig. III.2). La résine forme ainsi une gaine de substitution autour des fibres ('substitute-sheath'), comme une cavité cylindrique à l'intérieur de laquelle a lieu le mécanisme de gravure.

A température ambiante, le temps de gravure dans une solution de HF concentrée à 40% est de 4 heures pour obtenir une pointe conique. Une fois la gravure achevée, la résine est ôtée mécaniquement en déboîtant le premier container du deuxième. Les pointes sont finalement rincées dans un solvant organique.

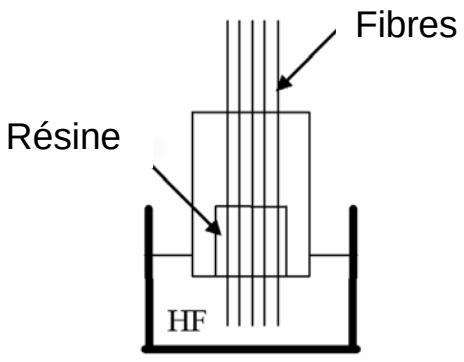

Fig. III.2 : Schéma du dispositif de gravure « substitute-sheath etching ».

Avec cette méthode sous gaine de substitution, l'étape de gravure se trouve améliorée car il n'est pas nécessaire d'avoir une couche superficielle au-dessus de la solution de HF, la résine protégeant la silice des vapeurs d'acide corrosives. La résine utilisée est complètement

imperméable au HF, interdisant ainsi à l'acide de diffuser latéralement au travers. L'acide n'agit que verticalement à partir de l'extrémité des fibres optiques laissée libre.

La pointe se forme à l'intérieur de la cavité par mouvement de micro-convection à mesure que le HF grimpe par capillarité (fig. III.3). Le ménisque concave délivre de l'acide dans la micro cavité le long des parois entre la fibre et la résine. Les régions externes de la fibre sont ici gravées légèrement plus vite qu'au centre ; cet effet assure la formation du cône.

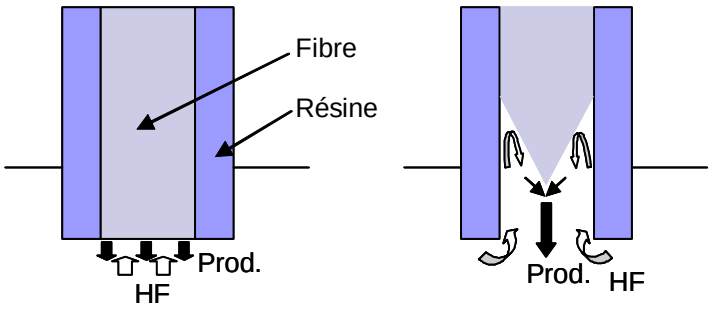

Fig. III.3: Schéma de principe de formation de la pointe par mouvement de micro-convection à l'intérieur de la cavité formée par la résine.

La micro-convection est assurée par un gradient de concentration causé par la gravure elle-même et par le transport des produits de l'attaque. Les réactions mises en jeu lors de la gravure sont les suivantes :

$$SiO_2 + 4\ HF \rightarrow SiF_4 + 2\ H_2O$$
$$3\ SiF_4 + 2\ H_2O \rightarrow SiO_2 + 2\ H_2SiF_6$$

Le prochain paragraphe présente les résultats de gravure obtenus par ce procédé, à partir de fibres monomodes et multimodes (cf. section II.2).

III. 2.2 Résultats de gravure sous gaine de substitution

La figure III.4 montre des pointes obtenues après gravure par notre méthode « substitute-sheath etching ». Pour les fibres multimodes AFS 105/125Y (a) et les fibres monomodes FS-SN-3224 (b) et FS-SC-6324 (c), la rugosité de la fibre gravée est très faible, la surface est lisse et sans irrégularité. Les résultats obtenus pour les trois autres types de fibres optiques monomodes sont médiocres (SM600 (d), 630HP (e) et SMF28 (f)) ; nous ne retiendrons donc pas ces fibres là pour nos applications d'imagerie et de spectroscopie.

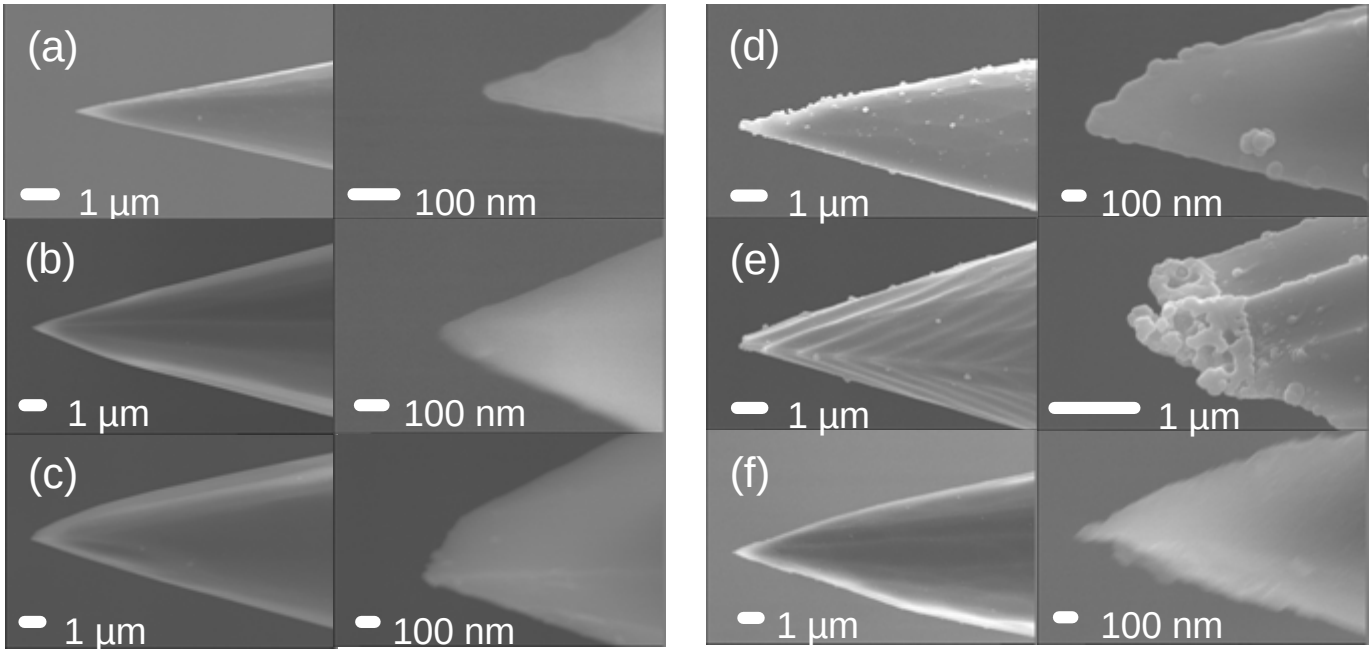

Fig. III.4 : Micrographies MEB de pointes obtenues par la méthode « Substitute-sheath etching » (a) AFS 105/125Y, (b) FS-SN-3224, (c) FS-SC-6324, (d) SM600, (e) 630HP, (f) SMF 28.

Cette méthode permet donc d'obtenir des surfaces très lisses pour les fibres AFS 105/125Y, FS-SN-3224 et FS-SC-6324 ainsi que des rayons de courbures à l'extrémité de la pointe inférieurs à 50 nm.

L'angle du cône est environ 25° pour les fibres optiques multimodes sélectionnées et compris entre 30 et 40° pour les fibres optiques monomodes. Ces valeurs d'angle sont en très bon accord avec les valeurs théoriques de la littérature prévoyant une optimisation du coefficient de transmission [Chapitre II, 9,10]. La longueur de la pointe est approximativement de 400 µm pour chaque type de fibres. A noter que de courts cônes réduisent l'interaction du champ électromagnétique se propageant dans le cœur avec le futur dépôt métallique ; une faible longueur de pointe conique va donc réduire les pertes de puissance due à l'absorption par le métal au cours des multiples réflexions internes dans le cœur.

La reproductibilité de notre méthode de gravure « substitute-sheath etching » dépasse les 90% de pointes pour les trois types de fibres choisies ayant des caractéristiques identiques aux descriptions ci-dessus et une morphologie identique à celle visible sur la figure III.4. Cette méthode offre un gain en productivité dû à la diminution de la casse des fibres après gravure lors de l'opération de suppression de la gaine. Par ailleurs, notre méthode simplifie le procédé de gravure chimique de la littérature qui nécessite le contrôle de moult paramètres tels que la température, la composition et la concentration de la solution d'acide, le choix d'un solvant etc. [Chapitre II, 12-18].

III. 3 PROCEDE PLASMA

Nous avons développé un procédé plasma qui permet d'enchaîner *in situ* et sous vide les trois dernières étapes de réalisation des nano-sondes dans un même réacteur. Ce procédé plasma original est spécialement développé pour traiter les pointes gravées.

La technique plasma permet tout d'abord de nettoyer les poussières accumulées ou résidus de gravure à la surface des pointes, de métalliser cette surface avec une couche ultra-mince d'argent par pulvérisation cathodique, et enfin d'ouvrir l'extrémité des pointes métallisées à l'aide d'une décharge électrique filamentaire (section III.3).

III. 3.1 Dispositif expérimental

Les expériences sont effectuées dans une chambre cylindrique en acier inoxydable de 10 cm de diamètre et 24 cm de longueur (figure III.5). Le dispositif permettant la création du plasma est ajusté au centre de cette chambre; il permet de positionner les pointes effilées à l'aide d'un capillaire au centre de la cathode.

Le plasma est produit par une décharge en courant continu entre deux électrodes. La cathode est construite creuse et est polarisée négativement par une alimentation stabilisée continue pouvant délivrer jusqu'à 3000 V pour 10 mA. Elle joue donc le rôle de cible pour les ions du plasma qui, en heurtant sa surface, conduisent à sa pulvérisation. Une résistance de 100 Ω est connectée en série avec la cathode pour limiter le courant dans le circuit électrique. Le diamètre interne de la cathode creuse cylindrique est de 8 mm pour une longueur de 20 mm. L'anode est électriquement connectée à la chambre en acier qui est reliée à la terre.

Une pompe turbo moléculaire (Balzers) couplée à une pompe à palette permet d'atteindre une pression résiduelle inférieure à 1.10^{-6} mbar en moins de deux heures. Les valeurs de pression sont relevées avec des jauges Pirani et Penning (Balzers). L'arrivée des gaz (Ar et N_2) est faite à travers une vanne de précision (Alcatel) assurant un débit constant. Le flux du gaz est mesuré par un débitmètre à bille (Emerson), usuellement compris entre 0,1 et 10 sccm. La décharge luminescente est observable au travers d'un hublot en verre.

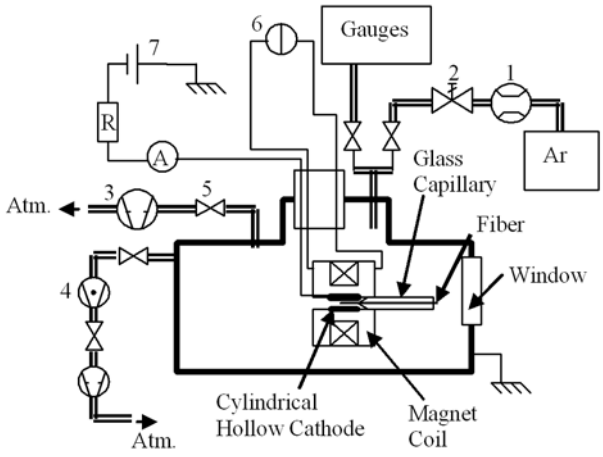

Fig. III.5 : Schéma du réacteur plasma. La pointe est maintenue au centre de la cathode creuse cylindrique par un capillaire de verre. (1) débitmètre à bille, (2) vanne micrométrique, (3) pompe à palettes, (4) pompe turbomoléculaire, (5) vanne d'isolement, (6) source de courant, (7) source de tension.

III. 3.2 Description de la décharge à cathode creuse

Le terme cathode creuse (CC en français ou HC de 'hollow cathode' en anglais) désigne une électrode ayant une géométrie assimilable à une cavité, c'est-à-dire une région où le plasma est partiellement ou complètement confiné entre les parois portées au potentiel négatif [4]. Une décharge à cathode creuse est un cas particulier de décharge luminescente (cf. Annexe I). L'effet dit de « cathode creuse » a été mis en évidence par l'utilisation de deux cathodes planes suffisamment rapprochées l'une de l'autre pour que leurs lueurs négatives se recouvrent (la lueur négative (LN) est une région du plasma où le champ électrique est minimum et où les concentrations ionique et électronique sont maximales). Ce recouvrement apparaît lorsque le libre parcours moyen des électrons primaires est du même ordre que la distance séparant les deux cathodes. Ceci nous indique une condition de pression minimum pour fonctionner en régime CC. Une géométrie cylindrique cathodique accroît les effets spécifiques obtenus avec deux cathodes planes.

Le plasma à l'intérieur de la cathode cylindrique étant confiné, la plupart des ions positifs bombardent la surface de la cathode, induisant sa pulvérisation, mais aussi produisant de nouveaux électrons (émission secondaire induite par le bombardement ionique à la surface de la cathode), augmentant ainsi la densité de courant de décharge [5].

L'argon (gaz rare inerte, sans effet chimique sur le substrat) est introduit dans le réacteur à une pression de quelques mbars. Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes des électrodes (autrement dit la cathode creuse cylindrique et la chambre), une décharge s'allume. En régime CC, cette décharge luminescente est confinée dans la cathode creuse cylindrique. On distingue deux régions du plasma formé : la lueur négative quasi neutre et la très étroite

gaine sombre collée à la cathode. La chute de potentiel dans la gaine avoisine la différence de potentiel anode-cathode (V_d), en absence de colonne positive.

Les électrons présents initialement dans l'enceinte suffisent à ioniser quelques atomes et contribuent à l'allumage de la décharge. Les électrons quittant la cathode sont accélérés par le champ électrique radial E_r régnant dans la gaine cathodique, entrent dans la lueur négative avec une énergie correspondant au potentiel cathodique V_r (figure III.6). Plusieurs situations peuvent alors se présenter :

- **Les électrons ne subissent aucune collision**. Leur vitesse v_e est constante en traversant la lueur négative, diminue dans la gaine diamétralement opposée sous l'effet désormais répulsif du champ électrique radial et s'annule avant d'atteindre la paroi cathodique. Ils subissent de ce fait un renversement de direction dans la gaine symétrique opposée. Une partie des électrons peut ainsi effectuer plusieurs allers-retours d'un bord à l'autre de la cavité, phénomène connu comme 'effet de pendule' [6] (figure III.6). Ce mouvement est inefficace pour le maintien de la décharge.

Remarquons que dans cette situation, les trajectoires électroniques sont confondues avec le diamètre de la cathode. La probabilité de présence des électrons est maximale dans la zone centrale. On constate alors la formation d'un faisceau d'électrons centré sur l'axe de la cathode creuse. Ce faisceau apparaît très rapidement après le claquage de la décharge (< 1µs).

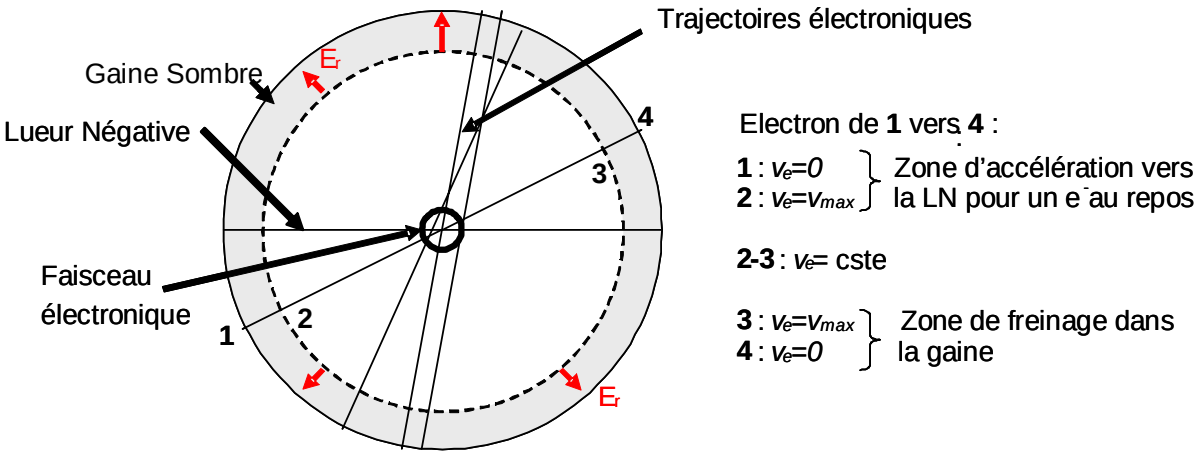

Fig. III.6 : Cathode creuse cylindrique (coupe).

- **Les électrons subissent des collisions inélastiques** et perdent leur énergie en ionisant ou en excitant des atomes neutres présents dans la décharge. Les collisions ionisantes produisent de nouveaux électrons dits secondaires ($v_e \sim 0$, E < 1eV). On assiste à un développement de l'ionisation par multiplication électronique dans le piège électrostatique de la cathode creuse et on observe une forte augmentation de la densité d'ions et de photons (phénomène d'avalanche électronique). La lueur négative devient alors une zone avec deux populations électroniques : des e^- thermiques ($v_e \sim 0$) et des e^- rapides (en sortie de gaine).

- **Les électrons subissent des collisions élastiques**. Leur vitesse v_e reste constante, mais leur direction varie. Les électrons acquièrent une vitesse dont une composante n'est plus affectée par le champ électrique radial.

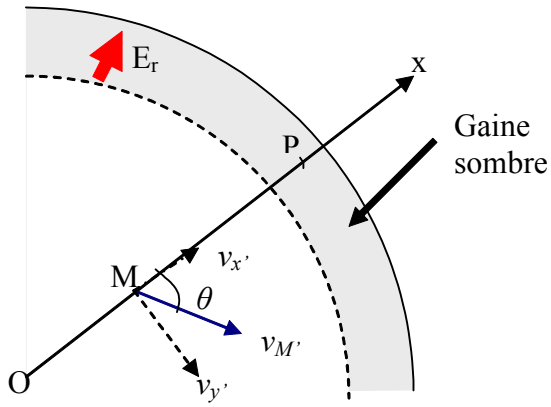

Fig. III.7 : Schéma d'une collision élastique dans la lueur négative de la cathode creuse.

Soit un électron avec une vitesse parallèle à (Ox) subissant une collision élastique au point M (figure III.7). La vitesse de l'électron v'_M après collision a plusieurs composantes $v'_x = v'_M \cos\theta$, $v'_y = v'_M \sin\theta$ et v'_z. Cette dernière composante v'_z qui n'est pas représentée sur la figure III.7 est responsable de la fuite des électrons vers l'extérieur de la cathode creuse. Au point P à l'intérieur de la gaine, la composante v'_x affectée par le champ électrique radial E_r s'annule. Cette vitesse est donc insuffisante pour vaincre la barrière de potentiel à la cathode crée par le champ électrique radial. La composante v_y' n'est en revanche pas affectée par le champ électrique. Ce processus permet aux électrons de gagner de l'énergie après une suite favorable de collisions élastiques.

Quant aux ions, le processus essentiel de perte en volume de leur énergie dans la gaine se fait par transfert de charge avec les atomes neutres. Les électrons et les ions migrent à travers la lueur négative par diffusion ambipolaire [7]. Les ions sont accélérés par le fort

champ électrique régnant dans la gaine. Dans la configuration de cathode creuse utilisée, la gaine étant réduite (de l'ordre de ou inférieure au libre parcours moyen des électrons), les ions qui tombent sur la cathode acquièrent la quasi-totalité de l'énergie de la gaine (90% ont des énergies comprises entre 0,8 et 0,95 eV_d [8]). Les ions frappent alors la surface de la cathode et créent la pulvérisation du métal qui vient alors se déposer sur la pointe.

III. 3.3 Etude des paramètres de la décharge

III. 3.3.1 Caractéristique courant-tension

Les premières mesures pour caractériser la décharge ont consisté à tracer des courbes courant-tension (I-V) pour différentes valeurs de pression afin de définir un ou plusieurs points de fonctionnement du réacteur. Nous noterons I_d et V_d le courant et la tension de décharge et P la pression de fonctionnement (Remarquons que les valeurs de pression correspondent à la plage d'utilisation du réacteur). Les caractéristiques obtenues avec le dispositif cathode creuse décrit sont présentées sur la figure III.8 (a).

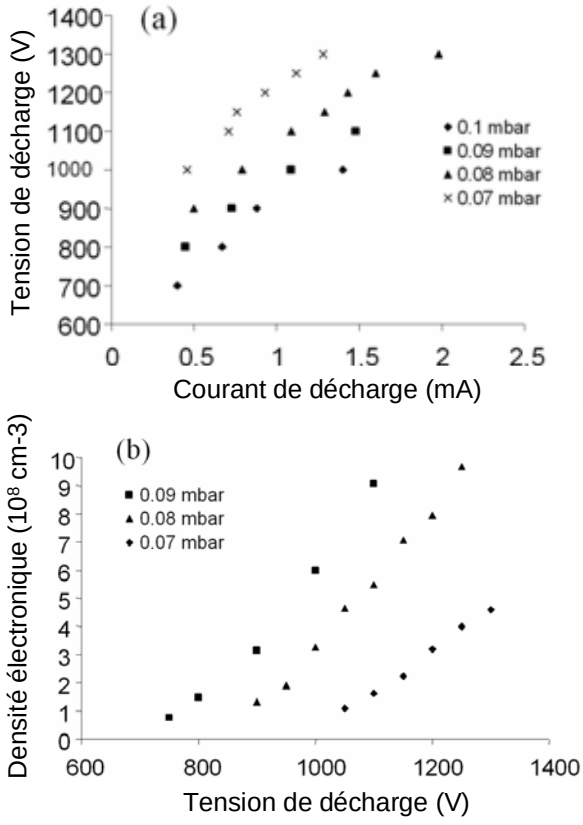

Fig. III.8 : (a) Caractéristique I(V) de la décharge, (b) densité électronique au sein de la cathode creuse en fonction de la tension de décharge.

Nous observons que pour un courant I_d fixé, la tension V_d augmente lors d'un abaissement de pression ; ou encore que pour une valeur de tension donnée, le courant de décharge I_d augmente lorsqu'on augmente la pression. Une explication de ce comportement est la suivante. Lors d'un abaissement de la pression, le nombre de collisions ionisantes subies par les électrons diminue également. Ceci entraîne une chute de la densité ionique (voir Fig. III.8 (b)) dans la lueur négative et donc une réduction du nombre d'ions frappant la cathode. La décharge compense ce manque par une augmentation de la chute de potentiel dans la gaine sombre.

III. 3.3.2 Densité électronique du plasma. Étude avec la sonde de Langmuir

Les paramètres du plasma tels que la densité électronique N_e et la température électronique T_e sont déterminés par la technique de sonde de Langmuir. L'annexe II revient en détail sur le principe de cette technique de diagnostic des plasmas. Les courbes résultats relatant l'évolution de la densité électronique en fonction de la tension de décharge V_d sont présentées sur la figure III.8 (b).

Nous observons que la densité électronique N_e croit avec l'augmentation de la tension de décharge pour une pression donnée. Une élévation de la tension de décharge va directement entraîner un accroissement du champ électrique radial présent dans la gaine (la chute de potentiel dans cette région avoisine la tension de décharge). Les électrons vont ainsi acquérir plus d'énergie dans cette zone du plasma et augmenter leur probabilité d'effectuer des collisions ionisantes.

En augmentant la pression d'argon, la décharge devient de plus en plus dense en électrons (et par conséquent en ions du fait de la quasi-neutralité du plasma, annexe I). Cette augmentation de la densité est due à la diminution du libre parcours moyen électronique et à l'augmentation du nombre de collisions ionisantes qui en résulte.

Après avoir expliqué et compris le fonctionnement de ce type de décharge, nous pouvons exposer les principes physiques qui sont exploités pour la réussite du procédé plasma dans la réalisation de nano-sonde SNOM.

III. 3.4 Principe du procédé plasma. Choix du point de fonctionnement

III. 3.4.1 Principe du nettoyage de surface par plasma

Venons à la métallisation de la pointe en vue de réaliser une nanosonde SNOM. L'extrémité de la fibre optique est isolée électriquement par son capillaire qui la maintient

centrée sur l'axe de la cathode creuse. Ainsi la pointe se charge négativement, à cause de la forte densité d'électrons au centre de la cathode creuse. Il en est de même pour les particules (résidus de gravure) présentes à sa surface. Ces particules sont liées à la pointe par des forces de Van der Waals qui restent faibles comparées aux forces Coulombiennes. Les particules sont donc facilement dégagées de la surface de la pointe par répulsion électrostatique et évacuées par le système de pompage de l'enceinte. On effectue ainsi l'étape de nettoyage.

III. 3.4.2 Principe de pulvérisation cathodique

Le principe du dépôt par pulvérisation cathodique est simple. Deux électrodes sont placées dans une enceinte, de préférence en acier, où règne une pression inférieure à la pression atmosphérique (~mbar). L'une des électrodes, la cathode, est constituée du matériau à déposer. Les parois de l'enceinte constituent souvent l'anode du système. Le plasma est généré en appliquant une tension électrique négative continue à la cathode. Ce plasma est constitué d'électrons libres et d'ions (Ar^+ dans le cas de l'argon), ainsi que d'atomes neutres excités (Ar*). Ces différentes particules interagissent au sein du plasma lors de collisions qui peuvent provoquer l'excitation ou l'ionisation des atomes ou ions. La luminosité du plasma provient de la désexcitation de ces atomes ou ions excités qui produit une émission de photons.

Le tension négative appliquée à la cathode attire les ions positifs du plasma qui sont accélérés et heurtent la cathode avec une forte énergie cinétique – on parle alors de bombardement. Les dépôts par pulvérisation ('sputtering') sont obtenus suite à ce bombardement ionique. Un transfert de quantité de mouvement se produit entre les ions-projectiles et les atomes de la cible-cathode. Ce transfert s'effectue généralement suivant un régime de cascades linéaires, qui peuvent, par redistribution de la quantité de mouvement transmettre une énergie cinétique suffisante à un atome de surface de la cathode avec l'impulsion orientée vers l'extérieur de la cathode, c'est-à-dire vers le plasma. Ainsi, des atomes du matériau constituant la cathode peuvent passer en phase gazeuse, sans avoir à chauffer la cathode, mais seulement en assurant son bombardement avec des ions efficaces. C'est en cela que le phénomène de pulvérisation se différentie de l'évaporation. Dans le cas d'une cathode métallique, la vapeur neutre ainsi créée va se déposer sur toutes les surfaces de l'enceinte, y compris sur le substrat qu'on veut métalliser. En approchant le substrat de la cathode, on capte la majeure partie de la vapeur. De plus, on peut contrôler le flux de vapeur métallique en jouant sur l'énergie des ions, sur la densité du plasma, ou sur la pression de décharge.

Dans notre dispositif, la cathode est creuse et cylindrique. La pointe constitue le substrat à recouvrir et elle est positionnée sur l'axe de cette cathode. Ainsi, le dépôt de la

vapeur métallique se réalise d'une manière uniforme autour de la fibre sans besoin de la faire tourner. On exploite donc l'efficacité de production du plasma d'une cathode creuse, mais aussi sa géométrie cylindrique, parfaitement adaptée à notre situation, tout en simplifiant le système par rapport à l'évaporation thermique.

III. 3.4.3 Point de fonctionnement

Avant l'observation des dépôts au microscope électronique à balayage (MEB), l'étude paramétrique du plasma réalisée (section III.2.3) nous a permis de présélectionner deux points de fonctionnement, un pour le nettoyage et l'autre pour le dépôt métallique sur les pointes. A l'examen des courbes précédentes, la plage de fonctionnement du réacteur s'étend de 6.10^{-2} mbar à 0.1 mbar (la limite supérieure étant imposée par la stabilité de la décharge (fluctuations, présences d'arcs…), la limite inférieure est elle dépendante de l'allumage même de la décharge ($V_d < 1,5$ kV)).

Une valeur de pression a été sélectionnée dans cet intervalle. Ainsi les dépôts d'argent sur les pointes gravées ont donc été opérés à des pressions d'argon de 9.10^{-2} mbar pour des tensions de décharge ~1000 V, garantissant une haute densité électronique (figure III.8 (b)). Par conséquent, cette condition assure aussi une forte densité ionique qui entraîne une pulvérisation efficace du matériau cathodique.

Quant à l'effet de nettoyage par faisceau électronique, un autre point de fonctionnement est nécessaire. En effet, la pulvérisation cathodique ne doit alors pas être le phénomène prédominant. La pression de décharge est également fixée à 9.10^{-2} mbar, mais la tension de décharge est abaissée à 800 V pour obtenir un plasma de faible densité électronique (figure III.8 (b)).

Observons maintenant les résultats de ce traitement plasma sur les pointes.

III. 3.5 Résultats de nettoyage et de dépôt métallique

III. 3.5.1 Nettoyage plasma

Comme nous l'avons évoqué précédemment, ce nettoyage est rendu possible grâce au faisceau électronique se formant sur l'axe de la cathode creuse (figure III.9). Les particules à la surface de la pointe sont ici dégagées par répulsion coulombienne.

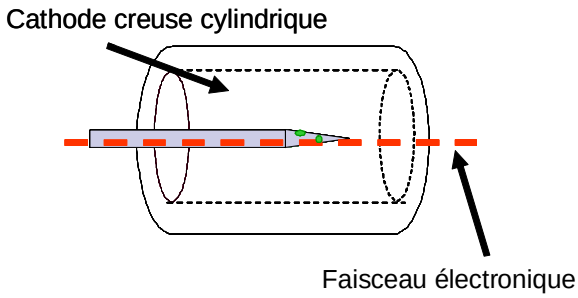

Fig. III.9 : Schéma de principe du nettoyage. La pointe est positionnée dans une zone de haute densité électronique (faisceau électronique) située sur l'axe de la cathode creuse cylindrique.

La figure III.10 montre des micrographies MEB d'une même pointe (a) avant et (b) après nettoyage par traitement plasma. La pression de décharge est de 9.10^{-2} mbar, la tension de décharge 800 V et le temps de décharge de 4 minutes environ.

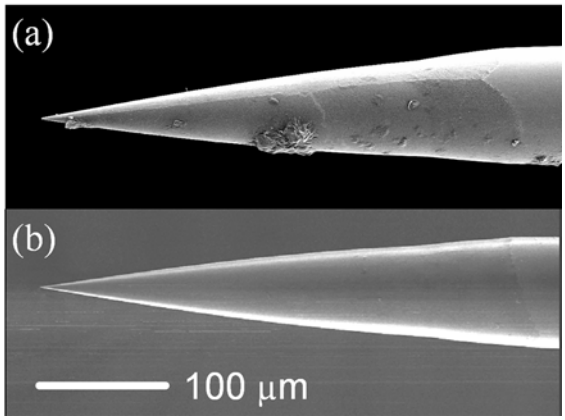

Fig. III.10 : Micrographies MEB de la pointe (a) avant et (b) après nettoyage sous le faisceau électronique.

Une fois le nettoyage terminé, sans remise à l'air, nous enchaînons avec l'étape suivante de métallisation par pulvérisation en augmentant uniquement la tension de décharge.

III. 3.5.2 Métallisation par pulvérisation cathodique

Au regard de l'étude paramétrique de la décharge, nous avons choisi, comme indiqué dans la sous-section III.2.4.3, d'effectuer les dépôts d'argent à une tension de décharge de 1000 V.

Afin d'obtenir des dépôts opaques, ultra-minces et de faible rugosité, nous avons effectué une étude granulométrique des dépôts obtenus en fonction de la pression de décharge.

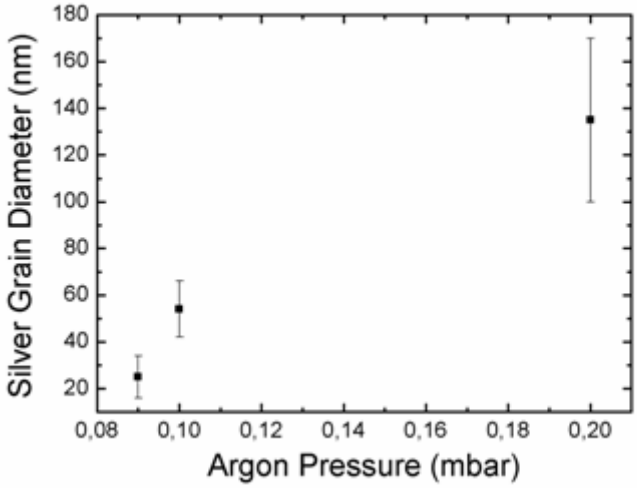

Fig. III.11 : Evolution de la dimension des grains d'argent en fonction de la pression d'argon.

Nous pouvons constater sur la figure III.11 que la taille des grains métalliques augmente exponentiellement avec la pression d'argon. Pour une pression de 9.10^{-2}, la dimension des grains est homogène ; leur diamètre est inférieur à 30 nm.

Rappelons que la pression de décharge est limitée en amont par sa capacité même d'allumage sous 8.10^{-2} mbar où il devient difficile de claquer le gaz, et en aval par une présence trop importante d'arcs électriques pour une pression supérieure à 2.10^{-1} mbar. La présence d'un arc électrique vient créer un effet thermique évaporant de grosses bouffées métalliques (micro-gouttelettes) et contrant totalement le dépôt par pulvérisation cathodique. Les grains métalliques qui viennent alors se déposer peuvent avoir une taille micrométrique rendant totalement inutilisable la sonde.

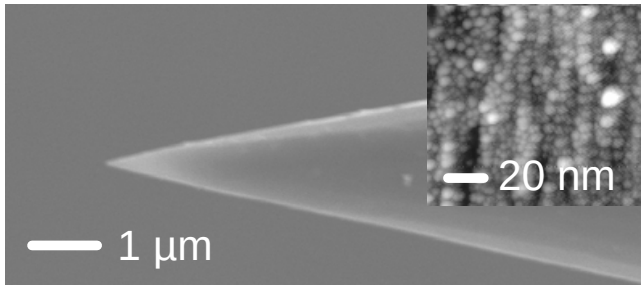

Fig. III.12 : Micrographie MEB d'une pointe métallisée par pulvérisation cathodique. Dans l'insert, image AFM du dépôt d'argent sur la pointe.

La figure III.12 présente explicitement une pointe métallisée par pulvérisation cathodique. A cette échelle, la couche d'argent n'est pas détectable au MEB. Elle apparaît lisse et sans structure détectable. Les grains deviennent visibles sur l'image AFM présentée en

détail sur la figure III.12. Le dépôt est très compact et une analyse granulométrique a démontré que la rugosité de surface est typiquement inférieure à 5 nm.

Pour l'application en champ proche optique, une opacité totale est bien sûr nécessaire. Le temps de dépôt pour y parvenir est de 20 min. La vitesse de dépôt est faible par procédé plasma, ce qui permet une maîtrise des paramètres en temps réel. L'épaisseur du film métallique obtenu est alors inférieure à 100 nm. L'opacité est testée en injectant un laser à faible puissance dans la pointe métallisée, les détails de ce test qualitatif sont donnés dans la section III.4.2.1.

III. 4 OUVERTURE PAR DECHARGE ELECTRIQUE FILAMENTAIRE

III. 4.1 Dispositif expérimental

L'étape finale du procédé IMN est la formation d'une nano-ouverture à l'extrémité de la pointe métallisée. La nano-ouverture est contrôlée avec une décharge électrique localisée dans une configuration pointe-plan. La pointe, une fois nettoyée et métallisée, est ensuite positionnée sous vide face à une électrode plane en acier à l'aide d'une vis micrométrique. La pointe précédemment isolée à l'aide du capillaire est actuellement polarisée avec une haute tension continue négative (figure III.13) ; la pointe constitue donc la cathode du système. La distance entre l'extrémité de la pointe et le plan, ou gap, est précisément mesurée à l'aide d'un monoculaire à travers l'une des fenêtres du réacteur.

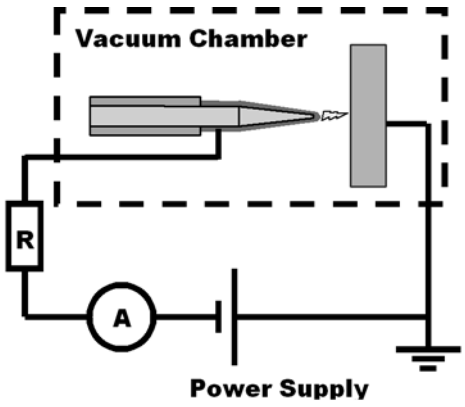

Fig. III.13 : Schéma du dispositif d'ouverture par décharge électrique filamentaire entre la pointe polarisée et l'électrode-plan de masse.

III. 4.2 Etude paramétrique de la décharge

La figure III.14 résume l'étude paramétrique en présentant le courant de décharge en fonction de la distance pointe-plan pour deux pressions d'argon. Pendant l'expérimentation, la tension de décharge est fixée à 700 V.

Pour une pression inférieure ou égale à 4 mbar, quelque soit la distance pointe-plan, une décharge luminescente (lueur négative) se développe tout autour de la pointe cathode. La tension de cette décharge autoentretenue s'ajuste alors à 300 V.

Pour une pression de 9 mbar, deux modes de plasma caractérisés par des tensions de décharges différentes sont observables. Tout d'abord, une décharge autoentretenue confinée au voisinage de la cathode se développe à faible tension (~ 300 V), pour de larges gaps ou pour des courants de décharges élevés (figure III.14, ligne pointillée). Ensuite, le claquage du gaz en décharge couronne entraîne la formation d'une micro-étincelle (filament) entre les deux électrodes (pointe et plan) pour de faibles gaps (distance inférieure à 600 µm), pour une tension de décharge deux fois plus importante (~ 700 V) (figure III.14, ligne continue).

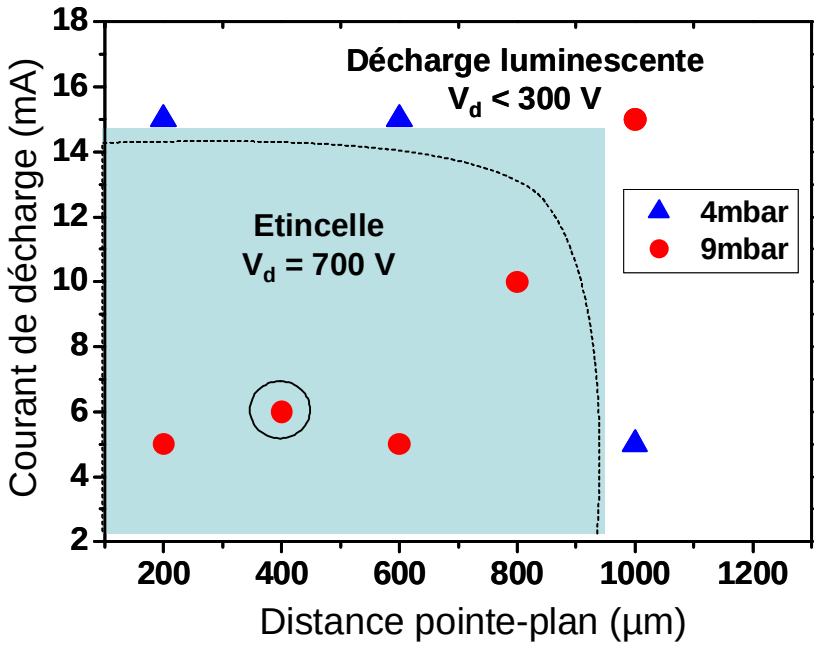

Fig. III.14 : Courant de décharge en fonction de la distance pointe-plan pour différentes pressions d'argon. Deux modes de décharges sont visibles, la décharge luminescente (glow discharge) en ligne pointillée et le régime de micro-étincelle (spark) en ligne continue.

Notons que pour une distance inter-électrodes supérieure à 400 µm, la micro-étincelle détruit la couche métallique de la pointe sur plusieurs microns. Le même comportement est observé pour de fortes pressions (p > 25 mbar).

III. 4.3 Simulation numérique de l'effet de pointe

La figure III.15 montre la répartition du champ électromagnétique dans le vide entre les deux électrodes (le plan et la pointe). Nous avons effectué ces calculs en environnement COMSOL, dans les conditions optimales mises en exergue par l'étude paramétrique ; à savoir, une tension à la cathode de 700 V et une distance inter électrodes de 400 µm. Au vue des micrographies MEB de pointes métallisées, la géométrie typique de la pointe utilisée est la suivante : un rayon de courbure à l'extrémité de 150 nm, un angle au sommet du cône de 30°.

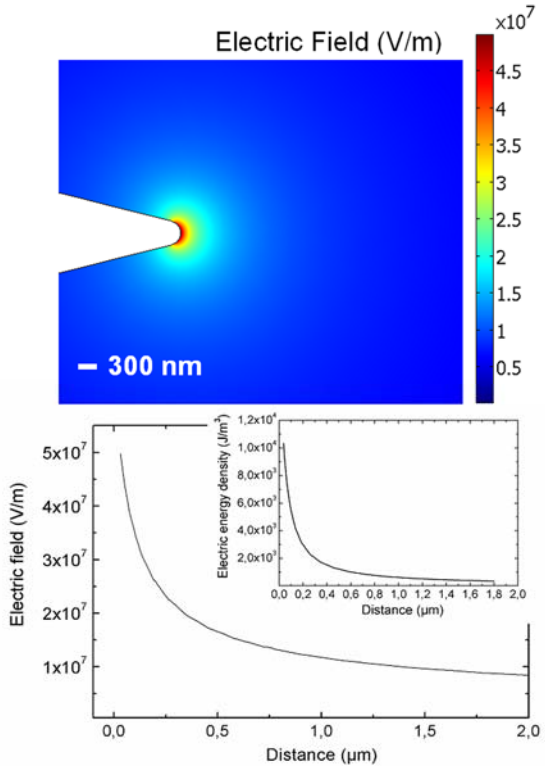

Fig. III.15 : Simulations numériques du champ électrique et de la densité d'énergie au voisinage de la pointe métallisée.

A l'extrémité de la pointe, le champ électrique est fortement exalté et atteint 5.10^7 V/m. La densité d'énergie, qui décroît hyperboliquement de l'apex de la pointe au plan électriquement neutre, est suffisamment importante pour déclancher le processus d'ionisation du plasma à proximité de la cathode. Aux conditions de pression et de distance adéquates, une micro-étincelle ionique est donc focalisée par ce champ électrique exalté à l'extrémité de la pointe. De ce fait, la fine couche métallique au bout de l'apex est pulvérisée, l'argent est alors supprimé uniquement là où la micro-étincelle est amarrée à la pointe. Une telle micro-étincelle dans cette configuration pointe-plan peut créer une ouverture nanométrique à l'extrémité de l'apex.

III. 4.4 Résultats d'ouvertures

La figure III.16 montre une nano-ouverture typique de 50 nm de diamètre, réalisée sous une pression de 9 mbar, V_d = 700 V et un gap de 400 µm. L'ouverture, mieux visible sur l'image en électrons rétro-diffusés, est bien définie et circulaire.

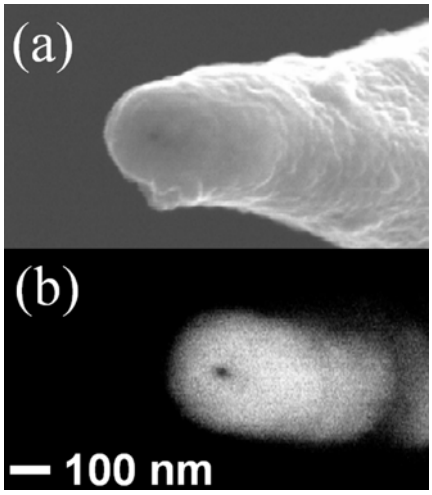

Fig. III.16 : Micrographies MEB de l'ouverture créée par micro-étincelle, (a) image en électrons secondaire, (b) image en électrons rétro-diffusés.

La reproductibilité de cette technique, une fois le point de fonctionnement maîtrisé, est estimée à plus de 50%.

Cette méthode par micro-étincelle est très attractive puisqu'elle permet d'éliminer beaucoup de problèmes relatifs aux autres techniques de formation. Tout d'abord, cette technique ne nécessite pas de contact entre la pointe et une surface contrairement aux méthodes déjà évoquées au chapitre précédent (à savoir l'ouverture par poinçonnage, l'érosion électrolytique, la nano-indentation), et permet donc de limiter fortement la casse de sondes. Notons que l'utilisation d'une impulsion électrique pour ouvrir des pointes pyramidales à l'extrémité de levier a été proposée par Luo, mais une nouvelle fois dans une configuration de contact physique entre les deux électrodes [9]. Il existe bien sûr une technique sans contact qui utilise le FIB comme indiqué dans l'état de l'art (section II.1.3.2), mais son inconvénient réside dans son prix très élevé.

Plus généralement, grâce à ce procédé plasma, les étapes de nettoyage, métallisation et ouverture par micro-étincelle sont enchaînées *in situ* sans rompre le vide de l'enceinte, esquivant ainsi toute pollution de surface. Ceci limite également trop de manipulations de la part de l'expérimentateur qui multiplient le risque de casse.

III. 5 CARACTERISATION DES SONDES

Le procédé de fabrication de nano-sondes décrit dans ce chapitre est rendu fiable en évaluant partiellement les performances des sondes au cours des différentes étapes de leur fabrication, avant que celles-ci ne soient implantées au microscope SNOM. Les prochains paragraphes traitent des différentes méthodes utilisées pour contrôler la qualité des sondes. La validation finale des performances des nano-sondes, lors de leur exploitation pour acquérir des images optiques en champ proche, est développée au prochain chapitre IV.

III. 5.1 Caractérisation *a posteriori* au microscope

Le moyen de caractérisation habituel utilisé jusqu'à présent dans ce chapitre pour présenter les résultats a été le microscope électronique à balayage (MEB). C'est de cette façon que les sondes ont pu être évaluées d'un point de vue morphologique dans les paragraphes précédents (état de surface, dimension de la pointe, angle du cône, taille des grains métalliques, taille de l'ouverture). Soulignons qu'il a été alors nécessaire d'utiliser le MEB au mieux de sa résolution. Une autre microscopie intéressante est l'AFM ; elle permet d'imager des objets de dimensions plus réduites, d'effectuer une étude de rugosité de surface. Nous l'avons donc utilisée pour réaliser une étude granulométrique plus fine.

Cependant, l'utilisation de microscopes tels que le MEB ou l'AFM ne permet plus la réutilisation des sondes imagées. L'étude paramétrique est donc très longue et coûteuse. Ainsi, une fois l'étape considérée reproductible, nous supposons par la suite que toutes les sondes réalisées dans les mêmes conditions ont les mêmes caractéristiques. Il est toutefois utile de temps à autre de contrôler une nouvelle fois l'étape considérée en effectuant un test témoin au MEB ou AFM sur une petite partie des pointes fabriquées.

Concernant la première étape de gravure (section III.1), nous avons pu constater que la forte reproductibilité de la technique avec les fibres multimodes AFS 105/125Y et les monodes FS-SN-3224 permet de se limiter à un contrôle sous microscope optique classique avec grossissement ×200 (Figure III.17).

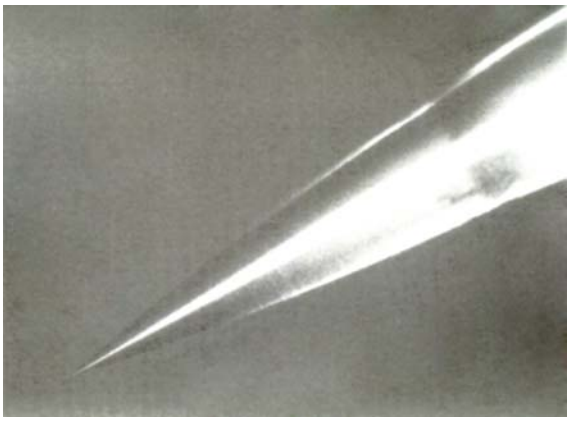

Figure III.17 : Micrographie optique (×200) d'une pointe après étape de gravure.

La résolution ne permet pas de visualiser le rayon de courbure à l'extrémité mais nous avons vérifié que les pointes régulières à cette échelle micrométrique se finissent dans 99 % des cas par une extrémité inférieure à 50 nm. Ce contrôle rapide permet d'éliminer efficacement les mauvaises pointes avant l'étape suivante de métallisation.

III. 5.2 Caractérisation optique

III. 5.2.1 Opacité et effet thermique

L'opacité des pointes métallisées est tout d'abord vérifiée avant l'étape de formation de l'ouverture en injectant un laser dans la fibre et en visualisant l'extrémité de la pointe sous un microscope optique classique. Le laser utilisé pour cette caractérisation est un laser YAG doublé en fréquence (532 nm) ; la puissance injectée varie de 1 à 90 mW. La figure III.18 expose des micrographies optiques de pointes effilées.

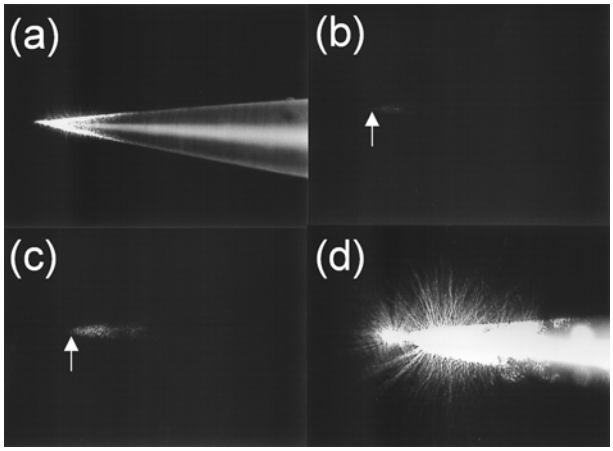

Fig. III.18 : Micrographies optiques des pointes. (a) émission de la pointe avant le dépôt métallique d'argent, (b) après métallisation par pulvérisation et une puissance de 15 mW injectée, (c) puis une puissance de 82 mW, (d) après métallisation par évaporation thermique et une puissance injectée de 15 mW.

La figure III.18 (a) montre la pointe avant métallisation. Sur la figure III.18 (b), la pointe est métallisée par pulvérisation plasma et la puissance laser injectée est de 15 mW. L'extrémité de la pointe est indiquée sur l'image par une flèche. La pointe parait totalement opaque à cette échelle. C'est le résultat d'une gravure lisse et d'un dépôt compact par pulvérisation.

La figure III.18 (d) montre une mauvaise pointe métallisée par évaporation thermique avec une puissance injectée de seulement 15 mW. Il s'agit ici d'une pointe métallisée sous une pression résiduelle élevée (~ 7.10^{-6} mbar) comme nous avons vu sur la figure II.6 du précédent chapitre, les grains peuvent ici atteindre 1 µm et ne peuvent pas garantir l'opacité désirée.

Lorsque le film métallique est hermétique à la lumière, la puissance injectée est cependant limitée par des effets thermiques qui peuvent provoquer des dommages à l'apex. Ces échauffements, dus à l'absorption de la lumière par le métal, entraînent une destruction totale de la pointe par un décollement du film d'argent. Nous avons vu que pour une puissance injectée de 15 mW, la pointe sur la figure III.18 (b) ne présente pas de fuite de lumière. Au dessus de 15 mW, la couche métallique commence à se disloquer ; la figure III.18 (c) montre un exemple de destruction thermique irréversible avec une puissance injectée de 82 mW.

La figure III.19 montre plus précisément cette destruction thermique. Nous avons ici tracé la puissance transmise par une pointe bien métallisée et opaque en fonction de la puissance injectée. Nous pouvons voir qu'avec seulement 2 mW injecté dans la pointe, sont détectés en sortie quelques dizaines de nW qui étaient imperceptibles sous le microscope optique.

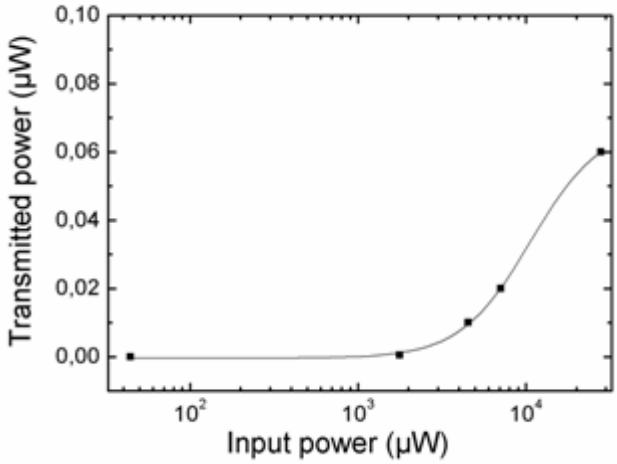

Fig. III.19 : Puissance transmise par une pointe initialement opaque en fonction de la puissance laser injecté.

Il faut noter que l'argent possède une température de fusion bien plus élevée que l'aluminium généralement utilisé dans la réalisation des sondes SNOM (660°C pour Al contre 960°C pour Ag). L'argent offre donc une meilleure résistance thermique aux sondes, même si la destruction du métal semble se produire quelques centaines de degrés au dessous de la température de fusion [10]. Notons qu'il a été montré que l'utilisation d'une couche d'adhésion (Cr ou Ti) avant la métallisation à l'aluminium permettait de contourner ce problème de résistance thermique en augmentant de manière significative le seuil de destruction des sondes [11]. Plusieurs études concernent les effets thermiques mis en jeu dans les sondes SNOM, avec notamment la mesure expérimentale avec thermocouple du profil de température dans la couche métallique en fonction de la distance à la pointe [12-14].

Pour une utilisation des sondes SNOM en mode illumination, la puissance laser est donc très fortement limitée ; il est délicat, vu l'échauffement au niveau de l'apex, de travailler avec des puissances supérieures à quelques milliwatts. Ajouter à cela le faible coefficient de transmission des sondes SNOM (~ 10^{-4} – 10^{-5}), il est difficile d'envisager des expériences de spectroscopie à effet non résonant (notamment Raman), vu la faible quantité de signal mis en jeu. Il faut également noter que l'échauffement peut modifier la taille de la sonde et perturber le signal topographique, donc l'asservissement si celui-ci repose sur la détection des forces de cisaillement entre la pointe et l'échantillon.

Pour une utilisation des sondes en monde collection le problème d'échauffement ne se présente plus. La puissance lumineuse n'est pas confinée dans l'apex, et une bonne géométrie du système SNOM peut considérablement limiter les effets thermiques sur la pointe.

III. 5.2.2 Profil angulaire d'émission des sondes et coefficient de transmission

L'examen du faisceau émis par la sonde, notamment grâce au profil d'émission angulaire de la sonde, permet également d'éliminer les sondes trop défectueuses, et surtout de comparer l'efficacité des deux techniques de métallisation.

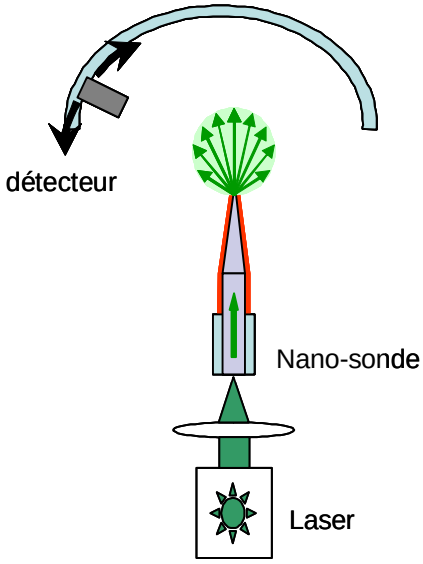

Fig. III.20 : Schéma du dispositif de collection du profil d'émission angulaire de la sonde.

Le profil d'émission de la sonde donne également des informations sur la qualité du dépôt métallique. Une lumière blanche* est injectée dans la fibre-pointe et la distribution angulaire de l'intensité transmise par la sonde est collectée en champ lointain par un photomultiplicateur fixé sur un goniomètre (figure III.20).

Les pointes sont métallisées et ouvertes bien que ce ne soit pas la qualité de l'ouverture qui soit testée ici. Ce test est effectué avec des fibres optiques multimodes ; la zone d'interaction entre le cœur porteur du signal lumineux et le revêtement métallique est alors importante.

Sur la figure III.21, la courbe marquée par des cercles correspond à une pointe métallisée par pulvérisation plasma ; celle avec des carrés fait référence à une pointe métallisée par évaporation thermique d'argent à une pression de 7.10^{-6} mbar (figure II.6 (b) du chapitre II).

* Le choix d'une lumière blanche est justifié par une mauvaise stabilité temporelle des lasers mis à disposition au moment même de ces manipulations.

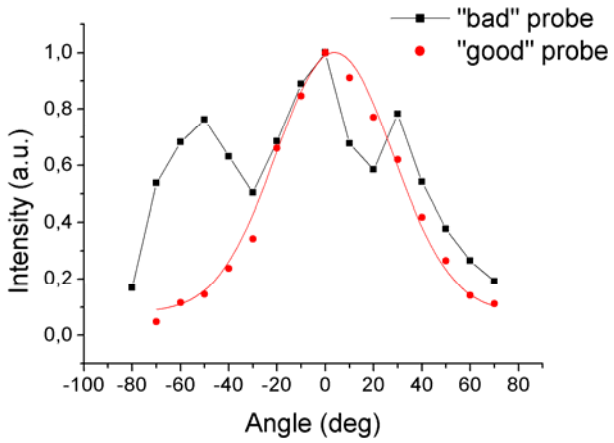

Fig. III.21 : Profil d'émission angulaire de sondes. L'intensité émise par la sonde est collectée en champ lointain avec une pointe métallisée par pulvérisation (■ - « good probe »), et une pointe métallisée par évaporation thermique (● - « bad probe »).

Comme nous pouvons voir sur la figure III.21, une sonde avec un revêtement métallique opaque tout le long du cône présente un profil d'émission angulaire très régulier, ceci en contraste avec une « mauvaise » pointe qui présente des fuites de lumière à travers la couche métallique. Ce résultat met en relief la grande qualité du dépôt métallique obtenu par pulvérisation plasma.

La littérature indique qu'il est également possible, avec ce profil angulaire d'émission en champ lointain, de déterminer la taille de l'ouverture nanométrique [15, 16]; il faut alors relier la largeur à mi-hauteur de la lorentzienne du profil à la taille de l'ouverture. Nous avons obtenu des résultats prometteurs sur des dimensions d'ouvertures micrométriques, mais la diffraction par des ouvertures inférieures à la demi longueur d'onde est difficilement mesurable avec une méthode classique. Notre détection en champ lointain n'est pas suffisamment sensible pour détecter la lumière émise par la sonde à faible puissance d'injection. Ce test fut donc malheureusement abandonné.

L'évaluation la plus sûre de la qualité de l'ouverture est donnée par l'analyse d'images SNOM d'objets tests dotés de structures fines sub-longueurs d'onde. Dans ce cas le critère de qualité est la résolution optique de l'image. Pour se faire, les particules fluorescentes constituent un bon test de résolution optique puisqu'il est plus facile de découpler les images optiques de la topographie. Tous les aspects concernant les capacités d'imagerie des sondes réalisées, donc la qualité même des ouvertures, sont abordés dans le prochain chapitre IV relatif aux résultats obtenus avec le SNOM.

III. 6 BILAN SUR LE PROCEDE PROPOSE

Le procédé proposé apporte amélioration et innovation dans la réalisation de nano-sondes SNOM.

La première étape, gravure chimique sous gaine de substitution, permet l'obtention d'une pointe effilée à géométrie parfaitement reproductible. L'angle du cône obtenu est de 25° pour les fibres multimodes, de 30 à 40° pour les monomodes testées ; pour ces deux types de fibres, la longueur de la pointe est de 400 µm, le rayon de courbure à l'extrémité inférieur à 50 nm.

Les trois dernières étapes, enchaînées *in situ* dans un réacteur plasma spécialement développé à cet effet, offrent le nettoyage de la pointe par répulsion coulombienne, la production d'une film mince ultra compact et opaque par pulvérisation, et pour finir la réalisation d'une nano-ouverture grâce à la micro étincelle auto-alignée. Des ouvertures transmissives de moins de 100 nm de diamètre peuvent ainsi être réalisées.

Nous avons mis en évidence la qualité de ces sondes par le biais de caractérisations optiques simples, une comparaison directe entre les dépôt obtenus par évaporation thermique et par pulvérisation cathodique a clairement montré l'intérêt d'utiliser le nouveau procédé plasma.

Le prochain chapitre expose les capacités d'imagerie en champ proche des nano-sondes.

[1] T. M. Minea, G. Ollivier, G. Louarn, M. Chaigneau, « Nanometric emitter/receiver guides » International Patent Publication WO/2006/131639 (filed December 14, 2006).
[2] M. Chaigneau, G. Ollivier, T. M. Minea and G. Louarn, Rev. Sci. Instrum 77, 103702 (2006).
[3] M. Chaigneau, G. Louarn, T. M. Minea, Appl. Phys. Lett., acceptée (2007).
[4] Kuo Y.S., Bunshah R.F., Okrent D., J. Vac. Sci. Technol. A4 397 (1986).
[5] Bradley J.W., Surface and Coatings Technology 120-121, 697 (1999).
[6] Bardos L., Barankova H., Lebedev Y.A., Surface and Coatings Technology 163-164, 654 (2003).
[7] Koch H., Eichler H.J., J. Apll. Phys., 54(9), 4939 (1983).
[8] Bondarenko A.V., Sov. Phys. Tech. Phys., 21(12), 1497 (1979).
[9] K. Luo, Z. Shi, J. Lai, A. Majumdar, Appl. Phys. Lett. 68, 325 (1996).
[10] M. Stähelin, M. A. Bopp, G. Tarrach, A. J. Meixner, I. Zschokke-Gränacher, Appl. Phys. Lett. 68, 2603 (1996).
[11] R. M. Stöckle, N. Schaller, V. Deckert, C. Fokas, R. Zenobi, J. Microsc. 194, 378 (1999).
[12] A. H. La Rosa, B. I. Yakobson, H. D. Hallen, Appl. Phys. Lett. 67, 2597 (1995).
[13] P. G. Gucciardi, M. Colocci, M. Labardi, M. Allegrini, Appl. Phys. Lett. 75, 3408 (1999).
[14] N. E. Dickenson, E. S. Erickson, O. L. Mooren, R. C. Dunn, Rev. Sci. Instrum. 78, 053712 (2007).
[15] C. Obermüller, K. Karrai, Appl. Phys. Lett. 67, 3408 (1995).
[16] S. Seebacher, W. Osten, V.P. Veiko, N. B. Voznessenski, Opt. Laser Eng. 36, 451 (2001).

Chapitre IV

Microscopie et spectroscopie en champ proche optique

IV. 1 INTRODUCTION

Après la fabrication détaillée des nano-sondes dans les deux chapitres précédents, nous présentons dans ce chapitre leur utilisation en microscopie et spectroscopie en champ proche optique. Tout d'abord nous détaillons les différentes configurations existantes en microscopie en champ proche optique, avant de décrire le dispositif expérimental utilisé. Nous montrons ensuite les résultats expérimentaux, avec notamment l'influence de la nature de la fibre et de la nano-ouverture sur la formation des images de champ proche. La capacité de résolution spatiale de notre système est également évaluée. Le chapitre se termine par quelques résultats de spectroscopie Raman en champ proche.

IV. 2 DIFFERENTES CONFIGURATIONS EN MICROSCOPIE OPTIQUE EN CHAMP PROCHE

IV. 2.1 Principe de base du SNOM

Le principe de fonctionnement du SNOM est basé sur la détection des ondes évanescentes situées au voisinage de la surface de l'échantillon, comme nous l'avons précisé au premier chapitre. Nous avons vu au chapitre I que ces ondes, non propagatives, sont indétectables par les méthodes traditionnelles de microscopie optique. Elles comportent des informations relatives aux hautes fréquences spatiales de l'objet et restent confinées près de la surface dans une zone appelée le champ proche optique.

Pour détecter ces informations sub-longueur d'onde, plusieurs configurations sont envisageables : venir éclairer la surface par des ondes homogènes progressives qui, par diffraction sur l'objet, vont générer des ondes évanescentes, ou l'inverse, éclairer la surface par des ondes évanescentes, qui diffractées donneront naissance à des ondes homogènes. Dans les deux cas, il est nécessaire d'utiliser une nano-ouverture pour convertir les ondes homogènes en ondes évanescentes et vice versa. Une autre possibilité est d'utiliser un objet effilé de très petite taille diffusant localement le champ proche et jouant le rôle de convertisseur onde propagative- onde évanescente. Quelle soit donc ouverte ou non, le SNOM utilise une sonde de taille inférieure à la longueur d'onde, celle-ci joue le rôle soit d'une source localisée, soit d'un détecteur local.

Les ondes évanescentes véhiculant l'information relative aux petites dimensions de l'objet ont des profondeurs de pénétration très faible (inférieur à 100 nm), il est donc nécessaire d'approcher la sonde le plus près possible de la surface. Les deux éléments principaux d'un SNOM sont donc la nature de la sonde et le système d'approche permettant de gérer la distance à la surface.

IV. 2.2 Différents types de sonde

La sonde peut fonctionner comme une nano-source (mode illumination) ou comme un nano-détecteur (mode collection). On utilise dans ce dernier cas la dénomination *SNOM à ouverture*, approche qui reprend le concept d'origine imaginé par Synge [1]. Depuis la proposition de Betzig en 1991 [2], il est de plus en plus courant d'utiliser comme sonde une fibre optique effilée, métallisée, avec une nano-ouverture à l'extrémité de la pointe.

La sonde peut aussi jouer le rôle d'un nano-objet diffusant ; dans ce cas elle est constituée d'un matériau homogène (métal, semi-conducteur ou diélectrique). On parle alors de *SNOM sans ouverture*. La famille des sondes diffusantes regroupe toutes les sondes homogènes chimiquement ; on peut y retrouver les pointes de fibres optiques effilées (non métallisées) et les sondes utilisées généralement en microscopie à sonde locale (AFM et STM). Les pointes métalliques ou semi-conductrices sont pour la plupart disponibles commercialement à faible coût. Cet avantage par rapport aux sondes à ouverture aurait pu faire que le SNOM à ouverture soit supplanté par le SNOM sans ouverture. En pratique, l'inconvénient majeur des sondes sans ouverture vient du fait que le signal de faible intensité provenant des ondes évanescentes converties doit être extrait du fond lumineux continu difficile à éliminer.

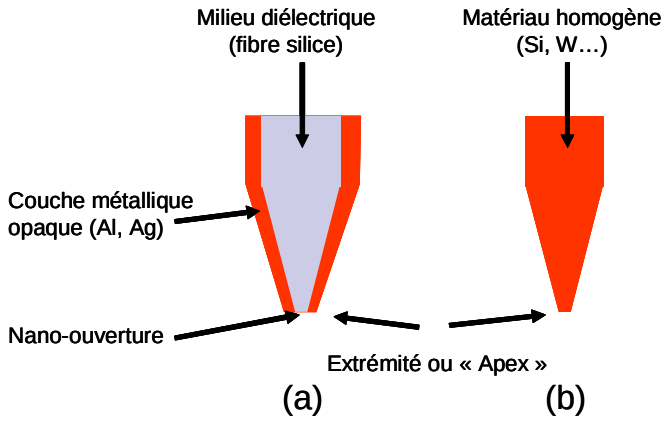

Fig. IV.1 : Schéma des deux principaux types de sonde en SNOM, (a) sonde à ouverture (fibre optique métallisée), (b) sonde sans ouverture (matériau homogène), d'après [3].

IV. 2.3 Régulation de la distance pointe-échantillon

IV. 2.3.1 Modes de balayage

Le SNOM, comme tout autre technique SPM (SPM : Scanning Probe Microscope), nécessite le positionnement de la nano-sonde au très près de la surface de l'échantillon. Seule la nature de l'interaction entre la sonde et la surface diffère d'un SPM à un autre, dans le cas du SNOM cette interaction est lumineuse (électromagnétique, généralement dans la gamme

du visible). Des tubes piézoélectriques permettent par de très faibles déplacements (jusqu'à une fraction de nanomètre) de positionner et de maintenir la sonde dans le champ proche, mais aussi d'assurer le balayage de la surface pour la formation de l'image. Dans le cas d'un asservissement, aspect que nous allons détailler ici, une consigne préalablement fixée par l'utilisateur permet au contrôleur électronique d'ajuster la position de la sonde au dessus de l'échantillon en corrigeant le signal d'erreur (erreur = signal – consigne).

Il existe trois modes de balayage en SNOM, qui sont détaillés par la suite. Les deux principaux, qui sont utilisés dans les travaux de ce chapitre, sont schématisés sur la figure suivante IV.2.

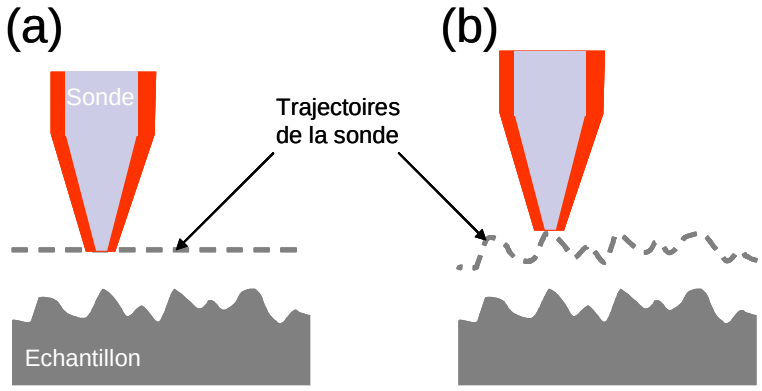

Fig. IV.2 : Modes de balayage du SNOM. (a) fonctionnement en mode hauteur constante, (b) en mode distance constante.

(i) Le **mode à hauteur constante**, où la pointe se déplace dans un plan parallèle au plan moyen de la surface de l'échantillon. La distance sonde - échantillon varie donc avec la topographie de ce dernier. Ce mode permet de réaliser une cartographie du champ électromagnétique généré en surface de l'échantillon, et de ce fait, il est généralement utilisé par les théoriciens. L'analyse des images est ici plus simple puisque il y a peu de sources d'artefacts provenant de la topographie sur l'image optique finale. Cependant l'inconvénient majeur en pratique reste le fait que ce mode n'est utilisable que pour des échantillons présentant une faible rugosité, ceci afin de minimiser les risques de destruction de la sonde par contact avec la surface.

(ii) Le **mode à distance constante** qui utilise un asservissement pour garder l'intensité de la grandeur d'interaction détectée égale à une consigne fixée. Il s'agit généralement d'une régulation de type « Shear-force » basée sur une interaction des forces de cisaillements, ou bien d'une régulation de type AFM basée sur des forces atomiques. Dans ces deux cas, les forces mises en jeu sont directement fonction de la topographie de l'échantillon. Ceci permet un balayage de la sonde qui suit le relief de l'échantillon. Ce mode est adapté à la visualisation des surfaces plus rugueuses sans risque pour la sonde. Mais l'analyse des images

optiques est alors compliquée puisque les variations d'intensité du champ évanescent peuvent être partiellement dues aux déplacements verticaux de la sonde, produisant ainsi des artefacts, voire des images totalement « fantômes ». Néanmoins, ce mode transforme le SNOM en un système hybride capable de réaliser simultanément une image purement topographique avec la détection de ces forces de cisaillement et une image optique sub-longueur d'onde.

(iii) Le **mode à intensité constante**, est identique au précédent, excepté que l'asservissement est fixé sur l'intensité lumineuse détectée par la sonde. Le trajet que suit la sonde peut alors être très différent de la topographie puisque que les variations d'intensité dépendent de la nature physico-chimique de l'échantillon ou de multiples paramètres décrivant l'onde électromagnétique incidente (polarisation, longueur d'onde…). Cet asservissement optique par détection des ondes évanescentes est utilisé dans les configurations PSTM ou STOM (PSTM : Photon Scanning Tunneling Microscopy ; STOM : Scanning Tunneling Optical Microscopy), où l'on n'utilise plus à proprement parler le terme SNOM. Comme dans le mode à hauteur constante, la topographie de l'échantillon peut être fatale à la sonde. Ce mode permet de réaliser des courbes d'iso-intensité du champ électromagnétique en surface. Notre dispositif expérimental ne permet pas de travailler sous cette configuration et nous ne détaillons pas le système d'asservissement s'y rapportant.

IV. 2.3.2 Système d'asservissement par forces de cisaillement (shear-force)

Le principe d'asservissement par force de cisaillement a été introduit en 1992, et consiste à faire osciller la pointe latéralement et parallèlement à la surface de l'échantillon à l'aide d'une céramique piézoélectrique [4, 5]. Lorsque l'extrémité de la pointe s'approche suffisamment de la surface, elle est soumise à des forces latérales dites « shear-force », dont la nature et l'origine exactes ne sont pas très bien connues encore aujourd'hui (forces acoustiques, de viscosités…). Quoi qu'il en soit, cette interaction provoque l'amortissement de l'oscillation de la pointe en atténuant son amplitude de vibration. Deux méthodes peuvent alors être utilisées pour la détection de cet amortissement.

La première, optique, utilise l'interférométrie optique ou bien l'ombrage d'un photo-détecteur à 2 ou 4 quadrants [6, 7]. L'inconvénient de cette méthode vient du fait que le laser permettant la détection via le masquage ajoute inévitablement un fond de lumière continu qui peut perturber les mesures de champ proche optique.

La deuxième est celle que nous utilisons dans notre configuration. Elle est basée sur l'utilisation d'un diapason en cristal de quartz [8]. Les diapasons en quartz sont particulièrement réputés pour leur facteur de qualité très élevé ce qui les rend sensibles à des forces de friction et de cisaillement très petites, typiquement inférieures au pN. La pointe est

collée sur l'un des bras du diapason. Ce dernier par des contacts électriques présents à son extrémité est excité proche de sa fréquence de résonance (de l'ordre de la dizaine de kHz). Puis, tout comme dans le cas de l'asservissement optique, plus la pointe est proche de la surface, plus les forces de cisaillement augmentent et se traduisent par une modification de l'amplitude d'oscillation de la pointe. La mesure de cette amplitude utilise ici l'effet piézo-électrique naturellement présent dans le cristal de quartz. C'est à partir du signal électrique résultant, proportionnel aux forces de cisaillement appliquées sur le diapason, que le système de régulation est capable de corriger la position de la pointe par rapport à une valeur de référence ou consigne, afin de maintenir la distance de balayage à hauteur constante.

IV. 2.4 Configurations expérimentales

Le paragraphe suivant introduit les différentes configurations expérimentales en se basant sur la classification des sondes évoquées plus haut.

IV. 2.4.1 SNOM à ouverture

Mode illumination

Le mode illumination a été proposé pour la première fois par Pohl en 1984 [9]. Il s'agit alors d'une configuration SNOM par transmission utilisant une sonde jouant le rôle de nano-source. Dans le mode illumination, les ondes évanescentes générées par la diffraction de la lumière par l'ouverture de la sonde sont diffusées sous forme d'ondes homogènes par les fins détails de la surface de l'échantillon. Un système optique classique collecte alors en champ lointain la lumière diffusée contenant des informations champ proche, soit en transmission à travers l'échantillon, soit en réflexion suivant une incidence plus ou moins rasante par rapport à la surface de l'échantillon (figure IV.3 (a)). Cette détection en réflexion fut proposée pour la première fois par le même groupe en 1987 [10].

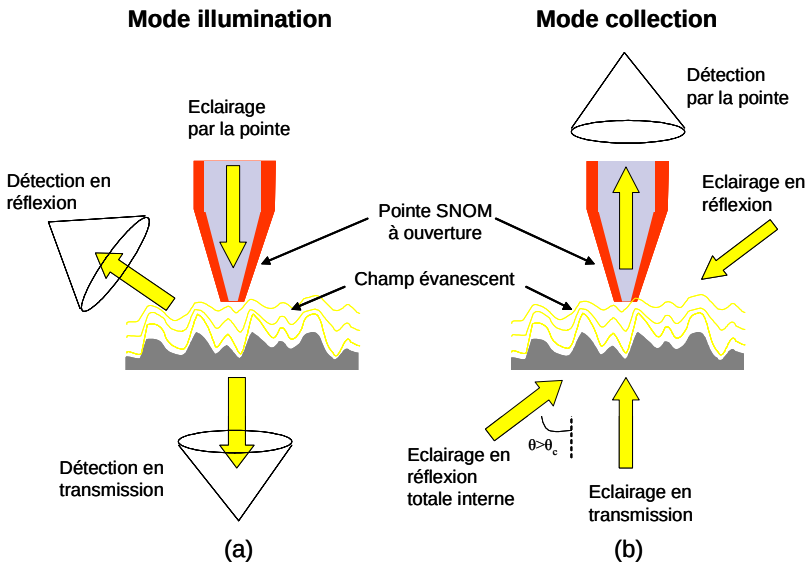

Fig. IV.3: Schéma du SNOM à ouverture suivant (a) le mode illumination et (b) le mode collection

Mode collection

En 1987, Betzig propose d'utiliser la nano-ouverture en extrémité de sonde comme nano-détecteur du champ proche suivant une configuration en transmission [11]. L'illumination se fait généralement à l'aide d'un objectif de microscope et le champ proche collecté par la nano-sonde est transmis vers un photomultiplicateur par l'intermédiaire de la fibre optique. La figure IV.3 (b) résume les autres types de configurations ; l'éclairage de l'échantillon peut aussi être effectué en réflexion [12] ou en transmission par réflexion totale interne [13]. Le SNOM que nous avons développé, détaillé dans la suite du chapitre (section IV.2), fonctionne en mode collection avec un éclairage en réflexion.

Avantages et inconvénients du SNOM à ouverture

Les configurations de SNOM à ouverture ont l'avantage principal de confiner spatialement la zone éclairée ou la zone du champ à détecter, minimisant ainsi les sources de bruits liées au champ lointain et aux zones diffusantes proches de la sonde. Cette localisation de zone sondée permet d'obtenir des résolutions de l'ordre de 50 nm, ainsi que la possibilité d'étudier toute sorte d'échantillons (biologiques, matériaux diélectriques, conducteurs, semi-conducteurs).

L'inconvénient majeur du SNOM à ouverture est la difficulté de réaliser des sondes à nano-ouverture ayant des caractéristiques reproductibles (forme de la pointe en silice, diamètre de l'extrémité avant métallisation, opacité de la couche métallique, taille et diamètre de l'ouverture après métallisation). Le chapitre II présente des solutions variées proposées dans la littérature, et le chapitre III un procédé innovant que nous avons développé. Un autre

inconvénient provient du très faible coefficient de transmission des sondes à nano-ouverture et des pertes importantes de signal qui en découlent (plus de 6 ordres de grandeur). Les fortes puissances injectées qui pourraient pallier ce problème vont toutefois induire des effets thermiques pouvant entraîner la destruction du revêtement métallique de la sonde.

IV. 2.4.2 SNOM sans ouverture

Sondes diélectriques

L'extrémité des fibres optiques non métallisées est ici utilisée comme particule diffusante pour frustrer localement le champ évanescent. Comme dans le cas des sondes à ouverture, ces sondes diélectriques diffusantes peuvent être utilisées suivant le mode illumination ou le mode collection (figure IV.4).

Les pointes de fibres optiques effilées (non métallisées) sont les premières sondes diffusantes à avoir été utilisées en collectant la lumière dans la configuration de microscopie à effet tunnel optique PSTM et STOM. En 1989, Courjon présente cette technique pour la première fois en utilisant un mode d'éclairage en réflexion totale interne [14]. Les sondes diélectriques sont également utilisées en mode collection simple pour l'étude d'échantillons optiquement actifs, qu'ils soient fluorescents [15] ou photoluminescents [16]. Courjon et Spajer proposent en 1990 d'utiliser ces pointes en silice effilées en réflexion pour à la fois illuminer ou collecter le signal optique de champ proche [17].

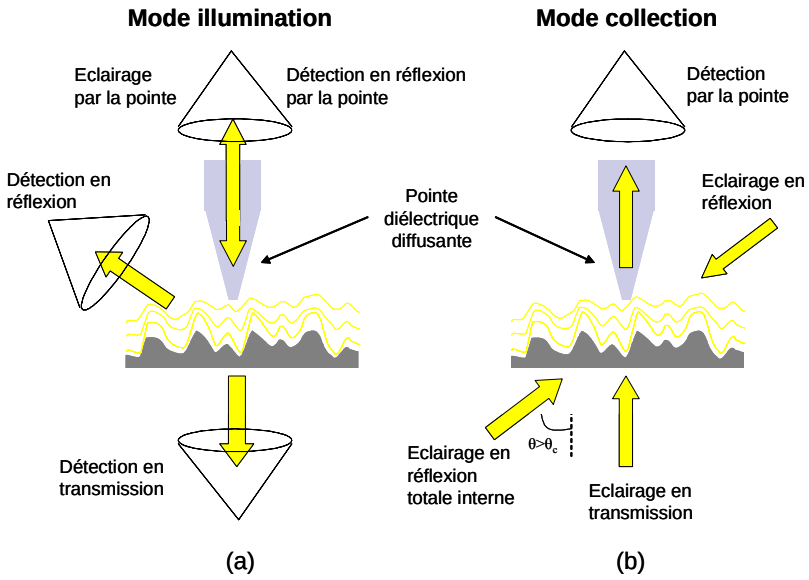

Fig. IV.4: Schéma du SNOM sans ouverture à sonde diélectrique diffusante; suivant (a) le mode illumination et (b) le mode collection.

Sondes semi-conductrices ou métalliques

Pour tenter d'améliorer la résolution de la microscopie optique en champ proche, d'autres types de sondes opaques ont été testés tels que ceux utilisés en AFM et STM. Cette configuration de SNOM a été proposée dans les années 90 notamment par les équipes de Wickramasinghe et de Boccara [18-20]. Le principe est ici similaire à celui évoqué pour les sondes diélectriques où la sonde perturbe localement le champ proche optique de l'échantillon ; les différentes configurations possibles sont présentées sur la figure IV.5.

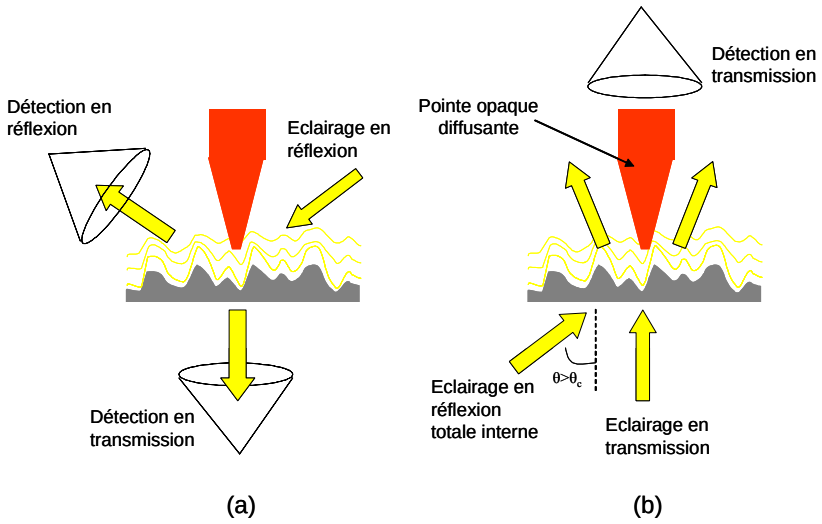

Fig. IV.5: Schéma du SNOM sans ouverture à sonde opaques (semi-conductrices ou métalliques); (a) éclairage en réflexion, (b) éclairage en transmission et réflexion totale interne.

Avantages et limitations du SNOM sans ouverture

Concernant les sondes diélectriques, les mêmes problèmes rencontrés lors de la réalisation des sondes à ouverture vont se poser. De plus, les sondes diélectriques non métallisées ne permettent pas un confinement aussi important que l'éclairage localisé d'une sonde à nano-ouverture, et le centre diffusant qu'est la silice ne permet que de faible diffusion.

Les sondes semi-conductrices (Si) ou métalliques (W) sont elles disponibles commercialement et sont en général de très petite taille à leur extrémité (de l'ordre de 10 nm voire moins en AFM). Elles offrent également la possibilité d'avoir un effet d'exaltation du champ électromagnétique par effet de pointe en polarisation TM ; l'éclairage de ce type de centre diffusant est alors beaucoup plus intense que pour une pointe en silice.

Lorsque l'on utilise une sonde métallique, extraire le signal provenant du champ proche des sources de lumière parasite reste le principal problème de cette configuration de microscope en champ proche. La solution consiste généralement à faire vibrer verticalement la sonde (pointe AFM et son levier) à une fréquence bien définie pour ainsi moduler le champ

qu'elle diffuse. Le signal optique à cette fréquence peut alors être extrait du signal détecté en champ lointain par détection synchrone. Ceci nécessite en revanche une expérimentation délicate à mettre en œuvre. Une attention particulière doit cependant être donnée aux possibles images artéfacts dues aux oscillations du levier [21].

IV. 3 DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE

IV. 3.1 Configuration expérimentale et équipements

Les mesures expérimentales de champ proche ont été réalisées à l'IMN avec le dispositif représenté schématiquement sur la figure IV.6. Ce dispositif permet d'utiliser des nano-sondes à ouverture, ainsi que des nano-sondes diélectriques sans ouverture ; le SNOM fonctionne en mode collection, éclairage en réflexion.

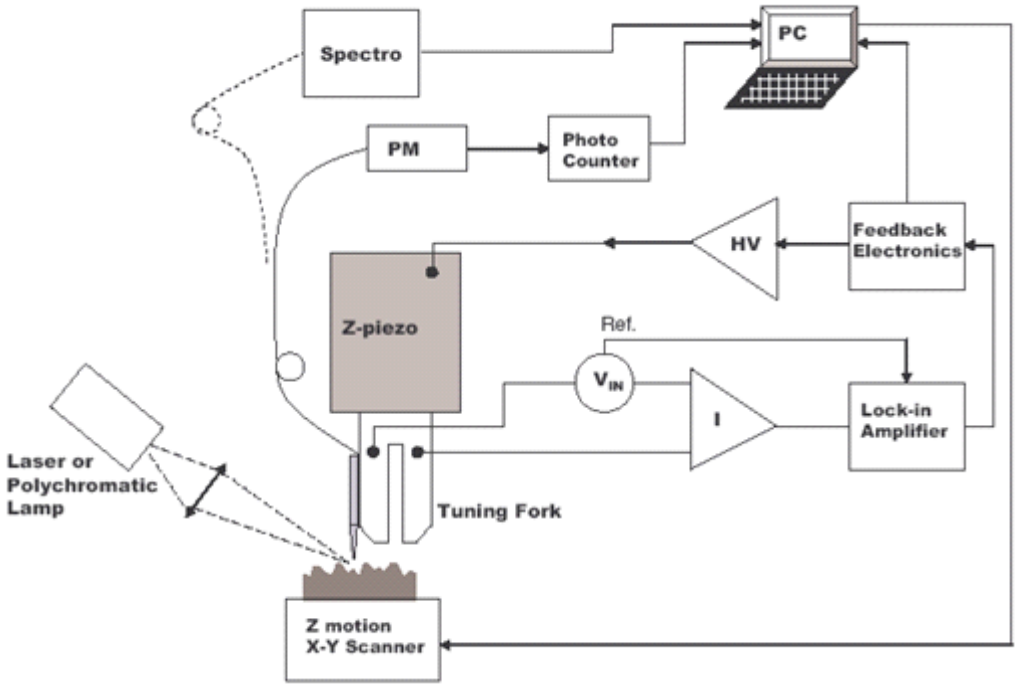

Fig. IV.6 : Représentation schématique du dispositif SNOM utilisé.

Les principales caractéristiques des différents composants du montage sont maintenant détaillées.

Tête SMENA Shear-force (NT-MDT)

Les composants principaux de la tête du microscope optique en champ proche, visible sur la photographie de la figure IV.7, sont les suivants :

- le scanner piézoélectrique (piezotube) pour assurer le balayage de la sonde sur une surface spécifique XY (jusqu'à 40 × 40 μm^2), et ajuster la position de la pointe suivant Z selon les variations de topographie en surface. (Un deuxième scanner piézoélectrique XY situé sur la plate-forme est également disponible (5 × 5 μm^2)).
- le support de sonde, qui permet le contact électrique avec les pattes du diapason.
- la **nano-sonde** elle-même bien sûr (chapitres II et III), préalablement collée sur le bras du **diapason (Farnell quartz 32,7680 kHz)**.
- le préamplificateur, pour amplifier le signal résultant du diapason.
- le générateur de tension ou « piezodriver » pour venir exciter le diapason.

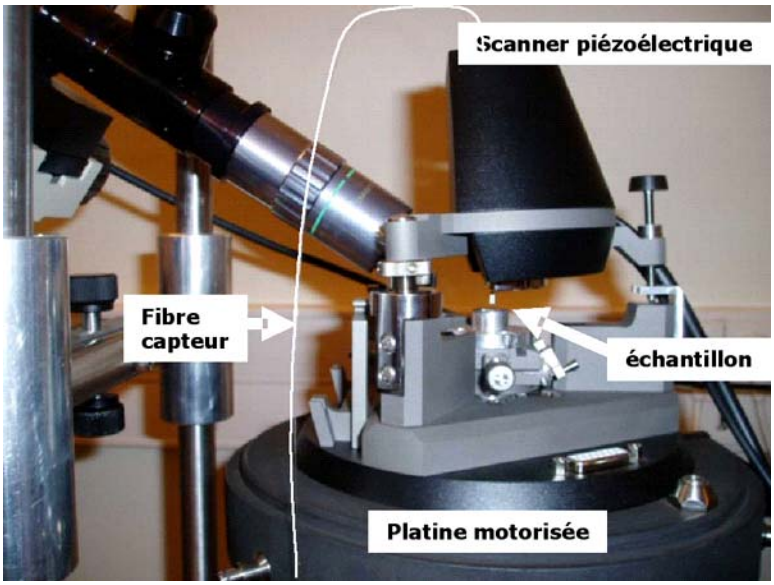

Fig. IV.7 : Photographie de la tête SNOM.

Electronique de contrôle SPM (NT-MDT)

Brièvement, le système contient deux convertisseurs analogique/numérique (ADC : Analog to Digital Converter) qui autorisent l'acquisition simultanée de deux signaux différents en entrée, un amplificateur synchrone (« lock-in ») pour exciter le diapason responsable des oscillations de la pointe, des amplificateurs pilotant les scanners piézoélectriques (X,Y) et Z, le circuit électronique de rétroaction (« feedback »), le circuit contrôlant le courant du moteur pas à pas pour l'approche de l'échantillon, un analyseur de fréquence pour observer la réponse spectral du diapason, et bien sûr un microprocesseur de signal numérique (DSP : Digital Signal Processor) dont l'architecture est optimisée pour effectuer des calculs complexes pour le traitement du signal numérique.

Tube photomultiplicateur (Hamamatsu)

Le PM (photomultiplicateur) permet la détection des photons collectés par la nano-sonde. Il est équipé sur sa face d'entrée d'une connectique SMA 905 pour positionner la fibre optique. Il se présente sous la forme d'un tube électronique. Sous l'action de la lumière des électrons sont arrachés par effet photoélectrique à la première photocathode métallique, le faible courant ainsi généré est amplifié par une série de dynodes utilisant l'émission secondaire pour obtenir *in fine* un gain important.

Photocompteur SR400 (Stanford Research Systems)

Les capacités du photocompteur sont peu exploitées pour notre application, seules une entrée (signal du PM) et une sortie (vers l'électronique de contrôle) sont utilisées. Un discriminateur assure le rejet des signaux PM qui sont en dessous du photo-électron. L'acquisition des données se fait sur une seule période T d'une durée réglable.

La **Table anti-vibratoire (Halcyonics)** sur laquelle repose la **Plate-forme motorisée** et son porte échantillon, ainsi qu'une **Caméra vidéo équipée d'un objectif Mitutoyo.**

Sources lasers et de lumière

Les lasers utilisés pour les mesures effectuées dans cette étude sont : He-Ne rouge (632,8 nm) et YAG doublé en fréquence vert (532 nm) pour l'imagerie, des lasers Argon (raies à 363, 457, 488 et 514 nm) et Krypton (raies à 641 et 676 nm) pour la spectroscopie. Une source de lumière blanche une lampe halogène (EKE 150 W) a été également utilisée.

Spectromètre Raman (Jobin Yvon)

Deux spectromètres ont été utilisés pour les mesures spectroscopiques, un HR320 dans un premier temps, et après l'adaptation du montage SNOM au spectromètre Raman un T64000 de Jobin Yvon. Nous verrons en détail tout ce qui concerne la spectroscopie dans le dernier paragraphe IV.4.6.

IV. 3.2 Réglages préliminaires

IV. 3.2.1 Assemblage de la sonde sur le diapason

La sonde est collée le long d'un des bras du diapason de quartz comme le montre la figure IV.8. Deux points de colle (superglue, qui ne doit ni attaquer la couche métallique, ni la

silice de la fibre dans le cas d'une utilisation en mode SNOM sans ouverture) sont nécessaires afin de bien maintenir la fibre le long du quartz. Le premier point sur le bras, le deuxième au niveau de la bague (la position de ces deux points est désignée par les flèches sur la figure IV.8 (a)). Lors du collage de la sonde, il est nécessaire de prendre plusieurs précautions. Tout d'abord nous utilisons le moins de colle possible afin de ne pas trop alourdir le diapason ; le poids sur le diapason affecte directement le facteur de qualité de la résonance. Ensuite, il est recommandé de ne pas faire dépasser la fibre du diapason de plus de 500 µm afin que les amortissements dus aux forces de cisaillements soient bien transmis au diapason. Le collage de la pointe sur le diapason est donc contrôlé sous une loupe monoculaire. Finalement, il est important de bien laisser sécher la colle avant de mettre en fonctionnement le mode « shear force ».

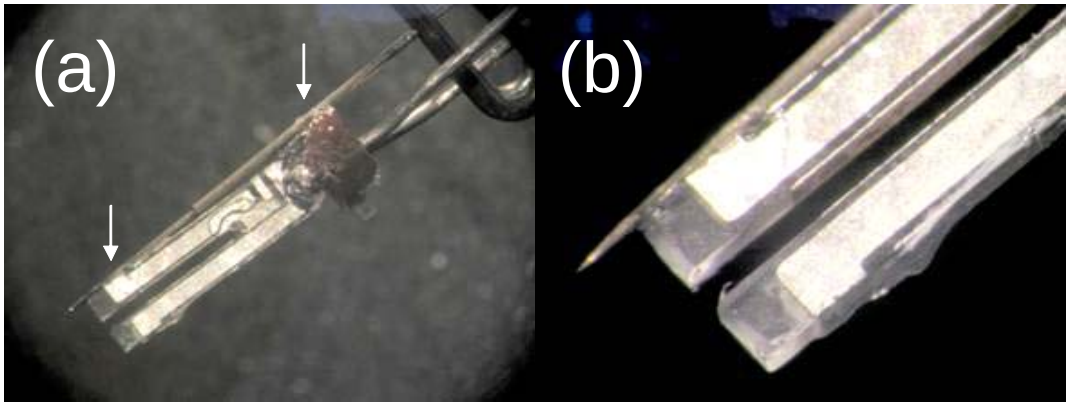

Fig. IV.8 : Photographies de la nano-sonde collée sur le diapason, (a) les flèches indiques la position des points de colle, (b) détail des bras du diapason.

IV. 3.2.2 Fréquence de résonance et amplitude d'oscillation

Les oscillations mécaniques du diapason sont excitées grâce au générateur « piezodriver » qui délivre une tension alternative sur une plage de fréquences déterminées. Le générateur de fréquence peut être ajusté par l'utilisateur dans la gamme s'étalant de 0 Hz à 2 MHz. Le diapason seul à une résonance propre dont le pic est situé à 32,7680 kHz. Une fois la sonde collée, cette résonance est amortie et décalée de quelques centaines de Hertz, ceci étant dû aux changements de poids et de résistance engendrés par le collage de la sonde.

Le pic présenté figure IV.9 correspond à la résonance du système diapason + fibre. A partir de ce pic, nous choisissons une fréquence d'excitation pour l'asservissement. Nous fixons la référence à une fréquence légèrement décalée par rapport à la fréquence maximale du pic f_o, pour une amplitude d'oscillation élevée afin d'avoir une bonne sensibilité de détection des forces de cisaillement.

Pour apprécier cette sensibilité, il est nécessaire d'évaluer le facteur de qualité Q, défini comme :

$$Q = \frac{f_o}{\Delta f}$$

où Δf représente la largeur à mi-hauteur du pic de résonance de type Lorentzien.

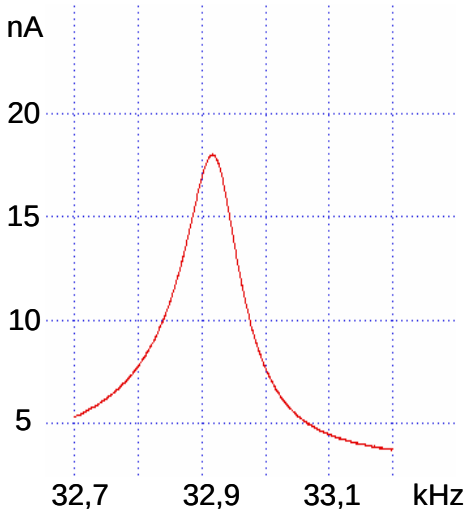

Fig. IV.9 : Pic de résonance du système diapason + nano-sonde.

Le facteur de qualité du pic de résonance de la figure IV.9 est ici égal à 350. Nous estimons que cette valeur est satisfaisante pour travailler, le facteur de qualité du diapason à l'air libre ne dépassant jamais 10^3.

Le signal induit par le diapason est proportionnel à l'amplitude des oscillations (exprimées via le courant électrique résultant en nA), mais également au gain de l'amplificateur synchrone. Il est possible de contrôler cette amplitude d'oscillations en modifiant la tension appliquée au diapason par le générateur. L'amplitude d'oscillation est un paramètre qui peut influencer la qualité des images ; il est préférable, pour une approche en douceur, de travailler avec une faible amplitude. La tension appliquée ne doit donc pas être trop élevée, et approximativement comprise entre 0,1 et 0,2 V pour un signal maximal résultant d'environ 18 nA. Reste à déterminer une consigne à la boucle d'asservissement, ou « set point ». Par expérience, nous fixons la consigne au maximum à 50 % de la valeur du signal correspondant à la fréquence f_o de résonance, par exemple à 10 nA.

IV. 3.2.3 Approche de la nano-sonde

La boucle d'asservissement est fermée sur le logiciel, le piézoélectrique Z se détend alors au maximum. Nous approchons dans un premier temps la pointe manuellement, puis à l'aide du moteur de la platine. En pénétrant dans un champ d'interaction de forces de cisaillement, la pointe voit son amplitude d'oscillations amortie au fur et à mesure de l'approche vers la surface. La montée de l'échantillon va se stopper automatiquement une fois la valeur consigne atteinte, et le scanner piézoélectrique Z va simultanément se contracter pour se positionner à la moitié de son extension totale. Sans la présence de perturbations électromagnétique ou mécanique extérieures, le signal est stabilisé à la valeur de la consigne ; il est alors possible de lancer l'acquisition d'une image ou « scan ».

IV. 3.2.4 Acquisition d'une image

Il faut tout d'abord définir la zone, la vitesse et le sens de balayage avec le logiciel SMENA. Pour l'imagerie optique, les paramètres du photocompteur doivent également être ajustés (nombre et temps de période de comptage). Pendant l'acquisition, les deux images, topographique et optique, s'affichent simultanément ligne par ligne (512 points par ligne de balayage). A partir des premières lignes de mesures obtenues, certains paramètres influant sur l'interaction peuvent être ajustés afin d'améliorer la qualité d'image.

Les paramètres décrits varient en fonction de l'échantillon et de la qualité de la nano-sonde utilisée. Il n'existe pas de valeurs universelles et chaque changement de conditions expérimentales nécessite un nouveau réglage.

IV. 4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV. 4.1 Avant propos

En microscopie classique, nous avons vu au premier chapitre que la résolution d'un microscope est définie à partir de deux points sources objets. En revanche, en champ proche optique, le signal détecté par la nano-sonde est une intensité lumineuse qui est proportionnelle au module du carré du champ électrique [22]. Le SNOM va rendre compte par le contraste d'une image des variations de ce champ électrique au voisinage d'un objet, autrement dit effectuer une cartographie locale du champ. L'image ne rend plus compte directement d'une variation de topographie, même si les deux peuvent être intimement liés ; bien souvent l'image lumineuse détectée au-dessus de l'objet ne ressemble donc plus à cet objet.

Le contraste lumineux en imagerie SNOM peut être dû à des changements d'indice de réfraction, de transparence de l'objet, de polarisation de la lumière incidente, de propriétés magnétiques, ou encore de fluorescence locale. Il faut ajouter à cela le rôle même de la nano-

sonde et du couplage avec l'objet, ce qui aggrave encore l'interprétation des images de champ proche optique. Il est donc impératif avant toute interprétation de bien connaître l'objet imagé ; nous allons donc travailler dans un premier temps sur des échantillons test aux reliefs bien connus.

Pour définir la résolution, le critère de séparation comme en microscopie classique ne peut pas toujours être considéré comme fiable, et une bonne analyse image topographie – image optique doit être exercée, toujours avec des objets connus. Nous parlons donc de qualité des images, de capacité de résolution, de résolution latérale, sans pour autant vouloir conclure à proprement parler sur la résolution globale de l'appareillage. Il faut alors garder en tête que l'image est composée ligne par ligne et que le résultat final, soit une nappe d'intensité, ne peut être considéré comme une réelle image classique. En effet, une simple dérive du piézoélectrique peut déplacer la position de la sonde et induire une résolution artéfact suivant une direction perpendiculaire au balayage. De plus, si le balayage est effectué à hauteur constante, il se peut que la sonde se rapproche ou à l'inverse s'éloigne localement du plan moyen de l'objet ; sur une même image certaines zones peuvent ainsi être mieux résolues que d'autres. La nano-sonde peut également se détériorer au fur et à mesure du balayage. Il est donc difficile de conclure sur la résolution.

Compte tenu de ce que nous offre la littérature, nous allons dans un premier temps parler de capacité de résolution latérale en étudiant des profils d'intensité optique et imageant des pistes nanométriques d'aluminium. Cette résolution latérale est alors approximée à partir de la largeur à mi-hauteur d'une piste sur le profil optique. Pour approcher un peu plus la définition « classique » de la résolution, nous allons par la suite imager des nano-objets dont toutes les dimensions de l'espace sont sub-longueur d'onde. La capacité de résolution est alors définie comme le pouvoir de séparation entre deux nano-objets.

Voyons tout d'abord avec quel type de fibre optique, monomode ou multimode, il est préférable de travailler.

IV. 4.2 Choix de fibres optiques

Chronologiquement, nous avons d'abord décidé de choisir des fibres multimodes pour réaliser les nano-sondes SNOM, argumentant ce choix par la facilité d'utilisation des multimodes en terme d'injection de laser, et surtout une qualité de gravure moins contraignante. En effet, afin d'obtenir un guide d'onde parfait, la gravure de la pointe de silice doit être parfaitement symétrique car il est fort possible, en utilisant une fibre monomode, d'avoir un désalignement entre l'apex et le cœur. Si ce désalignement est trop important (de quelques microns), il se peut que le cœur soit complètement obstrué sous la couche métallique et que la nano-ouverture de la sonde débouche directement dans la gaine optique.

Néanmoins, ces limitations restent techniques donc surmontables, l'optique de champ proche, elle, est bien plus sévère…

IV. 4.2.1 Considérations géométriques

Deux phénomènes peuvent affecter l'efficacité de la transmission ; l'absorption par la couche métallique de la lumière véhiculée par la fibre et les pertes de puissance dues aux trous qui peuvent s'être formés en surface du taper pendant la métallisation. Le degré de perte dû au métal est fortement dépendant de la géométrie de la fibre. En effet, plus la longueur du cône est faible, plus la zone d'interaction entre le champ électromagnétique et la couche métallique est réduite. C'est pourquoi de courts cônes vont inévitablement réduire les pertes dues à l'absorption. Quant à la qualité du film métallique déposé, une bonne opacité pour une épaisseur réduite (si possible < 50 nm) doit être réalisée afin d'obtenir une bonne nano-sonde.

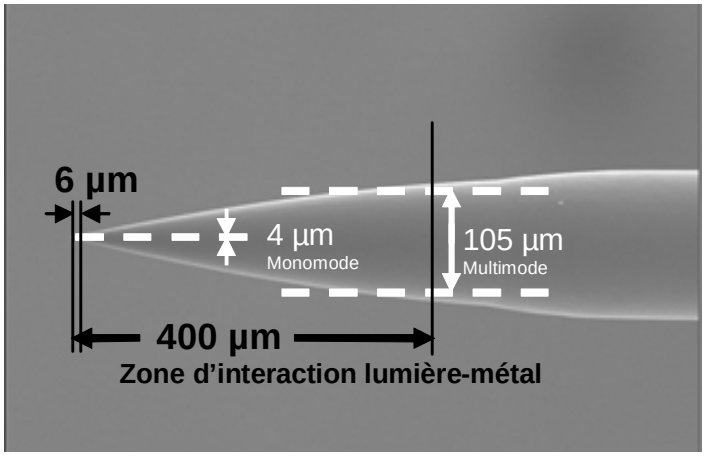

Fig. IV.10 : Longueur d'interaction entre la lumière transmise dans la pointe et le revêtement métallique (en blanc, les diamètres de cœurs ; en noir, la zone d'interaction lumière-métal).

Pour les fibres optiques monomodes d'un diamètre de cœur de 4 µm (FS-SN 3224), cette zone d'interaction ne représente qu'une longueur de 6 µm ; alors que dans le cas des fibres optiques multimodes cette longueur d'interaction est de 400 µm, soit toute la longueur même de la pointe conique. Ces dimensions s'expliquent avec une considération géométrique simple représentée sur la figure IV.10.

IV. 4.2.2 Comparaison des images optiques en mode hauteur constante

Afin d'observer ces effets sur la formation des images optiques de champ proche et d'effectuer un choix final de fibre pour la réalisation des nano-sondes, nous avons comparé la qualité des images obtenues en utilisant ces deux types de fibres. Les images SNOM de la figure IV.11, capturées en mode collection, éclairage en réflexion, balayage en mode hauteur constante, ont été effectuées sur un échantillon test de trous carrés de 5 µm de côté, avec (a) une nano-sonde de fibre optique monomode et (b) une nano-sonde de fibre optique multimode.

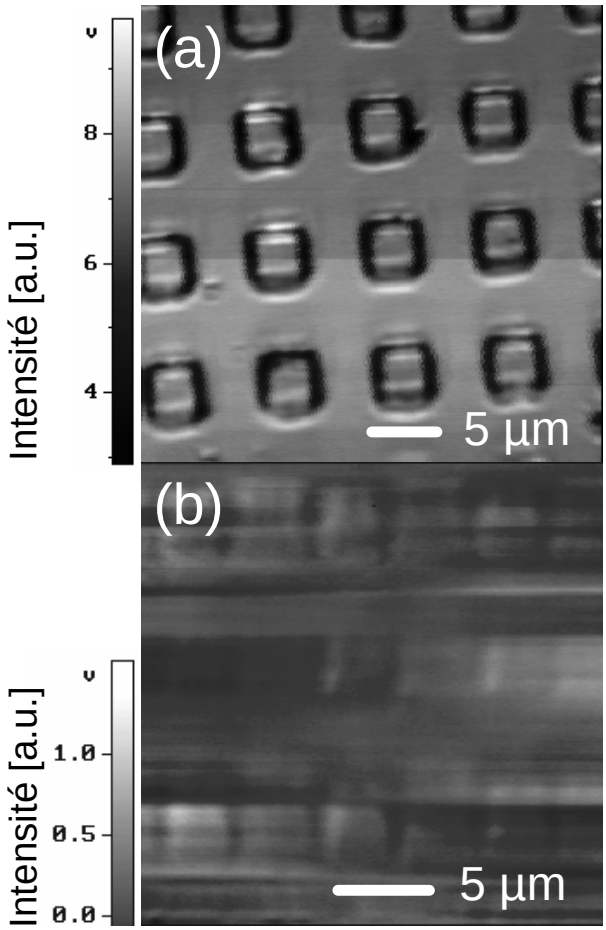

Fig. IV.11 : Image optique SNOM en mode collection, balayage en hauteur constante de trous carrés (5 µm de côté) en utilisant (a) une sonde de fibre optique monomode, (b) une sonde de fibre optique multimode.

En utilisant une fibre multimode (b), les trous de l'échantillon n'apparaissent pas clairement sur l'image; les variations d'intensité lumineuse sur l'image ne représentent que 5 % de l'intensité maximale. Le rapport signal sur bruit est faible et le contraste en est tributaire.

A l'inverse, avec une fibre monomode (figure IV.11 (a)), les trous émergent distinctement sur l'image. La structure de l'échantillon engendre ici de grandes variations d'intensité de la lumière collectée par la nano-sonde ; en effet la modulation d'intensité sur l'image représente 70 % du maximum d'intensité, l'image est alors très contrastée. Il faut noter que ce maximum d'intensité est beaucoup plus important que celui mesuré à l'aide de la sonde multimode. Avec une fibre multimode, les ondes évanescentes comme les ondes propagatives peuvent en théorie être détectées, alors qu'avec une monomode, seul le mode fondamental peut se propager. On s'attend alors à un niveau d'intensité maximale détectée beaucoup plus élevé avec une fibre multimode du fait de ce champ lointain capté, ce qui n'est pas le cas ici. Il semble donc que seul le champ proche frustré soit à l'origine de l'intensité

détectée avec la fibre multimode, ceci supporte le fait que l'ouverture à l'extrémité de la sonde est bien nanométrique, en accord avec les observations MEB du chapitre III.

Ainsi, des sondes avec une importante zone d'interaction couche métallique-lumière entraînent une perte de signal conséquente (notamment par absorption du métal) qui se manifeste sur les images SNOM par une dégradation du contraste. Inévitablement, un mauvais contraste optique n'autorise pas la visualisation d'objets nanométriques. D'ailleurs cette comparaison fibre multimode - fibre monomode est effectuée avec des objets de dimensions microscopiques (trous carré 5 µm × 5 µm). Des images SNOM ont été enregistrées en mode collection avec ces deux types de fibres optiques, mais aucun objet nanométrique n'a pu être observé avec les fibres multimodes avec une intensité suffisamment importante pour pouvoir affirmer l'absence d'artefacts induits par la topographie.

IV. 4.2.3 Influence de l'asservissement

Nous avons maintenant imagé le même échantillon test, avec une sonde multimode, avec un asservissement de type « shear-force » permettant un balayage à distance constante. La figure IV.12 montre (a) l'image topographique et (b) l'image optique enregistrée simultanément.

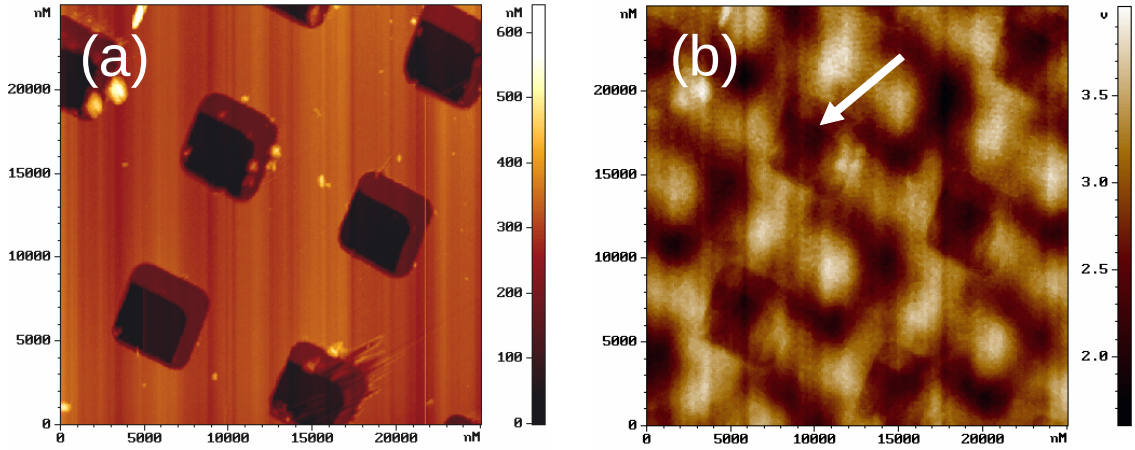

Fig. IV.12 : Images (a) Shear-force et (b) SNOM enregistrées à l'aide d'une nano-sonde multimode, en mode collection.

L'image optique est difficile à interpréter, mais il est intéressant d'observer des ombres (l'une d'entre elles est fléchée sur la figure IV.12 (b)) qui correspondent parfaitement à la structure représentée sur l'image topographique (a). Ces ombres sont considérées comme des artéfacts topographiques. En effet, le déplacement suivant Z de la nano-sonde au dessus de la surface de l'échantillon peut générer sur l'image optique des images dites « fantômes » corrélées avec les structures de l'image topographique [23-25]. Or ces artéfacts

topographiques n'affectent que la diffusion élastique, mais de tels effets peuvent complètement masquer l'information relative aux propriétés optiques de l'échantillon.

Il est intéressant de noter la bonne résolution topographique de l'image (a) ; ceci est certainement dû à un petit défaut métallique à l'extrémité de la pointe qui interagit avec l'échantillon, permettant ainsi d'obtenir une image de bonne résolution indépendamment de la taille du trou dans le film métallique.

Voyons l'effet de l'asservissement en utilisant maintenant une nano-sonde monomode, toujours sur le même échantillon test de trous 5 µm × 5 µm.

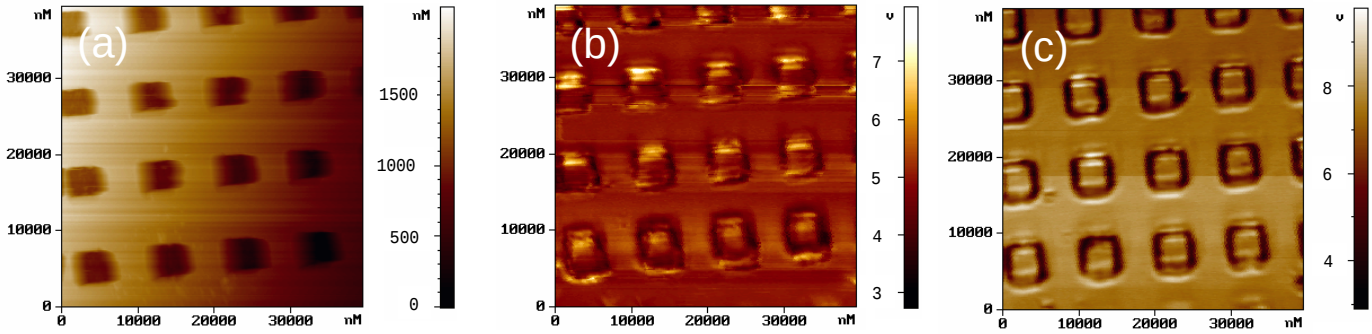

Fig. IV.13 : Images (a) Shear-force, (b) SNOM en mode distance constante, (c) SNOM en mode hauteur constante, enregistrées à l'aide d'une nano-sonde monomode.

L'image topographique obtenue (a) est ici de mauvaise qualité, ce qui, en l'absence d'un petit défaut comme évoqué précédemment, est souvent le cas avec une sonde à ouverture (diamètre de la pointe nue en silice ~50 nm).

L'image optique obtenue avec une sonde monomode en mode distance constante semble peu affectée par des artéfacts corrélés à la topographie (b), les trous apparaissent de façon semblable sur l'image optique en mode hauteur constante (c). Ce dernier mode sans régulation est une solution sûre pour complètement écarter tout artéfact sur l'image optique. Cependant, le mode de régulation à distance constante permet de positionner la nano-sonde à une distance de l'échantillon plus faible que la hauteur du plan moyen de balayage à hauteur constante ; la meilleure résolution optique est donc potentiellement obtenue avec un balayage à distance constante, là où il faudra être prudent sur l'origine des images (entre contributions élastiques provenant de déplacements verticaux de la sonde et inélastiques avec la frustration du champ évanescent).

En comparant directement les images obtenues avec régulation pour chaque type de fibre optique, il apparaît une nouvelle fois qu'une utilisation de fibres monomode pour réaliser la nano-sonde est plus avantageuse, les images optiques étant plus contrastées et moins sujettes aux artéfacts topographiques puisque moins de diffusion élastique de champ lointain peut être captée avec une nano-sonde monomode.

IV. 4.2.4 Formation des images

Discutons d'ores et déjà de la formation des images de la figure IV.13 (b et c). L'objet réel est donc constitué de trous carrés. Les flancs raides d'objets génèrent des confinements de champ. L'intensité lumineuse diffractée par chaque marche, ou côté du carré, fait apparaître un maximum d'intensité que l'on peut discerner en haut et en bas de chaque carré. L'orientation de l'échantillon par rapport à l'onde incidente joue un rôle. Sur ces images, la source est positionnée en bas de l'échantillon ; le maximum d'intensité apparaît perpendiculairement à l'orientation de la source lumineuse. Ce confinement d'intensité s'atténue rapidement avec la distance et est suivi d'une chute d'intensité ; ceci peut être interprété à tort comme un double objet.

IV. 4.3 Etude paramétrique sur la formation des images

IV. 4.3.1 Influence de la nature de la nano-ouverture

Voyons maintenant les capacités d'imagerie SNOM des nano-sondes à bases de fibres optiques monomodes sur des objets de taille sub-longueur d'onde. Nous reprenons dans un premier temps les ouvertures réalisées par érosion, indentation, ainsi que les sondes sans ouverture. La qualité des sondes ouvertes par procédé plasma est abordée au prochain paragraphe.

Les acquisitions qui suivent sont toutes effectuées en mode collection, sous un éclairage en réflexion en lumière blanche (500 nm < λ < 900 nm). L'échantillon test utilisé est constitué de pistes parallèles d'aluminium (largeur de 150 nm, hauteur ≥ 50 nm) sur un substrat de verre.

Nano-sonde sans ouverture

La figure IV.14 présente une image topographique réalisée avec une sonde sans ouverture, autrement dit une fibre optique gravée chimiquement sous gaine de substitution (chapitre III.). Cette image montre qu'il existe une parfaite corrélation entre la topographie observée et les paramètres réels de l'échantillon. Le très faible rayon de courbure (< 50 nm) obtenu après la gravure chimique permet d'obtenir une bonne résolution latérale topographique.

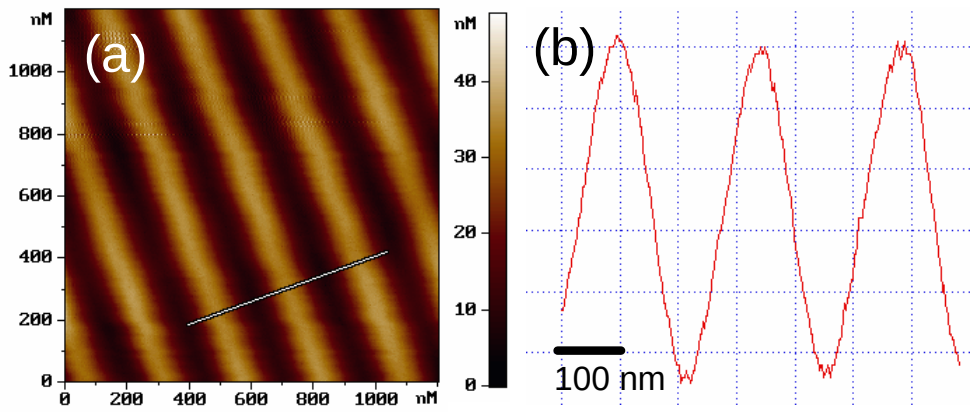

Fig. IV.14 : Image « Shear-force » de l'échantillon test. (a) image topographique réalisée avec une sonde sans ouverture, (b) profil topographique à travers 3 pistes d'aluminium.

La figure IV.15 montre une image optique réalisée avec une même sonde sans ouverture, montrant qu'il est possible d'obtenir une image de résolution sub-longueur d'onde avec ce type de sonde, l'extrémité de silice jouant le rôle de centre diffuseur est de taille sub-longueur d'onde.

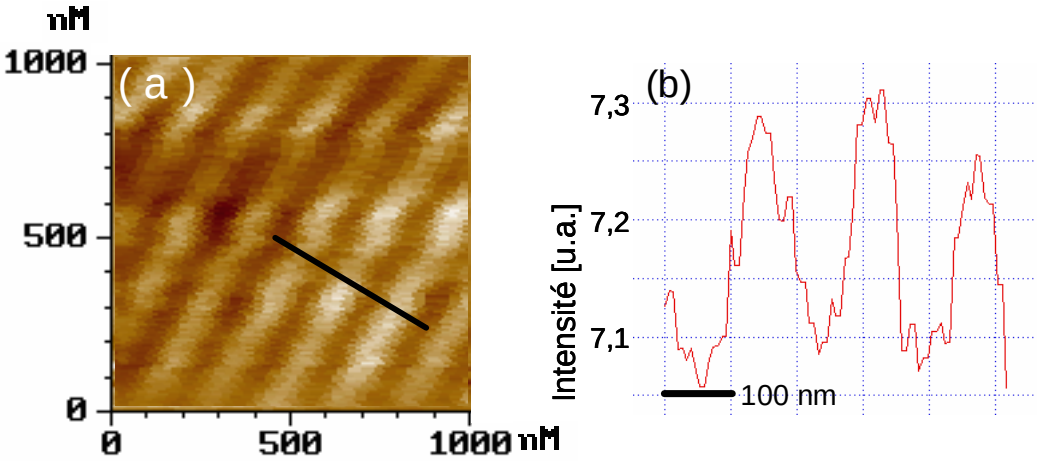

Fig. IV.15 : Image SNOM de l'échantillon test. (a) image optique réalisée avec une sonde sans ouverture, (b) profil optique à travers les 3 pistes d'aluminium délimitées par le trait noir sur (a).

L'image optique traduit ici directement la diffraction du champ incident par la surface de l'échantillon test. Une telle sonde sans ouverture récolte beaucoup de lumière parasite provenant du champ lointain, et les variations d'intensité lumineuse sur l'image ne représentent que 4 % de l'intensité maximale captée. Sans distinguo du champ proche via une détection synchrone, il est difficile d'imager avec une sonde sans ouverture des objets optiquement inertes, de faible topographie ; nous allons voir au dernier paragraphe IV.3.5 qu'une telle sonde s'avère en revanche adaptée pour imager des objets fluorescents de dimension plus importante.

Nano-sonde ouverte par érosion électrolytique

En utilisant une sonde ouverte par érosion électrolytique, la qualité de l'image « Shear-force » de la figure IV.16 est considérablement dégradée. Il est difficile de distinguer les pistes d'aluminium sur l'image, le profil topographique est très bruité. La résolution latérale topographique dépend directement du rayon de courbure à l'apex de la sonde ; celui-ci est triplé après le dépôt de la couche métallique (~ 150 nm). Sans la présence d'un défaut métallique à l'extrémité de la sonde pour interagir avec la surface de l'échantillon, l'image topographique obtenue ne peut pas être de bonne résolution.

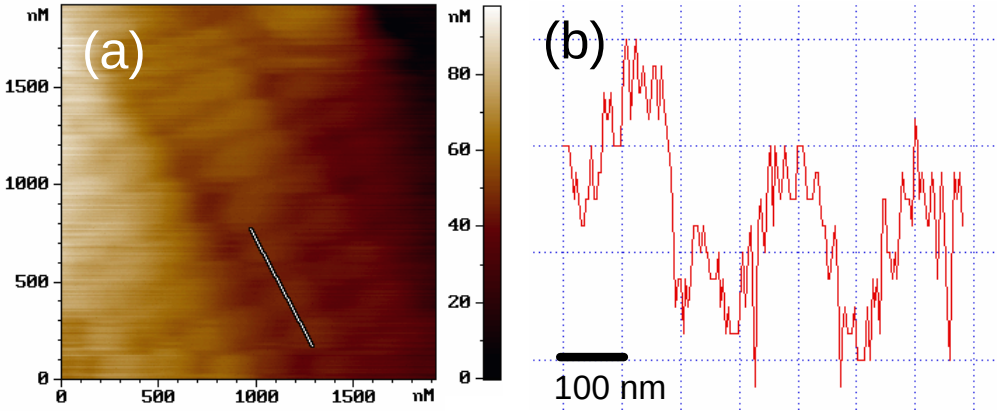

Fig. IV.16 : Image « Shear-force » de l'échantillon test réalisée avec une nano-sonde ouverte par érosion électrolytique, (b) profil topographique à travers 3 pistes d'aluminium.

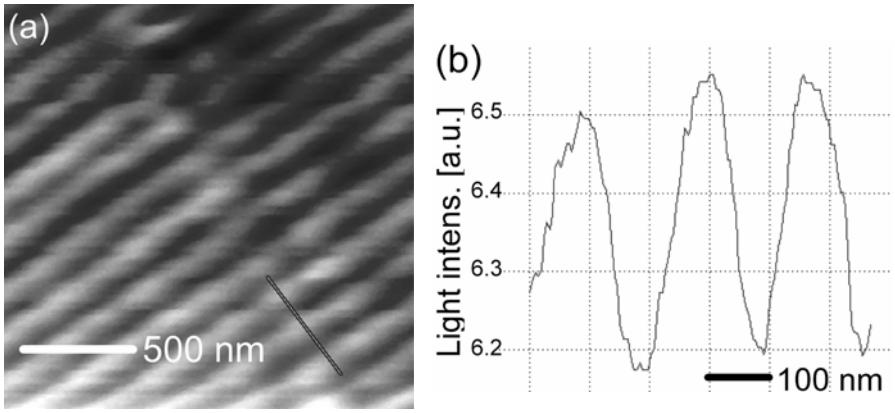

Fig. IV.17 : Image SNOM de l'échantillon test en mode hauteur constante, réalisée avec une nano-sonde ouverte par érosion électrolytique, (b) profil optique à travers 3 piste d'aluminium.

La figure IV.17 présente une image optique obtenue avec une même sonde ouverte par érosion, en mode distance constante, distance qui reste inférieure à la demi-longueur d'onde

de la lumière utilisée. Le profil d'intensité à travers 3 lignes montre une capacité de résolution latérale inférieure à 100 nm, déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic correspondant à une piste sur ce profil. Les variations d'intensité valent à peu près 6 % du maximum d'intensité.

Nano-sonde ouverte par indentation

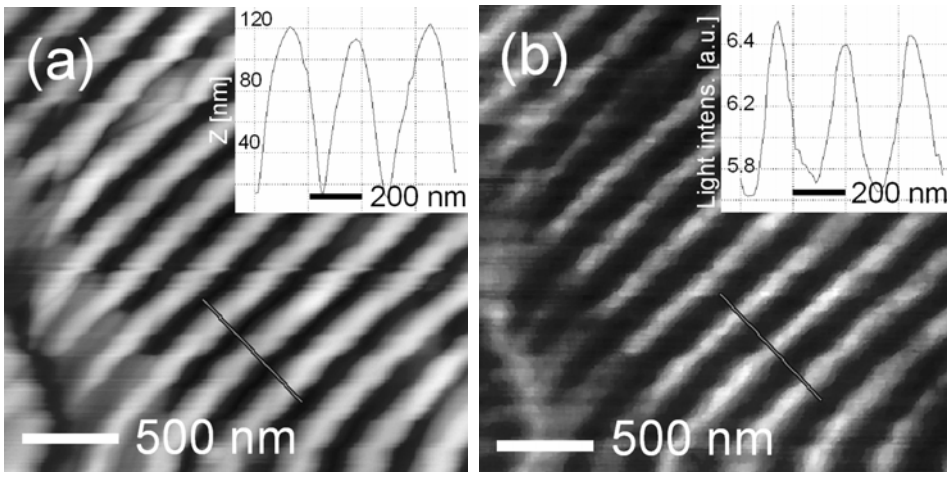

Fig. IV.18 : Images SNOM de l'échantillon test en mode distance constante, réalisées avec une nano-sonde ouverte par indentation. (a) Image « Shear-force » avec un scan 2,5 × 2,5 µm, (b) Image optique effectuée simultanément. Les encarts sur chaque image présentent un profil (a) topographique et (b) optique à travers 3 pistes d'aluminium.

Les sondes à ouverture par indentation offre l'avantage, comme le montre la figure IV.18, de conserver une bonne résolution topographique, du fait de la protubérance de silice. En mode collection, nous avons vu par une approche géométrique que l'ouverture est située à quelques centaines de nanomètres du champ proche de l'échantillon ; seule l'extrémité de silice, qui joue le rôle de centre diffuseur, permet la conversion des ondes évanescentes en ondes propagatives. Ces sondes sont des sondes hybrides entre la sonde sans ouverture et la sonde avec une couche métallique protectrice. La couche métallique permet alors de réduire la collection de lumière parasite avec une sonde sans ouverture, de mieux confiner la lumière, en améliorant le contraste optique sur l'image. Ceci est bien visible avec la figure IV.18 (b) et son profil optique, puisque la modulation d'intensité représente ici 17 % du maximum d'intensité.

L'inversion de contraste sur l'image optique laisse toutefois penser que l'image SNOM est purement due aux artefacts topographiques.

IV. 4.3.2 Influence de la vitesse de balayage

Notre photocompteur n'est pas synchronisé sur le temps de balayage de la pointe. Par conséquent, il est nécessaire d'ajuster manuellement la durée de chaque période de comptage à la vitesse de balayage de chaque ligne. Les profils optiques de la figure IV.19 sont tirés d'images SNOM de 1 µm × 1 µm, enregistrées en mode hauteur constante, sous une longueur d'onde incidente λ = 514 nm, avec 512 points par ligne de balayage. Le photocompteur enchaîne sans pause des périodes T = 2.10^{-2} s. Observons l'effet de la vitesse de balayage, exprimée en Hz, en commençant par les situations extrêmes. A 0,1 Hz, soit 2.10^{-2} s par point, chaque période T de comptage correspond donc à un point ou pixel sur l'image, soit 2 nm (a). Il faut en revanche près de 85 minutes pour acquérir une image complète. A 0,8 Hz, soit 2.10^{-3} s par point, la période T englobe 10 points soit 20 nm sur l'image finale ; le profil correspondant (f) apparaît donc très pixellisé vu les dimensions des pistes d'aluminium (~ 150 nm). En revanche, le temps d'acquisition descend ici à 10 min.

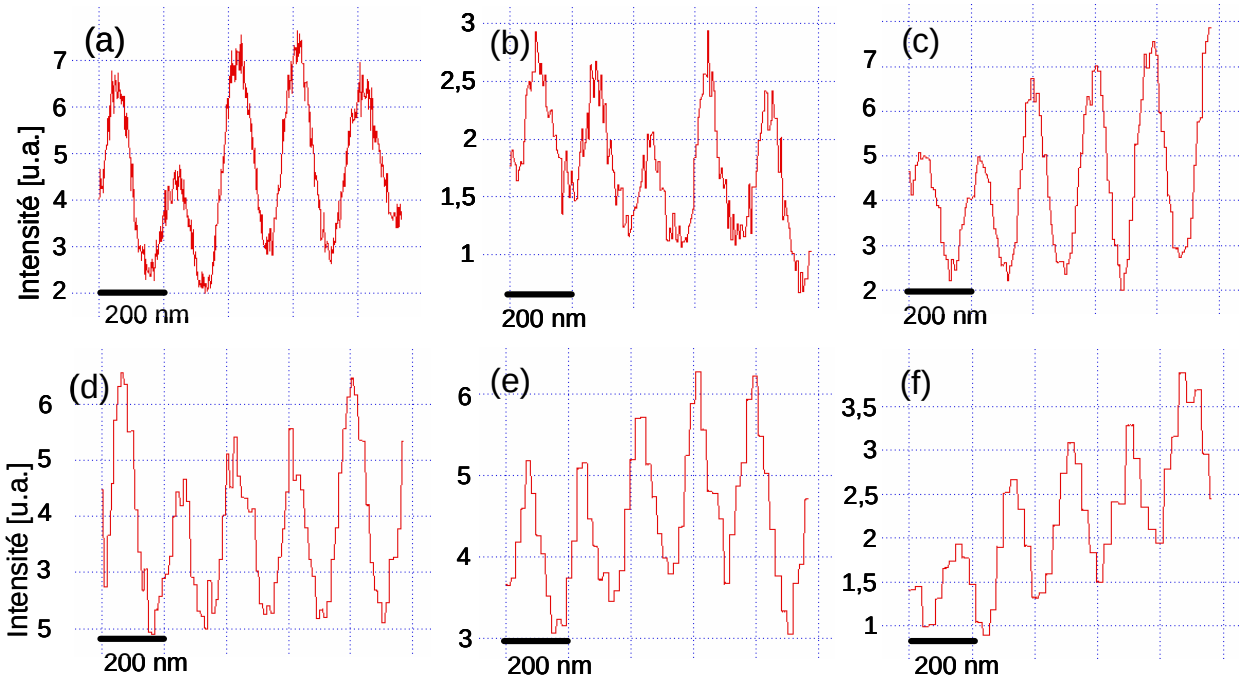

Fig. IV.19 : Profils optiques enregistrés avec une nano-sonde à ouverture, en mode distance constante, avec λ = 514 nm, à travers 5 pistes d'aluminium pour différentes vitesses de balayage : (a) 0,1 Hz, (b) 0,2 Hz, (c) 0,3 Hz, (d) 0,4 Hz, (e) 0,6 hz et (f) 0,8 Hz.

Un compromis doit être pris entre résolution et temps d'acquisition, en fonction de la dimension de l'objet à imager. Il est difficile d'attendre 85 minutes (balayage à 0,1 Hz), ou même 43 minutes (balayage à 0,2 Hz), pour obtenir une image finale ; de plus, chaque acquisition d'image doit se faire sous contrôle de l'expérimentateur pour intervenir en cas de dérive du piézoélectrique ou retrait de la position « champ-proche » de la sonde suite à une

hypothétique évolution du courant de rétroaction (due aux perturbations électromagnétiques et mécaniques extérieures qui peuvent intervenir). Nous considérons donc que balayer à 0,3 Hz (c), ou même à 0,4 Hz (d) permet d'obtenir des images de qualités pour des objets d'une dimension aux alentours de la centaine de nanomètres, avec chaque période T de comptage correspondant respectivement à 3 pixels (soit 6 nm sur l'image) et à 4,2 pixels (soit 8,4 nm sur l'image) sur l'image finale.

IV. 4.3.3 Influence de la cohérence de la source

Comparons le profil optique de la figure IV.17 (b) utilisant la lumière blanche (500 nm $< \lambda <$ 900 nm), avec celui de la figure IV.19 (d) utilisant une source laser (λ = 514 nm). Dans les deux cas le balayage est effectué à hauteur constante. Il est difficile de conclure sur une quelconque influence de la cohérence, dans les deux cas le profil réel de l'objet est bien restitué. Le contraste est en revanche franchement amélioré en utilisant le laser, puisque les variations d'intensité représentent 62 % du signal total, contre seulement 6 % en utilisant la lumière blanche.

Chronologiquement, nous avons utilisé, lors de nos premières manipulations SNOM, des lasers YAG et He-Ne, mais la médiocre stabilité temporelle de ces lasers n'a pas permis de réaliser des images de champ proche. Des lasers Argon et Krypton ont été utilisés par la suite pour les expériences de spectroscopie, c'est là que ces quelques images figure IV.19 à λ = 514 nm ont été effectuées pour conclure sur l'efficacité d'utiliser une source cohérente plutôt qu'une lumière blanche. Cependant, le temps de mise à disposition de ces lasers n'a pas permis d'autres études paramétriques comme l'influence de la longueur d'onde laser, ou même l'influence de la polarisation de la lumière.

IV. 4.4 Capacité de résolution des nano-sondes ouvertes par décharge électrique

La qualité des nano-sondes a été testée avec des diverses techniques de caractérisation avant que ces sondes ne soient utilisées sur le SNOM (MEB et mesures de lumière transmise en champ lointain, chapitre III). Ces techniques ne peuvent prédire la capacité de résolution optique en champ proche. Il est maintenant nécessaire d'imager des objets de dimension sub-longueur d'onde dans toutes les directions de l'espace pour apprécier les capacités d'imagerie de nos nano-sondes ouvertes par micro-étincelle. L'évaluation la plus efficace de la qualité des nano-ouvertures est donnée par l'analyse d'images SNOM de ces objets.

Voyons tout d'abord la préparation des échantillons test utilisés.

IV. 4.4.1 Préparation des échantillons test de nano-sphères de latex

La préparation de ces échantillons est inspirée d'une méthode de réalisation de nano-trous dans une couche métallique en utilisant un masque de nano-sphères dispersées [26].

Nous avons utilisé des sphères de polystyrène (latex) d'un diamètre moyen de 100 nm. Ces sphères sont vendues par la société Sigma et délivrées en suspension aqueuse (2,5 % en masse). De nouvelles dispersions ont été préparées en mélangeant ces nano-sphères (NS) en solution avec l'eau déionisée (H_2O-DI) et du 1-butanol. Il est ainsi possible d'obtenir différentes densités de nano-sphères à la surface du substrat en utilisant différentes concentrations de solutions (H_2O-DI : NS : 1-Butanol). Nous avons testé deux dispersions contenant respectivement 3 % et 6 % de NS ; soit S_1 = (92 : 3 : 5) et S_2= (89 : 6 : 5).

Nous avons utilisé des lames de verre de 2 cm × 2 cm pour déposer quelques gouttes de ces dispersions avec une tournette. Ces substrats de verre sont préalablement nettoyés suivant un protocole enchaînant plusieurs bains aux ultrasons avec du gel dégraissant et de l'eau déminéralisée, pour finalement être séchés à l'azote. Les échantillons sont réalisés par spin-cotaing ; les gouttes de dispersion de nano-sphères sont déposées avec la micropipette d'1 ml sur le substrat de verre; ce dernier étant monté sur la tournette à vitesse de rotation réglable. Pour éviter tout agrégat, la goutte est appliquée juste après que la rotation ait débuté (soit 1 s environ) ; la vitesse de rotation est de 4400 tr/min pendant 11 secondes. La figure IV.20 présente des micrographies MEB d'échantillons préparés à partir de S_1 avec (a) 1 goutte, (b) 2 gouttes et (c) 1 goutte de S_2.

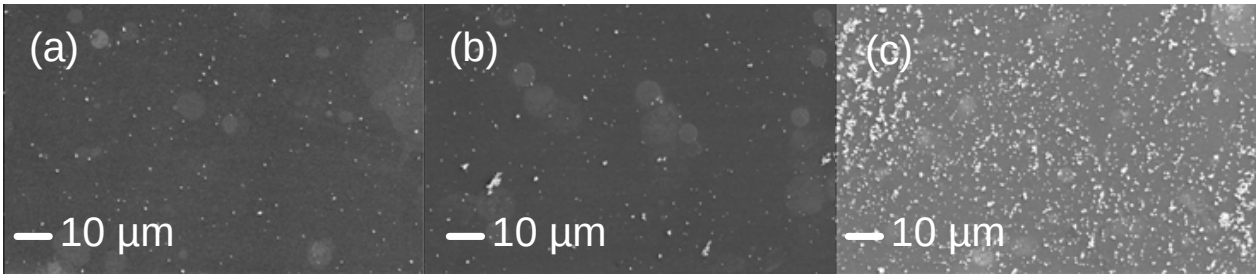

Fig. IV.20 : Micrographies MEB de nano-sphères déposées par spin-coating sur substrat de verre. Les échantillons ont été réalisés à partir de différentes dispersions de (H_2O-DI : NS : 1-Butanol), (a) 1 goutte de S_1 = (92 : 3 : 5), (b) 2 gouttes de S_1 = (92 : 3 : 5), (c) 1 goutte de S_2= (89 : 6 : 5). La vitesse de rotation est de 4400 tr/min, pendant 11 s.

Avec 1 goutte de la dispersion S_2 la plupart des sphères sont agglomérées en clusters et des nano-sphères isolées ne peuvent être observées qu'occasionnellement (c). Pour la dispersion S_1 moins concentrée (a et b), la densité de nano-sphères est beaucoup moins importante (< 1 sphère/μm^2); cependant avec 2 gouttes de solution la taille des clusters est plus grande qu'avec une seule goutte. Les échantillons pour imager les nano-sphères de latex sont finalement préparés avec 1 goutte de la solution S_1.

IV. 4.4.2 Imagerie SNOM des nano-sphères

L'ouverture de la nano-sonde utilisée a été réalisée par procédé plasma. Les images SNOM des nano-sphères sont obtenues en mode collection, lumière blanche, avec un balayage à distance constante. La vitesse de balayage est de 0,4 Hz pour chaque ligne de 512 points soit un temps d'intégration de 5 ms pour chaque pixel de l'image. Les images optiques et topographiques sont visibles sur la figure IV.21.

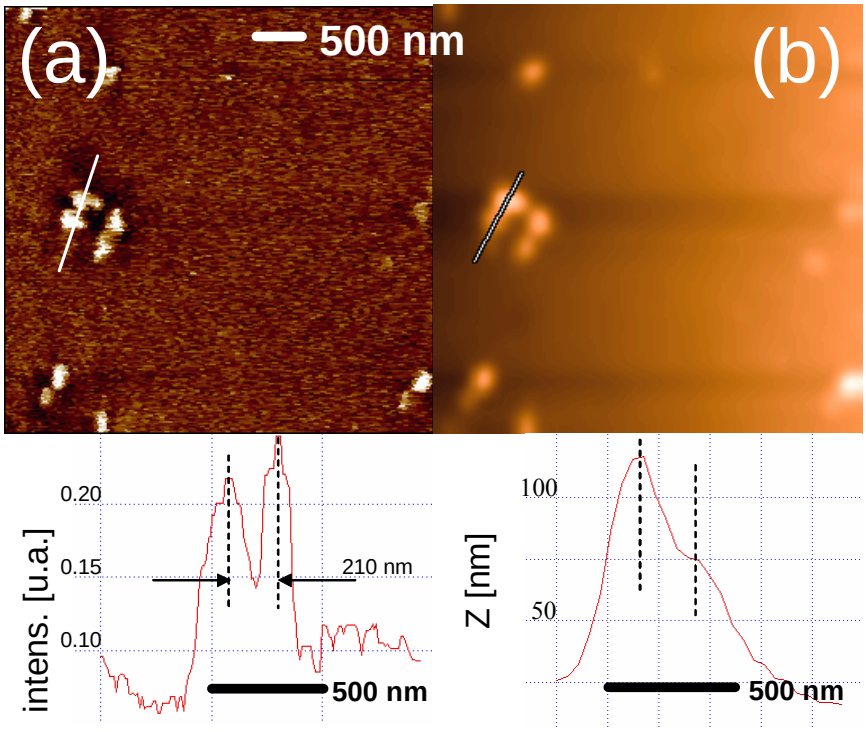

Fig. IV.21 : Images SNOM de nano-sphères de latex sur substrat de verre, (a) image optique et profil d'intensité lumineuse correspondant à la ligne blanche, (b) image topographique et profil correspondant à ces deux mêmes nano-sphères.

Les nano-sphères sont clairement identifiables sur l'image optique. Le profil optique à travers deux d'entre elles démontre que deux nano-sphères peuvent être séparées, alors que sur le profil topographique ces deux mêmes nano-sphères apparaissent bien plus larges à cause de la convolution avec la réponse mécanique de la nano-sonde. En dépit de sa faible résolution, l'image topographique démontre la présence de deux nano-sphères bien distinctes sur cette zone, également visible incontestablement sur l'image MEB de la figure IV.22. Ceci valide bien le profil optique obtenu et exclut la présence d'artéfacts sur l'image optique.

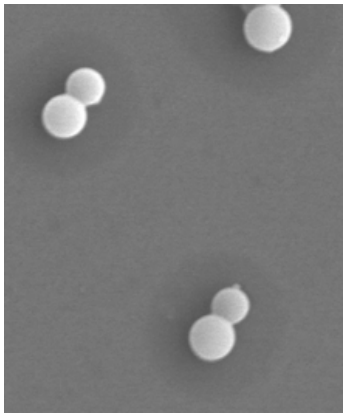

Fig. IV.22 : Micrographies MEB de nano-sphères de Latex de l'échantillon utilisé pour l'imagerie SNOM.

Observons ce profil optique pour estimer la résolution. Les lignes verticales marquent les deux maxima d'intensité lumineuse. La distance mesurée entre les deux nano-sphères de 100 nm de diamètre est approximativement de 200 nm, ce qui donne une indication de la capacité d'imagerie avec ce type de nano-sonde en lumière blanche (500 nm < λ < 900 nm).

IV. 4.5 Application à l'imagerie de nano-matériaux

L'observation optique sub-longueur d'onde de nanostructures individuelles constitue un premier pas vers l'analyse de propriétés physico-chimiques à l'échelle nanométrique de matériaux divers. Nous venons de voir des images SNOM de nano-sphères fluorescentes, continuons avec d'autres nanomatériaux étudiés ou synthétisés à l'IMN, avec des nanotubes de carbone et des nanofils de poly(paraphénylène vinylène) (PPV).

IV. 4.5.1 Nanotubes de carbone

Dans les travaux à l'IMN portant sur la préparation et la mise en forme des complexes amylose/nanotubes de carbone (NTC) [27], il a été observé que l'éthanol est un mauvais dispersant, les NTCs monofeuillets y sont agencés en fagots d'une dizaine à une centaine de tubes. Afin d'imager à l'aide du SNOM un fagot de NTCs isolé, des échantillons ont été réalisés à partir de dispersion éthanol/NTCs (HiPCO). Cette dispersion est passée au bain d'ultrason juste avant le prélèvement d'une goutte ; cette dernière est déposée sur une pastille de mica fraîchement clivée, deux minutes après le dépôt la surface du mica est séchée à l'azote.

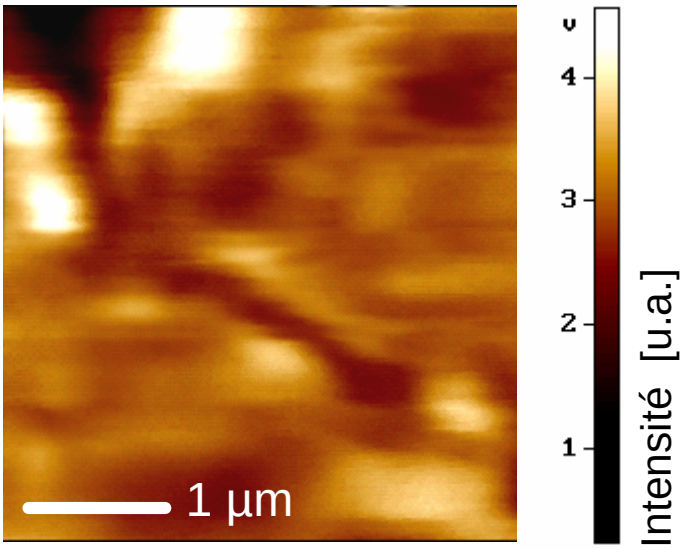

Fig. IV.23: Image SNOM d'un fagot de nanotubes, enregistrée en mode collection, à hauteur constante, avec une sonde ouverte par érosion électrolytique.

L'image SNOM, figure IV.23, du fagot de nanotubes de carbone a été enregistrée en mode collection, lumière blanche, avec une nano-sonde sans ouverture. Le balayage est effectué à hauteur constante, 512 × 512 points, à une vitesse de 5 ms par pixel (soit 0,4 Hz).

Le fagot apparaît bien isolé sur une surface de 3,5 × 3,5 µm^2. Concernant la formation de cette image, l'échantillon peut être considéré comme inhomogène compte tenu de la présence de deux matériaux bien distincts, à savoir le fagot de NTCs et le substrat de mica. Le contraste de l'image traduit ici une variation d'indices entre les deux matériaux plus qu'une variation de topographie. En effet, avec la même expérience de dispersion de NTCs sur un substrat de carbone, nous n'avons pas réussi à observer les tubes du fait de la très faible topographie des NTCs et de l'homogénéité des deux matériaux.

IV. 4.5.2 Nanofils de poly(paraphénylène vinylène) (PPV)

L'IMN travaille également dans l'élaboration de matériaux nanostructurés (nanotubes, nanofils ou nanoparticules) et l'étude de leurs propriétés. Ici nous nous intéressons aux nanofils de poly(paraphénylène vinylène) (PPV) [28]. Ceux-ci sont élaborés avec la méthode « template » qui consiste à synthétiser les nanofils de PPV à l'intérieur des pores de membranes nanoporeuses en polycarbonate (diamètre des pores de 200 nm). Les nanofils sont ensuite dispersés après dissolution de la membrane.

La figure IV.24 montrent quelques exemples d'images optiques obtenues.

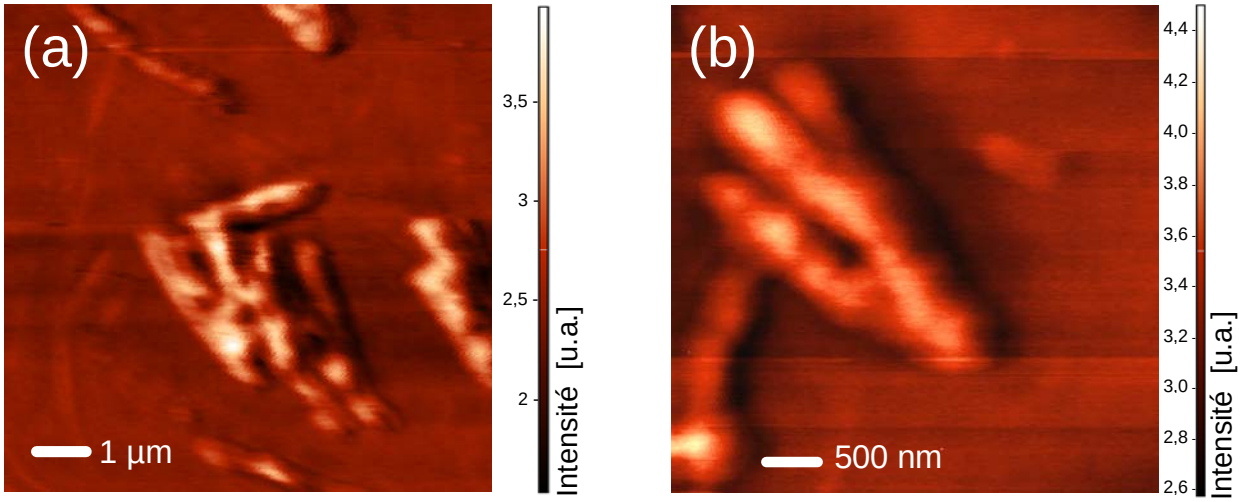

Fig. IV.24: Images optiques SNOM de nanofils de PPV réalisées avec une pointe sans ouverture.

Les images SNOM de nanofils de PPV ont été effectuées en mode collection, sous lumière blanche, avec un balayage à distance constante, vitesse de 0,4 Hz par ligne. Nous avons utilisé ici une pointe sans ouverture.

La figure IV.25 montre maintenant une image topographique et son image optique enregistrée simultanément. Sur cette zone de 10 µm^2, on voit clairement apparaître sur l'image « Shear-force » des objets de très fort relief, alors que sur l'image optique ces structures ne trouvent pas leur équivalent. On distingue alors clairement sur l'image optique les nanofils fluorescents des poussières totalement inactives optiquement (poussières ou peut être résidus de membrane en polycarbonate).

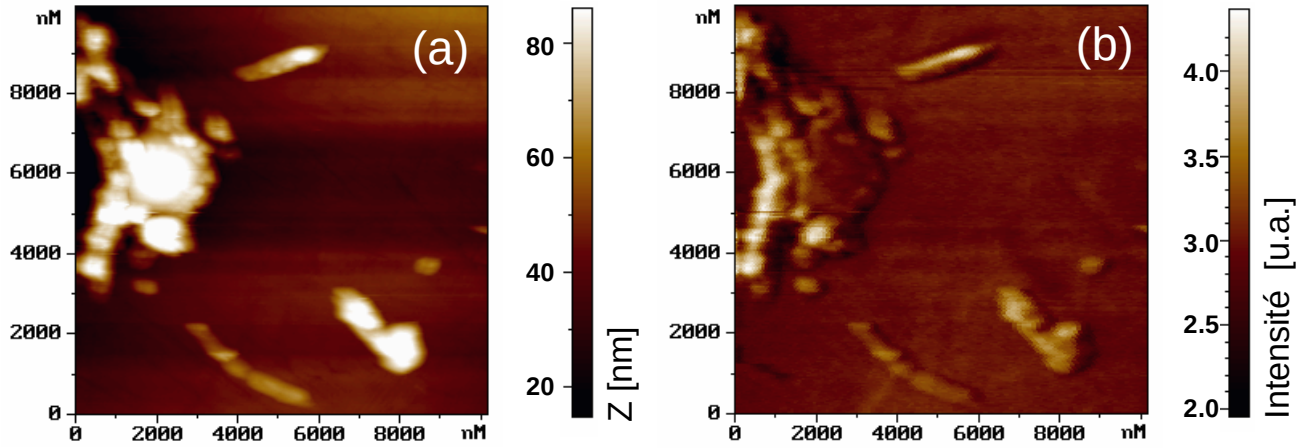

Fig. IV.25: Images SNOM de nanofils de PPV, (a) « Shear-force », (b) optique, réalisées avec une pointe sans ouverture, en mode collection.

L'équipement SNOM développé permet d'obtenir des images de nanostructures isolées, celles-ci constituent une première étape encourageante vers l'étude spectrale localisée (Raman ou Fluorescence) de nano-objets individuels. Nous espérons également pouvoir tirer profit des informations optiques que délivre le SNOM pour distinguer les nanofils pleins des nanotubes de PPV creux, et également imager des nanocomposites ou nanofils hybrides.

IV. 4.6 Spectroscopie Raman en champ proche

Un challenge très actuel est la mise au point d'un système fiable de mesure en champ proche par spectrométrie Raman, réalisation qui permettrait à cette technique spectroscopique d'analyse de matériaux de devenir réellement submicronique.

Les mesures Raman en champ proche rendent des informations sur les matériaux indétectables en champ lointain, d'où l'intérêt que représente cette technique d'analyse dans l'étude de nanomatériaux. Il a été en effet observé que les spectres de champ proche pouvaient différer des spectres de champ lointain en terme de positionnement de raies ou même de profil de bandes ; en effet des changements d'environnement atomique (oxydation très localisée, brisure de symétrie) peuvent être sondés en champ proche alors qu'ils n'intervenaient pas sur des volumes sondés en champ lointain [29].

Différentes configurations SNOM-Raman ont été développées, tout d'abord en utilisant le SNOM à ouverture, que ce soit en mode collection [30-32] ou bien en mode illumination [33-35]. Plus récemment les recherches se sont focalisées sur l'utilisation du SNOM sans ouverture afin d'acquérir des spectres Raman de champ proche, en utilisant l'effet TERS (Tip Enhanced Raman Spectroscopy) basé sur l'exaltation du champ électromagnétique à l'extrémité de la pointe métallique due à l'excitation de plasmons localisés [36-40]. Cependant les études sur les spectroscopies vibrationnelles en champ proche, menées depuis maintenant près de 10 ans, ont montré toute la difficulté d'obtenir des spectres ou des images spectrales de résolution nanométrique.

Notons que la liste des publications dans cette section ne sauraient (et de loin) être exhaustive. Le lecteur désirant approfondir sa recherche sur le vaste sujet du Raman en champ proche est invité à consulter le chapitre de l'ouvrage mentionné ici, ainsi que l'arborescence d'articles des références cités [29-40].

Cette section rassemble les expériences de spectroscopie vibrationnelle réalisées dans la dernière partie de ce travail de thèse. Notre objectif est d'acquérir les premiers spectres de champ proche réalisés à l'IMN, sur un matériau très connu et très diffusant tel que le diamant.

IV. 4.6.1 Dispositif expérimental

Ces expériences sont menées en mode collection ; la principale raison est une nouvelle fois la rédhibition des faibles puissances laser autorisées en mode illumination. Nous avons vu au paragraphe III.5.2.1 que ces puissances sont typiquement de quelques milliwatts seulement pour éviter la destruction du revêtement métallique de la nano-sonde via absorption et échauffement localisés. De telles puissances sont trop faibles pour recueillir des signaux de diffusion inélastique dans des temps d'acquisition raisonnables. A titre d'exemple, en configuration avec ouverture, des images spectrales de résolution submicronique ont été réalisées en 10 heures d'enregistrement [33].

L'autre problème du mode illumination concerne le signal Raman du matériau constituant la sonde ; en effet, le flux de photons injecté directement dans la sonde va engendrer des signaux Raman parasites pouvant noyer le signal de champ proche.

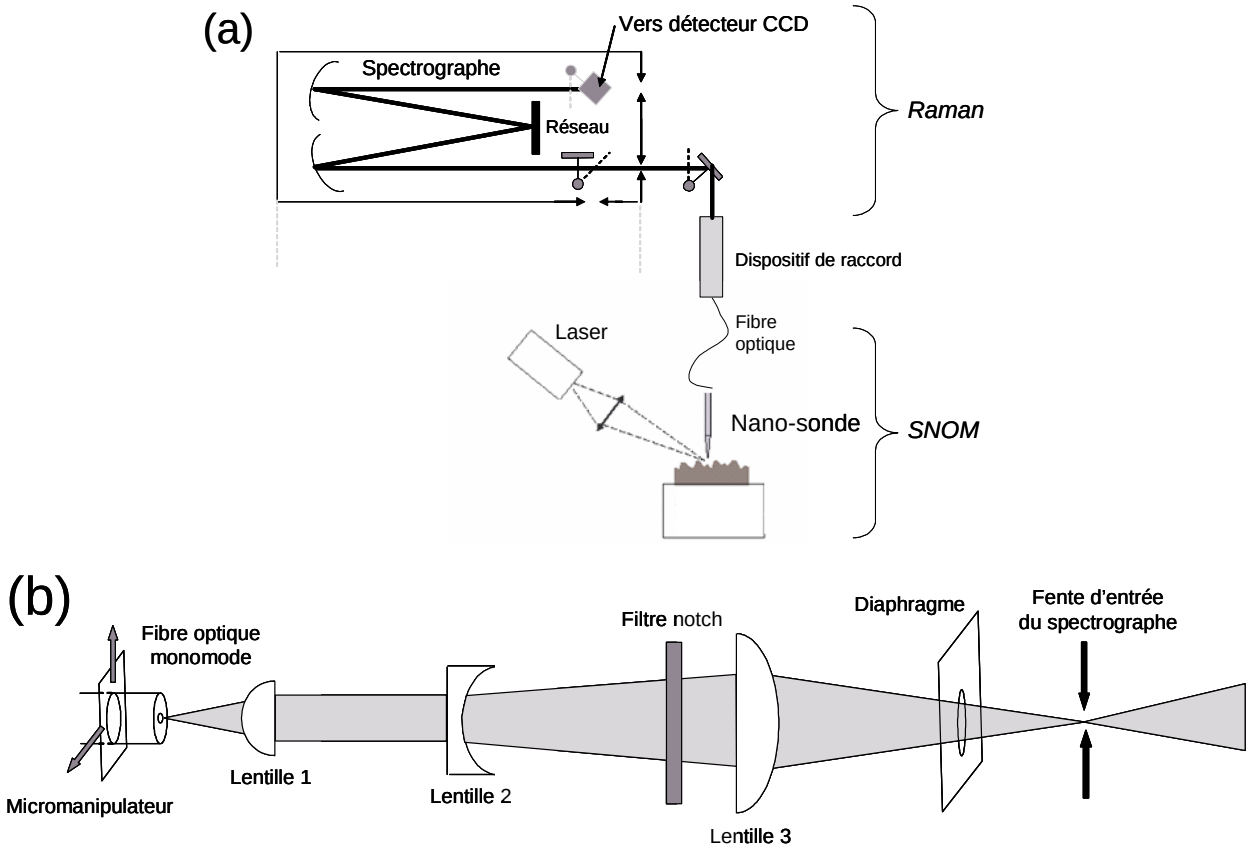

Figure IV.26 : Dispositif expérimental pour la spectroscopie en champ proche. (a) Schéma général, (b) détail du dispositif de raccord entre la sortie du SNOM (fibre optique monomode) et l'entrée du spectrographe Raman (fente d'entrée).

Voyons en détail le dispositif décrit schématiquement sur la figure IV.26 (a). Comme nous l'avons vu au paragraphe IV.2.1, le faisceau laser est focalisé sur la zone désirée de

l'échantillon grâce à l'objectif. La nano-sonde frustre le signal de champ proche, et l'information localisée collectée se propage alors dans le guide d'onde constitué par la fibre optique monomode.

Le dispositif de raccord, lien entre le SNOM et le spectromètre Raman, est présenté figure IV.26 (b), les distances focales des lentilles ne sont pas respectées sur ce schéma. Un micromanipulateur X-Y soutient la fibre optique en sortie du SNOM via un connecteur SMA. Le signal traverse alors la première lentille plano convexe de focale f = 10 mm (lentille 1), la deuxième lentille plano concave d'un grandissement ×5 (lentille 2), le filtre notch qui élimine la diffusion Rayleigh, la troisième lentille convexe (f = 200 mm) focalisant le faisceau sur la fente d'entrée du spectrographe et pour finir un diaphragme afin de régler le parallélisme du faisceau avant qu'il ne pénètre le spectrographe.

Le spectromètre Raman utilisé ici est le Jobin-Yvon T64000 en configuration simple, c'est-à-dire suivant un seul passage de la lumière entre la fente d'entrée et le détecteur après réflexion sur le réseau du spectrographe, sans prémonochromateur. Le faisceau en sortie de la fibre optique traverse ici un filtre coupe bande (filtre notch) à la fréquence de la raie laser excitatrice utilisée qui élimine la diffusion Rayleigh. Le faisceau débarrassé de la diffusion élastique pénètre le spectrographe et est dispersé par le réseau de 1800 traits par millimètre.

Nous avons choisi cette configuration puisque le fait de ne pas passer par les deux premiers réseaux du prémonochromateur représente un gain en intensité d'un facteur 10 environ, pour une résolution identique au mode triple soustractif. Néanmoins, la lumière parasite n'est pas supprimée aussi efficacement qu'en mode triple additif ou soustractif, car le filtre notch supprime la diffusion Raman en dessous de 350 cm^{-1} environ, coupant ainsi les basses fréquences du spectre.

Le détecteur multicanal du spectrographe est une caméra CDD refroidie à l'azote liquide. Elle se compose d'une matrice rectangulaire de 256×1024 pixels carrés de 27 μm de côté.

IV. 4.6.2 Réglages préliminaires

La grosse difficulté pour tenter l'acquisition d'un spectre de champ proche consiste à régler le dispositif de raccord entre les deux principaux éléments du montage, à savoir le SNOM et le spectromètre Raman.

Les réglages préliminaires n'utilisent pas la nano-sonde, mais uniquement une fibre monomode ; le faible coefficient de transmission ne permet pas un réglage optique à l'œil nu. Tout d'abord, les extrémités de la fibre optique monomode doivent être parfaitement clivées, sans poussière, pour ne pas altérer le faisceau à la sortie du cœur. Chaque clivage est contrôlé sous l'objectif × 50 du microscope monté sur le spectromètre. Le faisceau laser est injecté

directement dans la fibre monomode, afin de pouvoir visualiser à l'œil nu une tâche lumineuse en sortie de fibre. La première lentille, de très courte focale, adaptée à l'ouverture numérique des fibres monomodes utilisées (ON = 0,12), permet d'obtenir un faisceau parfaitement parallèle de faible diamètre (< 4 mm). Afin de visualiser la tâche de ce faisceau, nous positionnons un écran à la place du notch, juste après la lentille 2 plano concave. Cette tache doit être parfaitement homogène en intensité, d'une bonne dispersion énergétique, c'est à dire sans ombre au centre ni halo lumineux aux pourtours. Après la lentille 2 de grandissement × 5, la tâche doit couvrir à peu près 70 % de la taille du filtre coupe bande pour garantir la conservation de toute l'énergie sur le détecteur situé au bout du trajet optique. Le centrage de la tâche sur le filtre est effectué à l'aide du micromanipulateur d'entrée qui déplace le connecteur SMA dans un plan perpendiculaire à la propagation du faisceau. La dernière lentille 3 plano convexe focalise le faisceau sur la fente d'entrée du spectrographe. Un diaphragme permet de vérifier l'horizontalité du faisceau, afin de s'assurer qu'il n'y ait aucun désalignement angulaire ; au besoin, l'ensemble de ce dispositif de raccord peut être translaté de haut en bas. Dans ces conditions de réglages, la totalité de l'énergie en sortie de la fibre arrive bien sur le détecteur comme peut éventuellement attester une image de la caméra CCD.

Une fois ces réglages préliminaires effectués, la fibre monomode est ôtée et remplacée par la nano-sonde du SNOM. L'extrémité de la nano-sonde, soit la fibre monomode parfaitement clivée, est repositionnée au centre du micromanipulateur par le connecteur SMA. Nous cherchons à avoir le plus de signal possible provenant de diffusion élastique dans la fibre sonde. Le réseau est positionné pour l'acquisition d'un spectre proche de la diffusion Rayleigh, à seulement quelques centaines de cm^{-1}, afin d'effectuer la finition. Le micromanipulateur est alors finement ajusté pour maximiser l'intensité détectée pendant un temps d'acquisition d'une seconde. L'échantillon peut maintenant être placé sous la nano-sonde SNOM pour l'acquisition.

IV. 4.6.3 Résultats expérimentaux sur le diamant

L'échantillon utilisé est un diamant, employé quotidiennement pour la calibration du spectromètre avant toutes manipulations de Raman conventionnel. Comme nous le verrons avec les expériences de micro-capteur SERS (chapitre V), les spectres acquis comportent un fond continu de fluorescence provenant de la silice de la fibre. Après quelques tests avec différentes longueurs d'onde, cette fluorescence est minimisée en utilisant la raie d'émission à 514,5 nm du laser à argon ionisé.

La figure IV.27 présente le spectre champ proche du diamant. Ce spectre a été obtenu en configuration simple, réseau 1800 traits/mm, en 300 secondes d'intégration, puissance laser 514 nm (avant collimation dans la fibre puis la caméra) 200 mW, fente d'entrée 200 µm.

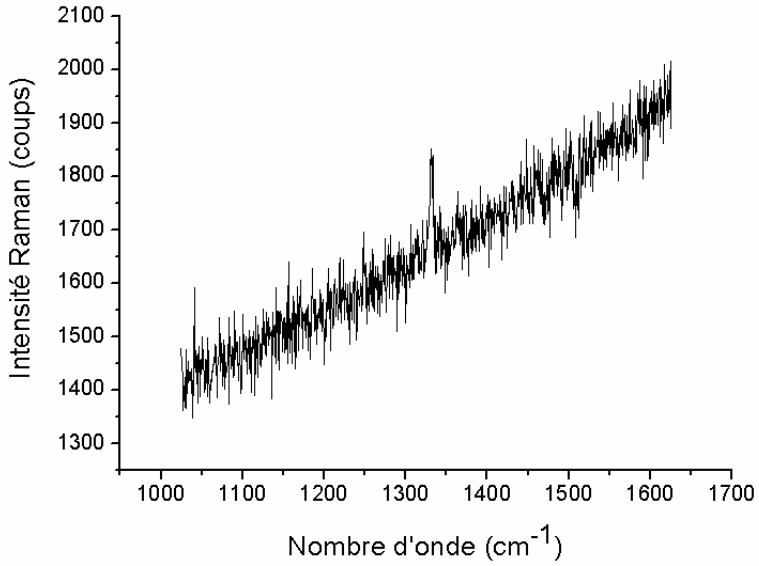

Fig. IV.27 : Spectre Raman de champ proche du diamant, réalisé avec une nano-sonde avec ouverture en mode collection, obtenu après 300 s d'intégration, puissance laser de 200 mW à 514,5 nm.

Nous retrouvons bien sur le spectre la raie positionnée à 1332 cm^{-1}, caractéristique du diamant pur (carbone hybridé sp3), superposée à la fluorescence de la silice de la fibre.

En utilisant l'objectif, la nano-sonde avec ouverture par indentation et son extrémité en silice sont ici irradiées par le faisceau laser ; étant un faible diffuseur, la silice ne génère pas de spectre Raman intense (si tel était le cas nous aurions du observer une raie située à 1200 cm^{-1} relative à la silice sur la plage fréquentielle de la figure IV.27) mais, en revanche, un signal de fluorescence caractérisé par la pente du fond continu est bien présent. Nous verrons au paragraphe IV.3.6.5 qu'une modification géométrique permet de s'en affranchir.

IV. 4.6.4 Capacité de résolution spectrale

Afin d'apprécier la capacité de résolution sub-micrométrique du Raman couplé au SNOM, nous positionnons maintenant la pointe à l'extrémité de la face clivé du diamant, afin d'acquérir des spectres à plusieurs distances de cette marche.

Une image topographique est d'abord réalisée en distance constante ; le profil correspondant est présenté figure IV.28 (a). On peut y voir la surface et le côté du diamant. Des spectres Raman ont été enregistrés à différentes positions espacées de 500 nm, celles-ci sont indiquées par les flèches indexées sur la figure IV.28 de (i) à (iv). Chaque spectre

demande 200 secondes d'acquisition à une puissance laser de 200 mW. Pendant ce temps de comptage, la nano-sonde est maintenue à hauteur constante du plan moyen de l'échantillon, en effectuant un balayage sur une zone de 100 nm × 100 nm. Quatre spectres sont reportés figure IV.28 (b), ils correspondent aux quatre positions (i) à (iv) du profil topographique (a).

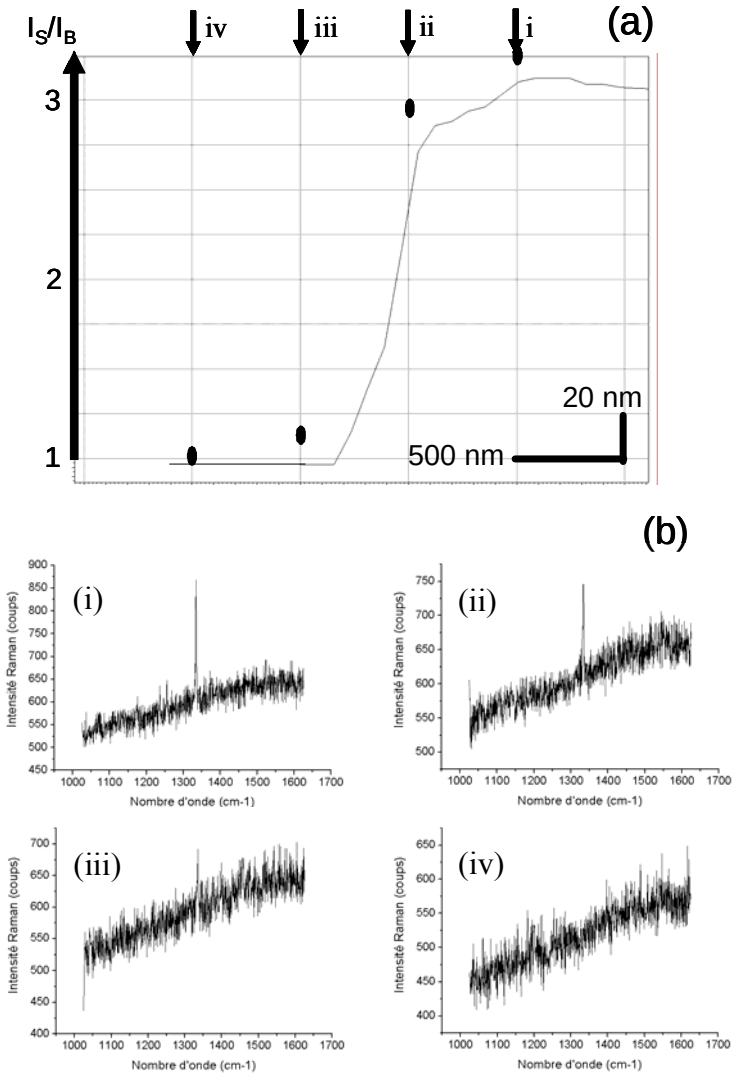

Fig. IV.28 : (a) Profil topographique d'une marche de diamant, et rapport signal sur bruit des différents spectres Raman champ proche enregistrés aux positions (i), (ii), (iii) et (iv) pointés par les flèches. (b) Spectres Raman champ proche correspondants aux quatre positions du profil topographique.

Sur la figure IV.28 (a), l'intensité de la bande Raman décroît à mesure que la sonde s'éloigne de la surface du diamant, jusqu'à complètement disparaître à moins de 1 micron de l'arrête.

Les signaux Raman collectés sont faibles et il est intéressant d'observer l'évolution du rapport signal sur bruit I_S/I_B. Dans les deux premières positions, (i) au dessus de la surface du diamant $I_S/I_B = 3,3$ et (ii) au niveau de l'arrête $I_S/I_B = 2,9$, la nano-sonde est maintenue dans la zone de champ proche. La position (iii) $I_S/I_B = 1,1$ sort totalement la nano-sonde de cette zone

et le faible signal Raman tout de même collecté provient alors d'une diffusion en champ lointain. Pour la dernière position (iv), aucun signal Raman n'est collecté par la nano-sonde.
Ces rapports I_S/I_B sont reportés sur la figure IV.28 (a) ; nous observons que ces points correspondants, définissant alors un profil d'intensité Raman, suivent quasi-parfaitement le profil topographique de la marche. La capacité de résolution du système est bien sub-micrométrique au regard de ces premiers résultats.

IV. 4.6.5 Modification de la géométrie du système

Intéressons nous à la géométrie du système, afin de s'affranchir du signal provenant de la silice de la nano-sonde.

Il est nécessaire de ne pas irradier directement la nano-sonde par le laser pour éviter des signaux parasites provenant des composants chimiques de la pointe de silice, comme il a déjà été observé dans la littérature [30, 31]. Nous avons donc modifié la configuration géométrique du SNOM pour parvenir à éliminer ce signal de fluorescence. Faire varier l'angle d'incidence du laser sur la surface de l'échantillon via l'objectif n'a pas pour effet de s'affranchir de ce signal ; nous avons donc ôté ce système et utilisé une autre source d'illumination.

Nous utilisons désormais une fibre multimode pour véhiculer la puissance laser sur l'échantillon. Cette fibre optique, parfaitement clivée, est également collée sur le diapason, plus exactement sur la nano-sonde à 200 µm en retrait de la pointe comme l'indique le schéma de la figure IV.29 (a).

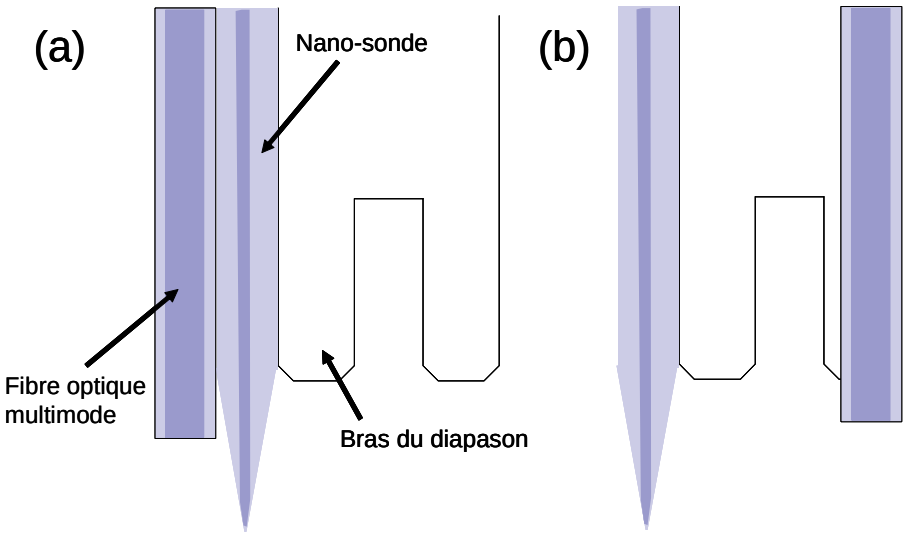

Figure IV.29 : Schéma représentatif du collage de la fibre optique multimode illuminatrice, (a) directement sur la nano-sonde, (b) sur le bras opposé du diapason.

Cette nouvelle géométrie, avec illumination de la surface de l'échantillon à près de 180° par rapport à la collection par la sonde, réduit considérablement la captation de faisceau laser direct ; ceci se manifeste de façon spectaculaire sur le nouveau spectre Raman champ proche du diamant présenté figure IV.30. Le spectre a été enregistré exactement dans les mêmes conditions que précédemment, celles-ci sont reportées en légende de la figure IV.28.

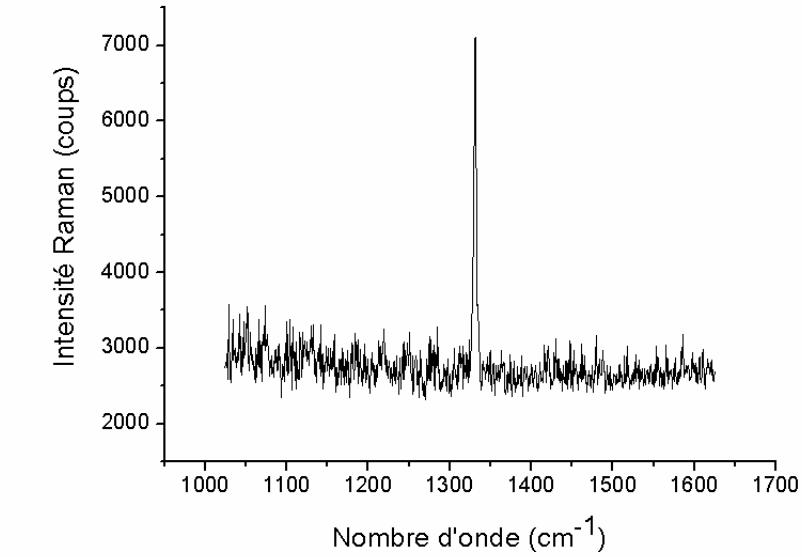

Fig. IV.30 : Spectre Raman de champ proche du diamant, illumination par fibre optique, collection par nano-sonde, obtenu après 300 s d'intégration, puissance laser de 200 mW à 514,5 nm.

Nous constatons que ce nouveau spectre ne comporte plus le fond continu de fluorescence de la silice de la fibre. Cependant, le poids cumulé de cette deuxième fibre et de la colle sur le bras déséquilibre le diapason et altère fortement la fréquence de résonance du système. Le pic de résonance correspondant aux oscillations mécaniques de ce nouveau système est représenté sur la figure IV.31 (a).

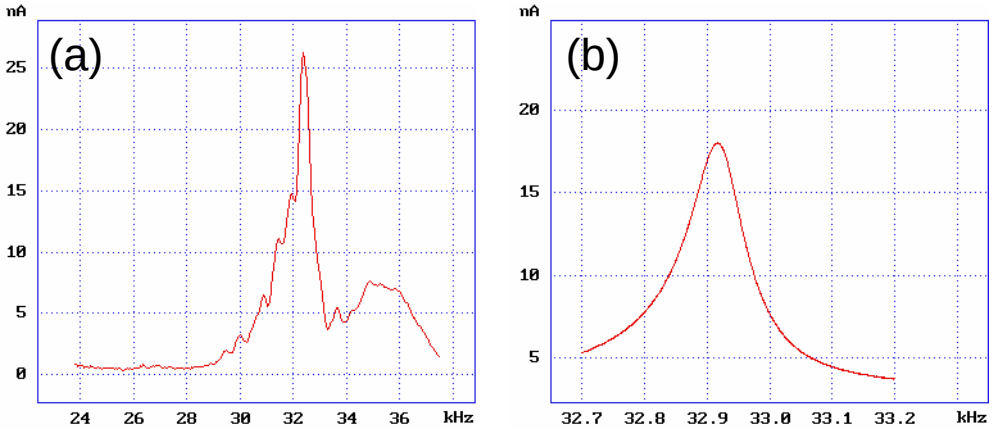

Fig. IV.31 : Pics de résonance du système diapason + nano-sonde + fibre d'illumination, (a) lorsque la sonde et la fibre sont collées sur le même bras, (b) lorsque la fibre optique d'illumination est collée sur le bras opposé.

Le pic de résonance est dans ce premier cas très affecté (a), très instable temporellement (l'amplitude des pics satellites autour de la fréquence de résonance ne cesse d'évoluer en temps réel), et le facteur de qualité Q est 10 fois moins important qu'évoqué au paragraphe IV.2.2.2 (Q < 30). Un tel pic ne permet pas d'obtenir un signal stable fixé par la consigne. Maintenir l'extrémité de la sonde dans la zone de champ proche est très difficile dans ces conditions, le risque de casse de la nano-sonde est très élevé.

Une deuxième configuration a donc été testée, elle est schématisée sur la figure IV.31 (b). La fibre optique multimode d'illumination est maintenant collée sur le bras opposé, non pas sur la tranche comme pour la nano-sonde mais sur la face du bras, dépassant là encore de quelques centaines de microns. Le diapason désormais rééquilibré retrouve un pic de résonance stable, d'un facteur de qualité Q égale à 300. La fibre d'illumination et la nano-sonde sont espacées ici de 2 mm environ. La forte ouverture numérique de la fibre multimode (ON = 0,22) permet assurément d'éclairer la surface de l'échantillon sans ombrage de la sonde malgré cet espacement. Nous retrouvons dans cette configuration de collage le même type de spectre champ proche du diamant que celui exposé figure IV.30.

L'utilisation d'une fibre optique multimode, collée sur le diapason afin d'éclairer localement la surface de l'échantillon, permet de s'affranchir du signal de fluorescence de la fibre. Le signal Raman de la silice n'est pas présent puisque la nano-sonde n'est plus irradiée dans cette configuration. Des spectres Raman champ proche sont ainsi obtenus sur le diamant, avec la mise en évidence d'une résolution sub-micrométrique. Ces premiers résultats de spectroscopie localisés sont encourageants et laissent envisager des applications matériaux avec notamment l'étude localisée de la luminescence des nano-fils de PPV.

IV. 5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif de microscopie en champ proche optique, et les résultats expérimentaux obtenus. Nous avons montré l'intérêt d'utiliser des fibres monomodes dans la réalisation des nano-sondes. En effet, ce type de fibre permet indéniablement d'obtenir de meilleures images de champ proche, beaucoup plus contrastées, qu'avec les fibres multimodes, et ce quelque soit le type d'asservissement employé.

Nous avons vu qu'il est possible d'acquérir des images optiques de résolution spatiale sub-longueur d'onde avec une sonde de silice non métallisée, sans pour autant atteindre les performances des nano-sondes ouvertes par érosion en terme de variation d'intensité sur les images obtenues. Les nano-sondes ouvertes par nano-indentation autorisent également une résolution sub-longueur d'onde, et contrairement aux sondes ouvertes par érosion une bonne résolution topographique est conservée du fait de la protubérance de silice. Quant aux nano-sondes issues du procédé IMN, elles ont été testées sur des échantillons de nano-sphères de latex dispersés afin de montrer leur forte capacité de résolution spatiale, soit environ 90 nm.

Des nanotubes de carbone, des nanofils de PPV ont été imagés avec succès, amorçant ainsi des applications potentielles pour la microscopie en champ proche optique dans la science des nanomatériaux.

Pour terminer ce chapitre, nous avons mis en évidence, par quelques résultats de spectroscopie Raman en champ proche, utilisant une nano-sonde ouverte, la possibilité de résolution submicronique du système. Il apparaît néanmoins difficile aujourd'hui d'étudier la diffusion Raman d'un nano-objet isolé. L'étude localisée de la luminescence des nanofils de PPV semble plus envisageable et prometteuse. Pour l'avènement de la spectroscopie Raman en champ proche avec ouverture, il paraît nécessaire d'attendre encore quelques années pour voir l'amélioration de certains points techniques, notamment avec la nouvelle génération de détecteurs.

[1] E. H. Synge, Philosophical Magazine, 6, 356 (1928).
[2] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, R. L. Kostelak, Science 251, 1468 (1991).
[3] D. Courjon, C. Bainier, "Le Champ proche optique" (Chapitre 7, P. Royer, P. –M. Adam, R. Bachelot, H. Wioland, G. Wurtz), Edition Springer (2001).
[4] E. Betzig, P. L. Finn, J. S. Weiner, Appl. Phys. Lett. 60, 2484 (1992).
[5] R. Toledo-Crow, P. C. Yang, Y. Chen, M. Vaez-Iravani, Appl. Phys. Lett. 60, 2957 (1992).
[6] M. A. Taubenblatt, Appl. Phys. Lett. 54, 801 (1989).
[7] P.-C. Yang, Y. Chen, M. Vaez-Iravani, J. Appl. Phys. 71, 2499 (1992).
[8] K. Karraï, R. D. Grober, Appl. Phys. Lett. 66, 1842 (1995).
[9] D.W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Appl. Phys. Lett., 4, 651 (1984).
[10] U. C. Fischer, U. T. Dürig, D. W. Pohl, Appl. Phys. Lett. 52, 249 (1987).
[11] E. Betzig, M. Isaacson, A. Lewis, Appl. Phys. Lett. 51, 2088 (1987).
[12] J. A. Cline, M. Isaacson, Ultramicroscopy 54, 147 (1995).
[13] J. Grausem, B. Humbert, M. Spajer, D. Courjon, A. Burneau, J. Oswalt, J. Raman Spectrosc. 30, 833 (1999).
[14] D. Courjon, K. Sarrayeddine, M. Spajer, Opt. Comm. 71, 23 (1989).
[15] K.-B. Song, J.-E. Bae, K. Cho, S.-Y. Yim, S.-H. Park, Appl. Phys. Lett. 73, 2260 (1998).
[16] C. M. Finnie, P. W. Bohn, Appl. Phys. Lett. 74, 1096 (1999).
[17] D. Courjon, J.-M. Vigoureux, M. Spajer , K. Sarrayeddine, S. Leblanc, Appl. Opt. 29, 3734 (1990).
[18] F. Zenhausern, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe, Appl. Phys. Lett. 65, 1623 (1994).
[19] Y. Inouye, S. Kawata, Opt. Lett. 19, 159 (1994).
[20] R. Bachelot, P. Gleyzes, A.-C. Boccara, Opt. Lett. 20, 1924 (1995).
[21] L. Billot, M. Lamy de la Chapelle, D. Barchiesi, S. –H. Chang, S. K. Gray, J. A. Rogers, A. Bouhelier, P. –M. Adam, J. –L. Bijeon, G. P. Wiederrecht, R. Bachelot, P. Royer, Appl. Phys. Lett. 89, 023105 (2006).
[22] L. Novotny, D. Pohl, Ultramicroscopy 61, 1 (1995).
[23] P. G. Gucciardi, M. Colocci, Appl. Phys. Lett. 79, 1543 (2001).
[24] B. Hecht, H. Bielefeldt, Y. Inouye, D. W. Pohl, J. Appl. Phys. 81, 2492 (1997).
[25] R. Carminati, A. Madrazo, M. Nieto-Vesperinas, J.–J. Greffet, J. Appl. Phys. 82, 501 (1997).
[26] U. Håkanson, J. Persson, F. Persson, H. Svensson, L. Montelius, M. K.-J. Johansson, Nanotechnology 14, 675 (2003).
[27] P. Bonnet, D. Albertini, H. Bizot, A. Bernard, O. Chauvet, Compos. Sci. Technol. 67, 817 (2007).

[28] F. Massuyeau, J.-L. Duvail, H. Athalin , J. Wéry, J. M. Lorcy, S. Lefrant, and E. Faulques, Nano Lett. en preparation (2007).
[29] D. Courjon, C. Bainier, "Le Champ proche optique" (Chapitre 13, B. Humbert), Edition Springer (2001).
[30] D. P. Tsai, A. Othonos, M. Moskovits, D. Uttamchandani, Appl. Phys. Lett. 64, 1768 (1994).
[31] J. Grausem, B. Humbert, A. Burneau, J. Oswalt, Appl. Phys. Lett. 70, 1671 (1997).
[32] J. Wang, H. Yan, Y. Deng, H. Li, Y. Zhang, F. Zhang, Z. Xia, Q. Gao, W. Du, H. Zhou, Y. Zou, Solid State Commun. 115, 173 (2000).
[33] S. Webster, D. N. Batchelder, D. A. Smith, Appl. Phys. Lett. 72, 1478 (1998).
[34] P. G. Gucciardo, S. Trusso, C. Vasi, S. Patanè, M. Allegrini, Appl. Opt. 42, 2724 (2003).
[35] P. G. Gucciardo, S. Trusso, C. Vasi, S. Patanè, M. Allegrini, J. Microsc. 209, 228 (2002).
[36] W. X. Sun, Z. X. Shen, Ultramicroscopy 94, 237 (2003).
[37] J. J. Wang, Y. Saito, D. N. Batchelder, J. Kirkham, C. Robinson, D. A. Smith, Appl. Phys. Lett. 86, 263111 (2005).
[38] N. Anderson, A. Hartschuh, L. Novotny, Materials Today 8, 50 (2005).
[39] T.-A. Yano, P. Verma, S. Kawata, Y. Inouye, Appl. Phys. Lett. 88, 093125 (2006).
[40] S. S. Kharintsev, G. G. Hoffmann, P. S. Dorozhkin, G. de With, J. Loos, Nanotechnology 18, 315502 (2007).

Chapitre V

Micro-capteur basé sur le principe de résonance de plasmons de surface

V. 1 INTRODUCTION

Intéressons nous maintenant à la deuxième application des ondes évanescentes évoquée lors du chapitre introductif, la résonance de plasmons de surface et les applications de détection qui en découlent. Ce chapitre donne dans un premier temps un aperçu sur les capteurs à fibre optique miniaturisés, qu'ils soient fondés sur le principe de résonance des plasmons de surface (SPR) ou sur l'exaltation Raman de surface (SERS). Nous développons ensuite la fabrication du micro-capteur, puis ses caractéristiques physiques et optiques. Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de résonance est décrit en détail, et nous montrons les résultats expérimentaux caractérisant la réponse du micro-capteur. Les performances du micro-capteur, en terme de sensibilité, limite de détection, gamme de fonctionnement, sont finalement discutées.

V. 2 GENERALITE SUR LES CAPTEURS SPR ET SERS

V. 2.1 Introduction sur les bio-capteurs

Le développement des biocapteurs ne cesse de s'accélérer de nos jours avec des applications diverses dans différents domaines, tels que la détection de polluants environnementaux, l'analyse agroalimentaire ou encore le diagnostic médical. D'une manière générale, un biocapteur est constitué d'un détecteur d'origine biologique: enzyme, anticorps, récepteur... et d'un transducteur chargé de convertir la réaction biologique (qui par exemple sera la fixation de l'antigène à détecter sur l'anticorps) en un signal physique aisément exploitable (généralement électrique ou lumineux). Les différentes parties d'un biocapteur sont présentées sur la figure V.1.

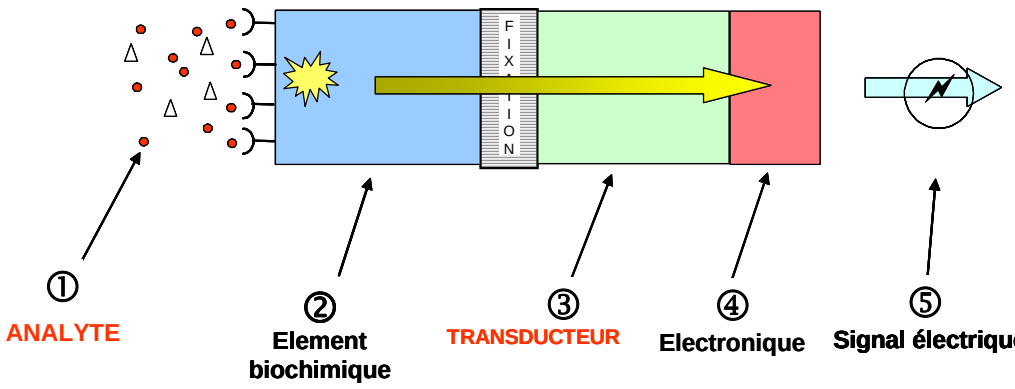

Fig.V.1: Schéma de principe d'un biocapteur*.

* D'après le cours de Licence pro Biotechnologie de G. Thouand, GPEA, IUT la Roche sur Yon.

Plusieurs principes de détection utilisant différentes méthodes de transduction existent, citons, à titre d'exemple, le transducteur électrochimique [1], ampérométrique [2], interferométrique [3] ou optique basé sur des changements d'émission de fluorescence [4]. Ce chapitre s'intéresse au développement d'une méthode alternative de transduction optique basée sur la résonance des plasmons de surface (Chapitre I).

V. 2.2 Capteurs à résonance de plasmons de surface

Les capteurs basés sur le principe de résonance de plasmons de surface (SPR) sont aujourd'hui reconnus comme étant des instruments puissants pour l'analyse optique biochimique. Les premières études ont été publiées en 1982 [5]. Le principe SPR autorise des mesures en temps réel, pour la détection d'interactions moléculaires spécifiques sans nécessité de marquage. Les capteurs SPR ont tout d'abord été réalisés en utilisant des coupleurs volumineux comme le prisme de la configuration de Kretschmann [6-9] et celle d'Otto [9]. Une alternative à l'utilisation du prisme est le guide d'onde [10,11] ou encore le réseau de diffraction [12-14]. Par la suite nous introduisons l'utilisation des fibres optiques pour coupler la lumière avec les plasmons de surface ; les avantages inhérents aux fibres optiques sont présentés ainsi qu'un historique débouchant sur les recherches actuelles de miniaturisation de capteurs.

V. 2.3 Capteurs à fibre optique

Un capteur à fibre optique (CFO) est un dispositif basé sur une fibre optique modifiée permettant de déceler des variations des caractéristiques physiques ou chimiques du milieu extérieur. L'information est véhiculée par la lumière transmise par la fibre. Sous l'appellation « capteur à fibre optique » est englobée une grande diversité de capteurs ; si la fibre est l'élément sensible, le capteur est dit intrinsèque, et si elle joue un simple rôle de support pour le transport de l'information, le capteur est alors extrinsèque. Les CFO décrits ici et basés sur le principe de résonance plasmons de surface sont à la fois intrinsèques avec leur zone sensible siège de l'excitation des plasmons et extrinsèques avec une partie de la fibre non traitée pour transporter l'information.

Les CFO présentent de nombreux avantages inhérents à l'utilisation d'une fibre optique : la possibilité d'effectuer des mesures à distance, *in situ*, avec accès à des endroits difficiles via la flexibilité de la fibre, une faible perte des signaux transportés, un prix bien souvent très réduit, ainsi qu'un faible coût de maintenance. Ajoutons la facilité du multiplexage pour mesurer simultanément plusieurs points d'échantillonnage, et enfin la possibilité de miniaturiser le capteur, dernière caractéristique recherchée par les travaux présentés ici.

V. 2.4 Capteurs SPR à base de fibre optique

Les capteurs à fibre optique basés sur le principe SPR ont pour but de surmonter les problèmes relatifs à la configuration de « Kretschmann-Reather » utilisant un prisme, à savoir un montage volumineux et très coûteux [6]. En contrepartie, ils sont légèrement moins sensibles que les configurations citées.

Une méthode prometteuse consiste à réaliser les capteurs sur des fibres optiques dont le cœur a été dénudé sur une longueur bien limitée, puis revêtu par une ou plusieurs couches métalliques, souvent d'argent ou d'or (cf. figure V.2) [15].

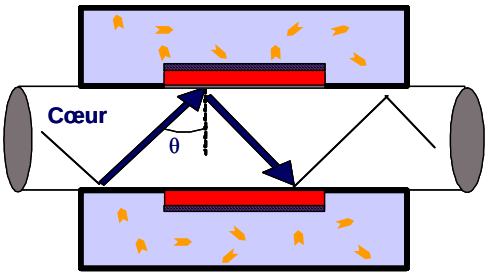

Fig. V.2 : Capteur à fibre optique où la zone sensible se trouve au milieu de la fibre (configuration dite « biconique ») [15].

Les capteurs utilisant une zone sensible centrée sur une fibre optique (capteur biconique) ont été développés dans les années 90 [16-19]. Dans cette configuration, la lumière issue d'un laser ou d'une lampe halogène est injectée à une extrémité de la fibre, puis recueillie à l'autre extrémité par une photodiode ou un spectromètre. Si la lumière injectée est monochromatique, l'interrogation sera angulaire ; il s'agit alors de mesurer la puissance transmise en fonction de l'angle d'injection [20-22]. De tels systèmes sont relativement compliqués à mettre en œuvre. La seconde configuration consiste à injecter une lumière polychromatique et d'effectuer alors une interrogation spectrale [16,17]. Les variations du minimum de transmission de la lumière blanche sont alors mesurées en fonction de la longueur d'onde. Cette méthode permet de contourner divers inconvénients liés au contrôle délicat de la polarisation et de l'analyse angulaire et continue aujourd'hui à être développée [23].

Dans le but de miniaturiser les CFO, en 1999, l'équipe de Booksh propose pour la première fois de déplacer cette zone à l'extrémité de la fibre optique [24]. Plusieurs géométries sont étudiées, fibre droite, avec miroir à l'extrémité, fibre tronquée, effilée ou à faces polies [25-28] (figure V.3). Ces travaux ont pour but d'améliorer la sensibilité, mais surtout de tenter la simplification de la réalisation, pour des dispositifs de détection portable, des mesures *in situ*, dans de très faibles volumes.

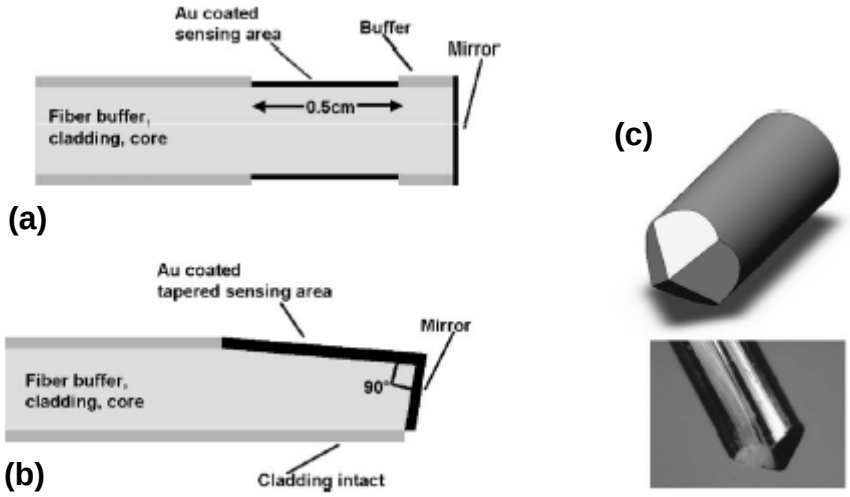

Fig. V.3 : Différentes géométries de capteur miniaturisé ; (a) capteur droit avec miroir (straight), (b) capteur à double face (dual-tapered) [24] (c) à quatre faces polies (tetra-tapered) [26].

L'idée d'utiliser des fibres optiques pointues comme pour le champ proche optique (SNOM) est également évoquée dans les premiers travaux de Booksh qui l'annonce comme très prometteuse si la technique devient enfin maîtrisée [24]. Cependant, les difficultés de fabrication et la faible reproductibilité de ces pointes ont empêché le développement de cette idée pendant quelques années. Ce n'est qu'en 2004 qu'une pointe effilée par étirage est utilisée pour la réalisation de CFO, et pour la première fois la zone sensible est réduite à plusieurs centaines de microns [29]. D'autres travaux mentionnent la réalisation de capteur avec des pointes coniques gravées chimiquement [30-32]. Une autre approche consiste à utiliser l'extrémité clivée de la fibre pour la transformer en zone sensible en y déposant des colloïdes d'argent [33-35]. La résonance met alors en jeu des plasmons de surface localisés (LSPR) compte tenu de la taille nanométrique des particules d'argent. Néanmoins, la littérature reste peu fournie sur ce sujet et les travaux sur les micro-capteurs basés sur le principe de résonance de plasmons de surface sont un enjeu actuel.

V. 2.5 Capteur SERS à fibre optique

Une autre approche de capteur à fibre optique miniaturisé utilise la spectroscopie Raman. Cette spectroscopie vibrationnelle utilise des radiations dans le domaine du visible, rayonnement d'une haute transmission à travers les fibres optiques.

Le transducteur constitué par la fibre optique comporte une zone sensible qui recueille un signal optique basé sur la diffusion Raman des molécules à détecter. Cependant, pour beaucoup d'applications, la concentration en analytes est trop faible pour être détectée avec une sonde basée sur une diffusion Raman normale ou résonnante. L'inconvénient majeur de la

spectroscopie Raman est principalement lié à sa faible section efficace (10^{-29}). Néanmoins, une solution est alors d'utiliser un indicateur dont les caractéristiques et modifications du spectre Raman signent la présence de l'analyte à détecter [36]. Une amélioration consiste même à déposer les molécules de cet indicateur directement sur une surface rugueuse d'argent afin d'exalter le signal Raman (effet SERS). Cet effet d'amplification intrinsèque à la surface du métal permet d'intensifier localement d'un facteur 10^5 à 10^6 le signal Raman diffusé des molécules adsorbées en surface ; cette exaltation est due à une résonance de plasmons de surface localisés, générant ainsi un très fort champ électromagnétique local en surface.

La zone sensible d'un capteur SERS est pour la première fois déplacée directement sur une fibre optique abrasée par Mullen au début des années 90 [37]. Il est ainsi montré qu'il est possible d'obtenir des spectres SERS de molécules à détecter à travers une couche d'argent directement déposé sur une fibre optique.

Différentes configurations de capteur SERS à fibre optique sont testées pendant les deux dernières décennies, tout d'abord avec l'extrémité de la fibre dénudée et clivée [38-40], puis plus récemment avec des fibres effilées en pointe [41-43]. Quelque soit la configuration choisie, il est nécessaire pour obtenir une exaltation du signal Raman par effet SERS d'exciter des plasmons de surface localisés ; pour se faire une couche rugueuse d'un métal noble (or ou argent) peut être utilisée [37, 40], des colloïdes métalliques [39, 44], ou encore un dépôt de microbilles suivi d'une métallisation afin de contrôler la rugosité de la couche de métal [45]. Cette miniaturisation des sondes à fibre optique confère à cette technique SERS des propriétés d'incorporation en sondes endoscopiques ou en épingles pour des analyses internes dans le domaine médical [46].

Les capteurs SERS à fibre optique trouvent principalement leur application en solution aqueuse ; en effet l'eau n'interfère pas avec le signal Raman. En revanche, tout comme en spectroscopie Raman en champ proche, l'un des problèmes majeurs du Raman à sonde fibre optique est la présence du signal Raman très élevé de la silice de la fibre sur le spectre de l'analyte.

V. 3 REALISATION DE MICROCAPTEURS SPR ET SERS A FIBRES OPTIQUES

Afin d'utiliser une pointe de fibre optique comme transducteur du CFO, qu'il soit basé sur un effet SPR ou SERS, celle-ci doit être soumise à une série de traitements préalables pour pouvoir générer les conditions de résonance de plasmons de surface, qu'ils soient localisés ou délocalisés.

Durant sa thèse à l'IMN, Karla Balaa a développé une configuration de capteurs, dite biconique, et a mis au point un procédé de réalisation des capteurs SPR fonctionnalisés [15].

Nous avons décidé de combiner ces compétences en CFO avec celles concernant la réalisation de nano-sondes SNOM, afin de miniaturiser les capteurs basés sur la résonance de plasmons.

V. 3.1 Choix des fibres

Notre choix s'est initialement arrêté sur les fibres multimodes AFS 105/125Y. Ces dernières présentes tout d'abord un excellent état de surface après la gravure chimique et un cône très régulier (Section III.2.2). Comparées aux monomodes, les fibres multimodes sont plus faciles à manipuler, car il est plus aisé d'y injecter un laser. Elles permettent également une étude spectrale sur une large plage de longueurs d'onde comme le montre la figure V.4. Dans notre cas, la gamme qui nous intéresse est réduite puisque imposée par l'émission de la lampe halogène (500 nm < λ < 900 nm). Enfin, l'ouverture numérique ON de ces fibres multimodes concorde avec celle recommandée par le constructeur pour optimiser l'utilisation de notre spectromètre (ON = 0,22, cf. Tableau II.1, paragraphe III.2).

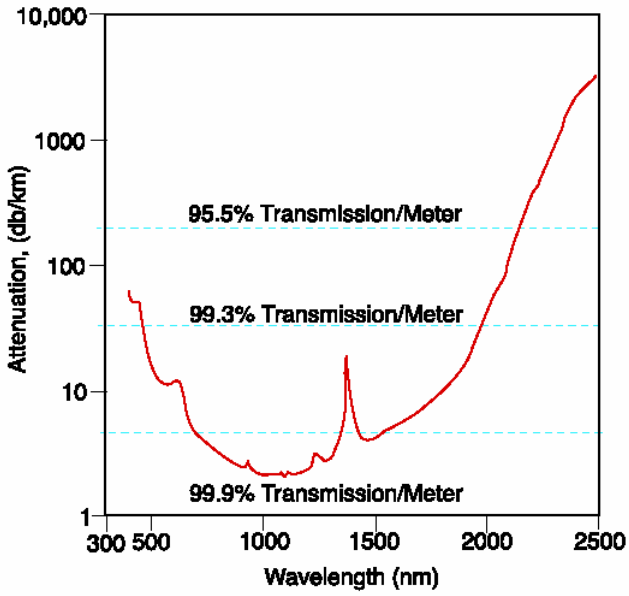

Fig. V.4 : Transmission de la fibre AFS 105/125Y utilisée pour la réalisation d'un capteur CFO*.

Néanmoins, les fibres monomodes auraient permis de réduire la zone sensible du capteur, augmentant encore un peu plus sa miniaturisation. Malheureusement les tests ont échoué, la quantité de signal captée avec le mode de détection que nous avons choisi (mode collection) ne permet pas leur utilisation.

* D'après le catalogue en ligne de Thorlabs, http://www.thorlabs.com

V. 3.2 Choix du métal

Suite aux études comparatives entre les métaux or et argent menées par K. Balaa, nous avons choisi une métallisation à l'argent pour effectuer la zone sensible des micro-capteurs. En effet, les sensibilités obtenues sur des fibres à base d'argent sont supérieures à celles atteintes par les capteurs métallisés à l'or ; les capteurs réalisés à l'argent sous la configuration biconique étudiée présentent des bandes d'absorption plus fines, permettant ainsi une meilleure précision de mesure [15]. Cependant, il a été démontré que les capteurs réalisés à partir d'un dépôt d'or sont plus stables dans le temps que ceux réalisés avec l'argent. Ceci s'explique notamment par une importante oxydation de surface des métaux tels que Ag ou encore le cuivre Cu et l'aluminium Al. Les réponses des capteurs correspondants sont alors affectées [47]. Il est néanmoins possible de contourner ce problème de stabilité en déposant une couche organique de protection (thiol), dépôt qui joue en même temps le rôle de couche d'accrochage pour une fonctionnalisation future [48, 49, 15].

V. 3.2 Métallisation de la pointe par évaporation thermique

La première étape de réalisation du micro-capteur est identique à celle reportée au chapitre III concernant la réalisation de nano-sondes SNOM ; les fibres multimodes sont gravées par « substitute-sheath etching ». L'étape suivante concerne le dépôt d'un film métallique, siège d'excitation de plasmons. La pointe conique, une fois métallisée, constituera la zone sensible du micro-capteur, soit un cône de 400 µm de hauteur pour un angle au sommet de 30°.

Afin d'exciter des plasmons de surface, le film d'argent doit être de faible épaisseur et permettre ainsi à l'onde évanescente dans la pointe d'atteindre l'interface métal-milieu extérieur. Par conséquent, la couche mince d'argent peut ne pas être opaque pour l'application micro-capteur, contrairement à l'utilisation de ces sondes métallisées en optique de champ proche. De même, une ouverture unique à son extrémité n'est plus nécessaire pour collecter un signal lumineux. Il a donc fallu considérablement abaisser la quantité d'argent à évaporer, soit 4 fois moins de métal dans le creuset du bâti d'évaporation.

Les nouveaux paramètres de dépôt par évaporation thermique sont les suivants : fréquence de rotation de la pointe 0,5 Hz, pression 5.10^{-6} mbar, intensité I = 39 A et masse d'argent dans le creuset environ 20 mg.

V. 3.3 Caractéristiques physiques des micro-capteurs

La figure V.5 (a) présente une micrographie MEB de la couche mince d'argent ; elle a été capturée au MEB en utilisant la détection des électrons rétrodiffusés provenant d'un échantillon micro-capteur recouvert d'argent. Cette technique permet de sonder la matière plus en profondeur qu'avec les électrons secondaires, mais surtout elle augmente le contraste de phase entre les éléments chimiques lourds (ici l'argent) et légers (silicium et oxygène dans la silice). Ainsi, elle permet d'apprécier, en l'occurrence, l'imperfection de la couche métallique qui n'est pas compacte. La densité atomique de l'argent étant beaucoup plus élevée que celle de la silice, la couche d'argent apparaît extrêmement plus brillante que le fond de silice.

Nous observons que cette couche comporte à sa surface des trous de taille strictement inférieure à 150 nm.

Pour comprendre la formation d'une telle couche nano-poreuse, observons figure V.5 (b) ce revêtement métallique en cours de dépôt, visualisation au MEB avec les électrons secondaires, d'un échantillon micro-capteur sur lequel toute la masse d'argent prévue n'a pas été évaporée.

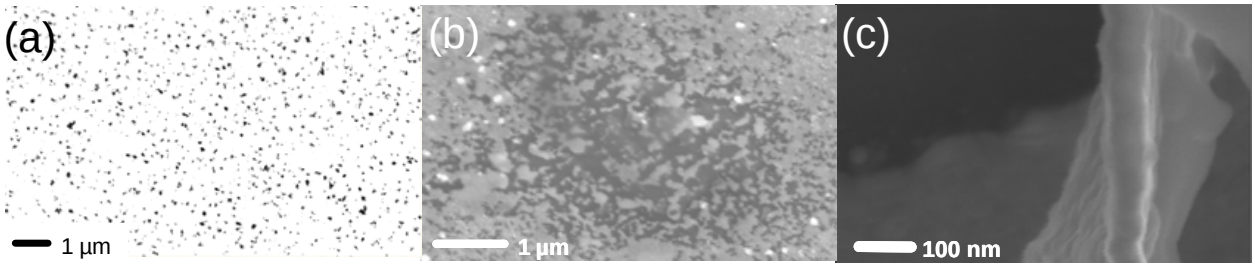

Fig. V.5 : Micrographies MEB de la couche d'argent à la surface du capteur. (a) Image en électrons rétrodiffusés de la couche, montrant la présence de nano-trous en surface, (b) Image en électrons secondaires de la couche mince en cours de croissance par coalescence, (c) décollement du film métallique afin d'estimer son épaisseur (~ 50 nm).

La quantité de métal évaporé n'est ici pas suffisante pour former une couche uniforme d'argent. Nous supposons que lors du procédé d'évaporation thermique, le dépôt d'argent se construit par nucléation d'îlots tridimensionnels, directement sur la surface de silice, sans formation initiale d'une couche uniforme d'argent. La croissance du rayon moyen des îlots augmente au cours du temps avec la quantité d'argent déposée, ce qui entraîne une diminution de la densité de ces agrégats, et par conséquent leur coalescence. La quantité de métal évaporé n'étant pas suffisante pour former la première monocouche d'argent et la fraction de surface recouverte restant constante, une fois la coalescence des atomes d'argent achevée, le film mince comporte à sa surface des nano-trous.

Nous avons testé plusieurs méthodes pour apprécier l'épaisseur de cette couche métallique, comme positionner un cache sur une partie de la silice avant le dépôt, ou bien effectuer après dépôt une rayure dans la couche mince à l'aide d'une lame de scalpel. Cependant la technique la plus simple consiste à briser, par un contact mécanique sur une surface quelconque, l'extrémité du capteur métallisé, afin de décoller la couche mince métallique. Les tranches de métal ainsi apparentes sont visualisées au MEB, la figure V.5 (c) en donne un exemple. Nous pouvons voir que l'épaisseur d'argent déposée est environ de 50 nm.

Intéressons nous à la distribution en taille des nano-trous en surface. La figure V.6 (a) reprend la surface de la couche mince d'argent, afin d'effectuer une étude statistique de la dimension des trous.

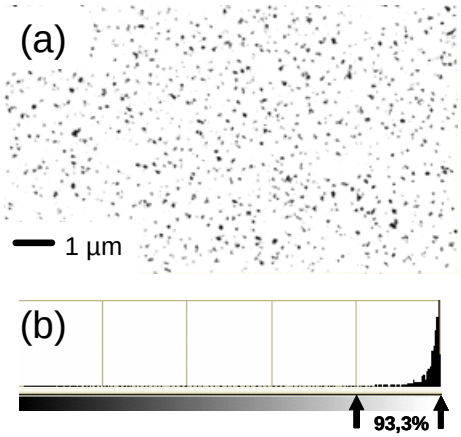

Fig. V.6 : (a) Micrographie MEB (en électrons rétrodiffusés) de la couche mince d'argent. (b) Histogramme des couleurs (nuances de gris).

La proportion de trous à la surface du métal est approximée à l'aide du logiciel de traitement d'images GIMP. La figure V.6 (b) présente l'histogramme des couleurs de la figure V.6 (a). La surface recouverte par l'argent, ici en blanc, couvre environ 93,3 % des pixels relatifs à la surface totale de l'image. Les trous représentent donc 6,7% de la superficie de cette même zone. Cette proportion a été retrouvée pour d'autres zones d'analyse provenant de pointes issues de la même campagne de métallisation et pour différents grossissements au MEB (de × 12000 à × 70000).

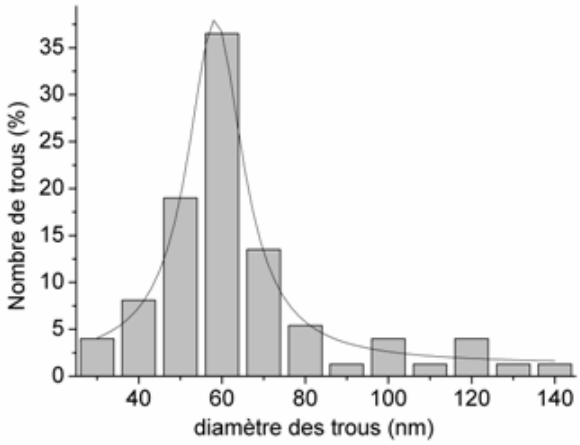

Fig. V.7 : Distribution du nombre de nano-trous à la surface du micro-capteur en fonction de leur diamètre.

Les dimensions de ces trous ont également été évaluées au MEB et une étude statistique a été réalisée sur une superficie d'environ 13 μm^2 à la surface du métal. 70 % des trous à la surface ont un diamètre compris entre 50 et 70 nm comme le montre la figure V.7 ; tous les diamètres restent inférieurs à 150 nm. Il faut bien noter que la résolution du MEB, en détectant les électrons rétrodiffusés par l'échantillon, ne permet pas de visualiser d'hypothétiques trous ayant un diamètre inférieur à 30 nm.

V. 3.4 Caractéristiques optiques des micro-capteurs

Le coefficient de transmission des micro-capteurs a été mesuré en collection de lumière blanche par la sonde comme il est indiqué sur le schéma de la figure V.8. Nous avons défini ce coefficient comme étant le rapport de l'intensité collectée par le micro-capteur I_t sur l'intensité lumineuse de la source I. Ce coefficient est égal à 10^{-1}, ce qui semble élevé à première vue.

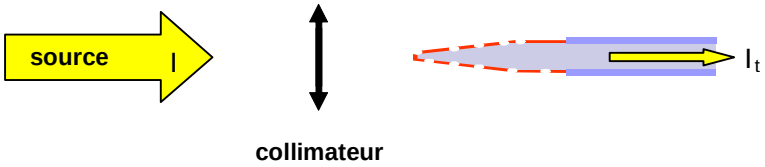

Fig. V.8 : Schéma du montage de mesure du coefficient de transmission de la sonde-capteur.

Le coefficient de transmission, mesuré en collection dans la même configuration, d'une fibre optique multimode clivée (diamètre 100 µm) est également de 10^{-1}. La perte de signal peut être due dans ce cas à l'addition de plusieurs phénomènes. Les plus importants sont la perte au couplage (via le connecteur SMA) et la perte liée à une jonction ; en effet, seules quelques dizaines de centimètres de fibre optique sont utilisées pour la gravure afin

d'obtenir une pointe, et nous réalisons ensuite une jonction avec une autre fibre optique clivée grâce à une épissure réalisée à l'aide d'une machine spécialisée. Celle-ci réalise une véritable soudure, par fusion à l'aide d'un arc électrique, entre les deux fibres mises bout à bout. Le positionnement relatif des deux fibres est réalisé grâce à des micromanipulateurs et est contrôlé optiquement à l'aide d'une caméra. Mais lors de la connexion, il est fort possible d'avoir un désalignement radial ou angulaire des deux cœurs, voir dans le cas extrême une réelle séparation sur quelques microns. Il faut également noter d'autres sources de perte de plus faible contribution ; citons la perte par absorption due aux vibrations du réseau de la silice, la perte par diffusion due aux irrégularités possibles à l'interface entre le cœur et la gaine.

D'après la section V.2.3, 6 à 7 % de la surface métallique du cône, composée de nano-trous de taille majoritairement centrée autour de 60 nm, confère donc au micro-capteur des propriétés de transmission de la lumière égales à celles d'une fibre optique clivée sans couche métallique. L'aire cumulée par les nano-trous à la surface de la couche métallique correspond à une ouverture unique d'environ 30 µm, soit le même ordre de grandeur que la fibre optique multimode. Mais il faut toutefois rester prudent sur le caractère nano-poreux du film métallique, il est difficile de s'assurer avec certitude que toute la surface de la pointe est uniquement recouverte de nano-trous, même si nous avons effectué les observations MEB avec minutie.

La transmission à travers des trous de dimension sub-longueur d'onde dans un film métallique peut être exaltée pour certains diamètres de trou ou une organisation bien particulière. L'excitation de plasmons de surface de chaque côté du film est alors responsable du caractère exceptionnel de la transmission. Il a été démontré que pour des trous formant un réseau ordonné de diffraction, l'exhalation de la transmission peut être très importante, qualifiée alors d'extraordinaire, et surtout détectable en champ lointain [50, 51].

Pour savoir si le haut coefficient de transmission de nos capteurs est dû à une transmission « extraordinaire », nous avons tout d'abord essayé de déceler un quelconque arrangement périodique dans l'organisation des nano-trous à la surface du capteur. En effet, un réseau quasi-périodique de trous sub-longueur d'onde, permet également d'exalter la transmission (le facteur est néanmoins 3 fois plus important pour un réseau parfait) [52]. La figure V.9 montre la transformée de Fourier de la figure V.6 (a) du film métallique d'argent.

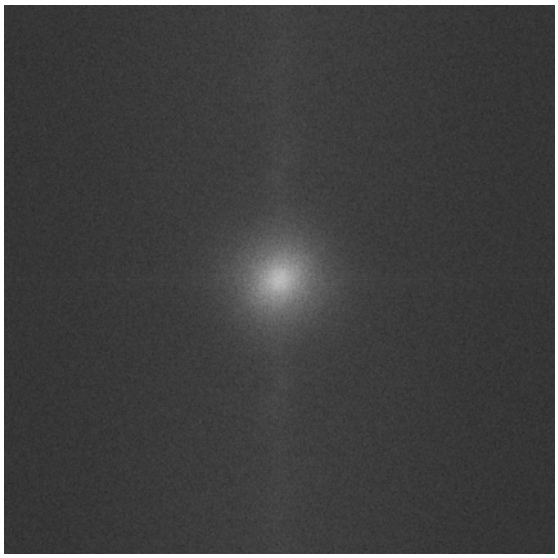

Fig. V.9 : Transformée de Fourier de la structure nano-poreuse (présentée Fig. V.6) du film métallique qui couvre la pointe-capteur.

Incontestablement la transformée est mal définie. Aucun spot autour de la référence (0 0 0) n'est présent ; il n'y pas de vecteurs réciproques, qui pourraient traduire un semblant d'arrangement dans la position des trous, à ressortir de cette image. Pour une distribution complètement aléatoire des trous à la surface, l'exaltation de la transmission est uniquement perceptible en champ proche [53]. Il n'y a donc pas de transmission extraordinaire dans notre cas, résultat attendu car le dépôt par évaporation thermique demeure aléatoire sur une surface.

La théorie de Bethe, qui prédit la transmission de la lumière à travers un trou sub-longueur d'onde, indique que le coefficient de transmission est proportionnel à $(r/\lambda)^4$ soit 10^{-5} pour un seul trou de 50 nm de diamètre illuminé par une longueur d'onde comprise entre 500 et 750 nm (valeurs relatives à la lampe de tungstène utilisée pour ces mesures). Notons que l'ordre de grandeur de cette transmission à travers un seul trou corrobore avec les mesures effectuées sur des nano-sondes optiques utilisées en SNOM (chapitre III). Nous savons aujourd'hui que ce modèle est incomplet pour décrire la transmission d'un trou sub-longueur d'onde unique en champ proche puisqu'il considère un film métallique infiniment fin et que les calculs ne prennent pas en compte le mécanisme d'excitation des plasmons de surface. Cependant, ce modèle simplifié peut décrire ici la transmission puisque l'effet cumulé des quelques 10^4 trous à la surface du micro-capteur permet de retrouver le coefficient de 10^{-1} mesuré par notre expérience en champ lointain.

Notons que l'interaction électromagnétique avec ces nano-trous dans le métal ne peut mettre en jeu que des excitations de plasmons de surface localisés (LSPR), et la perte de périodicité sur le film accroît leur caractère localisé puisque aucun effet global n'est perceptible en champ lointain. Pour confirmer l'hypothèse de l'existence de LSPR, nous

allons mettre en évidence (section V.4.2) une application de détection basée sur l'effet SERS où seuls les plasmons localisés interviennent dans l'exaltation du champ électromagnétique.

V. 4 DISPOSITIF ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL

V. 4.1 Dispositif micro-capteur LSPR

V. 4.1.1 Equipements et configuration expérimentale

Les mesures expérimentales ont été réalisées avec le dispositif simple de la figure V.10. Ce montage expérimental comprend la source de lumière, le micro-capteur et son système de maintien (non représenté sur le schéma), le spectromètre et l'ordinateur équipé d'un logiciel de traitement des données.

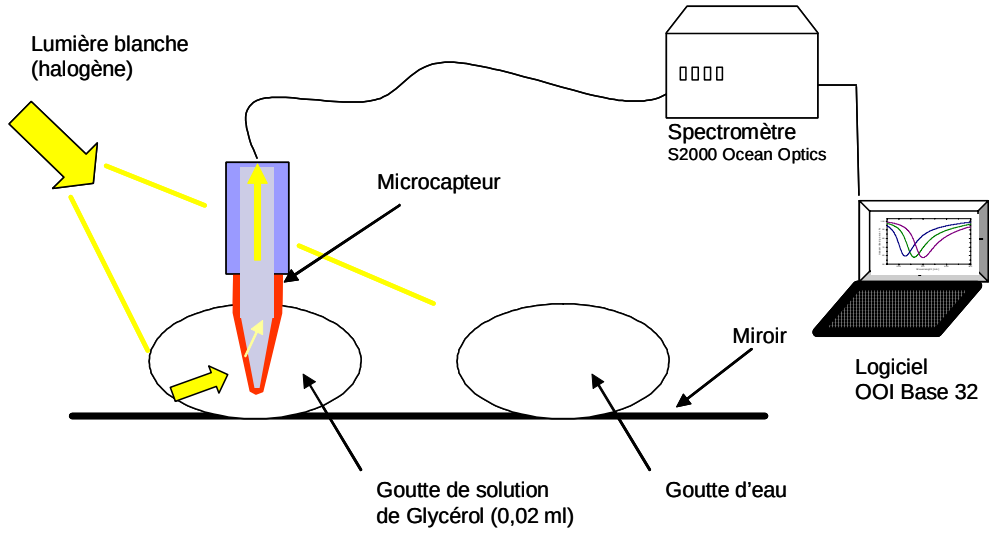

Fig. V.10 : Schéma du montage micro-capteur SPR. Détection dans une goutte de solution en mode transmission.

Il est important de noter que notre montage de détection est beaucoup plus simple que ceux reportés habituellement dans la littérature [29-35]. Celui-ci exclut toute utilisation d'un système optique (chopper, lentilles, collimateurs, coupleur de fibres, objectifs, beam splitter, polariseur…) ou amplificateur synchrone (lock-in amplifier).

Discutons un à un tous les éléments du montage de la figure V.10

La source de lumière que nous avons choisie est une lampe halogène, équipée d'une ampoule EKE de 150 W. Son émission est comprise entre 500 et 900 nm environ.

Le micro-capteur est placé sur la tête SNOM pour plus de précision. Il devient alors possible d'utiliser le positionnement vertical micrométrique du microscope afin d'immerger le capteur directement dans une goutte de solution, ainsi que la caméra dédiée à la visualisation des échantillons. Néanmoins, un tel matériel, destiné en temps normal à des déplacements nanométriques, n'est absolument pas nécessaire pour utiliser le micro-capteur. Nous avons donc par la suite validé la capacité de détection micro volumique en nous servant d'une simple potence et d'une tablette munie d'un système de déplacement vertical à vis micrométrique.

Le spectromètre est un équipement Ocean Optics (S2000 Miniature Fiber Optic Spectrometer). Ce spectromètre intègre un réseau dispersif, des jeux de filtres et de fentes, et une barrette CCD (Charged Coupled Display) de 2048 éléments (pixels). L'ensemble de ces éléments a été ajusté pour notre besoin : tout d'abord le choix du spectromètre *S2000* est justifié par ses faibles dimensions (142 x 105 x 41 mm ; 390 g) et par conséquent sa portabilité, mais aussi sa possibilité d'être connecté et piloté par la sortie USB d'un ordinateur portable.

Le détecteur - barrette linéaire de CCD (Sony ILX511) - permet de recueillir l'ensemble du spectre visible dans un enregistrement unique, sans mouvement du réseau de diffraction. Sa sensibilité maximale se situe entre 500 et 600 nm pour une valeur voisine de 40 photons par coup.

Le réseau holographique choisi a été optimisé pour travailler dans la gamme visible-proche infrarouge. Il s'agit d'un réseau de 600 traits/mm.

Finalement, le spectromètre est équipé d'une connectique SMA 905 pour une optimisation et une reproductibilité de positionnement de la fibre. Le diamètre de cœur de cette dernière (100 µm) agit alors comme fente d'entrée du spectromètre. Dans ces conditions, la tache d'entrée couvrira environ 12 pixels sur la CCD, avec pour conséquence une résolution optique du dispositif de 3,66 nm [15].

Le pilotage du spectromètre, ainsi que le stockage et le traitement des données sont assurés par un ordinateur portable équipé du logiciel OOIBase32^{TM}.

Les mesures ont tout d'abord été effectuées dans une cuve en plastique transparent (d'une contenance de 1 ml) posée sur un miroir, puis au cœur d'une goutte de solution (volume de ~ 20µl) déposée à l'aide d'une seringue graduée, également sur une surface réfléchissante pour accroître la puissance lumineuse transmise. Le mode d'illumination par la lampe est un éclairage en champ lointain, sous une incidence proche de 45° par rapport à l'axe vertical de la sonde (figure V.10). La lumière est focalisée sur la cuve ou la goutte à l'aide d'un objectif de microscope classique. La photo de la figure V.11 présente le micro-capteur dans une gouttelette de solution.

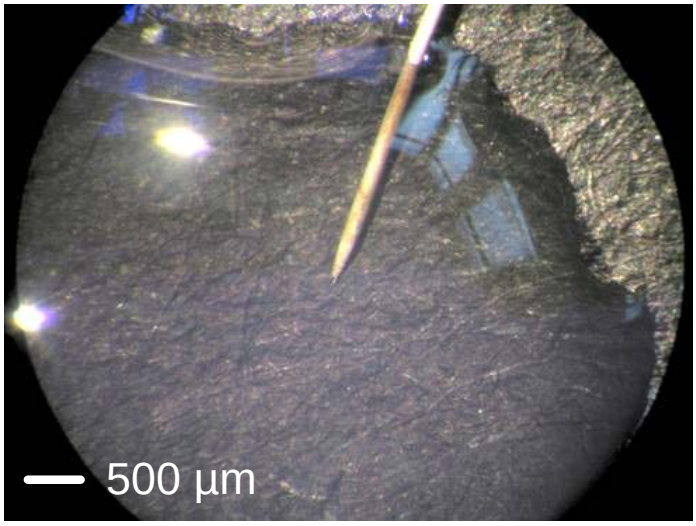

Fig. V.11 : Photographie du micro-capteur immergé dans une gouttelette de solution.

V. 4.1.2 Etalonnage du capteur

Pour tester la réponse des micro-capteurs, l'extrémité, soit la zone sensible, est plongée alternativement dans plusieurs solutions de glycérol d'indices de réfraction différents. La partie réelle des indices de réfraction est mesurée à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé.

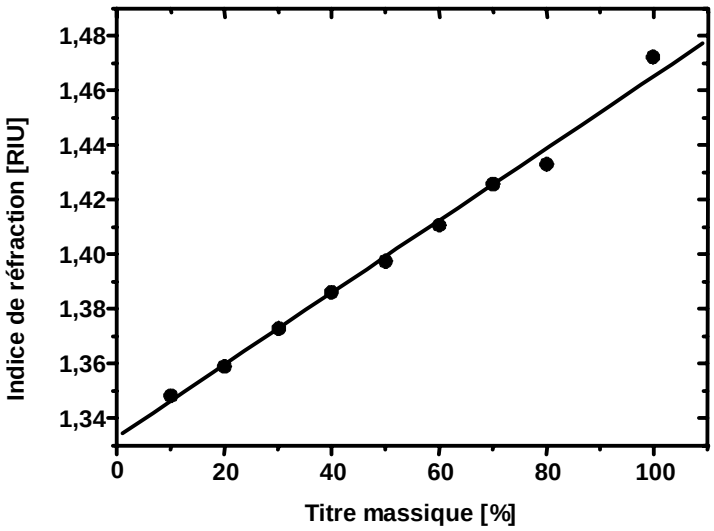

Fig. V.12 : Indices des solutions tests de glycérol en fonction du titre massique.

La figure V.12 présente la courbe d'étalonnage pour des solutions eau/glycérol. Ces solutions sont préparées en fonction des titres massiques.

V. 4.1.3 Protocole de mesure

Les spectres sont obtenus en enregistrant les courbes de transmission ***T*** de la lumière à travers le micro-capteur immergé dans une solution de glycérol. Autrement dit, le signal relatif à la résonance des plasmons de surface, qui est sensible à l'indice de réfraction du liquide en contact avec le métal de la zone sensible (chapitre I), est véhiculé par la lumière transmise à travers la couche métallique nano-poreuse du micro-capteur. En référence aux différents modes d'imagerie en champ proche (Chapitre IV, section IV.2.4.1), nous appelons cette configuration mode collection.

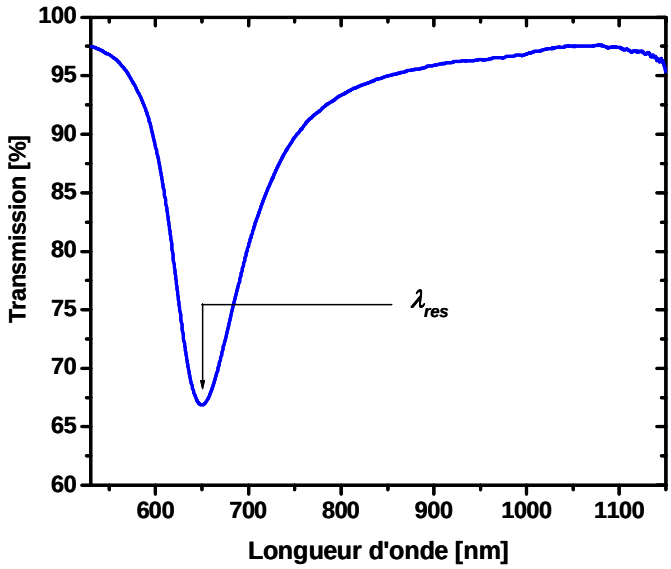

Fig. V.13 : Transmission obtenue à travers un capteur plongé dans une solution eau/glycérol [15].

La transmission ***T*** est calculée à partir du rapport de l'intensité ***I*** mesurée en présence de l'échantillon sur l'intensité du signal optique référence $\boldsymbol{I_0}$ mesurée en l'absence d'échantillon (micro-capteur à l'air libre ou bien immergé dans une goutte d'eau pure). La transmission est relevée en fonction de la longueur d'onde de résonance λ_{res} exprimée en nm, comme le montre la figure V.13 avec ici un capteur biconique [15]. Entre chaque mesure dans une nouvelle gouttelette de solution, le micro-capteur est rincé dans une goutte d'eau pure et séché à l'air libre.

V. 4.2 Dispositif micro-capteur SERS

V. 4.2.1 Equipements et configuration expérimentale

Ces mêmes micro-capteurs, utilisant la réponse SPR pour la configuration présentée ci-dessus, sont maintenant mis à contribution pour la collection des spectres Raman.

Nous utilisons la chambre macro du spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000, compartiment dédié à l'analyse d'échantillons liquides (figure V.14). Le spectromètre est utilisé en configuration simple pour les mêmes raisons évoquées au chapitre IV section IV.4.6.1 concernant la spectroscopie Raman en champ proche.

Plusieurs sources lasers sont disponibles pour exciter l'échantillon aqueux (Ar^+, HeNe, Kr); différents spectres effectués sur la silice de la fibre optique ont été réalisés en testant les différentes raies d'émission disponibles afin de s'abstenir au maximum du fond continu de fluorescence de la silice (spectres non présentés). La raie retenue est celle du laser à argon ionisé, pour une longueur d'onde d'émission à 514,5 nm.

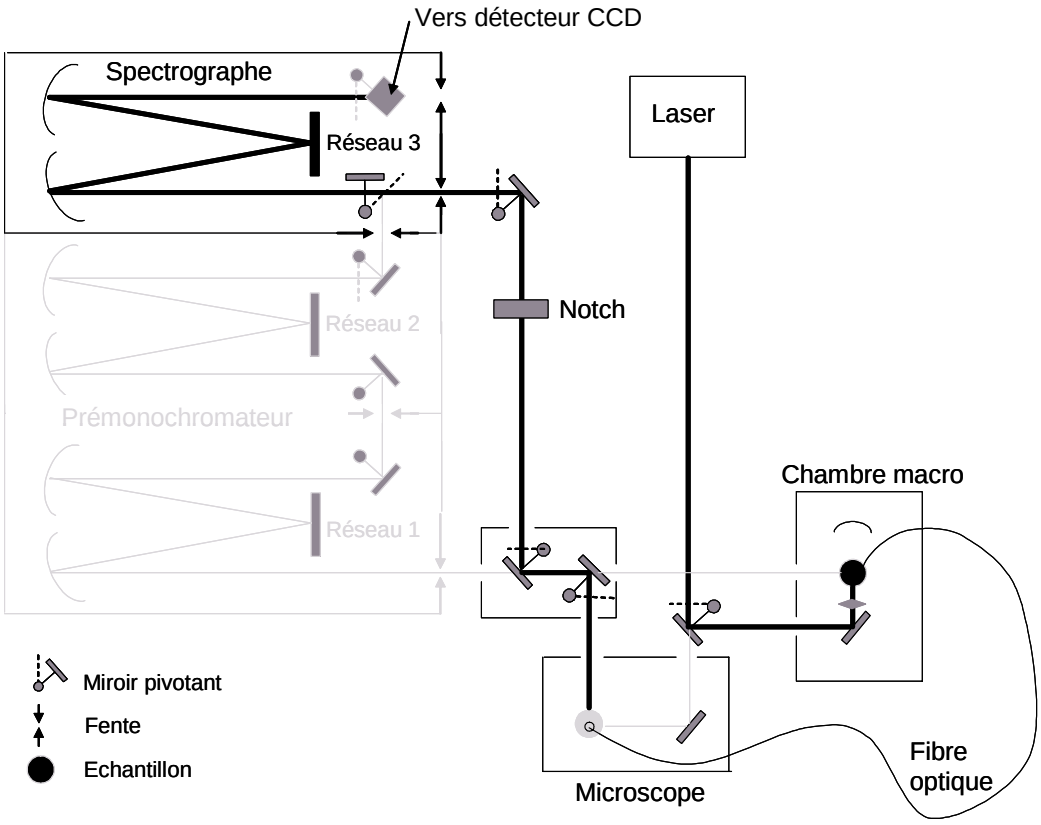

Fig. V.14 : Schéma de principe du spectromètre T64000 adapté au montage Microcapteur SERS. En traits noirs grossis le parcours optique du faisceau, en traits grisés les compartiments inutilisés du spectromètre.

Le micro-capteur est immergé dans une cuve en verre contenant l'échantillon à analyser. Le faisceau laser incident est focalisé par une lentille à proximité de l'extrémité de la pointe du micro-capteur. La diffusion Raman est donc recueillie à 90° par le micro-capteur, ce qui évite de capter inutilement trop de faisceau laser direct. L'autre extrémité de la fibre optique clivée est positionnée sous un microscope, équipé d'un objectif ×50, directement reliée à l'entrée du spectrographe (figure V.15).

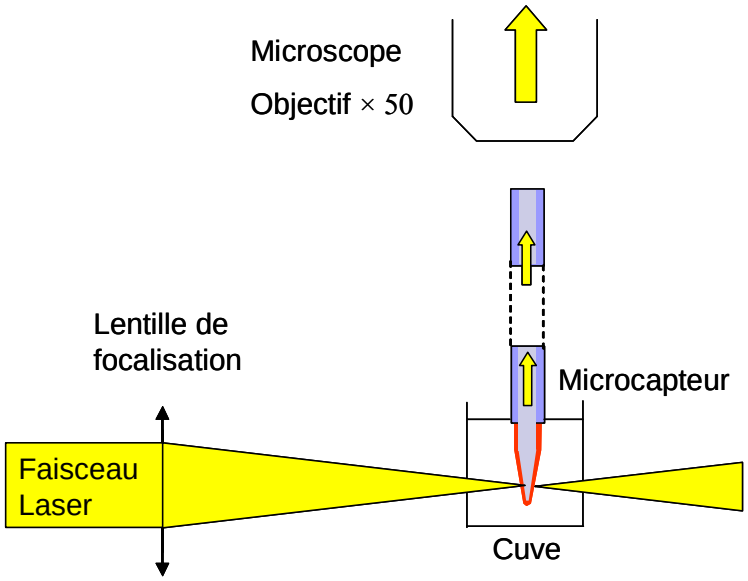

Fig. V.15 : Schéma du montage micro-capteur SERS.

V. 4.2.2 Spectres Raman de la silice et de la solution test

Afin de relever le spectre Raman de la silice de la fibre optique (Fig. V.16), le laser est ici directement injecté dans la fibre optique multimode et la lumière transmise à l'autre extrémité est collectée par le spectromètre.

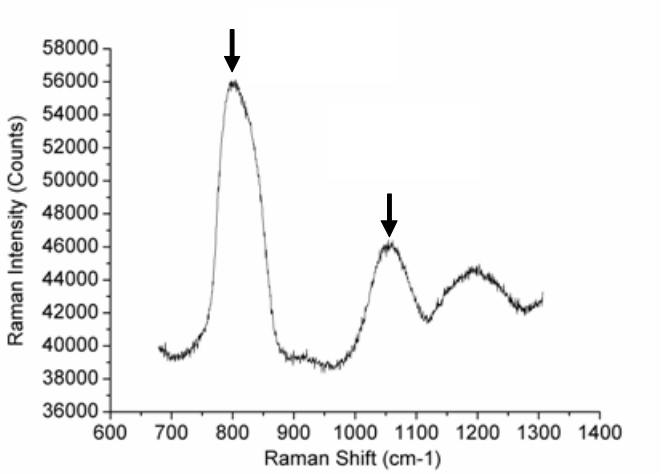

Fig.V.16 : Spectre Raman de la silice de la fibre optique multimode (λ= 514,5 nm, P=100 mW, t=10 s).

Deux larges bandes sont identifiables sur la plage de nombre d'onde qui nous intéresse, la première autour de 815 cm^{-1}, la suivante autour de 1050 cm^{-1}.

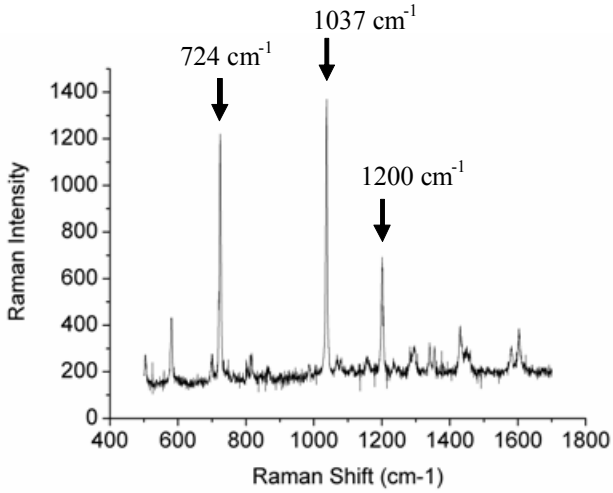

Fig. V.17 : Spectre Raman du tétrahydronaphtalène (λ= 514,5 nm, P=10 mW, t=60 s) sans la sonde-capteur.

Les travaux sont effectués dans une solution test de tétrahydronaphtalène (THNph). Nous avons choisi cet échantillon puisque ce liquide est un très bon diffuseur Raman ; son spectre de diffusion Raman en champ lointain est présenté sur la figure V.17 pour une puissance laser de 10 mW et un temps d'acquisition de 60 secondes. Nous nous intéresserons par la suite aux trois fines raies les plus intenses situées à 724 cm^{-1}, 1037 cm^{-1} et 1200 cm^{-1}.

V. 5 RESULTATS AVEC LA SONDE-CAPTEUR

V. 5.1 Réponse spectrale du micro-capteur LSPR

V. 5.1.1 Grandeurs caractérisant les capteurs LSPR

Un capteur est décrit par les 3 caractéristiques suivantes : La sensibilité, la limite de détection (liée à la précision de la mesure) et la gamme de fonctionnement.

La **sensibilité *S*** du capteur est définie comme le rapport entre la variation du paramètre caractérisant la résonance plasmon, ici la longueur d'onde de résonance λ_{res} pour laquelle la transmission de la lumière par le micro-capteur est minimale, et l'indice de réfraction n_s de la solution environnante. L'indice de réfraction, en accord avec la communauté, est exprimé en RIU (« Refractive Index Unit »). La sensibilité du capteur est donc donnée par $S_\lambda = dn/d\lambda_{res}$ (RIU/nm) ou en inversant cette quantité par $S_n = d\lambda_{res}/dn$ (nm/RIU) [2,3]. Dans ce travail nous avons choisi de l'exprimer en RIU/nm.

La **limite de détection** ou **la précision** est la variation minimale du paramètre mesurée (l'indice de réfraction) que l'on est capable de résoudre avec le dispositif. Elle dépend donc de la résolution spectrale R_{spec} (nm) qui est calculée ou estimée à partir de la résolution instrumentale liée aux équipements (résolution du spectromètre évoquée précédemment), de la forme intrinsèque du signal mesuré (amplitude, forme et largeur du pic d'absorption), de la qualité même du capteur au vu de ses caractéristiques physiques.

Dans la littérature, la limite de détection, exprimée en RIU, est généralement calculée en multipliant la sensibilité du capteur S_λ (valeur intrinsèque) par la résolution R_{spec} de la chaîne de mesure selon l'équation suivante:

$$Limite\ de\ détection = S_\lambda \times R_{spec} = \left(\frac{dn}{d\lambda_{res}}\right) \times Résolution \qquad [RIU] \quad \text{(V.1)}$$

La **gamme de fonctionnement** du capteur est l'intervalle d'indices de réfraction pour lequel le capteur rend efficacement une variation de signal mesurable. Ceci constitue la troisième grandeur physique caractérisant les capteurs.

V. 5.1.2 Réponse du micro-capteur dans une cellule de contenance 1 ml

Intéressons nous aux spectres du signal collecté par le micro-capteur plongé dans une cellule transparente contenant 1 ml de solution de glycérol, en mode collection.

Il est important de noter, que, lors d'une détection dans de faibles volumes (inférieurs au millilitre), l'effet d'absorption optique par la solution est non négligeable. Il se manifeste, d'une mesure sur l'autre, par une variation de l'intensité transmise par le micro-capteur pour une longueur d'onde donnée. En effet, à mesure que l'indice de la goutte augmente, les lois de Snell-Descartes imposent que la transmission de la lumière de l'air vers le milieu liquide diminue, il en va donc de même avec la lumière captée par le micro-capteur.

Les mesures expérimentales dans la cuve ont montré que le minimum d'intensité, pour un indice donné, soit la longueur d'onde de résonance λ_{res}, ne subit aucun décalage spectral en faisant varier la puissance lumineuse incidente ou même la position de la pointe dans la solution. Cette propriété d'invariance permet d'ignorer l'absorption optique lors des mesures et autorise la normalisation des spectres afin de les comparer entre eux. Expérimentalement, il est possible de réajuster la puissance lumineuse incidente d'une mesure à l'autre, sans influer sur la position de λ_{res}. L'intensité collectée est ainsi indiquée sur les différents graphiques en unité arbitraire (u.a.).

Nous avons comparé les spectres obtenus avec signal de référence dans l'eau et ceux avec référence dans l'air.

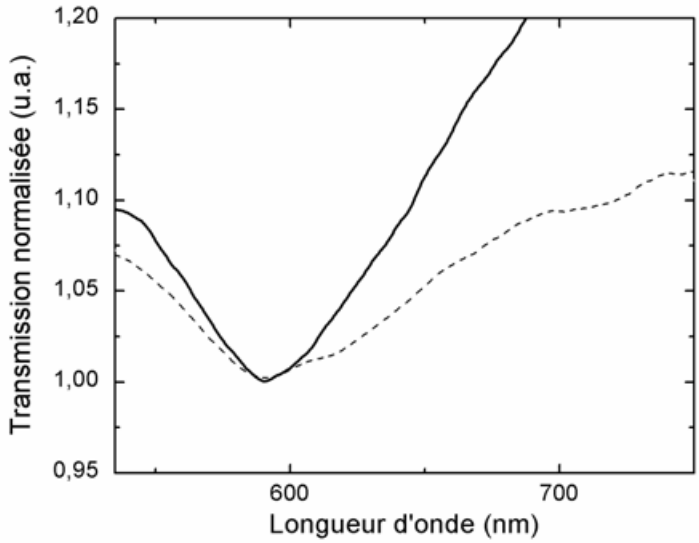

Fig. V.18 : Transmission obtenue par le micro-capteur plongé dans une solution d'indice n = 1,3484. Courbe pointillée, spectre de référence dans l'eau ; courbe pleine, spectre de référence dans l'air (u.a., unités arbitraires).

La figure V.18 présente les enregistrements de la transmission de la lumière par le micro-capteur en fonction de la longueur d'onde pour un même indice n = 1,3484. Les minima des courbes obtenues traduisent l'excitation des plasmons de surface de la couche métallique.

Les pics sont relativement larges comme il est généralement observé en CFO basés sur le principe SPR. Les courbes de résonance sont en effet la somme d'une multitude de pics associée à une multitude de conditions de résonance due à la lumière blanche, mais aussi aux différents angles d'incidence transmis par la fibre. Dans notre cas, le spectre est une somme d'excitations de plasmons de surface localisés dans le métal, résultant de la diffraction de la lumière par des milliers de nano-trous.

Une première remarque concerne un élargissement du pic de résonance avec une référence dans l'eau, alors qu'avec une référence dans l'air le pic est bien plus fin. Ceci met en évidence que la précision du micro-capteur augmente avec un signal de référence dans l'air. En effet, avec une bande d'absorption plus fine, le pointage de la longueur d'onde de résonance λ_{res} est plus précis, ce qui améliore la limite de détection du micro-capteur.

Pour maintenant tester la réponse et la sensibilité du micro-capteur, la pointe est plongée dans différentes solutions de glycérol d'indices de réfraction n_s. Les courbes présentées sur la figure V.18 correspondent à des indices n_1 = 1,3410 ; n_2 = 1,3430 ; n_3 = 1,3488 ; n_4 = 1,3516 ; n_5 = 1,3578 ; n_6 = 1,3620. Figure V.19, les longueurs d'onde de résonance λ_{res} correspondantes augmentent avec l'indice n_s du milieu extérieur ; on observe un classique déplacement vers les longueurs d'onde dans le rouge (« red shift ») à mesure que l'indice de la solution augmente.

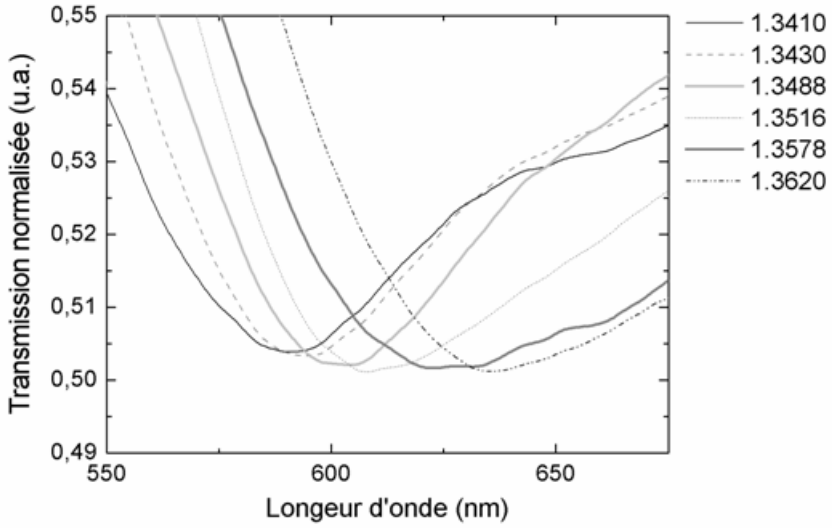

Fig. V.19 : Transmission de la lumière par le micro-capteur plongé dans une cellule (1 ml) contenant des solutions de glycérol de différents indices indiqués en légende.

Afin d'évaluer la sensibilité du micro-capteur en détection dans la cellule de 1 ml, la figure V.20 présente la courbe de réponse, ou encore courbe de calibration, sur une gamme d'indices s'étalant de 1,34 à 1,36 RIU environ. Celle-ci relie l'indice de réfraction de la solution n_s à la longueur d'onde de résonance correspondante λ_{res}. Ces valeurs de λ_{res} correspondant aux minima des courbes de la figure V.19 sont déterminées en calculant simplement la dérivée des différentes courbes de résonance avec le logiciel « Origin 7.5 ».

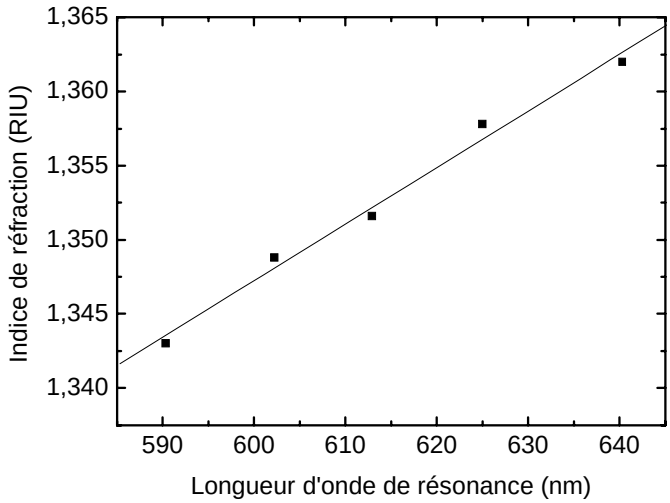

Fig. V.20 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde de résonance, ou courbe de calibration du micro-capteur, pour la détection dans une cellule de 1 ml.

La réponse du micro-capteur est linéaire (coefficient de régression R = 0,9943). Il apparaît clairement que la sensibilité sur la gamme des indices testés reste constante quelque soit l'indice étudié. Cette sensibilité est évaluée en calculant la dérivée de cette courbe de calibration ; elle est ici dans le cas d'une détection dans la cellule égale à $3{,}8.10^{-4}$ RIU/nm (pour les indices compris entre 1,34 et 1,36 RIU).

V. 5.1.3 Réponse du micro-capteur dans une gouttelette de solution

La figure V.21 présente la réponse typique du micro-capteur immergé dans une seule gouttelette de solution d'un volume de 20 µl. Les indices de réfraction des solutions sondées s'échelonnent de 1,3335 à 1,3922. Avec une référence prise dans l'air, les spectres de résonance sont d'une largeur et d'une profondeur comparables à ceux obtenus dans une cellule. Néanmoins la position du minimum, pour un même indice, est légèrement décalée vers le bleu (un exemple avec la solution d'indice 1,3484 et son minimum situé à 601 nm pour une détection dans la cellule, et à 586 nm dans une goutte).

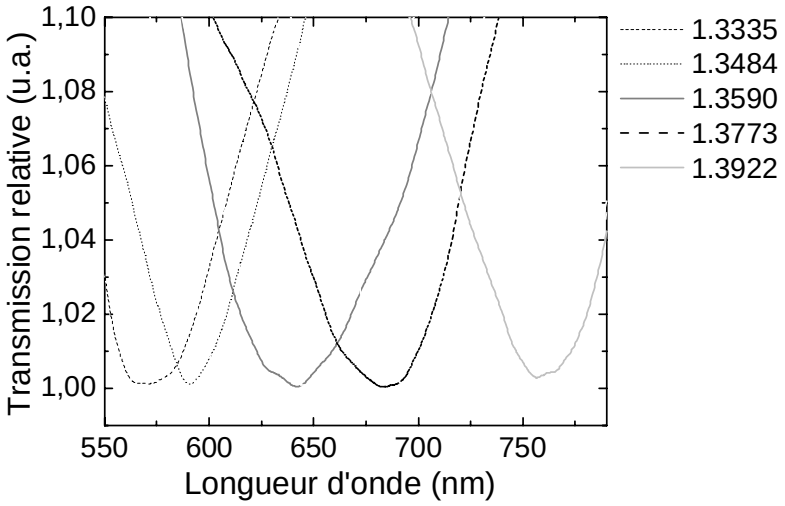

Fig. V.21 : Spectres de résonance obtenus pour la détection dans une gouttelette de solution (20 µl). Les concentrations sont indiquées en légende.

Sur la figure V.22 nous présentons la courbe de calibration du micro-capteur pour cette configuration de détection micro-volumique ; la longueur d'onde de résonance λ_{res} est une nouvelle fois tracée en fonction de l'indice de réfraction (1,33 à 1,40 RIU environ).

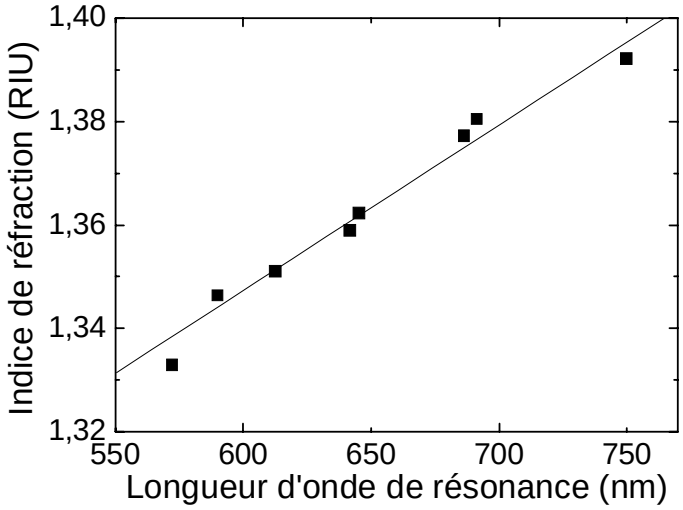

Fig. V.22 : Courbe de calibration du micro-capteur pour la détection micro-volumique (20 µl).

La réponse est linéaire (coefficient de régression R égale à 0,9923) et couvre une large gamme d'indices intéressante pour une application de détection biologique en milieu aqueux. La dérivée nous donne la sensibilité S du micro-capteur, celle-ci vaut $3{,}2.10^{-4}$ RIU/nm sur la gamme 1,33 – 1,40. Cette sensibilité est comparable à celle atteinte par les CFO en configuration biconique pour une détection dans des volumes 10^3 fois plus importants [15].

La résolution globale de notre système est imposée par la résolution du spectromètre. Comme indiqué plus haut, celle-ci est faible (3,6 nm) et la limite de détection du montage micro-capteur peut être abaissé à $1{,}6.10^{-4}$ RIU, soit un ordre de grandeur, en utilisant un spectromètre de 0,5 nm de résolution.

La meilleure résolution reportée dans la littérature pour des capteurs à pointes effilées basés sur la SPR est de 2.10^{-4} RIU, mais, contrairement à notre capteur, cette réponse n'est pas linéaire et la fabrication du capteur plus compliquée [29]. Les capteurs basés sur la LSPR maintenant, tous réalisés à partir de fibres dénudées clivées, sont moins sensibles que notre micro-capteur [33, 35], sauf dans les travaux de Mitsui avec un capteur fonctionnalisé (biotine-avidine) dont la résolution annoncée est de 2.10^{-5} RIU ; cependant la gamme de réponse est extrêmement fine, de 1,333 à 1,336 uniquement [34].

En conclusion, notre micro-capteur allie plusieurs caractéristiques jamais réunies dans la littérature, à savoir la simplicité du montage de mesure, une bonne résolution, une réponse linéaire sur une large gamme d'indices.

Le seul travail reportant une détection micro-volumique a été réalisé par Chang avec un micro-capteur en pointe monomode métallisée à l'or, en montage inversé (illumination de l'échantillon avec la pointe, collection en champ lointain) [31]. Le signal détecté est cependant de quelques nanowatts, ce qui nécessite une forte sensibilité du détecteur (PM ou CCD refroidie à l'azote liquide) d'où un montage coûteux et difficilement transportable. De plus, les tests sont effectués à très forte concentration molaire de NaCl, environ 10^{-2} M, et la réponse n'est pas linéaire.

Voyons donc ce que représente la bonne sensibilité de notre micro-capteur en terme de détection moléculaire. La concentration molaire des solutions de glycérol se calcule avec la formule suivante :

$$M = \frac{C_{gl}.V_{gl}}{M_{gl}.V_{sol}} \quad \text{(IV.2)}$$

Avec C_{gl} = 1,26 g.ml^{-1}, M_{gl} = 92,09 g.mol^{-1}, V_{sol} et V_{gl} respectivement le volume total des différentes solutions de glycérol et les volumes de glycérol pur nécessaire à leur préparation. (Les titres massiques des solutions de glycérol pour préparer les échantillons sont présentés sur la figure V.12.) Une limite de détection de l'ordre de 10^{-4} RIU correspond ainsi à une détection de molécules de glycérol à une très faible concentration $\Delta M = 10^{-9}$ M. Il faut noter que cette très bonne sensibilité est obtenue sans modification chimique de la surface métallique, sans greffage de molécules sélectives. En effet le dépôt d'une couche de fonctionnalisation peut considérablement améliorer la limite de détection. Dans une autre

configuration de capteurs LSPR, Cheng, qui utilise des fibres dénudées clivées à surface modifiée par des colloïdes d'argent, observe une limite de détection qui passe de $2{,}2.10^{-4}$ M à $9{,}8.10^{-11}$ M avec une fonctionnalisation adaptée (biotine-streptavidine) [33].

V. 5.2 Réponse du micro-capteur SERS

Les travaux qui suivent ne visent pas à proprement parler le développement d'un micro-capteur SERS mais ont vocation de mettre en exergue l'excitation des plasmons localisés de la couche d'argent nano-poreuse. Les performances de détection du micro-capteur via le signal Raman ne sont donc pas discutées, ni confrontées aux résultats de la littérature.

V. 5.2.1 Influence de la longueur de la fibre sur le signal Raman

Le micro-capteur, avec sa zone sensible métallisée comportant les nano-trous, est plongé dans une solution de tétrahydronaphtalène (THNph). Le mode de capture du spectre est toujours la collection par la pointe.

Les spectres de la figure V.23 ont été obtenus avec une même sonde raccordée à deux longueurs de fibre optique différentes, 1 mètre puis 3 mètres. Le temps d'acquisition est ici de 300 s pour une puissance laser (Ar 514 nm) de 300 mW. Il faut noter que la détection en solution aqueuse permet de limiter l'échauffement du métal sous l'action direct de fortes intensités laser, la solution de THNph joue également un rôle de dissipateur thermique. Cependant, une pression de radiation sur la pointe est visible ; la position de la sonde sous le faisceau laser focalisé doit donc être vérifiée et réajustée au besoin toutes les minutes environ.

Nous retrouvons bien sur ces spectres, présentés sur la figure V.23, les contributions de la silice et de la diffusion Raman du THNph. La faisabilité d'un tel capteur Raman et la déportation de la zone d'analyse, via une fibre optique, sont dors et déjà validées.

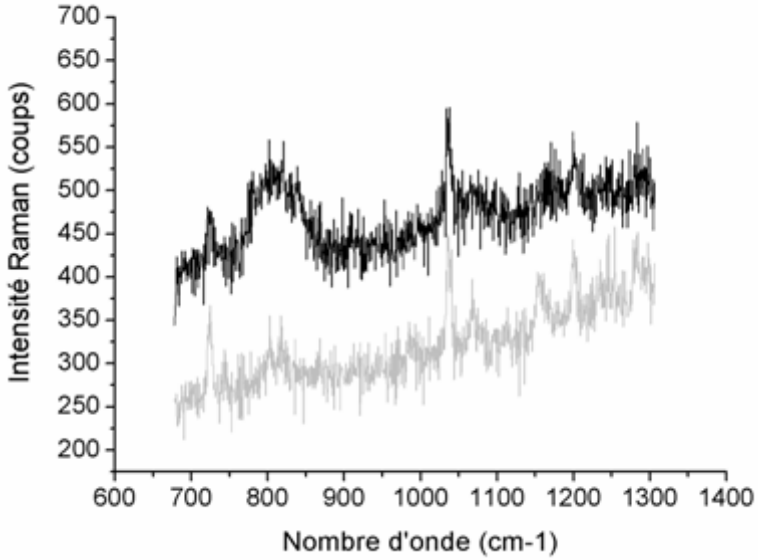

Fig. V.23 : Spectres Raman du tétrahydronaphtalène collectés par le micro-capteur pour deux longueurs de fibres différentes, 3 mètres courbe noire, 1 mètre courbe grise (λ= 514,5 nm, P=300 mW, t=300 s).

A noter que l'intensité Raman en ordonnée sur la figure est arbitraire, le spectre pour une longueur de fibre de 3 mètres a été translaté verticalement sur la figure V.23 afin de mieux distinguer les 2 courbes. Il apparaît clairement, en regardant la bande à 815 cm^{-1}, que l'intensité Raman provenant de la silice est plus importante en augmentant la longueur de cette fibre. Les spectres comportent deux contributions bien distinctes, le signal Raman provenant de molécules de THNph diffusantes adsorbées sur la surface de la sonde et le signal relatif à la silice provenant du parcours de la lumière par réflexions internes dans la fibre. Une partie du faisceau laser focalisé sur la pointe et/ou la diffusion Rayleigh pénètre donc directement dans la fibre optique par les bords du cône formant la pointe. Cette lumière se propage alors dans la fibre et donne naissance au spectre Raman de la silice. Le faisceau laser est réfléchi un grand nombre de fois sur les parois internes, ce qui augmente son trajet optique et permet de générer un signal Raman d'autant plus intense que la longueur de la fibre est importante.

V. 5.2.2 Mise en évidence d'un effet d'exaltation Raman

Afin de mettre en évidence l'effet SERS des capteurs, la figure V.24 (a) présente un spectre de solution de THNph collecté à l'aide d'une pointe optique non métallisée, et la figure V.24 (b) un spectre réalisé dans les mêmes conditions de puissance et temps d'acquisition avec le micro-capteur. Les deux fibres optiques ont ici la même longueur, le temps d'acquisition est 300 s, la puissance laser (Ar 514 nm) de 500 mW.

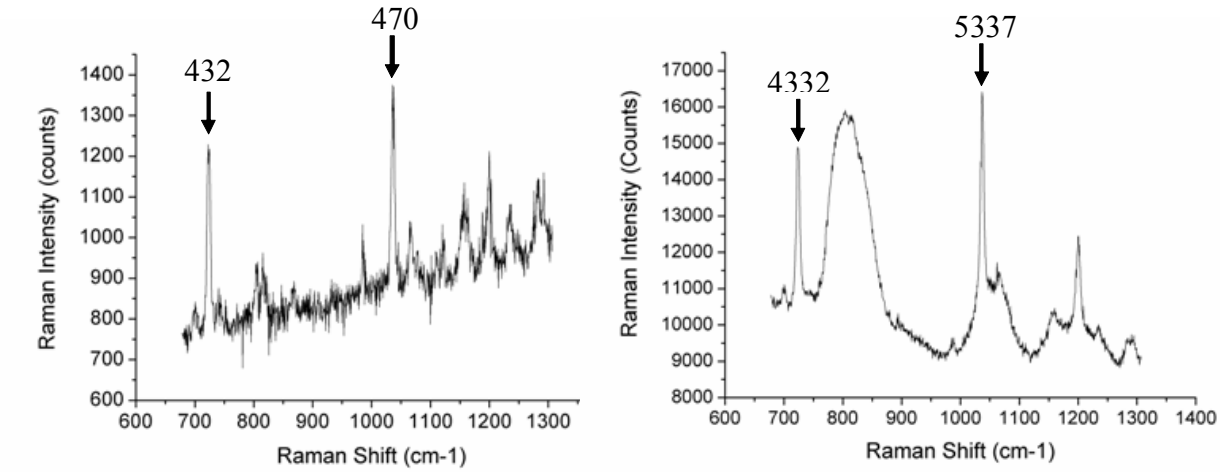

Fig. V.24 : Spectres Raman d'une solution de tétrahydronaphtalène, (a) collectés par la sonde non métallisée, (b) collectés par le micro-capteur.

Avec la pointe non métallisée, on retrouve les 2 fines raies relatives à la solution de THNph. Les positions sont marquées par des flèches au dessus desquelles figure ici l'intensité du pic ciblé en nombre de coups.

Avec le micro-capteur, les intensités de ces mêmes pics du THNph sont exaltées d'un facteur × 10 (4332 coups contre 432 coups pour la raie située à 724 cm^{-1} par exemple) et ce dans les mêmes conditions de puissance et de temps d'intégration. Ce facteur d'exaltation semble attribué à un effet SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy), phénomène lié à un transfert d'énergie électromagnétique entre les molécules de THNph adsorbées à la surface du capteur et le film métallique, alors siège d'excitation de plasmons de surface localisés ; difficile de valider cet effet avec certitude puisque la position des pics du THNph restent inchangée sur les deux spectres de la figure V.24.

En plus de cet effet d'exaltation, il est important de noter les très intenses bandes de vibrations caractéristiques du signal Raman de la silice qui apparaissent dans le cas du micro-capteur ; ces bandes sont absentes sur le spectre collecté par une pointe non métallisée. On retrouve sur le spectre Fig. V.24 (b) les trois bandes de la fibre situées à 815 cm^{-1}, 1050 cm^{-1} et 1200 cm^{-1}.

Il n'y a pas de décalage de position concernant ces bandes de vibrations relatives à la silice, ce n'est donc pas la diffusion du THNph qui est responsable de ce signal ; la puissance associée au signal Raman du THNph se propageant dans la fibre semble trop faible pour induire une excitation de la silice. Comme nous venons de voir plus haut, une partie de la diffusion Rayleigh pénètre directement dans la fibre optique au niveau de la pointe du capteur, mais, semble-t-il, bien plus en présence du métal nano-poreux qu'en son absence. La silice est un faible diffuseur Raman, l'extrémité de la pointe complètement irradiée par le faisceau laser ne génère pas de spectre Raman de la silice assez intense pour être détecté dans la géométrie

proposée ici. En effet, la détection par la pointe, qui se fait à 90° par rapport au faisceau évite de capter trop de laser direct. En revanche, le film métallique et la dimension sub-longueur d'onde des trous à sa surface confèrent tout de même au micro-capteur de très bonnes propriétés en termes de transmission de la lumière (c.f. paragraphe V.2.4). L'ouverture de ces trous ne doit cependant pas permettre une propagation directe du faisceau laser dans la pointe du micro-capteur, fait assuré par le diamètre sub-longueur d'onde de ces trous. Cependant, le nombre important de trous à la surface permet de véhiculer une somme conséquente d'énergie, provenant de la diffusion Rayleigh, accessible en champ proche à travers ces trous.

Nous considérons qu'il existe un effet « miroir » avec l'argent de surface du capteur, et qu'un photon, ayant pénétré à travers la couche métallique, présente une forte probabilité d'être réfléchi sur le métal de la face opposée *et cætera*. Par ce mécanisme, il serait possible d'avoir de multiples réflexions dans la zone conique du micro-capteur. Le chemin optique du faisceau est alors considérablement augmenté dans la fibre sur les premiers microns, générant ainsi un important signal Raman de la silice qui se propage par la suite tout au long de la fibre optique. Néanmoins, cet effet miroir ne peut expliquer en aucun cas l'exaltation du Raman de la solution de THNph, mais relate uniquement l'augmentation de diffusion Raman de la silice de la fibre.

Il faut remarquer que la distance entre les nano-trous à la surface du micro-capteur et les molécules diffusantes de THNph est la plus faible possible puisqu'ils sont tous deux en contact direct. Cette manipulation, qui vise à démontrer expérimentalement l'excitation de plasmons de surface localisés, est également une expérience de Raman en champ proche.

V. 6 CONCLUSION

Nous avons développé un micro-capteur basé sur la résonance de plasmons de surface localisés (LSPR), capable de détecter des molécules dans un volume aussi petit qu'une gouttelette de 20 µl.

La partie sensible du capteur est constituée d'un cône de silice (longueur de 400 µm, angle de 30°), recouverte d'une couche mince d'argent nano-poreuse. La multitude de trous, de dimension sub-longueur d'onde, confère au micro-capteur un excellent coefficient de transmission (10^{-1}), simplifiant alors le dispositif expérimental de mesure.

Nous avons montré que nos micro-capteurs couvrent une large gamme de détection d'indices de réfraction allant de 1,33 à 1,40 RIU, idéale pour des applications biomédicales en solution aqueuse. La sensibilité du micro-capteur est linéaire sur toute cette gamme d'indices, et vaut $3{,}2.10^{-4}$ RIU/nm. Cette bonne sensibilité équivaut à la détection de molécules de glycérol à très faible concentration, soit 10^{-9} M.

Nous avons également validé la capacité de déportation d'une analyse Raman en solution aqueuse via le micro-capteur. Nous avons observé un effet SERS en collectant le

spectre d'une solution de tétrahydronaphtalène, validant ainsi l'excitation des plasmons de surface localisés dans la couche mince d'argent nano-poreuse, et ouvrant un autre type d'application pour ces micro-capteurs.

De tels micro-capteurs agencés, en réseau pour une détection multicanaux, couplés à des systèmes micro-fluidiques, sont très prometteurs pour l'analyse d'échantillons biomédicaux (sang, tissus…).

[1] T.G. Drummond, M.G. Hill, J.K. Barton, Nat. Biotechnol. 21(10), 1192 (2003).
[2] A. Riklin, E. Katz, I. Willner, A. Stocker, A.F. Buckmann, Nature 376, 672 (1995).
[3] V.S.-Y Lin, K. Motesharei, K.-P.S. Dancil, M.J. Sailor, M.R. Ghadiri, Science, 278 (5339), 840 (1997).
[4] M.N. Kronick, W.A. Little, J. Immunol. Meth. 8, 235–240 (1975).
[5] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, Sensors and Actuators 3,79 (1982) .
[6] E. Kretchmann, H. Reather, Naturforsch 23, 2135 (1968).
[7] J. Homola, S.S.Yee, G. Gauglitz, Sensors and Actuators B 54, 3 (1999).
[8] J. Homola, Analytical Bioanalytical Chemistry 377, 528 (2003).
[9] A. Otto, Z. Physik 216, 398 (1968).
[10] A. Suzuki, J. Kondoh, Y. Matsui, S. Shiokawa and K. Suzuki, Sensors and Actuators B 106, 383 (2005).
[11] J. Dostálek, J. Čtyroký, J. Homola, E. Brynda, M. Skalský, P. Nekvindová, J. Špirková, J. Škvor and J. Schröfel, Sensors and Actuators B 76, 8 (2001) .
[12] D. Cullen, R. Brown, C. Lowe, Biosensors 3, 211 (1987/88).
[13] M. Jory, P.Vukusic, J. Sambles, Sensors and Actuators B17, 203 (1994).
[14] J. Homola, I. Koudelo, S.S.Yee, Sensors and Actuators B 54, 16 (1999).
[15] K. Balaa, « Capteur à fibre optique basé le principe de résonance de plasmons de surface », Thèse de doctorat de l'Université de Nantes (2007).
[16] R.C. Jorgenson, S.S Yee, Sens. Actuators B 12, 213 (1993).
[17] A. Trouillet, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire, Pure and Applied Optics 5, 227 (1996).
[18] J. Homola, I. Koudelo, S.S.Yee, Sens. Actuators B 54, 16 (1999).
[19] R. Slavík, J. Homola, J. Čtyroký, Sens. Actuators B 54, 74 (1999).
[20] W. B. Lin, N. Jaffrezic-Renault, A. Gagnaire, H. Gagnaire, Sens. Actuators A 84, 198 (2000)
[21] M. Piliarik, J. Homola, Z. Manikova, J. Ctyroky, Sens. Actuators B 90, 236 (2003)
[22] C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, A. El-Shaikh, H. Gagnaire, Analytica Chimica Acta 319, 121 (1996)
[23] K. Balaa, S. Cuenot, M. Kanso, T. M.Minea, G. Louarn, Sens. Actuators B: Chemical, 126(1), 198 (2007).
[24] L. A. Obando, K.S. Booksh, Anal Chem. 71, 5116 (1999).
[25] L. A. Obando, D. Gentelman, J. Holloway, K.S. Booksh, Sens. Actuators B 100, 439 (2004).
[26] Y.C. Kim, W. Peng, S. Banerji, K.S. Booksh, Opt. Letters 30, 2218 (2005).
[27] Y. C. Kim, J.-F. Masson, K. S. Booksh, Talanta 67 (2005) 908.
[28] J.-F. Masson, K. S. Booksh, Thermochimica Acta 432 (2005) 83.
[29] B. Grunwald, G. Holst, Sens. Actuators A 113, 174 (2004).

[30] K. Kurihara, H. Ohkawa, Y, Iwazaki, O. Niwa, T. Tobita, K. Suzuki, Anal. Chim. Acta 523, 165 (2004).
[31] Y. J. Chang, Y. C. Chen, H. L. Kuo, P. K. Wei, J. Biomed. Opt. 11, 014032 (2006).
[32] T. Abrahamyan, Kh. Nerkararyan, Phys. Lett. A 364 (2007) 494.
[33] S.-F. Cheng, L.-K. Chau, Anal. Chem. 75, 16 (2003).
[34] K. Mitsui, Y. Handa, K. Kajikawa, Appl. Phys. Lett. 85, 4231 (2004).
[35] L.-K. Chau, Y.-F. Lin, S.-F. Cheng, T.-J. Lin, Sens. Actuators B 113, 100 (2006).
[36] K.T. Carron, K.I. Mullen, M. Lanouette, H. Angersbach, Appl. Spectrosc. 45, 420 (1991).
[37] K.I. Mullen, K.T. Carron, Anal. Chem. 63, 2196 (1991).
[38] C. Viets, W. Hill, Journal of Molecular Structure 563-564, 163 (2001).
[39] R. Geßner, P. Rösch, R. Petry, M. Schmitt, M. A. Strehle, W. Kiefer and J. Popp, Analyst 129, 1193 (2004).
[40] A. Lucotti, G. Zerbi, Sens. Actuators B 121, 356 (2007).
[41] C. Viets, W. Hill, Sens. Actuators. A 51, 92 (1998).
[42] D. L. Stokes, T. Vo-Dinh, Sens. Actuators B 69 (2000).
[43] C. Viets, W. Hill, Journal of Molecular Structure 565-566, 515 (2001).
[44] H .L. MacDonald, R. C. Jorgenson, C. L. Schoen, B. F. Smith, S. S. Yee, K. I. Mullen, Proc. Int. Soc. Photo-optical Instrum. Eng. (SPIE) 2293, 198 (1994).
[45] D. L. Stokes, J.-P. Alarie, and T. Vo-Dinh, Proc. Int. Soc. Photo-optical Instrum. Eng. (SPIE) 2504, 552 (1995).
[46] D. Pappas, B. W. Smith, J. D. Winefordner, Talanta 51, 131 (2000).
[47] M. Mitsushio, K. Miyashita, M. Higo, Sens. Actuators A 125, 269 (2006).
[48] A. Abdelghani, J.M. Chovelon, J.M. Krafft, N. Jaffrezic-Renault, A. Trouillet, C. Veillas, C. Ronot-Trioli, H. Gagnaire, Thin Solid Films 284-285, 157 (1996).
[49] M. Duval Malinsky, K. Lance Kelly, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc. 123, 1471 (2001).
[50] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff, Nature 391, 667 (1998).
[51] L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry, T. W. Ebbesen, Phys. Rev. Lett. 86, 1114 (2001).
[52] F. Przybilla, C. Genet, T. W. Ebbesen, Appl. Phys. Lett. 89, 121115 (2006).
[53] M. Xiao, N. Rakov, J. Phys.: Condens. Matter. 15, L133 (2003).

Conclusion générale

Les propriétés singulières des ondes évanescentes constituent la base phénoménologique des travaux expérimentaux développés dans cette thèse. Le premier chapitre a exposé par un formalisme simple les conditions de génération de telles ondes, que ce soit par réflexion totale ou par diffraction. Les conséquences de ces ondes sur la résolution d'un instrument optique et sur l'excitation de plasmons dans les métaux sont exposées.

Nous avons vu que toutes les surfaces qui nous entourent, sièges de diffraction d'ondes homogènes, ont leurs détails les plus fins qui deviennent accessibles à condition de venir collecter les ondes évanescentes diffractées en surface. L'idée d'un détecteur local de taille bien plus petite que la longueur d'onde est abordée, introduisant le concept de microscopie en champ proche optique.

Une autre conséquence des propriétés inhabituelles des ondes évanescentes est la possibilité d'interaction avec le « gaz d'électrons » présent dans les solides. Les ondes évanescentes peuvent ainsi exciter les plasmons de surface ; ce phénomène, ou résonance, peut être utilisé pour la détection et la quantification de molécules via une signature de l'indice de réfraction du milieu extérieur.

L'objectif du travail présenté était donc de développer un outil capable de venir sonder ces ondes évanescentes, avec des applications microscopiques et spectroscopiques.

Dans un second chapitre, nous avons d'abord balayé toutes les méthodes de fabrication de sondes à base de fibre optique capables de venir frustrer localement les ondes évanescentes. Cette fabrication comporte généralement 3 étapes. La première consiste à graver une fibre optique afin d'obtenir un guide d'onde conique, la seconde concerne la métallisation opaque, la troisième la formation d'une nano-ouverture à l'extrémité du guide conique métallisé.

Dans un souci d'investigation, certaines de ces méthodes ont ensuite été testées expérimentalement :

La faible qualité des pointes obtenues par gravure chimique, en terme de qualité de surface, nous a incité à imaginer une amélioration de cette méthode.

Concernant la métallisation par évaporation thermique, nous avons rencontré des difficultés à maîtriser cette technique qui pourtant est couramment utilisée à bon escient dans de nombreuses équipes de champ proche.

La première méthode d'ouverture testée, à savoir l'érosion électrolytique, a malheureusement été d'une très faible reproductibilité (moins de 10 % de résultats positifs). Compte tenu du temps important que requiert la réalisation complète d'une nano-sonde, l'érosion a donc été abandonnée. En revanche, l'ouverture par indentation, obtenue avec la sonde directement montée sur le SNOM, nous a semblé intéressante et a été retenue pour une utilisation en mode collection.

Nous avons ensuite détaillé dans la chapitre III le procédé IMN, qui apporte amélioration et innovation dans la réalisation de nano-sondes SNOM. Ce procédé comporte lui 4 étapes.

La première étape, gravure chimique sous gaine de substitution, permet l'obtention d'un guide d'onde conique, sous forme d'une pointe effilée, à géométrie parfaitement reproductible (extrémité inférieure à 50 nm, hauteur de 400 µm, angle du cône de 30°).

Les trois dernières étapes de réalisation, enchaînées *in situ* dans le réacteur plasma original spécialement développé à cet effet, offrent le nettoyage de la pointe par répulsion coulombienne, la production d'une film mince ultra compact et opaque par pulvérisation, et pour finir la réalisation d'une nano-ouverture par une micro étincelle auto-alignée.

Nous avons mis en évidence la qualité de ces sondes par le biais de caractérisations optiques simples, avec une comparaison directe entre la couche métallique obtenue par pulvérisation et celle obtenue précédemment par évaporation thermique. Nous avons également démontré un effet thermique destructeur lorsque ces sondes sont utilisées en illumination, directement remarquable avec le profil d'émission angulaire des nano-sondes.

Après la fabrication détaillée des nano-sondes dans les deux chapitres précédents, nous avons étudié leur utilisation en microscopie et spectroscopie en champ proche optique.

Au chapitre IV, nous avons présenté en détail le dispositif de microscopie en champ proche optique développé au laboratoire, et les résultats expérimentaux obtenus. Nous avons montré l'intérêt d'utiliser des fibres monomodes dans la réalisation des nano-sondes plutôt que des fibres multimodes. En effet, ce type de fibre permet indéniablement d'obtenir des images de champ proche beaucoup plus contrastées, du fait de la zone réduite d'interaction entre la lumière véhiculée dans la fibre et la couche métallique, et ce quelque soit le type d'asservissement employé.

Nous avons vu qu'il est possible d'acquérir des images optiques de résolution spatiale sub-longueur d'onde avec une sonde de silice non métallisée, soit une sonde diélectrique sans ouverture, sans pour autant atteindre les performances des nano-sondes ouvertes par érosion en terme de variations d'intensité sur le profil optique des images obtenues. Les nano-sondes ouvertes par nano-indentation autorisent également une résolution sub-longueur d'onde, et contrairement aux sondes ouvertes par érosion, une bonne résolution topographique est conservée du fait de la protubérance de silice à l'extrémité. Quant aux nano-sondes issues du procédé IMN, elles ont été testées sur des échantillons de nano-sphères de latex isolées, afin de montrer leurs fortes capacités de résolution spatiale.

Les capacités de résolution du SNOM sont directement liées à la nature de la sonde. En fonction des dimensions du matériau à étudier et des informations recherchées, plusieurs types de sonde sont donc à disposition, sans ouverture, avec ouverture par indentation ou par

décharge électrique. Rappelons que la très faible reproductibilité des sondes réalisées par érosion ne permet pas une utilisation de routine.

Des nanotubes de carbone, des nanofils de PPV ont été imagés avec succès, amorçant ainsi des applications potentielles pour la microscopie en champ proche optique dans la science des nanomatériaux. Pour terminer ce chapitre, nous avons mis en évidence par quelques résultats de spectroscopie Raman en champ proche, utilisant une nano-sonde ouverte, la possibilité de résolution submicronique du système spectroscopique.

Enfin, l'application de détection moléculaire fut abordée. Nous avons développé un micro-capteur basé sur la résonance de plasmons de surface localisés (LSPR), capable de détecter des molécules dans un volume aussi petit qu'une gouttelette de 20 µl de solution.

La partie sensible du capteur est identique aux sondes présentées précédemment, à la différence que la couche mince d'argent est ici nano-poreuse. La multitude de trous, de diamètre sub-longueur d'onde, confère au micro-capteur un excellent coefficient de transmission (10^{-1}), permettant alors la simplification du dispositif expérimental de mesure, pour une utilisation en mode collection.

Nous avons montré que nos micro-capteurs couvrent une large gamme de détection d'indices de réfraction allant de 1,33 à 1,40 RIU, idéale pour des applications biomédicales en solution aqueuse. La sensibilité du micro-capteur est linéaire sur toute cette gamme d'indices, et vaut $3{,}2.10^{-4}$ RIU/nm. Cette bonne sensibilité équivaut à la détection de molécules de glycérol à une très faible concentration, soit 10^{-9} M.

Nous avons également validé la faisabilité de déporter, avec le micro-capteur, l'analyse de signaux Raman. Nous avons observé un effet SERS en collectant le spectre d'une solution de tétrahydronaphtalène, validant ainsi l'excitation des plasmons de surface localisés dans la couche mince d'argent nano-poreuse, et ouvrant un autre type d'application de détection en solution aqueuse.

Ces travaux de thèse ont permis l'obtention des premiers résultats de champ proche optique en imagerie et en spectroscopie de l'IMN. Il est aujourd'hui souhaitable de démarrer une étude poussée de nanomatériaux. Dans ce sens, la caractérisation des nanofils de PPV semble particulièrement intéressante. Ces Nano-fils sont hautement fluorescents, leur signal en champ proche optique semble bien plus aisé à collecter qu'un signal Raman quelconque. L'analyse spectroscopique d'un nano-fil individuel est envisageable.

L'IMN dispose de plus d'un instrument de photoluminescence résolue en temps, équipée d'un laser femto-seconde. L'association des deux instrumentations, SNOM avec ou sans ouverture et laser femto-seconde, permettrait la naissance d'un outil d'investigation extrêmement puissant pour l'étude des nano-objets fluorescents.

Les deux voix ouvertes concernant le micro-capteur doivent être approfondies, que ce soit par effet SPR ou effet SERS.

La prochaine étape de développement du micro-capteur s'oriente tout d'abord vers la chimie. Il est nécessaire de déposer une couche auto-assemblée de thiols (SAM), ceci avant d'envisager une future fonctionnalisation de surface pour rendre sélectif le micro-capteur. La nature des liaisons après fonctionnalisation peut être étudiée par diffusion Raman, directement avec le micro-capteur, dans une configuration sèche, sans immersion dans une solution liquide.

D'un point de vu physique, il serait également intéressant d'envisager un contrôle de la répartition des trous à la surface du dépôt métallique. L'électrochimie, utilisée à l'IMN pour créer les membranes poreuses de croissance des nano-fils, semble adaptée pour tenter d'ordonner ces trous. Cette étape est nécessaire pour envisager une étude numérique des spectres de résonance. Il est également intéressant de considérer une variante, avec des colloïdes d'argent en surface et non plus des trous, ceci afin d'accroître la localisation des points chauds et augmenter l'exaltation du signal Raman.

Une fois sélectifs, de tels micro-capteurs, agencés en réseau pour une détection multicanaux, et couplés à des systèmes micro-fluidiques, sont très prometteurs pour l'analyse d'échantillons biomédicaux.

Annexes

Annexe I : Les décharges luminescentes

Les décharges à basse pression font partie du domaine des plasmas froids. Ces milieux, électriquement neutres, contiennent des atomes neutres, des ions positifs et négatifs, des électrons. Notre domaine d'étude concerne les **décharges luminescentes**, ce qui correspond à la caractéristique entre les points A et B sur la figure suivante. Le produit pression – distance y est de l'ordre de 1 Torr cm, la tension varie d'une centaine de Volts jusqu'à quelques kVolts et la densité de courant de 0,1 à une dizaine de mA/cm^2.

On distingue trois régimes dans les décharges luminescentes :

- **Subnormal** : En dépassant le point A (figure A.I.1), une augmentation de courant provoque l'apparition d'une luminosité visible à l'œil nu. Dans ce régime le champ électrique n'est pas uniforme et se trouve partiellement confiné au voisinage de la cathode sur une distance correspondant à la chute de tension cathodique.

- **Normal** : La décharge luminescente normale est caractérisée par une tension, une densité de courant et une longueur d'espace cathodique constantes. La variation de la densité de courant s'accompagne d'une variation de l'aire de la cathode couverte par la décharge.

- **Anormal** : Lorsque la décharge recouvre entièrement la surface cathodique, l'accroissement du courant ne peut avoir lieu que par l'augmentation de la densité de courant. La décharge est alors dite anormale. La densité de charge d'espace s'intensifie au voisinage de la cathode, entraînant l'augmentation du champ électrique et par suite celle de la tension V.

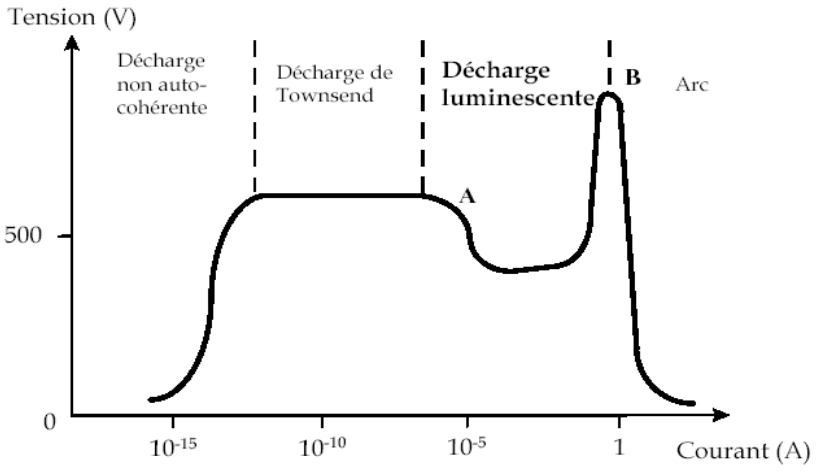

Fig. A.I.1 : Caractéristique courant – tension des décharges électriques.

L'apparition d'un arc est conditionnée par des phénomènes thermiques. Lors de l'augmentation du courant et de la tension, les ions acquièrent dans la chute cathodique une énergie cinétique telle que la température de la cathode s'élève de façon importante. Les électrons sont alors émis par effet thermoélectronique. La tension diminue, n'étant plus nécessaire à l'entretien de la décharge, le courant continue à augmenter de façon importante.

Dans une décharge luminescente entre la cathode et l'anode, on distingue trois zones identifiables par leur luminosité. La répartition du champ électrique diffère dans chacune de ces zones. Les électrons sont attirés vers l'anode et les particules chargées positivement vont du côté cathodique ; ce mouvement va entraîner la création d'une charge d'espace positive. Dans la zone appelée **chute cathodique,** le champ électrique décroît linéairement (figure A.I.2). Les électrons accélérés dans ce champ vont ioniser ou exciter les neutres de la décharge. Ces particules excitées émettent des photons en se désexcitant d'où le nom de **lueur négative.** Les densités d'espèces chargées positivement et négativement sont alors égales ; comme la charge d'espace tend vers zéro, les électrons sont ralentis et le champ devient quasi nul dans cette région. Pour que la décharge soit auto-entretenue, il faut créer des électrons par ionisation pour compenser les pertes aux parois. C'est dans la **colonne positive** que le champ va augmenter suffisamment pour accélérer de nouveau les électrons qui avaient été ralentis dans la lueur négative.

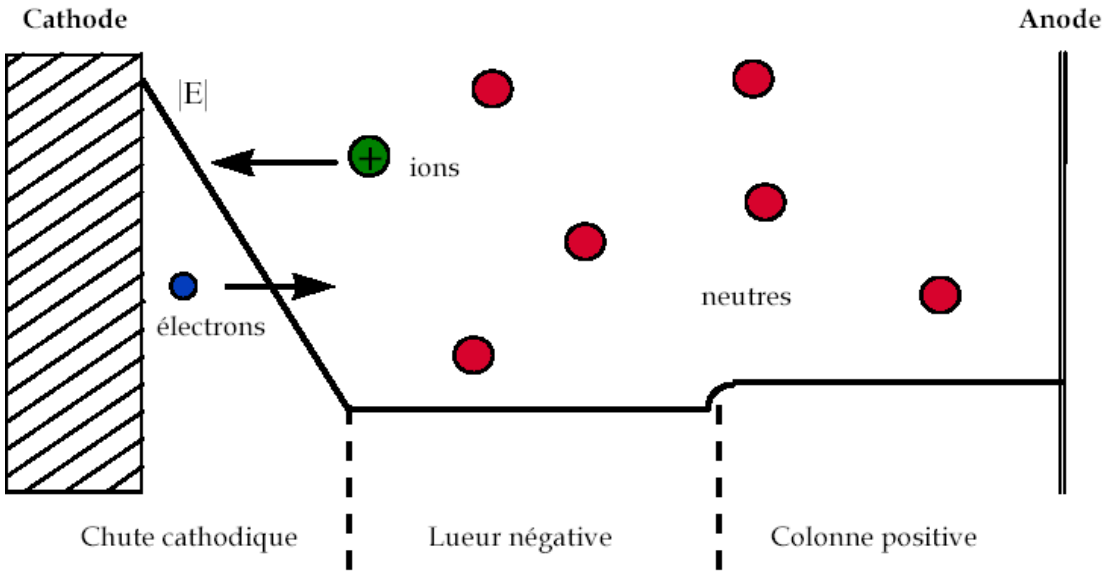

Fig. A.I.2 : Schéma d'une décharge luminescente.

On distingue trois groupes d'électrons d'énergie différente dans la lueur négative :

- les **électrons rapides** ou primaires ; ils résultent de l'émission secondaire de la cathode par bombardement ionique. Ils sont en faible nombre et traversent la zone cathodique en n'effectuant pratiquement pas de collisions inélastiques. Leur énergie est de l'ordre de eV_d.

- les **électrons secondaires** ; ils sont plus nombreux et résultent de l'ionisation en volume due aux électrons rapides. Leur énergie est de quelques eV.

- Les **électrons lents** (ou thermiques) qui résultent du refroidissement par collision des électrons secondaires. Ce sont les plus nombreux. Leur énergie est de l'ordre de quelques dixièmes d'eV.

L'auto-entretien d'une décharge luminescente basse pression est assuré par l'ionisation des neutres par impact électronique en volume et par l'émission d'électrons rapides à la cathode sous l'effet du bombardement des ions positifs (émission secondaire). Ces ions incidents sont à l'origine de la pulvérisation cathodique.

Annexe II : La sonde Langmuir

Principe[1]

La partie active de la sonde Langmuir est un court fil de tungsten inseré dans le plasma. La pointe de la sonde, constituée par ce fil, est connectée à l'unité d'acquisition via un cable coaxial protégé du plasma par une gaine en céramique. La sonde Langmuir est donc un fil conducteur, polarisé en courant continu.

Les paramètres du Plasma (T_e, N_e, N_i, V_p…) sont déterminés à l'aide de la caractéristique **Courant-Tension** (I-V) tracée en mesurant le courant résultant de la variation de la tension appliquée à la sonde. La figure A.II.1 présente une caractéristique I-V typique.

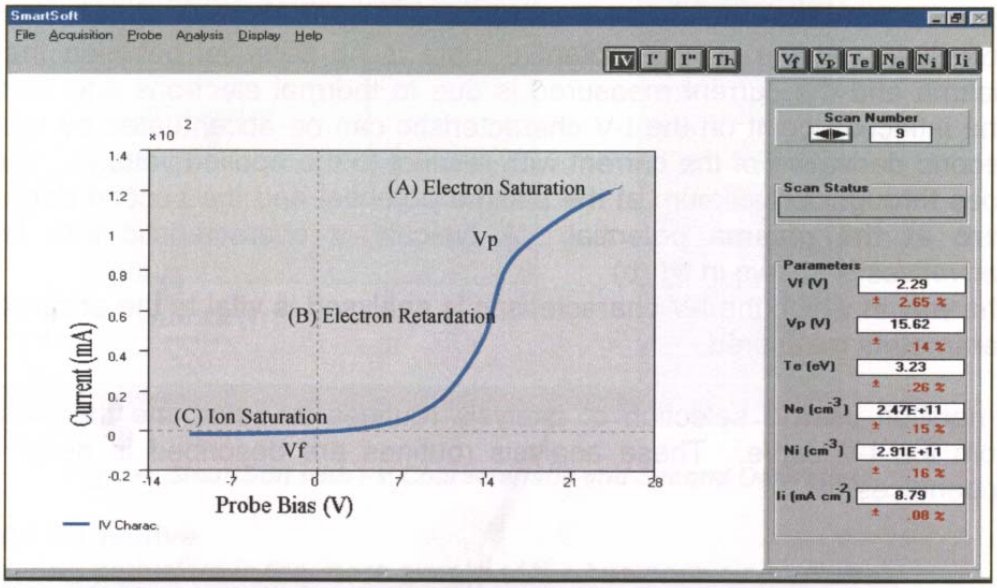

Fig. A.II.1 : Caractéristique Courant-Tension typique avec une sonde Langmuir (logiciel SmartSoft).

La caractéristique I-V peut être divisée en 3 zones principales :

- (A) La région de saturation des électrons
- (B) La région de retard des électrons
- (C) La région de saturation des ions

(A) Dans la région de saturation des électrons, la sonde est polarisée positivement par rapport au potentiel plasma. Les ions négatifs et les électrons sont attirés vers la sonde, produisant une saturation du courant mesuré.

[1] SmartProbe, *product manual*

(B) Lorsque la sonde est polarisée négativement par rapport au potentiel plasma, elle attire dans un premier temps les électrons qui ont suffisamment d'énergie pour vaincre la barrière de potentiel ainsi crée. Si la distribution électronique est à l'équilibre thermique, le courant électronique est exponentiel et la pente de cette région donne la température électronique (T_e).

(C) En augmentant la polarisation négative de la sonde par rapport au potentiel plasma, on atteint une région où aucun électron n'est attiré par la sonde. Seulement les ions positifs sont collectés. Cette zone nous renseigne sur la densité ionique du plasma.

Le potentiel qui s'établit sur une surface plongée dans un plasma hors équilibre est appelé le **potentiel flottant** V_f. Ce potentiel existant sur la sonde est négatif. Le point correspondant à ce potentiel sur la caractéristique I-V est situé où le courant est s'annule (figure V-1). Ce potentiel repousse suffisamment d'électrons pour égaliser le flux d'ions.

La caractéristique I-V a un point d'inflexion au **potentiel plasma** V_p. Au potentiel plasma il n'y a pas de différence de potentiel entre la sonde et le plasma; le courant mesuré est du aux électrons thermiques et ions négatifs. Ce point d'inflexion sur la caractéristique I-V peut être mieux apprécié en traçant les dérivées premières et secondes de la courbe. La première dérivée passe par un maximum et la dérivée seconde est nulle en V_p (figure A.II.2).

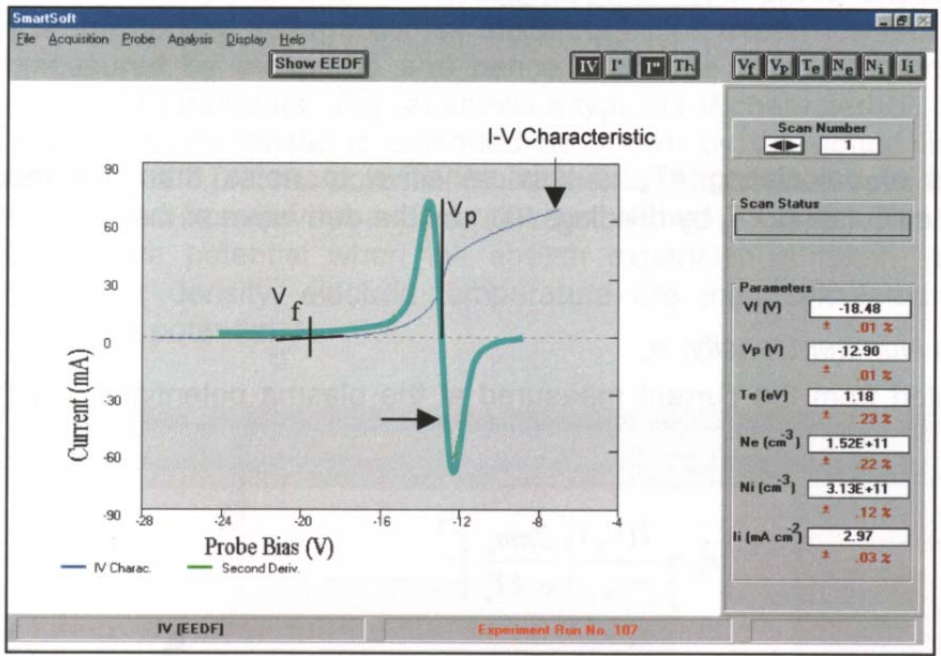

Fig. A.II.2 : Caractéristique Courant-Tension avec sa dérivée seconde

Calcul de V_p, V_f, kT_e, N_e et λ_d avec la dérivée seconde

Potentiel plasma V_p :

Le potentiel plasma est défini comme la tension pour laquelle la dérivée seconde est égale à zéro ($d^2I/dV^2 = 0$). La caractéristique I-V et sa dérivée seconde sont tracées sur la figure A.II.2 .

Température électronique T_e :

La température électronique est calculée à l'aide du courant correspondant au potentiel plasma, $I(V_p)$, divisé par l'intégrale de la caractéristique I-V entre V_p et V_f (équation (A.II-1).

$$\frac{I(V_p)}{\int_{V_f}^{V_p} I(V)dv} = \frac{1}{kT_e} \qquad \text{(A.II-1)}$$

Densité électronique N_e :

N_e est calculée à partir du courant mesuré au potentiel plasma avec l'équation (A.II-2).

$$N_e = \frac{I(V_p)}{A_p}\left(\frac{2\pi m_e}{e^2 kT_e}\right)^{1/2} \qquad \text{(A.II-2)}$$

A_p est l'aire de la sonde, m_e la masse de l'électron, e la charge électronique et kT_e la température électronique en eV.

Longueur de Debye λ_d :

La gaine sombre créée autour de la sonde est définie par une longueur de Debye calculée avec l'équation suivante.

$$\lambda_d = \left(\frac{\varepsilon_o kT_e}{e^2 N_e}\right)^{1/2} \qquad \text{(A.II-3)}$$

Théorie de Laframboise

Cette théorie est utilisée pour calculer les flux d'ions et d'électrons thermiques, et par conséquent la densité ionique. La gaine créée autour de la pointe de la sonde immergée dans le plasma augmente quand la polarisation est appliquée. La théorie de Laframboise calcule les paramètres du plasma en tenant compte de cette expansion. L'épaisseur de la gaine d_s est donnée en première approximation par l'équation (A.II-4) :

$$d_s \cong \lambda_d \sqrt{\left|\frac{V - V_p}{kT_e}\right|} \qquad \text{(A.II-4)}$$

Laframboise a développé une théorie qui calcule les courants ioniques et électroniques à la sonde en fonction de la polarisation pour une gamme de longueurs de Debye et de rayons de sonde r_p différents. Le programme d'acquisition contient un algorithme qui calcule les données pour toutes les épaisseurs de gaine et condense les informations dans ces deux équations des courants électroniques (I_e) et ioniques (I_+):

$$I_e = \alpha_e \chi^{\gamma_e} I_{o_e} \qquad I_+ = \alpha_+ \chi^{\gamma_+} I_{o_+} \qquad \text{(A.II-5)}$$

α et γ sont des fonctions de r_p/λ_d, I_{oe} et I_{o+} respectivement le flux d'électrons thermiques et le flux d'ions. Les facteurs d'expanson de la gaine γ_e et γ_+ sont calculés à partir de la longueur de Debye. Le flux des ions (et celui des électrons thermiques) peut alors être déterminé,

$$I_e = \alpha_e \left[\frac{V - V_p}{kT_e} \right] I_{o_e} \qquad \text{(A.II-6)}$$

tout comme la densité ionique N_+ :

$$N_+ = \frac{I_{o_+}}{A_p} \left(\frac{2\pi m_+}{e^2 k T_e} \right)^{1/2} \qquad \text{(A.II-7)}$$

Imagerie et spectroscopies en champ proche optique : de la nano-sonde à la caractérisation de matériaux

Les propriétés singulières des ondes évanescentes ont permis le développement de la microscopie en champ proche optique, mais également l'émergence de capteurs moléculaires basée sur l'excitation de plasmons de surface. Ce travail de thèse est consacré au développement de nano-sondes à base de fibres optiques destinées à ces deux applications.

Après un état de l'art des différents procédés de la littérature, ce travail aborde une nouvelle approche pour créer des nano-sondes optiques. La gravure chimique, pour créer une pointe à l'extrémité d'une fibre conique, est premièrement optimisée. Les étapes suivantes sont réalisées dans un dispositif plasma original, basé sur une décharge en régime de cathode creuse cylindrique. Pour finaliser la fabrication des sondes, les pointes métallisées sont ouvertes *in situ* avec une micro-étincelle obtenue via une décharge couronne en configuration pointe-plan.

Notre microscope est ensuite détaillé et une étude paramétrique est menée afin d'optimiser la formation des images, les capacités de résolution du sont discutées. A titre d'exemple, le microscope est ensuite appliqué à la science des nano-matériaux, et quelles pistes d'investigation de nano-structures sont explorées, ainsi que le potentiel de spectroscopie Raman en champ proche.

La spectroscopie résonante des plasmons de surface est aussi abordée. Les sondes spécialement modifiées sont ici destinées à la détection moléculaire en milieu aqueux. Les capteurs ainsi élaborés sont testés dans des microvolumes de solution, et leur capacité d'exaltation du signal Raman est présentée.

Mots-clés : Microscopie en champ proche optique, Raman, résonance de plasmons de surface, nano-sonde, procédé plasma

Near-field optical microscopy and spectroscopy: from the nano-probe to material characterization

Evanescent wave uncommon properties allow for the development of scanning near-field optical microscopy (SNOM) and for creating highly sensitive sensors by surface plasmon excitation. This works deals with developments and investigations to produce near-field optical fiber probes for these both applications.

After a review of the actual processes, this work reports a new approach for probes manufacturing. The wet-etching process, to create the tip at the apex of a tapered fiber, has been improved. Next process steps, cleaning and coating, are performed in an original arrangement of plasma device, based on a modified hollow cathode discharge. The last step of probe fabrication is the tips opening by a micro-spark between the biased tip and another plane electrode working as a corona-like discharge in point-to-plane configuration.

The home-made SNOM is detailed and the probe sensitivity is discussed with respect to different parameters, in order to achieve the highest spatial resolution. Imaging capabilities with nano-materials and the first SNOM-Raman spectra recorded in our laboratory are shown, emphasizing a sub micrometric spectral resolution.

The microscale tip sensors based on the plasmon resonance are reported; the probe's manufacturing process is modified for this spectroscopic approach. The miniaturized sensor allows molecule detection in aqueous environment. The Raman scattering enhancement trough these micro-sensors demonstrates the important role played by the localized plasmon resonance.

Keywords: Scanning near-field optical microscope, Raman, Surface plasmon resonance, nano-probe, plasma process

N° ED 0366-337